

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ  
АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ,  
ТИТАНА И КРЕМНИЯ  
ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Под редакцией члена-корреспондента РАН,  
профессора *А. И. Рудского*

Санкт-Петербург  
Издательство Политехнического университета  
2012

УДК 669.762.2:669.761

М54

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент  
Инженерной ассоциации, президент Научно-технической ассоциации  
“Порошковая металлургия” *Ю. М. Королев*  
Доктор технических наук, профессор, декан химико-металлургического  
факультета Санкт-Петербургского государственного  
горного университета *И. Н. Белоглазов*

Авторы:

В. Г. Гопиенко, С. Ю. Петрович, В. П. Черепанов, А. К. Ярмолович,  
А. Ю. Баймаков, И. Б. Грищенко, В. А. Баранов

**Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения** / В. Г. Гопиенко [и др.] ; под ред. чл.-кор. РАН, проф. А. И. Рудского. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 356 с.

Представлены сведения о производстве и применении порошков, гранул, пудр и паст алюминия, магния, титана и кремния в различных областях промышленности: при производстве ракетных топлив, пиротехники, взрывчатых веществ, в металлургии, алюмотермии, в строительстве, химии, при производстве защитных покрытий, эмалей, красок, водорода, органических соединений и многих других веществ, а также в ряде специфических узконаправленных областей.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических сотрудников организаций и предприятий, производящих и потребляющих металлические порошковые материалы, а также для преподавателей и студентов профильных вузов и учащихся техникумов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Рудской А. И., научное редактирование,  
2012

© Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, 2012

ISBN 978-5-7422-3394-7

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Принятые сокращения и обозначения . . . . .	8
Предисловие . . . . .	9
Введение . . . . .	11
<b>Часть I. ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ . . . . .</b>	<b>13</b>
<i>Глава 1. Способы производства и характеристика порошковой продукции из алюминия и его сплавов . . . . .</i>	<i>13</i>
1.1. Общие сведения . . . . .	13
1.2. Распыление расплава . . . . .	14
1.3. Гранулирование . . . . .	22
1.3.1. Гранулирование металлических расплавов . . . . .	22
1.3.2. Гранулирование агломерацией . . . . .	26
1.4. Размол пудр и порошков хрупких сплавов . . . . .	28
1.5. Алюминиевые пасты . . . . .	30
1.5.1. Бензиновые пасты . . . . .	30
1.5.2. Водные пасты . . . . .	38
1.6. Быстроохлажденные порошковые сплавы . . . . .	42
1.7. Другие способы получения высоко-, ультра- и нанодисперсных алюминиевых порошков . . . . .	49
1.8. Модификации способов диспергирования . . . . .	52
1.9. Грубодисперсная порошковая продукция . . . . .	54
1.10. Алюминиевая порошковая продукция в мире . . . . .	55
<i>Глава 2. Основные области применения порошковой продукции из алюминия и его сплавов . . . . .</i>	<i>65</i>
2.1. Общие сведения . . . . .	65
2.2. Структура областей применения порошковой продукции . . . . .	68
2.3. Высокоэнергетические процессы . . . . .	70
2.3.1. Ракетные топлива . . . . .	73
2.3.2. Пиротехника . . . . .	81
2.3.3. Взрывчатые вещества . . . . .	85
2.3.3.1. Взрывчатые вещества военного назначения . . . . .	85

2.3.3.2. Взрывчатые вещества для гражданских отраслей промышленности . . . . .	87
2.4. Metallургия . . . . .	90
2.4.1. Раскисление и модифицирование чугуна и стали . . . . .	90
2.4.2. Литые слитков . . . . .	92
2.4.3. Алюмотермическое восстановление и производство ферросплавов . . . . .	93
2.4.4. Порошковые лигатуры . . . . .	98
2.4.5. Лигатуры интерметаллидных составов, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) . . . . .	98
2.4.6. Порошковая проволока. . . . .	99
2.4.7. Огнеупоры . . . . .	101
2.4.8. Кремний для солнечных элементов . . . . .	103
2.5. Порошковая металлургия . . . . .	103
2.6. Защитные покрытия на металлах, сплавах и других материалах. . . . .	134
2.6.1. Нанесение покрытий порошком из жидкой фазы . . . . .	136
2.6.2. Электростатический способ нанесения покрытий . . . . .	136
2.6.3. Нанесение покрытий термодиффузией . . . . .	137
2.6.4. Композиционные покрытия . . . . .	140
2.6.5. Нанесение покрытий напрессовыванием порошка . . . . .	143
2.6.6. Термовибрационное алюминирование. . . . .	145
2.6.7. Процессы термического напыления . . . . .	146
2.6.7.1. Плазменное напыление. . . . .	147
2.6.7.2. Газопламенное напыление . . . . .	150
2.6.7.3. Детонационное напыление. . . . .	150
2.6.8. Холодное газодинамическое напыление. . . . .	153
2.6.9. Особенности применения порошков сплавов на основе алюминия для различных видов покрытий . . . . .	154
2.7. Лакокрасочная промышленность. . . . .	157
2.8. Наполнители пластмасс, клеи, “холодные припой”, шпатлевки, замазки . . . . .	168
2.9. Пайка алюминиевых конструкций . . . . .	171
2.10. Смазки при обработке металлов . . . . .	172
2.11. Пористый алюминий и пеноалюминий. . . . .	173
2.12. Химическая промышленность и получение водорода . . . . .	176
2.13. Строительная промышленность . . . . .	182
2.14. Частные примеры применения. . . . .	186
2.14.1. Порошки . . . . .	186
2.14.2. Пудры и пасты . . . . .	187
2.15. Утилизация порошков алюминия и его сплавов путем переплава. . . . .	188
Библиографический список к части I . . . . .	190

<b>Часть II. ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ . . . . .</b>	<b>196</b>
<i>Глава 3. Способы производства и характеристика порошковой продукции из магния . . . . .</i>	<i>196</i>
<i>Глава 4. Основные области применения порошковой продукции из магния . . . . .</i>	<i>203</i>
4.1. Высокоэнергетические процессы . . . . .	203
4.2. Химическая промышленность . . . . .	206
4.3. Гидрид магния . . . . .	207
4.4. Черная металлургия . . . . .	207
4.5. Порошковая металлургия . . . . .	209
4.6. Получение водорода . . . . .	211
4.7. Другие области применения . . . . .	215
Библиографический список к части II . . . . .	217
<b>Часть III. ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ ТИТАНА . . . . .</b>	<b>219</b>
<i>Глава 5. Способы производства и характеристика продукции из компактного и порошкового титана . . . . .</i>	<i>219</i>
5.1. Применение титана . . . . .	219
5.1.1. Преимущества порошковой металлургии титана по сравнению с литейными технологиями . . . . .	219
5.1.2. Производители титановой продукции . . . . .	221
5.2. Способы получения титановых порошков . . . . .	228
5.2.1. Металлотермические способы . . . . .	229
5.2.1.1. Магнетермическое восстановление хлоридов титана . . . . .	229
5.2.1.2. Натриетермическое восстановление хлоридов титана . . . . .	232
5.2.1.3. Термическая диссоциация иодида . . . . .	236
5.2.1.4. Восстановление оксида титана кальцием или гидридом кальция . . . . .	237
5.2.2. Электролитические способы . . . . .	238
5.2.2.1. Восстановление соединений титана . . . . .	239
5.2.2.2. Рафинирование титана в хлоридном титансодержащем расплаве . . . . .	243
5.2.3. Физико-механические способы . . . . .	245
5.2.3.1. Дробление кристаллического титана . . . . .	245
5.2.3.2. Дробление охрупченного химической обработкой титана . . . . .	245
5.2.3.3. Газовое распыление расплава . . . . .	247
5.2.3.4. Центробежное распыление (разбрызгивание) расплава . . . . .	247
5.3. Производители порошков и гранул титана . . . . .	250
5.3.1. Производители и характеристики порошков титана	250
5.3.2. Характеристики гранул . . . . .	256

<b>Глава 6. Основные области применения порошковой продукции из титана . . . . .</b>	<b>259</b>
6.1. Области применения . . . . .	259
6.2. Порошковая и гранульная металлургия . . . . .	260
6.2.1. Спеченные изделия . . . . .	260
6.2.2. Детали, получаемые по схеме “холодное прессование – спекание” . . . . .	262
6.2.3. Детали, получаемые методом горячего прессования и штамповки . . . . .	263
6.2.4. Детали, получаемые методом горячего изостатического прессования . . . . .	264
6.2.5. Пористые изделия . . . . .	266
6.2.6. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы . . . . .	270
6.2.7. Другие способы использования титана в порошковой металлургии . . . . .	274
6.3. Черная и цветная металлургия. . . . .	283
6.4. Защитные покрытия. . . . .	284
6.5. Пиротехника . . . . .	285
6.6. Химическая промышленность. . . . .	286
Библиографический список к части III . . . . .	287
<b>Часть IV. ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ КРЕМНИЯ . . . . .</b>	<b>291</b>
<b>Глава 7. Способы производства и характеристика порошковой продукции из кремния . . . . .</b>	<b>291</b>
7.1. Кремниевые порошки технической чистоты . . . . .	291
7.2. Кислотный способ измельчения и рафинирования кускового кремния. . . . .	293
7.3. Распыление расплава . . . . .	298
7.4. Характеристики кремниевых порошков . . . . .	301
7.5. Кремниевые порошки высокой и особой чистоты . . . . .	305
<b>Глава 8. Основные области применения порошковой продукции из кремния . . . . .</b>	<b>310</b>
8.1. Цветная, черная и порошковая металлургия . . . . .	310
8.2. Нанесение покрытий . . . . .	312
8.3. Силикотермическое восстановление . . . . .	314
8.4. Силаны. . . . .	316
8.5. Карбид кремния . . . . .	317
8.6. Нитрид кремния . . . . .	319
8.7. Хлорсиланы. . . . .	320
8.8. Радиоэлектронная промышленность. . . . .	322
8.9. Пиротехника и энергетические процессы . . . . .	323

8.10. Органическая химия и кремнийорганические соединения . . . . .	325
Библиографический список к части IV . . . . .	328
<b>Часть V. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОРОШКОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ . . . . .</b>	<b>331</b>
9.1. Требования к организации производства порошковой продукции из легких металлов . . . . .	331
9.2. Сведения о пожаровзрывоопасности порошковой продукции из легких металлов . . . . .	335
9.3. Основные условия обеспечения пожаровзрывобезопасности производства и применения порошковой продукции из легких металлов . . . . .	345
9.4. Основные требования техники безопасности при подготовке и проведении ремонта оборудования и коммуникаций . . . . .	352
9.5. Основные правила хранения и транспортирования готовой продукции . . . . .	354
9.6. Ответственность за нарушение правил безопасности . . . . .	355
Библиографический список к части V. . . . .	355

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

$S_{уд}$	– удельная поверхность порошков, м <sup>2</sup> /г (см <sup>2</sup> /г)
$\alpha$	– коэффициент Пиллинга–Бедворса
БОАС	– быстроохлажденные алюминиевые сплавы
ВВ	– взрывчатые вещества
ВВВ	– водонаполненные взрывчатые вещества
ГИП	– горячее изостатическое прессование
ГП	– горячее прессование
ДУКМ	– дисперсно-упрочненные композиционные материалы
ИПД	– интенсивная пластическая деформация
КМ	– композиционные материалы
МВСК	– минимальное взрывоопасное содержание кислорода, об. %
МЛ	– механолегирование
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПГС	– пылегазовая смесь
ПМ	– порошковая металлургия
ППВ	– поверхность покрытия воды (кроющая способность), м <sup>2</sup> /г (см <sup>2</sup> /г)
РКУП	– равноканальное угловое прессование
СВС	– самораспространяющийся высокотемпературный синтез
ТГ	– титановая губка
ТМК	– титано-магнийевый катализатор
ТФАО	– тонкие формы алюминиевых отходов
ХПС	– холодное прессование – спекание



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В технической литературе имеется много публикаций по порошковой металлургии. Однако область применения металлических порошков далеко вышла за пределы традиционной порошковой металлургии. Сейчас порошки металлов применяются в самых разных областях техники, включая химию, энергетику, металлургию, причем на эти нужды расходуется значительно больше порошков, чем на производство изделий из них. Потребность в порошках непрерывно растет, область применения расширяется, при этом очевиден явный дефицит литературы, которая помогла бы производителям расширить рынок сбыта, а потребителям найти нужную информацию по использованию порошков легких металлов.

Авторы книги, сотрудники Лаборатории металлургии порошков алюминия Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (ЛМПА СПбГПУ), ранее – Лаборатории порошков Всероссийского института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности (ВАМИ), в котором с их участием была создана советская, а ныне российская металлургия порошков алюминия, магния, титана и кремния, предприняли попытку собрать и систематизировать информацию по использованию в народном хозяйстве этих порошков. Авторы основывались на собственном опыте, на материалах предприятий-потребителей порошковой продукции, рекламных материалах ведущих отечественных и зарубежных фирм-производителей металлических порошков, а также использовали сведения из книг, журнальной и патентной литературы и других информационных материалов. Один из разделов посвящен вопросам безопасности при работе с порошками легких металлов.

Авторы надеются, что сведения, содержащиеся в книге, будут способствовать расширению круга потребителей порошков легких

металлов в разных областях техники и решению проблем их выбора и использования.

Часть I написана В.Г. Гопиенко и А.К. Ярмоловичем при участии С.Ю. Петровича и В.П. Черепанова, часть II – А.К. Ярмоловичем, часть III – В.П. Черепановым при участии И.Б. Грищенко, часть IV – А.Ю. Баймаковым при участии В.А. Баранова. Общая компоновка книги проведена С.Ю. Петровичем и И.Б. Грищенко.

Авторы благодарны научному редактору – члену-корреспонденту РАН, профессору А. И. Рудскому и рецензентам – профессорам Ю. М. Королеву и И. Н. Белоглазову за ценные советы и замечания.

Отзывы и информация об иных областях применения описанных металлических порошков будут с благодарностью приняты авторами, поскольку позволят в дальнейшем дополнить издание и расширить деловые связи между производителями и потребителями порошков.

Корреспонденцию следует направлять по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29, СПбГПУ, А. И. Рудскому.

## ВВЕДЕНИЕ

Впервые использование металлических порошков было связано с изготовлением компактных изделий из платины. В начале XIX века в России профессор Санкт-Петербургского горного института П. Г. Соболевский предложил изготавливать монеты и тигли из платинового порошка. Однако широкое применение металлических порошков началось значительно позже в связи с развитием электротехники, производства изделий из твердых сплавов, магнитных, электроконтактных и антифрикционных материалов. Появление технологии напыления, а также создание новых видов взрывчатых и других высокоэнергетических веществ, таких как топливо ракетных двигателей, дали толчок развитию производства и применения порошковой продукции из алюминия и его сплавов. В настоящее время эти порошки имеют широкий круг потребителей и производятся в большом количестве. Это обусловлено особыми свойствами алюминия, отличающими его от большинства других металлов, прежде всего небольшой плотностью, высокой химической активностью, большим тепловым эффектом сгорания и наличием на поверхности частиц порошка прочной и плотной пленки оксида, предохраняющей их от окисления.

Порошки из легких металлов (алюминий, магний, титан), которым посвящены отдельные разделы этой книги, во многом имеют сходные физические и химические свойства. Все они обладают относительно небольшой плотностью, их сплавы либо чистые металлы имеют хорошие прочностные свойства и применяются при изготовлении деталей главным образом в автомобильной и авиакосмической промышленности. Кремний, как компонент наиболее распространенных сплавов с алюминием, обладает высокой химической активностью, большим тепловым эффектом окисления, наличием пассивирующей оксидной пленки. Ряд особых физико-

химических свойств делает его основным материалом в электронике и других областях техники.

Магний отличается от иных легких металлов тем, что не имеет оксидной защиты поверхности. Пленка оксида магния рыхлая, пористая и не препятствует проникновению кислорода. Однако сплавы алюминия с магнием достаточно устойчивы на воздухе.

Все рассматриваемые элементы, кроме титана, взаимодействуют с водой с образованием водорода. Схожесть свойств этих металлов во многом делает схожими области их применения. Однако существует большое разнообразие в конкретном использовании каждого материала. Все они имеют огромное значение в современной технике, поэтому в свое время в институте ВАМИ проводились широкие исследования по разработке технологий получения порошков этих металлов. Постоянная связь с потребителями позволяла учитывать спрос и создавать технологии для выпуска порошков с требуемыми характеристиками для разных областей народного хозяйства и оборонной промышленности. Все это отражено в книге.

ЧАСТЬ I

**ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ  
ИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ**

---

*Глава 1*

**СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА  
И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ  
ИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ**

**1.1. Общие сведения**

Порошковую продукцию из алюминия и его сплавов, находящую применение практически во всех отраслях народного хозяйства, получают с использованием четырех основных промышленных технологий:

*производство **порошков** алюминия и его сплавов* распылением расплава сжатым газом (воздухом или азотом) с контролируемым содержанием кислорода;

*производство **пудр** и **порошков хрупких сплавов*** механическим измельчением в шаровых мельницах в атмосфере защитного газа, обычно азота, с контролируемым содержанием кислорода;

*производство **гранул*** свободной вибрационной разливкой или центрифугированием расплава в газовой или жидкой (водной) среде;

*производство **алюминиевых паст*** смешиванием порошковой продукции с водными растворами или органическими жидкостями либо измельчением в них.

Указанные технологические процессы, реализованные в России в промышленном масштабе на Каменск-Уральском заводе ОЦМ (г. Каменск-Уральский Свердловской обл.), на Ключевском ферросплавном заводе (п. Двуреченск Свердловской обл.), в ООО «СУАЛ-ПМ» (г. Шелехов Иркутской обл.) и его филиалах (Волгоград и Краснотурьинск Свердловской обл.)\*, на Надвоицком алюминиевом заводе (г. Надвоицы, респ. Карелия), в ООО «ВАЛКОМ-ПМ» (г. Волжский Волгоградской обл.), детально описаны в литературе [I.1–I.5].

## 1.2. Распыление расплава

Процесс получения пульверизата, т. е. распыленного газом металлического порошка, включает операцию приготовления расплава, его распыление сжатым газом, разделение и осаждение пульверизата по пылеосадительным аппаратам технологической цепи.

Схема установки для непрерывного процесса распыления расплава представлена на рис. 1.1.

В прогретую печь 1 загружают алюминий в твердом (чушки, слитки) или в расплавленном состоянии\*\*. При производстве порошков сплавов проводят легирование расплава соответствующими металлами или осуществляют подачу в печь слитков готового сплава.

Для пульверизации расплава используется эжекционная форсунка 2. Пульверизат осаждается в конической части камеры распыления 3, затем пылегазовый поток последовательно проходит очистку от тонкодисперсных частиц в циклоне 4 и в фильтре 5, что гарантирует не превышение допустимого содержания пыли в отводимом газе. Продукт, осевший в циклоне и фильтре, разгружают в тару.

Очищенный в фильтрах газ подается в систему рециркуляции: в вентилятор 6, газгольдер 7, компрессор 8, ресивер 9. Система рециркуляции инертного газа обеспечивает возможность его многократного использования в процессе.

Грубый пульверизат, осажденный в камере распыления, содержащий небольшое количество частиц менее 50 мкм, разгружается из пылеосадителя в промежуточную тару или на грохот 10, где подвергается

---

\* Ранее – цехи порошковой металлургии Иркутского, Волгоградского, Богословского алюминиевых заводов, соответственно.

\*\* Иногда используют заливку расплавленного алюминия, поставляемого из электролизного производства.

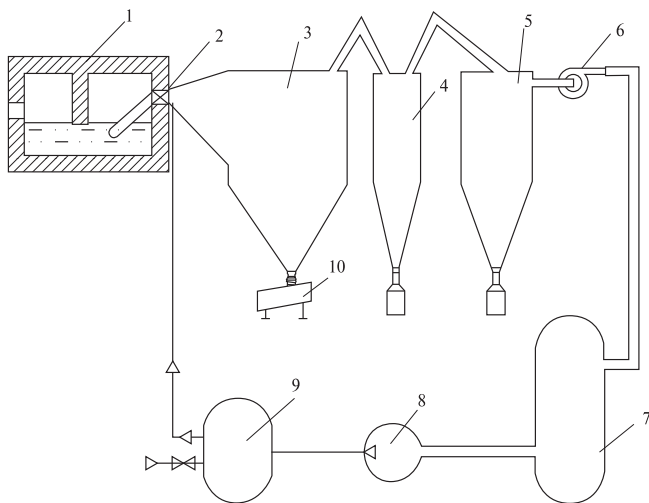


Рис. 1.1. Схема установки для непрерывного процесса распыления расплава: 1 – плавильная печь; 2 – форсунка; 3 – камера распыления; 4 – циклон; 5 – фильтр; 6 – вентилятор; 7 – газгольдер; 8 – компрессор; 9 – ресивер; 10 – грохот

первичному рассеву на ситах. Грубодисперсный pulverизат для окончательного рассева (в одну или две, реже в три стадии) транспортируют на участок рассева. Рассев производится на вибрационных или качающихся грохотах с установленными в них сетками, имеющими ячейки в соответствии с требуемой крупностью для каждой марки порошка.

Тонкодисперсный pulverизат, а также осажденный в циклоне и фильтре порошок для выделения из него деловых фракций крупностью менее 50 мкм направляют на участок классификации. Классификация производится в газовых центробежных классификаторах, принцип действия которых основан на использовании различия значений газодинамического сопротивления частиц потоку в зависимости от их крупности.

Производительность pulverизационных форсунок зависит от требований к дисперсности товарного порошка и может достигать 1000 кг/ч. Регулирование дисперсности pulverизата осуществляется изменением технологических параметров процесса.

Основные физико-химические характеристики порошков алюминия и сплавов на его основе, выпускаемых в России в промышленном масштабе, приведены в табл. 1.1.

Характеристика порошков алюминия и сплавов на его основе

Марка порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %				ГОСТ или ТУ	Основные области применения
					Основные компоненты, не менее или в пределах	Примеси, не более	Влага, не более			
1. Порошки из первичного алюминия распыленные										
ПА-0	Овальная, сферидальная	0–2000	–	–	Al – 98					Черная металлургия, химическая промышленность, пиротехника, сварочная техника, порошковая металлургия
ПА-1		250–450	–	0,96	Al – 99	Fe – 0,35			ГОСТ 6058–73	
ПА-2		140–250	–	0,96	Al – 99	Si – 0,4		0,2		
ПА-3		100–160	–	0,96	Al – 98	Cu – 0,02				
ПА-4		0–100	–	0,96	Al – 98					
АКП		100–1250	–	–	Al – 98,0	Fe – 0,45 Si – 0,3 Cu – 0,04 Ti – 0,6	–		ТУ 1791-99-023-99	Черная металлургия (производство ферросплавов), порошковая металлургия
АПЖ		0–2500	–	–	Al – 96,0	Fe – 0,20 Si – 0,12 Zn – 0,08 Cu – 0,01	–		ТУ 1791-99-024-99	Металлургическая промышленность, при производстве жаропрочных сплавов



ПА-4-ПМ*	0–63	–	1,1 ± 0,15	Al – 98	Fe – 0,35 Si – 0,3 Cu – 0,02	0,1	ТУ 48-0005-41/О-88	Порошковая металлургия
ПА-4-ПК*	63–140	–	1,05 ± 0,15	Al – 98				
ПМ-Д-0*	63–140	–	1,1 ± 0,15	Al – 99	Fe – 0,2 Si – 0,2 Cu – 0,02			
2. Порошки из алюминия высокой чистоты распыленные								
ПА-ВЧ-1	0–40	0,13–0,17	–	Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –99,982	Fe–0,007 Si–0,008 Cu – 0,001 Ti+Zn – 0,002	0,17 0,04 –	ТУ 1791-99-020–98	Электронная промышленность, химическая промышленность
ПА-ВЧ-2	40–80	≤0,12	–					
ПА-ВЧ-3	80–140	≤0,08	–					
3. Порошки из алюминиевых сплавов распыленные								
САС-1-400	0–315, в том числе 0–50–35–55 %	–	1,3	Si – 25–30 Ni – 5–7 Al – ост.	Fe – 0,6	–	ТУ 48-0107-42–80	Порошковая металлургия
САС-1-50	0–50	0,18–0,23	1,0	Si – 25–30 Ni – 5–7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,5 Al – ост.				

Продолжение табл. 1.1

Марка порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %			ГОСТ или ТУ	Основные области применения
					Основные компоненты, не менее или в пределах	Примеси, не более	Влага, не более		
АСД-Т	Сферическая	0–125	0,09–0,15	–	Al – 99,0	–	–	ТУ 1791-99-019–98	Синтез алюминийорганических соединений, изопропанового каучука, высокомолекулярных спиртов, порошковая металлургия
					Ti – 0,35–0,60	–			
АСД-Т-1	Сферическая	0–180	0,08–0,15	–	Al – 99,0	–	–	ТУ 48-0005-45/О–90	Порошково-полимерные композиты
					Ti – 0,20–0,40	–			
АСД-Т-0	Сферическая, овальная	100–315	–	–	Ti – 0,35–0,60	–	–	ТУ 1791-00200992-019–98	Порошковая металлургия, пайка алюминиевых конструкций различного назначения, в качестве компонента защитных покрытий, производство взрывчатых веществ
					Al – ост.	Fe – 0,5			
					Si – 11–12	–			
АКД-12-0	Сферическая, овальная	0–100	–	–	Al – ост.	–			
АКД-12-С		0–315	–	–					
АКД-12-2С		50–250	–	–					

		Сферическая																	
ПАС-80	0-315	-	-	Ni - 1,5-2,2 Zr - 1,5-2,5 Mo - 0,7-1,2 Al - ост.	Fe - 0,3	0,2	ТУ 48-0107-68/О-84	Порошковая металлургия											
									63-315	-	Si - 0,8 Mg - 1 Cu - 0,5 Al - ост.	Fe - 0,3	-	ТУ 48-0005-38/О-87					
															63-315	-	Mg - 0,6 Cu - 4,4 Al - ост.	Fe - 0,3	-
ПАЦС-1а	0-50	0,15-0,22	-	Zn - 5±0,5 Al - ост.	Fe - 0,3 Si - 0,3	0,03	ТУ 1791-99-042-2001	В качестве компонента в составе взрывчатых веществ, в защитных покрытиях и лакокрасочных материалах											
									0-100	-	Zn - 5±0,5 Al - ост.	Fe - 0,3 Si - 0,3	0,02						
														0-50	0,15-0,22	Zn - 25±2 Al - ост.	0,03		
																		0-100	-

Марка порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %			ГОСТ или ТУ	Основные области применения
					Основные компоненты, не менее или в пределах	Примеси, не более	Влага, не более		
<b>4. Порошки из вторичного алюминия распыленные</b>									
АПВ	Овальная	0–2000	–	–	Al – 85	–	–	ТУ 48-5-152-78	Металлургическая промышленность, производство экзотермических шлакообразующих смесей, взрывчатых веществ
АПВ-М		50–2000	–	–	–	–	0,5		
АПВ-М1		50–2000	–	–	–	–	0,5		
ПА-ВВ-1	Овальная	0–140	–	–	Al – 85	–	–		Производство взрывчатых веществ
ПА-ВВ-1С		0–140	–	–	Al – 85	–	–		
ПА-ВВ-2		0–140	–	–	Al – 90	–	–		
<b>5. Смесевые композиционные материалы</b>									
КСП-15	–	0–50	–	1,0	CaS – 1–50–83–87 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> – 13–17	–	–	ТУ 48-0005-28/О–85	Порошковая металлургия

**П р и м е ч а н и я .**

1. В таблице не указаны марки порошков, выпускаемые по специальной НТД.
2. Химический и гранулометрический составы порошков могут быть изменены по согласованию с потребителем.
3. Прочерк означает, что этот показатель не нормируется.

\* Дополнительные специфические свойства

Марка порошка	Угол естественного откоса, градус	Текучесть, с/50 г
ПА-4-ПК, ПМ-Д-0	39	120
ПА-4-ПМ	44	—
ПАС-ПМ-1...3	—	110

### 1.3. Гранулирование

#### 1.3.1. Гранулирование металлических расплавов

Хорошо отработаны и внедрены в промышленность четыре схемы гранулирования: центробежное с охлаждением в воде (рис. 1.2) или в газовой атмосфере (рис. 1.3), свободное литье с охлаждением в воде (рис. 1.4) или на металлической поверхности (рис. 1.5). Они отличаются характеристикой получаемого продукта и применяются в зависимости от требований к гранулам по крупности, форме и т. д.

Установка центробежного гранулирования с охлаждением в воде (см. рис. 1.2) состоит из плавильной печи 1, гранулятора 2, бака-отстойника 3, центрифуги 4, сушильной печи 5 с противотоком гранул и нагретого газа, классификатора 6.

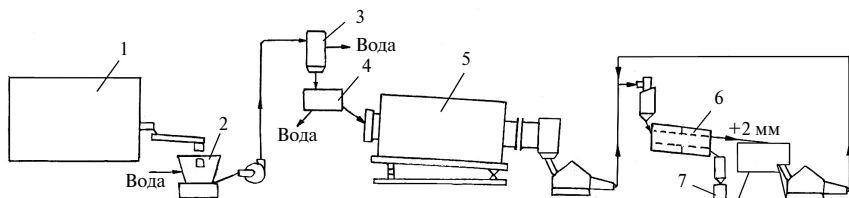


Рис. 1.2. Схема установки центробежного гранулирования с охлаждением в воде: 1 – плавильная печь; 2 – гранулятор; 3 – бак-отстойник; 4 – центрифуга; 5 – сушильная печь; 6 – классификатор; 7 – тара

Центробежное гранулирование как альтернативный пульверизации способ характеризуется сравнительной простотой и экономичностью, обеспечивает получение беспылевого взрывобезопасного при производстве и использовании и менее окисленного продукта. Грануляторы по сравнению с пульверизационными установками работают с более высокой производительностью (до 3000 кг/ч).

Технология производства алюминиевых гранул крупностью 0,1–2,0 мм центрифугированием расплава с охлаждением в воде обеспечивает скорость охлаждения частиц  $10^3$ – $10^4$  К/с, соответствующую скорости охлаждения порошков крупностью 100–300 мкм при пульверизации, т. е. мелкие гранулы (менее 1 мм) идентичны по своим характеристикам крупным распыленным порошкам, соответствующим маркам ПА-0, АПВ, АКП, АПЖ.

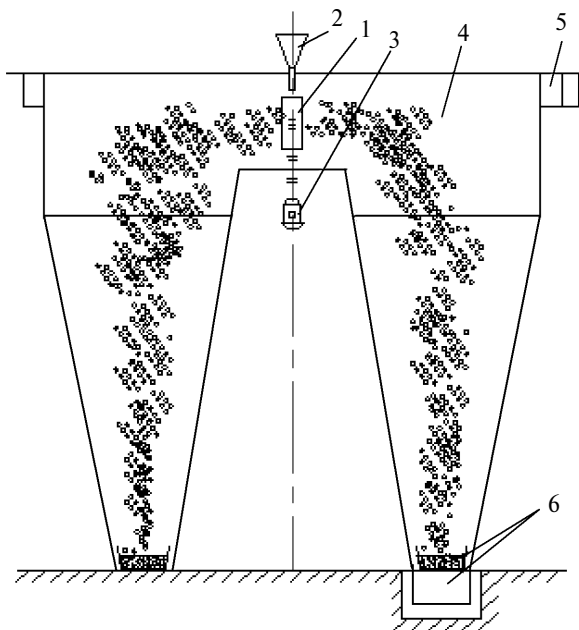


Рис. 1.3. Схема установки для центробежного гранулирования с охлаждением в газовой среде:  
 1 – стакан; 2 – воронка; 3 – двигатель; 4 – камера охлаждения; 5 – воздуховод; 6 – конвейер и сборная камера

Технология обеспечивает длительную или даже безостановочную работу установки за счет коррозионностойкости разбрызгивающего устройства и применения гидро- и пневмотранспорта гранул.

По технологии центробежного гранулирования с охлаждением в газовой среде получают игольчатые гранулы диаметром 0,5–2 мм, длиной 2–10 мм. Скорость кристаллизации сплавов более низкая ( $10^2$  К/с), однако такие гранулы менее газонасыщены, их оксидная пленка менее прочная, а технологическая схема получения существенно упрощается за счет исключения передела сушки гранул.

Для охлаждения гранул в воздухе необходим сборный бак большого диаметра или применение дополнительного обдува, тогда как гранулятор с охлаждением в воде невелик (его диаметр менее 1 м). При гранулировании в воду на поверхности гранул после сушки формируется оксидно-гидроксидная пленка, что отражается на их

потребительских характеристиках. По мере увеличения дисперсности увеличивается влажность и усугубляется проблема сушки гранул. Изменить свойства и прочность поверхностной пленки можно введением ингибиторов в охлаждающую воду или химической обработкой гранул непосредственно перед сушильной печью.

Увеличивать содержание мелких фракций (0,2–1,5 мм) в желаемых пределах позволяют увеличение частоты вращения и диаметра разбрызгивающего стакана (поз. 1, рис. 1.3), уменьшение размера отверстий, повышение температуры расплава. С использованием стаканов специальной конструкции увеличивается выход гранул менее 1 мм до 85–90 %.

С повышением частоты вращения стакана форма частиц все более приближается к сферической. Для ускорения охлаждения капель в полете можно использовать некоторые дополнительные приемы интенсификации процесса теплоотвода от зоны кристаллизации.

Гранулирование с охлаждением в воде предпочтительно при получении гранул для целей порошковой металлургии: микроструктура таких гранул более дисперсна и однородна, чем у частиц даже меньшего размера, охлажденных в газовой атмосфере со скоростями  $10^2$ – $10^5$  К/с, и обеспечивает высокие механические характеристики прессованных из них изделий. Технология удачно вписывается в общую схему ПМ алюминия (см. подробнее разд. 2.5).

Схемы установки для свободного литья гранул представлены на рис. 1.4 и 1.5. Гранулы, производимые “мокрым” способом, преимущественно имеют чечевицеобразную форму (крупность –

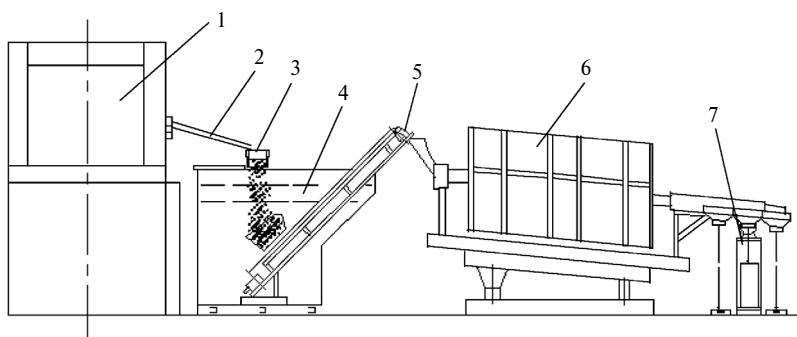


Рис. 1.4. Схема установки для свободного литья с охлаждением в воде:  
1 – печь; 2 – лоток; 3 – грануляционная чаша; 4 – бак с охлаждающей водой; 5 – подъемник; 6 – сушильная печь; 7 – весы-дозатор



Таблица 1.2

## Характеристика алюминиевых гранул

Марка гранул	Крупность частиц, основная фракция, мм	Химический состав, мас. %		ТУ	Основные области применения
		Основной компонент, не менее	Примеси, не более		
Гранулы, полученные центрифугированием расплава					
ГПА-1*	0,14–0,45	Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 98	Fe – 0,40, Si – 0,4, Cu – 0,08, влага – 0,2	ТУ 1791-013-00200992–95	Производство пористых фильтрующих элементов и пневмоглушителей
ГПА-2*		Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 85	Si – 5,0, Cu – 4,0, влага – 0,5		
Гранулы, полученные методом свободного литья					
АГВЧ	7–15	Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 99,95	Fe – 0,015, Si – 0,03, Cu – 0,005, Ni – 0,005	ТУ 48-5-190–78	В глиноземном производстве для цементации галлия из алюминатных растворов, в качестве реактива и т. д.
АГ	7–15	Al+Mg – 97,0	Fe – 3,0, Si – 1,0, Mg – 1,0, Mn – 0,5, Zn – 0,5, Cu – 0,3, Sn – 0,2	ТУ 1712-99-003–96	Металлургическая, химическая промышленность, литейное производство и др.
АГК	7–20	Al+Mg – 97,0	Fe – 3,0, Si – 0,6, Mg – 1,0, Mn – 0,5, Zn – 0,5, Cu – 0,3, Sn – 0,2	ТУ 48-0005-46/0–92	

\* Гранулы марки ГПА-1 имеют насыпную плотность не менее 0,96 г/см<sup>3</sup>, ГПА-2 – не менее 0,90.

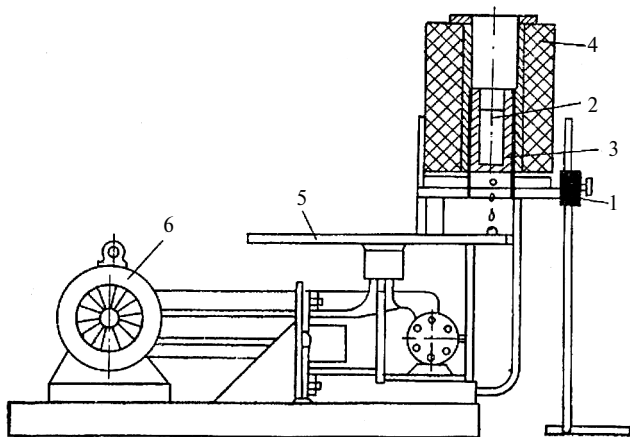


Рис. 1.5. Схема установки для свободного литья с охлаждением на диске (ленте): 1 – передвижная платформа; 2 – расплав; 3 – стакан; 4 – плавильная печь; 5 – металлический диск; 6 – двигатель

5–15 мм), производимые “сухим” способом имеют дискообразную форму (диаметр 10–30, толщина 0,5–3 мм).

Основные физико-химические характеристики алюминиевых гранул приведены в табл. 1.2.

### ***1.3.2. Гранулирование агломерацией***

Способ агломерирования (“комкования”) широко распространен в различных областях промышленности – от горной (изготовление окатышей из измельченной рудной пыли) до пищевой (гранулирование растворенного в воде кофе и других продуктов). Сущность способа заключается в объединении (связывании) тонкодисперсных порошков (пылей) с получением частиц с линейными размерами, превышающими их исходные размеры на 2–3 порядка.

Для агломерирования порошков пригодны связующие, которые должны отвечать следующим требованиям:

быть химически нейтральными к материалу и его поверхностной пленке;

удаляться доступными методами перед применением основного материала или не влиять на механизм и химизм процесса использования;

снижать или хотя бы не повышать степень опасности основного материала (токсичность, взрывопожароопасность);

иметь невысокую стоимость относительно основного материала, чтобы применение связующего (1–10 %) не повышало стоимость материала более чем на 3–5 %.

В ВАМИ разработана опытно-промышленная технология производства “псевдогранул” способом агломерирования мелких неликвидных (20–100 мкм) фракций порошков и пыли, не находящихся рационального применения в промышленности. В качестве связующего могут быть использованы растворы неорганических (жидкое стекло и т. п.) или органических (карбометилцеллюлоза, поливинилацетат и т. п.) веществ в смеси с ингибиторами коррозии алюминия.

Технология производства позволяет регулировать крупность гранул в широком диапазоне – от 0,1–2 до 5–10 мм. “Псевдогранулы” достаточно прочны и могут с успехом заменить используемые стандартные порошки (ПА, АПЖ, АКП, АПВ и т. д.) в ряде отраслей их потребления, поскольку при этом ликвидируется столь нежелательное для потребителей пыление. Вместе с тем реакционная способность алюминиевых порошков остается на высоком уровне, так как в процессе использования они освобождаются от связующего и реагируют в среде как обычно.

Таблица 1.3

**Характеристика алюминиевых гранул ТУ 1791-99-004–96**

Марка гранул	Крупность частиц, основная фракция, мм	Химический состав, мас. %			Основные области применения
		Основные компоненты		Влага, не более	
		Al, не менее	Связующее, не более		
АПГ-П1	5–10	93	5,0	0,5	Черная и порошковая металлургия, химическая промышленность и др.
АПГ-П2	2–5				
АПГ-П3	0,1–2				
АПГ-В1	5–10	81	5,0	0,5	
АПГ-В2	2–5				
АПГ-В3	0,1–2				

Примечание. Содержание металлических примесей в гранулах марки АПГ-П соответствует содержанию примесей в порошке ПА-0, гранул марки АПГ-В – в марке АПВ.

“Псевдогранулы” (табл. 1.3) в сравнении с порошками обладают следующими преимуществами:

значительно меньше пылят, что снижает пожаро- и взрывоопасность при их применении, существенно улучшают санитарно-гигиенические условия труда и экологичность производства, повышают коэффициент использования материала;

не требуют удаления связующего перед применением, например, в металлургии;

длительное время стабильно сохраняют свои свойства и содержание активного металла.

#### 1.4. Размол пудр и порошков хрупких сплавов

Схема производства алюминиевой пудры и порошков хрупких сплавов методом механического измельчения в пневмосепарационных размольных системах непрерывного действия показана на рис. 1.6.

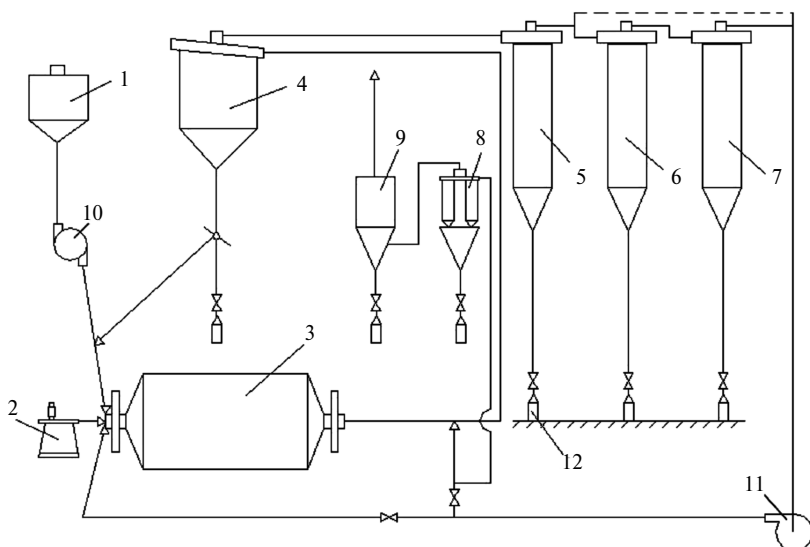


Рис. 1.6. Схема пневмосепарационной размольной установки:  
1 – бункер; 2 – поршневой насос; 3 – мельница; 4 – сепаратор;  
5, 6, 7 – циклоны; 8 – мультициклон; 9 – рукавный фильтр;  
10 – питатель; 11 – газодувка-вентилятор; 12 – тара

Из бункера 1 исходная порошковая или гранульная заготовка питателем подается во вращающуюся шаровую барабанную мельницу 3, в которой подвергается измельчению в результате ударного, раздавливающего и истирающего действия пересыпающейся шаровой загрузки, состоящей из стальных полированных шаров разного диаметра. Для устранения диффузионной сварки частиц и уменьшения контактного трения в мельницу при помощи поршневого насоса\* 2 подают расплавленную жировую добавку в зависимости от вида получаемой продукции.

Полидисперсный продукт размола выносится из мельницы в виде пылегазовой смеси (ПГС) потоком газа, создаваемым вентилятором 11, в сепаратор 4. В сепараторе происходят отделение недоизмельченной фракции и возврат ее в мельницу. ПГС с тонким продуктом из сепаратора поступает в циклоны 5–7, где также происходят разделение по дисперсности и осаждение относительно более грубых частиц. Система классификации и осаждения алюминиевой пудры позволяет одновременно получать несколько сортов продукции с различной дисперсностью: при производстве пигментной пудры ПАП в первом циклоне осаждается крупная пудра ПАП-1, в остальных – более дисперсная ПАП-2. При производстве пиротехнических пудр ПП, пудр для газобетона ПАГ или порошков хрупких сплавов система осаждения состоит из одного циклона 5, остальные отключены от системы. Очищенный в циклонах от пудры газовый поток возвращается в вентилятор.

Развитие удельной поверхности материала при размоле сопровождается окислением свежесформированных ювенильных поверхностей частиц алюминия, происходящим за счет поглощения кислорода из атмосферы мельницы. Это приводит к тому, что содержание кислорода в ПГС после мельницы снижается. Для поддержания концентрации кислорода в атмосфере размольной установки в заданных пределах осуществляют постоянную подачу в систему перед вентилятором 11 свежей газовой смеси и сброс в атмосферу через мультициклон 8 и рукавный фильтр 9 обедненной по кислороду смеси.

Готовая пудра выгружается в тару 12 для товарной продукции или при производстве пудр марок ПАП поступает в полировальный барабан (на схеме не показан), обработка в котором обеспечивает

---

\* При производстве порошков хрупких сплавов не применяется.

хорошую всплываемость (leafing) пудры в лаках, требуемый блеск и т. д.

На эффективность измельчения и качество пудр оказывают влияние исходные параметры (геометрические размеры и частота вращения барабана мельницы, величина шаровой загрузки и степень заполнения шарами объема мельницы, фракционный состав шаровой загрузки, качество поверхности шаров, прочностные свойства исходных материалов) и технологические характеристики процесса (температура подачи исходной заготовки, постоянный остаток материала в мельнице, дозировка жировой добавки, содержание кислорода в газовой среде мельницы, температура в зоне измельчения и т. п.).

При изготовлении гидрофильных алюминиевых пудр (ПАГ) вместо или совместно со стеарином используются специально подобранные анионоактивные или неионогенные ПАВы или их смеси, которые обеспечивают хорошую гидрофильность, химическую стабильность в процессе хранения, а также необходимую степень дисперсности, сопоставимую с пудрой марки ПАП-1. ПАВы добавляются в количестве 1–4 % к массе алюминия, они недороги, что позволяет снизить стоимость гидрофильных пудр по сравнению с пигментными.

Производительность одной размольной установки составляет, не менее: при получении пигментной пудры – 180, гидрофильной – 250, пиротехнической – 500 кг/ч.

Основные физико-химические характеристики алюминиевых пудр и порошков хрупких сплавов, выпускаемых в России в промышленном масштабе, приведены в табл. 1.4.

## **1.5. Алюминиевые пасты**

Производятся два вида алюминиевых паст, различающиеся составом жидкой фазы: пасты на основе углеводов (так называемые “бензиновые”) и пасты на основе водных растворов ингибиторов коррозии алюминия.

### **1.5.1. Бензиновые пасты**

Паста представляет собой смесь чешуйчатых частиц алюминия с жидкими углеводородами, чаще всего имеющую состав (мас. %): 65 алюминия, 33 углеводов (обычно – уайт-спирит), 2 жиров (стеариновая кислота).

Таблица 1.4

Характеристика алюминиевых пудр и порошков, получаемых размолом в шаровых мельницах

Марка пудры или порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Специальные свойства	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %			ГОСТ или ТУ	Основные области применения
					Алюминий активный, не менее	Жировые добавки, не более	Примеси, не более		
<b>1. Пудры пигментные</b>									
ПАП-1	Пластинычатая	0-80	ППВ – 7000 Всп – 80	–	–	–	3,8	ГОСТ 5494-95	Изготовление красок, эмалей, резиновых клеев. В качестве газообразователя для получения ячеистого бетона. Используется в авиационной, автомобильной, машино-строительной, приборостроительной, полиграфической отраслях промышленности
		0-45	ППВ – 10000 Всп – 80	–	–				
ПАП-2Л	Пластинычатая	0-160	–	0,3-0,6	97	0,6	Fe – 0,5 Si – 0,4 Cu + Zn – 0,08 Влага – 0,1	ГОСТ 5592-71	Производство взрывчатых веществ и пиротехнических составов
		0-160	–	0,6-0,9	97	0,6			
		0-100	–	0,4-0,7	95	0,6			
<b>2. Пудры пиротехнические</b>									

Марка пудры или порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Специальные свойства	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %			ГОСТ или ТУ	Основные области применения	
					Алюминий активный, не менее	Жировые добавки, не более	Примеси, не более			
ПП-2Т	Пластинычатая	0-100	-	0,7-1,3	95	0,6	Fe - 0,5 Si - 0,4 Cu+Zn - 0,08 Влага - 0,1	ГОСТ 5592-71	Производство взрывчатых веществ и пиротехнических составов	
		0-63	-	0,5-0,8	93	0,8				
ПП-3Т	Пластинычатая	0-63	-	0,8-1,4	93	0,8				
3. Пудры и пасты для газобетона										
ПАГ-1	Пластинычатая			-	ППВ- ≥6000	0-80	90	2,4	ГОСТ 5494-95	Производство газобетона
						0-56	88	3,0		
ПАГ-3	Пластинычатая			-	ППВ- ≥10000	0-45	86	3,2	ТУ 1791-147-00194091-94	Производство газобетона
						0-80	85	ПАВ- 5,0		
ПАГ-2Б	Пластинычатая			-	-	82	ПАВ- 5,0			



ПАГ-4С	0-45	*	ППВ-5500-6000	88,0	ОД-1,2	—	ТУ 1791-001-00193996-02	Производство газобетона	
ПАГ-4СL	0-45	*	ППВ-6100-6600	90,0	ОД-1,5	—	ТУ 1791-001-00200992-93		
ПАВ	0-80		ППВ-3500	80,0	2,0	—	ТУ 48-0107-8-74		
АПВБ-1	0-80	**	0,55	—	3	Влага - 0,5	ТУ 48-0101-12-74		
АПВБ-2	0-45	**	0,35	—	5	—	ТУ 48-0106-100-92		
ВАГ-1	0-80	—	—	78	—	Влага - 0,5			
ВАГ-2	0-45	—	—	75	—	—			
ГБП	0-80	** , ***	—	—	—	—			
ПЛАСТИЧНАЯ									
4. Пудры комкованные									
АПС-1А	0-315	—	0,9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6-8	0,25	Fe - 0,20 МФ - 0,7 Влага - 0,1	ГОСТ 10096-76		Изготовление жарпрочного, выдерживающего T = 350-500 °С и давление до 5 кгс/см <sup>2</sup> материала САП-1 (для капиллярных труб и фольги толщиной 0,3-0,1 мм)
	Окатанная								

Окончание табл. 1.4

Марка пудры или порошка	Форма частиц	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Специальные свойства	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Химический состав, мас. %			ТУ или ГОСТ	Основные области применения
					Алюминий активный, не менее	Жировые добавки, не более	Примеси, не более		
АПС-1Б	Окатанная	0–1000	–	1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6–8	0,25	Fe – 0,25 МФ – 1 Влага – 0,1	ГОСТ 10096–76	Для изготовления полуфабри- катов из САП-1: прессованных прутков, профилей и листов. Листы из материала САП-1 могут подвергаться штамповке
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9–12	0,3	Fe – 0,25 МФ – 2 Влага – 0,1		
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 13–17	0,3	Fe – 0,25 МФ – 3 Влага – 0,1		
АПС-2		0–1000	–	1,0					
АПС-3		0–1000	–	1,0					Для изготовления прессован- ных и катаных полуфабрика- тов из САП-2 с повышенной на 15–20 % жаропрочностью по сравнению с САП-1
									Для получения наиболее жа- ропрочного материала САП-3 в виде прессованных прутков и профилей
5. Порошки из сплавов алюминия молотые									
ПАМ-1	Осколочная	315–630	–	–	–	Акт.	Fe–0,2 Сl–0,02	ГОСТ 5593–78	Металлургическая промыш- ленность, пиротехника, хи- мическая промышленность
		140– 315	–	–	–	0,1			
		71–160	–	–	–	–			

ПАМ-3П	Осколочная	56–160	–	0,80	Al – 48–52 Mg – ост.	не-растворимый остаток – 0,2	0,1	ГОСТ 5593–78	Металлургическая промышленность, пиротехника, химическая промышленность
		0–80	–	–	–	–			
		0–80	****	0,65	–	–			
ПАМ-4П	Осколочная	0–40	****	–	Акт. Me – 97 Al – 48–52 Mg – ост.	Fe – 0,2 Cl – 0,02 не-растворимый остаток – 0,2	0,1	ГОСТ 5593–78	Химическая промышленность, для изготовления никелевого скелетного катализатора, ПМ
		50–2500	–	–	Al – 47–55 Ni – 45–53	Fe – 0,25 Cu – 0,05	–		

Сокращения в таблице: Всп – всплываемость, мас. %, не менее; ППВ – кроющая способность на воде, см<sup>2</sup>/г, не менее; ПАВ – поверхностно-активные вещества, мас. %, не более; ОД – содержание органических добавок, мас. %, не более; МФ – содержание магнитной фракции, мас. %, не более; Акт. Me – активные металлы.

\* Объем газовой фракции, мл: за 2 мин, не более: ПАГ-4С и ПАГ-4СЛ – 4,0; за 8 мин: ПАГ-4С – 40–52, ПАГ-4СЛ – 45–55; за 16 мин: ПАГ-4С – 58–70, ПАГ-4СЛ – 60–72.

\*\* Условная активность, см<sup>3</sup>/г, не менее: АПВБ-1 – 1000, АПВБ-2 – 900, ГБП – 900.

\*\*\* рН 1%-ной водной суспензии газопасты: ГБП – 6,5–8,5.

\*\*\*\* Удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г: ПАМ-4П – 0,19–0,24, ПАМ-5 – не менее 0,25.

Размол в углеводородах позволяет получить алюминиевую пасту, значительно превосходящую по тонине помола и ППВ наиболее высококачественную из алюминиевых пудр – ПАП-2, получаемую сухим размолотом. Как правило, алюминиевые пасты выпускают с ППВ 15–30 тыс. см<sup>2</sup>/г. Мокрый размол менее взрывоопасен по сравнению с сухим способом, так как МВСК уайт-спирита и пасты составляет 15–17 об. %, пудры – 8,5.

Схема установки для производства алюминиевых паст мокрым размолотом включает передельные этапы подготовки исходных материалов, собственно размолоты, сгущения, усреднения и затаривания (рис. 1.7).

В качестве основных исходных материалов используют распыленный алюминиевый порошок, алюминиевую пудру или от-

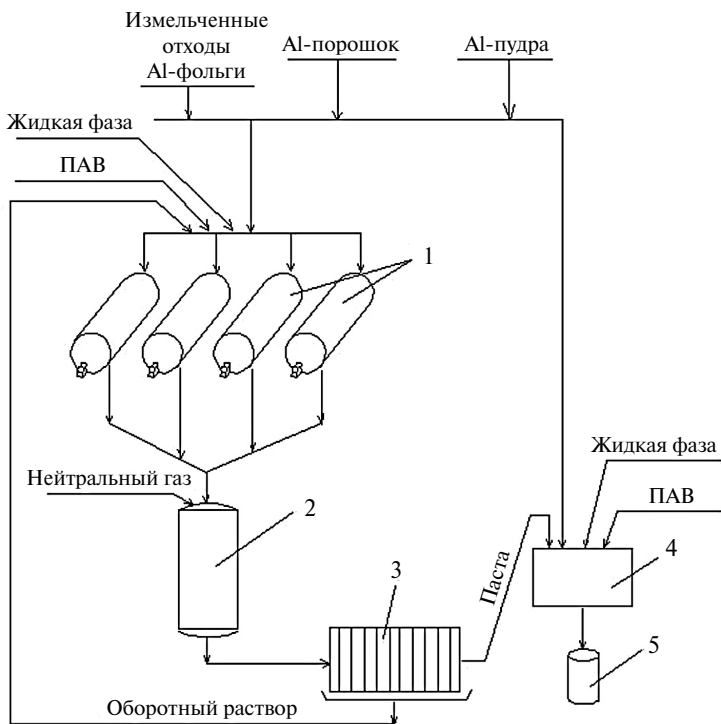


Рис. 1.7. Схема установки для производства алюминиевых паст:  
 1 – мельницы мокрого измельчения; 2 – насос типа монтежю;  
 3 – фильтр-пресс или центрифуга; 4 – смеситель; 5 – готовая продукция

ходы фольги толщиной менее 50 мкм, жидкие углеводороды (уайт-спирит, ксилол, толуол и др.) и жировые добавки (стеариновая, олеиновая кислоты и др.). В некоторых случаях в шихту добавляют вещества, придающие конечному продукту необходимые специфические свойства.

Отходы алюминиевой фольги предварительно измельчают, а затем отжигают для повышения пластичности и удаления загрязнений (бумаги, краски, масел и т. п.).

Приготовленную шихту размалывают в шаровых мельницах 1 в одну или несколько стадий в зависимости от крупности исходных алюминиевых частиц и требуемой тонины частиц получаемой пасты. Пульпу из мельниц перекачивают насосом-монтежю 2 на сгущение в фильтр-пресс, барабанный фильтр или в центрифугу 3, после чего сгущенный остаток направляют на следующую стадию измельчения или смешивания в смесителе 4 или непосредственно потребителю 5.

При крупном масштабе производства для разнообразных целей – для лакокрасочной, строительной, полиграфической и химической отраслей промышленности – рекомендуется иметь параллельно-последовательную схему производства, позволяющую комбинировать технологические операции в зависимости от требований к товарной продукции.

Технико-экономическое сравнение эффективности применения различных видов исходного сырья и оборудования при производстве алюминиевых паст показало, что наиболее экономически оправдано применение крупного производительного оборудования и использование в качестве исходного сырья отходов алюминиевой фольги.

При мокром измельчении алюминия помимо шаровых барабанных мельниц могут применяться другие типы измельчителей: вибромельницы, атриторы, различные истиратели, например, в виде двух прижимающихся под давлением друг к другу поверхностей, между которыми непрерывно пропускают суспензию из металлического порошка и жидкости.

Процесс мокрого измельчения относительно малопроизводителен по сравнению с “сухим” процессом, поэтому актуальна разработка непрерывных способов и установок мокрого измельчения. Например, в Великобритании (фирма “Емпко”), Швеции (“Брук”), Австрии используют мельницы диаметром 1–1,2, длиной до 6 м и изготавливают пасты непрерывным или полунепрерывным способом.

Фирмой “Кальман Габор” (Франция) запатентованы способ и установка для непрерывного тонкого измельчения в последовательно соединенных мельницах непрерывного действия, передача суспензии на следующую стадию измельчения осуществляется под давлением.

Принцип непрерывного процесса мокрого измельчения, разработанный фирмой “Алкоа” (США), заключается в выводе суспензии из процесса совместно с мелющими шарами, в отделении шаров от пасты в ситовом сепараторе, возврате шаров в мельницу.

Алюминиевые пасты более удобны в работе и при транспортировке из-за большей насыпной плотности и отсутствия пыления. При смешивании пасты с соответствующим связующим (лаком) получают краску, отличающуюся повышенной влагонепроницаемостью и долговечностью, высокой отражательной способностью, жаростойкостью и другими ценными свойствами.

Алюминиевые пасты в зависимости от всплываемости разделяют на два типа: всплывающие (лифинговые) и не всплывающие (нелифинговые). Частицы алюминия лифинговой пасты обладают способностью всплывать к поверхности лаковой пленки и располагаться параллельно поверхности, придавая краске металлический блеск и высокую отражательную способность, затрудняя проникновение влаги и повышая стойкость краски. Частицы алюминия нелифинговой пасты оседают в нижней части лаковой пленки, обеспечивая полихроматический эффект.

Основные марки выпускаемых в России алюминиевых паст приведены в табл. 1.5. Масштабное производство алюминиевых бензиновых паст действует в филиале ООО “СУАЛ-ПМ-Красноурьинск” (г. Красноурьинск Свердловской обл.), а опытное производство, выпускающее небольшими партиями пасты со специальными свойствами для авиакосмической промышленности – в ЛМПА СПбГПУ.

Свойства специальных паст, выпускаемых малыми партиями, приведены в табл. 1.6.

### ***1.5.2. Водные пасты***

Водные алюминиевые пасты, как и бензиновые, содержат 65 % алюминиевых частиц, а в качестве жидкой фазы – водные растворы ингибиторов коррозии алюминия. Такие пасты пожаро- и взрывобезопасны, удобны в обращении, стабильно в течение достаточно длительного времени сохраняют свои свойства, в частности,

Таблица 1.5

## Характеристики паст алюминиевых бензиновых серийного выпуска по ТУ 48-5-204–80

Марка пасты	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Кроющая способность на воде (ПТВ), M <sup>2</sup> /г, не менее	Всплываемость, % не менее	Вещества, летучие при 105 °С, % не более	Вещества, растворимые в органических растворителях, %, не более	Примеси в сумме (Fe + Si + Cu + Mn), мас. %, не более	Основные области применения
<b>1. Всплывающие пасты</b>							
В-1	0–45	1,6	65	35	3,0	1,0	Отделочные и защитные краски с металлическим блеском
В-2	0–45	2,0	75	35	4,0	1,2	
В-3	0–45	2,4	75	40	4,0	1,2	
<b>2. Невсплывающие пасты</b>							
Н-1	0–45	–	–	35	3,0	1,0	Грунтовочные защитные краски и краски с мягким металлическим блеском
Н-2	0–45	–	–	35	4,0	1,2	
Н-3	0–45	–	–	40	4,0	1,2	
<b>3. Специальные пасты</b>							
С-1	0–80	0,7	65	35	3,0	1,2	Молотковые эмали
С-2	0–45	1,7	75	40	3,5	1,2	
С-3	0–45	1,7	–	42	4,0	1,3	
МАП*	0–160	1,3–1,7	50	50	3,5	1,0	Терморегулирующие покрытия
ПД	0–45	2,0	30,0	40	3,5	1,0	Краски и эмали антикоррозионные
ПДА**	0–45	2,0	30,0	40	3,0	1,0	Краски и эмали в аэрозольной упаковке

\* Для марки МАП: блеск — не менее 80 усл. ед.

\*\* Для марки ПДА: отражательная способность — не менее 70,0 усл. ед.

Таблица 1.6

## Характеристики паст алюминиевых бензиновых, выпускаемых малыми партиями

Марка пасты	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Кроющая способность на воде (ППВ), м <sup>2</sup> /г, не менее	Содержание сухого вещества, мас. %, не менее	Специальные свойства	Примеси, мас. %, не более	ТУ	Основные области применения
ТРП	0–160	1,5±0,2	60	$\epsilon_n \leq 0,17$	Fe–0,5	ТУ 48-0131-3-87	Терморегулирующие лакокрасочные покрытия
АСП	–	–	60	$R \leq 1 \cdot 10^5$	–	ТУ 1711-018-00200992-97	Лакокрасочные покрытия с антистатическими свойствами
АРА	0–45	1,4	60	–	–	ТУ 1731-004-00200989-94	Двухслойные лакокрасочные покрытия
АРА-Л	0–45	1,4	40	–	–	ТУ 48-0131-44/О-91	
АРА-Л2	0–45	0,95	65	–	–		

Примечания:  $\epsilon_n$  – степень черноты покрытия суспензии пасты;  $R$  – переходное электрическое сопротивление в составе токопроводящего покрытия, Ом.



Таблица 1.7

## Характеристика алюминиевых водных паст

Марка пасты	Марка пудры	Содержание активного алюминия в сухом остатке, мас. %, не менее	Содержание сухого вещества, мас. %, не менее	Содержание, % к алюминию			
				$K_2Cr_2O_7$	сульфонола	ОП-7	сульфитного щелока
АВП-1	ПАП-1	80	50	1,5	—	0,75	1,0
АВП-2	ПАГ-4С		65	1,5	—	0,75	1,0
АВП-3	ПАГ-4Н		65	1,5	—	—	—
АВП-4	ПАП-1		50	—	2,5	—	—
АВП-5	ПАП-1		50	—	0,75	0,75	2,0
АВП-6	ПАГ-4С		65	—	0,75	0,75	2,0
АВП-7	ПАГ-4Н		65	—	—	—	2,0

содержание активного металла. Они применяются в качестве газообразователя при производстве ячеистых бетонов, при получении водных красок, в составах водонаполненных взрывчатых веществ, иногда в порошковой металлургии.

Водные алюминиевые пасты для газобетона получают размолотом алюминиевого порошка в водных растворах ингибиторов или смешиванием пудры с ними.

Технология промышленного производства размолотом в водной среде освоена в ряде стран, наиболее широко применяется в Германии. В процессе размола вводят жирные кислоты, соли фосфорной и борной кислот, буру, оксид бора, а также коллоидные вещества — альбумин, казеин, желатин, клей или гуммиарабик.

Технология получения методом смешивания пудры ПАП или ПАГ осуществляется по двум вариантам:

в смесителях, входящих в состав технологической линии размольных установок; схема реализуется на заводах — производителях пудры; непосредственно в барабанах для транспортировки пудры на специальных компактных установках; схема реализуется на заводах — производителях газобетона.

При смешивании в качестве ингибиторов могут использоваться концентрат сульфитно-дрожжевой бражки, сульфенол, бихромат калия, борная кислота, ацетат натрия, фосфаты ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), гликоли, арилалкилсульфонаты, углеводороды, многоатомные спирты и другие соединения.

Свойства водных паст приведены в табл. 1.7.

## **1.6. Быстроохлажденные порошковые сплавы**

Технологические свойства традиционных алюминиевых сплавов существенно повышаются за счет их сверхбыстрого охлаждения. Порошковая металлургия быстроохлажденных алюминиевых сплавов (БОАС) позволяет создать материалы с качественно новым уровнем свойств для использования в перспективных областях техники [1.6]. БОАС имеют равномерную улучшенную структуру микро- и наноразмеров, могут быть квазикристаллического или даже аморфного состояния, что гарантирует улучшение служебных характеристик скомпактированных из них изделий при сохранении на приемлемом уровне пластичности и технологичности сплавов. Перспективы их широкого применения трудно переоценить.

При распылении расплавов сжатым газом скорость охлаждения получаемых тонких частиц сплавов (фракции менее 50 мкм)

составляет  $10^4$ – $10^6$  К/с, а особотонких (фракции 10–1 мкм) –  $10^6$ – $10^8$  К/с. Она зависит от параметров пульверизации (давления распыливающего газа, температуры его и расплава). В быстроохлажденных сплавах фиксируются метастабильные фазы, повышается концентрация твердых растворов легирующих элементов (табл. 1.8) [1.7].

Таблица 1.8

**Растворимость элементов в твердом растворе  
при скоростях охлаждения  $10^3$ – $10^4$  К/с**

Элемент	Максимальные значения растворимости в равновесном состоянии		Значение растворимости в распыленных порошках, ат. %
	<i>K</i>	ат. %	
Хром	934	0,44	5–6
Медь	821	2,50	17–18
Железо	928	0,025	4–6
Магний	723	18,90	36,8–40
Марганец	923	0,70	6–9
Никель	913	0,023	1,2–7,7
Кремний	850	1,39	10–16

Из-за торможения диффузионных процессов вредные примеси в БОАС в меньшей степени выходят на границу зерен; ряд традиционно вредных для алюминия примесей (железо и др.) в таких сплавах становятся полезными легирующими добавками. Примером могут служить распыленные порошки заэвтектического сплава алюминия с кремнием, полученного из низкосортных руд и содержащего повышенное количество примесей. Полуфабрикаты из этих порошков имеют аналогичные или даже более высокие прочность, пластичность, хороший комплекс физико-химических и механических свойств, чем полученные из порошков сплава чистых исходных металлов.

Длительная выдержка многокомпонентного расплава перед распылением выше линии ликвидуса позволяет достичь однородности его химического состава на атомарном уровне, способствует полному разрушению наследственной структуры твердого состояния. При сверхбыстром охлаждении расплавов алюминиевых, особенно многокомпонентных, сплавов со скоростями  $10^7$ – $10^8$  К/с

достигается эффект аморфизации [1.8]. Расплав переохлаждается и затвердевает без кристаллизации, атомы остаются “замороженными” в тех или вблизи тех положений, которые они занимали в жидком состоянии сплава. В структуре обнаруживается ближний порядок расстановки атомов, но полностью отсутствует дальний, т. е. собственно кристаллическая решетка.

Использование такого важного критерия, как скорость охлаждения расплава, позволяет создать метастабильные структуры, описываемые пространственными диаграммами состояния системы, в отличие от двухмерных диаграмм равновесного классического металловедения (“состав–температура”).

Лабораторией порошков ВАМИ (ныне – ЛМПА СПбГПУ) совместно с алюминиевыми заводами были разработаны опытные и промышленные технологии распыления и испытано у заказчиков большое количество конструкционных и специальных порошковых сплавов, в том числе сплавы 01209, 01419, 01959, 01969 и 01995; Al–Mg, Al–Mg–Li, Al–PЗМ, Al–Mg–PЗМ; Al–Si–PЗМ, Al–Zn, Al–Sn–Cu, Al–Zn–Mg–Cu, Al–Fe–Si, Al–Fe–Ce, Al–Si, Al–Si–Ni (САС-1) и др. (табл. 1.9). В последнем сплаве содержание кремния практически предельно возможное при использовании технологии высокоскоростной кристаллизации. Совместными с ВИЛС и ВИАМ работами показана высокая эффективность и перспективность применения этих порошковых алюминиевых сплавов в промышленности.

Порошки БОАС перерабатывались на полуфабрикаты на некоторых предприятиях автомобильной, машиностроительной, электротехнической, атомной, авиационной, электронной и других отраслей промышленности. Полуфабрикаты имеют ряд новых полезных, иногда уникальных свойств, не присущих исходному сплаву: низкий ТКЛР, повышенные антифрикционные свойства, коррозионная стойкость, заданная твердость, прочность, пластичность, теплопрочность, износостойкость и т. п. Например, удельная прочность быстроохлажденных порошковых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu находится на уровне высоколегированных сталей и лучших титановых сплавов [1.7]. Кроме целей ПМ некоторые порошки могут эффективно использоваться для напыления покрытий различных назначений (см. разд. 2.6).

Отечественное производство алюминиевых порошков базируется на крупных промышленных установках высокой производительности. Хотя заводы выпускают или могут выпускать разнообразные

Таблица 1.9

**Характеристика некоторых отечественных порошковых алюминиевых сплавов для порошковой металлургии алюминия и напыления покрытий, выпускаемых малыми партиями [I.9–I.13]**

Наименование сплава, содержание компонентов, мас. %	Свойства полуфабрикатов			Область применения
	механические (20 °С)		другие	
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %		
Упрочненные алюминиевые сплавы Al-1,5Cr Al-1,5Cr-1,2Zr Al-1,5Cr-1,2Zr-0,2V-0,2Ti	156 261 356 88 (400 °С)	9 22,3 12,3	Высокая концентрация твердых растворов Cr, Zr, V, Ti в Al. Низкий температурный коэффициент электропроводности	Конструкционные теплопрочные материалы
Жаропрочные сплавы: Al-2Cu-1,6Mg-1Fe-1Ni сплав СПАК-4 (Al-Cu-Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	519 349-442	10,3 7,6-10,9	СПАК-4 обладает повышенной длительной жаропрочностью при 300 и 350 °С; высокой стойкостью к коррозионному растрескиванию и межкристаллитной коррозии	Изготовление поршней двигателей. В 2-2,5 раза повышается ресурс работы форсированных двигателей внутреннего сгорания
Высокопрочные сплавы: В-95, В-90, 01969 (Al-8Zn-3Mg-2,5Cu), легирование 0,4Co или 0,2Mn+0,2Nb	735-833	8-12 коэф. трения ~0,1	Наиболее прочные из алюминиевых сплавов. Хорошо обрабатываются и полируются, имеют высокие антифрикционные свойства	Авиастроение, машиностроение, строительство

Наименование сплава, содержание компонентов, мас. %	Свойства полуфабрикатов			Область применения
	механические (20 °С)		другие	
	$\sigma_p$ , МПа	$\delta$ , %		
Высокомодульный порошковый сплав 01429 (Al–Mg–Li)	Низкая скорость роста усталостных трещин и низкая плотность, повышенная стойкость к коррозионному растрескиванию			Конструкционные материалы в авиации
Сплав Al–1,5Ni–1,0Ti	333 215 (250 °С)	6	Высокая коррозионная стойкость в паровоздушной среде при 250 °С	
Сплав АПН (Al – (0,9–1,2) Ni – (0,3–0,6) Fe – (0,05–0,1) Ti – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	117–274	40–13	Высокая коррозионная стойкость в воде при 250–300 °С, длительная прочность при 300 °С в 10 раз выше, чем у сплава АК-4. Высокие жаропрочность, ударная вязкость	Производство пароводяных агрегатов, в частности, в атомной технике
АКД-20 (Al–20Si)	230	4	Быстроохлажденный квазиэвтектический сплав для ПМ и пайки	Соединение алюминиевых деталей, ПМ
Сплав 1201 (Al–6,3Cu–0,3Mn–0,2Zr–0,1V–0,06Ti)	До 490	До 15	Более высокие прочностные свойства, чем у литого сплава	Производство деталей криогенной техники

Сплавы 01419 (Al-1,5Cr-1,0Zr)	333 88 (350 °C) 49 (400 °C)	14 20	Высокие прочностные свойства при 250–400 °C, сплав хорошо сваривается плавлением	Машиностроение (производство листов, труб, профилей штампованных деталей)
ПАС-80 (Al-2Ni-2Zr-1Mo)			Высокая коррозионная стойкость	Прессование ответственных деталей
ПАЦС (Al-(5-25)Zn) –50 мкм				Производство ВВ, защитные покрытия, краски
Сплавы АО-5 (Al-5Sn-1Cu) АО-20 (Al-20Sn-1Cu) АС-20 (Al-20Pb-1Cu)	Коэффициент трения 0,02 0,01 0,03	Усталостная прочность, цикл 1,1·10 <sup>6</sup> 1,0·10 <sup>6</sup> 1,3·10 <sup>6</sup>	Низкий коэффициент трения и высокая усталостная прочность в складывшей подшипников	Плазменное напыление в складывшей тяжелонагруженных двигателей (судостроение и т. п.)

виды порошков сплавов, но обеспечивать изготовление небольших партий сплавов широкой номенклатуры на крупных установках нерентабельно или даже невозможно, поскольку приводит к необходимости тщательной промывки печи при переходе от одной группы сплавов к другой.

Рентабельное малотоннажное производство порошков БОАС для ПМ и напыления покрытий может быть с успехом реализовано только на малых установках, таких как крупнолабораторная распылительная установка (КЛРУ) ЛМПА в Волгограде. Наряду с проведением исследований на ней нарабатывают малые партии порошков алюминия, магния и практически любых их сплавов, а также других металлов и сплавов с температурой плавления в основном до 1000 °С, отрабатываются композиции новых марок порошков, аппаратурно-технологические режимы их получения.

В состав КЛРУ (рис. 1.8) входят высокочастотная установка с индукционной печью, электропечь подогрева инертного газа и форсунок, распылительная камера, циклон для осаждения крупных фракций порошка и грубой очистки отходящих газов, рукавные фильтры для улавливания дисперсного порошка и тонкой очистки

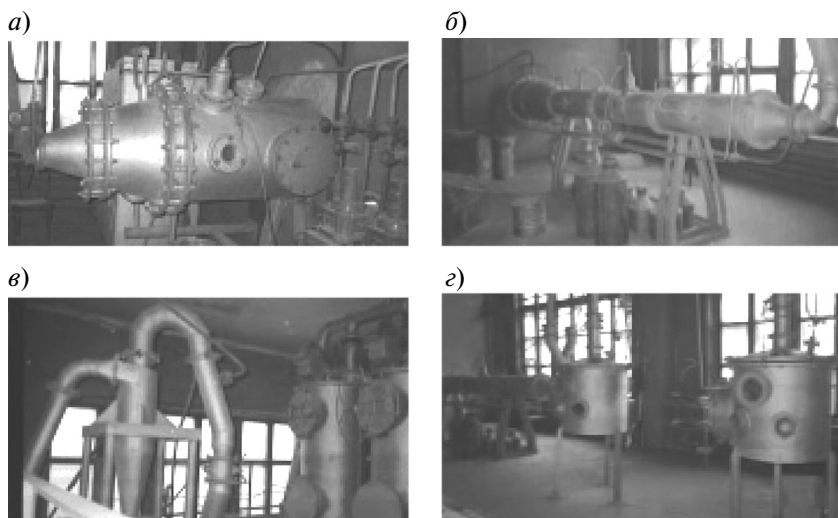


Рис. 1.8. Крупнолабораторная распылительная установка:  
а – распылительная камера, вид со стороны печи; б – распылительная камера, вид со стороны системы пылеулавливания; в – циклон и рукавные фильтры; з – разгрузочные боксы



отходящих газов, вентилятор для удаления отработанного газа, разгрузочные боксы.

На установке отработана технология и выпущены сотни партий порошков сплавов и композиций от 10 до 1500 кг каждая.

### **1.7. Другие способы получения высоко-, ультра- и нанодисперсных алюминиевых порошков**

Как отмечено ранее, повышение дисперсности распыленных порошков придает им новые, часто уникальные качества: повышенную реакционную способность, ярко выраженные реологические и поверхностные свойства. Частицы ультрадисперсных (с диаметром менее 1 мкм) порошков алюминиевых сплавов обладают аморфной, а высокодисперсных (с диаметром менее 15 мкм) – аморфной или нанокристаллической метастабильной структурой. Это существенно расширяет области их использования в высокоэнергетических процессах, микроэлектронике, производстве металлизированных пластмасс, полимеров и т. д.

Существует ряд лабораторных и опытно-промышленных способов производства таких порошков.

**Газофазный способ** основан на испарении металла и конденсации его паров. При температуре не ниже 1263 °С и давлении примерно 100 Па таким способом получают алюминиевые порошки крупностью от десятка микрометров до ангстремных размеров. Разновидности способа отличаются вариантами нагрева и испарения металла. Этим способом в США производят порошок для ракетного топлива с крупностью частиц 15–200 нм с удельной поверхностью 20–30 м<sup>2</sup>/г и содержанием активного алюминия более 99 %; в Японии – получают порошок крупностью 20–30 нм [I.14].

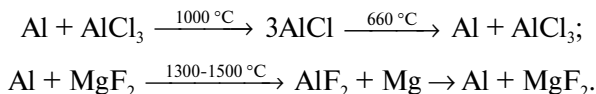
**В плазменном газофазном процессе**, реализуемом как в газовой защитной атмосфере, так и в вакууме, образуется пар с температурой до 5000 °С. Скорость охлаждения конденсируемых из него частиц превышает 10<sup>6</sup> и при использовании сопел Лаваля достигает 10<sup>8</sup> К/с. Получаемые порошки алюминия имеют размер частиц 5–500 нм и удельную поверхность 30–70 м<sup>2</sup>/г.

Из-за высоких энергетических затрат способ эффективен лишь для производства ультратонких порошков мельче 0,1 мкм [I.15], а при получении более крупных алюминиевых порошков мало приемлем из-за дефицитности материалов, стойких в алюминии при

высоких температурах, и недостаточной производительности вследствие низкого давления паров алюминия.

При **плазменно-химических способах** происходит восстановление соединений алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.) или их термическое разложение в плазме ионизированного водорода или инертных газов. Размеры частиц получаемых порошков – менее 10 мкм.

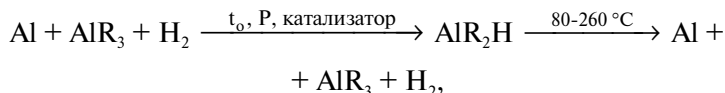
Способ **термической диссоциации**, основанный на разложении субгалоидных соединений алюминия, может быть реализован через транспортные реакции, например:



Выделяющийся в результате реакции алюминий представляет собой дисперсный порошок.

Способ до сих пор не получил промышленного развития из-за сложности подбора стойких материалов для изготовления аппаратуры и из-за трудностей отделения металлического порошка от солевой фазы ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ). По второй реакции алюминий будет неминуемо содержать магний [I.16].

Процесс **низкотемпературного синтеза-разложения алюминий-органических соединений**, осуществляемый по схеме



исследовался ВАМИ совместно с институтами ГНИИХТЭОС и ИНЭОС в 60–70-е годы XX века. В качестве  $\text{AlR}_3$  использовались триэтилалюминий  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ , триметилалюминий  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ , трипропилалюминий  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}$  и др. Этим способом получен порошок крупностью менее 1 мкм [I.16].

Алюминиевые порошки могут быть получены **электролизом расплавленных** солей при температуре ниже точки плавления алюминия [I.17]. Способ позволяет получить порошок дисперсностью 1–30 мкм с удельной поверхностью 0,3–1,0 м<sup>2</sup>/г и содержанием активного металла до 98,5 % с формой частиц от губчатой до дендритной. Электролитический способ экономически выгоден для получения высокочистых порошков, может использоваться для получения порошков аморфных сплавов.

**Электроэрозионный способ** основан на диспергировании металла электрическим разрядом. Процесс физический; может про-

изводиться в газовой или в жидкой диэлектрической среде [I.18]. Наиболее распространен процесс электроискровой (электроимпульсной) эрозии, при которой металл разрушается до частиц под действием электро- и газодинамических сил, возникающих при взрывообразном протекании электрического разряда. Он позволяет получать полидисперсные алюминиевые порошки крупностью от 10–200 нм до 2–15 мкм. Механизм процесса включает образование частиц конденсацией из паровой фазы и разбрызгиванием жидкой металлической фазы [I.19]. Большая скорость охлаждения частиц способствует формированию их равномерной структуры и обеспечению высоких эксплуатационных характеристик.

Разработанные и испытанные установки осуществляют электроэрозию в слое частиц порошкового материала и имеют довольно высокую производительность (килограммы в час) благодаря массовости разрядов в рабочем объеме.

Разработкой способа электроэрозии алюминия активно занимались как в России (в частности, ВАМИ), так и за рубежом (Япония, Германия, Венгрия и др.). Выполненные ВАМИ исследования показали, что этот способ позволяет получать порошки с размером частиц менее 1 мкм и содержанием активного алюминия до 90 % при использовании ингибиторов коррозии. Определенные трудности возникают при отделении частиц таких порошков от раствора, поскольку при сушке они легко окисляются и агрегируют. Использование такого порошка без сушки (в виде пульпы или пасты) обеспечивает его высокую активность и снижает пожаровзрывоопасность.

В целом электроэрозионный способ пока не получил промышленного распространения и применяется лишь в крупнотехнологическом масштабе.

Один из основных современных способов получения нанопорошков металлов — *электрический взрыв проволочек (ЭВП)*. При прохождении через металлический проводник импульса тока большой плотности ( $10^6$ – $10^9$  А/см<sup>2</sup>) проводник нагревается до температуры плавления, а затем взрывообразно разрушается.

ЭВП характеризуют следующие особенности:

время взрыва —  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  с,

развиваемая мощность — более  $10^{13}$  Вт/кг,

температура в момент взрыва — более  $10^4$  К,

давление —  $10^9$  Па,

скорость разлета продуктов — 1–5 км/с.

Размер ультрадисперсных порошков металлов составляет примерно 0,1 мкм, удельная поверхность (по методу БЭТ) ~22 м<sup>2</sup>/г.

Форма частиц изменяется от неправильной (при размерах частиц в десятки нанометров) до сферической (при размерах в сотни нанометров).

Первые образцы порошка алюминия, полученные осаждением аэрозоля после ЭВП, произведены в Томске в 1970 г., где в настоящее время действует парк установок с автоматической подачей проволок из любых металлов (Al, Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, In, Fe, Ni, Mo, W) и их сплавов. Производительность одной установки – до 300 г/ч [I.20].

Способ получения ультрадисперсных порошков *разрушением структуры сплавов* заключается в отливке сплава с заданной кристаллической структурой, после чего матричный компонент сплава удаляют вакуумной отгонкой, химической или электрохимической обработкой. Остающийся металл представляет собой легко рассыпающийся “скелетный” конгломерат мельчайших частиц. В ВАМИ был исследован способ получения ультрадисперсных порошков алюминия и его сплавов с цинком или магнием [I.21], получен порошок с удельной поверхностью от 0,5 до 40 м<sup>2</sup>/г.

Такой процесс изготовления ультрадисперсных порошков сравнительно дорог и может быть рекомендован только при необходимости получения специфических свойств, которые не могут быть обеспечены другими, более экономичными способами. Обычно без принятия специальных мер защиты ультрадисперсный порошок имеет содержание активного алюминия не более 70 %.

В настоящее время применение перечисленных способов для крупнотоннажного производства неприемлемо.

## 1.8. Модификации способов диспергирования

Альтернативу широко используемому в промышленности газовому распылению расплавов для получения порошков могут представлять процессы центробежного или механического дробления струи, которые можно реализовать для малых объемов производства.

*Центробежное распыление* вращающегося с большой скоростью стержня, торец которого оплавляется электродугой, плазмой, электронным лучом или другим источником, обеспечивает получение порошков крупностью от единиц микрометров до нескольких миллиметров [I.22]; считается, что способ экономически выгоден только при производстве порошков крупнее 10 мкм.

**Способы механического дробления струи расплава** быстровращающимся (до 10 тыс. об/мин) диском или струнами, натягиваемыми центробежной силой и т. п., позволяют получать порошок крупностью до микрометров. Способ разрушения струи расплава диском (валком, чашей) называется спиннингованием, он позволяет получать тонкую быстрозакаленную ленту или отдельные ленточки в виде чешуек со структурой вплоть до аморфной.

Одна из модификаций процесса распыления, интенсифицирующих диспергирование расплавов, – **центробежно-гидравлический способ**, при котором осуществляется распыление вращающейся струи металла. Другая разновидность процесса распыления – **вакуумно-динамическое диспергирование**, разработанное Институтом порошковой металлургии НАН Украины. Разрушение вертикально падающей струи металла производится за счет разрежения, возникающего в месте встречи двух вращающихся в противоположных направлениях газовых потоков. Поскольку сопротивление жидкости разрывающим усилиям меньше, чем раздавливающим, диспергирование расплава происходит весьма эффективно. Способ позволяет снизить давление и расход распыливающего газа; получаемый продукт содержит частиц 0–50 мкм на 20–80 % больше, чем полученный обычным способом газоструйного распыления с наложением ультразвука [I.23]. В промышленном масштабе центробежно-динамический и вакуумно-динамический способы пока не освоены.

Известен **способ распыления металлов сжиженным газом** [I.24]. В результате резкого расширения газа при испарении значительно возрастает кинетическая энергия потока и процесс диспергирования жидкого металла существенно интенсифицируется.

**Диспергирование расплавов растворенным в них газом**, называемое методом **двойного распыления**, заключается в следующем [I.25]. Расплав перед распылением насыщается газом. Резкое снижение растворимости газа в металле с понижением температуры приводит к выделению газа, что обеспечивает дополнительное измельчение капель металла и интенсифицирует процессы диспергирования и теплообмена. Способ особенно эффективен при использовании газа, хорошо растворимого в жидком металле и плохо растворимого в твердом (водород, азот, диоксид углерода и др.), и при поддержании над расплавом распыляемого металла избыточного давления этого газа.

Вариант двойного распыления, разработанный одной из французских фирм, основан на том, что смесь жидкого металла и газа

сжимается до минимально возможного объема и подается в зону с атмосферным давлением, где происходит взрывное расширение смеси с интенсивным диспергированием металла по всему объему. Фирма применяет этот способ при производстве порошков с размером частиц до 5 мкм [1.26].

### 1.9. Грубодисперсная порошковая продукция

В последнее время актуально внедрение экономичных технологий переработки в алюминиевую крупку тонких форм алюминиевых отходов (ТФАО): стружки, проволоки, банок из-под напитков, вырубки тонкого проката, отходов фольги.

Переплав ТФАО, помимо лишнего потребления энергии, имеет такой серьезный недостаток, как значительный угар – окисление и потеря со шлаком алюминия (до 20–30 %). Кроме того, теряются энергетические и трудовые затраты на обработку (прокатка, штамповка, волочение, резание, фрезерование и т. п.), позволяющую получить тонкие формы.

**Комплексная механико-термическая переработка ТФАО** без переплава позволяет достичь двух важных эффектов: полностью удалить из материала влагу, основную часть органических загрязнений и изменить структуру и прочностные характеристики металла (снизить предел прочности и повысить пластичность) для облегчения финишного измельчения.

Этим способом с минимальным количеством стадий переработки и с хорошими экономическими показателями из ТФАО можно получать крупный порошок и мелкие гранулы.

ТФАО подвергают магнитной сепарации для удаления железо-содержащих включений, затем измельчают в две стадии с промежуточным отжигом при температуре 450–500 °С для очистки от органических примесей.

Установка, помимо основных агрегатов для измельчения и отжига, содержит вспомогательные – магнитный сепаратор, бункеры, систему пневмотранспорта и улавливания, агрегат для отсева, питатели и др.

В процессе измельчения материал подвергают очистке от мелких частиц органических и неорганических загрязнений путем непрерывной аспирации газа, пропускаемого через измельчители и аппарат отжига.

Отжиг осуществляют в противотоке материала и атмосферного воздуха, что обеспечивает:

первичное нагревание отходящими газами продукта первой стадии измельчения;

доступ кислорода в зону термического разложения органических включений;

охлаждение выходящего материала.

Способ отработан в полупромышленном масштабе в ООО “Ал-гран” (Санкт-Петербург). Он демонстрирует высокую производительность процесса и хорошее качество выпускаемого порошково-гранульного материала при относительно низких энергетических затратах. Материал содержит более 97 % алюминия и может быть использован в химической, металлургической и других отраслях промышленности [1.27].

### **1.10. Алюминиевая порошковая продукция в мире**

Мировое производство алюминиевых порошков, пудр и паст составляет примерно 180–190 тыс. тонн в год, 35 % этого количества выпускают страны ЕС, 31–33 % – США, 11–14 % – азиатские государства, Россия – около 12 %, остальные страны обеспечивают около 10 % мирового производства порошков.

Беспорный лидер в производстве порошковой продукции из алюминия и его сплавов – США, в частности корпорация Alcoa. В число ведущих производителей входят также Россия, Германия, Великобритания, Австрия. С довольно значительным отрывом от этой группы стран следуют Япония, Франция, Индия, Бахрейн, Австралия, а также Бразилия, Китай и Италия.

Согласно данным Департамента торговли США и корпорации The Aluminum Association Inc., отгрузка алюминиевых порошков и паст с американских заводов в начале 2000-х годов превышала 55 тыс. тонн в год.

Германская корпорация Eckart GmbH – один из главных производителей на мировом рынке алюминиевых порошков и паст, номенклатура ее продукции чрезвычайно широка. В ее составе крупные заводы в Германии, Австрии и Австралии, а также менее значительные в Италии, Швейцарии и США. Общая мощность корпораций – более 30 тыс. тонн порошковой продукции в год.

Другая немецкая компания Schlenk Metallpulver GmbH & Co. KG (подразделение Carl Schlenk AG) специализируется на

выпуске порошков для производства пористого бетона. Шведская фирма Carlfors Bruk AB производит алюминиевые порошки и пасты для строительной индустрии, лакокрасочной промышленности и типографических целей общим объемом свыше 1,5 тыс. тонн в год.

В Великобритании крупнейшим производителем алюминиевых порошков и паст является фирма Aluminum Powder Co. (Alpoco), выпускающая на двух заводах около 11–13 тыс. тонн порошковой продукции ежегодно.

подавляющую часть выпуска алюминиевых порошков, пудр и паст в России обеспечивает компания «РУСАЛ», относящаяся к числу крупнейших компаний – производителей алюминия в мире. В ее составе порошковые цехи Богословского, Волгоградского, Иркутского и Надвоицкого заводов. Установленные проектные мощности составляют до 40 % мирового выпуска алюминиевых порошков.

С 2004 г. в России появился новый производитель алюминиевых порошков и пудр – ООО «ВАЛКОМ-ПМ», производящее в настоящее время 9 тыс. тонн порошков и пудр, из которых более 60 % поставляется на экспорт. Планируется увеличение производственных мощностей до 15 тыс. тонн в год.

Выпуск алюминиевых порошков в Бахрейне осуществляет компания Bahrain Atomisers International, действующая в этой сфере более 20 лет. Наряду с индийской The Arasan Metal Powder Division и японской Minalco Ltd., работающими преимущественно на удовлетворение внутренних потребностей своих стран, эта компания выступает крупнейшим производителем указанной продукции в Азии. Индия, Бахрейн и Япония располагают мощностями по выпуску до 10 тыс. тонн алюминиевых порошков в год каждая.

Быстрый рост производства и переработки алюминия в Китае в последние годы позволяет предположить, что там будет увеличиваться производство порошковой продукции из алюминия.

Мировые фирмы в основном используют для производства алюминиевых порошков технологию пульверизации расплава газами различного состава: для получения дисперсных порошков со сферической формой и порошков сплавов – азотно-кислородную смесь, содержащую до 10 об. % кислорода или инертных газов, для более грубых – сжатый воздух.

В табл. 1.10 приведен список основных фирм-производителей алюминиевых порошков, пудр и паст.



## Основные фирмы, выпускающие алюминиевую порошковую продукцию

Фирма	Контакты
ОК "РУСАЛ", Россия	<p>Россия и страны СНГ:            Tel.: +7-495-720-51-70 (доб. 87-26), Nikolay.Dolgenko@rusal.com            Tel. +7-495-720-51-70 (доб. 34-13), Anna.Fokina@rusal.com            ООО "СУАЛ-ПМ"            Россия, 666034, Иркутская обл., г. Шелехов, ул. Южная, 2            Russia, 666034, Irkutsk region, Shelekhov, st. Yuzhnaya, 2            Филиал "СУАЛ-ПМ-Красноурьинск" ООО "СУАЛ-ПМ"            Branch "SUAL-PM-Krasnoturinsk" Ltd. "SUAL-PM"            Россия, 624440, Свердловская обл., г. Красноурьинск, ул. Карла Маркса, 1            Russia, 624440, Sverdlovsk region, Krasnoturinsk, st. Karl Marx, 1            Филиал "СУАЛ-ПМ-Волгоград" ООО "СУАЛ-ПМ"            Branch "SUAL-PM-Volgograd" Ltd. "SUAL-PM"            Россия, 400014, Волгоград, ул. Шкирятова, 21            Russia, 400014, Volgograd, st. Shkiyatova, 21</p>
ООО "ВАЛКОМ-ПМ", Россия	<p>404103, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Александра, 79            Tel.: +7 (8443) 25-16-61, 41-08-14, 22-33-01            www.valcom-рm.ru, e-mail: powder@valcom-рm.ru</p>
ОАО "Каменск-Уральский завод по обработке цветных металлов", Россия	<p>623414, Россия, Свердловская обл., г. Каменск-Уральский,            ул. Лермонтова, 40            www.kuzost.ru, e-mail: kuzost@kuzost.ru</p>

Фирма	Контакты
<p>Научно-производственная фирма "Алтран", Россия</p>	<p>190020, Санкт-Петербург, ул. Новолитовская, д. 37 лит. А Tel./Fax: +7 (812) 295-21-42 e-mail: algran@list.ru</p>
<p>ООО "Ферротрейд", Украина</p>	<p>86108, Украина, г. Макеевка, Донецкая область, ул. Свердлова, 10 Tel.: (0623) 22-33-06, 22-32-54 Fax (0623) 22-33-06, 22-32-54 www.ferrotrade.com, e-mail: kvs@icm.dn.ua</p>
<p>Alcoa (Aluminium Company of America), США</p>	<p>Основной производитель алюминиевой продукции США. Имеет более 200 производственных площадок в 31 стране. Корпоративный центр: 201 Isabella St. Pittsburgh PA 15212 Tel.: 412-553-4545 www.alcoa.com Market Road 1786 Rockdale TX 76567 United States Tel.: 512-446-5811</p>
<p>Rio Tinto Alcan, Канада</p>	<p>Производитель алюминиевой продукции. Имеет производственные мощности в 40 странах мира Rio Tinto Aluminium (Bell Bay) Limited P O Box 290 George Town, Tasmania, Australia 7253 Tel.: +61-3-63825111 Fax: +61-3-63822588 www.riotinto.com Rio Tinto plc 2 Eastbourne Terrace London W2 6LG United Kingdom Tel.: +44 (0)20-7781-2000 Fax: +44 (0)20-7781-1800 Rio Tinto Limited 120 Collins Street Melbourne Australia, 3000 Tel.: +61 (0) 3-9283-3333 Fax: +61 (0) 3-9283-3707 (бывшая основная алюминиевая корпорация Франции была приобретена в 2003 г.)</p>

<p>Rio Tinto Alcan, Канада</p>	<p>Rio Tinto Alcan 7, place du Chancelier Adenauer 75116 Paris France Tel.: (+33) 1-56-28-20-00 Fax: (+33) 1-56-28-33-38 www.peciney.com</p>
<p>ЕСКА granules, Германия</p>	<p>Головной офис: ЕСКА Granulate GmbH &amp; Co. KG Frankenstraße 12, D-90762 Fürth/ Germany Tel.: (+49) (911) 9747-208 Fax: (+49) (911) 9747-365 www.еска-granules.com, e-mail: info@еска-granules.com, Mерура Metallpulvergesellschaft m.b.H. Lachforst 2 5282 Ranshofen Österreich www.meruga.at Производство алюминиевых гранул и распыленных порошков в Словении Struzevo 66 SL-4000 Kranj, Slovenia Tel.: (+386) 42770-733 Fax: (+386) 42770-758 e-mail: m.bratun@еска-granules.com Производство алюминиевых порошков и гранул (“окатышей”) в Бахрейне P.O. Box 5328 BRN-Manama Kingdom of Bahrain Tel.: (+973) 17-830-008 Fax: (+973) 17-830-025 e-mail: bai1@batelco.com.bh Аналогичное производство в Австралии ЕСКА Granules Australia PTY. LTD. P.O. Box 382 George Town 7253 Tel.: (+61) (363) 828444 Fax: (+61) (363) 823439 e-mail: m.jones@еска-granules.com, g.mutti@еска-granules.com</p>
<p>Valimet Inc., США</p>	<p>Производитель сферических промышленных порошков различных металлов 431 Sperry Rd. Stockton, CA. 95206 Tel.: (209)444-1600 Fax: (209)444-1636 www.valimet.com</p>

Фирма	Контакты
Toyal America Inc., США	Toyal America Inc. 17401 South Broadway Lockport, IL 60441 USA
Transmet Corporation, США	4290 Perimeter Drive Columbus, Ohio 43228 Tel.: 614-276-5522 Fax: 614-276-3299 www.transmet.com
United States Bronze Powders, США	Производство порошковой продукции из бронзы и алюминия Производство в США AMPAL, Inc. Palmerton, PA USA Customer Service Flemington, NJ 08822 Tel.: 1-800-544-0186, 1-908-782-5454 rhonda.kasler@usbronzerpowders.com, www.ampal-inc.com United States Bronze Powders, Inc. Flemington, NJ USA/Maryville, TN USA PO Box 31, Flemington, NJ 08822-0031, United States Tel.: (908)782-5454, (908)782-3489 www.usbronzerpowders.com Производство во Франции Poudres Hermillon Hermillon, France 400, route de Jardins, BP 45 73302 Saint-Jean-de-Maurienne Cedex, France Tel.: 33 (0) 4-79-59-18-02. Fax: 33 (0) 4-79-18-18 www.poudres-hermillon.com

<p>ALTANA ECKART Effect pigments</p>	<p>Abelstrasse 45 Wesel 46483 Tel.: 49-281-670-8, 49-281-670-200. Fax: 49-281-670-376 www.altana.com, /www.eckart.net</p>
<p>Benda-Lutz, Австрия</p>	<p>Производство паст для лакокрасочной промышленности и газобетона Производство в Германии Ferdinand-Lutz-Strasse 8, A-3134 Nussdorf ob der Traisen Tel.: +43 (2783) 6202-0. Fax: +43 (2783) 6202-24 www.benda-lutz.com Производство в США 10500 Toeppen Drive Independence KY 41051 USA Tel.: +1 (859) 7460392. Fax: +1 (859) 5253012 Производство в Польше Spolka z. o. o., ul. Pilsudskiego 23 PL-32-050 Skawina Tel.: +48 (12) 2761110. Fax: +48 (12) 2761110 Производство в России ООО “Бенда-Лютич-Волжский” 404103, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Александра, 79 Tel.: +7-8443-216-146 Производство в Тайване 5 F-A, No. 30 Chung Cheng 2nd Road 802 Kaohsiung Taiwan R.O.C.</p>
<p>Schlenk Group Schlenk Metallic Pigments GmbH, Германия</p>	<p>Производство пигментов, в том числе алюминиевых Barnsdorfer Hauptstr. 5 91154 Roth Germany Tel.: +49-9171-808-0. Fax: +49 9171-808-200 www.schlenk.de, e-mail: pigments@schlenk.de</p>
<p>GRIMM Metallpulver GmbH, Германия</p>	<p>Am Wasserturm 1 91154 Roth Germany Tel.: + 49 (0) 9171-97-49-0. Fax: + 49 (0) 9171-97-49-50 www.grimm-metallpulver.de</p>

Фирма	Контакты
HOESCH GRANULES GMBH, Германия	Hansastr. 10 41460 Neuss Nordrhein-Westfalen Tel.: +49-2131268-40, +49-2131268-45-39
KRU-BELL Industrie Consulting & Trade GmbH, Германия	Brandenburgische Str. 32 D-10707 Berlin Germany Tel.: 030-88565-10. Fax: 030-88565-165 www.kru-bell.de, e-mail: webmaster@kru-bell.de
The Aluminium Powder Company Limited (Alproco), Великобритания	Forge Lane Minworth Sutton Coldfield West Midlands B76 1AH Tel.: +44 (0)121-3514686. Fax: +44 (0)121-3517604 www.alproco.com, www.alproco.co.uk, e-mail: sales@alproco.co.uk
Wolstenholme International Limited, Великобритания	Производство металлических пигментов и чернил для полиграфических красок Springfield House Lower Eccleshill Road Darwen, Lancashire BB3 0RP Tel.: 44-1254-760-099. Fax: 44-1254-873-009
P.V.W. Metal Products Ltd, Великобритания	Bridge End Mill, Tong Lane, Whitworth, Rochdale, Lancashire. OL12 8BG Tel.: 01706-854354
Pometon S.p.A., Италия	I-30030 Maerne (VE) – Italia – Via Circonvallazione, 62 Tel.: +39-041-290-3611. Fax: +39-041-641-624 www.pometon.com
Henan Yuanyang Aluminium Industry Co., Ltd, КНР	Renmin Road(West),Changyuan County, Henan Province, China Tel.: (86-373) 8887598, 8889677, 8885091. Fax: (86-373)8889677 www.hnyuily.com, e-mail: hnyuily@vip.sina.com, yuanyang@hnyuily.com
Hunan Goldsky Aluminium Industry Hi-Tech Co.Ltd., КНР	Производство высокодисперсных сферических алюминиевых порошков

<p>Tangshan Weihao Magnesium Powder Co., Ltd, KНР</p>	<p>Производство распыленных порошков магния и его сплавов, алюминиево-магниевого сплава, порошка аморфного бора Room 401, Rongrong Commercial Building, Xueyuan Road 58 Tel.: 86-315-2510615. Fax: 86-315-2510617 www.cnmgbp.com</p>
<p>Bahrain Atomizer International, Бахрейн</p>	<p>POBox – 5328 Country: Bahrain Tel.: 973-17830880. Fax: 17830025</p>
<p>The Metal Powder Company Limited (МЕРСО), Индия</p>	<p>Производство алюминиевой порошковой продукции Thirumangalam - 625 706, Madurai Dt., Tamilnadu, India Tel.: +91-4549-281995, 280599, 329995, 329998. Fax: +91 -4549-280689 www.merco.co.in, e-mail: info@merco.co.in</p>
<p>Tankeshwari Metal Powder Products Pvt. Ltd., Индия</p>	<p>Производство алюминиевой порошковой продукции 1/1A, Nanda Mullick Lane, Kolkata West Bengal 700006 India Tel.: 91-33-25435540</p>
<p>SRI KALISWARI METAL POWDERS PVT LTD, Ин- дия</p>	<p>Реализация алюминиевых порошков 5A, Chairman A Shunmuganadar road, Sivakasi, Sivakasi, Tamil Nadu Tel.: 91-4562-234300. Fax: 91 -4562-234302 www.sri-kaliswari.in</p>
<p>SHUBHMETS, Индия</p>	<p>9, Savita Sadan, Subhash Lane, Malad (east), Mumbai-400097 Mumbai State : Maharashtra Pin Code : 400097 Tel.: +91-22-28835561. Fax: +91-22-28835561 www.shubhmets.in, e-mail: shubhmets@yahoo.com</p>
<p>SUNARK ALUMINIUM INDUSTRIES (P) LTD., Индия</p>	<p>588, Sivakasi- Virudhunagar Road, Thiruthangal - 626130, Tamil Nadu Tel.: 91-4562-654436. Fax: 91-4562-232636</p>
<p>Chang Sung Corporation, Корея</p>	<p>303 Kukje Bldg. 127-1 Nonhyeon-dong Gangnam-gu Seoul Korea www.changsung.com</p>

Фирма	Контакты
Minalco ltd, Япония	<a href="http://www.minalco.co.jp">http://www.minalco.co.jp</a>
Nippon Light Metal Co., Ltd Тоюо Aluminium К.К., Япо- ния	Производство алюминиевой фольги, листов, паст, порошков алюминия и его сплавов, нитрида алюминия 6-8, Kuwatamachi 3-chome, Chuo-ku, Osaka 541-0056 JAPAN Tel.: +81-6-6271-3151 <a href="http://www.toyal.co.jp">www.toyal.co.jp</a>
Arquimex, Аргентина	Calle 133 No2320 (B1650IXD) San Martin, Buenos Aires, Republica Argentina <a href="http://www.arquimex.com.ar">www.arquimex.com.ar</a>
AVL Metal Powders, Бельгия	Elleboogstraat 7 8500 Kortrijk Belgium – Europe <a href="http://www.avlmetalpowders.com">http://www.avlmetalpowders.com</a>
JMTECH CO LTD, Китай	Производство алюминиевых порошков, пудр, гранул, стружки 240-6, Soeam-Ri, Degotmyun, Gimpo-Si, Gimpo-Si, Gyeonggi-do Tel.: 82-31-9974437. Fax: 82-31-9846654 <a href="http://www.jmtechkorea.com">www.jmtechkorea.com</a>
Atlantic Equipment Engineers, A Division of Micron Metals, Inc.	Производство высокочистых металлов, порошков, композиционных материалов 13 Foster Street Bergenfield, NJ 07621



Пulверизационные установки имеют горизонтальное или вертикальное направление факела распыления. При вертикальном положении факел может быть направлен вверх или вниз. Соответствующим образом располагается камера охлаждения. Отечественные предприятия используют горизонтальное расположение факела. Иногда распыление производят с использованием ультразвука.

Производство алюминиевых пудр и паст основывается на размоле исходного порошка в шаровых мельницах в газовой атмосфере (производство пудры) или в жидкой среде углеводов (производство пасты). Для изготовления паст в качестве исходного сырья часто используют отходы алюминиевой фольги. Высококачественную пудру получают сушкой пасты.

Готовую продукцию упаковывают в металлические банки емкостью от 1 до 100 кг, в биг-бэги (до 1,0–1,5 т), в обратную тару (контейнеры, баки и т. п.), а также в цистерны, в том числе железнодорожные.

Номенклатура выпускаемой порошковой продукции из алюминия насчитывает многие сотни марок. Порошки алюминия различаются по форме частиц (сферическая, неправильная и овальная), по дисперсности (от единиц мкм до 1–2 мм), по чистоте исходного металла (от 99,995 до 85–90 %), по составу сплава алюминия (серия сплавов от 1000 до 7000, литейные, легированный алюминий и т. д.).

## *Глава 2*

### **ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ**

#### **2.1. Общие сведения**

Порошки, гранулы, пудры и пасты из алюминия и его сплавов широко применяются в различных областях техники благодаря новым (в сравнении с компактными материалами) свойствам, обусловленным развитой поверхностью дисперсных материалов. Перечислим наиболее крупные и важные отрасли-потребители.

***Пиротехника, производство взрывчатых веществ, ракетного топлива.***

***Горнорудная промышленность*** применяет алюминиевые порошки как высокоэнергетические добавки в составе многих промышленных

взрывчатых веществ (ВВ) — аммоналов, скальных аммонитов, детонитов, алюмотола, чем существенно повышает энергетические показатели их использования.

**Черная металлургия** применяет алюминиевые порошки и гранулы для раскисления и модификации чугунов и сталей: добавка их в количестве 0,1–1,5 мас. % к расплавленному железу полностью освобождает его от закиси и тем самым обеспечивает плотную отливку без раковин.

Алюминиевые порошки используют также для производства экзотермических шлакообразующих смесей, для нагревания избыточной части слитка при литье. Смесь состоит из оксидов, алюминиевых порошков и флюсовых добавок. Она помещается на дно изложницы или набивается вокруг литникового отверстия и прибыли. Сгорая, смесь смачивает стенки изложницы и долгое время поддерживает отливку металла в жидком состоянии, что позволяет при затвердевании металла не допускать образования глубокой усадочной раковины и доливку расплава.

При **производстве кальция, стронция, высококачественного хрома и ферросплавов** (сплавов Fe с Cr, Mo, Nb, W, Ti, V и др.) широко используется алюминотермическое восстановление соответствующих оксидов металлов. Например, реакция окисления алюминия оксидом железа (III) в составе стехиометрической смеси (мас. %)  $75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 25\text{Al}$  при горении обеспечивает температуру около 2500 °С.

В **производстве редких металлов** алюминиевые порошки и гранулы высокой чистоты используются в электрохимическом процессе восстановления как цементаторы редких металлов из растворов их солей.

**Химическая промышленность** успешно применяет для восстановительных целей алюминиевые порошки и гранулы. Они быстро реагируют в водных кислых или щелочных средах с выделением водорода, который в момент образования является одним из сильнейших восстановителей. Использование одного килограмма алюминиевых порошков позволяет получить 1240 литров водорода.

Алюминиевые порошки находят широкое применение в органической химии при получении различных химикатов и материалов.

Они применяются **при получении защитных алюминиевых покрытий на металлы**, в основном на стальные изделия. Наибольшее распространение получили металлизация распылением, плазменное и газопламенное напыление и порошковая металлургия (накаткой

порошков на поверхность стального листа с последующей термообработкой).

**Лакокрасочная и полиграфическая отрасли промышленности** являются одними из основных потребителей пигментных алюминиевых пудр и паст. В качестве красочного и защитного компонента в составе различных красок, лаков, эмалей алюминиевые пигменты обеспечивают изделиям красивый серебристый цвет, защищают их от воздействий влаги, тепла, света.

**Строительная промышленность** потребляет алюминиевую пудру в качестве газообразователя при производстве ячеистых бетонов и других теплоизоляционных материалов, широкое использование которых обусловлено их легкостью, высокой термо- и звукоизоляционной способностью при хорошей прочности и относительно низкой стоимости.

**Порошковая металлургия** алюминия и его сплавов перспективна как для получения изделий специального назначения, так и для массового серийного производства в различных отраслях промышленности.

Техническая и экономическая целесообразность широкого применения спеченных материалов обусловлена хорошей прессуемостью и спекаемостью алюминиевых порошков, экономичностью производства, высокой прочностью получаемых материалов (на уровне спеченных сплавов на основе железа средней прочности), их хорошей коррозионной стойкостью и рядом других полезных свойств. Из порошков быстроохлажденных и механолегированных алюминиевых сплавов можно получить материалы с поистине уникальными свойствами.

Некоторые **другие области** использования алюминиевых порошков, пудр, паст и гранул:

- производство высокоплотных огнеупорных материалов;
- получение пористых адсорбционных материалов для криогенной и других областей техники;
- получение пеноалюминия;
- производство сварочной порошковой проволоки;
- получение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ);
- изготовление автомобильных шин;
- изготовление пластмасс и металлонаполненных пластиков на основе различных смол;
- изготовление так называемых “холодных припоев” (шпатлевки) для заполнения дефектов поверхности металла.

## 2.2. Структура областей применения порошковой продукции

Структура областей применения порошковой продукции в промышленно развитых странах примерно одинакова. По данным [1.28], основное потребление алюминиевых порошков связано с их способностью к высвобождению энергии: 40 % применяют в термохимических целях (алюмотермия и др.), 12 % – в процессах высвобождения механической энергии (взрывные работы, ракетное топливо), 25 % – в прямых химических реакциях, остальные 23 % используют для декоративной отделки (например, для добавления в красители автомобилей).

Потребление порошков в период обострения международной обстановки сдвигалось в сторону производства взрывчатых веществ, в частности в США после окончания войны во Вьетнаме потребление алюминиевых порошков уменьшилось с 120 до 40 тыс. тонн.

Алюминиевые порошки в Японии, в отличие от США, потребляются в основном в гражданских отраслях – в лакокрасочной, полиграфической и металлургической отраслях промышленности, при этом черная металлургия использует более 50 % всего распыленного порошка.

Кризисные явления в России, изменение международной политической и экономической обстановки также отразились на структуре потребления и соответственно на структуре производства порошковой продукции из алюминия и его сплавов. Произошло резкое снижение потребления порошков и пудр из чистого алюминия в военных отраслях промышленности (производство взрывчатых веществ, пиротехники, топлив и т. п.), и одновременно, хотя и более медленно, увеличилось потребление порошков, пудр, паст и гранул в гражданских отраслях. В настоящее время повышается потребность в пожаро- и взрывобезопасных продуктах: в укрупненных (обеспыленных) порошках, литых и комкованных (из тонких порошков) гранулах, водных пастах, а также в высокодисперсных порошках для производства высококачественных алюминиевых паст, в том числе для солнечной энергетики (фотовольтаики).

Аналогичные процессы изменения структуры потребления алюминиевых порошков наблюдаются и за рубежом. Складывающаяся структура потребления представлена в табл. 2.1 и 2.2, более точную картину показать сложно, так как наиболее крупные фирмы-производители и потребители порошков имеют межнациональный характер.

Таблица 2.1

## Структура потребления алюминиевых порошков в России (% к виду порошка / % к области потребления)

Область потребления	Распыленные порошки	Пудры	Пасты*		Доля к общему потреблению / Итого
			органические	водные	
Алюмотермия, раскисление чугуна и стали	53,3/97,5	4,5/2,5	—	—	37,2/100
Строительство (газобетон)	7,0/24,0	41,4/44,5	2,5/0,4	87,5/31,1	20,0/100
Химия (восстановитель, катализатор, органический синтез)	12,0/80,4	6,8/15,0	—	6,2/4,6	9,8/100
Пигменты, краски, покрытия	7,0/30,9	33,2/45,7	95,0/21,7	3,7/1,7	15,6/100
Пиротехника, ВВ, ракетное топливо	13,9/83,3	8,8/16,6	—	—	11,3/100
Порошковая металлургия	2,1/87,0	0,8/10,8	—	0,5/2,2	1,6/100
Другое	4,7/72,9	4,5/21,9	2,5/2,0	2,0/3,2	4,5/100
Итого / Доля к общему потреблению	100/69,7	100/21,4	100/3,6	100/7,1	100/100

\* Прогноз на ближайшие годы.

**Структура потребления алюминиевых порошков в зарубежных странах  
(% к виду порошка / % к области потребления)**

Область потребления	Распыленные порошки	Пудры	Пасты	Доля к общему потреблению / Итого
Алюмотермия, раскисление чугуна и стали	36,6/98,2	5,0/1,8	—	28,3/100
Строительство (газобетон)	—	80,0/100		7,0/100
Химия (восстановитель, катализатор, органический синтез)	39,5/100	—	—	30/100
Пигменты, краски, покрытия	0,8/4,2	8,9/6,1	94,3/89,7	14,7/100
Пиротехника, ВВ, ракетное топливо	15,3/97,2	3,3/2,8	—	12,0/100
Порошковая металлургия	2,6/100	—	—	2,0/100
Другое	5,2/78,4	2,8/5,6	5,7/16,0	5,0/100
Итого / Доля к общему потреблению	100/76,0	100/10,0	100/14,0	100/100

В настоящее время наиболее емким сегментом потребления остаются металлургическая, лакокрасочная, химическая и строительная отрасли промышленности. Однако дальнейшее качественное развитие порошковой индустрии большинство аналитиков, исследователей и производителей связывают с развитием ПМ и нанесением защитных, декоративных и специальных покрытий.

### 2.3. Высокоэнергетические процессы

Первые сведения о применении алюминиевых порошков и пудр в высокоэнергетических процессах датируются 1895 годом. Вначале порошковый алюминий служил в качестве источника тепла в термитных процессах, но вскоре стал использоваться также для по-

лучения световых вспышек (пиротехника), взрывчатых веществ и ракетных топлив.

При сгорании в смеси с воздухом или окислителями некоторые порошкообразные металлы выделяют большое количество тепловой энергии (табл. 2.3). Характеристикой калорийности элементов служат величины  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ .

Т а б л и ц а 2.3

**Теплота образования оксидов**

Элемент		Оксид		Теплота образования, кДж			
Символ	Атомная масса	Формула	Молекулярная масса	на 1 моль оксида ( $Q$ )	на 1 г элемента ( $Q_1$ )	на 1 г оксида ( $Q_2$ )	на 1 г·атом оксида ( $Q_3$ )
Li	6,9	Li <sub>2</sub> O	30	599	43,6	20,1	199,7
Be	9,0	BeO	25	595	66,2	23,9	297,5
Mg	24,3	MgO	40	603	24,8	15,1	301,5
Al	27,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	1675	31,0	16,3	335,2
Si	28,1	SiO <sub>2</sub>	60	871	31,0	14,7	289,1
Ti	47,9	TiO <sub>2</sub>	80	938	19,7	11,7	314,2
Zr	91,2	ZrO <sub>2</sub>	123	1089	12,1	8,8	362,8

Количество теплоты  $Q_1$ , выделяющееся при сгорании 1 г элемента, служит мерой теплотворной способности горючего при его сгорании за счет кислорода воздуха. Количество теплоты  $Q_2$ , выделяющееся при образовании 1 г оксида, может служить мерой теплотворной способности состава, в котором то или иное горючее сгорает за счет кислорода окислителя. Количество теплоты  $Q_3$ , получаемое от деления  $Q$  на число атомов в молекуле оксида, позволяет судить о температуре горения элемента, так как в первом приближении температура горения пропорциональна количеству теплоты, которое приходится на 1 г·атом.

Наиболее высокая температура наблюдается при горении Zr, Al, Mg, Ca, Ti. При выборе к использованию порошков этих металлов для горения учитываются в комплексе такие их свойства и характеристики, как плотность, дефицитность, стоимость и экологическая чистота продуктов реакции. Этот комплекс оптимален у алюминия, что определяет его монопольное использование в данной области.

Возможность окисления металлов газообразным кислородом при наличии трудноиспаряющегося оксида определяется коэффициентом Пиллинга–Бедворса  $\alpha$ , характеризующим качество оксидной пленки (табл. 2.4):

$$\alpha = \frac{M_{\text{ок}} \rho_{\text{Ме}}}{A_{\text{Ме}} \rho_{\text{ок}} n},$$

где  $M$  – молекулярная масса;  $A$  – атомная масса;  $\rho$  – плотность;  $n$  – число атомов металла в формуле оксида; индексы “ок” и “Ме” – обозначают оксид и металл, соответственно.

Таблица 2.4

**Коэффициент Пиллинга–Бедворса  $\alpha$  для некоторых металлов**

Металл	Al	Mg	Ti	Si	Zr	Ca	Li
$\alpha$	1,45	0,81	1,73	2,04	1,45	0,64	0,58

При  $\alpha > 1$  оксидная пленка защищает металл от окисления, при  $\alpha < 1$  оксидный слой имеет рыхлую структуру и не обеспечивает надежной защиты металла. Для пиротехнических составов, предназначенных для длительного хранения, прочность оксидной пленки имеет большое значение.

Порошковый алюминий воспламеняется при температуре, близкой к температуре его плавления (660 °С). Поверхность горящих частиц алюминия находится в расплавленном состоянии, вокруг них образуется светящаяся зона диаметром в 1,5–3,5 раза больше диаметра исходных частиц [1.29].

Порошок алюминия и его смесь с порошком магния может гореть в воде, в смеси с твердыми и жидкими окислителями (оксиды, некоторые соли), в углеводородах и других средах.

В некоторых многокомпонентных осветительных и зажигающих составах (см. разд. 2.3.2) используется реакция



при которой на 1 г смеси выделяется 3,8 кДж.

При соединении алюминия с фтором выделяется больше энергии, чем при соединении с кислородом: 50,7 против 31,0 кДж на 1 г алюминия.

Дисперсный алюминий (и реже – его сплавы) используют в высокоэнергетических процессах в виде как пудры (с чешуйчатой формой



частиц), так и порошка (со сферической, овальной или осколочной формой). Крупность частиц – от единиц микрометров до 100–200 мкм и более. В некоторых случаях применяется смесь порошков и пудр.

Из сплавов алюминия для высокоэнергетических процессов чаще всего используется сплав с магнием, наиболее часто – 50:50 мас. %. Этот сплав воспламеняется в кислороде, водяном паре и углекислом газе. На первой стадии сгорает магний, затем алюминий. Зона свечения на первой стадии длительное время не меняется, но после выгорания магния она уменьшается, приближаясь к поверхности частицы, и далее ее яркость увеличивается. Время сгорания частиц сплава в воздухе пропорционально их диаметру в степени 1,6. Сплав применяется в фотоосветительных, осветительных, зажигательных, сигнальных, трассирующих и других пиротехнических составах. Также используются сплавы с 5–30 % магния [1.29].

К основным направлениям использования порошков алюминия и его сплавов в высокоэнергетических процессах относятся производства:

- высокоимпульсных твердых ракетных топлив (ТРТ);
- пиротехнических изделий;
- взрывчатых веществ (ВВ) различного типа.

### ***2.3.1. Ракетные топлива***

Фундаментальная характеристика ракетного двигателя – развиваемый им удельный импульс, который помимо прочих энергетических параметров характеризуется температурой сгорания топлива (должна быть максимально высокой) и молекулярной массой продуктов сгорания (должна быть минимально низкой).

Из всех доступных металлических горючих материалов алюминиевые порошки более всего отвечают требованиям к компонентам ракетных топлив. Алюминий наиболее дешевый и распространенный металл, порошки из него быстро возгораются, обеспечивают высокую энергию горения, являются плотным эффективным горючим, физически стабильны и чаще всего совместимы с прочими химическими составляющими топлива в широком диапазоне температур и давлений.

Обладая высокой теплотой реакции и образуя при сгорании термически стабильные продукты, алюминий повышает температуру сгорания и удельную тягу топлива. Однако образующийся оксид алюминия – высококипящее вещество и даже при температуре сгорания в значительной степени находится в конденсированном

виде, поэтому введение в топливо значительного количества металла нецелесообразно.

Топлива для ракетных снарядов подразделяют на твердые и жидкие; твердые ракетные топлива — на два основных типа: композиционные и на двойной основе.

Композиционные твердые топлива получают смешиванием порошка алюминия (или сплава на его основе) с окислителем (чаще всего — с перхлоратом аммония), связующим (обычно — полимером) и со специальными добавками. Типичный состав топлива (мас. %): 60–85 — перхлорат аммония, до 20 — порошок алюминия и 10–20 — связующее; после перемешивания компонентов топливо имеет консистенцию резины. В составах могут использовать гексаген, каучук СКД-Ктр и другие добавки.

Порошки алюминия добавляют и к жидким ракетным топливам для увеличения удельного импульса. Для этого они должны быть пассивны в среде жидкого топлива и образовывать гель, который возможно подавать в двигатель турбонасосами. Разработанная в США гелеобразная механически устойчивая топливная композиция представляет собой суспензию порошка в гидразине, содержит 17–30 мас. % металлического порошка (алюминий, бериллий, сплав Al–Be) крупностью менее 44 мкм со средним размером 5 мкм.

Поскольку порошковый алюминий горит на поверхности топлива, образующиеся частицы оксида алюминия принимают на себя энергию вибрации, демпфируя (подавляя) вибрационные колебания пускового двигателя ракеты. Это увеличивает стабильность горения смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) и расширяет диапазон надежности запуска двигателей.

Для большинства металлизированных ракетных топлив используют распыленные порошки сферической формы.

Алюминизированные СТРТ применяются, в частности, для двигателей межконтинентальной баллистической ракеты “Минитмен”, для всех двигателей обеих ступеней “Полярис А-1”, а также для экспериментальных двигателей “Титан-30” и двигателей фирм “Локхид”, “Тиокол”, “Аэроджет дженерал”. Для ракет типа “Минитмен” и “Трайидент” используется высокодисперсный сферический порошок, а для стартовых ракетных двигателей челночных кораблей типа “Шаттл” и ракетных систем типа “Титан” — высокодисперсный порошок несферической формы [1.30].

Сферические порошки для этих целей предпочтительнее, поскольку они повышают технологичность процессов смешивания и формовки элементов топлива с обеспечением их высокой плот-

ности (с применением или без специальных приемов уплотнения). Если требования к топливам менее строгие, могут быть использованы более дешевые несферические порошки.

Твердые топлива на двойной основе (алюминиевый порошок + окислитель) в настоящее время не применяются.

Стартовый двигатель космического корабля расходует в составе топлива за 2 минуты примерно 180 т алюминиевого порошка. Две ракеты-ускорителя на твердом топливе, выводя на орбиту космический аппарат “Шаттл”, выбрасывают в верхние слои атмосферы около 300 т оксида алюминия, что ухудшает экологию в верхних слоях атмосферы.

Крупнейшая в мире алюминиевая компания “Алкоа” (США) для использования в твердых ракетных топливах производит несколько марок алюминиевых порошков (табл. 2.5), которые по основной форме частиц могут быть разделены на два класса:

распыленный порошок геометрически правильной формы – основной класс;

обеспыленные порошки с чешуйчатой формой (пудры или высушенные пасты) используют редко.

Как процесс производства топлива, так и его свойства значительно зависят от марки порошка алюминия. Особое значение имеют распределение по крупности частиц, их форма и величина удельной поверхности. Эти основные факторы определяют воспламеняемость металлического горючего: при уменьшении размера частицы общая площадь окисляемой поверхности увеличивается, реакция ускоряется. Распределение частиц по крупности важно и для возможности увеличения насыпной плотности и плотности утряски собственно порошка и получаемого из него ракетного топлива (т. е. важно обеспечение максимальной его массы при минимуме объема топливных элементов). Состояние поверхности частиц влияет на их воспламенение и последующую агломерацию во время горения. Крупные частицы порошка не успевают полностью сгореть в ракетном двигателе и догорают за срезом сопла, что снижает степень использования алюминиевого горючего.

Ракетные двигатели на высокоэнергетических твердых смешанных топливах получили большое распространение благодаря их основным преимуществам: простоте конструкции, постоянной готовности к запуску, удобству и относительной безопасности эксплуатации, высокой надежности действия.

Твердые ракетные топлива (табл. 2.6) применяются в различных ракетных двигателях.

Характеристика алюминиевых порошков фирмы "Алкоа", используемых США в ракетных топливах

Марка (основная фракция, мкм)	Химический состав, мас. %		Гранулометрический состав, мас. %				Характерные значения интегральной кривой (по счетчику Коулте- ра), мкм, не более			Удельная поверх- ность (по методу БЭТ), м <sup>2</sup> /г						
	Постоянная часть	Переменная часть	ситовой; размер сита (мкм*)				d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>							
	Ti		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													
1. Тонкодисперсные порошки																
"4 μm"	Чистота исходного Al ≥ 99,5; примеси: Fe ≤ 0,15, Si ≤ 0,25, прочие: каждого ≤ 0,05, в сумме ≤ 0,15; влага < 0,3	0,6–0,8		+150 –400		+45 –75		–45		Не нормируется	0,8					
"5 μm"		0,6–0,8								2,8	5,5–6,0	14,5	0,5–0,7			
"6 μm"		0,005– 0,25		0,6–0,8						3,1		6,4	15	0,5–0,6		
"7 μm"				0,6–0,8						Не нормируется		3,5	7,5	16,5	0,5–0,6	
"9 μm"				0,5–0,7								3,8	9,4	20	0,4–0,5	
2. Дисперсные порошки																
12С	–		–		–		–		≤ 25		Не нормируется					
120	Чистота исходного Al ≥ 99,5; примеси: Fe ≤ 0,15, Si ≤ 0,25		≤ 0,25		10–25		15–30		15–25		28–34		Не нормируется			
101 (23–48)	Fe ≤ 0,15, Si ≤ 0,25		0,005– 0,25		0,4–0,6		4–7		10–15		78–82		15	32	85	0,1–0,3

123 (22–30)	прочие: каждого $\leq 0,05$ , в сумме $\leq 0,15$ ; влага $< 0,3$	0,005	0,4–0,8	–	–	–	3–5	> 94	22–30	25	52	0,2–0,3
----------------	--	-------	---------	---	---	---	-----	------	-------	----	----	---------

\* Для удобства пользования данные переведены в принятые в России величины: меш — в мкм.

П р и м е ч а н и е . Фирма “Алкоа” также выпускает порошки повышенной чистоты: тонкодисперсные, используя исходный алюминий чистотой не менее 99,93 %; содержание примесей в порошке: Si  $\leq 0,15$ , Fe  $\leq 0,15$ , Ti — 0,003; дисперсные, используя исходный алюминий чистотой не менее 99,95 %; содержание примесей в порошке: Si  $\leq 0,15$ , Fe  $\leq 0,15$ , Ti — 0,003, прочие — каждого  $\leq 0,01$  (для марок 101 и 123).

Характеристика некоторых типичных смесевых топлив [Л.29]

Топливо	Специальные требования	Состав топлива (% от массы топлива и окислителя)			Удельный импульс, кг·с/кг
		Органическое горючее	Окислитель	Металлическое горючее	
Для прямооточных воздушных реактивных двигателей (ПВРД)	Высокая теплоотворная способность, высокая полнота сгорания с воздухом	Эпоксидная смола, полибутадиен-акриловая кислота, 20–50 %	Неорганический (NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> ), содержание повышенное (30–50 %)	Al и его сплавы, Mg, V, содержание 40–60 %	500–800 (для числа Маха 1,5–3,2)
Для ракетно-прямоточных двигателей (РПД)	То же, значительный собственный импульс	Эпоксидная смола, полибутадиен-акриловая кислота, 10–15 %	Неорганический (NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> ), содержание повышенное (30–50 %)	Al и его сплавы, Mg, V, содержание 40–50 %	350–700
Для гидрореагирующих двигателей (ГРД)	Высокая удельная теплота и значительная скорость реакции с водой	–	Неорганические соли (перхлораты)	Al, Mg и их сплавы, 30 %	1200–1600 (для избытка воды в 1,3–5,7 раза)
Для комбинированного ракетного двигателя (КРД)	Высокий удельный импульс с жидким окислителем, самовоспламенение при контакте	Полихлорвинил, каучуки, амины	До 20 %	Al, Mg, Li или их гидриды, до 20 %	250–290 (при P = 7,0 МПа)
Смесевое твердое топливо для ракетного двигателя (РДТ)	Высокий удельный импульс	Каучуки, смолы, виниловые полимеры, полиуретаны, до 20 %	Перхлораты, нитраты, до 80 %	Al, 10–20 %	230–265 (при P = 7,0 МПа)

**Прямоточный воздушно-реактивный двигатель (ПВРД).** Развивает тягу в полете за счет изменения количества движения струи воздуха, протекающей сквозь двигатель. Воздух является рабочим телом и окислителем.

Удельный импульс у ПВРД значительно выше, чем у обычных пороховых или жидкостных двигателей, так как воздух участвует в создании тяги двигателя, но не содержится в ракете.

Твердое топливо для ПВРД отличается повышенным содержанием металлического горючего – до 60 %.

В некоторых случаях целесообразно применение **ракетно-прямоточного двигателя (РПД)**, представляющего собой сочетание в единой конструкции ракетного (РДТТ) и прямоточного (ПВРД) двигателей. Твердые топлива для таких двигателей наряду с высокой теплотворной способностью должны иметь достаточно высокую собственную удельную тягу. Топливо для РПД имеет повышенное (до 30–50 %) содержание окислителя, 10–15 % связующего и до 40–50 % металлического порошка.

**Гидрореактивные двигатели (ГРД)** применяют в торпедах. В качестве топлива используются композиции с порошками сплавов Al–Mg, в качестве окислителя и рабочего тела – забортная морская вода. Необходимая тяга обеспечивается истечением из сопла смеси паров воды и продуктов сгорания топлива.

Важнейшая характеристика гидрореагирующего топлива – количество теплоты, выделяющейся при сгорании топлива при взаимодействии с водой, и количество воды, необходимое для сгорания топлива.

Топливный заряд изготавливают запрессовкой смеси, состоящей из порошков сплава Al–Mg, окислителя (нитратов и перхлоратов щелочных металлов) и небольших добавок тонкодисперсных порошков соединений кобальта, меди или феррованадия, предназначенных для повышения скорости горения топлива.

Давление в камере сгорания составляет 2,0–3,0 МПа, а удельная тяга для топлива на алюминиевом порошке превышает 600 кг·с/кг.

**Комбинированные ракетные двигатели (КРД)** отличаются тем, что находящиеся в ракете топливо и окислитель конструктивно разделены. Наиболее эффективен двигатель, в котором используется жидкий окислитель в сочетании с твердым топливом. Его преимущества – более высокий удельный импульс, чем у РДТТ, возможность регулирования тяги и многократности запуска посредством отсечки и повторной подачи жидкого окислителя.

В таких двигателях удалось сочетать применение энергетически выгодных, но несовместимых химически при контакте друг с другом компонентов топлива, находящихся в различном агрегатном состоянии. В качестве окислителей применяют азотную кислоту, оксиды азота ( $N_2O_4$ ), фтористый перхлорил ( $FClO_4$ ), перекись водорода или трехфтористый хлор ( $ClF_3$ ).

Все существующие и перспективные топлива для КРД содержат значительное количество металлического горючего — мелкодисперсных порошков алюминия или магния или сплавов на их основе.

Для обеспечения самовоспламенения топлива с жидким окислителем в состав твердого топлива вводят амины, например паратолундин, парафенилендиамин и др.

**Ракетные двигатели на твердом топливе** (РДТТ) применяются как основные двигатели и в ускорителях (например, в системе “Шаттл”), и в ступенях межконтинентальных ракет (например, “Тополь-М” (Россия), “Минетмен” (США) и др.).

Важное преимущество твердых алюминийсодержащих топлив по сравнению с жидкостными — относительно невысокая токсичность алюминиевого порошка и продуктов его сгорания (органические топлива очень токсичны!). Безопасность в обслуживании оборонной техники, снижение экологической угрозы при производстве и транспортировке топлива способствуют переориентации ракетостроения с жидко- на твердотопливное.

Отечественные разработки топлив с использованием высокодисперсных алюминиевых порошков в качестве энергетического компонента, как и качество самих порошков, находятся на сопоставимом уровне с американскими. Однако их сравнение не входит в задачу обзора.

Особая область применения порошков алюминия — в составах порохового плазмообразующего *топлива для МГД* (магнетогидродинамических) генераторов электроэнергии.

Движущийся в магнитном поле МГД-генератора ионизированный поток высокотемпературных продуктов сгорания топлива (в случае присутствия в топливе порошкообразного алюминия — металл-оксидная эмульсия  $Al-Al_2O_3$  с наличием других соединений) создает направленную поперечно магнитному полю электродвижущую силу; энергия потока непосредственно преобразуется в электрическую.



Прогресс в импульсной МГД-энергетике достигнут за счет использования специальных типов топлива и окислителей, позволяющих получать сверхзвуковые потоки низкотемпературной плазмы с достаточно высокими значениями электрической проводимости. Особое ракетное топливо отличается от обычного присутствием специальных добавок на основе калия или цезия для снижения температуры термической ионизации (плазмообразования) и повышения электрогенерирующей способности.

В ФЦДТ “Союз” создан класс плазмообразующих порохов баллистического и смесового типов с высокими электрофизическими и эксплуатационными характеристиками, обеспечивающими на четыре порядка более высокий уровень электропроводности продуктов сгорания по сравнению с продуктами сгорания обычных ракетных топлив. Использование нового класса топлив позволило обеспечить высокие значения удельных энергетических характеристик МГД-генераторов, рекордные выходные мощности (до 500 МВт), компактность и автономность [I.31].

### *2.3.2. Пиротехника*

В отличие от ракетных топлив, где при использовании металлических порошков преследуется цель увеличения удельного импульса, и от взрывчатых веществ (см. разд. 2.3.3), где важным фактором является мощность взрыва, в пиротехнике стремятся к получению высоких температур и повышению интенсивности излучения (осветительные, фотоосветительные и трассирующие составы) или “жгуести” пламени (зажигательные составы).

После срабатывания зажигательных составов образуются нагретые до высокой температуры легкоплавкие оксиды, которые при растекании увеличивают радиус зажигательного действия и интенсивность контактной теплопередачи.

В качестве ингредиентов различных рецептур широко применяются порошковые алюминий, магний и их сплавы, к которым в пиротехнике предъявляются следующие требования:

максимальное возможное содержание активного металла ( $\geq 96\%$  для алюминия и  $\geq 98\%$  для магния);

минимальное содержание металлических примесей (железо и кремний — не более десятых, меди и свинца — не более сотых-тысячных долей процента). Это необходимо для безопасного хранения составов и исключения возможности их разложения в результате

образования гальванических пар, которые в увлажненной атмосфере приводят к окислению. Примесь кремния особенно опасна, если она находится в виде соединений (песка, стекла), повышающих чувствительность пиротехнических композиций по причине абразивности, обусловленной осколочностью формы их частиц, способной инициировать воспламенение смесей;

содержание влаги и жиров не должно превышать десятых долей процента, причем в отдельных случаях наличие жиров не допускается. Большое содержание жиров замедляет процесс горения и может способствовать увеличению искрения – выбрасыванию раскаленных шлаков из пламени.

Неполированный алюминиевый порошок применяется для изготовления осветительных снарядов и ракет. Сгорание алюминиевого порошка происходит очень быстро, сопровождаясь ярким белым свечением. Для обеспечения разноцветности свечения следует нормированно снижать количество алюминиевого порошка, чтобы он не влиял на цвет свечения.

Скорость сгорания регулируется крупностью используемых алюминиевых порошков, пудр и их смесей в рецептуре осветительных составов.

Теплота горения различных пиротехнических составов с алюминиевыми и магниевыми порошками представлена в табл. 2.7.

Алюминиевый порошок используется в следующих пиротехнических составах.

**Осветительные составы** должны давать максимальную силу света (до 5 млн. свечей) в течение заданного промежутка времени, который составляет от 110 секунд до 5–6 минут в зависимости от цели использования. Осветительными составами снаряжают ракеты, снаряды и авиабомбы.

Температура горения осветительных составов – 2000–2500 °С.

Световые показатели наиболее эффективных двойных смесей приведены в табл. 2.8.

На практике в двойные системы вводят регулирующие скорость горения добавки органических (шеллак, декстрин, олифа и др.) или неорганических (сера,  $\text{BaF}_2$  и др.) веществ, повышающих эксплуатационные характеристики составов (скорость горения, химическая стабильность и т. п.).

Алюминий используют в виде пудры и ее смеси с порошком.

**Фотоосветительные составы (фотосмеси)** применяют для получения кратковременных световых вспышек с силой света от не-

Таблица 2.7

**Теплота горения некоторых пиротехнических составов  
(без учета догорания за счет кислорода воздуха)**

Состав, мас. %	Теплота горения, кДж/г	Тип и назначение состава
Составы с алюминием		
KClO <sub>4</sub> – 66, Al – 34	10,27	Зажигательный
NaNO <sub>3</sub> – 60, Al – 40	8,38	Осветительный (без связующего)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 75, Al – 25	4,02	Термитный
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 63, Al – 27, S – 10	5,87	Осветительный
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> – 81, Al – 19	4,02	Дымовой маскирующий
Составы с магнием		
KClO <sub>3</sub> – 63, Mg – 37	9,59	Фотосмеси
KClO <sub>4</sub> – 60, Mg – 40	9,39	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 68, Mg – 32	6,75	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 75, Mg – 21, идитол – 4	5,15	Осветительный
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 69, Mg – 25, резинат Ca – 6	6,20	Трассирующий
Mg – 90, Al – 10 (“электрон”)	25,56	Горит за счет кислорода воздуха

Таблица 2.8

**Световые характеристики двойных смесей**

Состав (окислитель – 60 %, металл – 40 %)	Плотность смеси, г/см <sup>3</sup>	Скорость горения, мм/с	Удельная светосумма, тыс. св.·с/г
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Al	2,70	4,9	15,6
NaNO <sub>3</sub> + Al	2,17	2,6	15,3
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Mg	1,94	8,0	13,0
NaNO <sub>3</sub> + Mg	1,71	11,0	15,2
KNO <sub>3</sub> + Mg	1,69	8,7	10,6

скольких миллионов до нескольких миллиардов свечей и продолжительностью до десятых долей секунды. Они отвечают следующим специальным требованиям: минимальная продолжительность вспышки, максимальная сила света, наибольшее соответствие спектрального состава излучения вспышки спектральной чувствительности фотопленки. В отличие от других пиротехнических составов фотосоставы используются в порошкообразном состоянии.

Фотосмеси с порошками алюминия и сплава Al–Mg горят быстрее, чем с порошками магния. Скорость горения смесей составляет от сотен до нескольких тысяч метров в секунду.

Некоторые типичные составы фотосмесей приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

#### Типичные составы фотосмесей

Состав, мас. %	Примечание
Mg – 34, Al – 26, KClO <sub>4</sub> – 40	Смеси для фото-вспышки
Сплав Al–Mg (50:50) – 60, KClO <sub>4</sub> – 40	
Сплав Al–Mg (50:50) – 45,5, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 54,5	
Al – 40, KClO <sub>4</sub> – 30, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 30	Смесь для светового маркера
Al – 30, алюминиевая пудра – 10, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 60	

Крупность алюминиевых порошков, используемых для фотосмесей, составляет от единиц до 30 мкм. Например, для смеси KClO<sub>4</sub> + Al вспышки максимальной силы света достигаются при использовании порошка с размером частиц  $22 \pm 8$  мкм.

Для получения хороших аэрофотоснимков с высоты до 6 км применяют фотоавиабомбы металлопылевого типа, которые снаряжаются порошками алюминия или сплава Al–Mg. По оси заряда металлического порошка такой бомбы размещается воспламенятельно-разрывной заряд (ВРЗ). При взрыве бомбы продукты сгорания ВРЗ распыляют порошок металла в воздухе и воспламеняют его. Сгорая за счет кислорода воздуха, порошок образует пламя больших размеров с ярким кратковременным свечением. Стандартная бомба такого типа имеет массу 50 кг, снаряжена 34 кг порошка сплава Al–Mg (35:65) с размером частиц  $20 \pm 5$  мкм и осевым ВРЗ весом 0,9 кг из смеси тротила с алюминием (70:30). Бомба дает вспышку в 20 млн. свечей со временем достижения максимума 40 мс.

**Пиротехнические инфракрасные излучатели** широко применяются в качестве ложных целей и оптических ловушек для отвлечения ракет, имеющих инфракрасные головки самонаведения. ИК-излучатель, моделирующий абсолютно черное тело, содержит малогазовый пиротехнический состав термитного типа ( $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaCrO}_4 + \text{B} +$  связующее). Выходной поток излучения, отнесенный к единице телесного угла, составляет до 1000 Вт на 1 стерадиан (Вт/ср) для длины волн 1,8–2,7 мкм.

В пиротехнический состав излучателя, защищающего самолеты и вертолеты от переносных зенитных ракет, входит порошок сплава  $\text{Al-Mg}$  (50:50) крупностью менее 50 мкм.

**Трассирующие составы** предназначены для визуального контроля за полетом пуль, снарядов, ракет и управляемых бомб. Имеют скорость горения 3–5 мм/с и удельную светосумму до 6500 св. с/г.

Применение алюминиевого порошка для этих целей затруднено из-за его плохой воспламеняемости, поэтому в основном используются порошки магния и реже – порошки сплава  $\text{Al-Mg}$ .

Известен состав красного цвета, содержащий (мас. %):  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  – 56, сплав  $\text{Al-Mg}$  – 37 и ПВХ – 7. Порошки сплава  $\text{Al-Mg}$  в небольшом количестве (до 2 %) добавляют в составы с порошком магния.

**Зажигательные составы** должны иметь высокую температуру горения (не менее 2000 °С, предпочтительно 2500–3000 °С), зажигательную способность, затрудненное тушение. В основе большинства составов используется порошок сплава  $\text{Al-Mg}$  (50:50), как наиболее эффективный по сравнению с другими металлами и сплавами.

В качестве окислителя лучшим по эффективности считается  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . В ряде случаев к нему добавляют  $\text{KClO}_4$ . В состав также вводят связующее (резинат кальция, асфальтит), графит и стеараты металлов.

Основа термитно-зажигательных составов – железоалюминиевый термит в количестве до 80 %, состоящий из алюминиевого порошка и железной окалины (тепловой эффект реакции 3478 кДж/кг). В такие составы часто добавляют  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , порошок магния, связующее.

### **2.3.3. Взрывчатые вещества**

#### **2.3.3.1. Взрывчатые вещества военного назначения**

Дисперсный алюминий добавляют в состав взрывчатых веществ (ВВ) всех классов мощности: повышенной (гексаген, его сплавы с тротилом, ТЭН, октоген, тетрил), нормальной (тротил, его сплавы,

динамиты, пироксилин, пластические и эластичные ВВ) и пониженной (в смеси  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Его добавки в ВВ значительно повышают энергию, образующуюся при их срабатывании. Хотя по этому показателю алюминий уступает цирконию, бору, магнезию, порошки именно алюминия и его сплавов с магнием применяются для военной техники, поскольку относительно невысока их стоимость и они недефицитны.

Содержание алюминия в составе ВВ обычно не превышает 20 %, добавка его в большем количестве приводит к сильному уменьшению газообразования при взрыве и ухудшает кислородный баланс.

В военной технике алюминий вводится в состав рецептов для снаряжения фугасных боеприпасов (авиабомб, снарядов, мин, торпед и т. д.). Еще во время второй мировой войны в США и Англии была признана эффективность добавления алюминиевого порошка в литые ВВ на основе тринитротолуола: мощность взрыва увеличивалась в 1,5–2 раза. Такими ВВ (“торпекс”, “тринатол”, “минол” и др.) снаряжались глубинные и авиационные бомбы весом более 2 тонн.

Алюминиевый порошок входит и в состав термостойких смесевых ВВ. Например, состав с применяемым в качестве горючего алюминиевым порошком и 10–30%-ной добавкой гексагена или октогена, в который входят окислитель  $\text{KClO}_4$  и связующее, имеет термостойкость до 300–350 °С.

Из современных ВВ следует выделить объемно-детонирующие составы (ОДС) – смеси дисперсного алюминия (порошок, пудра или их смесь) и горючей жидкости (оксид пропилена или этилена, пропилнитрат). При их использовании создается топливно-воздушное облако, которое затем подрывается, отчего происходит объемный взрыв. Первоначальный взрыватель (массой от 1 до 2 % от массы горючего вещества) после подрыва разрушает корпус и распыляет горючее до образования облака. Основной взрыв происходит после срабатывания вторичных детонаторов с задержкой от 150 мс и больше. Распределенное в облаке ультрадисперсное горючее имеет огромную площадь контакта с воздухом, отчего процесс горения охватывает сразу очень большой объем в очень короткое (доли секунды) время. Температура в центре облака достигает 15 000–17 000 °С.

От обычных ВВ аэрозоль ОДС отличает более низкая скорость детонации – 7000–9000 и 1500–3000 м/с, соответственно. Это приводит к тому, что ударная волна (с давлением около 3 МПа) медленнее затухает и дольше сохраняется, т. е. воздействует на большую площадь.

В момент взрыва облака весь кислород внутри него выгорает, отчего после детонации, сопровождаемой скачком давления, следует резкое снижение давления ниже атмосферного примерно на 160 мм рт. ст. Такой перепад приводит к смерти любого живого существа в зоне взрыва. Из-за этого эффекта бомбы с ОДС называют вакуумными или термобарическими, они применяются для разминирования минных полей, поражения живой силы в укреплениях, оборонительных сооружениях, пещерах и т. д.

Боеприпасы объемного взрыва по силе ударной волны в 5–8 раз превосходят обычные ВВ. Однако ударная волна и барическое воздействие – единственные поражающие факторы этих зарядов. Осколочным и кумулятивным действием они не обладают.

Следует отметить, что использование такого оружия запрещено международными конвенциями.

Применение алюминиевого порошка для авиационной навигации, на первый взгляд, необычно. Компания Pan American World Airways производит бомбы, наполненные алюминиевой пудрой. Сброшенная с самолета на поверхность океана такая бомба разрывается, пудра покрывает воду, образуя блестящее пятно, служащее ориентиром для самолетов.

### *2.3.3.2. Взрывчатые вещества для гражданских отраслей промышленности*

Использование порошков и пудр алюминия в составах ВВ позволяет повысить теплоту взрывчатого превращения ВВ, применяемых в горнодобывающей промышленности (аммоналов, скальных аммонитов, детонитов, алюмотола), и эффективность взрывных работ, в том числе в горных породах высокой прочности или в затрудненных рудничных условиях. Для этих целей наиболее широко используются порошки марок ПА, пиротехнические пудры марок ПП и в ряде случаев пигментные пудры марок ПАП, порошки из вторичного алюминия типа АПВ, ПА-ВВ и др. Их применение позволяет снизить стоимость взрывных работ.

Присутствие порошкового алюминия в аммиачно-селитренных ВВ необходимо также для связывания избыточного кислорода и придания им большей фугасности, чем у обычных безалюминиевых составов. Так, например, замена тротила в аммоните № 6 на алюминий в стехиометрическом соотношении увеличивает фугасность с 400 до 520 см<sup>3</sup>, что без использования алюминия достигается

применением лишь немногих мощных ВВ — таких как ТЭН, нитроглицерин, гексоген.

Дисперсный алюминий увеличивает энергию взрыва: например, при замене тротила алюминием расчетная теплота взрыва увеличилась на 56 % — с 4307 до 6704 кДж/кг. Количество высвобождаемой энергии зависит также от дисперсности и формы частиц алюминия: смесь тротила с 15 % алюминиевого распыленного порошка крупностью —300 мкм при испытаниях обеспечила теплоту взрыва 3770 кДж/кг, а аналогичная смесь с пластинчатой пудрой крупностью —200 мкм — уже 5196 кДж/кг.

Появление водонаполненных взрывчатых веществ (ВВВ), заменивших нитроглицериновые и традиционные штатные (гранулол, алюмотол и др.), считается технической революцией в горной промышленности.

Порошкообразный алюминий выполняет в составе ВВВ функции горючего сенсibilизатора, что позволяет полностью или в большей степени избавиться от применения дорогого дефицитного и опасного в обращении тротила, присутствие которого в составе ВВВ с отрицательным кислородным балансом приводит к тому, что реакция взрывчатого превращения протекает в энергетически невыгодном режиме с образованием СО (теплота образования 113 кДж/моль) или СО<sub>2</sub> (408,2 кДж/моль).

В силу стадийности детонации углерод из тротила, окисляясь до низкоэнергетических (в сравнении с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) СО и СО<sub>2</sub>, успевает отобрать у окислителя значительную часть кислорода еще до вступления алюминия в реакцию. Лишь высокая химическая активность алюминия и присутствие в ВВВ воды как кислородсодержащего компонента несколько восполняют потери энергии при взрыве. Алюминий при его содержании в ВВВ более 20 % способен отнимать кислород у СО<sub>2</sub> и даже у СО не в полном объеме. Сокращение индукционной задержки воспламенения происходит только до содержания алюминия во взрывчатом составе до 20–22 %, а затем период индукции (прогрев частиц до воспламенения при детонации) вновь возрастает, что снижает энергетическую эффективность ВВВ.

Преимущества ВВВ (в иностранной литературе встречаются под названием “сларри”) — высокая плотность (1,4–1,55 г/см<sup>3</sup>) и текучесть, что позволяет увеличить заполняемость скважин в 2 раза по сравнению с традиционными ВВ. Они обладают высокими мощностью, скоростью детонации и детонационным давлением. Вода значительно снижает чувствительность ВВ к механическим воздействиям, уменьшая опасность при производстве и применении этих ВВ.



Алюминизированные ВВВ представляют собой суспензии, жидкой фазой в которых является пересыщенный водный раствор нитратов, загущенный добавкой гелеобразователя. В качестве твердой фазы помимо порошка алюминия используются бризантные ВВ, другие горючие вещества. Типичный состав алюминизированных ВВВ (мас. %):  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и другие нитраты — 35–70, бризантные ВВ — 10–40, дисперсный алюминий — до 20, вода — 5–20, гелеобразующий агент — 0,3–5,0, добавки — до 2,0.

Перед замешиванием пудр в сларри удаляют связующее (тефлон или другое, которым иногда обрабатывают пудры при производстве для предотвращения их пыления и для снижения взрывоопасности), чем возвращают пудре исходную химическую активность и облегчают ее диспергирование в жидкости. Проводимая таким образом обработка не должна нарушать целостность покрытия стеариновой пленки на частицах и обеспечивает сохранность хороших сенсбилизационных свойств.

При приготовлении сларри важна стабильность порошкового алюминия в водных средах. Хотя чаще всего сларри готовят на месте использования, особенности взрывных работ часто требуют задержки начала реакции в течение некоторого времени.

Наилучшие показатели дает использование алюминия в виде пудр, однако из экономических соображений они вытесняются более дешевыми отсевами, порошками из вторичного алюминия и порошкообразными отходами алюминиевой промышленности.

Детальные исследования по замене пиротехнических пудр на низкосортные виды алюминиевых порошков при изготовлении ВВВ проведены Ленинградским горным институтом им. Г.В. Плеханова совместно с ВАМИ и рядом горнодобывающих предприятий. Задачей являлось обеспечение сочетания невысокой цены на алюминийсодержащее горючее и его высокой химической стабильности в составе ВВВ на основе горячего раствора аммиачной селитры. Разработано несколько эффективных составов, предназначенных для приготовления ВВВ из отдельных компонентов на месте работ. Установлена эффективность замены первичных порошков на порошок АПВ фракций 0–315 или 0–140 мкм, на порошки силико-алюминия (Al + 13–50 % Si) или на механические смеси порошков алюминия и кремния, на порошковые отходы производства кремния или вторичного сплава, состав которого (мас. %): Al — 10–20, Si — 40–50, Fe — 20–35, Ti — до 5, Cr — до 3, образующегося в процессе электротермического получения алюминия из низкосортных

бокситов с последующим извлечением алюминия из первичного сплава.

Составы горячих льющихся ВВВ, в которых использованы эти порошки, высокостабильны, обладают высокими дробящими свойствами в сочетании с обеспечением высокого уровня безопасности работы взрывперсонала при механизированном приготовлении и зарядении, высокоэкономичны.

## 2.4. Metallurgy

В металлургии потребляется более 1/3 мирового объема производства алюминиевых порошков.

Наиболее широкое применение в черной металлургии находят алюминиевые порошки ПА, пудры марок ПП, алюминиевые гранулы, порошки алюминиевых сплавов, в первую очередь с магнием, в качестве:

раскислителей, модификаторов и легирующих добавок,

восстановителя в алюмотермическом и других экзотермических

процессах,

лигатур в литейном производстве,

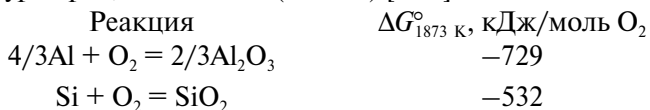
основного компонента экзотермических флюсообразующих смесей при литье стали,

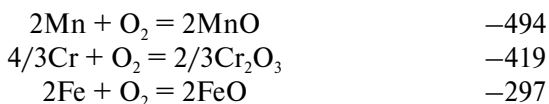
компонентов для изготовления огнеупоров и материала литейных форм.

### 2.4.1. *Раскисление и модифицирование чугуна и стали*

Раскислением называется процесс удаления из расплавленной стали и других сплавов на основе железа растворенного в них кислорода, который является вредной примесью, ухудшающей механические свойства металла. Раскисление осуществляется добавлением в сталь элементов, имеющих большее сродство к кислороду, чем железо, и хорошо растворяющихся в жидком металле.

Алюминий – один из наиболее сильных раскислителей стали по сравнению с другими металлами, о чем можно судить по значениям изобарно-изотермического потенциала образования оксидов при температуре процесса 1600 °С (1873 К) [1.32]:





В соответствии с термодинамическими расчетами при концентрации алюминия в расплаве стали 0,01 % равновесное содержание кислорода в ней должно быть близким к 0,0004 %. На практике такое глубокое раскисление не достигается из-за взаимодействия стали с окислительной атмосферой и футеровкой.

Раскислительная способность элемента существенно увеличивается, если образуемый оксид выделяется в виде его соединения или раствора. Например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может образовывать соединение с  $\text{MnO}$  и  $\text{FeO}$ . Это происходит, если используют комплексные раскислители, содержащие два и более элемента с высоким сродством к кислороду.

В качестве раскислителя часто применяют смесь алюминиевых гранул с ферромарганцем и ферросилицием. На ряде заводов при плавке стали в основных печах раскисление проводят порошковой смесью извести, кокса, ферросилиция, ферромарганца и алюминия. При плавке в кислых печах после расплавления и удаления плавильного шлака сначала наводят шлак из боя стекла, а для окончательного раскисления перед выпуском металла в ковш вводят ферросилиций, ферромарганец и алюминий.

На практике при раскислении стали вводят около 0,3 кг/т (0,03 %) алюминия в виде гранул или крупного порошка. При этом его усвоение, т. е. полнота использования порошка алюминия в процессе раскисления стали, составляет 80–95 %, при использовании чушкового алюминия – менее 20 %. Это объясняется тем, что порошковый раскислитель подается под зеркало расплава в токе инертного газа-носителя, а также его значительно более развитой поверхностью.

В качестве примера можно привести применяемый на Волгоградском металлургическом заводе “Красный Октябрь” способ, по которому в расплавленный металл погружают стальную трубу с заваренным концом. После того как этот конец расплавляется, начинают вдвигать в расплав порошкообразный материал, используя инъекцию потока газа-носителя.

При раскислении стали под слоем шлака в закрытой вакуумной печи требуются крупные алюминиевые гранулы (мелкие слитки) массой 5–10 г. Раскисление может проводиться также в ковшах и даже в изложницах (кипящая сталь). В этих случаях порошок или мелкие гранулы помещают на дно изложниц под струю расплава.

Петербургский завод прецизионных сплавов (ранее – Сталепрокатный завод) использует порошок марки ПА-1 для диффузионного раскисления прецизионных сплавов при их выплавке в индукционных печах.

Остаточный алюминий (примерно 0,015 %) выполняет роль модификатора и способствует получению мелкокристаллической структуры стали, что приводит к повышению ее качества.

**Комплексные раскислители-модификаторы.** Тенденции изменений рынка потребителей порошков свидетельствуют о целесообразности освоения мало- и среднетоннажного производства гранулированных лигатур. За счет быстрого охлаждения при гранулировании сплавов на основе алюминия (системы Al–Mg–Si–Ca–PЗМ) образуется большое количество зародышей интерметаллидов, что важно для модифицирования. Количество зародышей можно регулировать предварительной термообработкой гранул, приводящей к распаду твердых растворов.

#### **2.4.2. Литье слитков**

Одни из главных трудностей при производстве легированных и высоколегированных сталей – большой объем усадочной раковины и пор, а также неудовлетворительная поверхность слитков. Механическое устранение поверхностных дефектов снижает качество проката, приводит к большим затратам труда, к значительным потерям металла в виде отходов.

Появление дефектов происходит от взаимодействия открытого зеркала расплавленного металла с воздухом, а также из-за скопления на поверхности мениска продуктов реакции легирующих компонентов с кислородом и азотом.

На многих металлургических заводах для улучшения качества поверхности слитков разливку стали производят под слоем синтетического шлака, образующегося при сгорании в изложницах экзотермических (люнкеритных) смесей, содержащих порошковый алюминий. Применение жидкого шлака при разливке стали способствует снижению усадочных напряжений в корке слитка, уменьшению объема усадки как за счет уменьшения теплоотвода от поверхности слитка, так и за счет смазки и устранения торможения усадки стали вследствие образования между изложницей и слитком прослойки шлака. Одновременно снижается интенсивность образования пленки и происходит повышение качества поверхности слитка.

Составы наиболее широко используемых отечественных экзотермических смесей, содержащих порошкообразные алюминий или его сплав с магнием, приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Состав типичных экзотермических смесей (мас. %)**

№ п/п	Горючие компоненты			Окислители		Шлакообразующие компоненты		
	Al	ПАМ	Силикокальций	NaNO <sub>3</sub>	Марганцевая руда	Флюоритовый концентрат	Силикатная глыба	Доменный шлак
1	11	6	—	10	20	22	20	11
2*	8	5	—	16	—	10	23	22
3**	7	—	—	7	15	25	15	13
4	5	—	20	—	17	20	23	—
5	17	—	—	—	20	20	23	20
6	8,9	—	16,7	11,1	16,7	24,4	—	22,2
7	12	—	—	—	20	15	10	43
8	10,9	—	5,3	—	35	40,5	8,0	—

\* В состав входит 16 % флюса АНФ-6 (как шлакообразующий компонент).

\*\* В состав входит 18 % древесных опилок (как горючий компонент).

В подавляющем большинстве составов основным горючим компонентом является порошок алюминия. В некоторых смесях совместно с алюминием или вместо него используют силикокальций, а для интенсификации процессов горения и ускорения шлакообразования вводится сплав Al—Mg (порошок ПАМ-3 или ПАМ-4). Иногда в качестве горючих компонентов добавляют ферросилиций, ферросиликокальций или ферросиликоалюминий.

#### **2.4.3. Алюмотермическое восстановление и производство ферросплавов**

Алюмотермические процессы (табл. 2.11) с использованием алюминиевого порошка связаны прежде всего с получением таких чистых металлов, как хром, марганец, ванадий, цирконий, ниобий, бор, а также ферросплавов.

Считается, что количество теплоты менее 2500 кДж/кг (600 ккал/кг) недостаточно для осуществления внепечных алюмотермических процессов, от 2500 до 4600 (1100 ккал/кг) – достаточно, более 4600 кДж/кг – избыточно.

Возможность восстановления оксидов порошками алюминия была впервые обоснована в 1856 г. С. Девиллем. Применение этого способа для восстановления оксида хрома продемонстрировано в 1859 г. одновременно Ф. Велером и Н. Н. Бекетовым. Однако промышленное освоение процесса задерживалось до появления сравнительно дешевого алюминия.

Таблица 2.11

**Значения теплового эффекта некоторых алюмотермических реакций, отнесенных к 1 кг получаемого продукта**

Металл	Реакция	Теплота реакции, кДж/кг
Кальций	$3\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$	–
Тантал	$3\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Ta} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	1330
Титан	$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1530
Хром	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	2110
Вольфрам	$3\text{WO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{W} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2180
Ниобий	$3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	2260
Марганец	$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	2490
Железо	$3\text{FeO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	2810
Вольфрам	$\text{WO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{W} + \text{Al}_2\text{O}_3$	2890
Молибден	$3\text{MoO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Mo} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	3050
Ванадий	$3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	3370
Железо	$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	3560
Молибден	$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$	4520
Марганец	$3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Mn} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	4750
Хром	$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	6700

В производственных условиях важно, чтобы алюмотермическое восстановление, самопроизвольно распространяющееся на всю шихту, состоящую из смеси порошков алюминия и оксида металла, давало достаточное количество теплоты для расплавления продуктов реакции, а также для разделения металла и шлака. Всплывающий шлак предохраняет металл от взаимодействия с атмосферой.

Успешность протекания алюмотермической реакции зависит от размера частиц оксида металла и алюминия, а также от состава их смеси: чем тоньше порошок, тем интенсивнее идут реакции. Однако применение грубых порошков алюминия позволяет избежать пылевого уноса и сильного окисления алюминия при подготовке шихты и нагревании на воздухе, но может привести к тому, что в ходе реакции алюминий частично растворится в восстановленном металле и осядет на дно тигля, не успев восстановить находящийся в тигле оксид. Накопившийся в расплаве алюминий способен вступить в дальнейшем во взаимодействие с оставшимся в шлаке невосстановленным оксидом, что приведет к неконтролируемому повышению температуры и “вскипанию” загрузки.

Важную роль в процессе играет кислородный баланс. Например, *при производстве хрома* взаимодействие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с Al происходит почти мгновенно, поэтому для более полного протекания реакции в шихту вводят значительное количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Существуют два способа регулирования кислородного баланса: восстановительным или окислительным обжигом оксида или руды;

повышением содержания кислорода добавками богатых кислородом соединений (перекисей, бихроматов, нитратов, хроматов) или уменьшением его добавками соответствующего металла в дисперсном состоянии.

Получение металлов алюмотермией осуществляют в основном двумя способами. По первому всю шихтовую смесь засыпают в тигель и зажигают. Реакция постепенно распространяется по всей шихте, температура при этом повышается до 1900–2400 °С. Этим способом за 50–90 с можно переработать до одной тонны шихты. Существенный недостаток способа в том, что из-за объемной усадки шихты по мере ее проплавления тигель бывает заполнен к концу процесса только на одну треть.

При плавке по второму способу, более распространенному на практике, процесс начинают с запала небольшого количества шихты на дне тигля. По мере протекания реакции шихту догружают с регулируемым темпом.

В обоих случаях металл обычно затвердевает и остывает под слоем шлака. Слиток массой до одной тонны остывает в течение примерно 24 ч. Далее его выбивают из тигля, дробят и вручную отделяют металл от шлака.

В качестве запала в алюмотермии чаще всего используют магниевую стружку и смеси порошков алюминия с перекисью бария или натрия.

Чистота полученного металла зависит от чистоты оксида и алюминиевого порошка. Содержащиеся в алюминии железо и кремний переходят в получаемый металл, поэтому в ряде случаев требуются чистые алюминиевые порошки (например, из ПАВЧ, см. табл. 1.1). Содержание алюминия в алюмотермическом хrome находится обычно в пределах 0,1–0,6 %.

Алюмотермический процесс используется и *при производстве кальция*. Термическое восстановление кальция осуществляют в вакуумных ретортах. По одной из технологий тонкоизмельченную известь (содержащую не более 3 % примесей и не более 1 % оксида магния) брикетируют с избытком 5–20 % алюминиевого порошка. Брикететы помещают в герметизированную реторту и нагревают до 1150–1200 °С при остаточном давлении не более 10 мм рт. ст., при этом пары восстановленного кальция конденсируются на стенках реторты в зоне с температурой 680–740 °С.

**Ферросплавы** – это группа сплавов на основе железа и, по крайней мере, одного металла (Mo, W, Nb, Cr, Ti). Они широко используются в сталеплавильном производстве, для легирования стали, а также в качестве компонента для раскисления (восстановления) расплавленной стали, улучшения физических, механических и антикоррозионных свойств стали, ее обрабатываемости и т. д. Ферросплавы легко растворяются в расплавленной стали и поэтому предпочтительно их применяют вместо чистых легирующих металлов.

С использованием порошка путем алюмотермического восстановления оксидов металлов производятся сотни тысяч тонн высококачественных ферросплавов в год. Для этих целей используется алюминиевый порошок в основном с размером частиц 100–1450 мкм. Продукты алюмотермического восстановления, как правило, выгодно отличаются химической чистотой от аналогичных восстановленных в электрической печи.

При производстве ферросплавов шихта, кроме оксидов железа и алюминиевого порошка или мелких гранул, может включать в себя стальной лом, металлонесущие компоненты (стружка, оксиды, отходы), Ti, Cr, V, W и т. п. Продуктами реакции являются готовый ферросплав и шлак – сплав  $Al_2O_3$  с оксидами металлов.

В промышленности ферросплавы производят в футерованных емкостях без дополнительного нагревания (если приход теплоты



достаточен для этого (внепечной процесс)) или в дуговых электропечах, если процессы имеют недостаточное выделение теплоты. Малые объемы высококачественного продукта получают в водоохлаждаемых медных тиглях.

Методом алюмотермии можно получать сплавы без железа, такие как Al–Mo, Al–V, Al–Nb, и сплавы без алюминия, такие как Ni–Mo, Cr–B, Mg–B и другие.

Алюмотермические реакции используют для переплавки дорогостоящего и тугоплавкого лома. Одним из институтов РАН разработана технология переплавки бракованных изделий, изготавливаемых из жаростойких, прочных и дорогих сплавов. Бракованную деталь помещают в графитовую изложницу, засыпают смесью алюминиевого порошка и взятых в расчетной пропорции оксидов металлов, составляющих этот сплав. Затем изложницу нагревают в специальном реакторе в атмосфере аргона до возгорания смеси, температура процесса достигает 2400 °С, в результате образуется слиток заданного состава.

Ограниченно распространенное, но важное применение алюминиевых порошков в металлургии – *порошковая резка* (пробойка ленток плавильных печей) “*кислородным копьем*” (иногда называемым “огненным ножом”). Смесь, состоящая из 15 % тонкодисперсного (–75 мкм) алюминиевого порошка и 85 % оксида железа, поджигается в струе кислорода на выходе из стальной трубы. Температура горения достигает 4000 °С, что на 300 °С выше температуры пламени кислородно-ацетиленовой горелки. Такой горелкой за две минуты можно сделать трехдюймовый (75 мм) разрез на бетоне. Известно, что этим способом удавалось разрезать бетонные блоки толщиной более трех метров.

Другие примеры использования алюминиевых порошков в экзотермических реакциях приведены в разд. 2.14.

Алюминиевые порошки широко используют в *экзотермической сварке* кабелей, прутков, рельсов и других деталей из стали и ее сплавов, из меди и ее сплавов, из алюминия и других металлов.

Из смеси порошков алюминия и оксида железа с добавлением вспомогательных веществ производят термитные сварочные стержни для широкого использования.

Экзотермическое топливо для *портативного нагревателя* представляет собой смесь порошков алюминия, магния и угля со связующим. Изделие формируют в проволоку. К одному концу крепят пирогенное вещество. Небольшое количество такого топлива позволяет, например, быстро разогреть пищу [I.33].

#### **2.4.4. Порошковые лигатуры**

Алюминиевые порошки применяют при изготовлении порошковых лигатур для производства алюминиевых и реже – титановых сплавов.

Отечественная промышленность производит следующие лигатуры с использованием алюминиевых порошков: Ж80Ал20 (80 % железа), М80Ал20 (80 % меди), Мн80Ал20 (80 % марганца), Х80Ал20 (80 % хрома), Т80Ал20 (80 % титана) по ТУ 14-00186482-052–05.

Смесь порошков исходных металлов усредняют, затем прессуют при давлении 14–18 МПа в брикеты цилиндрической формы диаметром 80 мм массой 625 и 1250 г (легирующий компонент составляет 500 и 1000 г, соответственно). После прессования плотность лигатур составляет (г/см<sup>3</sup>): Т80Ал20 – 2,8, Ж80Ал20, Мн80Ал20, Х80Ал20 – 4, М80Ал20 – 4,5.

Для титановой промышленности выпускают порошковые лигатуры (мас. %): 25Мо–25V–50Al и 70Мо–18Fe–12Al.

Для алюминиевых сплавов порошковые лигатуры имеют преимущество перед стандартными литыми: быстрее растворяются в расплаве, имеют более стабильный состав и меньшее содержание примесей, не ограничиваются стехиометрией и равновесной диаграммой состояния.

#### **2.4.5. Лигатуры интерметаллидных составов, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)**

Обычно процесс взаимного растворения металлов с образованием сплавов или интерметаллидных соединений экзотермичен и сопровождается значительным выделением тепла. Этот эффект лежит в основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Алюминиевые порошки находят применение в процессах безгазового синтеза, в частности интерметаллидов алюминия с никелем, кобальтом, титаном, железом, вольфрамом, молибденом, хромом и др.

Высокоэффективный способ получения лигатурных сплавов и интерметаллических соединений методом СВС включает прессование смеси исходных порошков, нагревание брикетов до 50–500 °С и воспламенение поджигающим составом. Метод позволяет стабилизировать процесс синтеза и получить однородные высококачественные лигатуры (в большинстве случаев – многофазные) с высо-

ким выходом годного, которые могут быть использованы для легирования стали и сплавов [I.34, I.35].

Так, из смесей порошков алюминия (АСД-1, АСД-4), никеля (ПНК, ПНЭ) и/или кобальта прессовали цилиндрические образцы диаметром 1 см и высотой 1,6–2 см с пористостью 40 %. Синтез образцов проводили в бомбе постоянного давления в инертной атмосфере. В системах Ni–Al, Co–Al адиабатические температуры имеют значения 1646 и 1627 °С, соответственно, для 100%-ного получения соединений NiAl и CoAl стехиометрического состава, что достаточно для осуществления синтеза в волне горения. Однофазные алюминиды Ni и Co синтезируются при взаимодействии стехиометрических смесей. При отклонении составов от стехиометрии образуются многофазные продукты синтеза.

Методом СВС получают лигатурные сплавы, мас. %: Ni–31,5Al, Co–35Al, Ti–36,1Al, Cr–67Al, Lr–36,2Al, Mo–36,0Al, Fe–Al, W–Al и другие различного состава [I.36].

#### ***2.4.6. Порошковая проволока***

Производство порошковой сварочной проволоки, потребность в которой непрерывно возрастает – одна из активно развивающихся областей применения металлических, в том числе алюминиевых порошков.

Порошковая проволока представляет собой “непрерывный электрод”, применяемый для полуавтоматической и автоматической сварки и наплавки с производительностью в 2–5 раз большей, чем отдельными дискретными электродами. Проволока выпускается в мотках или на катушках.

Порошковая проволока состоит из металлической оболочки (круглого или более сложного поперечного сечения) и набивного сердечника из порошкообразной шихты. Ее преимущество по сравнению с обычными электродами – относительная простота изготовления. Кроме того, при разработке новых композиций порошковой проволоки проще и дешевле, чем при создании электродов, осуществляется подбор составляющих шихты, а при сварке ими экономится до 13 % металла.

Впервые изготовление порошковой проволоки было начато в пятидесятых годах. Стальную ленту с насыпанной на нее шихтой сворачивали в трубку и протягивали через волоку. Эта технология не позволяла изготавливать порошковую проволоку сложного

сечения и обеспечивать качественное дозирование шихты. В 1961 г. во ВНИИметизе разработана более производительная технология изготовления порошковой проволоки трубчатого и сложных сечений, позволяющая значительно увеличить скорость волочения, что имело важное значение для расширения ее производства и использования.

Современный технологический процесс изготовления порошковой проволоки состоит из одновременно осуществляемых операций формирования ленты в исходную заготовку и дозированного заполнения ее шихтой. Эти операции выполняются калиброванными роликами формирующего устройства и питателями шихты, соответственно. Последующим волочением на прямоточном многократном волочильном стане получают проволоку заданных размеров.

На основе разработанных технологий и оборудования по проектам Гипрометиза в странах СНГ созданы специализированные промышленные производства порошковой проволоки.

При аргоно-дуговой сварке неплавящимся вольфрамовым электродом листов термически неупрочняемых деформированных сплавов АМг толщиной до 8 мм с использованием стандартной присадочной проволоки марок СвАМ<sub>2</sub>6, СвАМ<sub>2</sub>63 и других обеспечиваются прочностные свойства шва на уровне только 80–90 % от прочности основного металла. Снижение прочности происходит, главным образом, из-за оксидных включений.

Ленинградским политехническим институтом им. М.И. Калинина (ныне – СПбГПУ) совместно с ВАМИ была разработана под руководством профессора Н. Н. Павлова и исследована технология изготовления порошковых проволок для сварки алюминиевых сплавов из различных видов порошков алюминия и его сплавов с добавками активных модификаторов, углерода и флюсов. Наилучшими для этих целей признаны порошки сплавов АМг6 и 1915 (Al–Zn–Mg), использование которых позволяет достичь уровня прочностных свойств шва не ниже, чем у основного металла.

Алюминиевую порошковую проволоку изготавливают экструзией при температуре нагревания под прессование 440–460 °С с коэффициентом вытяжки от 60 до 90.

В условиях аргоно-дуговой сварки введение углерода в реакционную зону (вблизи активного пятна на поверхности сварочной ванны) активизирует процесс разрушения оксидных пленок и снижает вредное влияние оксидных включений на работоспособность сварных конструкций из алюминиевых сплавов.

Для сварки в кислороде применяется порошковая проволока, содержащая до 10 % алюминиевого порошка, а также железный порошок, ферромарганец, ферросилиций, полевой шпат, фтористый натрий, ферротитан, углекислый калий, магнезит, марганцевую руду.

Уральским политехническим институтом и Ачинским глиноземным комбинатом разработана порошковая проволока марки ПП-ОЛН75, содержащая смесь порошков алюминия и легирующих металлов, для автоматической наплавки деталей, подверженных интенсивному ударно-абразивному воздействию при температурах до 550 °С.

В состав порошковой проволоки для сварки разнородных сталей и разделительного слоя биметаллов алюминиевый порошок вводится для предотвращения возникновения пор в металле шва и измельчения его структуры [I.37].

**Применение порошковой проволоки** эффективно при необходимости введения небольшого количества легирующих элементов при внепечной обработке жидкой стали. Эту технологию успешно используют для доводки и микролегирования стали алюминием, бором, ниобием, углеродом, титаном и другими элементами. Проволока подается в расплав специальными аппаратами со скоростью 0,1–10 м/с.

По данным фирмы “Валлурек” (Франция), заключение алюминия в защитную стальную оболочку при введении в жидкую сталь обеспечивает при содержании в слитках в пределах 0,02–0,07 % алюминия почти 100%-ное его усвоение (со среднеквадратичным отклонением от заданного содержания 0,0017 %). Прецизионное легирование стали алюминием обеспечивает кроме экономии реагентов высокую чистоту металла.

Для изготовления порошковой проволоки можно применять гранулы размером до 3–5 мм. Введение порошковой проволоки, содержащей смесь гранул Са (60 %) и Al (40 %), позволяет повысить усвоение кальция и степень десульфурации стали [I.38].

#### **2.4.7. Огнеупоры**

Порошки алюминия и его сплавов находят применение в тесно связанном с металлургией производстве огнеупоров, особенно при изготовлении высокоплотных огнеупорных материалов для футеровки металлургических печей.

Так называемые алюмотермические огнеупоры получают спеканием изделий, сформованных из смесей, содержащих

алюминиевый порошок и прочие оксиды. При этом происходит окисление алюминия воздухом с образованием корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , объем которого на 31 % превышает объем металла, что приводит к уплотнению материала.

Алюмотермические реакции синтеза огнеупоров могут быть осуществлены даже без внешнего нагревания, только за счет теплового эффекта окисления алюминия, что значительно снижает энергоемкость процесса. Используемое оборудование недорогое и несложное в эксплуатации. Для производства алюмотермитных огнеупоров можно использовать промышленные отходы и минеральное сырье.

Основное преимущество алюмотермических огнеупоров по сравнению с классическими спеченными огнеупорами зернистой структуры – высокая коррозионная стойкость в расплавах металлов, шлаков, стекол и других агрессивных жидких, а также в газообразных средах. Алюмотермические огнеупоры обладают электроизолирующими свойствами при высоких температурах и стойкостью к истирающим нагрузкам. В оксидно-углеродистых огнеупорах добавка порошка алюминия в количестве 5 % увеличивает высокотемпературную прочность на 30–40 %. Применение алюмотермических огнеупоров также позволяет осуществить принципиально новые конструктивные решения, неосуществимые при использовании традиционных огнеупоров.

К алюминиевым порошкам для производства огнеупоров не предъявляется особых требований по чистоте и форме частиц, поскольку они замешиваются в массу оксидов, содержащих множество примесей. Однако потребители придают большое значение дисперсности порошков, предпочитая крупные взрывобезопасные марки АКП, АПВ, ПА и микрокапсулированные ПА-ВВ-1, реже – АСД-0 и АСД-1.

Состав шихты огнеупорного материала (мас. %): алюминиевый порошок – 30–60, оксид алюминия – 30–60, кремнефтористый натрий – 1–5, жидкое стекло – 3–5, каолин – остальное.

Для изготовления огнеупорного материала компоненты перемешивают, смесь размалывают, формуют изделие при давлении 5–21 МПа и нагревают в окислительной среде до 580–640 °С. В результате экзотермической реакции температура изделия повышается до 1200–1300 °С, происходят синтез химических соединений и спекание изделия. Способ позволяет снизить коэффициент теплопроводности, ТКЛР, повысить прочность и стойкость огнеупорного материала в расплавленном алюминии.

Для изготовления безобжиговых коллекторов и сталеразливочных стаканов используется огнеупорная масса состава (мас. %): магнезит (с размером частиц не более 5 мм) – 80,5–85,5; графит – 7–15; алюминий порошкообразный – 0,5–3,5; связка алюмохромфосфатная – 2–6. Использование массы позволяет повысить предел прочности изделий на сжатие за счет снижения окисляемости графита (вследствие окисления алюминия) [I.39].

Для образования защитного покрытия на теплоизоляционной кирпичной кладке подины алюминиевого электролизера сжигают слой термита (смесь алюминиевого порошка с нестойкими оксидами), предварительно закрыв его слоем шамотного порошка [I.40].

#### ***2.4.8. Кремний для солнечных элементов***

Алюминиевый порошок или гранулы используют при производстве кремния для солнечных батарей при оптимальном соотношении цены и качества. Технология разработана в Физико-техническом институте (г. Алматы, Казахстан). В качестве исходного кремнийсодержащего материала используется кварц, в качестве восстановителя – порошок или гранулы алюминия чистотой 99,5 %. Восстановительную плавку проводят в индукционной печи в графитовом тигле. Вначале из кварцита и оксида кальция с небольшой добавкой фторида кальция, необходимой для уменьшения вязкости, получают расплав шлака, в который вводят крупный алюминиевый порошок или гранулы. После окончания реакции алюмотермического восстановления происходит разделение расплава по плотности. Шлак, содержащий  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ , осаждается в нижнюю часть тигля, кремний поднимается к поверхности. Затем в тигель загружается новая порция шлака, которая проходит через слой кремния и как бы промывает его. После окончания процесса восстановления расплав кремния сливают в изложницу. Охлажденный слиток измельчают и подвергают гидрохимическому рафинированию по технологии, описанной в разделе 7.2 [I.41].

#### **2.5. Порошковая металлургия**

Примерно с 1980 г. во всех передовых странах, включая СССР, происходило интенсивное развитие и промышленное становление порошковой металлургии (ПМ), в том числе ПМ алюминия. За рубежом этот процесс продолжается, происходит непрерывное (за малым

исключением в период 2008–2010 гг.) повышение активности зарубежных фирм в производстве спеченных порошковых изделий.

К сожалению, отечественное производство порошковой продукции в первом десятилетии XXI века переживало упадок в связи с общим кризисом экономики, падением потребления, практическим отсутствием госзаказа, ограничениями экспорта и сложностями с реализацией на внешнем и внутреннем рынке изделий из этой продукции.

В развитых странах хорошо понимают, что ПМ алюминия и его сплавов – весьма перспективная область технологии как для массового серийного производства в различных отраслях промышленности, так и для получения изделий специального назначения с заданными прецизионными свойствами. Она открывает широкие возможности создания легких, прочных и коррозионностойких материалов с улучшенным комплексом физико-химических характеристик, заданными структурой, пластичностью и пористостью. ПМ – одно из наиболее эффективных направлений создания экономичного малоотходного производства алюминиевых изделий на базе непрерывных или полунепрерывных процессов.

По достигаемому эффекту экономические и технические перспективы ПМ алюминия очевидны и альтернативы не имеют. Именно поэтому большинство развитых стран активно проводят научные и технологические разработки в этой области, успешно внедряют использование деталей и узлов из спеченных алюминиевых сплавов в различных отраслях промышленности. Конструкторов привлекает возможность применения легких предельнолегированных алюминиевых сплавов в автомобилестроении, авиа- и ракетно-космической технике, электротехнике и электронике, при производстве деталей для бытовых приборов, переносных устройств, спортивного инвентаря и прочего, т. е. в тех отраслях, где в первую очередь необходимы снижение массы деталей, вибрации, шума, потребляемой мощности, уменьшение их инерционности, быстрый разгон и торможение.

Темпы развития ПМ алюминия в передовых промышленных странах впечатляют. К началу XXI века доля порошков в общем мировом выпуске алюминия составляла около 2 %, а производство из них изделий методами ПМ – только 2–4 % от выпуска порошков. Вместе с тем за последние 20 лет в развитых странах потребление алюминиевых порошков для целей ПМ выросло в десять раз. Например, имеются сведения, что в отдельные годы в этот период ПМ



алюминия США производила 20–50 % изделий от объема всего выпуска продукции методами ПМ; к 1999 году США производили ежегодно примерно 3000 т прессованных изделий из порошков алюминия и его сплавов, в том числе 1353 т в автомобилестроении, а объемы производства изделий методами ПМ достигали 5–10 % от общего объема выпуска алюминиевых порошков. Объем выпускаемой продукции по ряду наименований составляет миллионы штук в год. Максимальная масса заготовок, получаемых из порошковых смесей на основе алюминия, доведена до 1500 кг. Доля алюминиевых сплавов в общем выпуске порошковых материалов непрерывно и быстро увеличивается [I.42–I.44].

Однако в абсолютном выражении доля ПМ алюминия остается невысокой как по отношению к ПМ меди и железа, так и к объемам производства и к традиционным областям потребления алюминиевых порошков – в металлургической, химической, строительной, лакокрасочной, оборонной, горнодобывающей и других отраслях промышленности (см. табл. 2.1, 2.2) [I.45, I.46].

Спрос на изделия из алюминиевых порошков непрерывно растет, однако потенциальные потребители не всегда осведомлены о свойствах спеченных алюминиевых изделий и о возможностях современной технологии ПМ алюминия, многие жизнеспособные разработки недостаточно востребованы и через много лет после их успешного внедрения.

Производство деталей из алюминиевых порошков обладает общеизвестными достоинствами методов классической ПМ – высоким коэффициентом использования материала, низкими капитальными вложениями и, кроме того, специфическими преимуществами, позволяющими существенно повысить служебные характеристики традиционных алюминиевых сплавов, создать материалы и изделия с уникальными заранее заданными свойствами. Использование быстроохлажденных, высоколегированных, прецизионных, дисперсно-упрочненных, механолегированных алюминиевых сплавов обеспечивает получение высокопрочных, теплопрочных, износостойких материалов и материалов с низким тепловым коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Порошковая металлургия позволяет вовлечь в рентабельное использование высокожелезистый алюминий, электротермические силумины, а также алюминий из лома и отходов.

Можно сказать, что алюминий и ПМ практически предназначены друг для друга. Алюминий легко вписывается в стандартные

технологии ПМ, обладает хорошими формуемостью и прессуемостью, что позволяет на одном и том же оборудовании прессовать более крупные детали, чем из железа. Высокая коррозионная стойкость и снижение массы деталей в сочетании с отсутствием (в большинстве случаев) необходимости их дополнительной обработки после спекания усиливают предпочтение выбора в пользу алюминия.

Подчас спрессованные алюминиевые порошковые детали обладают равной и даже большей прочностью, чем детали из сплавов железа, благодаря высокой относительной плотности (90–95 и 79–86 % от теоретической, соответственно). Одна и та же относительная плотность изделия из алюминиевого порошка достигается при более чем вдвое меньшем усилии прессования, чем из стального (193 МПа по сравнению с 483). Сырые (не спеченные) алюминиевые изделия выдерживают бóльшие нагрузки при транспортировке после прессования, чем чугунные. Это позволяет изготавливать из алюминиевого порошка более сложные детали, чем из стального. Спекание алюминиевых деталей по сравнению с железными требует меньших затрат времени и энергии.

Алюминий в изделиях ПМ обладает заметными преимуществами там, где требуется механическая обработка сложных деталей после прессования, благодаря его пластичности и легко ломающейся стружке, что позволяет применять более высокие скорости резания, снизить расход инструмента и уменьшить массу получаемой стружки.

По данным западных фирм-производителей, затраты при изготовлении деталей из алюминиевых порошков методом ПМ примерно на 10 % ниже, чем из железных порошков.

Однако такой общий недостаток ПМ, как ограничение размеров изделий при прессовании, характерен и для ПМ алюминия.

Развитие отечественной ПМ алюминия до 1990 г. шло “вглубь”, а не “вширь”. Оно характеризовалось разработкой научных и аппаратурно-технологических основ спекания, обусловленных спецификой алюминия и, в первую очередь, свойствами его поверхности. Как известно, частицы алюминия покрыты тугоплавкой оксидной пленкой  $Al_2O_3$  (толщиной 4–60 нм в зависимости от марки, дисперсности, условий производства), которая препятствует образованию прочной металлической связи между частицами порошка в процессе спекания. Главным образом по этой причине использование алюминия в ПМ до сих пор недостаточно. Толщина оксидной пленки на частицах оказывает решающее влияние на прессуемость и особенно на спекаемость порошков алюминия и его

сплавов. При толщине пленки более 50 нм спекание порошков затрудняется. Свежие, только что полученные порошки обычно имеют толщину пленки менее 5 нм, однако при контакте с воздухом сразу же наблюдается ее утолщение до 20 нм. Дальнейшее замедленное утолщение пленки, особенно во влажной атмосфере, продолжается длительное время.

Основные проблемы, тормозящие практическое использование ПМ алюминия, можно разделить на научные, технологические, аппаратурные и организационные.

Научные проблемы, связанные с преодолением барьерного воздействия оксидной пленки, удастся решить при правильно организованном хранении порошков, при использовании приемов химической или механической активации их поверхности, введением облегчающих спекание добавок и с помощью других приемов.

Желательно использовать только свежие порошки, хранившиеся в заводской упаковке при нормальных условиях не более года. Старые порошки или порошки из тары с нарушенной герметичностью перед применением рекомендуется активировать.

Фазовый состав, сплошность, толщина, химическая и механическая прочность оксидной пленки фактически не нормируются и не контролируются и могут в существенной мере изменяться при проведении подготовительных к прессованию операций. Дегидратация поверхностного гидроксида способствует “разрыхлению” брикета, неравномерному окислению алюминия, формированию пористости прессованных полуфабрикатов.

Степень гидратации оксидной пленки может уменьшить обработка порошков, например, в фосфорной кислоте. Получение и стабилизацию заданных свойств оксидной пленки необходимо осуществлять в момент производства порошков. В ряде случаев приемлемо “капсулирование” порошков нанесением защитного покрытия. Решение этих задач остается одной из проблем развития ПМ алюминия.

В порошковой металлургии алюминия и его сплавов определены основные технологические схемы (рис. 2.1). Наибольшее распространение за рубежом (США, Япония, Канада) получили способы классической ПМ – холодное прессование порошка малолегированного или нелегированного алюминия (вариант 1) или смеси этого порошка с порошками легирующих металлов (вариант 2) с последующим спеканием. В России принято получение полуфабрикатов из порошков быстроохлажденных алюминиевых сплавов методами прессования или горячей экструзии (вариант 3).

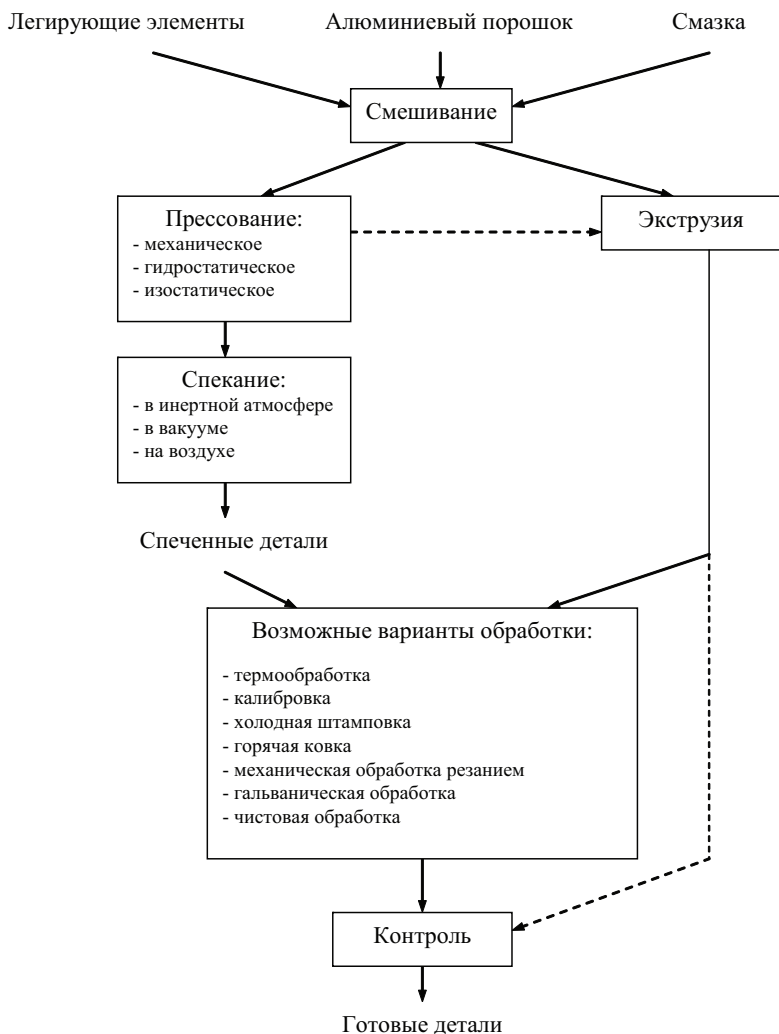


Рис. 2.1. Технологические схемы получения компактных деталей из алюминиевых порошков методами ПМ

**Примечание.** В качестве смазки используют вещества на основе органических жирных кислот, парафина, синтетического воска и другие с малым содержанием влаги и зольного остатка. Например, в применяемых в США смазках (Стеротекс, Акревакс, Норковакс 22) содержание влаги и летучих веществ при  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $0,01\text{--}0,09\%$ , а содержание зольного остатка при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  – менее  $0,02\%$ .

Способы ПМ алюминия по вариантам 1 и 2 надежно обеспечены существующими в России и за рубежом мощностями производства порошков нелегированного алюминия на установках большой производительности. В России по этим вариантам успешно используются серийные порошки марок ПА, АКП, ПАВЧ и ряд других. Способы были отработаны и внедрены в НПО “Комплекс” (г. Великий Новгород), НПО “Оксид” (г. Новосибирск). В качестве исходных порошков использовали порошки чистого (в НПО “Оксид” – высокочистого) или малолегированного алюминия. Технологии позволяют достичь основной цели применения ПМ – снижения трудоемкости и энергоемкости изготовления деталей, сокращения расхода металла. Способ обеспечивает успешное получение пористых изделий. При этом высоких требований к механическим свойствам деталей в большинстве случаев не предъявляется.

Механические свойства прессованных изделий из нелегированного алюминиевого порошка различной крупности приведены в табл. 2.12.

Таблица 2.12

**Механические свойства прессованных изделий  
из нелегированного алюминиевого порошка различной крупности**

Крупность порошка, мкм	Средний размер частиц, мкм	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
0–20	10	155–188	16–23
0–100	30	120–122	22–28
0–50	35	105–110	30–32
0–125	62	101–106	23–27
250–450	350	88–96	28–33

По варианту 2 из смеси порошков алюминия или его сплава и меди способом холодного прессования с последующим спеканием при сравнительно невысоком вакууме могут быть изготовлены высокоточные изделия.

Способ изящно решает непростую задачу спекания алюминия. Добавка меди к алюминиевой шихте приводит к тому, что при нагревании прессовок из смеси этих металлов до температуры плавления эвтектики начинается так называемое контактное плавление: в точке соприкосновения разнородных частиц образуется жидкая

фаза. Ее появление не связано с перегруппировкой частиц или процессом растворения–осаждения. Медь (и некоторые другие металлы), обладая высокой скоростью диффузии через оксидную пленку алюминия, способствует ее механическому разрушению в процессе спекания. Происходят диспергирование оксидной пленки и рассеивание ее осколков в жидкой фазе. Прессовки из порошка сплава алюминия с медью при том же содержании меди спекаются плохо: так, если прочность прессовок из смеси порошков Al + 10 % Cu, спеченных при 560 °С в течение 2 часов, составляет 170 МПа, то прочность прессовок из порошка сплава Al–10 % Cu – только 60 МПа.

Систематические исследования механизма жидкофазного спекания порошков на основе алюминия проведены в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) под руководством А. П. Савицкого, в Институте электромеханики (ВНИЭМ) (Москва) и НИИ “Импульс” (Москва).

Ряд отечественных предприятий, выпускающих средства связи, изделия электротехнической и других отраслей промышленности, отдали предпочтение смесевому методу и использовали его в 70–80-е годы прошлого века. Выпуск деталей осуществлялся мелкими сериями с довольно низким уровнем автоматизации. Некоторые из этих участков продолжают функционировать и развиваться, другие законсервированы или ликвидированы.

Разновидностью смесевого варианта было введение легирующих компонентов в виде сплавов с алюминием, что обеспечивало более высокую однородность смесевой шихты, но затрудняло протекание процесса спекания.

Вариант 2 ПМ активно используется за рубежом, по этому методу получают готовые изделия – втулки, шестерни, шатуны и другие детали с толщиной стенок до 2 мм.

### *Получение пористых ленточных адсорбентов*

Одна из областей применения изделий, изготовленных методами ПМ – отрасль вакуумно-криогенной техники, выпускающая установки для получения высокого вакуума, в основе действия которых лежит явление физической адсорбции молекул газов поверхностью твердого тела. В качестве адсорбентов обычно используют порошки и гранулы материалов с большими значениями удельной поверхности.

Адсорбенты на основе активных углей, силикагелей и цеолитов имеют недостатки – низкую теплопроводность и недостаточную

механическую прочность. Высокопористые сорбирующие элементы на основе металлических порошков с высокими теплофизическими свойствами лишены этих недостатков, их применение позволяет обеспечить получение более глубокого вакуума.

Сорбирующие композиционные материалы сочетают в себе достоинства материалов обоих типов и состоят из неметаллической фазы (обладающей максимальной удельной поверхностью для обеспечения необходимого уровня адсорбционных свойств) и металлической матрицы (обеспечивающей высокие теплофизические свойства и надежное закрепление частиц адсорбента).

Необходимое требование, предъявляемое к этим материалам — высокая открытая пористость, что удовлетворяется при общей пористости изделия более 0,2.

Совместными исследованиями кафедры пластической обработки ЛПИ им. М. И. Калинина и ВАМИ исследована возможность получения лент с такой пористостью из алюминиевых порошков, в частности, марок АСД-0 (+50–140 мкм), АКП и ПАМ (+80–1000 мкм).

Для повышения прочности пористых лент производят термообработку, позволяющую интенсифицировать диффузионные процессы в межчастичных контактах. Для этих целей сконструирована установка безынерционного бесконтактного нагрева лент лучистой энергией непосредственно на выходе из валков прокатного стана. Установка представляет собой две полированные алюминиевые водоохлаждаемые панели с закрепленными и сфокусированными в пазах источниками излучения — кварцевыми лампами мощностью в 1 кВт каждая с номинальной длиной волны излучения 1 мкм. Для обеспечения равномерности нагрева лент лампы расположены в шахматном порядке, на каждой панели установлено 8 ламп.

Все лампы соединены в группы по четыре — по две на каждой панели, что позволяет регулировать продолжительность нагрева лент и распределение температурного поля по длине рабочей зоны.

Установлено, что для надежного спекания пористых лент достаточно 20–25 с. Проведение спекания за столь краткое время позволяет обойтись без использования защитных сред, поскольку окисление проходит только по внешней поверхности лент.

Процесс получения *магнитных алюминиевых сплавов* основан на спекании алюминия и магнитного материала, при котором исключается их химическое взаимодействие и достигается высокое значение модуля упругости. Магнитные и электрические свойства магнитных сплавов можно варьировать в широких пределах, изменяя

количество магнитного материала. Разработаны сплавы, имеющие высокие магнитные и механические свойства [1.48]. Они могут быть использованы в электрических двигателях различных типов, множительной и электронной технике. При производстве постоянных магнитов успешно применяются порошки сплава Al–Co.

К началу 90-х годов XX века в России был полностью завершен комплекс научных, инженерных и конструкторских работ для организации высокорентабельного производства, реализующего классические преимущества ПМ. Создаваемое производство ориентировалось на потребление порошков ПА-4 с уменьшенным содержанием пылевых фракций. На их основе были разработаны специальные марки порошков ПА-4-ПМ и ПА-4-ПК, а также порошки малолегированных сплавов ПАС-ПМ (см. табл. 1.1), обладающие стабильным гранулометрическим составом, устойчивой сыпучестью и хорошей прессуемостью, что позволяло перерабатывать их в изделия на высокопроизводительных прессах-автоматах.

Например, для АвтоВАЗа на основе порошков ПА-4-ПК и ПАС-ПМ по схеме “прессование–спекание–выдавливание” получены детали с пределом прочности более 150 и 250 МПа, для радиотехники изготовлены колпачки с пределом прочности до 210 МПа, с относительным удлинением до 40 % и твердостью до 650 МПа.

Однако разразившийся политико-экономический кризис не позволил реализовать намеченное на конец 90-х годов создание по этой технологии крупного отечественного производства на заводе “Электроконтакт” в г. Кинешма (Ивановская обл.) изделий, деталей и полуфабрикатов из спеченных порошков алюминия и его сплавов для электротехнической промышленности.

Вариант 3 ПМ алюминия – термостатическая обработка (предпочтительно горячее изостатическое прессование, экструзия или прокатка) быстроохлажденных (распыленных или гранулированных) алюминиевых сплавов (БОАС) – получил распространение как за рубежом, так и в России. Технологию ПМ таких сплавов разрабатывали институты авиационных материалов ВИАМ и легких сплавов ВИЛС (Москва), ВАМИ, институт цветных металлов КИЦМ (г. Красноярск).

Интерес к этим сплавам вызван их особыми свойствами. При быстром охлаждении из-за торможения диффузионных процессов, большой степени переохлаждения формируется “облагороженная” однородная мелкая кристаллическая структура, характеризующая фиксацией пересыщенных твердых растворов, измельчением фазо-



вых составляющих, их равноосной формой, наличием новых метастабильных фаз.

Компактированные из порошков и гранул БОАС полуфабрикаты, наряду с традиционными свойствами сплавов алюминия, приобретают ряд новых полезных, иногда уникальных свойств, не присущих компактному сплаву, благоприятный комплекс механических, физико-химических, коррозионных и других характеристик.

В ВАМИ совместно с заводами-производителями алюминиевых порошков в 80–90-е годы была разработана технология распыления и испытано большое количество конструкционных и специальных БОАС для прессования изделий, в том числе сплавы систем Al–Zn–Mg–Cu, Al–Mg–Li, Al–Si, Al–Si–Ni, Al–Sn–Cu, Al–Fe–Si, Al–Fe–Ce, Al–PЗМ, Al–Mg–PЗМ, Al–Si–PЗМ и др.

В 90-е годы получение полуфабрикатов из порошков БОАС методами горячей экструзии стало основным направлением отечественной ПМ алюминия. При этом обеспечивается высокая теплопрочность (сплавы САС, ПВ-90, САП и др.), низкий ТКЛР (САС) и другой, не достижимый традиционными методами литья и обработки металлов комплекс свойств. Это направление ПМ алюминиевых сплавов получило наибольшее развитие для производства изделий в авиакосмической и в ряде других специальных отраслях техники. В автомобилестроении из порошков БОАС делают детали для гидравлики, подшипников скольжения, корпуса топливных насосов, картеры трансмиссий, поршни двигателей и т. д.

Использование варианта 3 не всегда позволяет достигать прямого экономического эффекта, обусловленного технологиями ПМ, технический же эффект обеспечивается качеством и уникальностью свойств готовых изделий. Методы горячей экструзии, горячего изостатического прессования (ГИП) дают возможность перерабатывать “нетехнологичные” сплавы (например, сплавы системы Al–Si, Al–Fe и другие с зачастую запредельным содержанием легирующих компонентов) в быстроохлажденном состоянии, однако высокая себестоимость переделов до сих пор ограничивает их широкое использование в промышленности при изготовлении полуфабрикатов менее ответственного назначения. Тем не менее методами горячей экструзии в настоящее время перерабатывается более 90 % порошковых сплавов алюминия.

Использование порошков перспективно и для приготовления методом ПМ из алюминиевых сплавов *эталонных образцов для*

*анализа*, поскольку быстрым охлаждением можно обеспечить недостижимую традиционным способом однородность химического состава по всему объему образца.

Высокая эффективность ПМ БОАС подтверждается тем, что прочность полуфабрикатов из быстроохлажденных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu повышает до уровня прочности нержавеющей сталей и лучших титановых сплавов. В автомобилестроении порошковые сплавы этой системы применяют для изготовления шкивов, направляющих тяг, поршней, амортизаторов, шестеренок трансмиссий и топливных насосов.

В ПМ БОАС следует осторожно пользоваться законами классического металловедения. Так, например, некоторые традиционно вредные для алюминиевых сплавов примеси (железо и т. п.) в БОАС становятся полезными легирующими компонентами, поскольку в результате торможения процессов диффузии их выход на границы зерен замедляется и они равномерно распределяются по структуре сплавов. Присутствие тонких (около 1 мкм) равномерно распределенных в матрице интерметаллидов железа повышает прочность и теплопрочность при сохранении на достаточно высоком уровне пластичности и коррозионных свойств материала. Концентрация пересыщенного твердого раствора железа при скорости охлаждения  $10^2$ – $10^4$  К/с (крупность частиц 50–100 мкм) достигала 4 %. Предел прочности прутков, экструдированных из таких порошков, составил 200–300 МПа,  $\delta = 20$  %, твердость при 400 °С – 800–900 МПа, при 500 °С – 500 МПа, что на порядок выше характеристик известных деформируемых высокопрочных алюминиевых сплавов. Сплавы не разупрочняются до 300 °С.

При компактировании порошков отмечались трудности, связанные с плохой прессуемостью и спекаемостью некоторых сплавов, особенно высокопрочных, имеющих повышенную твердость и хрупкость. До настоящего времени не полностью преодолены технологические трудности для сплавов Д16 (Al–Cu–Mg–Mn–Si), В95 (Al–Zn–Cu–Mg–Mn–Si), Д1 (Al–Cu–Mg–Mn), ПВ-90 (Al–Zn–Cu–Mg). Вероятно, подбором оптимальных технологических условий, введением добавок в шихту, проведением жидкофазного спекания и другими способами эти затруднения могут быть преодолены.

Для изготовления подшипников скольжения способом холодного прессования применяют смеси порошков сплава (мас. %): Al–10 Mg–2 Fe–3 Zn с порошками чистых алюминия, меди и цинка

в различном соотношении (с добавками стеаратов для улучшения прессования и до 1,5 % фторида натрия как активатора при спекании). Спекание проводят в защитной атмосфере в глиноземной запылке при 620–640 °С в течение 15–60 мин. Радиальное разрушающее усилие спеченных подшипников составляет 100–130 кгс.

Следует отметить, что в настоящее время разработчики ПМ алюминия незаслуженно мало внимания уделяют гранульной металлургии и гранулированным алюминиевым сплавам. Высокая скорость кристаллизации (до  $10^4$ – $10^5$  К/с), достигаемая в процессе гранулирования расплава с закалкой частиц в воде, позволяет получать полуфабрикаты с механическими свойствами, не уступающими полученным из порошков. Технологии производства гранул алюминия и его сплавов описаны в разделе 1.3.

Преимущества гранульной металлургии – невысокая стоимость и безопасность при производстве и применении, недостатки – повышенная крупность частиц (в основном 300–500 мкм), необходимость сушки гранул и дегазации брикетов перед спеканием, трудность или даже невозможность использования технологии механолегирования и получения композиционных материалов и т. д.

Значительный комплекс работ по созданию аппаратуры и технологии гранулирования, компактирования гранул, по разработке новых гранулируемых (быстроохлажденных “в воду”) сплавов и по изучению их характеристик проведен в ВИЛСе под руководством В.И. Добаткина, в КИЦМе и на Красноярском металлургическом заводе (КраМЗ, г. Красноярск) – под руководством Н.В. Шепельского, Ю.И. Пономарева, в ВАМИ – под руководством В.П. Черепанова, В.Г. Гопиенко, В.Г. Уварова, в Институте обработки цветных металлов (ГипроЦМО, Москва). В результате были созданы опытные участки по получению гранулируемых БОАС в ВИЛСе, ВАМИ, ЦНИИМе (Санкт-Петербург), ГипроЦМО и промышленные участки по получению и прессованию гранул на КраМЗе, по производству гранул на Волгоградском алюминиевом заводе (ВгАЗ).

Формирование новых свойств БОАС происходит в момент получения порошков и гранул, при проведении последующих операций компактирования и термообработки желательнее сохранить полученную структуру материала.

Спеченные алюминиевые порошковые сплавы по способу воздействия на поверхностную оксидную пленку можно условно разделить на две группы. К первой относятся материалы, полученные

методом активированного жидкофазного спекания смесей порошков, ко второй – сплавы, полученные интенсивной горячей механической обработкой, обеспечивающей разрушение оксидной пленки и создание прочных металлических связей между частицами металла.

Первая группа сплавов с целью уменьшения пористости и повышения механических свойств может после спекания подвергаться холодному или горячему деформированию; вторая группа сплавов перед горячей механической обработкой часто нуждается в термообработке, предпочтительно в вакууме, в процессе которой удаляются адсорбированные газы, влага и другие летучие примеси, а также происходит образование металлической связи в местах диффузии или разрушения оксидной пленки.

Интенсивное пластическое деформирование при повышенных температурах при прокатке, экструзии, ковке или штамповке прессованных заготовок, разрушая и диспергируя оксидный слой на поверхности частиц алюминия и его сплавов, позволяет консолидировать частицы и обеспечить компактирование материала. Длительное время пластическое деформирование было единственным средством преодоления защитного барьера оксидного слоя, препятствующего спеканию алюминиевых заготовок. Для переработки порошков этим методом требовалось специальное оборудование для горячего прессования и термообработки.

К 1990 г. в результате работ Лаборатории порошков ВАМИ и заводов (в основном – ВГАЗа) была надежно отработана технология получения более 30 марок конструкционных БОАС с практически 100%-ным выходом товарных фракций при достаточно высокой производительности (250–350 кг/ч). Скорость охлаждения частиц расплава составляла  $10^4$ – $10^5$  К/с.

Порошки перерабатывались методами ПМ в прессованные полосу, прутки и профили, холоднокатаные листы на ряде предприятий машиностроительной, электротехнической, атомной, авиационной, электронной и других отраслей промышленности.

У всех материалов, полученных из этих порошков, пределы прочности и текучести, усталостная прочность, коррозионная стойкость были выше, чем у таких же сплавов, полученных из слитков, что обеспечило повышение ресурса и надежности эксплуатации изделий из них.

Современное промышленное оборудование отечественных цехов производства алюминиевых порошков технически обеспечива-

ет получение порошковых алюминиевых сплавов практически любых составов. Большинство причин, сдерживающих развитие ПМ алюминия, были устранены или перестали играть решающую роль уже к 90-м годам прошлого века.

Важная задача дальнейшего развития ПМ алюминия – изучение и освоение новых приемов сверхбыстрого охлаждения расплавленных сплавов, получения наноструктурного или даже аморфного состояния. Применение порошков алюминия сверхвысокой дисперсности с удельной поверхностью (по методу газопроницаемости) до  $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц менее  $5 \text{ мкм}$  открывает новые перспективы приготовления композиционных материалов и сплавов, в том числе механическим легированием.

Аморфное состояние, обеспечивающее резкое изменение физико-химических характеристик материалов и успешно используемое в развивающихся областях техники, при производстве некоторых видов сталей и титановых сплавов достигается уже при скорости охлаждения  $10^4 \text{ К/с}$ , а для алюминиевых сплавов она должна быть не ниже  $10^6 \text{ К/с}$ . Уменьшение размера кристаллического зерна за счет увеличения скорости кристаллизации расплава гарантировало прирост механической прочности, коррозионной стойкости, сохранение на приемлемом уровне пластичности, улучшение ряда других служебных характеристик. Необходимо усовершенствовать приемы компактирования порошков для максимально возможного сохранения достигнутого структурного состояния материала.

Экспериментально установлено, что закаленные метастабильные состояния в БОАС легче сохраняются в продукте, находящемся до компактирования в дисперсном состоянии. В связи с этим целесообразно основную часть вспомогательных операций, в частности термообработку (нагревание, дегазацию), проводить перед компактированием, само же компактирование желательно осуществлять быстро (например, во взвешенном состоянии), не перегревая продукт.

Актуальная технологическая задача – обеспечение возможности оперативного регулирования свойств исходного порошка при осуществлении процессов прессования в автоматическом режиме. Установлен комплекс необходимых технологических параметров компактирования и свойств порошков (размер, форма, удельная поверхность и пористость), обеспечивающий снижение газонасыщенности материала и повышение коррозионной стойкости изделий.

Плохая сыпучесть порошков, затрудняющая дозирование, создавала серьезные проблемы при прессовании в автоматическом

режиме, так же как и сравнительно низкий температурный порог рекристаллизационных и фазовых превращений в быстроохлажденных сплавах. Технология получения специальных порошков алюминия и его сплавов для ПМ разрабатывалась ВАМИ в контакте и содружестве с основными потребителями и разработчиками финишных технологий ПМ.

К настоящему времени успешно отработаны методы повышения текучести порошковой шихты, обеспечивающие прессование в автоматическом режиме, и приемы стабилизации структуры материала.

Разработаны приемы термообработки и стабилизации свойств поверхности частиц. Повышение сыпучести обеспечено за счет снижения содержания в порошке тонких пирофорных фракций крупностью менее 50 мкм до уровня 10 %, порог рекристаллизации повышен легированием сплавов переходными металлами (Cr, Ti, Zr).

В последнее время активно разрабатывается метод *активационного механолегирования* (МЛ) алюминия для получения дисперсно-упрочненных материалов, псевдосплавов, сплавов с повышенным уровнем служебных характеристик. В России эту технологию разрабатывали в ВИАМ, ВАМИ, ООО “Диском” (г. Чебоксары), в СПбГПУ и в некоторых других организациях.

Механолегирование – это технология, использующая твердофазные процессы, протекающие в порошкообразных металлах при энергичном механическом воздействии. Основной механизм МЛ заключается в том, что при интенсивном размоле происходит не столько измельчение, сколько генерация различного рода структурных изменений в объеме и активных состояний на поверхности кристалла, деформация решетки, рост количества дефектов и дислокаций. Термодинамически этот процесс можно рассматривать как процесс увеличения свободной энергии обрабатываемого материала. Наличие в твердом теле избыточной энергии приводит к возникновению термодинамически нестабильных состояний. Все это облегчает процессы диффузии и внедрения включений, т. е. процесс сплавообразования. Он ускоряется за счет того, что тепловая энергия удара и трения при измельчении порошков выделяется в микрizonaх, где две частицы контактируют не всей поверхностью, а лишь вершинами рельефа. Это приводит к локальному кратковременному всплеску температуры. В поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное возрастание температуры, значительно превышающее точку плавления металла. Основная масса веще-

ства при этом остается холодной. Время существования таких температурных всплесков на площади  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м<sup>2</sup> не превышает  $10^{-4}$  с. Экспериментально доказано, что в зоне контакта трущихся частиц давление в этот момент кратковременно возрастает до 1500 МПа.

Преимущества МЛ перед традиционным легированием заключается в возможности получения высоколегированных сплавов, которые нельзя получить по литейным технологиям, и псевдосплавов, в более равномерном распределении легирующих компонентов и в возможности осуществления процессов диффузии и легирования при сравнительно низких температурах.

Упрочнение алюминия включениями высокопрочных и высококомодульных компонентов при МЛ в высокоэнергетических мельницах позволило создать композиционные материалы с высокими удельными значениями прочности и жесткости, с высокой жаропрочностью и регулируемым комплексом свойств. Однако на данном этапе производство таких материалов характеризуется низкой производительностью и несравнимо дороже традиционного легирования.

Независимо от типа измельчающего аппарата МЛ протекает в три этапа. Для первого этапа характерно прогрессирующее во времени измельчение частиц. Активация материалов в этот период наиболее эффективна. Второй этап характеризуется развитием процесса агрегации частиц. На третьем этапе устанавливается динамическое равновесие процессов измельчения и агрегации, при котором размер частиц не меняется. В ходе агрегации образуется КМ слоистого строения. При его дальнейшей механообработке происходит уменьшение размера слоев до сотен и даже десятков нанометров, при этом во многих случаях могут образовываться равновесные и пересыщенные твердые растворы, интерметаллиды, аморфные структуры.

Методом МЛ в промышленности получали теплопрочные, дисперсно-упрочненные материалы САП из комкованной пудры марки АПС, а в Лаборатории порошков ВАМИ – высококремниевые (с содержанием кремния более 40 %) алюминиевые сплавы с низким ТКЛР, сплавы Al–Sn–Cu, Al–Pb–Cu.

Изделия из МЛ порошка сплава Al–20Pb, полученного из смеси элементарных порошков, обладают однородным распределением микротонких свинцовых фаз, стабилизированных против коагуляции и фазового огрубления наличием высокой плотности дислокаций и дисперсно-упрочненной алюминиевой матрицы.

МЛ-сплавы получали в результате длительного (до 30 суток) размалывания в высокоэнергетической шаровой мельнице алюминиевого порошка с добавлением до 10 % упрочнителя и графита. Размер исходного порошка алюминия составлял 50 мкм. В качестве упрочнителя были опробованы порошкообразные соединения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO фракции 0,06 мкм; FeAl<sub>3</sub>, TiAl<sub>3</sub> – 3–20 мкм; TiC – 2 мкм; TiN – 7 мкм; субмикронный TiC. Полученный гранулят с размером частиц 500–700 мкм прессовали и экструдировали при температуре 550 °С.

Установлено, что сплавы с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и MgO превосходят по прочности и жаропрочности САПы. Другие оксиды, как и интерметаллиды железа и титана, менее эффективны. При размоле и нагреве сплавов, содержащих оксиды кремния, титана и цинка, эти добавки восстанавливались алюминием с большим выделением тепла и даже с самовозгоранием сплава.

Хорошие результаты были получены при применении сверхтонкого карбида титана и графита. При содержании 8 % TiC материал имел  $\sigma_b = 400\text{--}500$  МПа при комнатной температуре и  $\sigma_b = 140\text{--}180$  МПа при 400 °С.

МЛ-сплав с 8 % углерода имел предел прочности 600 МПа при комнатной температуре и 800 (!) при 500 °С. После длительного (более 160 ч) отжига образцов при температуре 540 °С заметного снижения жаропрочности не было зафиксировано. Такие свойства этих сплавов получены за счет образования при размоле тонких выделений карбида алюминия, частицы которого не коагулируют при высокой температуре.

В США методом МЛ получают порошковые дисперсно-упрочненные сплавы (мас. %) IN-9051 (Al–4,0Mg–0,6O<sub>2</sub>–0,8C), IN-9052 (Al–4,0Mg–0,8O<sub>2</sub>–1,1C) и IN-9021 (Al–4,0Cu–1,5Mg–0,8O<sub>2</sub>–1,1C). Углерод вводят в виде сажи. Последующая термообработка приводит к *in-situ*\* образованию дисперсных включений Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, существенно упрочняющих сплав. С увеличением содержания частиц карбида алюминия прочность сплавов меняется в пределах 490–705 МПа. Сплавы сочетают прочность серийных высокопрочных алюминиевых сплавов с коррозионными свойствами, характерными для наиболее коррозионностойких сплавов.

---

\* Термин *in-situ* в технологии механолегирования подразумевает синтез нового соединения из компонентов исходной шихты в результате механической обработки.



Сплав IN-9052 по химическому составу близок к деформируемому сплаву 5083 (отечественный аналог АМг4,5) и не требует упрочняющей термической обработки. Он обладает более высокой прочностью, лучшей коррозионной стойкостью и плотностью на 5,6 % ниже плотности сплава 7075-T73 (отечественный сплав В95). Сплав IN-9021 – механически легированный аналог деформируемого сплава 2024 (отечественный сплав Д16), упрочняется термической обработкой и обладает по сравнению со сплавом 7075-T73 значительно более высокими прочностью и вязкостью разрушения, улучшенными характеристиками выносливости и коррозионной стойкости. Из этих сплавов освоен выпуск горячепрессованных заготовок массой 136 кг и намечено изготовление заготовок массой до 550 кг.

Лучшая коррозионная стойкость и более высокие механические свойства получены на деталях из сплава IN-9021.

Сохраняется актуальность оптимизации технологических параметров процесса прессования и спекания алюминиевых сплавов, установления корреляции свойств получаемых материалов с технологическими режимами и проведения маркетинговых работ по внедрению новых материалов и методов ПМ алюминия в различные области техники.

Широкое внедрение ПМ сдерживают, главным образом, последствия общего экономического кризиса, нарушившего связи между предприятиями. Можно ожидать, что в условиях рыночного хозяйствования экономические преимущества ПМ будут действенным стимулом появления и развития новых производств ПМ алюминия, оживления деятельности тех отраслей техники, где требуются улучшенные свойства материалов. Момент обострения этого неудовлетворенного спроса в России пока предсказать трудно. Однако опыт Японии, Германии, Великобритании и США показал, что необходимо быть готовыми к освоению широкого ассортимента новых алюминиевых порошковых сплавов.

В последние годы в Российской Федерации создан ряд участков переработки тонких форм алюминиевых отходов (см. разд. 1.9) в порошки или гранулы с последующим их использованием в ответственных областях применения. В большинстве случаев такие материалы пригодны для прессования конструкционных материалов общего назначения.

Анализ состояния научной и аппаратурно-технической базы показывает, что изготовление большинства порошковых алюминиевых сплавов, различающихся химическим составом, пористостью,

микроструктурой, формой и свойствами поверхностной пленки частиц порошка, технической сложности не представляет.

Разнообразные требования к служебным характеристикам получаемых изделий предполагают развития или подавление тех или иных свойств исходного порошка. Так, при изготовлении пористых прессованных изделий предпочтительны пористые или даже полые частицы. Для большинства конструкционных изделий желательна максимальная плотность частиц и прессовок, в этом случае важны свойства поверхности, влагосодержание и газонасыщенность. Насыпная плотность, сыпучесть (текучесть) частиц и их прессуемость определяют силовые нагрузки, геометрические параметры оснастки при брикетировании и прессовании. Порошковый алюминий с высокой удельной поверхностью обладает плохой уплотняемостью, но обеспечивает высокую прочность полуфабрикатов. Крупные полидисперсные сферические порошки и гранулы при хорошей уплотняемости имеют плохие показатели формуемости. Обычно желательна максимальная сыпучесть продукта для обеспечения его равномерной дозировки и транспортирования, в ряде случаев для подавления сегрегации по крупности сыпучесть продукта должна быть снижена.

Широкое внедрение порошковой металлургии требует развития номенклатуры порошковых алюминиевых сплавов, организации производства БОАС, легко перестраиваемого по химическому составу в соответствии с потребностями рынка, постоянного решения возникающих научных, технических, организационных и экономических проблем. Возможности существующих промышленных установок в этом плане довольно ограничены.

Освоение широкой номенклатуры порошковых сплавов требует использования агрегатов малой емкости, так как при переходе от получения одного сплава к другому необходимо тщательно промывать плавильную печь и технологические аппараты или иметь для каждого сплава отдельную технологическую линию, что связано или с образованием отходов, или с низким коэффициентом использования оборудования. Появляется проблема использования отсевов.

Становление отечественной порошковой металлургии алюминия сдерживалось из-за жестких требований пожаро- и взрывобезопасности производства, так как пылевые (менее 50 и особенно менее 20 мкм) фракции порошка пиррофорны и легко образуют взрывоопасную взвесь.

Соблюдение регламентированных мер при обращении с порошками обеспечивает полную безопасность труда. Эти меры установ-

лены действующими “Правилами безопасности при производстве порошков и пудр из алюминия, магния и сплавов на их основе” (ПБ 11-555–03), а также Технологическими регламентами и инструкциями на производство или использование порошков.

В соответствии с этими Правилами промышленные распылительные и размольные установки размещаются в специальных помещениях (ячейках), стены которых рассчитаны на давление 500 кг на 1 м<sup>2</sup> площади. Ячейки должны иметь легко сбрасываемую кровлю и определенную площадь остекления на 1 м<sup>3</sup> объема помещения, с внешней стороны окна предусматривается запретная опасная зона шириной не менее 30 м, где запрещаются размещение каких-либо сооружений, движение транспорта, нахождение людей.

При переработке алюминиевых порошков методами ПМ массопотоки порошков обычно существенно ниже, чем при их производстве. С учетом меньшей взрывопожароопасности переделов компактирования порошков для них должны быть разработаны свои правила охраны труда и безопасности. Рекомендации по этому вопросу изложены в части V. В настоящее время при операциях транспортирования, хранения, перегрузок, при усреднении и приготовлении шихты рекомендуется соблюдать правила и нормы ПБ 11-555–03. Несомненно, их соблюдение требует увеличения капитальных вложений для создания специальных помещений, оборудования, обеспечения безопасных условий труда. В этом одна из серьезных причин, тормозящих широкое внедрение и развитие ПМ алюминия и его сплавов.

Порошковые фракции крупностью менее 50 мкм, главным образом мельче 20 мкм, взрывоопасны при наличии источника воспламенения. Такая пыль формирует устойчивое облако взвеси при пересыпании в тару, бункер, из тары или бункера, при вибрациях, ударном воздействии и т. д. При оседании на горизонтальные поверхности она накапливается и создает угрозу взрыва. По этой причине взрывоопасны пылевые фракции всех, даже достаточно крупных и самих по себе взрывобезопасных алюминиевых порошков, таких как ПА, АКП, АПЖ, АПВ и др. Поэтому для использования в ПМ для повышения безопасности можно рекомендовать порошки после отсева фракций –50 мкм. Операцию отсева тонких фракций порошка следует осуществлять на заводах-производителях алюминиевых порошков во взрывобезопасных условиях.

Тенденция потребления по возможности более крупных алюминиевых порошков (крупностью 0,5–1,5 мм) наблюдается как у отечественных, так и у зарубежных потребителей. В 2002–2005 гг.

разработана специальная технология получения практически не содержащего пирофорных тонких фракций укрупненного порошка центробежным гранулированием с доизмельчением крупных фракций гранул.

В случаях, когда необходимо использовать порошки –50 мкм и тоньше, например при переработке БОАС, наличие герметичной аппаратуры с атмосферой защитного газа обязательно. Альтернативный способ – микрокапсулирование (флегматизация) или гранулирование порошков и пылей.

Флегматизация производится непосредственно в технологической цепи при выгрузке порошка с использованием в качестве связующего, например, кремнийорганической связки. Эта связка впоследствии легко разлагается и испаряется при нагревании, практически не загрязняя порошок продуктами своего разложения. Флегматизированный порошок взрывобезопасен.

Гранулирование (комкование порошков) можно осуществить стандартными методами на стандартном оборудовании. Для этих целей вполне подходят связующие, широко применяемые в промышленности при гранулировании порошковых материалов: КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), КБТ (концентрат сульфитно-дрожжевой бражки), клей ПВА (поливинилацетат), латекс и др. Гранулирование легко осуществляется на грануляторе тарельчатого типа, в барабанном грануляторе, а также в экструдере или брикетировочном прессе.

### *Аппаратурные проблемы в ПМ алюминиевых сплавов*

Существующие мощности по производству алюминиевых порошков значительно превышают производственные мощности по изготовлению готовых прессованных изделий. Вместе с тем до сих пор не решены вопросы технологии, создания и серийного изготовления специализированной аппаратуры для дегазации, спекания, брикетирования и компактирования порошков в условиях многотоннажного производства конструкционных БОАС. Оборудование прессования и прокатки порошков железа и меди может использоваться в ПМ алюминия весьма ограниченно, так как не обеспечивает требования “борьбы” с химически не восстанавливаемой барьерной оксидной пленкой на частицах алюминия. Необходимо дальнейшее развитие технологии деформации брикетов и заготовок, полученных из алюминиевых порошков.

Следует отметить необходимость создания специального оборудования для термообработки порошков (особенно порошков

пересыщенных БОАС с неравновесной и тем более аморфной структурой) перед их компактированием. Обычные технологии ПМ (“холодное прессование” или “нагрев – горячее прессование”) для порошков с уникальными свойствами малоприменимы, поскольку чреваты потерей большинства этих свойств. Существующая практика использования технологических стаканов, имитирующих слитков, для дегазации и нагревания засыпанных в них порошков приводит к необходимости увеличения времени нагревания, к неоправданному окислению порошков, к релаксации их структуры. Время прогревания технологического стакана с засыпкой порошка в 2–3 раза больше, чем слитка того же размера, и иногда составляет десятки часов, при этом порошок верхней части засыпки может окисляться продуктами дегазации и дегидратации нижнего слоя.

Для сохранения структуры БОАС пластическую обработку порошков необходимо проводить в бездиффузионном режиме. Нагревание их целесообразно во взвешенном состоянии, желательно со скоростями, приближенными к скорости охлаждения –  $10^5$ – $10^7$  К/с. Для этого можно использовать пневмотранспорт нагретым газом с большой скоростью по горячему материалопроводу ( $T \geq 400$  °С), при необходимости совмещающий нагревание с термохимической обработкой поверхности порошка. После оседания порошка в пресс-форме требуется немедленное проведение высокоскоростного прессования или экструзии, после чего необходимо осуществить быструю закалку изделия для фиксации полученной структуры. Только такой режим обработки позволит сохранить ценные свойства аморфных или нанокристаллических материалов.

Создание единого технологического процесса производства материалов методами ПМ, включающего производство порошков, полуфабрикатов и деталей, желательно, но трудно осуществимо в настоящее время из-за большого различия технологии, оборудования, метрологического контроля, инфраструктуры производства и компактирования порошков, а также из-за разнообразия номенклатуры изделий и взрывоопасности порошков. Вместе с тем транспортирование порошка между предприятиями приводит к его сегрегации по крупности, что для сплавов равнозначно сегрегации по структуре.

Порошки после транспортирования перед прессованием приходится усреднять в смесителях. Во избежание этого целесообразно применять метод ПМ для изготовления не деталей, а полуфабрикатов-брикетов или заготовок, близких по габаритам и конфигурации к готовым деталям. Первичное компактирование можно

осуществлять в цехах производителей порошков при помощи гидростатов. Калибровка или механическая обработка таких заготовок на порошковых или обрабатывающих предприятиях позволит сочетать преимущества ПМ и других методов обработки металлов.

Для порошковой металлургии российские заводы могут выпускать в промышленных объемах в основном пять видов порошковой продукции из алюминия и его сплавов.

1. Пудра АПС – алюминиевая пудра (порошок) для спекания, представляющая собой дисперсно-упрочненный теплопрочный композиционный материал (КМ) системы  $Al/Al_2O_3$ ; применяется при производстве материалов САП для ядерной энергетики и других областей техники.

2. Порошки алюминивно-кремниевых сплавов типа САС-1, содержащие 25–30 % Si и 5–7 % Ni, нашли широкое применение в прецизионном приборостроении. Материал имеет низкий ТКЛР, близкий к стали –  $(12–14)10^{-6} K^{-1}$ , высокий уровень прочности и твердости, сохраняющийся при температурах до 400 °С.

3. Порошки сложнолегированных сплавов ПАС-80 (система  $Al-Ni-Zr-Mo$ ) обладают высокими коррозионной устойчивостью и эксплуатационными свойствами.

4. Порошки алюминия высокой чистоты (ПАВЧ) применяются для производства оксидно-полупроводниковых объемно-пористых конденсаторов (при этом используются полупроводниковые свойства оксидной пленки на частицах) и для производства высокочистого  $\alpha-Al_2O_3$ .

5. Порошки марок ПА, АКП из алюминия технической чистоты применяются при получении сталеалюминиевой проволоки, ряда электротехнических и радиотехнических деталей и т. п.

Изделия из пудр АПС (САП) после 1992 г. в Российской Федерации не производились, соответственно не выпускались и эти порошки.

Порошковая металлургия алюминия и его сплавов делится на следующие направления:

- спеченный алюминиевый порошок и пудра,
- конструкционные спеченные алюминиевые сплавы (высокой, средней и пониженной прочности),
- жаропрочные спеченные алюминиевые сплавы,
- сплавы со специальными свойствами,
- коррозионностойкие спеченные сплавы,
- гранульные сплавы,
- композиционные порошковые материалы,
- пеноалюминий.

## *Примеры промышленного внедрения ПМ алюминия в России*

Первый промышленный композиционный материал на основе алюминия – АПС. Производится он методом размола с одновременным дозированным окислением (см. разд. 1.5, табл. 1.4).

АПС используется для производства САП (спеченная алюминиевая пудра).

Структура САП представляет собой алюминиевую матрицу с включенными в нее равномерно распределенными чешуйками оксида алюминия. При увеличении содержания оксида алюминия прочность и предел текучести повышаются, достигая максимума, и далее снижаются.

Производство полуфабрикатов из САП осуществляют по стандартной для ПМ технологии: брикетирование, спекание, обработка давлением (прессование, прокатка).

Из САП производят поковки, штамповки, трубы, проволоку, фольгу. Штамповки и поковки можно получить непосредственно из брикета, исключая операцию прессования прутка.

Типичные механические свойства полуфабрикатов из САП представлены в табл. 2.13.

Материал САП характеризуется высокой коррозионной стойкостью, практически равной коррозионной стойкости чистого алюминия, и отсутствием склонности к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением.

САП – один из наиболее жаропрочных алюминиевых материалов, применяемых для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах и обладающих высокой коррозионной стойкостью. САП может быть использован при изготовлении лопаток для газовых турбин, поршней форсированных двигателей, поршневых штоков и других деталей, работающих в условиях повышенных до 500 °С температур. Благодаря хорошей способности поглощать нейтроны, высокой теплопроводности и коррозионной стойкости изделия из САП нашли применение в атомных реакторах.

**Конструкционные спеченные алюминиевые сплавы.** Их основная характеристика – прочность, поэтому получению из них **высокопрочных сплавов** уделяется повышенное внимание. К ним относятся сплавы, которые (в том числе и после термической обработки) имеют значительно более высокие прочностные характеристики по сравнению с обычными алюминиевыми сплавами. Характерные особенности таких сплавов – высокие пределы прочности и текучести, высокая твердость и износостойкость.

Таблица 2.13

## Механические свойства полуфабрикатов из САП

Порошок	Содержание $Al_2O_3$ , %	Марка САП	Вид полуфабриката	Температура испытаний, °С	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	НВ, МПа
АПС-1	6–8	САП-1	Прутки и полосоы	20	260–300	20–240	8–12	850
			Листы 1,5 мм	200 500	180–200 50–70	150–170 50–60	4–8 2–6	
АПС-2	9–12	САП-2	Прутки и полосоы	20	320–340	280–300	3–4	–
				200 500	170–200 30–40	– –	10–12 6–8	
АПС-3	13–17	САП-3	Прутки и полосоы	20	320–360	210–250	6–8	1000
				200	220–260	180–200	4–6	
				500	80–90	80–90	2–3	
АПС-3	13–17	САП-3	Штамповка	20	380–450	320–360	3–6	1200
				350	260–320	240–260	4–7	
				500	100–120	80–100	2–4	
				20	370–390	320–330	6	1100
				350	120–130	100–110	8	
				500	70–80	50–60	6	



Наиболее перспективны сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu. Легирование порошковых сплавов этой системы переходными металлами (Mn, Sr, Zr, Ti и др.) позволяет дополнительно повысить уровень их прочности в отдельных случаях до 750–850 МПа.

Промышленный порошковый сплав ПВ90 (система Al–Zn–Mg–Cu) превосходит по прочности все существующие серийные алюминиевые сплавы. Механические свойства полуфабрикатов из этого сплава после термической обработки представлены в табл. 2.14.

Температура рекристаллизации полуфабрикатов из сплава ПВ90 благодаря наличию оксидных включений и высокому содержанию переходных металлов превышает температуру рекристаллизации всех деформируемых высокопрочных алюминиевых сплавов. Для горячедеформированных полуфабрикатов температура окончания рекристаллизации выше температуры равновесного солидуса (483 °С).

Таблица 2.14

**Механические свойства полуфабрикатов из сплава ПВ90**  $\left( \begin{array}{l} \text{режим Т1} \\ \text{режим Т2} \end{array} \right)$

Вид полуфабриката	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCV · 10 <sup>-5</sup> , кДж/м <sup>2</sup>	KCT · 10 <sup>-5</sup> , кДж/м <sup>2</sup>
Пруток диаметром ≤ 70 мм	730–800	700–760	6–10	12–18	70–110	60–80
	660–700	570–610	10–13	17–22	–	130–160
Пруток диаметром ≤ 300 мм	700–770	650–710	5–8	10–14	60–80	40–60
	640–660	590–620	10–12	18–20	–	–
Штамповка	710–780	620–640	4–6	10–12	60–80	50–60
	650–680	600–620	10–12	16–21	–	120–160
Лист толщиной ≤ 2,0 мм	680–720	590–640	9–12	2	60–90	35–45
	600–620	540–580	12–14	–	–	90–160

Примечание. KCV – ударная вязкость; KCT – удельная работа образца с трещиной; режим Т1 – закалка + естественное старение; режим Т2 – закалка + искусственное старение.

Перспективны *порошковые высокомодульные сплавы* системы Al–Mg–Li, обладающие пониженной плотностью и высокой прочностью. Введение Mg и Li в алюминий позволило получить материал с пониженной на 11 % по сравнению со сплавом типа Д16 плотностью (2,47–2,5 г/см<sup>3</sup>) и повышенным модулем упругости.

Свойства порошковых сплавов с литием представлены в табл. 2.15.

Таблица 2.15

**Механические свойства высокомодульных порошковых сплавов с литием**

Химический состав сплава, мас. %	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	Модуль упругости, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Al-3,4Cu-3,2Li-1,1Mg-0,6Mn	583	571	5,1	85000	2,52
Al-3Li-2Cu-0,2Zr	481	423	2,9	—	2,50
Al-3Li-1,5Mn	577	446	3,0	—	2,50
Al-3Li-1,3Mn (слиток)	373	342	1,4	80000	2,50

**Порошковые жаропрочные сплавы.** Жаропрочность – способность материалов сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием механических нагрузок при высокой температуре. Для алюминиевых сплавов эта температура находится в интервале 200–400 °С.

Кроме САП в качестве жаропрочного конструкционного материала используется порошковый сплав СПАК-4, созданный на основе порошка сплава АКЧ-1 (мас. %): Al-0,35 Si-(0,8–1,4) Fe-(1,9–2,5) Cu-(1,2–1,8) Mg-(0,8–1,4) Ni. СПАК-4 характеризуется высокой технологической пластичностью и может деформироваться прессованием, прокаткой, штамповкой и ковкой. Благодаря высоким прочностным характеристикам как при 20, так и при 350 °С, СПАК – прекрасный материал для поршневых двигателей, длительно работающих на форсированных режимах. Этот сплав предназначен для замены более дорогостоящих и тяжелых титановых сплавов в авиакосмической технике. Рабочая температура сплава на 200–220 °С выше, чем серийных алюминиевых сплавов, т. е. достигает примерно 340 °С.

**Сплавы с низким ТКЛР.** Для ряда отраслей промышленности (приборостроение, машиностроение, авиастроение и др.) требуются материалы с низкой плотностью ( $\leq 3,0$  г/см<sup>3</sup>) и ТКЛР, близким к стали ( $\leq 13 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>).

В табл. 2.16 приведены химический состав и типичные физико-механические свойства отечественных спеченных алюминиевых сплавов с низким ТКЛР.

Таблица 2.16

**Физико-химические свойства спеченных алюминиевых сплавов  
с низким ТКЛР**

Сплав	Химический состав, сплава, мас. %	Физические свойства		Механические свойства	
		Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\lambda \cdot 10^{-6}$ , К <sup>-1</sup>	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
САС-1-400	Al-(25–30) Si-(5–7) Ni	2,73	14,5–15,5	240–350	1,0–4,5
САС-1-50	Al-(25–30) Si-(5–7) Ni	2,73	14,0–15,0	260–400	0,5–2,5
КСП-15	85 САС-1-50–15 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,50	12,7–13,0	280–300	1,0–1,2
САС-2	Al-(25–30) Si-(5–7) Fe	2,73	15,0–16,0	240	0,9
САС-3	Al-(25–30) Si-(3–5) Cr	2,72	15,0–16,0	280	0,5
САС-4	Al-(10–15) Si-(15–25) SiC	2,78	16,0–17,0	230	5,0

Кроме прецизионного авиакосмического приборостроения эти материалы применяются в производстве деталей видеотехники и для двигателей внутреннего сгорания.

**Порошки алюминия высокой чистоты (ПАВЧ)** требуются для ряда важных отраслей промышленности, в частности, для электронной (при изготовлении изделий методами порошковой металлургии), химической (для получения веществ особой чистоты, например, нитридов алюминия, бемита), черной металлургии (при получении высокочистых металлов и сплавов) и т. д.

ВАМИ совместно с ВгАЗом разработана и освоена технология получения ПАВЧ методом пульверизации расплавленного алюминия высокой чистоты марки А995 по ГОСТ 11069–2001 с сухим улавливанием продуктов распыления. Для уменьшения степени загрязнения металла в процессе распыления используются специальное оборудование и технологические приемы. Тигель для расплава и форсунка изготавливаются из специальных материалов, распыление производится при определенных технологических параметрах.

Основные характеристики ПАВЧ указаны в табл. 1.1.

ПАВЧ успешно используют в промышленном производстве оксиднополупроводниковых объемно-пористых конденсаторов. Прессованием и спеканием порошков формируется пористый анод с развитой внутренней поверхностью, поверхность частиц покрыта собственным слоем диэлектрика ( $Al_2O_3$ ). После заполнения электролитом получают компактный (диаметром 3–10 мм) конденсатор с высокой емкостью. Конденсаторы типа К-53-1 из алюминиевых порошков заменяют конденсаторы из порошка тантала, поскольку значительно дешевле их.

ПАВЧ используется для создания коллекторных электродов в новых типах ионисторов типа К-58-4 – перспективных источников тока с неограниченным количеством циклов в режиме заряда–разряда.

ПАВЧ применяют в электронике в качестве токопроводящего наполнителя в клеях и проводниковых пастах. Например, сферический алюминиевый порошок крупностью менее 20 мкм входит в состав толстопленочных проводников при изготовлении солнечных кремниевых батарей. Это подробно изложено в разд. 2.7.

Тонкодисперсные ПАВЧ с удельной поверхностью не более  $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$  используют при производстве ряда промышленных типов позисторов (терморезисторов с положительным коэффициентом сопротивления). Их применяют для создания контактов на поверх-

ности терморезисторов и наносят в виде водной пасты с добавками ортофосфорной кислоты и оксидов магния и хрома. Нанесенный слой пасты обрабатывают при температуре 600–700 °С.

Резюмируя изложенное выше, можно отметить, что анализ состояния техники, технологии, научной базы и экономических аспектов ПМ алюминия позволяет утверждать, что с выходом экономики страны из кризиса появляется обширный рынок потребителей ее продукции и алюминиевых порошковых материалов со специфическими свойствами.

Получение изделий со средним уровнем свойств можно организовать на базе серийных порошков нелегированного алюминия.

Для производства изделий из быстроохлажденных и механолегированных сплавов целесообразно наладить малотоннажный выпуск порошков с использованием плавильных агрегатов малой емкости.

Осуществление полного цикла ПМ сопряжено с формированием громоздкой инфраструктуры прессования, термообработки, контроля микроструктур, специфических свойств разных изделий и полуфабрикатов. Поэтому в условиях рыночной экономики целесообразно брикетирование порошков осуществлять непосредственно на порошковом предприятии, а выпуск проката и экструдированных полуфабрикатов – на заводах обработки металла давлением.

Научная задача дальнейшего развития ПМ алюминия – совершенствование приемов сверхбыстрого охлаждения металлических расплавов с целью достижения нанокристаллической или аморфной структуры сплавов. Повышение мелкокристалличности сплавов в результате увеличения скорости их охлаждения до сих пор стабильно обеспечивало повышение их механической прочности.

Необходимо разработать новые приемы компактирования быстроохлажденных порошков с целью сохранения достигнутого структурного состояния материала, уменьшения газосодержания и пористости порошков перед прессованием.

Проблемы, стоящие перед порошковой металлургией алюминия, скорее относятся к области промышленной реализации, чем к научной и технологической разработке. На оборудовании производства медных или стальных порошковых изделий с использованием специальных печей для спекания алюминиевого порошка можно организовать массовое получение изделий из него.

## 2.6. Защитные покрытия на металлах, сплавах и других материалах

Преимущества алюминия и его сплавов – отличная отражательная способность, высокая коррозионная стойкость, хорошая проводимость, экологичность и эстетичность поверхности, пластичность и пригодность к различным видам обработки – в некоторых областях не находят применения из-за относительно высокой стоимостью алюминия, особенно в сравнении с железом (сталью). Отличный компромисс между требуемыми свойствами и стоимостью – покрытие более дешевых металлов тонким сплошным слоем алюминия или сплавами на его основе, называемое алюминированием (или алитированием).

Алюминиевые покрытия надежно защищают металлические конструкции в атмосфере с повышенным содержанием серы, азотных и фосфатных соединений, автомобильных выхлопов, органических кислот, при высоких температурах. Покрытые алюминием обычные стали часто могут заменить более дорогие высоколегированные коррозионно- и жаростойкие. Алюминированные стальные детали обладают большими преимуществами перед обычными стальными, успешно используются в термических печах, требующих устойчивости к окислению и науглероживанию, к высокотемпературной коррозии. Они широко используются в нефтехимической, химической, цементной отраслях промышленности, в топливных камерах, для спекания руд и стекловарения, для защиты труб паровых котлов от сульфидизации и окисления, в агрегатах газификации угля, в печах для сжигания отходов.

Алюминирование дает возможность защищать от коррозии детали самолетов, ракет и автомобилей, сварные трубы, стенные и кровельные панели, обогревательные приборы, сельскохозяйственный инвентарь и инструменты, изделия бытового назначения. Алюминированную жечь используют взамен луженой в консервной промышленности. Экономическая эффективность алюминирования основывается на его низкой себестоимости, на существенном повышении срока службы алюминированных изделий, прежде всего изделий из сталей и алюминиевых сплавов.

Алюминиевые покрытия устойчивее цинковых примерно в 6 раз при их одинаковой массе и в 2,5 раза при одинаковой толщине. В атмосфере промышленных предприятий стойкость алюминированных изделий в 10 раз выше стойкости горячеоцинкованных,

в горячей воде – в 15 раз. Алюминированные изделия сохраняют блеск при нагревании до 470 °С, отражая 85 % теплоты и света. Вакуумное алюминиевое покрытие в 15–20 раз повышает стойкость стали к газовой коррозии при температуре 700–800 °С. В промышленной атмосфере панели из алюминированной стали оставались пригодными после 25 лет эксплуатации, в то время как панели с гальваническим цинковым покрытием ржавели уже через 6 лет. Продолжительность службы алюминированных труб в теплообменниках газ–газ составляет более 20 лет, что в 4–5 раз дольше, чем у обычных стальных труб, при этом теплообменники остаются свободными от окалины и коррозии.

Принято считать, что алюминиевое покрытие защищает базовый металл за счет комбинации электрохимического эффекта и создания слоя плотного поверхностного покрытия; алюминий защищает сталь гальванически вследствие разницы электрохимического потенциала между ними и физически, образуя сплошную коррозионностойкую пленку.

При повышенных температурах защита обеспечивается за счет образования сплава алюминия с железом. При температуре выше 480 °С алюминий диффундирует в железо, образуя с ним переходный слой, устойчивый к истиранию и коррозии в окислительной атмосфере до температуры 1150 °С. Алюминиевые покрытия помимо защитных функций имеют хорошие декоративные свойства.

Факторы, определяющие выбор предпочтительного покрытия для данного материала и области его применения: назначение, толщина и требуемая стойкость покрытия, форма и размеры покрываемого объекта, состав подложки, объем продукции.

Структура и свойства алюминиевых покрытий в значительной степени определяются способом их нанесения. Так, структура вакуумных покрытий, как и полученных горячим способом через металлический расплав, подобна структуре отожженного алюминия. Структура покрытий, образуемых газопламенным и плазменным напылением алюминиевого порошка, во многом обусловлена наличием оксидов алюминия. У таких покрытий твердость выше, но электропроводность ниже по сравнению с чистым алюминием.

На эксплуатационные свойства алюминиевых покрытий, в частности на прочность сцепления и деформируемость, влияет толщина переходного слоя (диффузионного слоя между поверхностью и покрытием), зависящая от температуры и времени алюминирования, термообработки, химического состава изделия. Хорошими

эксплуатационными свойствами отличаются алюминированные изделия с толщиной переходного слоя не более 5–7 мкм. При вакуумном алюминировании толщина переходного слоя, как правило, не превышает долей микрометра.

В промышленности способы горячего и электрохимического алюминирования (через расплав солевого электролита) не распространены, а порошковые способы нашли широкое применение.

На использовании алюминиевых порошков для нанесения функциональных покрытий базируются следующие способы:

нанесение порошка из жидкой фазы,  
электростатический,  
термодиффузионный,  
нанесение композиционных покрытий,  
напрессовывание,  
термовибрационное алюминирование,  
напыление.

### ***2.6.1. Нанесение покрытий порошком из жидкой фазы***

Этот способ алюминирования поверхности условно может быть причислен к порошковым. Он основан на получении порошка при разложении жидких алюминийорганических соединений и одновременном образовании из этого порошка сплошного покрытия. Способ реализуется, например, следующим образом. Раствор диэтилгибрида алюминия напыляют на изделие, нагретое до температуры разложения этого соединения с образованием порошкообразного алюминия (не менее 260 °С). Спекаясь, слой порошка образует сплошное покрытие поверхности, скорость нанесения покрытия составляет 100–600 мкм/мин. Процесс проводят в инертной среде во избежание воспламенения диэтилгибрида алюминия. Толщину покрытия в пределах 0,5 мкм – 1 мм регулируют температурой нагревания изделия. Покрытие отличается высокими чистотой, плотностью, адгезией (прочностью сцепления с основой на отрыв). Процесс характеризуется большей производительностью, чем электролитическое алюминирование.

### ***2.6.2. Электростатический способ нанесения покрытий***

Этот способ алюминирования основан на переносе отрицательно заряженных частиц алюминиевого порошка в электростатическом поле напряженностью до 20 кВ/м, когда на очищенную и увлажнен-



ную поверхность изделия (стальной полосы) вибропитателем через отрицательно заряженное сито наносят сухой порошок алюминия.

Частицы алюминия, приобретая отрицательный заряд при прохождении сита, взаимно отталкиваются и равномерно осаждаются на поверхности. Потеряв заряд при контакте с изделием, порошок удерживается на его поверхности за счет сил смачивания водной пленкой. Изделие нагревают в электрической радиационной печи в течение минуты до температуры 350 °С, затем покрытие уплотняют прокаткой и очищают. На заключительной стадии изделие подвергают термической обработке по одному из двух вариантов:

а) быстрое (около 15 с) нагревание на воздухе до температуры 500–600 °С → самопроизвольное охлаждение;

б) медленное (в течение 15 ч) нагревание в печи до 450 °С → охлаждение на воздухе.

Толщину покрытия (0,05 мкм – 1 мм) регулируют скоростью подачи порошка вибропитателем. Покрытия, полученные электростатическим способом, имеют удовлетворительные свойства, однако процесс их нанесения нерационален.

### ***2.6.3. Нанесение покрытий термодиффузией***

Температурная диффузия – основа целого ряда процессов нанесения алюминиевого покрытия на сплавы из железа, никеля и кобальта. Формирующиеся при диффузии покрытия могут быть очень твердыми, придают алюминированной детали высокую степень стойкости к истиранию, защищают от высокотемпературной сульфидной коррозии, от окисления и науглероживания.

Оснастка машиностроительных заводов (кузнечные штампы, формы для литья под давлением и прочее) изготавливается из дефицитных легированных сталей. В условиях интенсивного механического воздействия при высоких температурах оснастка быстро выходит из строя. Это приводит к значительным трудозатратам и большому расходу металла на восстановление или изготовление новой оснастки.

Нанесение диффузионных алюминиевых покрытий на изделия такого рода, а также на лопасти турбин, теплообменники, используемые в производстве серной кислоты и в десульфуризирующих печах, на обменники диоксида углерода и вентили, реторты и конденсаторы в крекинг-газовых и коксовых печах позволяет существенно продлить срок и эффективность их службы.

Процесс диффузионного покрытия с использованием порошков включает цементацию и алюминирование. В герметичный контейнер помещают покрываемую деталь и смесь, состоящую из порошка алюминия или сплава на его основе, инертный материал для предотвращения агломерации (например, глинозем) и летучее галоидное соединение, являющееся средством переноса алюминия. При нагревании контейнера в печи образуется железоалюминиевое диффузионное покрытие детали толщиной от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до 100 мкм в зависимости от температуры, продолжительности выдержки и состава смеси. Стандартная толщина диффузионного слоя на углеродистой стали — 0,025–0,040 мкм, при необходимости она может быть увеличена до 0,08 мкм.

В покрытиях деталей из сплавов на основе железа содержание алюминия обычно ниже 25 %, а на основе кобальта и никеля — ниже 12 %, вместе с тем могут быть получены покрытия, содержащие до 60 % алюминия. Таким способом можно покрывать как плоские поверхности, так и внутренние открытые полости и линейные контуры. Поскольку алюминий диффундирует в основу, покрытие может быть удалено только с помощью механической обработки, оно не шелушится и не подвергается окислению.

При использовании бороалитирующего состава из недефицитных материалов (алюмоборидной композиции с активатором  $\text{NaBF}_4$ ) в результате насыщения легированных сталей в течение 6–8 ч при 860–950 °С образуется слой толщиной примерно 100 мкм. При упрочнении получают слои с микротвердостью 1350–1500  $\text{HV}_{0,05}$ , срок службы оснастки увеличивается не менее чем в два раза. Состав может быть использован трижды.

Применение для низкотемпературного алюминирования стальных деталей смеси, состоящей из 92–94 % порошкового алюминия и 6–8 % безводного  $\text{AlCl}_3$ , позволяет интенсифицировать процесс насыщения и повысить коррозионную стойкость получаемых покрытий [I.49].

Для создания диффузионных жаростойких покрытий, защищающих металлические изделия от окисления (до 1100 °С) и сульфидной коррозии, применяются порошки многокомпонентных алюминиевых сплавов марок ПАК (табл. 2.17). Термодиффузионные покрытия из суспензий этих порошков однородны по химическому и фазовому составу, обладают структурной устойчивостью, имеют низкие внутренние напряжения, высокую адгезию к подложке, долговечность и надежность в условиях совместного воздействия высоких температур и агрессивных сред. Нейтрализация вредного действия сернистых соединений достигается за счет введения в сплавы церия.

## Характеристика порошков марок ПАК по ТУ 48-0005-39/0-89

Марка порошка	Химический состав, мас. %						Дисперсность, мкм	Области применения
	Основные компоненты					Сумма металлических примесей, не более		
	Al	Si	Y	Ce	Cr			
ПАКИ-25	Основа						+63 – не более 0,3 % +50 – не более 3 %	Для покрытий с высокой жаростойкостью Для низкотемпературного нанесения покрытий с высокой пластичностью и стойкостью к сульфидной коррозии Для низкотемпературного нанесения покрытий с высокой жаростойкостью и пластичностью Для покрытий с высокой жаростойкостью и пластичностью
	23–26	1,2–1,5	–	–	–	2,0		
ПАКЦ-12	11–13	–	1,0–1,5	–	–	2,0		
ПАКИЦ-12	11–13	1,0–1,2	0,8–1,2	–	–	2,0		
ПАКХИ-12	11–13	0,3–1,0	–	–	5–10	–		

Для приготовления суспензий используют недорогие органические или неорганические связки, компоненты смешиваются в механических смесителях. Покрытия наносят краскораспылителем, кистью или окунанием; коэффициент использования порошка и рентабельность процесса достаточно высоки. Формирование термомодифузионного слоя происходит при нагреве в обычных электрических или газовых печах.

Покрытия на основе порошков ПАК позволяют защищать как наружные, так и внутренние поверхности изделий любых габаритов и конфигураций из никелевых, кобальтовых и железных сплавов, например:

детали горячего тракта турбинных установок и двигателей;  
узлы конвейерных линий, радиационные трубы и другую арматуру термических печей;

металлическую арматуру энергетического оборудования;  
нагревательные элементы и наконечники термопар.

Марку порошка ПАК выбирают с учетом конструктивных особенностей изделий, условий их эксплуатации и технических возможностей оборудования, используемого для нанесения покрытия.

#### ***2.6.4. Композиционные покрытия***

Композиционные покрытия наносятся из суспензий – смесей алюминиевых порошков с различными органическими или неорганическими веществами и являются в основном антикоррозионными. Способ наиболее часто используют для ремонта частей самолетов (например, лопастей турбин, которые подвергаются действию горячих продуктов сгорания топлива) и для защиты оборудования от воздействия высоких температур (например, в химической и нефтехимической промышленности). Иногда такие покрытия называют алюмокерамическими красками на водной основе. Разновидности таких суспензий (составов) – алюмофосфатные и алюмосиликатные антикоррозионные и жаростойкие покрытия.

Суспензию порошка алюминия или алюминиевого сплава распыляют на защищаемую поверхность или наносят иным способом, например погружением детали или кистью. Затем производят термическую обработку покрытия при температуре выше 200 °С в течение 30 мин для испарения растворителя и внедрения (диффузии) алюминия в материал основы.

Композиционные фосфатные покрытия типа АФП (например, по ГОСТ 24424–80) применяются для противокоррозионной защиты стальных конструкций от воздействия неагрессивной и слабоагрессивной атмосферы воздуха и жидких сред. Их применение позволяет сократить число операций окраски до двух (вместо 3–4), снизить пожароопасность и исключить взрывоопасность производства, улучшить условия охраны окружающей среды, вдвое увеличить срок действия противокоррозионной защиты и получить значительный экономический эффект.

Состав АФП [I.50]: фосфатное связующее ФС-1 по ТУ 6-18-2–77, пудра ПАП-1 или ПАП-2\*, сополимерная акриловая эмульсия, натрий азотнокислый.

В табл. 2.18 приведены данные о некоторых отечественных алюмокерамических красках.

Таблица 2.18

#### Алюмокерамические краски

Марка краски	Наполнитель	Связка на водной основе	Структура покрытия
АФХА	Алюминиевый порошок	Фосфатная с тиксотропным модификатором	Алюминиевые сферические частицы, скрепленные фосфатной керамикой
АФХАП	Алюминиевая пудра или паста	То же	Алюминиевые пластинчатые частицы, скрепленные фосфатной керамикой
АС	Алюминиевый порошок	Силикатная с тиксотропным модификатором	Алюминиевые сферические частицы, скрепленные силикатной керамикой
МС	Алюминиевый порошок и порошок оксида алюминия	То же	Сферические частицы алюминия и оксида алюминия, скрепленные силикатной керамикой

\* В отечественной и зарубежной практике отдается предпочтение алюминиевым пастам взамен пудр ввиду легкости и удобства перемешивания композиций и отсутствия пыления.

Покрытие имеет толщину до 200 мкм (2–3 слоя). Расход красок на один слой – 150 г/м<sup>2</sup>. Для надежной защиты изделий рекомендуется наносить два слоя, например, АФХА + АФХА, АФХА + фосфатная связка, АФХА + силикатная связка, АФХА + АС, практически могут использоваться другие сочетания слоев в зависимости от коррозионной среды и требований к покрытию.

После нанесения покрытия скорость коррозии стали Ст20 в среде аммиака снижается в 8–16 раз, в среде сернистого газа – в 12–20 раз, в водном растворе серной кислоты – в 3 раза.

Алюмосиликатные антикоррозионные покрытия используют отечественные строители для защиты арматурной стали в изделиях из ячеистого бетона автоклавного твердения. Нанесение покрытия осуществляют окунанием. Состав покрытия, мас. %: связующее (натриевое жидкое стекло) – 44; минеральный наполнитель (молотый известняк) – 35; наполнитель, термоотвердитель (алюминиевый порошок) – 20; добавки (бура, NaNO<sub>3</sub>, стеарат кальция) – 1. Вода вводится до достижения требуемой консистенции смеси.

Защитный слой на электродах электродуговых печей для выплавки стали получают нанесением на поверхность электрода вязкой массы, состоящей из (мас. %): порошка алюминия – 50–65; водного раствора жидкого стекла – 30–40; песка – 3–11. Электрод с покрытием термообработывают в нейтральной атмосфере при 770–870 °С. Получаемый защитный слой обладает высокой адгезионной способностью и газопроницаемостью [I.51].

Известно о применении порошков сплавов на основе алюминия и кремния для нанесения защитного слоя и пропитки огнеупорных изделий, например, шибберных плит и т. п.

Для изготовления алюмокерамических красок используют алюминиевые порошки с предпочтительным размером частиц менее 100 мкм. Возможно применение порошков алюминиевых сплавов или алюминиевых отходов аналогичной крупности.

По коррозионной стойкости с алюмокерамическими красками сравнимы алюмонаполненные эпоксидные покрытия, однако они имеют ограниченную жаростойкость. Покрытия на основе эпоксидных материалов (например, эмаль ЭП-140, смола ЭД-20 и др.) с алюминиевым наполнителем (в основном алюминиевая пудра) применяются для оборудования, работающего в агрессивных средах предприятий пищевой промышленности.

Порошки сплава Al–Zn используют в покрытиях с протекторными свойствами, заменяя в ряде случаев более дефицитный цинк.

Такие покрытия наносят на трубопроводы (как изнутри, так и снаружи), применяют в качестве грунтовок.

Высокодисперсный алюминиевый порошок в смеси с жидким полиуретановым связующим, отверждаемым влагой воздуха, используется для получения светоотражающего покрытия. Рынок предлагает одноупаковочную антикоррозионную композицию “ЛАПТЕКСАЛ”.

Композиционное покрытие, состоящее из алюминиевой пасты (ППВ > 2,0 м<sup>2</sup>/г) и связующего на основе перхлорвинила, имеет пониженную излучательную способность в диапазоне 50–150 °С. Такое покрытие применяется, в частности, для окраски ниши шасси сверхзвуковых самолетов и позволяет избежать нагрева колес от тепла двигателей в полете.

Для создания покрытий с регулирующей излучательной способностью помимо чешуйчатых алюминиевых порошков используются сферические порошки с крупностью частиц, соизмеримой с длиной волны излучаемого спектра. Покрытие из алюминиевых сферических порошков с частицами диаметром 5–10 мкм позволяет снизить коэффициент излучения поверхностью также в диапазоне длины волны 5–10 мкм (инфракрасная часть спектра).

### **2.6.5. Нанесение покрытий напессовыванием порошка**

Формирование напессованного покрытия базируется на механическом связывании его с основой. В отличие от термодиффузии алюминиевое покрытие, получаемое этим способом, не формирует хрупкого переходного слоя сплавов. Частный случай напессовывания – накатка. Это один из наиболее прогрессивных, высокоэффективных и ресурсосберегающих способов алюминирования стали.

Технологическая схема порошкового алюминирования стальной полосы:

стальная полоса (*сталь 20*) →  
зачистка (*сухая, лепестковыми абразивными кругами, шероховатость поверхности после зачистки 0,4–1,0 мкм*) →  
подогрев (*до 100–180 °С в зависимости от толщины и скорости движения полосы*) →  
насыпка алюминиевого порошка (*фракции –60 мкм*) на полосу →  
прокатка (*прокатные валки цилиндрические, скорость прокатки 50 мм/с; степень деформирования 30–50 %*) →

термообработка для спекания и припекания к полосе порошкового покрытия (*скорость нагрева 20 °С/с до температуры 725 °С; нагрев электроконтактный (как наиболее экономичный)*) →

быстрое охлаждение (*водяное*) →

контроль качества [I.52].

По данным металлографических исследований, напрессованное покрытие толщиной 0,24 мм имеет интерметаллидную прослойку толщиной менее 1,5 мкм, пластичность покрытия не ниже пластичности основы (выдерживает два изгиба на 180° с радиусом кривизны, равным толщине полосы с покрытием, образование трещин наблюдается одновременно с основой). Плотность покрытия 95–96,5 % от теоретической. Микротвердость 260–280 МПа. Прочность сцепления с основой более 150 МПа (разрыв по материалу покрытия).

Стальной лист с алюминиевым порошковым покрытием выдержал испытания на коррозионную стойкость при температуре 40 °С в атмосфере со следами 3%-ного раствора NaCl, в пересыщенном растворе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при влажности 70–80 %.

Разновидность процесса нанесения покрытия напрессовыванием порошка на стальную основу – алюмосварка. Она позволяет металлургически соединить слой алюминиевого порошка со стальной проволоочной основой.

Биметаллическая сталеалюминиевая проволока БСА-КПЛ, технология производства которой разработана ИПМ Украины, представляет собой высокопрочную стальную проволоку, покрытую оболочкой из накатанного алюминиевого порошка марки АКП с последующим спеканием. Технологическая схема процесса:

стальной непрерывно движущийся сердечник →

холодное опрессовывание (*~ 400 МПа*) алюминиевым порошком →

волочение на готовый размер →

нагревание (*до 250–350 °С с выдержкой в течение 30–60 мин для обеспечения диффузионного упрочнения связи алюминия со сталью и минимизации образования слоя хрупкого промежуточного сплава*).

Благодаря достаточно прочной связи между сталью и алюминием проволока обладает высокой коррозионной стойкостью, электропроводностью и прочностью, повышенной долговечностью.

Проводимость алюминия составляет 62 % от проводимости меди, но вследствие малой плотности проводимость единицы массы алюминия вдвое больше, чем меди, т. е. очевидна экономичность применения сталеалюминиевой проволоки взамен сталемедной. По сравнению со стальной проволокой сталеалюминиевая имеет в 3 раза большую проводимость.



Коррозионная стойкость проволоки БСА-КПЛ соответствует коррозионной стойкости сталемедной проволоки, срок службы соответствует алюминию, а отношение прочности к весу в 3 раза больше, чем у алюминия.

Проволока БСА-КПЛ эффективно используется для армированных алюминиевых конструкций, высотных воздушных линий электропередач, в качестве растяжек, основы для АCSR-проводников, нейтральных несущих тросов, проводов телефонных линий и кабелей. Особенно применима там, где требуются высокая коррозионная устойчивость и прочность. Она хорошо зарекомендовала себя в различных климатических районах России.

Таблица 2.19

**Характеристика сталеалюминиевой проволоки**

Диаметр проволоки, мм	Толщина слоя алюминия, мм, не менее	Электрическое сопротивление, Ом/км, не более	Предел прочности на разрыв, МПа, не менее	Относительное удлинение на базе 200 мм, %, не менее	Количество перегибов до разрушения, не менее	Количество скручиваний до разрушения, не менее
2,2	0,10	14	750	1	8	7
2,7	0,13	10				
3,5	0,17	6				
3,8	0,20	5,5				
4,3	0,22	4				
5,1	0,25	3				

Содержание алюминия в поперечном сечении сталеалюминиевой проволоки 30–50 %. Свойства проволоки представлены в табл. 2.19.

**2.6.6. Термовибрационное алюминирование**

Термовибрационное алюминирование производится совмещенной с нагреванием вибрационной обработкой поверхности стальными шарами. Процесс сочетает в единой технологии термическую

обработку, наклеп приповерхностных слоев материала и нанесение покрытия всухую (сухая сварка). Как и при механолегировании, при термовибрационной обработке создаются условия для механического разрушения оксидной пленки в результате трения частиц об обрабатываемую поверхность, а также из-за их существенной пластической деформации. В зоне удара металлы сближаются до возникновения межатомных сил взаимодействия, получаются металлические связи, переходящие иногда в соединения металлов с образованием интерметаллидов и твердых растворов.

Процесс осуществляется следующим образом. В термокамеру загружают алюминиевый порошок и стальные шары, выполняющие функцию ударных тел и поставщиков материала покрытия. Камеру нагревают до 120–150 °С (дальнейшее увеличение температуры нежелательно по причине уменьшения толщины покрытия, адгезии и увеличения пористости из-за интенсивного образования интерметаллидов, повышающих хрупкость переходной зоны, возможности разрушения и отслаивания покрытия) и подвергают виброобработке. Толщина получаемого покрытия определяется помимо технологических параметров твердостью и шероховатостью покрываемой поверхности.

Нанесенные таким способом алюминиевые покрытия повышают усталостную прочность отожженной стали 40Х на 27 %, а закаленной стали 65Г – на 43 % по сравнению с оцинкованной гальваническим способом.

### *2.6.7. Процессы термического напыления*

Газотермическое напыление – наиболее типичный процесс создания покрытий. По сравнению с другими способами нанесения алюминиевых покрытий термическое напыление более затратно, но имеет важные преимущества:

- легко применимо к большим деталям неправильной формы;

- позволяет варьировать уровень и толщину покрытия, что удобно для ремонта или обновления поверхности изношенных деталей;

- процесс напыления производится портативным оборудованием, что удобно для работ в нестационарных условиях, при нанесении покрытий на крупные объекты;

- термические напряжения в процессе напыления и после охлаждения незначительны и близки к нулю;

- готовые покрытия имеют толщину 0,0076–0,04 мкм и более.

Напыленные покрытия по назначению разделяют на коррозионностойкие, антифрикционные, износостойкие, термостойкие и другие. Покрытия из порошков алюминия или его сплавов наносят на твердую поверхность несколькими динамическими способами, среди которых выделяют напыление:

- плазменное;
- газопламенное;
- детонационное.

При электродуговом напылении алюминия применяют, как правило, компактный металл (проволока, пруток), порошки при этом не применяют. Использование для термического напыления алюминиевых порошков взамен чаще применяемой проволоки позволяет получать более гладкие и однородные покрытия с меньшей толщиной.

Напыление широко применяют для покрытия железных выхлопных труб, деталей муфелей и печей, стальных деталей мостов, башен, резервуаров для хранения нефтепродуктов, конструкций доков, свай. Менее типичные применения: от декоративных покрытий до покрытий обшивки фюзеляжа самолета и теплопроводных покрытий керамической посуды.

Напыление смесей порошков на основе алюминия и/или титана и керамического материала [I.53] позволяет получить покрытия для защиты от коррозионных, коррозионно-механических и эрозионных разрушений конструкций, для поверхностного упрочнения при изготовлении и ремонте деталей машин и механизмов в машиностроении, строительстве, сельском хозяйстве.

Покрытия наносят на поверхности судовых конструкций, хранилищ и танков для нефтепродуктов, наземных конструкций мостов, эстакад, подземных трубопроводов различного назначения и т. п.

Применение защитных покрытий позволяет увеличить срок службы изделий до 10–50 лет, что в 2–5 раз превышает срок службы непокрытых деталей.

#### *2.6.7.1. Плазменное напыление*

Плазменное напыление – процесс нанесения покрытия на поверхность изделия с помощью плазменной струи, генерируемой плазмотроном. Сущность процесса заключается в том, что напыляемый материал подается в высокотемпературную плазменную струю, нагревается, плавится и из двухфазного потока наплавляется

на подложку. При деформации от удара происходит взаимодействие частиц (капель) наплавляемого материала с поверхностью основы и формируется покрытие.

Плазменное напыление применяют в машиностроении, автомобильной промышленности, электротехнической и электронной промышленности, строительстве, угле- и нефтеперерабатывающей, химической промышленности, при изготовлении бытовой техники.

Основные преимущества плазменного напыления:

высокий коэффициент использования порошка – до 85 %;

низкая пористость и высокая адгезия покрытия к поверхности;

высокая производительность процесса;

универсальность при получении покрытий из различных порошков без ограничения температур плавления и материала подложки;

отсутствие ограничений по размерам и форме напыляемых изделий;

низкое термическое воздействие на основу;

нанесение покрытия на локальные поверхности;

нанесение покрытия с минимальными припусками для последующей механической обработки;

возможность использования для формообразования деталей формы-оправки, которая после окончания процесса удаляется, оставляя оболочку из напыленного материала заданной формы.

Покрываемую поверхность предварительно очищают, высушивают, проводят дробеструйную обработку для увеличения адгезии покрытия. На подготовленную поверхность напыляют алюминиевый порошок, подаваемый в плазмотрон потоком плазмообразующего газа – азота или аргона, к которым иногда добавляют водород; использование смеси воздуха с метаном позволяет повысить энергетические показатели плазмотрона.

КПД плазмотрона составляет 50–70 %. Скорость газа на выходе плазмотрона – от 10 до 1000 м/с в зависимости от расхода газа, диаметра сопла плазмотрона, мощности дуги. Среднемассовая температура нагретого газа при работе на одноатомных газах – 10 000 К, на двухатомных – 4000–5000 К. Максимальная температура на оси струи – от 10 000 до 50 000 К. Мощность плазмотрона – до 25 кВт. Расход газа – 10–20 л/мин.

В процессе напыления поддерживают следующие технологические параметры: скорость перемещения плазмотрона 2–30 мм/с, расстояние до изделия 100–150 мм, диаметр пятна напыления опре-

деляется размером сопла и производительностью подачи порошка и составляет 10–25 мм. Температура нагревания деталей при плазменном напылении не превышает 100–150 °С. Толщина напыленного слоя ограничивается, прежде всего, разницей термического уплотнения между холодной основой и горячим порошковым материалом и составляет 0,05–1,0 мм, в ряде случаев ее можно довести до 3–5 мм. Пористость покрытия – 4–8 %, адгезия – 50–80 МПа.

При нанесении покрытий таким способом порошки алюминия в смеси с керамическими частицами размером 20–150 мкм расплавляются и приобретают скорость 300–500 м/с. В результате образуется алюмокерамическое покрытие, представляющее собой алюминиевую матрицу с распределенными в ней частицами керамики. Пористость покрытия – 0,5 %, адгезия – ~40 МПа. По сравнению с алюминиевым покрытием алюмокерамическое имеет коррозионную стойкость в 2 раза, а износостойкость в 6–8 раз больше.

Напыленные алюминиевым порошком покрытия имеют слоистую структуру, содержат 0,5–1,5 мас. % оксида алюминия (в зависимости от крупности и формы частиц исходного порошка). Пористость может быть уменьшена в отдельных случаях практически до нуля путем обработки давлением или применения уплотнителей типа эпоксидных, феноловых смол, восков, виниловых сополимеров, виниловых алкидов или битумных материалов, полировкой, обработкой тонким кремниевым песком или проволочными щетками различной жесткости.

Сочетание термического напыления алюминиевым порошком с уплотнением полученного покрытия смесью битума с алюминиевой пудрой и последующей термообработкой детали в восстановительной атмосфере применяют для защиты стали от высокотемпературных окисляющих и сульфидирующих газов. Битумный уплотнитель защищает основу от окисления до образования поверхностного сплава.

Сочетание термического напыления алюминиевым порошком с уплотнением полученного покрытия смесью битума с алюминиевой пудрой и последующей термообработкой детали в восстановительной атмосфере применяют для защиты стали от высокотемпературных окисляющих и сульфидирующих газов. Битумный уплотнитель защищает основу от окисления до образования поверхностного сплава.

Разработана технология плазменно-детонационного напыления (см. также разд. 2.6.7.3), при котором плазменная струя имеет

удельную мощность от  $10^3$  до  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> при скорости  $(5-8)10^3$  м/с и мощности плазмотрона 10 кВт.

### *2.6.7.2. Газопламенное напыление*

Газопламенный способ напыления основан на формировании на поверхности изделий слоя напыляемого материала в результате его диспергирования струей газового пламени, обладающей достаточным запасом тепловой и кинетической энергии. Образующая вследствие сгорания горючей смеси струя пламени, вытекает из сопла горелки с большой скоростью и температурой до 3500 К. Горючий газ – ацетилен, пропан или метан, окислитель – кислород. Скорость соударения частиц с поверхностью составляет от 150–160 м/с до сверхзвуковых значений.

Получаемое покрытие имеет толщину до 3 мм, его адгезия – от 5 до 45 МПа, остаточная пористость – 5–25 %.

Газопламенный способ отличается относительной простотой, мобильностью, позволяющей напылять покрытия на крупногабаритные или протяженные детали, и обеспечивает возможность напыления покрытий в локальных труднодоступных местах. Этот способ наряду с плазменным считается наиболее предпочтительным для последующей лазерной обработки.

Разновидность газопламенного напыления – сверхзвуковое газопламенное напыление. В образующуюся в камере сгорания горелки сверхзвуковую струю газа, которая имеет температуру 2500–3000 К и скорость до 2600 м/с, подается напыляемый порошок. Покрытие, получаемое таким способом, имеет толщину 0,1–5 мм, уровень адгезии – до 150 МПа, пористость – не более 2 %.

Преимущество сверхзвукового газопламенного напыления состоит в том, что по уровню затрат и сложности оборудования оно соответствует дозвуковому напылению, но существенно превосходит его по качеству напыляемых покрытий (пористость, адгезия).

### *2.6.7.3. Детонационное напыление*

Детонация – процесс химического превращения взрывчатого вещества при распространении по нему зоны горения в виде волны, которая движется с максимально возможной для данных условий скоростью, превышающей скорость звука в данном веществе.

Процесс детонационного напыления можно представить следующим образом. Ствол детонационной установки заполняют взрыв-

чатой газовой смесью (ацетиленокислородной или пропан-бутано-кислородной, или смесью этих горючих газов со сжатым воздухом). Затем в ствол вводят порцию напыляемого материала. У дульного среза ствола располагают подложку. После этого инициируют химическую реакцию (взрыв) газовой смеси, например электрическим разрядом. Теплота реакции вызывает нагрев до 3300–3800 К, расширение газообразных продуктов детонации и повышение их давления до 200 МПа. Истекающий из ствола высокотемпературный и высокоскоростной (для ацетиленокислородных смесей – 2000–3000 м/с) газовый поток продуктов детонации нагревает и ускоряет частицы порошка напыляемого материала. Вследствие термического и ударного воздействия частиц порошка на подложку формируется слой детонационного покрытия.

Детонационные покрытия предназначены для защиты металлов от коррозии, эрозии и поверхностного износа. Для их нанесения могут быть использованы порошки различных материалов: металлов, в частности алюминия и его сплавов, а также оксидов, карбидов, нитридов металлов и смесей на их основе.

Особенность процессов, протекающих при детонационном напылении покрытий – их чрезвычайно кратковременная длительность. Так, детонация взрывчатой смеси, заполняющей ствол, завершается примерно через 0,5 мс после ее инициирования; продолжительность динамического и теплового воздействия газового потока на порошок обычно не превышает 3 мс; время ударной деформации частиц напыляемого материала в момент формирования покрытия не превышает 0,1 мкс.

Детонационный способ – циклический, обладает высокой удельной мощностью и значительно упрощает преобразование энергии в полезную работу.

Преимущества детонационного способа напыления:

высокая адгезия покрытия – до 250 МПа;

низкая пористость покрытия – 0,5–2 %;

возможность напыления покрытий на практически любой конструкционный материал;

возможность получения покрытий из материалов, имеющих низкие температуры плавления и диссоциации;

отсутствие деформации напыляемой поверхности из-за незначительного нагрева подложки (до 150–250 °С).

В качестве примера можно привести характеристики промышленной малогабаритной детонационной установки:

частота импульсов	15–30 Гц
объем камеры сгорания	10–30 см <sup>3</sup>
производительность напыления	2–6 кг/ч
диаметр пятна напыления	5–20 мм
коэффициент использования	
напыляемого материала	до 0,8
масса устройства	3–5 кг

Детонационный способ успешно применяется при изготовлении и восстановлении деталей во многих отраслях промышленности: в авиа- и судостроении, нефтегазовой и горнодобывающей, полиграфической отраслях промышленности, при производстве и ремонте деталей автомобилей, насосов, компрессоров, лопаток турбин и т. п. Применение детонационных покрытий увеличивает срок службы узлов и агрегатов в 20–30 раз.

В Калининском политехническом институте разработана усовершенствованная конструкция автоматической детонационной установки КПИ-5 и освоены технологические режимы напыления алюминия, его оксида и нитрида, оксида магния и других соединений. В конструкции газораспределительного устройства этой установки использованы механические клапаны тарельчатого типа, простые и надежные при длительной эксплуатации. Наличие смесительной камеры гарантирует качественное усреднение компонентов детонирующей смеси, исключает образование углерода в процессе сгорания ацетилена и тем самым способствует формированию однородного плотного покрытия. Порошковый питатель осуществляет ввод напыляемого материала в детонирующую смесь в виде пылегазовой смеси, что также повышает качество покрытия. Система подачи газовых компонентов снабжена специальными системами защиты от самовоспламенения и устройствами для регулировки и стабилизации режимов напыления.

#### **Техническая характеристика установки КПИ-5:**

давление компонентов	
детонирующей смеси	0,5–1,2 кгс/см <sup>2</sup>
расход компонентов детонирующей смеси	0,8–3 м <sup>3</sup> /с
скорострельность	1–4 цикл/с
производительность по толщине	
покрытия	0,005–0,01 мм/цикл
габариты	900×1000×2200 мм
масса	280 кг



### 2.6.8. Холодное газодинамическое напыление

В последнее время получил распространение новый способ напыления порошков – холодное газодинамическое напыление (ХГДН), иначе называемый низкотемпературной кинетической металлизацией.

Способ ХГДН заключается в нанесении на обрабатываемую поверхность порошков, ускоренных с помощью сверхзвукового газового потока, который создается эжекцией от подачи газа с высоким давлением на вход сверхзвукового сопла Лавала. Для ускорения частиц порошка используются различные сжатые газы, например, сжатый воздух как наиболее дешевый газ может использоваться даже для порошков алюминиевых сплавов АМгб и 1201. Для предотвращения окисления химически активных порошков процесс необходимо проводить в атмосфере инертного газа. Иногда используют методы ускорения частиц наложением электрического заряда.

Формирование покрытия происходит в основном за счет кинетической энергии частиц порошка: набрав сверхзвуковую скорость, они при ударе о подложку (из стали, Ti, Cu, латуни и других материалов) размягчаются и привариваются к ней.

Газодинамическим способом получают покрытия только из относительно пластичных металлов – алюминия, меди, цинка, никеля и др. Используются порошки с крупностью частиц предпочтительно 20–50 мкм. В металлический порошок можно добавить мелкодисперсную керамику, которая за счет кинематической энергии частиц уплотняет металлическое покрытие и снижает его пористость.

Преимущество этого способа:

- простота конструкции, малый вес и габариты аппарата;
- необходимы только электроэнергия и сжатый воздух относительно невысокого давления (5–16 атм) с расходом  $\approx 0,5$  м<sup>3</sup>/мин;
- температура подложки не превышает 150 °С;
- покрытия обладают высокой адгезией (40–100 МПа) и низкой пористостью (1–3 %);
- процесс безопасен, покрытия наносятся в воздушной атмосфере при атмосферном давлении.

Области применения: герметизация микротечей в сварных швах на деталях из алюминиевых сплавов и других материалов, нанесение теплоизлучающих покрытий, восстановление размеров деталей, нанесение жаро- и коррозионностойких покрытий на основе алюминия, нанесение токопроводящих слоев и подслоев под пайку.

### **2.6.9. Особенности применения порошков сплавов на основе алюминия для различных видов покрытий**

Тип алюминиевых порошков, используемых для напыления, зависит от вида покрытия и способа его нанесения.

Для создания коррозионностойких покрытий используют, как правило, порошки из алюминия технической чистоты с размером частиц от 20 до 200–300 мкм (в зависимости от способа напыления). Высокой коррозионной стойкостью обладают также покрытия, образованные плазменным напылением смеси порошков алюминия и керамики ( $Al_2O_3$ ) или порошкового КМ типа  $Al/Al_2O_3$ .

Антифрикционные покрытия получают плазменным напылением порошков алюминиевых сплавов типа  $Al-Sn$ ,  $Al-Sn-Cu$  (марки АО–6, АО–20, см. табл. 1.9). Например, сферические порошки сплавов системы  $Al-Sn-Cu$  фракции 40–140 мкм, напыленные на вкладыши судовых двигателей с последующей ультразвуковой обработкой, образуют покрытие со следующими показателями [I.54]:

нагрузка разрушения	до 400 кг
коэффициент трения	0,01–0,02
усталостная прочность	до 10 млн. циклов
адгезия	120–140 МПа
схватывание при нагрузке 500 кг	отсутствует

Использование порошков позволяет снизить расход энергоресурсов, дорогостоящих металлов (алюминий, олово, медь), повысить качество материала по сравнению со способом центробежной заливки вкладышей, увеличить ресурс работы и уменьшить коэффициент трения. Подшипники имеют усталостную прочность и служебные характеристики выше, чем у подшипников фирмы Mibo (Австрия). Процесс экологически безвреден.

Разработаны и согласованы с Морским и Речным Регистром состав и технология изготовления порошкового антифрикционного материала, а также способ напыления им покрытия. Организовано опытно-промышленное производство материала. Технология напыления разработана СПГУВК и фирмой “Флагман” и освоена в ЗАО “Судостроительный Судоремонтный завод им. Ленина” (г. Астрахань).

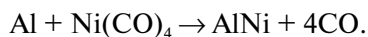
Эксплуатация напыленных таким способом подшипников показала, что износ антифрикционного слоя не превышает 0,01 мм после 10 тыс. часов эксплуатации. Разработка запатентована в России [I.55].

Покрытие с высоким коэффициентом скольжения и с высокой прочностью получают при использовании порошков сплавов, образующих квазикристаллическую структуру, например, сплавов типа Al–Cu–Fe–Cr, имеющих состав (мас. %): Al–32,9 Cu–21,7 Fe и Al–15,9 Cu–16,3 Fe–15,2 Cr. Покрытия из этих сплавов обладают высокими антифрикционными свойствами и, несмотря на высокую твердость, имеют коэффициент трения 0,05–0,2, что существенно ниже, чем у чистых металлов.

Износостойкость покрытия достигается использованием смеси алюминиевых порошков с керамическими или механолегированных КМ из этих смесей, а также применением порошков алюминиевых сплавов, например Al–Ni.

Покрытия из терморегулирующих порошков Al–Ni отличаются хорошими адгезионными свойствами, имеют высокую плотность и износостойкость, часто используются в качестве подслоя перед нанесением финишного покрытия.

Порошок Al–Ni можно получить прямым сплавлением компонентов с последующим измельчением, но для напыления чаще используют плакированные никелем алюминиевые порошки. Плакирование осуществляется с помощью карбонил-процесса в виброкипящем слое (180–250 °С) по реакции



Содержание никеля в плакированных порошках – 70–90 %, размер частиц – 50–100 мкм. При напылении покрытий при 625 °С начинается экзотермический процесс сплавообразования, за счет теплоты которого обеспечивается улучшенная адгезия покрытия к подложке.

Разновидность антикоррозионного покрытия – протекторное покрытие, получившее широкое распространение в экономически развитых странах для защиты металлоконструкций в морских условиях (мосты, платформы нефтедобычи, причальные конструкции и т. д.). Протекторные покрытия наносятся одним из способов газотермического напыления механической смеси порошков Al, Mg, Zn, Sn или порошков соответствующего сплава и керамики.

Известно, что стальную поверхность буровых вышек в Северном море защищают покрытиями двух вариантов:

а) наносят слой порошка сплава AlMg5 (Al–5Mg) толщиной  $200 \pm 50$  мкм, затем слой эпоксидной грунтовки толщиной 25 мкм и на него – слой полиуретанового покрытия толщиной 50 мкм;

б) наносят аналогичный слой из порошкового сплава  $AMg5$ , на него – слой силикатной алюминиевой краски толщиной 25 мкм.

Покрытия обеспечивают защиту конструкций в тяжелых коррозионных условиях морской атмосферы в течение многих лет.

В отечественной практике известно об успешном использовании порошков сплава  $Al+(25-30) \% Zn$  (<50 мкм) для напыления защитного покрытия на высоковольтные опоры.

Для защиты гидро- и мостовых сооружений, судовых конструкций, плавучих платформ, теплосетей и другого оборудования используют также алюмокерамические покрытия, наносимые плазменным напылением. Исходным материалом служит смесь алюминиевого порошка с 10–45 % керамики, в качестве которой используют  $FeTiO_3$  (ильменит).

Для получения газотермических износ- и коррозионностойких покрытий, наносимых на стальные изделия и детали различного назначения методами газопламенного или плазменного напыления или термодиффузии, используют данный анодный сплав из ванн рафинирования алюминия, который представляет собой сплав состава  $Cu-Fe-Si-Al$ , включающий фазы:  $CuAl_2$ ,  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $\gamma-AlFeSi$ ,  $(Fe,Cu)$ ,  $Cu(AlCu)_5$  и элементарный кремний [1.56]. Перед использованием конгломерат измельчают до порошкообразного состояния, просушивают и просеивают на сите с ячейкой 150 мкм.

Напыленное покрытие представляет собой в основном соединение типа  $FeAl_3$ , в котором Fe и Al частично замещаются Cu:  $(Fe,Cu) \times (AlCu)_3$ . Покрытие имеет шероховатую поверхность серо-стального цвета, высокую адгезионную прочность, химическую стойкость, повышенную износостойкость и высокую твердость до 100 МПа, причем защитный слой толщиной 30–50 мкм имеет практически беспористую структуру. Применение этого материала для нанесения газотермических защитных покрытий позволяет снизить в 2 раза себестоимость площади покрытия по сравнению с алюминиевым покрытием, получаемым электродуговой металлизацией.

Для плазменного напыления на графитированные электроды марок ЭГ-25, ЭГ-20 и ЭГ-15 наиболее подходят порошки сплавов алюминия с 20–30 % кремния (марки АКД и САС-1) крупностью 50–200 мкм. Такая крупность обусловлена текучестью порошков, энергетическими параметрами применяемой плазмы и возможностью расплавления материалов.

Разработка и освоение напыления порошков типа САС-1 на электроды дуговых электрических печей с использованием нового

плазменного оборудования на Новочеркасском электродном заводе позволили улучшить ряд показателей: стойкость к окислению, электропроводность, адгезию и производительность процесса напыления. Проведенные испытания графитированных электродов, защищенных плазменным алюмокремниевым покрытием, показали снижение удельного расхода электродов на 15 % в сравнении с незащищенными. Расход порошков марки САС-1 при напылении составил 4,5 кг на 1 т электродов.

На конвейерах АвтоВАЗа было освоено нанесение порошковых алюминийэпоксидных красок на диски колес и другие детали легковых автомашин. Напыленные порошковые краски обеспечивают вдвое большую долговечность покрытий. Применение метода экономически обосновано, значительно улучшает условия труда, экономит время и материалы.

## 2.7. Лакокрасочная промышленность

Одни из основных потребителей алюминиевых пудр и паст — лакокрасочная и полиграфическая отрасли промышленности, использующие их в качестве красочного и защитного пигмента в составе красок, лаков и эмалей. К важнейшим потребительским свойствам алюминиевых пигментов относятся их отражающая способность (иначе — светоотражение или блеск) и кроющая способность.

Интересный факт использования алюминиевого пигмента для окраски купола известного далеко за пределами Санкт-Петербурга Казанского собора приводит А. Аспидов [П.57].

«За бронзовыми памятными фигурами фельдмаршалов и над ними возвышается поднятый на пьедестале-барабане купол собора, который своими плавными очертаниями соединяет небо с землей. Купол покрыт медью, тронутой патиной, и кажется — так было всегда.

Но сметы, составленные архитектором А. Н. Воронихиным, свидетельствуют, что изначально купол собора и его кровля были покрыты “белым железом”. Все это окрашивалось масляной краской. В 1892 году подрядчик Седов для покраски купола употребил бронзовый порошок. А через два года подрядчик Тихонов использовал для новой окраски алюминиевый порошок (известную нам “серебрянку”), который “держался лучше и давал больше блеску”...

Послевоенное восстановление здания давалось с трудом... Директор Музея истории религии В.Д. Бонч-Бруевич в 1951 году обратился... к... И.В. Сталину... Он неожиданно получил даже больше, чем просил. Как писал потом Владимир Дмитриевич, “Председатель

Совета Министров приказал не только отремонтировать, но и полностью реставрировать это прекрасное здание”...

Купол Казанского собора был покрыт медью в 1951–1952 годах мастерами художественно-реставрационной мастерской под руководством инженера Копейкина. Так он обрел свой нынешний облик.

Обязаны мы этим нашему Верховному Главнокомандующему в годы Великой Отечественной войны, принесшему таким образом своеобразный “дар Подателю Победы”»...

Уважаемый автор допустил небольшую ошибку, назвав “серебрянку” порошком, на самом деле это была пудра или паста.

Несомненно, следует признать бóльшую уместность строгой медной отделки купола перед “легкомысленной” алюминиевой, но во множестве других областей потребления алюминиевый пигмент не уступает или превосходит иные виды покрытий.

По размерам частиц алюминиевые пасты можно разделить на следующие категории.

*Грубые пасты* характеризуются широким интервалом зернистости, высоким блеском и хорошей кроющей способностью, имеют значение ППВ 1,2–1,6 м<sup>2</sup>/г. Их применяют при необходимости получения визуального светлометаллического эффекта. Благодаря компактному черепицеподобному расположению частиц, характерному для всех алюминиевых пигментов на основе пудр и паст, использование грубых паст обеспечивает особенно высокую коррозионную устойчивость. Эти пасты применяют при окрашивании промышленных сооружений, стальных конструкций, мостов и т. п.

*Среднетонкие пасты* обладают более высокой кроющей способностью, имеют ППВ 2,0–2,5 м<sup>2</sup>/г, обеспечивают требуемую гладкость самых разнообразных поверхностей, серебристый металлический оттенок, хороший блеск.

*Тонкие и тончайшие пасты* применяют в качественной полиграфии, во влажной печати, используют для получения хромово-водного эффекта. Они имеют линейный размер частиц менее 5 мкм, а ППВ – до 20 м<sup>2</sup>/г и более [I.58].

В большинстве случаев светоотражение грубых паст выше, чем более тонких. Отражающая способность алюминиевых паст зависит также от содержания жирных кислот и от продолжительности хранения паст. В результате химической реакции стеариновой или пальмитиновой кислоты с алюминием образуются соответствующие органические соли алюминия, которые увеличивают отражение. При хранении паст отражающая способность алюминиевых частиц сна-

чала увеличивается примерно на 15 %, а затем постепенно снижается, вероятно, под действием примесей жидкой фазы и ПАВ.

Отражающая способность алюминиевых пигментов может быть повышена на 5–10 % при введении в пасту 10–15 % поверхностно-активных ароматических растворителей с высокой температурой кипения – камфары, нафталина, фенола и других. Введение этих добавок увеличивает продолжительность хранения пигментов без снижения их качества. На отражающую способность алюминиевых пигментов большое влияние оказывает термообработка при 40–50 °С.

Наиболее характерное свойство алюминиевых пигментов – лифтинг, т. е. возможность “всплывания” алюминиевых частиц в связующем веществе. Добавленная стеариновая или пальмитиновая кислота при размоле образует на частицах пасты молекулярный олеофобный слой, который, несмотря на то, что частицы имеют большую плотность, выталкивает их из связующего. Всплыв, частицы равномерно распределяются на поверхности красочной пленки и создают сплошной светоотражающий и водонепроницаемый алюминиевый слой.

Вредная составляющая алюминиевых паст – так называемое “черное вещество”, представляющее собой слишком перемолотые коллоидные частицы алюминия и оксидов и являющееся причиной потемнения лакокрасочной пленки и окраски конечного продукта.

Перечислим наиболее распространенные краски с алюминиевым пигментом.

**Светоотражающие краски.** Алюминиевый слой на поверхности окрашивающей пленки имеет светоотражающую способность в области видимого (70–75 %), инфракрасного (80–82 %) и ультрафиолетового (~65 %) излучения. Столь высокие светоотражающие свойства алюминиевых пигментов позволяют уменьшить воздействие внешней среды на температуру внутреннего пространства окрашенных объектов (зданий, транспортных средств, рефрижераторов, газгольдеров, нефтецистерн и пр.) – летом не допускают перегрева, зимой снижают тепловые потери. Окрашивание емкостей и газо- и нефтепроводов способствует значительному снижению потерь на испарение: в тропиках – на 10–15 %.

В условиях чрезвычайно сильного светового и теплового излучения (пустыня, море) требуется окраска водных и нефтяных резервуаров, сочетающая высокую степень светоотражения и стойкость к эрозии и коррозии в агрессивных средах. Алюминиевая паста с лифтингом 90 % с добавлением специального связующего, например модифицированного стирола и ультрафиолетового абсорбента, обеспечивает требуемые свойства покрытий.

Для приготовления спецпокрытий космических аппаратов, обладающих низкой (< 5 %) излучательной и высокой (95 %) отражательной способностью инфракрасного излучения, используют алюминиевую пасту с ППВ > 2,0 м<sup>2</sup>/г.

Алюминиевые пигментные покрытия позволяют значительно улучшить видимость окрашенных поверхностей (мостов, столбов, дорожных знаков и др.) в ночное время за счет диффузного рассеивания света.

Кроме защиты самого объекта, на который нанесен светоотражающий алюминиевый пигмент, он защищает и продлевает срок службы входящих в состав краски светочувствительных связующих, быстро стареющих под действием любого света (смолы на основе битума, эпоксидная смола, алкиды, акрилаты, масла).

Толстые (1,5–2,0 мм) битумные покрытия, обеспечивающие хорошую и длительную защиту крыш, металлоконструкций, наружных бетонных поверхностей от коррозии, сами нуждаются в защите: например, битум быстро старится и разрушается под действием света. Слой алюминиевого пигмента, нанесенный на поверхность битума, надежно защищает его от всех составляющих спектра солнечных лучей.

Для замедления процесса постепенного погружения частиц алюминия в битумную пленку под действием нагрева в краску подмешивают нерастворяющееся в битуме волокнистое вещество, которое располагается глубже слоя алюминиевых частиц и образует сетчатую структуру. Такая технология обеспечивает срок службы покрытия до 10 лет.

Алюминиевые пасты широко применяются для окраски воздухоплавательных аппаратов – воздушных шаров, аэростатов и т. п. От воздействия солнечных лучей их тонкие (около 0,1 мм) резиновые оболочки, удерживающие газ между своими слоями, быстро разрушаются. Покрытия из светоотражающих алюминиевых паст служат хорошей защитой от солнца, почти не увеличивая вес аппарата, и осуществляют теплоизоляцию корпуса.

Важнейшее требование для светоотражающих покрытий – высокий уровень лифинга, что достигается повышением чистоты исходного алюминия и использованием специальных добавок, например, изостеариновой кислоты. В настоящее время выпускают пасты с лифингом 90 %.

***Пасты для терморегулирующих покрытий (ТРИП)*** используют главным образом в пассивной системе терморегулирования в таких



областях техники, как авиа- и судостроение, космическая техника, гелиотехника и др. Основная цель их применения – поддержание баланса между энергией, поглощаемой из окружающей среды, и энергией, излучаемой поверхностью объекта в окружающую среду. Этот баланс особенно важен для пилотируемых космических аппаратов, для которых лучистый теплообмен – единственная форма теплообмена с окружающей средой.

Температура объекта, освещаемого Солнцем, определяется отношением оптических параметров наружной поверхности  $A_s/\epsilon_n$  ( $A_s$  – коэффициент поглощения радиации (излучения),  $\epsilon_n$  – степень черноты покрытия).

По назначению ТРП разделяют на четыре класса (табл. 2.20).

Т а б л и ц а 2.20

**Назначение и параметры терморегулирующих покрытий**

Класс ТРП	Оптические параметры		$A_s/\epsilon_n$
	$A_s$	$\epsilon_n$	
Истинные отражатели	<0,2	<0,2	$\approx 1$
Истинные поглотители	>0,9	>0,9	$\approx 1$
Солнечные отражатели	<0,2	>0,9	<0,2
Солнечные поглотители	$\rightarrow 1$	<0,1	>10

Покрытие на основе алюминиевой пасты марки ТРП относится к классу истинных отражателей. Пасту производят из измельченных отходов алюминиевой фольги с содержанием алюминия не менее 99,5 % с использованием уайт-спирита (нефраса) и технического стеарина.

Физико-химические свойства пасты ТРП представлены в табл. 1.6.

Изготовленные на основе пасты ТРП покрытия в зависимости от окрашиваемого материала и используемого связующего (эмали) обеспечивают стабильное получение коэффициента поглощения радиации  $A_s = 0,21-0,28$  и степени черноты покрытия  $\epsilon_n = 0,20-0,28$ .

**Коррозионностойкие и водостойкие краски и грунтовки.** Всплывающая к границе связующего вещества и воздуха, частицы алюминия значительно затрудняют проникновение влаги и кислорода в пленку краски и затем к поверхности защищаемого материала. С применением лифинговых паст могут быть созданы пассивные

коррозионностойкие покрытия на поверхностях металлических объектов, эксплуатируемых вблизи пресных или соленых водоемов.

Окраска деревянных поверхностей водостойкими алюминиевыми красками значительно снижает рассыхание или разбухание древесины.

Для получения красок с указанными свойствами необходимы пигменты с лифингом не менее 65 %, но и слишком большое значение лифинга (свыше 90 %) в этом случае вредно, потому что крошки алюминиевых частиц, выступающие из пленочного покрытия, образуют очаги коррозии. Другое требование – оптимальное соотношение ширины и толщины частицы, а именно: (150–200):1. В этом случае перекрытие отдельных частиц максимально, а возможность проникновения влаги минимальна.

Для повышения антикоррозионных свойств покрытия формируют грунтующий слой, содержащий мелкозернистый не всплывающий алюминиевый пигмент, добавляемый в краски на основе металлического цинка, хроматов цинка и стронция для нанесения надежных защитных слоев на корпуса судов, подводные и надводные конструкции. Механизм действия алюминиевого пигмента в этом случае объясняется водозапорной структурой чешуек и нечувствительностью алюминия к NaCl.

**Краски для защиты от промышленных газов и солевых сред**, содержащие алюминиевые частицы, не вступают в реакцию с  $\text{SO}_2$ , а во влажной атмосфере – с  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также с  $\text{CO}_2$ , поэтому имеют коррозионную стойкость в атмосфере промышленных загрязнений.

**Терmostойкие краски.** Механизм защитного действия таких красок заключается в том, что при нагревании из пленки удаляется связующее, а алюминиевые частицы спекаются с основной поверхностью. Прочное надежное покрытие формируется только на обезжиренной и очищенной от ржавчины поверхности.

Типовая рецептура терmostойкой краски (мас. %): диоксид титана – 60, пудра алюминиевая – 30, связующее – 10 (борная и фосфорная кислота 1:1) [I.59].

При нагревании происходит крекинг стеариновой кислоты, поэтому в исходной пасте содержание стеарина не должно превышать 1 %.

Простейшая терmostойкая до 200–250 °С краска представляет собой смесь алюминиевого пигмента с раствором кумароновой смолы в бензине. Алюминиевая краска на базе алкида силикона вы-

держивает температуру до 350 °С, на базе силиконового лака – до 500 °С, на бутилтитанате – до 600 °С.

**Краски, снижающие излучение.** Алюминиевые пигментные краски снижают тепловое излучение металлических поверхностей и, следовательно, обеспечивают значительную экономию энергии. Это свойство успешно используют в радиаторах: эффективность радиатора, окрашенного пигментом, повышается на 10–15 % по сравнению с неокрашенным и на 11 % по сравнению с радиаторами, окрашенными в белый цвет. Повышение температуры поверхности радиаторов способствует увеличению теплоотдачи в помещение.

**Декоративные и “эффектные” краски.** Благодаря высоким оптическим свойствам алюминиевые пигменты нашли широкое использование при изготовлении серебристых обоев, рекламных надписей, театральных декораций и т. д.

Некоторые текстильные материалы (парусину, брезент) покрывают алюминийсодержащими красками. Материал имеет хорошие визуальные, звукоизоляционные свойства, надежно защищен от воздействия солнца и влаги, используется в качестве драпировки.

В декоративных покрытиях на грубых поверхностях (например, на стенах) преимущество имеют крупнозернистые марки алюминиевых пигментов. Для блестящих покрытий используют всплывающие, а для матовых – не всплывающие пигменты.

В полихромных покрытиях не всплывающую алюминиевую пигментную пасту смешивают с цветным пигментом в быстро высыхающих лаках. Цветовую гамму регулируют изменением размера фракций алюминиевой пасты, тонкие пасты дают пастельные тона, с помощью “сморщивающихся” лаков получают специфичный зрительный эффект.

При совместном использовании несмешивающихся органических и вододиспергируемых (о них см. далее) красок образуется покрытие мультитор – серебряные капли на цветной поверхности либо цветные капли на серебряной. При нанесении покрытия кистью образуются цветные и серебряные полосы наподобие мраморного рисунка.

Один из вариантов эффектных покрытий – рельефное эмалевое покрытие, при котором окрашенная поверхность выглядит покрытой полусферами, а не кратерами, образующимися в молотковой эмали (см. далее).

Частицам алюминиевых пудр можно придавать различные цвета – темно-красный, светло-вишневый, золотой, коричневый,

фиолетовой, голубой, изумрудный, зеленый, бирюзовый и др. Для этого обезжиренную спиртовыми травителями пудру выдерживают в спиртовом растворе краски, при этом пигменты переносятся на поверхность частиц. Затем раствор при перемешивании выпаривают досуха, пока чешуйки пудры не приобретут равномерную окраску. Необходимо следить, чтобы они не слипались. Покрытия из окрашенных пудр получают блестящими и выглядят очень привлекательно.

Металлизированные краски могут быть обжигаемыми или высыхающими на воздухе.

Наряду с золотой, серебряной или медной, алюминиевую пудру, предварительно покрыв ее частицы бесцветной или окрашенной прозрачной смолой, используют для изготовления чернил с металлическим блеском. В чернила для шариковых ручек и для графической печати добавляют 10–50 мас. % алюминиевой пудры.

В последние десятилетия среди эффектных красок и эмалей наиболее востребованными можно считать автоэмали. На сегодняшний день используют различные варианты металлизированных композиций (табл. 2.21), а цветовая гамма автоэмалей насчитывает сотни оттенков. Цвет и тон автомобиля варьируют подбором марки, количества и качества красителей и алюминиевой пасты.

Таблица 2.21

#### Состав металлизированных автоэмалей

Компонент	Состав, требования к качеству
Металлический пигмент	Невсплывающая алюминиевая паста, чистота алюминия $\geq 99,99\%$ ; узкий класс частиц по крупности; ППВ – 2,0–3,0 м <sup>2</sup> /г и более; содержание $Al_2O_3$ – 1–3 %, жиров – 0,1–0,2 %
Краситель	Органические и специальные неорганические феррооксидные пигменты: микролитовые, иргазиновые, хромофталиевые, иргалитовые прозрачные (прозрачные) пигменты; в водном варианте – дисперсные красители
Связующее	Акрилатные, силиконалкидные, меламиновые, нитро- и алкидные лаки
Вспомогательные вещества	Полимеризационная связка (вводят в композицию перед применением)

Нанесение краски может быть однослойное и двухслойное. При однослойном на окрашиваемую поверхность наносят готовую эмаль; при двухслойном – первым слоем наносят состав без красителя, вторым – прозрачный окрашенный или бесцветный слой, обладающий высокими защитными свойствами.

Разработаны *алюминиевые пасты для изготовления автоэмалей АРА-Л* типа “металлик” с широкой цветовой гаммой. Введенные в небольших количествах в эмали, они придают им металлический блеск и перламутровый эффект.

При изготовлении паст этих марок для размол используют сферические порошки крупностью менее 40 мкм из алюминия чистой не ниже 99,5 %.

Физико-химические свойства пасты АРА-Л представлены в табл. 1.6.

*Алюминиевая паста АСП* предназначена в качестве светлого электропроводящего металлического наполнителя для изготовления антистатических лакокрасочных покрытий серебристого цвета.

Покрытия получают введением алюминиевой пасты в связующее (лак) в количестве 50–55 мас. % в расчете на сухое вещество и применяют для наружной окраски конструкций из неметаллических материалов в целях защиты их от статического электричества. Использование антистатических лакокрасочных покрытий позволяет увеличить надежность и пожаробезопасность конструкций из неметаллических материалов. Поглощательная способность солнечной радиации покрытий  $A_s^m \leq 0,5$ , где  $m = 1,5$ .

Физико-химические свойства пасты АСП представлены в табл. 1.6.

*Молотковые краски.* Молотковая эмаль представляет собой композицию невсплывающей алюминиевой пасты с различными лаками и силиконовым маслом, которое связывает частицы алюминия и уплотняет их агломераты. Одновременно с этим молекулы силиконового масла оказывают на лак отталкивающее действие. В результате сухая пленка производит оптический эффект следов от удара молотком, что хорошо маскирует неровности и поверхностные дефекты. При помощи разноцветных пигментов можно достичь различной цветовой гаммы краски.

*Вододиспергируемые (водоэмульсионные, “водорастворимые”) краски* представляют собой продукт диспергирования алюминиевой пасты в водных растворах хроматов, фосфатов или боратов щелочных металлов, защищающих дисперсный алюминий от окисления при  $pH = 8,5–9,5$ .

Такие краски используются, в частности, для защиты свежешелюженных бетонных покрытий дорог, аэродромов и прочих поверхностей от перегрева солнечными лучами. Пигмент приобретает высокие показатели блеска и белизны через 10–18 часов после нанесения.

Повышает качество (блеск, лифтинг) и срок службы водосодержащих красок использование исходного алюминия высокой чистоты, который обладает лучшей коррозионной стойкостью, а также защита поверхности частиц органическими фосфатами с последующим нанесением слоя жирной кислоты, например, изостеариновой.

**Типографские металлизированные краски.** Алюминиевые порошки, пудры и пасты широко применяются в полиграфической промышленности при печатании книг, гравюр, эстампов, обоев, для окраски бумаги, в графике. Краски на основе алюминия для полиграфии используют в блестящем или матовом варианте при офсетной, глубокой, решетчатой и других видах печати.

Экономически наиболее эффективно производство декоративной металлизированной бумаги способом глубокой печати, краской с алюминиевым и цветными транспарентными пигментами. В качестве пигмента используют невсплывающую алюминиевую пасту с размером частиц –20 мкм. Эта бумага при глубокой печати заменяет алюминиевую фольгу.

Яркую печать на бумаге или на пластмассах после термообработки при 150 °С обеспечивает печатная краска, содержащая алюминиевую пасту, термопластичную смолу на основе стирольных сополимеров, хлорированные каучуки или стирольные смолы и растворитель [1.60].

С использованием алюминиевых порошков, пудр и паст изготавливают металлизированную электрочувствительную бумагу для самопишущих приборов.

**Краски для консервных банок.** Для защиты внутренней поверхности консервных банок их покрывают пленкой краски, изготовленной из алюминиевого пигмента, феноловой и эпоксидной смолы. Толщина покрытия 7–8 мкм. Такая пленка, с одной стороны, защищает алюминиевые или стальные поверхности от корродирующего действия упакованного продукта, с другой – защищает сам продукт от действия и запахов металла. Для этой цели используют пасту из алюминия высокой чистоты с ППВ > 2,0 м<sup>2</sup>/г.

**Алюминиевая паста для солнечной энергетики (фотовольтаики)** не является собственно пастой в ее привычном понимании, так как

в ней используются распыленные частицы порошков алюминия, которые не подвергаются размолу в жидкой органической среде и не имеют чешуйчатую форму частиц.

Для изготовления тыльных контактов и слоя BSF (back surface field) в составе специальных паст для солнечных кремниевых элементов, а также для замены серебра при производстве печатных схем и толстопленочных проводников применяются высокодисперсные сферические алюминиевые порошки.

Тыльный контакт формируют методом трафаретной печати с использованием пасты, состоящей из следующих компонентов (мас. %): алюминиевый порошок – 70–80, стеклофритта – измельченное в порошок легкоплавкое стекло – 1–10, связующее – 10–20. Используется алюминиевый порошок сферической или сфероидальной формы крупностью 0–10 мкм с удельной поверхностью не менее 0,5 м<sup>2</sup>/г. Легкоплавкое стекло содержит (мас. %): PbO + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 70, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15, SiO<sub>2</sub> – 11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO – в небольших количествах (2–3); имеет температуру размягчения 280–400 °С. Связующее представляет собой раствор этилцеллюлозы в терпинеоле [I.61].

После нанесения на поверхность кремниевой пластины и сушки осуществляется операция вжигания пасты: в конвейерной печи за 15–20 с производят быстрое нагревание изделий до “пиковой” температуры 870–920 °С и последующее охлаждение пластины. Во время охлаждения распадается образовавшийся при плавлении частиц алюминия пересыщенный кремнием алюминиевый сплав, происходят эпитаксиальный рост кристаллов кремния на поверхности пластины (слой BSF) и затвердевание покрывающего его сплошного слоя сплава Al–Si переменного состава. Эта операция наиболее важная и ответственная при производстве солнечных элементов [I.61].

При формировании слоя BSF и тыльного контакта кремниевых солнечных элементов большое значение имеют дисперсность и однородность используемых в составе паст алюминиевых порошков и свойства их оксидной пленки. Эти характеристики определяют процессы диффузии и спекания при вжигании и, как результат, свойства слоя BSF, электропроводность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) контактного слоя.

Свойства оксидной пленки и дисперсность порошков для металлизационных паст можно регулировать путем микролегирования алюминия поверхностно-активными добавками.

**Комбинированные покрытия.** Известно о применении комбинированных металлизационно-лакокрасочных покрытий, например,

для защиты порталных кранов [1.62]. Такие покрытия сочетают достоинства металлизационного и лакокрасочного слоев, имеют высокую коррозионную стойкость.

## **2.8. Наполнители пластмасс, клеи, “холодные припои”, шпатлевки, замазки**

Алюминиевые порошки, пудры и пасты широко используются в качестве наполнителей пластмасс; клеящих веществ; строительных клеев и полимерных цементов; эпоксидных композиций; “холодных припоев”; алмазных шлифовальных кругов.

Дисперсный алюминий в составе этих композиций предохраняет их от пересыхания, не позволяет материалу становиться хрупким, защищает от влаги и разрушающего воздействия солнечных лучей.

Добавка алюминиевого порошка *в жидкие и пастообразные клеи* увеличивает их прочность на растяжение и теплостойкость; добавка к плотной эпоксидной пасте удваивает сопротивление клея сдвигу и растяжению. Это связано с уменьшением усадки, растрескивания и внутренних напряжений при отвердевании.

Типовые рецептуры алюминийнаполненных клеев (мас. %):

клея общего использования: эпоксидная смола — 45,5; отвердитель — 31,8; алюминиевый порошок — 22,7;

теплостойкий клей: эпоксидная смола — 39,8; отвердитель (диангидрид бензоквинон-тетра-карбоксилевой кислоты) — 19,2; алюминиевый порошок — 39,8; инертный наполнитель — 1,2; клей отвердевает в течение двух часов при температуре 200 °С, имеет сопротивление сдвигу 17,1 МПа при 23 °С и 8,4 при 260 °С,  $\sigma_{\text{в}}$  на сжатие — 100 МПа;

Добавка алюминиевого порошка *в термореактивные пластики* улучшает их способность к деформации (что значительно облегчает механическую обработку), а также увеличивает теплопроводность. Например, теплопроводность термореактивного пластика, содержащего 45 об. % алюминия, в 7 раз больше, чем аналогичного пластика без наполнителя.

*Композиции для эпоксидных отливок* типовой рецептуры (мас. %): алюминиевый порошок — 66,7; эпоксидная смола — 33,3; отвердитель — в зависимости от свойств отливки. Преимущества композиции:

повышенная стабильность размеров, усадка в них на 35 отн. % ниже по сравнению со смолой без наполнителя;



улучшенная способность к механической обработке;  
повышенная теплопроводность;  
улучшенные характеристики теплового напряжения;  
сниженный коэффициент теплового расширения смолы, что особенно ценно при склеивании металлических поверхностей.

Посредством отливки в формах из таких композиций изготавливают матрицы, штампы и другие виды изделий. Присутствие тонкого алюминиевого порошка в них уменьшает обугливание смолы при нагреве матрицы (штампа), сокращает примерно до 0,1 % сжатие смолы, в то время как смола без алюминиевого порошка может сжиматься до 0,7 % и даже больше.

Состав эпоксидной композиции (мас. %): алюминиевая пудра – 13–19, смола ЭД-20 – 74–81, полиэтиленполиамин – 6,0–7,5. Они используются для крепления деталей из легких металлов, дерева, пластмасс на изделия в вертикальной плоскости, а также для устранения поверхностных дефектов; обладает высокими малярными свойствами, не стекает с вертикальной поверхности, имеет прочность при ударе 5 кПа, выдерживает изгиб вокруг цилиндра диаметром 10 мм.

“Холодные припои” используют для заделки дефектов на металлических поверхностях. Они обеспечивают:

ремонт изделий из листового материала (кожухи, колпаки, желоба, балки);

ремонт водопроводных труб и резервуаров для воды;

устранение поверхностных дефектов отливок из алюминиевых сплавов и других аналогичных материалов;

исправление дефектов автомобильных поршней;

устранение дефектов сварных изделий;

изготовление моделей или макетов деталей машин, приборов и изделий;

изготовление декоративных поверхностных деталей;

производство моделей для тонких отливок, скульптурных изделий;

изменение и ремонт форм (бортики, заплечики и т. д.).

За рубежом этот материал появился под различными названиями: савекс, куик-металл (быстрый металл), нью-металл и др.

Существуют пластичные, или мягкие “холодные припои”, которые для облегчения нанесения и отвердевания необходимо нагревать. Припаяваемую часть нагревают таким образом, чтобы при сдавливании припой слегка расплавлялся. Это обеспечивает более высокое качество отвердевшего состава.

Типовая рецептура такого припоя (мас. %): эпоксидная смола — 50–52, алюминиевый порошок — 30–31, инертный наполнитель — 2,5–5,0, отвердитель (метилendiанилин) — 14–15.

“Холодные припой” обладают следующими свойствами:

устойчивы без растрескивания к изгибу и удару (при ударе расплющиваются);

устойчивы к воздействию постоянных повышенных температур в пределах до 200–260 °С, а при переменном тепловом воздействии — и до более высоких температур;

обладают высокой адгезией к чистой металлической, особенно шероховатой, поверхности;

легко обрабатываются механически;

выдерживают срок службы не менее одного года в агрессивных условиях эксплуатации кузовов автомобилей;

прекрасно противостоят влиянию влаги;

внешний вид имитирует металлический алюминий.

Эти припои могут иметь консистенцию от жидкой до пастообразной. Наносятся кисточкой или распыляются по поверхности. После полировки придают изделиям яркий, сверкающий металлический вид. Время подсыхания для щелей шириной 0,8 мм — 30 минут, шириной 1,6 мм — 5–6 часов. Холодные алюминийсодержащие припои до недавнего времени использовались в стоматологии для пломбирования зубов.

Алюминиевые порошки применяют при изготовлении *полимерной основы для производства алмазных шлифовальных кругов*, на которую затем наносится тонкий слой технических алмазов. Использование алюминия уменьшает число операций формовки и обработки кругов при их изготовлении и улучшает теплоотвод от алмазной части при их эксплуатации.

Использование *шпатлевки* состава (мас. %): порошкообразный алюминий — 2–5, эпоксидная диановая смола — 40–50, порошкообразная резина — 5–8, порошкообразная слюда — 30–40, полиэтиленполиамин — 12–13, для заделки трещин в блоках цилиндров двигателей внутреннего сгорания позволяет обеспечить их прочность, герметичность и повышение срока службы [I.63].

Можно отметить эпоксидную металлонаполненную шпатлевку (ЭМШ) ЭП-0078, разработанную ВАМИ совместно с Ярославскими ПО “Лакокраска” и “Спектр ЛК”. Наполнитель — порошкообразный алюминий, магний и сплавы на их основе. Шпатлевка сочетает в себе замечательные свойства пластмассы и металла, имеет

металлический блеск и разные цветовые оттенки в зависимости от цвета неметаллического колера-наполнителя. ЭМШ предназначена для ремонта и восстановления металлических, деревянных, бетонных изделий, для защиты от коррозии, эрозии, истирания.

Полимерная замазка состава (мас. %): алюминиевая пудра – 1–3, эпоксидная диановая смола – 11–23, сланцефеноламинный модификатор – 9,5–25, отвердитель (полиэтиленполиамин) – 1–2, кислотостойкий минеральный наполнитель – 18–56, мелкодисперсный графит – 18–41, имеет повышенную теплопроводность и щелочестойкость [I.64].

## 2.9. Пайка алюминиевых конструкций

Технология пайки алюминиевых конструкций с использованием в качестве припоя порошков алюминий-кремниевый сплав эвтектического состава разработана в 1978 г. Применяется при изготовлении теплообменников, радиаторов автомобилей, охладителей масла, электронагревательных приборов, арматуры трубопроводов.

Пайка осуществляется следующим образом. На подготовленный стык спаиваемых элементов из алюминия или его сплавов наносят порошок эвтектического сплава Al–12,5 %Si\*, имеющего ликвидус 577 °С – на 83 °С ниже точки плавления алюминия, а сверху – слой порошкового флюса. Всю сборку нагревают до 600–620 °С, отчего эвтектика переходит в жидкое состояние и пропитывает шов. После охлаждения прочность шва не уступает прочности окружающего его сплава, так как кремний частично диффундирует в состав сплава.

Флюс представляет собой эвтектическую смесь  $K_3AlF_6$  и  $KAlF_4$  (иногда с добавкой  $ZnF_2$  и/или  $(NH_4)_2AlF_6$ ) в виде порошка с частицами менее 75 мкм. Температура его плавления ниже, чем температура ликвидуса сплава для пайки. Расплавленный флюс растворяет оксидную пленку частиц сплава Al–Si, но не реагирует ни с твердым, ни с жидким металлом, не вызывает коррозии (напротив, защищает алюминий от нее), не гигроскопичен.

Флюс может наноситься на деталь в виде водной пульпы (порошок:флюс – 5:1) погружением, заливкой, нанесением кистью; обладает хорошей адгезией к алюминию.

---

\* В отечественном производстве порошок состава Al–(12±1)%Si имеет марку АКД-12 (см. табл. 1.1).

Технология пригодна для пайки деталей из широкого спектра сплавов алюминия, но с ограниченным содержанием в них магния – не более 0,05 %. Пайку желательно проводить в атмосфере инертного газа ( $N_2$ , Ar) при низком содержании кислорода и паров воды. При невозможности обеспечить защитную атмосферу количество флюса необходимо увеличить; при получении поверхности под хроматное или лакокрасочное покрытие без дополнительной обработки оно должно быть минимальным. Наличие на поверхности небольшого количества флюса придает ей светло-серый цвет и надежно предохраняет от коррозии.

Оснащение участка пайки: установка парового обезжиривания, установка нанесения флюса (как правило, ванна с мешалками), сушильная печь, печь для пайки, обеспечивающая нужный состав атмосферы и нагревания детали до 600 °С.

Применение порошка АКД-12 в приборо-, машиностроении и других отраслях промышленности позволило снизить трудоемкость изготовления изделий в 2–3 раза, повысить коэффициент использования металла с 0,15 до 0,85 (за счет широкого применения листового проката в паяных конструкциях взамен технологии их изготовления методом механической обработки из поковок и плит), расширить конструкторско-технологические возможности при создании облегченных конструкций сложной конфигурации.

Для увеличения прочности спая изделий из алюминия и его сплавов рекомендуется использовать порошковый припой состава (мас. %) Al–(5–12) Si–(0,2–2) Zn [I.65].

## 2.10. Смазки при обработке металлов

Алюминиевые порошки и пудры используют в смазках и смазочно-охлаждающих жидкостях (СОЖ), применяемых при обработке металлов для смазки валков горячей обработки металлов, прессформ и прессующего узла машин литья под давлением, кристаллизаторов установок непрерывного литья слитков из алюминия и его сплавов, фильер для волочения проволоки, как пластификатор для брикетирования металлических порошковых материалов.

В состав СОЖ, как правило, входят следующие компоненты (мас. %):

алюминиевая пудра или паста с ППВ > 1,5 м<sup>2</sup>/г или, реже, тонкодисперсный порошок – 30–50;

минеральное масло (например, vapor, цилиндрическое масло и др.) – 40–60;

органические кислоты и жиры (например, олеиновая кислота, воск, парафин и др.) – 20–30.

Для повышения эксплуатационных характеристик СОЖ и смазок в них вводят графит, NaF, тальк, BN и другие добавки. В смазке также могут быть использованы битум, силикатная стеклоэмаль, водные растворы полимерных связующих.

Известно о применении порошка сплава Al–Zn в качестве наполнителя смазок при холодной объемной штамповке.

Алюминиевую пудру без добавок используют в качестве смазки при изготовлении керамических деталей методом сухого прессования для уменьшения износа пресс-форм, получения высокой плотности прессовки, снижения усилия прессования.

Существуют способы регенерации смазочных масел с использованием алюминиевых порошков. Порошок смешивают с маслом, смесь нагревают до 100 °С, затем удаляют суспензированные вещества фильтрацией или осаждением, масло обесцвечивают и регенерируют обработкой молотым гипсом [I.66].

## 2.11. Пористый алюминий и пеноалюминий

Впервые пенометаллы были получены в 1948 г., но исследования в этом направлении активизировались только в начале 1990-х годов.

Пенометаллы, в основном пеноалюминий, обладают уникальным комплексом свойств: легкостью, высокой удельной прочностью и жесткостью, низкими значениями коэффициентов тепло- и электропроводности, негорючестью и огнестойкостью, экологической чистотой, высокими коэффициентами звукопоглощения и абсорбции энергии удара, способностью экранировать электромагнитное излучение.

Некоторые свойства типичного пеноалюминия:

плотность	0,3–1,2* г/см <sup>3</sup>
теплопроводность	1–5 Вт/(м·К) (компактного Al – 140)

---

\* Самый легкий пеноалюминий имеет плотность 0,19 г/см<sup>3</sup>, что лишь немного тяжелее бальзы – самого легкого вида древесины (плотность 0,02–0,15 г/см<sup>3</sup>).

электропроводность	0,2 м/(Ом·мм <sup>2</sup> ) (компактного Al – 30)
прочность на сжатие	до 100 МПа
прочность стенок пор	до 270 МПа и выше
модуль Юнга	до 7300 МПа.

Как правило, пеноалюминий получают по технологии порошковой металлургии (см. разд. 2.5). Вспенивание алюминия происходит в результате совмещения процесса перехода сплава алюминия при нагревании в твердожидкую область и процесса термического разложения порофора – вещества, содержащего большое количество газовой составляющей (гидриды или карбонаты металлов).

Готовят смесь порошков алюминия (или его сплавов) и порофора. Из смеси экструзией, прокаткой или прессованием со спеканием получают заготовку (пруток, лист и др.), которую затем подвергают нагреванию до температуры вблизи фазового перехода твердое–жидкое сплавов алюминия, т. е. 640–740 °С в зависимости от состава сплава. При этой же температуре происходит интенсивное разложение порофора с выделением газа, приводящее к вспениванию сплава и формирующее пористую структуру, которую сразу фиксируют быстрым охлаждением водой\*. Получается твердый материал ячеистого строения с открытыми или закрытыми ячейками. В первом случае пенометалл энергично поглощает воду, во втором – пеноалюминий не тонет в воде и является газо- и водонепроницаемым материалом, который обладает высокой коррозионной стойкостью.

Для получения пеноалюминия используют порошки алюминия и его сплавов, например, АКД-12, Al–7 %Mg, сплавы систем Al–Cu–Mg, Al–Cu–Mn (1209, Д16, Д21), Al–Zn–Mg–Cu (01959, 01969, В96), Al–Mg–Si (АД31, АД33) и другие, а также стружечные отходы.

Для порообразования эффективно использование гидрида циркония ZrH<sub>2</sub> и гидрида титана\*\* TiH<sub>2</sub>. Первый имеет плотность 3,26 г/см<sup>3</sup> и содержит 2,23 (мас. %) H<sub>2</sub>, второй – 3,76 и 4,02, соответственно. Температуры разложения этих гидридов с выделением водорода близки и составляют 600–800 °С.

---

\* Существует альтернативный порошковому способ вспенивания алюминия из расплава. Порофор загружают на дно тигля, затем заливают расплав и подогревают тигель.

\*\* О технологии производства гидрида титана – см. подробнее в разд. 6.2.7.

Преимущество имеет менее дефицитный и более дешевый  $TiH_2$ , содержащий больше водорода. Разложение  $TiH_2$  начинается при температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $660\text{ }^\circ\text{C}$  происходит бурное выделение основного количества водорода.  $TiH_2$  в качестве газообразователя очень удобен для работы с алюминий-магниевыми сплавами, температура плавления которых лежит в интервале  $450\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ . Добавка  $TiH_2$  составляет  $0,6\text{--}1,0\%$  и зависит от требуемой плотности пеноалюминия.

Использование в качестве порофора  $CaCO_3$  менее целесообразно, так как приводит к окислению части алюминия углекислым газом с выделением значительного количества теплоты, перегреву заготовки и ухудшению качества готового пористого материала из-за внедрения примеси  $CaO$ .

Испанскими исследователями показана возможность использования печей с солнечным нагревом для получения пеноалюминия. Такие печи отличаются высокой скоростью нагревания ( $5,5\text{--}5,7\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  против  $1,5$  у обычной электропечи) и позволяют интенсифицировать процесс пенообразования. Так, в солнечной печи при нагревании в течение 5 мин до  $725\text{ }^\circ\text{C}$  получен образец пеноалюминия плотностью  $0,61\text{ г}/\text{см}^3$ , а в электропечи такой же образец плотностью  $0,71\text{ г}/\text{см}^3$  получен за 7 мин при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

Пеноалюминий может быть армирован стальной сеткой. Его можно обрабатывать, как дерево, он пробивается гвоздями, поддается склеиванию или пайке. Пеноалюминий не сваривается и деформация его весьма ограничена, но он легко поддается штамповке.

Потенциальные потребители пеноалюминия – аэрокосмическая промышленность, автомобильное и транспортное машиностроение, строительная индустрия, производство электротехники, бытовых и спортивных изделий и другие отрасли.

Пеноалюминий может применяться для изготовления поглотителей электромагнитных излучений от компьютерной техники, звука и ударов всех видов (энергопоглотитель), в качестве защиты в помещениях с тяжелыми условиями работы (запыленность, вибрация, высокая температура, повышенная влажность), как основа сэндвич-конструкций, легких самоподдерживающихся строительных панелей, изделий, альтернативных деревянным, способных сохранять стабильные размеры и при этом устойчивых к поражению плесенью, грибок и т. п. Пеноалюминий с открытыми порами может применяться для фильтрации, а пропитанный водой – как испаритель-охладитель или тепловая защита против кратковременного (до 3 мин) воздействия высокой температуры. Пеноалюминий

с закрытыми порами пригоден для изготовления плавательных средств, в том числе для спасения на водах, в качестве поплавков для контроля уровня агрессивных жидкостей, в карбюраторах, для рыболовных сетей и т. д.

Пеноалюминий можно использовать в таких сложных деталях, как всасывающее устройство ракетных двигателей, в качестве изоляционного устройства в управляемых снарядах, заполнителя в трехслойных панелях.

Преимущества пористого алюминия обусловлены следующими его свойствами:

- по сравнению с пористой медью или сталью – низкой плотностью;
- лучшей гибкостью и большей способностью к удлинению;
- относительно низкой себестоимостью благодаря сравнительно невысоким энергозатратам на спекание;
- по сравнению со звукопоглотителями на основе минеральных ват – несоизмеримо более высокой прочностью;
- лучшей способностью звукопоглощения (листы пористого алюминия толщиной 3 мм, разделенные воздушным пространством в 50 мм, обладают такой же способностью поглощения звука, как минеральная вата толщиной 50 мм);
- стойкостью к увлажнению (вода на пористом алюминии быстро высыхает и не приводит к ухудшению акустических свойств);
- хорошими вентиляционными и излучающими свойствами;
- устойчивостью к нагреву и коррозии (особенно, если его поверхность анодирована или окрашена);
- возможностью сочетать звукоизоляционные и декоративные свойства.

Широкое распространение пеноалюминия пока сдерживает его высокая цена (120–250 руб./кг). При использовании вторичных алюминиевых порошков цена может быть снижена в 1,5–2 раза, что будет способствовать резкому увеличению спроса на пеноалюминий.

## **2.12. Химическая промышленность и получение водорода**

В химической промышленности дисперсный алюминий применяется в качестве высокореакционного химического агента. В большом количестве различных технологий широко используются разные марки алюминиевых порошков, пудр и гранул.



Алюминий применяют как в элементарном состоянии, так и в виде соединений. В первом случае он используется как мощный восстановитель или источник образования водорода. Среди соединений алюминия, часть из которых, в свою очередь, производится также с использованием порошкообразного алюминия, следует отметить алюминиевые алкилы, хлоргидроксид алюминия, безводный хлорид алюминия, алкоголяты алюминия и др.

**В органической химии** порошки алюминия применяют для производства триэтилалюминия, алюминийалкилов, антидетонатора тетраэтилсвинца, при полимеризации этилов, для получения спирта из этилена и т. д. Из алюминийорганических соединений наиболее широкое применение в качестве катализаторов и реагентов получили алюминиевые алкилы, используемые в производстве моющих средств, пластификаторов, высокомолекулярных полимеров и ряда других веществ.

В химических технологиях используют в основном распыленные порошки из первичного алюминия с крупностью частиц менее 100–150 мкм (в зависимости от технологии). Для изготовления порошка с повышенной реакционной способностью поверхности частиц расплав алюминия перед распылением легируют титаном (до 1 %), вследствие чего поверхностная пленка частиц становится неоднородной и непрочной. Порошки алюминия с титаном марок АСД-Т и АСД-Т-1 (см. табл. 1.1) применяются, в частности, в качестве катализаторов при производстве жирных кислот, Алокса-2 (Данковский химзавод, технология разработана институтом ГНИИХТЭОС) и в ряде других технологий. Только для производства металлорганических катализаторов расходуется в качестве сырья 90–100 т/год АСД-Т.

Другие области применения алюминиевых порошков в органической химии:

получение фенолята алюминия (катализатора на стадии алкилирования) по реакции  $3C_6H_5OH + Al$  (порошок)  $\rightarrow (C_6H_5O)_3Al + 1,5H_2$ ;

производство 1,2,4-триазола и тридименола при получении протравливателя семян – “байтана”;

производство антипирена декабромдифенилоксида.

Имеются сведения, что использование порошка сплава алюминия с кремнием или железом, или титаном (до 5 %) позволяет проводить синтез триизобутилалюминия не в две, а в одну стадию, а показатели двухстадийного синтеза триэтилалюминия значительно повышаются.

Добавление алюминиевого порошка (0,02–0,3 %) в мыльную массу улучшает цвет мыла вследствие обесцвечивающего действия выделившегося в свободном состоянии водорода.

Из порошков сплава Реня 50 %Al–50 %Ni (см. табл. 1.4) после выщелачивания алюминия получают высокопористый “скелетный” катализатор, применяемый во многих процессах, например при производстве перекиси водорода.

Алюминиевые порошки как восстановитель используют в следующих технологических процессах *неорганической химии*:

восстановление золота и серебра из цианидных растворов, полученных выщелачиванием руд;

получение низших хлоридов титана – активных катализаторов и восстановителей – способом восстановления из  $TiCl_4$ ;

получение никелевого порошка из растворов хлоридов и фторидов никеля: 1 г алюминиевого порошка восстанавливает из раствора более 2 г высокоактивного никелевого порошка;

восстановление ионов железа с целью отбеливания массы при производстве бумаги;

ускорение восстановительных процессов, требующих больших затрат теплоты, так как при окислении алюминия выделяется примерно 1670 кДж/моль теплоты.

ОАО “Уралэлектромедь” использует алюминиевые порошки ПА-4 для производства элементарных селена и теллура из их соединений.

Крупнодисперсные порошки и гранулы алюминия (0,5–1,0 мм) очищают хлоридные алюминийсодержащие расплавы от примесей. Так, за 30 минут содержание примеси железа снижается от 1–1,5 до 0,01–0,005 %.

Порошки алюминия используют для очистки хлорида алюминия от ароматических хлорсоединений через образование раствора хлоралюмината натрия [1.67].

Порошок алюминия высокой чистоты (например, типа ПАВЧ (см. табл. 1.1)) применяют для изготовления чистого гидроксида алюминия, предназначенного для *получения реактивного оксида алюминия*,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  высокой чистоты.  $\alpha$ - $Al_2O_3$  является активным катализатором, а  $\gamma$ - $Al_2O_3$  применяют для светотехнических целей, например при производстве газоразрядных ламп. Такой, хоть и дорогостоящий, способ производства позволяет обеспечить требуемую чистоту оксида, недостижимую технологиями разложения алюминатных растворов.

Получить высокочистый реактивный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно прямым способом через окисление (сжигание) порошка ПАВЧ. В исследованиях ВНИИРеактивэлектрон при сжигании ПАВЧ в осесимметричных камерах сгорания в кипящем слое с внезапным расширением и изменением начальной турбулентности потока воздуха температура в струе продуктов сгорания достигает 3573 К. В этом случае  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является побочным продуктом, а главное – получение большого количества тепловой энергии [1.68].

Гранулы из алюминия высокой чистоты используются для основного промышленного способа *производства галлия* цементацией из алюминатных растворов.

На ГКМ “Норильский никель” проведена работа по совершенствованию автоклавно-гидрометаллургической переработки пирротинового сырья. Совместные с ВАМИ исследования показали перспективность применения алюминийсодержащих порошков, в частности отходов порошков сплавов Al–Si и Al–Si–Ni (САС-1), *для повышения извлечения никеля и платиноидов*. В этом случае алюминиевые порошки используются как восстановители (цементаторы) электроположительных металлов из отходящих растворов.

Порошки алюминия и сплавов на его основе активно взаимодействуют с водой с выделением водорода и теплоты, что позволяет применять их для промышленного *получения водорода*. Использование алюминиевых порошков для этих целей особенно удобно в “полевых” условиях. Так, в Арктике и Антарктике водород производят, исключительно используя алюминиевые порошки.

Теоретически 1 г алюминия при полном протекании реакции может выделить 1,24 л водорода и 15,5 кДж теплоты (для сравнения: 1 г магния – 0,92 л и 14,5 кДж, т. е. по выходу водорода и тепла на 1 г алюминий выгоднее, чем магний).

Прочная поверхностная пленка на частицах алюминия препятствует развитию реакции. Реакцию активизирует нагревание и/или применение агрессивных растворов. Так, хлор-ионы разрушают оксидную пленку, проникая через поры и дефекты, а щелочи ее растворяют. Реакция также интенсифицируется при наличии в структуре алюминия интерметаллидов  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{CoAl}_3$ , которые образуют короткозамкнутые гальванические пары. Эти интерметаллиды могут возникнуть в месте контакта частиц в процессе брикетирования смеси порошков алюминия и переходного металла.

Получению водорода способствует различие в ТКЛР кремния и алюминия. Например, при нагреве во время взаимодействия гранул

и порошков сплава Al–(10–15) %Si (типа АКД-12) с 5%-ным раствором NaOH [I.69] возникает внутреннее напряжение, превышающее предел текучести, отчего происходит разрушение оксидной пленки частиц, сопровождаемое резким увеличением реакционной способности. Способ отличается относительной дешевизной и распространенностью исходного материала, прост для использования в генераторах водорода. Недостаток способа – необходимость использования щелочи, что требует специальных мер предосторожности. Работать с более доступными и дешевыми солевыми растворами проще и безопаснее.

Алюминий, как гидрореагирующий материал, имеет ряд преимуществ по сравнению с магнием, в том числе по стоимости, но его реакция в солевых растворах недостаточно интенсивна. Удачное сочетание показателей скорости теплогазовыделения и стоимости получено при использовании композиции, состоящей из дисперсного магния, легированного никелем (0,5–3 мас. %) крупностью 50 мкм – 5 мм и порошка алюминия крупностью 1–200 мкм, при соотношении 1:(1–9) [I.70]. При взаимодействии с водным раствором хлоридов эти смеси начинают реагировать лишь за счет магния. После разогрева до 35–40 °С начинается взаимодействие с водой алюминия: даже незначительного теплового расширения его частиц достаточно для образования дефектов в оксидной пленке и доступа солевого раствора к металлу. Чем мельче частицы магния, тем энергичнее повышается температура и, соответственно, быстрее вступает в реакцию алюминий – основной производитель теплоты и водорода. Индукционный период начала реакции алюминия и ее скорость хорошо регулируются его дисперсностью и долей в смеси: при необходимости быстрого нагревания их уменьшают, а для длительного и медленного нагревания – увеличивают до 200–250 мкм и 70–80 %, соответственно. Развитая поверхность более дисперсных частиц позволяет ускорить процесс в 2–3 раза [I.71].

Гидрореагирующие смеси на основе алюминиевых порошков можно использовать для промышленного производства водорода в стационарных или переносных генераторах, для газовых горелок, для надувания шаров-зондов, создания давления в подземных выработках и т. д.

На основе этих смесей разработаны газо- и тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) для широкого использования туристами, спортсменами, охотниками, рыбаками, путешественниками в полевых условиях, когда необходимо быстро приготовить горячую пищу,

нагреть какие-либо предметы и т. д. [1.70]. Нагревание до 70–90 °С осуществляется за 5–10 минут. Менее активные элементы разогреваются до 40–60 °С, время поддержания этой температуры увеличивается до 30–90 минут. Они могут применяться в качестве грелок.

В ВАМИ разработана конструкция совмещенной с генератором водорода газовой горелки, которая позволяет нагревать 1,5 л воды до кипения за 15–17 мин при расходе водорода 1,2–1,5 л/мин. Горелка также может быть использована для пайки, сварки, резки металлов и для небольших стеклотрувных работ.

Генератор водорода устроен следующим образом. Во внутренний сосуд в перфорированный стакан помещается ТВЭЛ в виде пластины, сформированной из порошка активированного алюминия. При взаимодействии ТВЭЛов с водой выделяется водород, давление во внутреннем сосуде повышается и вода вытесняется в наружный сосуд. При расходе водорода давление в сосуде понижается, уровень воды в районе пластины повышается, устанавливается фактически равновесный “стационарный” режим. Давление в газогенераторе составляет 4 атм.

Одна загрузка в генератор пластин общей массой 325 г позволяет выделить около 385 л водорода, что при расходе 1,2 л/мин позволяет обеспечить 5,5 ч работы.

К настоящему времени многие известные зарубежные автопроизводители создали модели автомобилей, работающих на водороде, и уделяют значительное внимание широкому внедрению этого вида топлива, имеющего очевидные преимущества. Водород не ядовит (хотя и взрывоопасен) и не обладает корродирующим действием, он сгорает полностью с образованием только водяного пара, выделяя большое количество энергии.

В испытаниях на водородно-дизельном тракторе ВДТ-01 с генератором водорода АТГВ-М, разработанным в ИОКЭ АН КазССР, использовались изготовленные в ВАМИ порошки сплавов (мас. %): Al–(0,5–1) Ga–(0,5–1) In–(0,5–1) Sn дисперсностью 140 мкм [1.72]. Материал обеспечил близкий к теоретическому удельный выход водорода 1,16 л/г Al. Подогрев газогенератора осуществляли теплом отходящих газов двигателя.

Подача в дизель паро-водородной смеси совместно с основным топливом существенно улучшила показатели его работы: мощность и крутящий момент повысились на 13,1 %, удельный расход топлива снизился на 5,3 %, “дымность” выхлопных газов уменьшилась в 2,1–2,8 раза.

Использование для аналогичных целей порошков распыленных сплавов (мас. %) Al–1Sn–1Pb–2Bi–0,07Ga и Al–5Mg–3Ga–3Sn–3 In фракции +50–315 мкм показало, что теоретический выход водорода для первого сплава составил – 1,19, для второго – 1,07 л/г. При начальной температуре 20 °С выделение водорода начиналось через одну минуту, при температуре более 40 °С процесс начинался сразу в момент контакта реагирующих веществ, протекал с большой скоростью и заканчивался за одну минуту. Фактический выход водорода практически соответствовал теоретическому. Полученные результаты позволили создать для небольшого трактора генератор водорода с производительностью 12 м<sup>3</sup>(н.у.)/ч. Двигатель работал только на водороде [1.72]. Однако порошки использованных сплавов имеют высокую стоимость, что тормозит их широкое внедрение.

При разработке гидрореагирующих металлических теплогазо-выделяющих систем необходимо обеспечить их стабильность при хранении. Следует учитывать возможную потерю их активности при хранении в негерметичных условиях.

### **2.13. Строительная промышленность**

Дисперсный алюминий применяется в строительной промышленности в основном при производстве ячеистого бетона (газобетона). Широкое использование газобетона обусловлено его легкостью, достаточной прочностью, высокой термо- и звукоизоляционной способностью.

Технология производства газобетона с применением в качестве газообразователя алюминиевой пудры впервые была предложена шведскими инженерами в 1934 г. В настоящее время газобетон производят практически во всех развитых странах, например, в Германии из газобетона строят около 30 % индивидуальных домов. В жилищном строительстве газобетон применяют в основном для заливки полов, сооружения крыш, потолков и перегородок.

В России сегодня работает 39 заводов ячеистых бетонов, в Украине – 13, в Белоруссии – 8, в Польше – 37.

В табл. 2.22 приведены данные о плотности некоторых строительных материалов и их теплопроводности (при комнатной температуре), в табл. 2.23 представлена зависимость прочности газобетона на сжатие от его плотности.

Таблица 2.22

**Характеристика некоторых строительных материалов**

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопровод- ность, Вт/(м·К)	Толщина материала, достаточная для теплоизоляции здания, отн. ед.
Пробковая доска	0,16	0,30	1,0
Газобетон	0,48	0,69	2,3
Газобетон	0,64	1,06	3,5
Газобетон	0,80	1,44	4,8
Газобетон	0,96	1,80	6,0
Кирпичная кладка	2,1	4,0	13,3
Бетон	2,2	8,3	27,7
Шлакобетон	1,7	5,2	17,3
Гипс	—	2,98	9,93

Газобетон – превосходный огнестойкий материал, его низкая теплопроводность сочетается с хорошей устойчивостью к возникновению трещин и выкрашиванию при нагревании. Например, защищающий стальную балку блок газобетона плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup> прогревали в течение 4 часов при температуре 930 °С, при этом температура стальной балки повысилась с 10 до 100 °С. Такая защита стали газобетоном позволяет снизить степень повреждения зданий при пожаре, так как незащищенные стальные конструкции под воздействием огня быстро теряют прочность и деформируются.

Таблица 2.23

**Зависимость прочности газобетона на сжатие от его плотности**

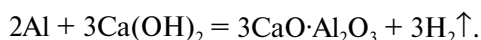
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,4–0,5	0,55	1,1–1,3
Прочность на сжатие, МПа	0,7–1,4	4,0	7,0–10,0

Ячеистые бетоны обладают хорошими звукоизоляционными свойствами. Так, плита газобетона плотностью 0,7 г/см<sup>3</sup> толщиной 100 мм при силе звука 42 дБ глушит звук так же, как гипсовая плита, состоящая из трех полых блоков общей толщиной 180 мм.

Газобетон, изготовленный с заполнителем из песка, имеет ценные для строительного материала преимущества: его можно пилить и обрабатывать обычными инструментами для дерева, он хорошо держит гвозди и саморезы, пористая поверхность газобетона особенно хорошо впитывает и удерживает цемент и штукатурную отделку.

Основные материалы для изготовления газобетонов – вяжущие вещества, кремнеземистый компонент, вода и газообразователь, в качестве которого практически всюду используется алюминиевый порошок с чешуйчатой формой частиц – пудра или паста.

В основе процесса образования ячеистого бетона лежит реакция алюминия со щелочью бетонной смеси:



Выделяющиеся пузырьки водорода вспучивают бетонную массу и делают ее пористой. Цементирующим материалом являются  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Изготовление газобетона при современной технологии – сравнительно простой процесс. Основное требование к алюминиевой пудре при изготовлении такого бетона состоит в том, чтобы она при перемешивании с цементом не вступала в реакцию до тех пор, пока в смесь не добавят воду.

По типовой технологии производства тонкоизмельченные цемент, известь и песок перемешивают, к ним добавляют соду, алюминиевую пудру и воду. Полученную смесь заливают в формы до заполнения части их объема с учетом планируемой плотности. В результате реакции между алюминиевой пудрой и цементным раствором происходит выделение водорода, образующего структуру газовой пористости в бетоне. Газовыделение происходит в течение примерно 20 минут. Далее поверхность формы выравнивают и блок обрабатывают в автоклавах при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 1,0 МПа в течение 12–16 часов. Затем упрочненный блок режут на более мелкие блоки, удобные для строительства.

Особенность использования алюминиевой пудры при изготовлении газобетона – необходимость достижения определенной кинетики газовыделения при окислении частиц алюминия. Это связано с необходимым учетом скорости затвердевания бетонной смеси. При повышенной скорости выделения водорода бетон не успеет схватиться, и водород покинет бетонную массу, при пониженной скорости выделяющийся газ не успеет поднять и вспенить затвердевающую массу. Согласование кривых газовыделения и затверде-



вания массы производят регулированием щелочности раствора, количества и дисперсности газообразователя, температуры процесса и других параметров.

В производстве газобетона используют как пигментную алюминиевую пудру (ПАП), так и специальные марки алюминиевых пудр и паст. Частицы пудры ПАП покрыты стеарином, поэтому перед замешиванием их необходимо гидрофилизовать – обезжирить для удаления лифинга и для обеспечения смачиваемости. При использовании специальных марок пудр эта операция не требуется, так как они содержат гидрофильные добавки.

Для снижения стоимости газобетона отдается предпочтение пудрам и пастам из вторичного алюминия. При использовании таких газообразователей обычно требуется корректировка температурно-временных параметров их введения в бетонную смесь в зависимости от химического состава алюминия.

Специально для производства ячеистого бетона и керамзитогазобетона разработаны составы и технология производства гидрофильных алюминиевых пудр (см. табл. 1.4).

Гидрофильные пудры ПАГ и *водные пасты* (см. разд. 1.5.2) в сравнении с пудрами типа ПАП обладают следующими преимуществами:

- значительно меньше пылят, что снижает пожаро- и взрывоопасность при их применении, существенно улучшает санитарно-гигиенические условия труда и экологичность производства газобетона, повышает коэффициент использования материала;

- не требуют дополнительного введения ПАВ и гидрофиллизаторов перед приготовлением суспензии;

- обеспечивают высокую однородность суспензии, равномерно распределяются в объеме бетонной массы;

- имеют в 2–3 раза бóльшую насыпную плотность, что сокращает расходы на тару и транспортировку;

- позволяют уменьшить объемную массу (плотность) ячеистого бетона, более качественно сформировать его структуру и увеличить его прочность на сжатие при одинаковом расходе газообразователя;

- позволяют упростить технологию производства ячеистого бетона;

- позволяют сократить время приготовления алюминиевой суспензии в 2 раза (а по данным института НИИЖБ – в 10–15 раз) и ускорить процесс созревания массы;

- позволяют экономить моющие средства и трудозатраты;

- длительное время стабильно сохраняют свои свойства и содержание активного металла.

Применение пудр ПАГ и водных паст не требует изменения технологического процесса формования, их расход на 1 м<sup>3</sup> ячеистого бетона не превышает расхода пудры ПАП-1, стоимость на 30–35 % меньше.

Алюминиевые порошки и пудры в строительной промышленности применяются также для защиты от коррозии стальной арматуры железобетонных изделий, для защиты свежесушеного бетона от солнечной радиации и для повышения срока службы битумных покрытий на крыше, что отмечалось в разд. 2.7.

## 2.14. Частные примеры применения

### 2.14.1. Порошки

Смесь сухих алюминиевого порошка, гидроксида натрия (щелока) и углекислого натрия используют в качестве *активного реагента* для прочистки различных труб. В засоренную трубу с водой помещают эту смесь. В результате реакции между алюминиевым порошком и щелочью выделяется значительное количество теплоты, а бурное выделение водорода перемешивает смесь, отчего труба прочищается от любого засорения. Алюминиевый порошок может быть заменен дешевыми алюминиевыми опилками или стружкой.

**В оптической промышленности** алюминиевый порошок используют в качестве восстановителя при варке люминесцирующего стекла, кроме того, спеченный пористый алюминий после специальной пропитки применяют для полировки стеклянных линз.

**В шинной промышленности** алюминиевый порошок добавляют к резиновой основе автомобильных шин, примыкающей к стальному ободу, для увеличения теплопроводности и улучшения условий работы внутренней поверхности протекторной резины при движении. Такая добавка повышает также производительность вулканизационного оборудования.

Применение алюминиевой пудры при изготовлении эластичных опор улучшает их вибропоглощающие свойства и повышает теплопроводность опор.

Крупные алюминиевые порошки, например ПА-1, или мелкие гранулы применяются **для нескоструйной обработки** алюминиевого литья.

Дисперсный алюминий добавляют в шихту для изготовления **керамических конденсаторов** (смесь BaTiO<sub>3</sub>, BaZnO<sub>3</sub> с добавками ZnO и

$\text{Ba}_2\text{O}_3$ ) для повышения термостойкости, электрической прочности и воспроизводимости диэлектрических свойств конденсаторов [I.73].

**В радиоэлектронной промышленности** алюминиевые порошки и пудры, обладая хорошей электропроводностью, могут использоваться для получения экранирующих покрытий в электрорадиоаппаратуре.

Из порошка изготавливают мишени для ионного распыления сплава кремния и алюминия [I.74].

**В микроэлектронике** используют высокодисперсные и нанопорошки из алюминия и его сплавов (газоразрядные системы, лазерные источники и др.). Обычно это алюминиевый порошок крупностью менее 10 мкм (НПО “Плазма”, г. Рязань).

Алюминиевый порошок входит в состав композиции для ремонта напылением стен металлургических печей. Порошок для напыления содержит 5–50 % кристаллического кремния или смеси сплавов, содержащих более 55 % кремния и 5–20 % алюминиевого порошка, остальное – оксиды [I.75].

**В электротехнической промышленности** методами порошковой металлургии производятся спеченные магниты из смеси алюминиевого порошка с порошками Fe, Co, Ni [I.76].

Для акустической и “пузырьковой” защиты подводных лодок применяют гидрореагирующие порошки Al, Mg, Zn, Si.

### 2.14.2. Пудры и пасты

**Медицина.** Известны попытки терапевтического использования обезжиренной алюминиевой пудры крупностью  $\leq 5$  мкм для лечения силикоза легких, а также ожогов, язв, ран.

Силикоз – болезнь легких, возникающая при попадании в них мелких частиц кварца. Частицы пудры, попадая с воздухом в легкие, вступают в реакцию с влагой, образуя при этом активную форму гидроксида алюминия и обезвреживая частицы оксида кремния тремя путями: посредством флокулирования, адсорбцией оксида кремния из физиологического раствора и, главным образом, в результате окутывания частиц кварца нерастворимой и непроницаемой оболочкой.

Доказано, что алюминиевая пудра обладает сильным заживляющим действием при ожогах и ранениях [I.77].

Алюминиевая пудра с ППВ  $> 1,5$  м<sup>2</sup>/г, добавляемая к высокоглиноземистым керамическим порошкам в процессе **производства диэлектрической керамики** для СВЧ-приборов и интегральных схем,

повышает пластичность смеси, уменьшает абразивное воздействие на пресс-оснастку и увеличивает ее стойкость в 2–3 раза. Плотность прессовок возрастает до 2,3–2,4 г/см<sup>3</sup>.

Тонкая алюминиевая пудра находит применение *в криминалистике* при дактилоскопии – снятии отпечатков пальцев.

**Нефтегазовая промышленность.** При *тампонировании нефтяных скважин* используют алюминиевую пудру с низкой газообразующей способностью. Для понижения способности пудры к газообразованию ее вымачивают в органическом растворе ингибитора реакции алюминия (моноалекте сорбитана, моноталлате сорбитана, моноизостеарате сорбитана, моностеарате глицерина или их смеси). Затем из полученной пульпы удаляют органический растворитель, высушивая ее испарением в вакууме. Смесь обработанной таким образом пудры с гидравлическим цементом и водой образует устойчивый длительное время цементный раствор, который можно перекачиванию насосами [I.78].

Для *очистки нефтяных скважин* применяется смесь, состоящая из алюминиевого порошка или пудры, каустической соды, оксида бария, натрия кислого углекислого, стирального порошка, сапонины и лимонной кислоты.

Алюминиевая пудра и краски воспламеняются при температуре около 800 °С. Добавка полисахаридов предотвращает их возгорание, делает их безопасными до 1500 °С [I.79].

**В электронной промышленности** алюминиевая пудра используется для изготовления радиоламп. Пудра входит в геттерный состав, содержащий оксид бария, который помещают внутрь радиоламп. При нагревании состава происходит металлотермическая реакция с восстановлением бария из его оксида. Продукты реакции связывают оставшиеся внутри лампы молекулы газов.

Алюминиевая пудра может использоваться в сельском хозяйстве для защиты растений от насекомых-вредителей. Пудру распыляют над сельхозугодьями, сверкающая поверхность алюминиевых чешуек становится похожа на водную поверхность, губительную для насекомых, и это их отпугивает.

## 2.15. Утилизация порошков алюминия и его сплавов путем переплава

Неликвидные отсевы порошков алюминия и сплавов на его основе, а также порошки с просроченным хранением могут быть экономически выгодно переплавлены в слиток.

В исходные порошки, предназначенные для переплава, добавляют 2–15 % фторидов щелочных, щелочноземельных (LiF, NaF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>) металлов или алюминия, а также смесей фторидов с хлоридами щелочных металлов. Введение фторидов снижает до 700–800 °С температуру разрушения оксидных пленок на частицах алюминия и его сплавов. Наиболее предпочтительно использование систем, имеющих ликвидус ниже 700 °С, например, NaCl + NaF (1:1), NaCl + Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (10:(3–5)) и др.

Смесь тщательно перемешивают, а затем брикетируют под давлением 100–1000 МПа. Брикетирование обеспечивает более тесный контакт частиц флюсов и порошка, необходимую механическую прочность завалочной шихты и устраняет опасность возгорания порошка при загрузке в расплав.

Полученные брикеты загружают в расплав алюминия.

В табл. 2.24 приведены данные о выходе в слиток при переработке измельченного сплава силикоалюминия, содержащего (мас. %): 70 Al + 27 Si + 1,5 Fe + 1,3 Ti, крупностью –3 мм в ванне расплава (алюминий с покровным флюсом NaCl + Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (1:1)) при температуре 750–800 °С.

Таблица 2.24

**Степень извлечения годного при переплаве  
измельченного алюминиевого сплава**

Загружаемый материал	Выход в слиток, отн. %
Исходный измельченный сплав без брикетирования	91
То же после брикетирования при 100 МПа	93
То же после брикетирования в смеси с NaCl + Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (1:1) при давлении, МПа	
50	95
100	97
500	98
1000	98,5
1500	99
То же при 500 МПа с добавкой фторидов (MeF) в количестве, %	
3	98
10	99
15	99

Таким образом, использование фторидов в сочетании с брикетированием позволяет снизить потери металла при переплавке на 6–8 %. При проведении плавок брикетированной шихты с добавками фторидов не было отмечено имевшихся прежде возгораний порошка при загрузке их в расплав.

**Сварка.** Термитные составы с алюминиевым порошком используют для сварки рельсов и других железных конструкций в полевых условиях. Отечественные строители сваривают арматуру при возведении, например, АЭС с помощью термитной смеси, в состав которой входит порошок ПАМ. Расход смеси на стык составляет: для арматуры  $\varnothing$  20–22 мм – 0,85 кг,  $\varnothing$  25 мм – 1,25 кг,  $\varnothing$  40 мм – 2,7 кг.

Для приварки заземляющих проводников к металлическим конструкциям применяют термит, состоящий из (мас. %) 72,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18 Al, 4,5 Mg и 5 сплава Fe–Mn (1:1).

Известно, что порошки сплава ПАМ (добавка в состав до 10 %) наряду с порошком магния используются в загущенных зажигательных смесях (напалме) и при производстве бикфордовых шнуров. Регулируя дисперсность ПАМ, можно регулировать скорость горения шнура.

Дисперсный алюминий уникален по многообразию областей применения. Сделано много исследований, по результатам которых созданы новые технологии, где порошки, пудры и пасты алюминия и его сплавов являются основными исходными материалами или входят в состав шихт в качестве добавок при производстве изделий и веществ, работающих в самых разных областях народного хозяйства.

Однако, к сожалению, далеко не все возможности использования этого материала полностью реализованы из-за отсутствия необходимой информации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ЧАСТИ I

I.1. Производство и применение алюминиевых порошков и пудр / В. Г. Гопиенко [и др.]. – М. : Metallurgia, 1980. – 68 с.

I.2. **Гопиенко В. Г.** Производство и применение порошковой продукции из алюминия и его сплавов / В. Г. Гопиенко, В. П. Черепанов, А. П. Спирина // Аннотированный библиографический указатель. Ч. I и II; ОНТИ, ВАМИ. – СПб., 1992.

I.3. Порошки цветных металлов // Справочное издание; под ред. С. С. Набойченко. – М. : Metallurgia, 1997. – 542 с.

I.4. **Гопиенко В. Г.** Номенклатура порошковой продукции из алюминия, магния и их сплавов, выпускаемой в СССР / В. Г. Гопиенко, Н. А. Пла-

хотникова, Л. М. Дорохина // Информационный каталог : ЦНИИЦветмет экономики и информации. – М., 1990.

I.5. **Гопиенко В. Г.** Виды и номенклатура порошковой продукции из алюминия, магния, кремния и их сплавов, выпускаемой за рубежом // Информационный каталог / В. Г. Гопиенко, Л. М. Дорохина, Е. А. Савченко // Информационный каталог : ЦНИИЦветмет экономики и информации. – М., 1990.

I.6. Производство и свойства быстроохлажденных порошковых сплавов на основе алюминия / А. И. Рудской [и др.] // Сб. тр. 6-й Всерос. с междунар. участием научно-техн. конф. 4–5 декабря 2007 г.; МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского. – М., 2007. – С. 127–136.

I.7. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко [и др.]. – М. : Metallurgia, 1993. – 320 с.

I.8. Исследование структуры и свойств сплава системы Al–Mg–Li, полученного с высокими скоростями охлаждения / М. Г. Степанова [и др.] // Сб. науч. тр.: Новые процессы и аппараты в производстве глинозема, алюминия и полуфабрикатов; ВАМИ. – Л., 1984. – С. 118–122.

I.9. **Гопиенко В. Г.** Исследования по получению порошков алюминиевых сплавов / В. Г. Гопиенко, Б. П. Назаров // Сб. науч. трудов: Повышение эффективности производства и качества полуфабрикатов из алюминия, кремния и их сплавов; ВАМИ. – Л., 1984. – С. 68–74.

I.10. Свойства полуфабрикатов из порошкового сплава системы Al–Zn–Mg–Cu / А. И. Литвинцев [и др.] // Сб. науч. тр.: Развитие технологий переработки алюминия и кремния; ВАМИ. – Л., 1988. – С. 17–20.

I.11. Новые порошковые сплавы на основе алюминия, их получение, свойства и применение / В. Г. Гопиенко [и др.] // Сб. науч. тр.: Совершенствование аппаратуры и технологии производства глинозема и алюминия; ВАМИ. – Л., 1989. – С. 139–146.

I.12. **Гопиенко В. Г.** Исследование порошкового сплава системы Al–Mg–Li / В. Г. Гопиенко, Б. П. Назаров // Сб. науч. тр.: Совершенствование производства алюминия на электролизерах с обожженными анодами и алюминиевых полуфабрикатов; ВАМИ. – Л., 1989. – С. 109–113.

I.13. Исследования по получению порошков стандартных и опытных сплавов на основе алюминия / В. Г. Гопиенко [и др.] // Сб. науч. тр.: Новое в производстве глинозема, алюминия и сплавов; ВАМИ. – Л., 1990. – С. 117–124.

I.14. Газофазный метод получения порошков / И. В. Фришберг [и др.]. – М. : Наука, 1978.

I.15. **Бочкарев А. А.** Энергетическая оценка процессов диспергирования веществ / А. А. Бочкарев // Порошковая металлургия. – 1982. – N 4. – С. 55.

I.16. **Гопиенко В. Г.** Получение порошков алюминия и магния электролизом расплавов / В. Г. Гопиенко // Цветные металлы. – 1987. – N 1. – С. 36–39.

I.17. **Беллавин А. Д.** Способы получения высокодисперсных алюминиевых порошков / А. Д. Беллавин, В. Г. Гопиенко, Ю. В. Жуков // Сб. науч. тр.: Совершенствование технологий литья, обработки алюминия, производства кремния и порошков; ВАМИ. – СПб., 1992. – С. 36–42.

I.18. **Казекин В. И.** Свойства алюминиевых порошков, получаемых электроэрозионным методом / В. И. Казекин // Сб. науч. тр.: Интенсификация производства продукции из алюминия, кремния и их сплавов; ВАМИ. – Л., 1987. – С. 26–33.

I.19. **Айбиндер С. Б.** Получение высокодисперсного порошка алюминия методом электроэрозии / С. Б. Айбиндер, Н. Г. Андреева, Э. Ф. Расстригина // Алюминиевые сплавы. – 1966. – Вып. 4. – С. 122–201.

I.20. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия / В. А. Архипов [и др.] // Цветные металлы. Горный журнал. Спец. вып. – 2006. – № 4. – С. 58–64.

I.21. Получение алюминиевых порошков путем электрохимического разрушения структуры сплавов / В. П. Черепанов [и др.] // Сб. науч. тр.: Производство алюминия; ВАМИ. – Л., 1977. – N 95. – С. 100–106.

I.22. **Бочкарев А. А.** Образование капель при оплавлении вращающегося стержня / А. А. Бочкарев, Н. В. Гайский // Теплообмен при кристаллизации и конденсации металлов; Институт теплофизики СО АН СССР. – Новосибирск, 1981. – С. 48–52.

I.23. **Мамедов Б. Ш.** Вакуумно-динамическое диспергирование расплавов / Б. Ш. Мамедов, О. С. Нечипоренко // Порошковая металлургия. – 1985. – N 8. – С. 10–12; N 9. – С. 1–5.

I.24. Современные методы получения металлических порошков повышенной дисперсности / В. К. Щербаков [и др.] // Сб. науч. тр.: Переработка алюминия и производство кремния; ВАМИ. – Л., 1990. – С. 40–44.

I.25. А. с. 1175607 SU. Способ получения металлического порошка / А. Я. Рахленко [и др.]. – Бюл. – 1985. – № 32.

I.26. **Гопиенко В. Г.** Сравнительный анализ номенклатуры и качества распыленных алюминиевых порошков, выпускаемых в нашей стране и за рубежом / В. Г. Гопиенко // Сб. науч. тр.: Производство алюминиевых полуфабрикатов и кремния; ВАМИ. – СПб., 1991. – С. 61–63.

I.27. Пат. 2375472 RU. Способ и установка для комплексной переработки тонких форм алюминиевых отходов / С. И. Андреев, Д. С. Андреев. – Бюл. – 2009. – № 34.

I.28. Mater and Des. – 1990. – 11, №2. – С. 89–93.

I.29. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М.: Машиностроение, 1973.

I.30. Состояние и направления развития производства порошков алюминия и магния / В. Г. Гопиенко [и др.] // Обзор литературы; ВАМИ. – Л., 1971.

I.31. **Новиков В. А.** Импульсные пороховые МГД-генераторы / В. А. Новиков // Выставка “Российская наука сегодня”, 01.10–01.11.2006, Пекин.



I.32. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы) / А. Н. Крестовников [и др.]. — М. : Гос. науч.-технич. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963.

I.33. Заявка Японии № 52-19201. — 1977.

I.34. **Найбороденко Ю. С.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов / Ю. С. Найбороденко // Сб. материалов науч.-практич. конф.: Молодые ученые и специалисты Томской области в девятой пятилетке. Секция физ. тверд. тела; Томский университет. — Томск, 1975. — С. 31–34.

I.35. **Самсонов Г. В.** Исследование условий получения алюминидов никеля методом СВС / Г. В. Самсонов, В. А. Неронов, В. А. Подергин // Сб.: Теория и технология металлургических процессов. — Новосибирск : Наука, 1973. — С. 123–128.

I.36. А. с. 420394 SU. Способ обработки порошкообразных материалов / Ю. С. Найбороденко [и др.] // Бюл. — 1974. — № 11.

I.37. **Пацекин В. П.** Производство порошковой проволоки / В. П. Пацекин, К. З. Рахимов. — М. : Металлургия, 1979. — 80 с.

I.38. А. с. 436553 SU. Порошковая проволока для сварки в кислороде / А. Е. Аснис [и др.] // Бюл. — 1975. — № 34.

I.39. А. с. 833839 SU. Огнеупорная масса / С. И. Щеглов, Л. Д. Пилипчатин, Н. Ф. Саврасова // Бюл. — 1981. — № 20.

I.40. А. с. 395510 SU. Способ получения защитного покрытия теплоизоляционной кирпичной кладки подины алюминиевого электролизера / А. П. Поликарпов // Бюл. — 1973. — № 35.

I.41. Металлургический кремний повышенной чистоты для фотоэнергетики / Т. С. Турмангамбетов [и др.] // Цветные металлы. — 2010. — № 4.

I.42. Aluminium P/M: Past, Present and Future // International Journal of Powder Metals. 2000. № 9. P. 18.

I.43. Цветные металлы. — 1991. — № 9. — С. 51–93.

I.44. Пат. 2016120 RU. Порошковый композиционный материал / В. Н. Мироненко [и др.] // Бюл. — 1994. — № 26.

I.45. Проблемы развития порошковой металлургии алюминия и его сплавов / В. Г. Гопиенко [и др.] // Цветные металлы. — 1991. — № 9. — С. 51–53.

I.46. Современные тенденции в области производства и потребления алюминиевой порошковой продукции в России / В. Г. Гопиенко [и др.] // Докл. на XV международном симпозиуме ICSOBA-2004: Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития. 15–18 июня 2004 г. — СПб., 2004.

I.47. Перспективы развития производства и потребления алюминиевой порошковой продукции в России / В. Г. Гопиенко [и др.] // Материалы IX науч.-практич. конф. “Алюминий Урала 2004”. — Краснотурьинск, 2004.

I.48. Магнитный алюминиевый материал. Киндзоку, Metals and Technol. 1986. 56. № 6. P. 58–59.

- I.49. А. с. 707990 SU. Порошковая смесь для низкотемпературного алитирования стальных деталей / Е. Г. Иванов // Бюл. – 1980. – № 1.
- I.50. Производство и применение фосфатных материалов в строительстве // Сб.; ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко. – М., 1983.
- I.51. Заявка ФРГ № 3315975. – 1983.
- I.52. **Бархатов И. Э.** Разработка и исследование порошковых покрытий систем Al и Al–Pb : автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. Э. Бархатов. – Екатеринбург, 2003.
- I.53. Газотермические коррозионностойкие и износостойкие покрытия // Информационный листок; Нижегородский центр научно-технической информации. – 1996.
- I.54. Порошки системы Al–Sn–Cu для нанесения плазменных антифрикционных покрытий / В. Б. Хмелевская [и др.] // Цветные металлы. – 2000. – № 1. – С. 62–65.
- I.55. Пат. 2111280 RU. Материал для нанесения антифрикционных покрытий / В. Г. Гопиенко [и др.] // Бюл. – 1998. – № 14.
- I.56. Алюминиевые порошки, применяемые для нанесения покрытий на стальные изделия методом распыления, газопламенного или плазменного напыления и термодиффузии // Информационный листок; Красноярский центр научно-технической информации. – Красноярск, 1995.
- I.57. **Аспидов А.** Памятник / А. Аспидов // Санкт-Петербургские Ведомости. 27.05.2009.
- I.58. **Ткаченко В. М.** 25 лет производству алюминиевых пигментов в Венгрии / В. М. Ткаченко; ВАМИ. – Л., 1976. – С. 11–41.
- I.59. Заявка Японии № 55-50993. – 1980.
- I.60. Пат. США 4233195. W. Ralph Mills. Metallic printing inks and metalized papers printed therewith. 1980.
- I.61. Пат. 230383 RU. Паста алюминиевая для кремниевых солнечных элементов / С. Б. Гаранжа [и др.] // Бюл. – 2007. – № 21.
- I.62. **Сац Е. Ф.** Технология и организация производства / Е. Ф. Сац. – Киев, 1986. – №1. – С. 36–37.
- I.63. А. с. 1113396 SU. Паста для заделки трещин в блоках цилиндров двигателей внутреннего сгорания / В. Н. Третьяков // Бюл. – 1984. – 34
- I.64. А. с. 1086002 SU. Полимерная замазка / А. П. Чекулев [и др.] // Бюл. – 1984. – № 44.
- I.65. Заявка Японии №60-18294. 1985.
- I.66. Заявка Японии №5342324. 1978.
- I.67. Заявка Франции 2609807. – 1977.
- I.68. Сжигание мелкодисперсного порошка алюминия в потоке воздуха исследовано // Хим.физ. – 1990. – 9, № 12. – С. 1633–1635.
- I.69. **Трошенькин Б. А.** Водородные реакторы / Б. А. Трошенькин, Т. Н. Долгих; ИПМаш АН УССР. – Харьков, 1981.
- I.70. Пат. 2131841 RU. Смесь гидрореагирующая / В. Г. Гопиенко [и др.] // Бюл. – 1999. – № 23.

- I.71. Химические газо-теплообразующие смеси на основе порошков алюминия, магния и их сплавов / В. Г. Гопиенко [и др.] // Цветные металлы. — 2000. — № 1. — С. 65–68.
- I.72. Исследование кинетики выделения водорода при взаимодействии некоторых алюминиевых сплавов с водой / И. Л. Колбнев [и др.] // Сб. науч. тр.: Совершенствование технологии производства алюминиевых сплавов и полуфабрикатов; ВАМИ. — Л., 1986. — С. 61–65.
- I.73. А. с. 687043 SU. Шихта для изготовления керамических конденсаторов / В. Е. Пепеляев, В. В. Самойлов // Бюл. — 1979. — № 35.
- I.74. Пат. США 6214177. Joseph C. Runkle. Method of producing a silicon/aluminum sputtering target. — 1959.
- I.75. Заявка Японии 61-56192. — 1982.
- I.76. Metals and Materials, 1979, oct., P. 39–42.
- I.77. Эдвардс Ю. Д. Алюминиевые краски и порошок / Ю. Д. Эдвардс, Р. И. Рэй // Reynolds Publishion Corp., 1971.
- I.78. Пат. США 4565578. David L. Sutton, John F. Burkhalter. Gas generation retarded aluminum powder for oil field cements. — 1986.
- I.79. Японская химическая и технологическая лаборатория // New materials world, 1990, oct.

## ЧАСТЬ II

### **ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ**

---

#### *Глава 3*

### **СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ МАГНИЯ**

Основные методы производства магниевых порошков – механическое измельчение (обработка слитка кордной лентой, фрезерование кольцевой заготовки), распыление расплавленного металла, испарение–конденсация. Магниевые гранулы получают центробежным диспергированием. Перспективен электролитический способ получения магниевых порошков.

Промышленное производство магниевого порошка впервые было организовано для пиротехнических целей в 1904 г. в Германии. Метод заключался в *измельчении магниевых плит кордными лентами*, укрепленными на вращающемся барабане.

Предназначенный для этого процесса станок – “кратц-машина” – длительное время совершенствовался. Дисперсность порошка регулируется скоростью подачи магниевой плиты, скоростью вращения барабана и диаметром игл кордной ленты. Барабан перемещается вдоль оси, что дает возможность обрабатывать равномерно всю плоскость плиты. Равномерность истирания обеспечивается непрерывным возвратно-поступательным движением плиты, кото-

рая входит в корпус станка через специальное отверстие. Кордную ленту наматывают на стальной барабан. Диаметр барабана – 200 мм, окружная скорость на поверхности примерно 1000 м/мин. Толщина магниевой плиты – 40, ширина – 350 мм. Минимальный диаметр игл кордной ленты – 0,64 мм.

Наиболее тонкие магниевые порошки изготавливают дополнительным измельчением полученного на кратц-машине порошка в шаровых мельницах в среде углекислого газа.

Технология получения магниевого порошка на кратц-машинах применяется в ряде стран (Австрия, Германия, Великобритания, США) и в настоящее время.

В России были разработаны и получили широкое распространение оригинальный способ и технология производства магниевых порошков *комбинированным фрезерованием* (рис. 3.1).

Для обработки получаемой литьем кольцевой заготовки используются специальные станки, оснащенные вертикальной и горизонтальной фрезами. Получаемый стружкообразный порошок удаляется пневмотранспортом в систему улавливания, осаждается в циклоне, разделяется на товарные фракции на агрегатах различной конструкции. Самые тонкие фракции улавливаются масляным

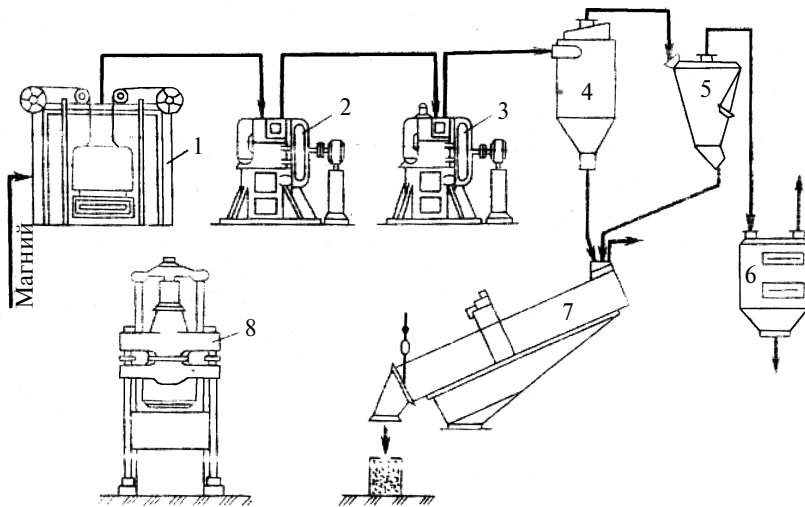


Рис. 3.1. Аппаратурно-технологическая схема производства магниевых порошков фрезерованием: 1 – плавильная печь для литья заготовок; 2, 3 – фрезерные станки; 4 – циклон; 5 – сепаратор; 6 – масляный фильтр; 7 – вибрационный грохот; 8 – гидравлический пресс для брикетирования отходов

фильтром. При необходимости порошки подвергают обкатке в шаровой мельнице для придания частицам округлой формы.

Характеристики магниевых порошков приведены в табл. 3.1.

Магниевые порошки, полученные *распылением расплава* инертным газом, полидисперсны и имеют крупность от единиц микрометров до 0,5–1 мм. Аппаратурно-технологическая схема распыления аналогична применяемой при производстве алюминиевых порошков (см. разд. 1.1). Полидисперсные порошки классифицируют на требуемые фракции по крупности [II.1].

Технология получения порошков магния и его сплавов распылением расплавов сжатым газом разработана в ВАМИ. В качестве распыливающего газа используют азот с низким содержанием кислорода ( $\leq 3\%$ ) при температуре расплава, максимально приближенной к температуре плавления магния или сплава (обычно не выше 700–720 °С). Оптимальное соотношение температур расплава и распыливающего газа, давления газа, соотношения расходов газа и металла и других параметров технологии, а также оптимальная аппаратурно-технологическая схема производства обеспечивают пожаро- и взрывобезопасность производства. По данной технологии получают магниевые порошки крупностью мельче 200 мкм от сферической (для частиц мельче 50–100 мкм) до овальной (для более крупных частиц) формы.

Распыленные магниевые порошки изготавливают на опытной установке (см. разд. 1.6) по специальным заказам.

В ряде западных стран (США, Англия, Швейцария и др.) для распыления жидкого магния используют инертные и нейтральные газы (гелий, аргон, углеводороды).

Высокое давление пара магния позволяет использовать для получения тонкодисперсных магниевых порошков *метод испарения–конденсации* паров [II.2].

В институте металлургии УФАН СССР отработан способ изготовления порошков по этому методу.

Для плавления и парообразования магния использовали герметичную печь с внешним индукционным обогревом. Установленный в печь графитовый тигель с расплавом закрыт крышкой с регулируемой щелью. Смешивание образовавшихся паров магния с инертным газом происходит в специальной патрубке, к торцу которого вплотную подведена вращающаяся поверхность конденсатора – охлаждаемого латунного барабана. Осажденный конденсат срезают специальным ножом.

Основные параметры процесса – температура зон испарения и конденсации магния, вид и давление инертного газа, скорость вывода конденсата из зоны конденсации.

Характеристика порошков магния и сплавов на его основе

Метод изготовления	Марка порошка или сплава	Крупность частиц, основная фракция, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Химический состав, мас. %			ГОСТ или ТУ						
					Основные компоненты, не менее или в пределах	Примеси, не более	Влага, не более							
Фрезерование слитка	МПФ-1	250–450	–	0,36–0,47	Mg ≥ 99	Fe–0,05 Cl <sub>2</sub> –0,005	0,1	ГОСТ 6001–79						
	МПФ-2	140–250	–	0,38–0,45										
	МПФ-3	100–180	–	0,40–0,45										
	МПФ-4	0–100	–	0,45–0,49										
Распыление расплава	ПМ-1	100–315	–	–	Mg ≥ 96	В соответствии с ГОСТ 895 на марку Мг90	–	ТУ 48-0005-6–82						
	ПМ-2	0–315	–	–										
	ПМ-3	50–100	–	–										
	ПМ-4	0–100	–	–										
	ПМ-5	0–50	–	–										
	ПМР-1	100–200	–	–					Mg ≥ 96		0,03			
	ПМР-2	0–100	–	–									Mg ≥ 95	0,03
	ПМР-3	0–400	–	–									Mg ≥ 96 Ni – 0,2–3 Zn – 0,05–0,5	0,02
	Испарение-конденсация	ВДМ-0	0–0,1	–					–	Mg ≥ 88,5	–	–	ТУ 1791-009-99–96	
		ВДМ-1	0–1,0	1,236					–	Mg ≥ 94,6	–	–		
ВДМ-20		0–20,0	0,733	–	Mg ≥ 97,7	–	–							
ВДМ-100		0–100,0	0,367	–	Mg ≥ 98,4	–	–							

Разработаны технологические режимы получения высокодисперсного магниевого порошка (ВДМ) четырех марок (см. табл. 3.1). Например, получение порошка марки ВДМ-1 производится при следующих параметрах: температура расплава – 720 °С, давление газа – 13,3 Па, частота вращения конденсатора – 0,75 мин<sup>-1</sup>.

В ВАМИ в 1970-х годах были проведены исследования по испарению и конденсации магния с получением конденсата как в компактном, так и в дисперсном состоянии. Отличием от вышеописанного способа являлось то, что процесс осуществляли в потоке инертного газа при атмосферном давлении, а не в вакууме. Полученный порошок имел крупность 0,1–1 мкм, отдельные частицы достигали размера 10 мкм и более [П.3].

Доведение технологий по этому способу до промышленных масштабов возможно, но до сих пор не осуществлено вследствие отсутствия устойчивых потребностей в ультрадисперсных магневых порошках.

Гранулы магния получают *методом центробежного гранулирования* (разбрызгивания) расплава (рис. 3.2).

В центре грануляционной камеры (бака), в которой происходит разбрызгивание, охлаждение и сбор образующихся гранул, размещен гранулятор 5 – стакан с перфорированными стенками.

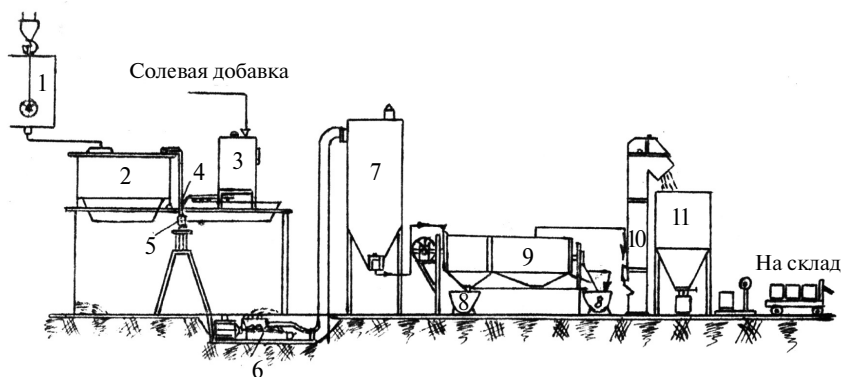


Рис. 3.2. Установка для получения гранулированного магния: 1 – вакуум-ковш с магнием-сырцом; 2 – печь для магния; 3 – печь для солевой добавки; 4 – приемная воронка-смеситель для магния и солевой добавки; 5 – центробежный гранулятор; 6 – пневмовинтовой насос; 7 – бункер-накопитель; 8 – короб для отходов; 9 – барабанный грохот; 10 – элеватор; 11 – бункер товарного продукта



Расплавленный магний доставляется вакуум-ковшом 1 в печь 2, в которой доводится до требуемой температуры и сифоном подается в гранулятор. Туда же одновременно из печи 3 подается солевой флюс, защищающий магний от окисления. Падающие капли расплава для ускорения кристаллизации обдуваются встречным потоком воздуха. Полученные гранулы с помощью пневмовинтового насоса 6 и пневмотранспорта удаляют из камеры в бункер-накопитель 7, откуда подают в барабанный грохот 9 для рассеивания по фракциям. Товарной считается фракция 0,5–1,6 мм, выход которой составляет более 90–95 %. Насыпная плотность гранул – 0,85–0,95 г/см<sup>3</sup>. Производительность установки – 8–10 тыс. тонн в год.

Гранулы содержат от 80 до 96 % активного магния, остальное – оксидно-солевая пленка, которая может быть отделена от металлических частиц истиранием и отсевом или растворением измельченной солевой фазы, после чего содержание активного магния в гранулах достигает 98,5–99,5 %.

В табл. 3.2 приведены марки гранул и их гранулометрический состав.

Таблица 3.2

**Гранулометрический состав магниевых гранул  
(ТУ 1104-43055164-001–98)**

Марка гранул	Гранулометрический состав, мкм					
	Основная фракция	0–200	200–500	500–800	800–1000	1000–1500
МГП-99 300/800 МГП-95/5 300/800	300–800	0	≤45	≥50	≤10	0
МГП-99 200/1000 МГП-95/5 200/1000	200–1000	0	≤25	≥50	≤20	5
МГП-99 600/1500 МГП-95/5 600/1500	600–1500	0–300	300–500	≥15	≥35	≤35
		0	≤5			

Гранулы марки МГП-99 производят из чистого чушкового магния марки не ниже МГ-90. Гранулы марки МГП-95/5 производят путем дополнительной обработки МГП-99 поверхностно-активными веществами на основе металлургического оксида кальция (извести) для повышения огнестойкости материала.

В ОАО «АВИСМА» успешно эксплуатируют установки по производству крупных гранул путем диспергирования расплавленного магния в легкоплавкой смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Расплавленный магний с помощью диспергатора разбрызгивают на поверхность легкоплавкого соленого расплава, имеющего температуру 450–550 °С, капли металла затвердевают в гранулы крупностью от 3 до 25 мм, всплывают на поверхность расплава и с помощью черпака с перфорированным днищем отделяются от расплава и сбрасываются во вращающийся барабан-охладитель. Охлажденные до 200–250 °С гранулы поступают в барабанный грохот для отделения товарной фракции 5–20 мм, в которой содержится 1,5–2,0 % солей в пересчете на хлорид-ион.

Производительность установки по товарной фракции составляет от 1200 до 1500 кг/ч при выходе товарной фракции 90–92 %. Температура расплавленного магния поддерживается автоматически в интервале  $710 \pm 10$  °С. Установлено, что на выход товарной фракции основное влияние оказывает температура солевого расплава: максимум выхода наблюдается при 500–550 °С; при повышении до 600 °С фракция +15 мм практически полностью состоит из несферических частиц.

При производстве гранул используют магнитодинамическое воздействие на расплавленный магний. Технология позволяет получать моногранулы сферической, каплевидной и игольчатой формы.

**Электролиз расплавов.** Катодная кристаллизация магния в расплавах при температуре ниже его точки плавления позволяет получать магний в дисперсном виде. В качестве электролита обычно применяют легкоплавкие расплавы хлоридов щелочных металлов с высоким содержанием  $\text{MgCl}_2$ :  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{BaCl}_2$ . Однако получение магниевых порошков электролизом сопряжено с определенными трудностями, главная из которых – отделение катодного осадка от солей электролита. Решение этой проблемы облегчает введение в выщелачивающий раствор ингибирующих добавок ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ).

Аноды используют как растворимые, так и нерастворимые. Анодная плотность тока – 0,1–0,9, катодная – 0,1–3,0 А/см<sup>2</sup> [II.4].

Электролитические магниевые порошки имеют дендритную и игольчатую форму частиц, составляющих агрегаты, крупность основной части которых 100–300 мкм. Дисперсность частиц уменьшается с увеличением количества пропущенного электричества,

с повышением температуры и увеличивается с ростом плотности тока. Размер единичных кристаллов колеблется от 5 до 60 мкм. Порошки отличаются высокой химической чистотой по металлическим примесям. Содержание активного магния в порошке – до 96 % [II.4].

## Глава 4

### ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ МАГНИЯ

#### 4.1. Высокоэнергетические процессы

Длительное время основной областью применения магниевых порошков была *пиротехника*. Первое упоминание об их использовании для этих целей в мире встречается в 1865 г., в России – в 1869 г. [II.5].

Магний относится к высококалорийным неорганическим горючим, это один из элементов, дающих наибольшее количество теплоты за счет окисления кислородом воздуха или иным окислителем (см. табл. 2.3).

Экспериментально доказана способность к горению состава  $H_2O + Mg$ , теплота взрыва при этом составляет 7,63 кДж/г, взрыв происходит при достаточно большом начальном импульсе.

Магний горит за счет кислорода воздуха даже в компактном виде. Механизм горения чистого магния носит парофазный характер, при этом вокруг горящей частицы магния образуется светящийся ореол.

Одна из причин высоких пиротехнических свойств магния (легкость зажигания, высокая скорость горения магниевых сплавов) – невысокий коэффициент Пиллинга–Бедворса (он характеризует защитные свойства поверхностных пленок)  $\alpha = 0,81$  (см. табл. 2.4). При  $\alpha < 1$  оксидная пленка не обеспечивает достаточной защиты металла от окисления.

Пиротехнические составы с магниевым порошком воспламеняются при более низкой температуре, чем с алюминиевым порошком или пудрой, и могут использоваться для зажигания составов с высокой температурой воспламенения.

Наиболее быстрогорящие составы — двойные смеси нитратов щелочных или щелочноземельных металлов с 50–70 % магния. Скорость горения увеличивается при содержании магния 60–70 %, что связано с повышением теплопроводности состава вследствие увеличения в нем металлической составляющей.

Составы с алюминиевыми порошками аналогичной дисперсности горят значительно медленнее, чем с магниевыми.

**В ракетных топливах** магний практически не применяется, так как имеет более низкую теплотворную способность, чем алюминий. Однако магниевые порошки могут эффективно использоваться в торпедах, в гидрореагирующих топливах, а также в топливах, требующих использования порошков активных металлов с низкой температурой воспламенения и высокой температурой горения [II.6].

В отличие от алюминиевых, магниевые порошки редко используются в составах взрывчатых веществ. Известен состав ВВ, в который входит 40 % металлического горючего, состоящего из смеси порошков магния (35–80 мас. %) и алюминия.

Широкое применение находят магниевые порошки **в осветительных составах** (см. табл. 2.8). Спектр излучения MgO, образующийся в этих составах, является непрерывным, как и спектр абсолютно черного тела, а получаемая энергия быстро возрастает с повышением температуры. Особенно интенсивно MgO излучает при высоких температурах в области коротких волн (400–500 мкм).

По светоотдаче (28 лм/Вт) магний уступает только цирконию при его сжигании в кислороде. С увеличением содержания магния характеристики осветительных составов возрастают.

Многокомпонентные осветительные составы с магнием имеют удельную светосумму до 25 000–30 000 св·с/г. Продолжительность вспышки фотосмесей с магнием составляет 0,03–0,24 с.

Имеются осветительные составы, горящие под водой. В один из них входят (мас. %): Mg–16, Al–12, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–32, BaSO<sub>4</sub>–40.

В производстве фотоосветительных составов магниевые порошки занимают позиции после порошков алюминия и сплавов Al–Mg.

Магний также применяется в трассерах (составах, указывающих траекторию полета различных объектов). Трассирующие составы имеют скорость горения 3,1–4,7 мм/с и удельную светосумму 4400–6500 св·с/г (трассеры диаметром 10 мм).

Алюминий не применяется в трассерах из-за его плохой воспламеняемости. Сплав Al–Mg добавляют в составы с магнием в небольших количествах.

Некоторые трассирующие составы приведены в табл. 4.1.

Компоненты трассирующих составов (мас. %) [П.5]

Состав	Mg	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SrO <sub>2</sub>	Резинат Са	SrCrO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	ПВХ	Связующее
Красный	26,7	33,3	—	26,7	8,3	5,0	—	—	—
	28	55	—	—	—	—	—	17	—
	30	60	—	—	10	—	—	—	—
Белый	25–35	—	50–65	—	—	—	—	—	10–15
	44	—	39	3	—	—	8	—	6
Желтый	33	40	—	—	—	—	17	—	10

Наиболее эффективны *зажигательные составы* с большим содержанием порошков магния и алюминия, например, смесь: перхлорат калия – 50 %, магний – 50 %. Для повышения температуры горения огнетнетных составов долю магниевых порошков увеличивают до 60 %.

Магниевый порошок входит в составы *термитных смесей*, используемых для сварки алюминиевых кабелей, для приварки проводников к металлическим конструкциям и т. д. Смесь состоит из следующих компонентов (мас. %): Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 67–78, Mg – 20–30, Al – 2–7.

Порошок магния (от 10 до 30 %) используется в составах металлизированных зажигательных смесей (напалма).

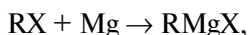
Дисперсный магний применяется в составах, предназначенных *для получения маскирующих дымов*. Так, например, для получения черного дыма применяют состав (мас. %): гексахлорэтан – 60, магний – 19, нафталин – 21; для оранжевого дыма: гексахлорэтан – 48, магний – 16, оксид железа – 36 [П.5].

Важным вопросом является обеспечение стойкости пиротехнических составов, содержащих магний, так как коррозионная стойкость магниевых порошков иногда бывает невысока. Составы, содержащие магний и нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, устойчивы при хранении, особенно при введении органического связующего. В целом составы с магниевыми порошками менее стойки, чем с алюминиевыми, и требуют в некоторых случаях строгой герметизации.

## 4.2. Химическая промышленность

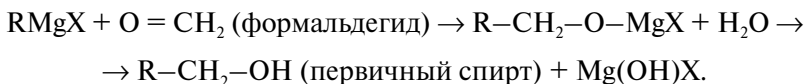
Основная масса магниевых порошков в химической промышленности используется в реакции Гриньяра [II.7]. Под ней подразумевается совокупность методов синтеза органических соединений с помощью алкил- или арилмагнийгалогенидов. Реакция осуществляется в две стадии:

а) образование смешанного магнийгалогенного органического соединения (реактив Гриньяра)  $\text{RMgX}$ . Реакция проводится в эфирной среде:



где  $\text{X}$  – галоген;  $\text{R}$  – органический радикал;

б) взаимодействие  $\text{RMgX}$  с соединением, содержащим карбонильную группу, приводящее к образованию новых соединений, например:



Реактивы Гриньяра обладают высокой реакционной способностью, реагируют с водой, спиртами, первичными и вторичными аминами и др. Они позволяют синтезировать элементоорганические соединения золота, ртути, бериллия, калия, бора, теллура, кремния и других элементов.

С использованием реактива Гриньяра получено более 1500 новых органических соединений [II.7]. В США для этих целей ежегодно потребляется 8000–9000 т порошка магния. В Японии около 75 % используемого магниевого порошка расходуется для синтеза хлорвинила. Крупность порошка 126–620 мкм.

Магниевые порошки используют при получении тетраэтилсвинца, тетраэтила и других препаратов, применяемых в качестве добавок к нефтепродуктам, и в фармакологии, для обезвоживания органических веществ (спирта, анилина и др.).

Имеются сведения об использовании магниевого порошка МПФ-3 в качестве активатора в процессе димеризации пиридина. Известно о применении порошка магния для производства оловоорганических соединений на одном из отечественных предприятий. Сообщалось об использовании порошка магния в качестве катализатора в среде  $\text{CCl}_4$  при производстве некоторых пластмасс.

### 4.3. Гидрид магния

Получение и применение гидрида магния  $MgH_2$  основано на связывании водорода, как ценного сырья, попутно образуемого при различных химических реакциях, и, напротив, на высвобождении водорода в необходимый момент. Получение гидрида магния – одна из областей применения магниевых порошков.

Синтез  $MgH_2$ , в отличие от синтеза  $AlH_3$ , который значительно усложнен – более дешевый, стабильный и простой процесс. Энтальпия реакции гидрирования магния  $\Delta H_f^\circ = -74,52$  кДж/моль, энтропия  $\Delta S_f^\circ = -135,26$  кДж/К·моль  $H_2$ .

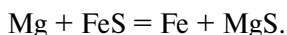
Порошок магния для синтеза  $MgH_2$  должен быть как можно тоньше. Добавки Ni и Cu (до 5 %) улучшают процесс, перспективно применение порошков сплава  $Mg_2Ni$ . Известно, что активирование порошка магния добавками порошков Ti, V, Fe, Mo, In, Si, Co в процессе механолегирования в шаровой мельнице позволяет осуществить синтез  $MgH_2$  при комнатной температуре и давлении водорода 10 атм. Диссоциация гидрида начинается при 334 °С, у неактивированного магния эта температура составляет более 360 °С [II.8].

### 4.4. Черная металлургия

Один из наиболее крупных потребителей дисперсного магния – черная металлургия.

Современная технология доменной плавки не позволяет получать чугуны с содержанием серы менее 0,02 %, поэтому значительное количество чугуна подвергают *десульфурации* (обессериванию) – связыванию и выводу из чугуна серы. Эффективность применения магния для десульфурации и модифицирования доменного чугуна обусловлена его высокой химической активностью, низкими температурами плавления и кипения, а также малой плотностью, составляющей около 1/4 плотности чугуна.

В процессе десульфурации магний вступает в реакцию восстановления железа из сульфида с образованием сульфида магния, удаляемого со шлаком:



Наиболее технологичным способом введения магния в чугуны – вдувание его в дисперсном виде непосредственно в ковш [II.9, II.10]. При таком способе легко регулируется подача магния

и хорошо перемешивается расплав. Требуемое количество магния вводится за один прием. В отечественной металлургии имеются установки внедоменной десульфурации, на каждой из которых по такой технологии обрабатывается до 1,0–1,5 млн. тонн чугуна в год.

В зависимости от расхода магния продувка продолжается от 2 до 6 минут. Расход определяется содержанием в чугуне серы: так, для достижения остаточного содержания серы ниже 0,01 % требуется до 1 кг Mg на 1 т чугуна. Степень десульфурации достигает 90 % (при расходе магния 1,5–1,6 кг/т) [II.9].

Введение в чугун магния позволяет придать включениям графита шаровидную форму вместо разветвленной. Это обусловлено высоким давлением пара магния при температурах 1200–1400 °С и его химической активностью.

Технология *модифицирования* чугуна аналогична десульфурации и выполняется на том же оборудовании. Отличие состоит в расходе дисперсного магния: при модифицировании он составляет от 2,0 до 2,8 кг/т чугуна, при этом остаточное содержание магния в чугуне – 0,03–0,08 %; при использовании компактного магния его расход увеличивается до 3–4 кг/т чугуна, а остаточное содержание не превышает 0,03 % [II.10]. Для снижения расхода магния в чугун добавляют 0,5 % кальцинированной соды или используют магниевые гранулы МГП 95/5, содержащие CaO (см. табл. 3.2). Для лучшей текучести магния и предотвращения “завариваемости” среза фурмы магнии подают в смеси с серебристым графитом (3 части металла на 1 часть графита).

Модифицирование чугуна магнием приводит к заметному улучшению физико-химических свойств чугуна без значительного изменения его химического состава. Так, например, стойкость изложниц, отлитых из обработанного магнием чугуна, в 1,5 раза превышает стойкость изложниц из обычного чугуна, а при содержании магния в чугуне более 0,035 % стойкость возрастает в 1,7 раза.

В ОАО “КамАЗ” производят модифицирование чугуна смесью гранулированного магния с ферросилицием, а также используют гранулированный магнии для получения лигатур типа Fe–Si–Mg.

По данным западных специалистов, доля модифицированного магнием чугуна доходит до 10 % от его общего производимого количества. Для этого требуется 40–80 тыс. тонн магния в год. Можно предположить, что значительная часть магния используется в виде порошка и гранул.

В 1980–1990-х годах потребность Минчермета СССР в дисперсном магнии (порошок, гранулы) определялась в 16–18 тыс. тонн.



Магниевый порошок также применяется для десульфурации ферроникеля.

Известна набивная огнеупорная масса, имеющая модифицирующие и десульфурierende свойства за счет наличия магниевого порошка [П.11]. Состав массы (мас. %): магниевый порошок МПФ – 28–30, жидкое стекло – 7–8, ферросилиций – 9–10, магnezит – остальное.

#### 4.5. Порошковая металлургия

Производство полуфабрикатов и изделий из магниевых порошков и гранул не получило такого развития, как из алюминиевых (см. разд. 2.5) и тем более из железных и медных (это объясняется большей дефицитностью магниевых порошков), но все-таки ПМ магния и его сплавов заслуживает внимания.

Прессованные изделия из порошков магния обладают повышенной жаропрочностью и высоким модулем Юнга. Механические свойства изделий из чистых магниевых порошков выше, чем из литых заготовок. Как и в случае применения алюминиевого порошка, максимальные значения механических свойств изделий отмечаются при использовании наиболее дисперсного порошка.

В 1970-е годы в Институте проблем материаловедения (ИПМ) АН Украины была разработана технология экструдирования магниевых порошков типа МПФ с получением проволоки диаметром 0,7–5 мм, прутков диаметром 5–18 мм, полос шириной до 25 мм, трубок, уголков и других изделий. Полученный компактный материал имел следующие механические свойства:

модуль Юнга	40000 МПа
предел прочности $\sigma_b$ при растяжении	280–320 МПа
относительное удлинение, $\delta$	6 %
твердость НВ	35.

В табл. 4.2 приведены сравнительные свойства магниевых изделий, полученных литьем и прессованием порошков [П.12].

Совместным прессованием магния с MgO получают композиционные материалы Mg/MgO, (Mg–Zr)/MgO и др. Наибольший эффект наблюдается при прессовании быстроохлажденных порошков сплавов на основе магния. При распылении происходит закалка частиц, прессованные из них изделия имеют однородную мелкозернистую структуру. Так, фирма Dow Chemical Company (США) изготавливает прессованные изделия из порошков магниевых

## Характеристика магниевых изделий

Исходный материал		Температура прессования, °С	Скорость прессования, м/мин	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Литая заготовка		420	4,5	19,5	9,0
Магниевые порошки марок*	4	420	10,0	358	3,5
	4F	450	22,5	325	4,0
	4F + 0,007 %Be	455	36,0	356	5,5

\* Порошки получены на кратц-машинах и обработаны в шаровой мельнице.

сплавов, обладающих высокими механическими характеристиками. Например, прессовки из выпускаемого фирмой порошка сплавов (P)ZR60B (Mg-(4,6–6,8)%Zn-(≤0,45)%Zr) деформируются при нагрузке более 246 МПа, литой сплав такого же состава – при 140–170 МПа. Профили, прессованные из порошка сплава (P)ZK62 (Mg–8%Zn–0,5%Zr–2%мишметалл), имеют  $\sigma_b$  на растяжение 352 МПа,  $\delta \sim 12$  %. Образцы из прессованного сплава ZK10 (Mg–0,4 % Zr–12 % (эвтектического сплава Al–Mg)) после термической обработки при 340 °С имели  $\sigma_b$  на растяжение 363–378 МПа, а после 400 °С – 347 МПа, при этом  $\delta$  составляет 5–9 %.

Образцы сплава Mg–1%Zn–2%Y (ат. %), полученные методом ПМ, имели  $\sigma_b$  на растяжение до 610 МПа и  $\delta = 5$  %, а образцы из слитка этого сплава – соответственно 375 МПа и 4 %. Удельная прочность на разрыв порошковых образцов составила  $3,3 \cdot 10^5$  Н·м/кг, что в 1,8 раза выше, чем у образцов из высокопрочного алюминиевого сплава 7075-T6. Плотность сплава – 1,85 г/см<sup>3</sup> [II.13]. Исходный порошок получали распылением сплава гелием при 775 °С и давлении газа 98 атм. Размер частиц – менее 32 мкм.

Известно о возможности использования порошкового сплава (мас. %) Mg–1 Zn–7 Al–3 P3. Упрочняющей фазой является интерметаллид Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> в виде частиц размером 1–2 мкм [II.14].

При введении специальных добавок (см. разд. 2.11), разлагающихся с выделением газа при нагревании во время прессования, получен пенистый магний плотностью 0,6–1,0 г/см<sup>3</sup>. Материал может деформироваться ковкой и штамповкой. Используя особые режи-

мы прессования и специальные добавки, можно получить магниевые волокна диаметром 100–400 мкм.

Материал с особыми *термоэлектрическими свойствами* представляет собой тройной твердый раствор системы  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ . Наивысший термоэлектрический коэффициент – 800 мкВ/К – при комнатной температуре достигнут для сплавов  $\alpha$ - $Mg_2Si$  и  $\alpha$ - $Mg_2Si_{0,6}Ge_{0,4}$ . Материал готовили из исходных порошков чистотой не ниже 99,9 % крупностью: Mg и Ge – 100 мкм, Si – 20 мкм. После усреднения смесь прессовали при 500 °С и давлении 1 ГПа [II.15].

#### 4.6. Получение водорода

Одно из перспективных направлений использования магниевого порошка – получение водорода: один килограмм магния при взаимодействии с водой может выделить более 920 л водорода. Для этих целей могут применяться смеси магниевого и алюминиевых порошков (см. разд. 2.12).

Еще более эффективно получение водорода при разложении *гидрида магния*, который также производится с использованием порошков магния (см. разд. 4.3). Для многих металлов степень насыщенности водородом так велика, что количество водорода в единице объема гидрида существенно выше, чем в сжиженном водороде [II.16].

Содержание водорода в некоторых гидридах показано в табл. 4.3. Для сравнения приведен ряд водородосодержащих веществ.

Газотворная способность магния и его гидрида в сравнении с металлами [II.16] показана в табл. 4.4.

Таблица 4.3

#### Содержание водорода в гидридах

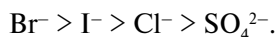
Вещество	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание H <sub>2</sub> , мас. %	Количество молекул H <sub>2</sub> в 1 см <sup>3</sup> вещества, x10 <sup>22</sup>
MgH <sub>2</sub>	1,40	7,65	6,70
TiH <sub>2</sub>	3,91	3,53	8,26
AlH <sub>3</sub>	1,48	10,10	8,90
H <sub>2</sub> O	0,998	11,19	6,71
Керосин	0,803	14,7	6,77
Гидразин (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1,004	12,58	7,56

## Сравнения газотворная способность

Вещество	Окислитель	Плотность вещества, г/см <sup>3</sup>	Выход Н <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup>	
			на 1 кг вещества	на 1 дм <sup>3</sup> вещества
MgH <sub>2</sub>	—	1,40	1708	2390
Mg	Кислота	1,74	921	1600
Al	Щелочь	2,70	1240	3220
Si	Щелочь	2,32	1598	3665

Магний, являясь электроотрицательным элементом, активно взаимодействует с водой (солевыми растворами), вызывая образование газообразного водорода.

Высокая скорость коррозии в растворах солей объясняется относительно легким проникновением анионов сквозь пленку гидроксида магния. Интенсивность действия анионов на скорость коррозии магния характеризуется следующим рядом (по убывающей) [II.17]:



В растворах хлористого натрия даже при незначительной концентрации щелочи сплавы магния корродируют медленно. С понижением pH скорость коррозии возрастает [II.18, II.19].

Влияние различных элементов на коррозионную стойкость магния подробно описано в работах [II.20–II.22]. Такие электроотрицательные металлы, как Fe, Ni, Co, и электроположительная Cu имеют низкое перенапряжение водорода, что увеличивает скорость коррозии в средах, в которых процесс протекает преимущественно с водородной деполяризацией [II.23].

Смесь порошков магния и металла-активатора или его оксида прессуют и таким образом фиксируют на поверхности частиц магния [II.24]. При введении прессовок в раствор соли щелочного металла обеспечивается быстрое выделение водорода.

ВАМИ (канд. техн. наук В.В. Диков) изучено влияние добавок к порошкам магния, активирующих его реакцию с 3%-ным раствором NaCl (табл. 4.5). Для сравнения таблица дополнена сведениями о кинетике выделения водорода при взаимодействии точеных цилиндров из отливок сплавов магния.

В таблице приведены только те композиции, которые за 120 минут реакции выделяют не менее 70 % от теоретического объема водорода. Легирование литого магния медью (5–10 %), а также смешивание магниевых порошков с порошкообразными никелем (3–8 %) и смесью 10 % Ni + 5 % Al, с кобальтом (3–10 %), железом (3–10 %) не показали высокой кинетики газовыделения – максимально было получено 62,8 % от теоретического за 2 часа в смеси ПМ-1 + 10 % Со.

Фрезерованный порошок магния МПФ-4 имеет меньшую удельную поверхность, чем распыленный порошок ПМ-1, поэтому реакции смесей порошка ПМ-1 с активаторами имеют значительно большие скорости и полноту использования магния. Включение в шихту брикетирования 5 % KBr значительно увеличило начальную скорость реагирования. Использование этой добавки можно рекомендовать в случаях, когда необходимо за короткое время получить много водорода.

Таблица 4.5

**Влияние добавок на скорость и полноту протекания реакции магниевых образцов в 3%-ном растворе NaCl**

Характеристика образцов	Добавка, мас. %	Выделение водорода, % от теоретического	
		за 60 мин	за 120 мин
Смесь порошка МПФ-4 с добавками	10Ni + 10Co	36,9	70,5
	10Ni	36,9	81,4
Смесь порошка ПМ-1 с добавками	5Ni + 5Co	64,8	90,0
	10Ni	87,5	91,3 (за 80 мин)
	5Ni + 5Co + 5KBr	92,4 (за 45 мин)	–
Смесь порошка АМД-90 (Mg-10 %Al) (100–315 мкм) с добавками	10Ni	49,8	76,9
	10Ni + 10Co	87,9	97,5 (за 100 мин)
	20Ni	96,8	–
	10Ni + 5Co + 5KBr	97,0 (за 45 мин)	–
Цилиндры (∅15 мм, <i>h</i> 5 мм, <i>m</i> ~1,5 г) точеные из отливки сплава	10Cu	28,7	63,7
	20Cu	49,5	85,7
	10Ni + 1Fe + 1Cr	66,5	99,1
	10Ni	66,8	99,9

У компактных образцов поверхность реагирования с соевым раствором значительно ниже, чем у пористых прессованных из порошка брикетов, но скорость выделения водорода и полнота реагирования высоки. Это объясняется тем, что контакт магния с активизирующим никелем идеальный, так как это сплав эвтектического типа.

Обработав осадок продуктов реакции смеси магния с никелем, представляющий собой смесь оксида магния и порошка никеля, раствором HCl, получают обратный никелевый порошок и  $MgCl_2$ , который после фильтрации и упаривания может быть использован как товарный продукт или как сырье для магниевой промышленности.

Для получения водорода смесь порошков магния (или его сплава с алюминием в соотношении от 7:1 до 2:6), оксида кобальта (предпочтительно  $Co_3O_4$ , 0,5–5 мас. % от металла) и неорганической соли (для недопущения агломерации частиц) обрабатывают растворами NaCl или  $MgCl_2$ , или KCl, или морской водой [II.25, II.26].

Возможно получение водорода от взаимодействия с водным раствором NaCl или KCl смеси порошков магния и элемента(ов), выбранного(ых) из группы: кремний, алюминий, железо, цинк, олово, никель, бор, углерод, кальций, красный фосфор, титан, цирконий и их соединения. Количество добавки составляет 5–40 % [II.27].

Для получения водорода гранулы сплава Mg–0,5 %Ni активируют в расплаве солей  $CuCl-MgCl_2-MeCl_x$  (Me – щелочной металл). Находясь в расплаве, ионы меди восстанавливаются магнием до металлической меди с образованием на поверхности гранул полярных пар Cu–Mg, вызывающих усиленную коррозию.

В водном растворе хлоридов металлов активно реагирует сплав магния, содержащий 0,1–3 мас. % активирующих добавок – совместно железо, никель, медь, кремний, алюминий. Это позволяет увеличить выход водорода в 1,5 раза при одновременном увеличении в 1,2–2 раза скорости его образования. Самым сильным активатором признан никель. Сплав магния с никелем может быть использован для получения водорода для двигателей внутреннего сгорания и топливных элементов.

Применение смесей порошков, гранул или стружки чистого или легированного никелем магния и алюминия описано в разд. 2.12.

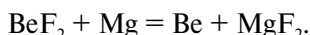
Порошки магниевых сплавов – распыленные и гранулированные (Mg–Ni), механолегированные (Mg–Fe) – имеют заметно более высокую скорость реакции с соевым раствором, чем прессованные

брикеты из смесей порошков нелегированного магния и металл-активатора. Это, как отмечено ранее, объясняется идеальным контактом магния и никеля (железа).

#### 4.7. Другие области применения

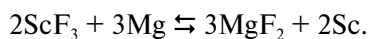
Известно о применении магниевых порошков при восстановлении *бериллия и титана* [II.30].

Дисперсный магний в виде порошка или стружки применяется при получении бериллия по реакции



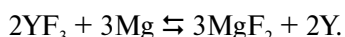
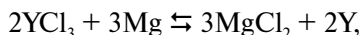
Реакция носит экзотермический характер и начинает быстро протекать при 900 °С. Для полноты разделения продуктов реакции они должны быть разогреты до 1300 °С, т. е. выше точки плавления Be и MgF<sub>2</sub>. Магний вводят в шихту в количестве не более 75 % стехиометрически необходимого, иначе металл трудно измельчается (при 85 % Mg фторид практически нельзя отделить от металла).

Известна и используется реакция восстановления *скандия* из его фторида:



При температуре 650–1000 °С реакция резко смещена вправо.

Аналогично получают *иттрий*:

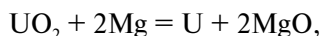


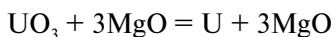
В указанных случаях металлы (Sc, Y) получают в виде сплава с Mg, который далее удаляют вакуумированием. Скандий и иттрий остаются в виде губки [II.28].

Известно о приготовлении черного *гафния* восстановлением HfCl<sub>4</sub> порошком Mg (с 10%-ным избытком по стехиометрии) в реакторе из нержавеющей стали. Для инициирования процесса реактор нагревали до 650 °С.

При восстановлении TaCl<sub>5</sub> и NbCl<sub>5</sub> измельченным магнием получают порошки *тантала и ниобия*.

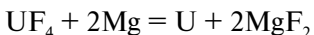
Магний практически не растворим в *уране*, его оксиды и фториды – термически устойчивые вещества. При восстановлении оксидов урана магнием тепловые эффекты реакций





достаточны только для расплавления урана. Образующийся шлак находится в твердом состоянии. В этих условиях уран получается в виде мелких гранул, которые отделяются от шлака после обработки его кислотой.

Температура продуктов реакции



превышает температуру плавления не только урана, но и шлака. Это обеспечивает полноту расслоения металлической и шлаковой фаз.

Используемый для реакции порошок Mg загружают с небольшим избытком (~0,5 %). Возможно применение смеси порошков Mg и Ca (с избытком 10 %) [II.28].

Порошок магниевых сплавов может быть использован для производства *анодов водоактивируемых источников тока*. Так, применение порошков сплавов типа Mg–Pb–Ga, Mg–Pb–In, Mg–Ta–Ga с повышенной электрохимической активностью приводит к повышению среднеразрядного напряжения на 15–20 % по сравнению со стандартным сплавом МА2-1. Такие показатели аналогичны высокотоксичному сплаву Mg–Hg. Порошок имеет крупность 50–120 мкм и наносится на анод напылением.

Большие перспективы имеет использование магниевых порошков для изготовления *катодных протекторов* для защиты металлических конструкций, кораблей, трубопроводов и т. д.

Известно о применении магниевых порошков для получения *чистого оксида магния*. Для этого порошок обрабатывают кислотой и очищают полученный гидроксид магния.

В отечественной промышленности (завод “Красный химик”, Санкт-Петербург) оксид магния повышенной чистоты получают испарением магния и конденсацией его паров в кислородсодержащей среде (воздухе).

Перспективно получение магния в виде пудр и паст размолотом в шаровой мельнице. Чешуйчатая форма частиц с большой удельной поверхностью позволит получить дополнительный эффект при использовании в пиротехнике, для получения защитных покрытий и т. д. В СПбГПУ разработана магниевая паста размолотом распыленного магниевых порошка в среде уайт-спирита. Размеры мельницы: диаметр 160, длина 200 мм. Добавка стеарина ~1,0 %. Размер магниевых чешуек <45 мкм, толщина ~1 мкм.



Порошок магния крупностью 100–600 мкм применяется при изготовлении *электросварочных электродов*. Основное требование к порошку – его химическая инертность в щелочной среде (жидкое стекло). Такой порошок используется фирмами США и Европы под названием “пассивированный порошок магния”.

Дисперсный магний в виде гранул применяется для *термохимической обработки нефтяных скважин* с целью повышения нефтеотдачи пластов и ускорения освоения новых скважин на нефтепромыслах. Гранулы магния закачивают с буровыми водами в нефтеносные пласты, после чего туда же подают соляную кислоту. В результате реакции магния с кислотой происходит разогрев пластов и повышается давление за счет выделяющегося водорода [П.29].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ЧАСТИ II

П.1. Получение, свойства и применение распыленных металлических порошков / А. Ф. Трухин [и др.]; ИПМ АН УССР. – Киев, 1976. – С. 123–133.

П.2. Газофазный метод получения порошков / И. В. Фришберг [и др.]. – М.: Наука, 1978. – 224 с.

П.3. **Ярмолович А. К.** Получение и применение магниевых порошков и гранул / А. К. Ярмолович, В. Г. Гопиенко, В. В. Диков; ЦНИИцветметинформация. – М., 1980. – Вып. 2. – 28 с.

П.4. Исследования электролитического способа получения порошков магния на полужаводском электролизере / А. К. Ярмолович [и др.] / ВАМИ // Сб. науч. тр.: Литье и обработка алюминия, № 102. – Л., 1978. – С. 137–143.

П.5. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М.: Машиностроение, 1973.

П.6. Энергетические конденсированные системы. – М., 1999.

П.7. Metall. 1974. III, Bd. 28, № 3. P. 291–294.

П.8. **Hashimoto H.**, Sun Z.M., Abe T. Element addition effect on Hydrogenation and Dehydrogenation Temperatures of Mg Activated by a Ball Milling Process // EURO PM 2004. Vol. 1. P. 151–156.

П.9. Внедоменная десульфурация чугуна / Н. И. Красавцев [и др.]. – Киев: Техника, 1975.

П.10. Воронова Н. Н. [и др.] // Литейное производство. – 1975. – № 5. – С. 11.

П.11. А. с. 777007 SU. Набивная огнеупорная масса / И. В. Кузьмин [и др.]. // Бюл. – 1980. – № 41.

П.12. **Эмли Е. Ф.** Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов / Е. Ф. Эмли. – М.: Мир, 1978. – 488 с.

- II.13. **Kawamura Y., Yoshimoto Sh., Yamasaki M.** Development of Ultra High Strength Mg–Zn–Re Alloys by Rapid Solidification // EURO PM. 2004. Vol. 1. P. 449–454.
- II.14. **Kondoh K., Kamado Sh., Tsuzuki R., Aizawa T.** Microstructures Control to Strengthen Light Metal by Repeated Plastic Working in Cold Compaction // EURO PM. 2004. Vol. 4. P. 269–274.
- II.15. **Song R., Muraishi S., Aizawa T.** Solid State Synthesis of Nano-Structured Magnesium Base Thermoelectric Materials // EURO PM. 2004. Vol. 1. P. 343–350.
- II.16. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка // Справочник. – М.: Химия, 1989.
- II.17. **Эмли Е. Ф.** Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов / Е. Ф. Эмли. – М.: Металлургия, 1972.
- II.18. **Скорчелетти В. В.** Коррозия металлов / В. В. Скорчелетти. – М.: Госхимиздат, 1952.
- II.19. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов // Сб. работ. – М.: Оборонгиз, 1950.
- II.20. **Романов В. В.** Коррозия магния / В. В. Романов. – М., 1961.
- II.21. Журнал “Магниевые сплавы”. – М.: Наука, 1978.
- II.22. **Тимонова М.А.** Коррозия и защита магниевых сплавов / М. А. Тимонова. – М.: Машиностроение, 1964.
- II.23. **Тимонова М. А.** Защита от коррозии магниевых сплавов / М. А. Тимонова. – М.: Металлургия, 1977.
- II.24. Пат. Франции 2262645. 1975.
- II.25. Пат. США 4072514. Magnesium composites and mixtures for hydrogen generation and method for manufacture thereof. – 1976.
- II.26. Пат. Великобритании 1420048. 1976.
- II.27. Пат. Великобритании 1378820. 1972.
- II.28. **Самсонов Г. В.** Магниетермия / Г. В. Самсонов, В. П. Перминов. – М.: Металлургия, 1976. – 176 с.
- II.29. Глубина Л. А. [и др.] // Нефтепромышленное дело. – 1981. – № 1. – С. 17–19.

ЧАСТЬ III  
**ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ ТИТАНА**

---

*Глава 5*

**СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА  
ПРОДУКЦИИ ИЗ КОМПАКТНОГО  
И ПОРОШКОВОГО ТИТАНА**

**5.1. Применение титана**

***5.1.1. Преимущества порошковой металлургии титана  
по сравнению с литейными технологиями***

Преимущества титана по сравнению с другими конструкционными металлами [III.1–III.13]: сочетание легкости, прочности, коррозионной стойкости, немагнитности и др. сделали этот металл и его сплавы одними из основных конструкционных, стратегических материалов в авиационной, космической, судостроительной и других областях гражданской и военной техники наиболее развитых промышленных стран. Титановые сплавы по абсолютной, а тем более по удельной прочности (т. е. прочности, отнесенной к плотности) превосходят большинство сплавов и композитных материалов на основе других металлов (например, железа или никеля) от криогенных (–250 °С) до повышенных (+550 °С) температур, а по коррозионной стойкости они сравнимы со сплавами благородных металлов.

В условиях глубокого холода прочность титана повышается при сохранении хорошей пластичности, что позволяет применять его как конструкционный материал для криогенной техники.

Однако как самостоятельный конструкционный материал титан стал применяться только в 50-е годы XX века в связи с достаточно сложной технологией его извлечения из руд и переработки.

Механические свойства титана, и в первую очередь пластичность, непосредственно связаны с содержанием в нем примеси азота, кислорода, углерода, железа, кремния и никеля. При нагревании до 500–750 °С титан становится прекрасным геттером, активно поглощает азот и кислород воздуха, теряет пластичность, делается нетехнологичным, хрупким, труднообрабатываемым [III.2]. Поэтому, несмотря на то, что первые изделия из титана были получены методами ПМ, эта технология до сих пор используется весьма ограниченно.

Получение чистого пластичного металла было обеспечено за счет использования высокочистых исходных реагентов и герметичной аппаратуры. Все высокотемпературные технологические переделы получения и обработки титана осуществляют в вакууме или атмосфере чистого аргона. При этом полуфабрикаты и изделия были тем чище и пластичнее, чем меньшую удельную поверхность они имели, поэтому технологии получения компактного металла на длительное время имели преимущество по сравнению с порошковыми. Вместе с тем альтернативное “порошковое” направление сохранялось практически во всех разрабатываемых технологиях.

Медленные темпы развития ПМ титана, так же как и других металлов, в некоторой степени объяснялись отсутствием в нужных количествах специального оборудования для пластической обработки, нагревания, термообработки порошков.

К настоящему времени промышленная металлургия титана, созданная на основе современной науки и техники, вполне оформилась и приняла подчас изящное аппаратурно-технологическое оформление: герметичная аппаратура, электронное управление, реально малоотходное производство титановой губки, закольцованное с электролизом магния и хлорированием титанового концентрата и т. д. Титан занял достойное место среди важнейших конструкционных материалов современности.

Вместе с тем в современной традиционной металлургии титана выявились некоторые проблемы, основная – низкий выход годного при производстве изделий и связанные с этим трудности при пере-

работке и регенерации отходов. Эти проблемы успешно решаются методами ПМ. Так, при обработке изготовленных ПМ деталей и заготовок отходы металла в стружку составляют 10–25 % по сравнению с 60–80 и даже 90 % при обработке компактного металла [III.6].

Использование методов ПМ позволяет значительно улучшить экономические показатели металлургии титана и расширить области его применения, освоить применение титана в новых нетрадиционных областях, таких как напыление покрытий, производство пористых изделий, фильтров, пеноалюминия (при использовании  $TiH_2$ ), дисперсно-упрочненных композиционных материалов. Так, производство сверхпрочных порошковых титановых композиций для авиакосмической промышленности позволило снизить массу изделий на 20 % [III.6].

Несмотря на мнение, что время порошковой металлургии титана еще не наступило, следует отметить, что в последние 20 лет в развитых странах порошковая металлургия развивалась опережающими темпами, разработаны специальные эффективные промышленные порошковые технологии и создано необходимое оборудование. Титановая ПМ позволяет наиболее полно и с высокой экономической эффективностью реализовать все свойства титана. В перспективе ПМ может стать альтернативой литейной технологии во всех традиционных областях потребления титана.

Титановые порошки применяются при получении тугоплавких и композиционных материалов, катализаторов, успешно подвергаются переработке методами ПМ. После прекращения гонки вооружения в период “холодной” войны и выхода из экономического кризиса 2008–2009 годах складываются благоприятные условия для ускоренного развития ПМ титана.

В связи с изложенным данная глава освещает не только порошковые направления производства и потребления титана, но и перспективные области, до настоящего времени традиционно принадлежащие компактному металлу.

### ***5.1.2. Производители титановой продукции***

Специфика мирового производства титановой губки и титановых сплавов состоит в том, что исторически в основном оно находилось в России, Казахстане, США, Японии и Китае.

Поставки титановой губки осуществляют девять производителей семи стран; к 2003 г. 45 % (73 000 т) ее мирового производства

было сосредоточено в России, Казахстане и Японии [Ш.7]. Титановую губку производят также Великобритания и Украина, быстрыми темпами увеличивает производство КНР.

Мировое производство титановой губки в предкризисные годы (2003–2007 гг.) составляло 120–160 тыс. т/год (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Объемы производства титановой губки, тыс. т (год)**

Страна	Год начала производства	1996–2007 гг.	Планы развития
Россия	1953	25,2 (2002)	44
Казахстан	1964	24,0 (2007)	36
Украина	1956	7,0 (2007)	10,8
США	1948	26,9 (2000)	31
Китай	1960	30,0 (1970)	47,5
Великобритания	1950	2,0	28
Япония	1952	22,5 (2002)	38 (52)
Всего		137,6	235,3

В 1960–1990-х годах в СССР была создана крупнейшая в мире титановая индустрия. К началу 90-х годов объем производства титана и его сплавов в Советском Союзе превышал общий уровень производства США, Японии, Великобритании, Германии, Франции и Китая. Титановая промышленность СССР проектировалась в масштабах общего союзного народнохозяйственного комплекса: добыча и обогащение титансодержащих руд были сосредоточены на Украине, 40 % производства титановой губки приходилось на Россию (Березниковский титано-магниевый комбинат, ныне ОАО «АВИСМА», г. Березники Свердловской обл.), на Казахстан – 40 % (Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат) и на Украину – 20 % (Запорожский титано-магниевый комбинат). Более 70 % потребляемых в СССР титановых слитков и полуфабрикатов производилось в России на Верхнесалдинском металлургическом производственном объединении (ВСМПО, г. Верхняя Салда Свердловской обл.), на Белокалитвинском, Ступинском и ряде других предприятиях. На базовом предприятии отрасли – ВСМПО – в 1989 г. было произведено 105 тыс. тонн продукции. Основным потребителем металла в СССР была оборонная промышленность, авиа- и

ракетостроение, космическое машиностроение и судостроение. В начале 90-х годов на эти цели потреблялось до 75–78 % продукции ВСМПО.

С распадом Советского Союза единая титановая индустрия СССР распалась на отдельные предприятия трех независимых государств. При этом нарушились существовавшие в рамках единого хозяйственного комплекса связи. В условиях переходного периода и кризиса предприятия титаноперерабатывающего комплекса переориентировались на экспортные поставки взамен неустойчивых внутренних. Для предприятий на первое место вышли маркетинг продукции и необходимость повышения качества и конкурентоспособности продукции.

Россия, Казахстан и Украина приступили к реализации собственных национальных программ развития титановой промышленности, подчас используя сложившиеся прежде взаимные поставки сырья и полуфабрикатов в качестве рычагов при борьбе за рынки сбыта.

С середины 90-х годов после падения спроса на титан в период “конверсии” и экономического кризиса возобновился устойчивый рост производства. Несмотря на последнюю волну кризиса (с 2008 г.), применение титана в различных отраслях промышленности неуклонно расширяется при производстве самолетов и автомобилей, энергетического и медицинского оборудования. В принципе, и мировой, и российский рынки титана, за исключением отмеченных выше спадов, постоянно находятся на подъеме, хотя развитие каждого из них имеет свою специфику.

Резко возросли авиаперевозки, особенно в Юго-Восточной Азии, что вызвало увеличение выпуска самолетов и связанного с этим потребления титана в западных странах. Цены на металл пошли вверх; спрос на титан и его сплавы на мировом рынке в 1996–2000 годы устойчиво рос на 8–12 % в год.

Возрождение российского производства титана связывали с гражданским авиа- и судостроением, химическим машиностроением и, главным образом, с экспортом. В 1991 г. была создана ассоциация “Титан”, объединившая около 20 производителей, потребителей и научных центров России. Целью ассоциации были восстановление связей между ними, координация ценовой политики, регулирование производства и научно-технических разработок.

Устойчивое возрождение производства титана в *России* началось с создания и укрепления интегрированной в структуру

ГК «Ростехнологии» корпорации **ВСМПО-АВИСМА**, которая в настоящее время является единственным в России и одним из ведущих мировых производителей титановой продукции. Основные потребители продукции корпорации – крупнейшие аэрокосмические фирмы Boeing, Airbus Industrie и General Electric Aircraft Engines, а также Rolls Royce, Goodrich, Pratt & Whitney, SNECMA Moteurs и американский титановый концерн Timet. На долю корпорации приходится около 40 % поставок титана для Boeing, около 80 % – для Airbus и их субподрядчиков.

Airbus (ведущая авиастроительная компания), EADS (глобальный лидер в оборонной и аэрокосмической отрасли) и ВСМПО-АВИСМА подписали самый крупный (\$4 млрд.) и долгосрочный контракт в истории партнерства Airbus/EADS с российской промышленностью. Контрактом предусматривается поставка круглого и плоского проката из титановых сплавов, рассматривается возможность создания совместного предприятия и интегрированной цепочки поставок титана – начиная с сырья и заканчивая готовой продукцией, включая производство компонентов для самолетов Airbus на российских заводах.

В 2007 г. было объявлено о создании совместного предприятия ВСМПО-АВИСМА и фирмы Boeing – Ural Boeing Manufacturing – по производству деталей для самолетов Dreamliner, около 15 % конструкций которого изготавливается из титановых сплавов. В ближайшие 30 лет Boeing на приобретение титановых изделий у ВСМПО-АВИСМА планирует потратить \$18 млрд.

В отечественной авиации российский титан используется при производстве деталей фюзеляжей, двигателей и шасси нового ближнемагистрального лайнера Sukhoi Superjet 100.

В соответствии с долгосрочным соглашением, в 2008 г. корпорация ВСМПО-АВИСМА стала основным поставщиком титановых плит, прутков и биллетов для международной группы Safran, включающей компании SNECMA, Turbomeca, Messier-Dowty, Microturbo и Techspace Aero. Группа занимает ведущие позиции на всех мировых и европейских рынках по аэрокосмическому, авиационному оборудованию, двигателям, оборонной безопасности и коммуникациям.

Модернизация технологии и оборудования повысила конкурентоспособность продукции ВСМПО-АВИСМА. Уже в 1994 г. ВСМПО удвоила поставки продукции на экспорт и заняла по этому параметру третье место в мире, в 1997 г. поставила на экспорт



9,5 тыс. тонн титановых слитков – примерно 20 % мирового производства слитков в этот период.

Основным конкурентом корпорации на рынке губчатого титана после дезинтеграции единого советского промышленного комплекса стал бывший партнер – Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат (**УКТМК, Казахстан**). Введенный в эксплуатацию последним, он имеет более современное технологическое оборудование, позволяющее производить качественную продукцию с техническими параметрами, превосходящими показатели продукции ОАО “АВИСМА”. Несколько лет назад 65 % акций УКТМК купила бельгийская фирма Speciality Metals Corp., в кратчайшие сроки реконструировала завод, рассчиталась со всеми долгами, полностью переориентировала производство на экспорт и прекратила поставки усть-каменогорской губки на ВСМПО.

Производственные мощности УКТМК по выпуску губчатого титана составляют 36 тыс. тонн в год, но до сих пор они загружены не полностью. В 1996 г. выпуск губчатого титана составил всего 6 тыс. тонн, поскольку предприятие из-за отсутствия сырья (ОАО “АВИСМА” – прекратило поставку конкуренту титановых шлаков и четыреххлористого титана) вынуждено было остановить технологический процесс на полгода. Руководство УКТМК задолго до этого – в 1991 г. – предусмотрительно начало строительство цеха по производству титановых шлаков. Для проекта были привлечены иностранные инвестиции: в частности, японская компания Chogy вложила в строительство этого цеха 3,5 млн. долларов. До введения производства в эксплуатацию УКТМК вынужден был закупать титановый шлак в Канаде. Наряду с этим, казахстанцы ведут активную разработку месторождений титановых концентратов в своей стране.

Фирма Chogy получила эксклюзивное право на поставку казахстанской титановой губки на японский рынок. До временной остановки УКТМК занимал преимущественные позиции перед ОАО “АВИСМА” на японском рынке, но, воспользовавшись ситуацией, “АВИСМА” потеснил конкурента, и сейчас этот рынок поделен примерно поровну.

В **Украине**, где сосредоточено 9 % мировых запасов сырья для производства титана, единственным производителем является Запорожский титано-магниевого комбинат (**ЗТМК**). В 1995 г. по ряду причин ЗТМК прекратил выпуск титановой губки, но к 2009 г. восстановил его и произвел около 7 тыс. тонн губки. Комбинат прогнозировал возврат уровня производства до докризисного уровня

(10,8 тыс. тонн) к июлю 2010 г., а также создание государственного концерна по управлению титановыми активами с предполагаемым названием “Украинский титан”.

Предприятия *США* потребляют примерно 30 тыс. тонн титановой губки, что составляет третью часть мирового производства, и при этом производят около половины мирового выпуска титановых слитков. Стоимость титановой губки в США – 10,5 дол./кг (2006 г.), а товарных слитков и изделий – 34–36 дол./кг (2009 г.). Для сравнения: японский товарный титан обычно имеет цену выше американского, китайский – ниже (22–26 дол./кг).

Титановая губка в США производится тремя предприятиями фирм Timet и Oremet в штатах Невада, Орегон и Юта. Слитки получают восемь предприятий в восьми штатах, ряд фирм выпускает кованные и литые изделия. Основные производители слитков – фирмы Timet, Allegheny Technologies и RMI Titanium. Российскую губку потребляют компании RMI Titanium, Axel Jonson, Wyman-Gordon, Titanium Heart Technologies.

В 2006 г. в США 72 % металлического титана использовали в аэрокосмической промышленности; остальные 28 % – в строительстве, медицине, химической промышленности, производстве спортивного инвентаря и т.п.

В *Японии* титановую губку производят две фирмы – Sumitomo Sitix (бывший завод Osaka Titanium) и Toho Titanium. Наряду с этим Япония импортирует титановую губку, в том числе из России. Японская перерабатывающая титановая промышленность, во главе которой стоит фирма Japanese Titanium Society, ориентируется на потребности химической и нефтехимической отрасли, энергетику и опреснение морской воды. Фирма Sumitomo Titanium вдвое увеличила инвестиции в производство высокосортного титана для полупроводниковых мишеней. Экспорт титана составляет около 50 %. В планах титановой промышленности Японии к 2009 г. предполагалось увеличение производства титанового проката до 30 000 т и снижение стоимости титановой продукции хотя бы на 30 % с целью существенно потеснить на рынке производителей нержавеющей стали. Японские производители считают, что XXI век должен быть веком титана [III.8].

Несмотря на то, что в Японии наблюдается избыток производства губки и очевидное превосходство экспорта над импортом, это самый крупный рынок промышленного применения титана. Основными потребителями металла, в том числе российского произ-

хождения, в Японии являются фирмы Sumitomo Sitix Corp., Toho Titanium, Kobe Steel, Daido Steel. Особенность японских потребителей заключается в том, что они в основном сориентированы на использование более мелкой титановой губки фракции 1200–2500 мкм, так как на японских предприятиях нет такого мощного оборудования пластической обработки, как на американских или на ВСМПО.

Японский рынок своеобразен: на авиастроение приходится всего 2–3 %, в то время как на оборудование и конструкционные элементы для химического машиностроения используется 30 % от общего потребления титана (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Области потребления титана в мире и в Японии (ориентировочно), %**

Область	Мировое	В Японии
Аэрокосмическая техника	40*	—
Военная промышленность	16	—
Гражданская промышленность, в том числе	34	~100
авиастроение	17	2–3
автомобилестроение	1	—
химическое и нефтегазовое машиностроение	+	30
архитектура, спортивный инвентарь, медицина, товары народного потребления (посуда, ножи и пр.)	10	47
строительство, энергетика (атомная, твердотопливная), опреснение морской воды	+	20

\*Потребление титана в аэрокосмической области составляет в США – 60–75 % (40 % от мирового потребления титана), в Европе – 50–60 %.

*Европейский* рынок титана имеет ряд особенностей. В частности, после остановки в 1993 г. работы компании Deeside Titanium вся титановая губка для переработки в слитки (компании IMI, Cezus, Deutsche Titan) импортируется. Объемы производимой прокатной продукции европейских производителей слитков обеспечивают только половину внутреннего спроса, т. е. в отличие от США и Японии, Европа сильно зависит от проката, который производится вне ее пределов.

В Европе, как и в США, потребление титана в аэрокосмическом секторе имеет исключительно важное значение. Но в отличие от США, где следующие по значимости рынки потребления титана – химическая промышленность, строительство, медицинское оборудование, производство спортивного инвентаря, промышленного оборудования, в Европе это нефтегазовая и строительная промышленность.

На европейском рынке основной потребитель титана – компания Deutsche Titan. Как и в США, увеличение спроса на титан связано главным образом с подъемом авиастроения. Концерн Airbus Industrie в 1997 г. произвел 183 самолета (в 1996 г. – 126). Структура рамы европейских самолетов не столь титаносодержащая, как последних разработок США. Спрос со стороны производителей двигателей, на который приходится большая часть потребления титана в аэрокосмической промышленности, в Европе представлен двумя потребителями – SNECMA и Rolls-Royce.

Анализ изменений структуры производства и потребления, уровня научного и технологического состояния металлургии титана, и в частности порошковой металлургии, позволяет сделать вывод, что в настоящее время под влиянием вызванной геополитическими изменениями 1990–2010 гг. глобальной перестройки структуры рынка и освоения новых гражданских областей потребления титана, совершенствования существующей металлургии компактного титана сложились благоприятные условия для ускоренного развития промышленной порошковой металлургии этого металла.

Можно отметить, что, наконец, время порошковой металлургии титана наступает.

## **5.2. Способы получения титановых порошков**

Как и для металлургии порошков других металлов, способ получения порошков титана занимает важнейшее место в технологическом цикле их последующего потребления и во многом определяет физические и химические характеристики порошков. В свою очередь от свойств исходных порошков в значительной степени зависят процесс изготовления изделий и их характеристики.

Различают металлургические способы получения порошков из титаносодержащего сырья и физико-механические способы переработки компактного металлического титана (или его отходов) в порошки. Широко применяется комбинация металлургическо-

го способа с последующим измельчением губчатого титана до порошков.

**Металлургические** способы подразделяют на металлотермические и электролитические.

К **металлотермическим** способам относятся:

магнетермическое восстановление хлоридов титана;

натриетермическое восстановление хлоридов титана;

термическая диссоциация иодида;

восстановление оксида титана кальцием или гидридом кальция.

К **электролитическим** способам относятся:

восстановление соединений титана;

рафинирование титана в хлоридном титансодержащем расплаве.

**Физико-механические** способы подразделяют на следующие виды:

дробление кристаллического титана;

дробление охрупченного химической обработкой титана;

газовое распыление расплава;

центробежное распыление (разбрызгивание) расплава с поверхности вращающегося с большой скоростью стержня, торец которого оплавляется электродугой, плазмой, электронным лучом или другим источником.

### **5.2.1. Металлотермические способы**

#### **5.2.1.1. Магнетермическое восстановление хлоридов титана**

Магнетермическое восстановление хлоридов титана (метод Кролля) – основная технология производства титановой губки (ТГ) в России, США, Казахстане, Украине, Японии, Китае [III.14, III.15].

Магнетермическая ТГ представляет собой агломерат кристаллов размерами от долей миллиметра до нескольких миллиметров и фактически уже является дисперсным титаном (табл. 5.3). Ее можно дробить до частиц, соответствующих размеру кристаллов.

В промышленной технологии производства титана ТГ после крупного дробления переплавляется на сплавы в вакуумных или электрошлаковых печах.

Титановая губка имеет высокую пластичность, поэтому при ее дроблении образуется всего лишь 3–5 % частиц меньше 2000 мкм (“отсевов”). Из данных, представленных в табл. 5.3, видно, что

Характеристика дисперсности магнетермической титановой губки

Место отбора титановой губки	Коэффициент использования матвия, %	Метод выделения из реакционной массы	Характеристика дисперсности			
			Удельная поверхность*, м <sup>2</sup> /г, при крупности кристаллов, мкм		Пористость, %	Объем пор <100 нм
			250–2000	2000–5000		
Блок промышленного раздельного аппарата (3 т)	60	Термовакuumная сепарация	0,21	0,31	0,19	–
	60	Термосепарация в протоке аргона	0,43	0,22	0,17	–
	60	Выщелачивание	0,61	0,48	0,38	–
	18	Термовакuumная сепарация	1,34	0,18	0,15	64,2
Промышленный совмещенный аппарат (3 т)	18	Термовакuumная сепарация	0,94	0,37	0,26	55,8
			0,23–0,63	0,09–0,21	0,05–0,18	31–46
Крупнолабораторный аппарат (20 кг)	60	Термовакuumная сепарация	0,21	0,19	0,17	–
	80	Термосепарация в протоке аргона	0,20	0,17	0,10	–
	80	Выщелачивание	0,86	0,74	0,39	40,1
Продукт диспропорционирования низших хлоридов в расплаве MgCl <sub>2</sub>	–	–	0,34	0,51	0,18	37,6

\* По методу тепловой десорбции аргона.

дисперсность губки и, очевидно, выход порошковых фракций магнетермического титана можно повысить при замене вакуумной сепарации реакционной массы ее гидрометаллургической обработкой (выщелачиванием), а также целевым уменьшением степени использования магния. До настоящего времени эти легко реализуемые способы получения порошков титана не использовались из-за малого спроса на них.

Отсевы дробления губки ( $-2000$  мкм) используются в качестве порошков, они менее пластичны, чем более крупные фракции, так как содержат больше примесей. Такие порошки успешно применяются для напыления антикоррозионных покрытий, при получении тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов, гидридов) в режиме самораспространяющегося синтеза, в порошковой металлургии. Низкосортный, а также специально охрупченный окислением губчатый титан используют для получения порошков типа ПТХ (ПТ) на Закарпатском металлургическом заводе. Технология включает измельчение, рассев, магнитную сепарацию, выщелачивание и обработку поверхности губки в растворах кислот.

Фактически исследованиями порошковых технологий являлись многочисленные опыты по созданию непрерывного магнетермического процесса получения титана. Однако из-за дисперсности продукта и непрерывности процесса получаемый титан уступал по чистоте металлу периодического процесса, поэтому такие технологии не получили развития и не были доведены до промышленного внедрения. В настоящее время с увеличением спроса на порошки они представляют несомненный интерес.

Периодический процесс восстановления четыреххлористого титана магнием протекает ступенчато, через стадии образования низших хлоридов ( $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ). Каждая ступень характеризуется локальной температурно-концентрационной пространственной зоной в пределах аппарата. Это необходимо учитывать при организации непрерывного процесса. Последовательные стадии взаимодействия должны быть разделены в пространстве с учетом их специфики.

Порошкообразный титан был получен непрерывным восстановлением  $TiCl_4$  газообразным магнием в токе аргона, довосстановлением низших хлоридов титана магнием, подаваемым в виде капель или струи в хлоридный расплав [III.2, III.14]. В этом случае непрерывная подача магния в хлоридный расплав, содержащий низшие хлориды титана, более удачно может быть осуществлена путем барботажа аргона, предварительно насыщенного парами

магния. Проведение процесса в диффузионной области позволяет регулировать крупность получаемых порошков.

Сведений о промышленном осуществлении подобных процессов нет.

#### *5.2.1.2. Натриетермическое восстановление хлоридов титана*

Натриетермический способ получения губчатого титана был реализован в Великобритании и США. Он более удобен для осуществления как непрерывного, так и периодического процесса, в том числе с получением порошкового титана [III.14].

Натриетермическое восстановление хлоридов имеет ряд преимуществ: транспортировка по трубам, очистка и дозирование расплавленного натрия в аппараты осуществляются при помощи несложных устройств и при низкой температуре, натрий практически не взаимодействует с материалом реактора, в то же время он является активным восстановителем. Хорошая растворимость натрия в его хлориде обеспечивает практически полное использование восстановителя при сравнительно невысоких температурах процесса. Натриетермическая реакционная масса не приваривается к стенкам аппарата, извлечение и дробление ее не представляют трудностей. Она не гигроскопична, процесс выщелачивания реакционной массы – простой, дешевый и высокопроизводительный.

При натриетермическом восстановлении хлоридов титана промежуточные продукты легко утилизируются, а полученные расплавы могут быть легко очищены от примесей. Восстановительный процесс осуществляется в конденсированной фазе, что в управляемом режиме обеспечивает контроль над размером и чистотой получаемых кристаллов титана.

Процесс натриетермического восстановления может быть одностадийным, подобно магниетермическому, или двухстадийным, в обоих случаях получается порошковый материал. Существуют три температурных режима проведения процесса: ниже точки плавления хлористого натрия (801 °С), до или выше точки его кипения (1467 °С). Более тонкий порошок получается в первом режиме. Для выделения порошков титана из реакционной массы всегда используется выщелачивание.

При натриетермическом восстановлении четыреххлористого титана обычно образуется свыше 70 % частиц игольчатой формы крупностью менее 1000 мкм. Дисперсность порошка увеличивается



при проведении процесса в диффузионной области, например, барботированием  $TiCl_4$  через хлоридный расплав, на поверхность которого непосредственно подается металлический натрий. Крупность основной массы получаемого в этом режиме порошка менее 20 мкм.

При низкотемпературном восстановлении титана щелочными металлами или амальгамами в органических средах получают еще более дисперсные порошки.

Технология производства титановых порошков, разработанная на Березниковском титано-магниеком комбинате (ныне “ВСМПО-АВИСМА”) показана на рис. 5.1 [III.16]. Она включает металлотермический и гидрометаллургический переделы.

В качестве исходных материалов использовали некондиционные отходы ТГ крупностью –1200 мкм, отработанный электролит карналлитовой схемы питания магниевых электролизеров, четыреххлористый титан и металлический натрий. Металлотермический (восстановительный) процесс осуществляли в промышленных реакторах и печах магниетермического производства губчатого титана. Установка включала аппарат хлорирования, миксер-дозатор, аппарат для очистки натрия и реактор.

Исследованы два варианта осуществления натриетермического процесса:

восстановление низших хлоридов титана из расплава (двухстадийный вариант);

прямое восстановление четыреххлористого титана (одностадийный вариант).

По двухстадийному варианту расплав из низших хлоридов титана и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов получали в среде отработанного магниевого электролита при 730–750 °С взаимодействием  $TiCl_4$  с отходами металлического титана. Расплав содержал 19–20 % растворенного титана, доля двухвалентного титана составляла 75–80 %. Очистку расплава от примесей осуществляли посредством его фильтрации через стальные сетки саржевого плетения.

Процесс восстановления проводили при 700–850 °С при непрерывной подаче хлоридов титана. Металлический натрий загружали порционно (по 5–10 кг) или одновременно перед началом процесса восстановления. Крупность получаемых порошков регулировали изменением температуры восстановления, содержания в расплаве растворенного титана, а также состава хлоридного расплава.

По одностадийному варианту при восстановлении  $TiCl_4$  получают более дисперсные порошки с большим содержанием примесей, чем при восстановлении расплава низших хлоридов (табл. 5.4).

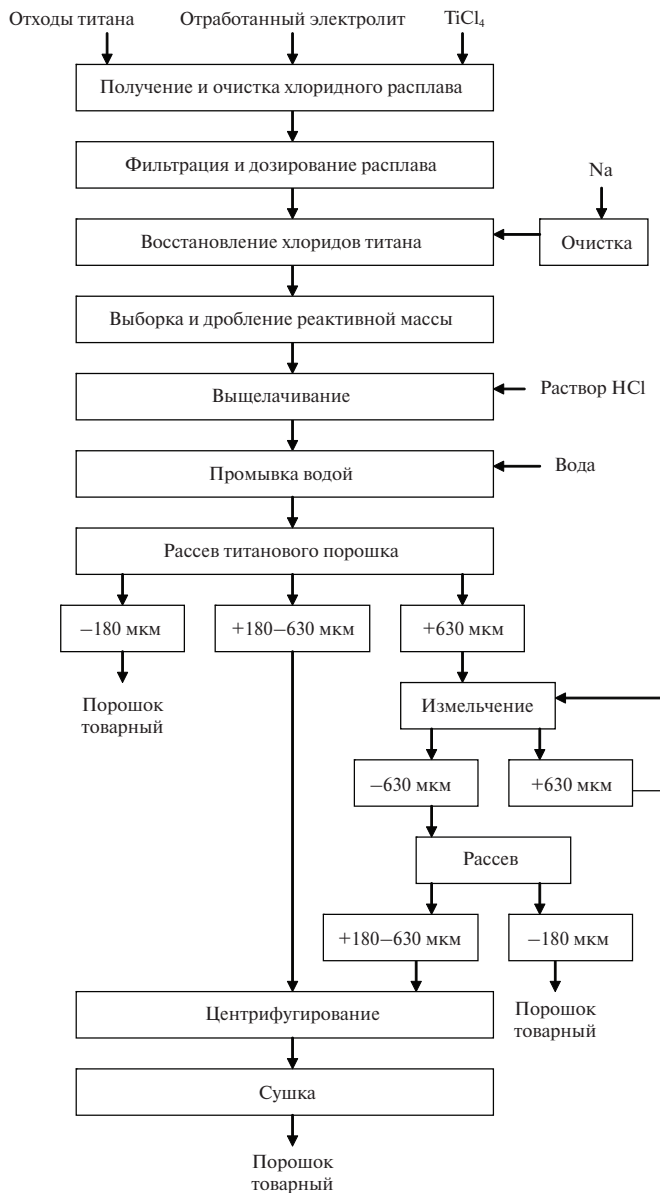


Рис. 5.1. Технологическая схема получения порошков титана натриетермическим способом

Таблица 5.4

## Характеристика натриетермических порошков титана

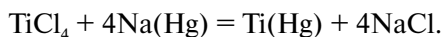
Процесс	Удельная поверхность фракции 100–500 мкм, м <sup>2</sup> /г	Пористость, %		Содержание примесей, мас. %						НВ, МПа
		общая	в том числе менее 100 нм	Cl	Fe	N	C	O		
Одностадийный	1,62	29,7	1,5	0,10– 0,15	0,01– 0,08	0,008– 0,02	<0,02	0,04– 0,3	–	
Двухстадийный	0,38	12,5	11,2	0,10– 0,13	0,005– 0,01	0,004– 0,008	0,003– 0,004	0,05– 0,07	1000–1200	

Охлажденную реакционную массу дробили на молотковой дробилке до крупности менее 8000 мкм, выщелачивали в две стадии в растворах соляной кислоты, промывали водой, классифицировали на фракции +630, +180–630 и –180 мкм на вибросите мокрого рас-сева. Порошок фракции –180 мкм, содержащий около 20 % воды, является товарным продуктом. Фракцию +180–630 мкм сушили, после чего затаривали в бидоны. Фракцию +630 мкм направляли на дополнительное измельчение в шаровой мельнице, футерованной титановыми листами.

Совместным восстановлением хлоридов успешно получали порошковые сплавы на основе титана, для чего готовили насыщенный хлоридами титана и легирующих металлов расплав.

Натриетермическим восстановлением расплава получали порошки тройных сплавов Ti–Al–Mn, отвечающие по составу ОТ-4 и ВТ-4. Они характеризуются более равномерной структурой, чем полученные по литейной технологии, и весьма низким содержанием в них остаточного хлора.

Разновидность натриетермического способа получения порошка титана – *метод амальгамной металлургии*. TiCl<sub>4</sub> барботируют через легко получаемую электролизом с ртутным катодом и графитовым анодом амальгаму Na или Na/K при температуре 90–105 °С в инертной атмосфере (гелий, неон, аргон):



В вакуумной печи при остаточном давлении 0,01–1,0 Па или в инертной атмосфере при 200–370 °С из образовавшейся черной смеси титана, ртути, натрия, хлоридов натрия и титана (II) и (III) удаляют сначала ртуть, затем в инертной атмосфере при 850–1100 °С отгоняют NaCl. Низшие хлориды титана разлагаются и отгоняются при пониженном давлении. Кристаллы титана образуют губку. Достоинство технологии – чистота продукта и получение частиц малого размера (1–10 мкм), а недостаток – необходимость использования токсичной ртути. Способ не получил применения в промышленности.

### 5.2.1.3. Термическая диссоциация иодида

Для получения титана высокой чистоты используются транспортные реакции термической диссоциации иодидов.

Метод очистки основан на так называемом галогенном цикле, открытом в 1915 г. американским физхимиком Ирвингом Ленгмю-

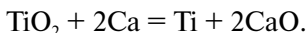
ром. Сущность цикла заключается в том, что при нагревании дробленого титана до температуры 200–400 °С в вакууме в присутствии йода образуется газообразный иодид титана. Его пропускают над титановой проволокой, нагреваемой током до 1100–1400 °С. При такой температуре иодид распадается (диссоциирует) на металлический титан и парообразный йод; высокочистый титан конденсируется на проволоке в виде правильных кристаллов, а выделившийся йод возвращается в начало процесса.

В зоне синтеза поддерживается температура 500–550 или 175–200 °С. В первом случае “транспортным” агентом является  $TiJ_2$ , во втором –  $TiJ_4$ .

Можно предположить, что так же, как и в металлотермических способах, процесс можно ориентировать на получение порошкового титана, изменив узел термической диссоциации иодида по аналогии с аппаратами получения порошков конденсацией паров из парогазовой фазы. В этом случае представляет интерес осуществление диссоциации в факеле плазмотрона.

#### *5.2.1.4. Восстановление оксида титана кальцием или гидридом кальция*

Кальциетермическое восстановление титана ведут в стальном реакторе в среде аргона при температурах 1000–1100 °С. Процесс активно протекает по реакции



Оксид кальция хорошо растворяется в разбавленных неорганических и органических кислотах и поэтому сравнительно легко может быть удален после процесса восстановления. Равновесная концентрация кислорода в титане при контакте с CaO и жидким кальцием составляет 0,07–0,12 % при температуре 900–1020 °С.

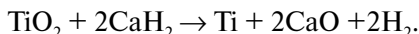
Образующийся одновременно с титаном твердый оксид кальция мешает кристаллизации металла, который вследствие этого получается в виде высокодисперсного порошка с крупностью частиц в несколько микрометров. При гидрометаллургической переработке такой порошок склонен к сильному окислению.

Для ускорения реакции в шихту добавляют в качестве флюса вещества, растворяющие оксид кальция, такие как  $CaCl_2$  или  $BaCl_2$ . Образуя с оксидом кальция легкоплавкую смесь, они переводят его в шлак. В этом случае облегчаются условия кристаллизации и спекания образующихся частиц титана, размеры порошка увеличиваются

до 100 мкм и более. В расплавленном  $\text{CaCl}_2$  растворяются как металлический кальций, так и диоксид титана. Это переводит протекание реакции в жидкую фазу, способствует более полному восстановлению титана, ускоряет процесс, укрупняет кристаллы титана.

К недостаткам кальция как восстановителя, помимо высокой стоимости, следует отнести значительное содержание в нем азота, который в основном переходит в титан.

Использование гидрида кальция вместо кальция металлического сдвигает равновесие реакции вправо:



Реакция протекает при температуре 1150–1200 °С.

Реакционную массу обрабатывают водным раствором соляной кислоты для удаления  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ , полученный порошок отмывают дистиллированной водой, промывают спиртом и сушат при 60–70 °С в вакууме. Порошок (фракция мельче 200 мкм) содержит до 90 % частиц крупностью менее 10 мкм и имеет насыпную плотность 0,6–0,8 г/см<sup>3</sup>, содержит до 0,05 % кальция в виде его оксида.

Восстановление диоксида титана в атмосфере водорода при температуре около 1000 °С протекает по реакции [III.14]



В результате восстановления и последующей гидрометаллургической обработки получается тонкий порошок гидрида титана. Несмотря на то, что размер частиц порошка составляет 3–5 мкм, окисление его при гидрометаллургической переработке происходит в незначительной степени, так как гидрид титана обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем титан. Гидрид титана может быть получен восстановлением диоксида титана магнием в атмосфере водорода при 600 °С [III.17].

### ***5.2.2. Электролитические способы***

Металлотермические способы получения титана имеют серьезные недостатки, основные из которых – большой расход дорогих восстановителей, периодичность процесса, сравнительно большие удельные капитальные вложения и низкая производительность труда.

Электролитический способ получения титана как возможный базовый промышленный активно разрабатывался с 1953 г. параллельно с металлотермическим. Электролиз расплавов осуществляется при температурах существенно ниже точки плавления титана,

поэтому получаемый катодный осадок представляет собой кристаллические дендритные сростки, распадающиеся при очистке от электролита на отдельные частицы в порошок.

В 50–60-е годы большое внимание уделяли получению титана электролизом галогенидов (в основном хлоридов и фтортитанатов) и оксидов титана ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и т. д.).

### 5.2.2.1. Восстановление соединений титана

**Электролиз диоксида титана.** При электролитическом способе получения титана из его диоксида исключается целый ряд сложных переделов, присущих другим способам, таких как получение хлоридов титана, производство восстановителя. Поэтому разработка этого метода представляла большой интерес.

Один из основных этапов создания электролитического способа получения титана – правильный выбор электролита и определение плотности тока при электролизе. Желательно, чтобы электролит имел возможно более низкую температуру плавления и не содержал более электроположительных по сравнению с титаном металлов. Растворимость диоксида титана в электролите должна быть достаточно высокой. В хлоридах щелочных металлов она мала и не превышает 0,5 %, в расплавах фтористых солей калия и натрия при 850–950 °С растворимость  $\text{TiO}_2$  несколько выше – до 3 %. Достаточно высока растворимость  $\text{TiO}_2$  в расплавах солей борной и фосфорной кислот. Возможные режимы осуществления электролитического способа получения титана из его диоксида:

Электролит, мас. %	Температура, °С	Анодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>
10 $\text{TiO}_2$ + 90 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	950	0,5
10 $\text{TiO}_2$ + 54 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ + 36 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_7$	920	0,15
5 $\text{TiO}_2$ + 38 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 57 $\text{NaPO}_3$	860	0,3
10 $\text{TiO}_2$ + 30 $\text{NaF}$ + 60 $\text{KF}$	840	0,3
5 $\text{TiO}_2$ + 14 $\text{CaO}$ + 81 $\text{CaCl}_2$	700–1100	0,16

Получить методом электролиза с нерастворимым анодом достаточно чистый титан до сего времени не удастся. Кроме того, губчатый катодный осадок захватывает значительное количество электролита, а следовательно, и диоксида титана. Для получения чистого металла из катодного осадка необходим дополнительный передел, например электролитическое рафинирование.

Процесс электролиза кислородных соединений можно проводить с применением жидкого катода. При использовании в качестве жидкого катода цинка, свинца или кадмия может быть получен титан чистотой 99,5 %.

Как и все высокотемпературные переделы получения чистого титана, электролиз диоксида необходимо проводить в среде инертного газа и использовать по возможности чистые исходные оксиды титана и электролит.

**Электролиз хлоридов титана.** Сложность глубокой очистки катодного металла от кислорода при электролитическом получении титана из диоксида заставляет ориентироваться на электролиты, не содержащие кислород. В этом отношении большой интерес представляют хлориды титана, хотя стоимость 1 кг титана в четыреххлористом титане, производство которого хорошо освоено в промышленном масштабе, пока еще выше, чем в диоксиде, но ниже, чем в каком-либо другом соединении, например во фторидах, карбидах или нитридах титана.

В качестве основы электролитов в этом случае могут быть использованы расплавы солей щелочных и щелочноземельных металлов, в которых достаточно хорошо растворяются низшие хлориды титана. Хотя растворимость четыреххлористого титана в расплавах этих солей значительно ниже, он также может служить сырьем при электролизе.

Низшие хлориды титана можно получать непосредственно в электролизной ванне либо вне ее восстановлением четыреххлористого титана.

В качестве электролитов для электролиза  $TiCl_4$  и  $TiCl_3$  могут служить расплавы солей  $KCl + LiCl$  (эвтектика);  $KCl + NaCl$  с добавками  $MgCl_2$ ;  $30 CaCl_2 + 25 BaCl_2 + 45 NaCl$  (мас. %) и т. п. Электролиз осуществляется при температуре 600–750 °С и катодной плотности тока до 5 А/см<sup>2</sup>.

В табл. 5.5 приведены значения напряжения разложения некоторых солей, входящих в электролит.

Как и при электролизе  $TiO_2$ , изучалась возможность электролитического осаждения титана на жидком катоде, в качестве которого можно использовать металлы или сплавы (например, Mg–Zn). При этом облегчается вывод полученного металла из ванны и обеспечивается более высокий выход по току.



## Напряжение разложения солей

Соединение	Температура, °С	Напряжение разложения, В
NaCl	877	3,35
KCl	768	3,58
LiCl	650	3,41
CaCl <sub>2</sub>	700	3,38
MgCl <sub>2</sub>	700	2,51
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	800	1,85
TiO <sub>2</sub>	1850	2,05
TiCl <sub>2</sub>	800	1,80
TiCl <sub>3</sub>	800	1,69
TiCl <sub>4</sub>	820	1,64

Одним из перспективных считается двухступенчатый способ электролиза, по которому вначале производят восстановление тетраоксида титана в расплаве до трех-двухвалентного состояния при низкой плотности тока, а затем увеличивают силу тока и осаждают титан на катоде. Катодит и анолит разделены проницаемой для ионов хлора диафрагмой, которая образуется кристаллами титана в отверстиях катодной корзины. Тетрахлорид титана вводят по графитовой трубе, опущенной до дна ячейки.

Циклы насыщения катодита низшими хлоридами и осаждение титана на катодах в этом случае проводят, регулируя расход тетраоксида титана и количество электричества. После заполнения катодной корзины ее извлекают, охлаждают в аргоне. Катодный осадок состоит из кристаллов размером от 800 мкм и более.

Получение высокодисперсных порошков титана в хлоридных расплавах целесообразно проводить электролизом TiCl<sub>4</sub> и TiO<sub>2</sub>, которые малорастворимы в хлоридных расплавах при высокой катодной плотности тока ( $\geq 0,5$  А/см<sup>2</sup>). Снижение температуры электролиза способствует образованию более тонких частиц и препятствует их укрупнению (спеканию).

Альтернативные способы получения порошков титана электролизом представлены в табл. 5.6.

**Технические параметры получения порошков титана  
электролизом хлоридов титана [III.18]**

Электролит	Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>	Температура, °С	Условия и показатели процессов
KCl–NaCl–TiCl <sub>2</sub>	5–35	780–820	Время наращивания осадка 2 ч
В расплаве фторидов [F]:[Ti] = 1,5:1 (ат.)	3–4	720	–
NaCl–TiCl <sub>2</sub>	1–4	850–870	$i_k:i_a = 2:4$ , выход по току 70–90 %, биполярный электрод
NaCl–KCl–TiCl <sub>2</sub>	550	400–900	Катод непрерывно вытягивается из электролита
LiCl–KCl	25	400	Напряжение 2,7 В, через каждые 5 мин изменяют направление тока

Для электролиза наиболее приемлем из фтористых соединений гексафтортитанат калия  $K_2TiF_6$ . Его довольно легко получают, он имеет высокую электропроводность и низкое давление пара, устойчив на воздухе. Электролиз может быть осуществлен в среде расплавленных солей под защитой инертного газа. При этом получается сравнительно чистый (99,9 %) титан. Существенные недостатки применения этого способа, препятствующие его развитию, – сложность аппаратного оформления процесса и высокая стоимость сырья.

Во всех случаях электролиза с нерастворимым анодом получаемый титановый порошок по чистоте уступает магниетермическому титану, поэтому эти технологии до сих пор не получили промышленного распространения.

Попытки осуществить электролиз титана в жидких растворах и расплавах органических соединений также оказались неудачными главным образом из-за малой электропроводности и низкой растворимости в них хлоридов титана [III.19].

Преимущество органических расплавов по сравнению с неорганическими – прежде всего, более низкая температура плавления, что стимулирует продолжение исследований в этом направлении.

### *5.2.2.2. Рафинирование титана в хлоридном титаносодержащем расплаве*

Получение порошков электролизом с растворимым анодом основано на анодном растворении металлического титана, его сплавов или отходов и на катодном осаждении не содержащего примеси кристаллического титана. Преимуществами электролиза с растворимым анодом по сравнению с описанными выше методами получения порошкообразного титана являются протекание процесса электролитического рафинирования – глубокой очистки катодного металла от вредных примесей, присутствующих в исходном титане (Fe, Si, C, O, Na и др.), а также возможность получения порошков титановых сплавов, легированных алюминием, хромом, ванадием, марганцем, цирконием и другими металлами.

Порошки, полученные методом электролитического рафинирования, более пластичны и имеют меньшую твердость, чем порошки, полученные гидрированием–дегидрированием тех же отходов титана.

Электролитическое рафинирование и технология получения этим способом высококачественных электролитических титановых порошков, не имеющих зарубежных аналогов, разработаны в промышленном масштабе в конце 60-х годов ВАМИ и Институтом титана и детально описаны в литературе [III.20, III.21]. Технологическая схема их производства включает электролиз солевых расплавов с растворимым анодом под защитой инертной атмосферы при 720–780 °С и гидрометаллургическую переработку катодных осадков, состоящих из застывшего электролита и кристаллических сростков очищенного от примесей титана.

Как показали работы отечественных и зарубежных исследователей, электролитическое рафинирование имеет большие возможности по получению высокочистых титановых порошков заданного гранулометрического состава для переработки их методами порошковой металлургии или использования в специальных целях.

Главная область применения электролитических титановых порошков – производство конструкционных деталей. По сравнению с другими типами титановых порошков электролитические обладают, как уже было отмечено, наибольшей пластичностью, дают меньшую усадку при спекании и позволяют получать более плотные изделия. Свойства деталей, полученных из порошков, близки к свойствам деталей из литого металла марки ВТ1-0.

В качестве исходного (анодного) материала в процессе электролитического рафинирования могут использоваться титановая губка, отходы титана, черновой титан, полученный прямым восстановлением алюминием, магнием и другими восстановителями оксидов титана из концентратов или руд или электролизом соединений титана ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.). Перспективы развития этих способов (прямого восстановления и электролиза) в настоящее время теснейшим образом связаны с перспективами и уровнем освоения электролитического рафинирования.

В результате электролиза получается порошковый титан как технической, так и высокой чистоты, вплоть до иодидного, но более дешевый по сравнению с ним. При рафинировании отходов сплавов можно получить порошковые титановые сплавы, очищенные от вредных примесей, но сохранившие в своем составе ценные легирующие компоненты.

Технико-экономические расчеты, выполненные Институтом титана и Горным бюро США, подтвердили экономическую эффективность электролитического рафинирования титана. Рафинированный (фактически порошковый) металл трех марок – E-90 (90 НВ), E-75 (75 НВ) и E-60 (60 НВ) – появился на рынке сбыта США еще в 1967 г.

При электролизе с растворимым анодом наряду с катодным осадком на аноде образуются порошки титана нанометрических размеров вследствие реакций диспропорционирования двухвалентного титана в прианодной зоне. Этот процесс наиболее эффективно протекает при очень низких плотностях тока на аноде ( $\ll 0,1 \text{ A/cm}^2$ ), при которых растворение титана происходит в двухвалентной форме.

Двухвалентный титан, попадая в объем электролита, где соотношение  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$  более сдвинуто в сторону трехвалентного титана, диспропорционирует с образованием высокодисперсных порошков. К сожалению, технологические возможности целевого извлечения нанопорошков из расплава до сих пор не обеспечены.

Предложен двухстадийный комбинированный способ, позволяющий перерабатывать практически любые титансодержащие материалы. В качестве исходного сырья для первичной стадии процесса восстановления могут быть использованы титансодержащие шлаки или даже концентраты руд. В качестве восстановителя используют уголь, алюминий, магний, кальций. В зависимости от вида восстановителя и условий проведения процесса получают металлический титан, низшие оксиды, карбид, нитрид, оксикарбид или оксикарбонитрид титана в смеси с другими соединениями и элементами.

Обогащенный отмагничиванием, отмучиванием, выщелачиванием кислотами и подобными способами продукт первой стадии подвергают электролизу с расходуемым анодом. Восстанавливая ильменитовые концентраты или шлаки кальцием или гидридом кальция, получают продукт, содержащий 85–90 % металлического титана. Его электрорафинирование позволяет получать титан чистотой до 99–99,6 %.

### **5.2.3. Физико-механические способы**

#### **5.2.3.1. Дробление кристаллического титана**

Титановый порошок может быть получен непосредственно механическим измельчением титановой губки. Однако этот метод используется ограничено, так как высококачественная губка пластична и трудно поддается прямому измельчению. Более хрупкая загрязненная часть губки при дроблении блока ТГ попадает в мелкую фракцию (–2000 мкм) и непосредственно или после дополнительного измельчения может использоваться для напыления покрытий, в качестве наполнителей и других неотчетливых целей. Методом механического измельчения целесообразно производить порошки некоторых хрупких титановых сплавов, в частности сплавов Ti–Al, полученных алюмотермическим восстановлением диоксида титана, силицидов титана и т. п.

Комплексная технологическая схема включает классификацию, магнитную сепарацию, измельчение, выщелачивание и поверхностную обработку в растворах кислот. Такая схема позволила создать экономически эффективную, малоэнергоёмкую и практически безотходную технологию с использованием в качестве сырья низкосортной ТГ, не применяемой в производстве слитков серийных титановых сплавов, отходов и отсеков титана [III.22].

В ряде случаев для охрупчивания титана его предварительно гидрируют или режут “подокисляют”.

#### **5.2.3.2. Дробление охрупченного химической обработкой титана**

Способ “*гидрирование–дегидрирование*” позволяет измельчить до требуемой крупности титан любого вида и его сплавы, сохраняя качество и химический состав исходного материала [III.23, III.24].

Способ основан на активном взаимодействии титана с водородом при 350–700 °С с образованием хрупких гидридов, на их

механическом измельчении в шаровых мельницах и последующем дегидрировании порошкообразного продукта в течение 1–2 ч при 700–800 °С. Насыщение титана водородом зависит от чистоты исходного материала и как правило составляет 2–3,9 мас. % [III.20].

Гидрирование чистого губчатого титана обычно осуществляют в температурном интервале 350–600 °С, для некоторых сплавов необходимая скорость поглощения водорода достигается при более высокой температуре (до 700 °С) из-за снижения его растворимости в сплавах. Скорость процесса гидрирования зависит от технологического режима, крупности и состояния поверхности исходного материала, наличия на ней оксидных пленок.

Недостатки метода гидрирования–дегидрирования – трудность и необходимость глубокой очистки водорода от кислорода и азота, а также высокая чувствительность титана к остаточному водороду, вызывающая так называемую водородную хрупкость титана.

Охрупчивание титана может быть достигнуто его обработкой при температуре 500–800 °С расплавленным цинком, образующим с титаном хрупкие интерметаллиды типа  $TiZn_{12}$ ,  $TiZn_{13}$ . Полученный сплав легко поддается измельчению; цинк из сплава отгоняется в вакууме при температуре 700–900 °С.

**Способы химического разрушения титана.** Получение ультрадисперсных порошков с использованием транспортных реакций, испарения–конденсации, плазменных и плазмохимических, гидрометаллургических способов, диспергирования в водных и органических растворах являются одними из наиболее перспективных направлений в создании производства новых наноструктурных материалов.

Способ заключается в переводе титансодержащих материалов (металлического скрапа, руды) в низшие хлориды титана путем их обработки парами четыреххлористого титана при высоких температурах. Низшие хлориды ( $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ) конденсируются в более холодной зоне печи и при определенных технологических условиях (среда, температура, давление) диспропорционируют с образованием высокодисперсного титанового порошка и четыреххлористого титана, возвращаемого в начало процесса. Диспропорционирование низших хлоридов легко осуществляется в расплаве хлоридов щелочных металлов. Получаемый порошок пригоден для переработки методами порошковой металлургии.

Отделение порошков от солевой фазы, содержание которой может составлять более 90 % – пока достаточно трудная задача. Вакуумная высокотемпературная отгонка солей мало эффективна и приво-

дит к спеканию и укрупнению наночастиц, гидрометаллургическая обработка реакционной смеси требует большого расхода ингибированных водных растворов и сложной системы регенерации солей, что может привести к дополнительному загрязнению порошков примесями и их наводороживанию, вплоть до образования гидрида титана.

Могут оказаться перспективными флотационные технологии или непосредственное использование смеси нанопорошков титана с солевой фазой. Богатые высокодисперсными частицами титана расплавы являются сильными восстановителями и могут найти применение для очистки расплавов солей, металлов и сплавов (например, алюминиевых, магниевых) от газов и электроположительных примесей. Эффективно использование солевых смесей с высокодисперсными титановыми порошками и в качестве катализаторов некоторых химических процессов.

#### *5.2.3.3. Газовое распыление расплава*

Фирмой Leybold (Германия) разработана технология получения сферических порошков титана и его сплавов распылением расплава [III.25]. Металл расплавляется в индукционных или электроннолучевых печах. Распыление производится с помощью сжатого аргона или центробежным разбрызгиванием с поверхности оплаваемого быстровращающегося диска. Установка снабжена системой рециркуляции аргона, обеспечивающей безопасность процесса, высокое качество порошков и приемлемую экономичность.

Сжатым газом осуществляют распыление расплавленного титана также фирмы Crucible Research и Sumitomo Sitix (Япония).

#### *5.2.3.4. Центробежное распыление (разбрызгивание) расплава*

Из-за высокой активности титана способ центробежного распыления (центрифугирования) более распространен, чем распыление сжатым газом. Существуют два основных варианта реализации центробежного распыления. По первому струя жидкого металла подается на вращающийся с большой скоростью диск или во вращающийся тигель и распыляется с их внешнего края, во втором — вращается сама жидкая ванна на торце оплаваемого электрода. Преимущество первого варианта — простота установки [III.26].

Размер получаемых центрифугированием частиц обратно пропорционален скорости вращения разбрызгивающего устройства,

его диаметру и плотности расплава и прямо пропорционален поверхностному натяжению, расходу и вязкости расплава. Форма частиц зависит от степени перегрева расплава, режима работы электронного луча и может изменяться от дисковой до игольчатой и правильной сферической.

Наибольшее применение в промышленности нашел способ центробежного разбрызгивания (гранулирования) расплава. В камере в среде инертного газа (аргон, гелий) сближают два электрода – вращающийся расходуемый титановый (литой, диаметром от 50 до 250 мм, длиной 0,5–5,0 м, массой до 850 кг) и неподвижный нерасходуемый (полый охлаждаемый изнутри стержень или вольфрамовый пруток). Между электродами возникает дуга, оплавливающая торец титанового электрода. От него центробежной силой отрываются капельки расплава, превращаются в частицы (гранулы) сферической формы и застывают в полете. При частоте вращения 60–130 с<sup>-1</sup> получаются гранулы крупностью менее 500 мкм с медианным диаметром 280–400 мкм, а гранулят, получаемый на предельно высокой используемой частоте 420 с<sup>-1</sup>, имеет дисперсность в основном менее 160 мкм. Производительность распыления – до 150 кг/ч [III.20].

Таким способом широко пользуются зарубежные фирмы [III.26–III.28], в России – ОАО “ВИЛС” и ОАО “Комполит”.

Фирма Leybold, создавая центробежную установку для распыления тугоплавких металлов, основное внимание уделяла обеспечению качества порошков как по химическому составу, так по форме и состоянию поверхности частиц, учитывая, что основным и ответственным потребителем спеченных изделий будет авиакосмическая промышленность [III.29].

Установка включает медленновращающийся (с частотой 0,2–1,0 с<sup>-1</sup>) оплавливаемый электронным пучком (30–150 кВт) электрод. Расплавленный металл стекает по карандашеобразному острию электрода и попадает в центр быстровращающегося диска (60–240 с<sup>-1</sup>).

Быстровращающийся диск использован потому, что только он, по мнению разработчиков, позволяет надежно регулировать форму и размер получаемых частиц порошка. Для сохранения чистоты материала и распылительной камеры процесс осуществляется в вакууме. В качестве источника тепла использован электронный луч.

В зависимости от параметров процесса (главным образом, от программы электронного пучка) можно изготавливать гранули-



рованный сферический или дискообразный порошок крупностью 50–600 мкм или порошок от осколочной до каплевидной формы крупностью 40–800 мкм, а также смесь порошков обоих видов. Насыпная плотность сферического титанового порошка приблизительно составляет 2,7 г/см<sup>3</sup>, а частиц осколочной формы – 1,3 г/см<sup>3</sup>.

Сферические частицы диаметром до 700 мкм имели 100%-ную плотность. Размер зерна титановых гранул диаметром до 380 мкм приблизительно равен 20 мкм, а частиц дискообразной формы – 5–10 мкм.

Химический состав полученных порошков полностью соответствует исходному по металлическим примесям, легирующим и по содержанию кислорода и азота. После распыления наблюдается даже некоторое снижение содержания водорода.

Титановые порошки распылением расплава производят также фирмы MER, Affinity, Starmet, PyroGenesis Inc. (в сотрудничестве с Hydro-Quebec). Использование метода плазменного оплавления слитка позволяет производить высокочистые сферические порошки в широком диапазоне крупности: –25, 25–45, 45–75, 75–90, –90, 125–150, 150–250, +250 мкм.

Способ быстровращающегося электрода отличается простотой оборудования и низкими капитальными затратами. Он был первым освоен для производства гранул титановых сплавов. Но для него необходимы исходные малогабаритные, достаточно прецизионные заготовки, выход годного из которых довольно низок, а трудозатраты изготовления велики. В сравнении с предыдущим, способ получения гранул распылением расплава инертным газом имеет лучшие показатели, однако из-за сложности и громоздкости системы рециркуляции газа он требует значительных капиталовложений и пока не обеспечивает сохранение исходного качества титановых сплавов по химсоставу [III.30].

Способ центробежного распыления расплава, сливаемого из тигля, позволяет за счет изменения размеров и конструкции вращающегося распылительного устройства, а также параметров процесса варьировать форму и размер получаемых гранул. При этом достигается производительность в 20–30 раз выше, чем при распылении расходомерной заготовки и в 1,2–2 раза выше, чем в случае распыления инертным газом. Аналогичная установка мощностью 15 т/год и частотой вращения электрода 83 с<sup>-1</sup> эксплуатируется в Институте Крупна (г. Эссен, Германия), а более скоростная установка – в Индии [III.26].

Стержень из расплавляемого сплава в индийской установке помещается в вертикальный конусообразный патрон, вращающийся с частотой до  $166 \text{ с}^{-1}$  от привода, расположенного вне камеры распыления и снабженного индивидуальным вакуумным насосом. Для плавления используется электронный луч. Специальный манипулятор позволяет, не останавливая процесс, извлекать из патрона остатки стержней и устанавливать новые. Получаемый продукт имеет следующие характеристики: выход сферических частиц – 40 %, размеры частиц – 100–700 мкм, насыпная плотность –  $2,7 \text{ г/см}^3$ , плотность утряски –  $3,1 \text{ г/см}^3$ .

### 5.3. Производители порошков и гранул титана

#### 5.3.1. Производители и характеристики порошков титана

Основные производители титановых порошков в России – ОАО “АВИСМА” (г. Березники), ОАО “Композит” (г. Королев), ОАО “ВИЛС” (Москва), фирма “Полема” (г. Тула). В Украине порошки и прессованные изделия из них производит Институт титана с Опытно-металлургическим заводом (г. Запорожье), ЗТМК (г. Запорожье) и Закарпатский металлургический завод (п. Вышково, Закарпатская обл.).

Порошки титана различаются гранулометрическим и химическим составами, свойства их изменяются в зависимости от требований потребителей и области применения. Высокая чистота, спекаемость, текучесть, биологическая инертность, коррозионная стойкость и немагнитность делают титан незаменимым при производстве изделий специализированного назначения, которые обеспечивают высокую конкурентоспособность технологий ПМ в металлургии титана.

“АВИСМА” производит пористый порошок марки ТПП (табл. 5.7), а также порошок ПТ (табл. 5.8) дроблением магниетермической титановой губки.

Порошки марок ТПП предназначены для производства тугоплавких соединений титана, спеченных титановых изделий и широко применяются в других областях промышленности.

Порошки ТПП и ПТ могут иметь чешуйчатую, иглообразную, округлую (овальную) форму частиц. По согласованию с потребителем могут поставляться порошки другого фракционного и химического состава.

Порошок марки ТПП-3 может изготавливаться в виде прессованных таблеток диаметром от 16 до 100 и высотой до 50 мм.

Таблица 5.7

**Крупность и химический состав порошков ТПП  
(ТУ 1791-449-05795388–99)**

Марка порошка	Фракция, мкм	Содержание фракции, мас. %, не менее	Химический состав, мас. %			
			Ti	Примеси, не более		
				Fe	N	Cl
ТПП-1	–5000	80	Основа	1,8	0,3	0,3
ТПП-2	–3200			1,8	0,3	0,3
ТПП-3	+1000–3200			0,4	0,08	0,1
ТПП-4	–1000			1,0	0,2	0,2
ТПП-5	+630–1000	70		0,5	0,15	0,15
ТПП-6	+306–630	65		0,8	0,25	0,25
ТПП-7	+160–306	60		1,1	0,5	0,45
ТПП-8	–160			2,1	1,1	0,5

Таблица 5.8

**Крупность и химический состав порошков ПТ**

Марка порошка	Фракция, мкм	Химический состав, мас. %			
		Ti	Примеси, не более		
			Fe	N	Cl
ПТ-1	+1000–3000	Основа	0,4	0,08	0,1
ПТ-2	+630–1000		0,5	0,15	0,15
ПТ-3	+180–1000		0,6	0,2	0,2
ПТ-4	+315–630		0,8	0,25	0,25
ПТ-5	+100–315		1,1	0,5	0,45
ПТ-6	–180		2,1	1,1	0,5

Фирмой освоено опытно-промышленное производство натриетермических порошков (табл. 5.9) и порошков, получаемых магнетермическим восстановлением низших хлоридов титана.

Характеристика натриетермических порошков титана

Характеристика металла	Крупность, мкм	Твердость НВ	Содержание примесей, мас. %					
			Fe	Cl	N	O	C	Si
Порошок	180–630	101–150	0,023–0,040	0,08–0,13	0,008–0,016	0,05–0,10	0,010	0,005
	–180	–	0,052–0,090	0,09–0,13	0,07–0,019	–	0,015	0,010
Крупные кристаллы*	–	70–80	0,016	–	0,001–0,03	0,01–0,03	0,005–0,02	0,001–0,02

\* По химсоставу соответствуют иодидному титану.

Фирма *“Полема”* выпускает широкий ассортимент металлических порошков конструкционного назначения и порошков для нанесения газотермических покрытий, в том числе она производит уникальный по физико-химическим и технологическим характеристикам порошок титана, получаемый восстановлением оксида титана гидридом кальция (табл. 5.10), а также порошковый и брикетированный гидрид титана, используемый в машино- и приборостроении для создания защитной атмосферы при термической обработке деталей.

Кальциегидридный порошок имеет дендритное строение частиц, обладает хорошими прессуемостью и спекаемостью, практически не содержит хлора, образующего с титаном летучие соединения. Благодаря развитой поверхности, спеченные проницаемые изделия из порошка кальциегидридного титана, так же как и дегазированный в вакууме порошок, обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к водороду и другим газам. Они используются как активные сорбенты (газопоглотители), позволяющие поддерживать весьма низкое давление в вакуумных приборах и термоизолированных устройствах, например, в трубах, через которые подаются горячие флюиды в нефтяную скважину.

Порошок кальциегидридного титана обладает бактерицидными свойствами, поэтому Институтом гигиены им. Ф. Эрисмана его разрешено использовать в производстве фильтров для доочистки питьевой воды, соков, напитков. Фирма *“Полема”* из порошка титана выпускает спеченные изделия различного назначения, в том числе проницаемые элементы для оснащения бытовых фильтров и

Таблица 5.10

## Характеристика кальцигидридного порошка [Ш.18, Ш.31]

Марка порошка	Гранулометрический состав, мкм					Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Химический состав, мас. %, не более							
	Основная фракция	+280	+100	+40 (45)	-40 (45)		Ti	N	C	H	Fe+Ni	Si	Ca	Cl
ПТК-1	40-280	≤5,0	-	-	≤10	0,6-0,9	0,07	0,05	0,35	0,35	0,1	0,08	0,003	
ПТК-2							0,2				1,0			
ПТС-1	-280	≤1,0	-	≥25	-	0,6-0,9	0,08	0,05	0,35	0,4	0,1	0,08	0,004	
ПТС-2							0,2				1,0			
ПТМ-1	-100	0	≤2,0	≥15	-	0,9-1,4	0,08	0,05	0,35	0,4	0,1	0,05	0,004	
ПТМ-2							0,08				0,1			0,05
ПТМ-3							0,2				1,0			0,08
ПТОМ-1	-40 (45)	0	≤1,0	≤5	-	0,9-1,4	0,08	0,05	0,4	0,4	0,1	0,08	0,004	
ПТОМ-2							0,2				1,0			

Примечание. Уплотняемость при давлении 200 МПа – 2,5–2,8 г/см<sup>3</sup>, при давлении 600 МПа – 3,3–3,5 г/см<sup>3</sup>.

промышленных аппаратов, используемых в пищевой отрасли. Спеченные полуфабрикаты достаточно пластичны и могут подвергаться горячей обработке давлением (табл. 5.11).

Таблица 5.11

**Характеристика титановых гранул, полученных оплавлением быстровращающегося электрода**

Крупность, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание газовых примесей, мас. %, не более		
		O	H	N
40–315	2,7	0,15	0,015	0,050

**ОАО “ВИЛС”** и **ОАО “Композит”** в опытно-промышленном и промышленном масштабе производят сферические порошки (гранулы) титана или любого сплава на его основе методом плазменного, электродугового или электроннолучевого оплавления быстровращающегося электрода (см. разд. 5.2.3.4). Промышленные установки имеют производительность до 1000 т/год [III.20].

Распыленные титановые порошки производят фирма Leybold (Германия), PyroGenesis Inc. в сотрудничестве с LTEE Hydro-Quebec (Канада), Starmet (США), Crucible Research, Sumitomo Sitix (Япония), MER, Affinity [III.32].

ОАО “ВИЛС” развивает теорию и практику получения *гранулированных* (быстроохлажденных) сплавов с нано- и микроструктурированной однородной улучшенной метастабильной структурой. В принципе методы порошковой и гранульной металлургии идентичны.

В Украине в *Институте титана и на его опытном заводе* освоены технология получения титановых порошков способами электролиза и механохимического измельчения низкосортного губчатого титана, а также способы получения конструкционных изделий из титановых порошков. Здесь же разработаны технология и оборудование для производства высокодисперсного порошка нитрида титана (менее 20 мкм), который не имеет аналогов и применяется для получения композиционных, электроконтактных материалов, твердых сплавов как компонент шихты.

На **ЗТМК** совместно с Институтом титана организованы промышленное производство электролитических титановых порошков, а также опытно-промышленное производство гидрида титана насыщением водородом титановой губки или порошка электролити-

ческого титана и получение титановых порошков химических ПТХ измельчением и дегидрированием гидрида титана (табл. 5.12 и 5.13).

Таблица 5.12

**Характеристика электролитических порошков (ТУ 48-10-22–85) [III.18]**

Марка порошка	Фракция, мкм	Твердость НВ, не более	Содержание примесей, мас. %, не более						
			Fe	Cl	N	O	C	Si	H
ПТЭЧ	+180–500	80	0,02	0,04	0,02	0,04	0,01	0,01	–
ПТЭК-1	+630–5000	120	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02	*
ПТЭК-2		155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02	*
ПТЭС-0	+180–630	100	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01	0,01	*
ПТЭС-1		120	0,06	0,03	0,03	0,06	0,02	0,02	*
ПТЭС-2		155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02	*
ПТЭМ-1		–	0,08	0,06	0,03	–	–	0,04	–
ПТЭМ-2	–180	–	0,20	0,15	0,05	–	0,03	0,04	–

\* Определение обязательно, браковочным признаком не является.

Таблица 5.13

**Характеристика химических титановых порошков (ТУ 48-10-78–83) [III.18]**

Марка порошка	Фракция, мкм	Содержание примесей, мас. %, не более			
		Fe	N	Cl	H
ПТХ-1-1	+1000–3000	0,3	0,05	0,06	0,1
ПТХ-1-2		0,8	0,08	0,07	0,2
ПТХ-2-1	+630–1000	0,3	0,05	0,06	0,1
ПТХ-2-2		0,8	0,08	0,08	0,2
ПТХ-3-1	+180–1000	0,3	0,05	0,07	0,1
ПТХ-3-2		0,8	0,08	0,09	0,2
ПТХ-4-1	+180–630	0,4	0,08	0,08	0,1
ПТХ-4-2		0,9	0,08	0,09	0,3
ПТХ-5-1	+80–450	0,8	0,10	0,10	0,4
ПТХ-5-2		1,0	0,12	0,12	0,6
ПТХ-6-1	–180	0,8	0,08	0,09	0,2
ПТХ-6-2		1,8	0,20	0,10	0,5
ПТХ-7-1	–80	0,9	0,08	0,09	0,5
ПТХ-7-2		1,8	0,20	0,10	0,9

Титановые электролитические и химические порошки “универсальны” и могут использоваться практически во всех областях применения титановых порошков, в первую очередь в производстве спеченных изделий.

Производством титановых порошков типа ПТХ и изделий из них, соединений титана занимается с 1986 г. *ОАО “Закарпатский металлургический завод”*. В настоящее время ЗМЗ – единственный в Украине промышленный производитель фильтр-элементов (изделий пористых проницаемых) на основе порошков титана химических, титана порошкового в пульпе, титана с углеродом и хромом.

Перспективное направление деятельности завода – производство титановых порошков для потребностей черной металлургии и атомной энергетики. По разработкам Института титана на основе титановых порошков организовано производство различных спеченных изделий, различающихся геометрическими размерами, размерами пор, наличием поверхностных покрытий, а также фильтров.

### 5.3.2. Характеристики гранул

*Гранулы титановые для производства пористых изделий* ГПТ получают методом распыления расплава или измельчением и применяют для производства пористых фильтрующих элементов и пневмоглушителей. Характеристика гранул представлена в табл. 5.14.

Таблица 5.14

**Характеристика гранул марки ГПТ (ТУ 1791-013-00200992–95)**

Крупность, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	Содержание примесей, мас. %, не более			
		Fe	Si	Cu	H <sub>2</sub> O
140–450	1,40	0,2	0,05	0,15	0,5

Сравнительные технологические и физико-химические характеристики различных титановых порошков приведены в табл. 5.15.



Статистические данные о характеристиках титановых порошков различных типов

Тип порошка	Фракция, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Текущая часть, г/с	Удельная поверхность*, м <sup>2</sup> /г	Содержание примесей, мас. %						
		насыпная	утраченные			Fe	Cl	N	O	C	Si	H
Кальциегидридный (марки ПТС)	-40	0,80-1,2	0,95-1,40	0,25-0,30	0,03-0,13	0,15-0,20	0,003-0,005	0,05-0,06	0,25-0,30	0,04-0,05	0,06-0,07	0,20-0,40
	+40-100 (25 %)											
Отсевы магнетермического губчатого титана	+180-630	0,75-1,2	0,80-1,40	0,30-0,40	0,03-0,06	0,20-0,60	0,00-0,16	0,04-0,11	0,20-0,45	0,01-0,25	0,005-0,010	0,02-0,03
	-180	0,70-1,1	0,80-1,30	0,20-0,40	0,06-0,11	0,70-1,20	0,11-0,20	0,10-0,35	0,30-1,00	0,02-0,03	0,01-0,03	0,03-0,06
Полученный гидрированием дегидрированием губчатого титана (марки ТГ-100, ТГ-120)	+180-630	1,2-1,5	1,35-1,70	0,40-1,50	0,04-0,06	0,07-0,10	0,06-0,08	0,03-0,05	0,06-0,10	0,015-0,020	0,01-0,02	0,06-0,15
	-180	0,9-1,2	1,0-1,40	0,30-0,35	0,06-0,08	0,08-0,12	0,06-0,10	0,05-0,07	0,15-0,30	0,02-0,08	0,02-0,03	0,15-0,25
Нагретермический	+180-630	0,70-1,1	0,9-1,2	0,35-0,40	0,04-0,06	0,01-0,02	0,10-0,13	0,008-0,015	0,10-0,04	<0,01	<0,006	0,02-0,03
	-180	0,80-1,0	1,0-1,25	0,30-0,40	0,08-1,12	0,03-0,08	0,10-0,15	0,016-0,020	0,10-0,30	<0,02	<0,010	0,003-0,06

Тип порошка	Фракция, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Текущая часть, г/с	Удельная поверхность*, м <sup>2</sup> /г	Содержание примесей, мас. %						
		насыпная	утраченные			Fe	Cl	N	O	C	Si	H
Электролитический	+180–630	1,3–1,6	1,4–1,8	0,50–0,60	0,05–0,08	0,02–0,08	0,03–0,08	0,01–0,3	0,03–0,09	0,01	0,02–0,04	
	–180	1,2–1,3	1,3–1,5	0,45–0,55	0,10–0,15	0,02–0,18	0,05–0,15	0,02–0,03	0,05–0,30	<0,02	0,03–0,06	
Полученный механической обработкой губчатого титана	+180–630	–	–	–	–	0,05–0,40	0,10–0,15	0,02–0,08	0,1–0,4	<0,06	<0,03	
	–180	–	–	–	–	0,05–0,60	0,10–0,15	0,03–0,09	0,1–1,0	<0,10	<0,04	

\* По методу тепловой десорбции азота.

## ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ТИТАНА

### 6.1. Области применения

В условиях растущего спроса на титан в металлургии, гражданском авиастроении, при строительстве заводов по опреснению морской воды на Ближнем Востоке, нефтехимических заводов в КНР и других предприятий мировые цены на титан на свободном рынке выросли с 6,3 дол./кг в начале 2004 г. до 28–32 дол./кг в середине 2005 г., после чего стабилизировались на уровне 24–25 дол./кг.

Для расширения области применения изделий из титана и его сплавов необходимо, как отмечено ранее, повысить выход годного материала, снизить стоимость титана, себестоимость передела обработки, создать высокоэффективные технологии утилизации отходов. Эти обстоятельства стимулируют создание способов производства полуфабрикатов и заготовок из титана, размеры которых были бы близки к чистовым размерам деталей.

Один из таких наиболее перспективных способов – *порошковая металлургия*. Первые титановые изделия еще в 30–40-х годах XX века были получены именно по этой технологии.

Титановые порошки, сохраняя все замечательные свойства компактного титана, значительно расширили области его применения. Они успешно используются при производстве пресованных спеченных изделий, обеспечивая коэффициент использования металла до 90–95 %, *при нанесении защитных, декоративных, износостойких покрытий*, при производстве *композитных материалов*, изделий с заданной пористостью для *фильтров* традиционного и специального назначения, в качестве наполнителей пластмасс, газопоглотителей (геттеров) и т. д.

Основная масса мелких и дисперсных титановых порошков используется в качестве компонентов шихты при изготовлении *тугоплавких соединений, фрикционных материалов, металлополимерных антикоррозионных композиций, магнитообразивных материалов*. Применяя метод СВС, удастся экономически эффективно производить *карбиды, бориды, гидриды, нитриды, силициды титана*.

Весьма эффективно применение порошков непосредственно в дисперсном состоянии (*пиротехнические и взрывчатые смеси, катализаторы, цементаторы, обмазочные материалы* и др.).

Области использования титановых порошков зависят от их дисперсности. Так, порошки ПТХ-1 применяют *для раскисления и легирования сталей и сплавов*, для очистки жидких сред от механических примесей (зернистый фильтр), как геттерную засыпку при спекании прессовок, ПТХ-2 – как высокотемпературный сорбент на АЭС, для изготовления высокопористых спеченных изделий, ПТХ-3 – для изготовления пористых и конструкционных порошковых изделий, ПТХ-4 и ПТХ-5 – при производстве различных спеченных изделий, для нанесения покрытий на аноды (химическое машиностроение), ПТХ-4, ПТХ-5 и ПТХ-6 – для получения тугоплавких соединений титана методом СВС, ПТХ-7, имеющий активную поверхность титана, высокую дисперсность, чистоту по газообразным примесям, возможность дополнительного насыщения водородом (не менее 2–3 мас. %) используется в качестве материала *для биологической защиты и источников сверхчистого водорода*.

## **6.2. Порошковая и гранульная металлургия**

В последнее время порошковая металлургия титана привлекает все большее внимание. Это вызвано целым рядом причин, начиная от возможности значительного снижения стоимости и повышения качества конечных изделий, эффективного использования или возврата в производство отходов титана и кончая преодолением масштабного фактора: возможностью организации обработки титана на оборудовании малой мощности на сравнительно небольших предприятиях, а также созданием и освоением новых изделий для нетрадиционных областей использования титана [III.33–III.35].

### **6.2.1. Спеченные изделия**

Достоинства классической ПМ заключаются в высоком коэффициенте использования металла ( $K_{им}$ ), значительном снижении трудозатрат при производстве изделий. ПМ титана открывает возможность разработки сплавов новых композиций с более высоким уровнем легирования, обладающих улучшенным комплексом физико-химических характеристик и механических, конструкционных и служебных свойств, обеспечивает более однородный хими-

ческий состав и мелкозернистую структуру изделий, изотропность свойств по различным зонам и направлениям. Все это весьма удачно вписывается в решение назревших задач и проблем металлургии титана.

Титановые порошки хорошо формуются и спекаются, изделия из них, которым в процессе изготовления можно придать достаточно сложную форму, сохраняют все преимущества компактного металла и приобретают новые положительные свойства.

Основными областями применения продукции ПМ титана и его сплавов остаются авиа- и космическая, а в перспективе и автомобильная техника.

Применение металлургии гранул в авиадвигателестроении позволяет повысить  $K_{им}$  с 0,2–0,3 до 0,4–0,6 (т. е. снизить расход дефицитного и дорогостоящего металла в 2–3 раза), снизить трудоемкость механической обработки в 1,5–2 раза, уменьшить массу двигателя на 10–25 %, повысить его ресурс в 5–10 раз, повысить тактико-технические характеристики двигателя за счет увеличения рабочей температуры на 30–50 °С, прочностные свойства комплектующих изделий – на 15–25 % и жаропрочность – на 25–45 %.

Свойства спеченных деталей из нелегированных электролитических порошков близки к свойствам деталей из литого металла марки ВТ1-0. Предел прочности  $\sigma_B$  на разрыв составляет 350–450 МПа, относительное удлинение  $\delta$  – 10–15 %. Легирование порошками алюминия и молибдена повышает  $\sigma_B$  примерно в 2 раза при сохранении пластичности. Детали выдерживают при испытаниях вибрацию с частотой до 1000 Гц и одиночные удары с высоким ускорением.

На ряде предприятий из электролитических титановых порошков крупностью +80–500 мкм организовано производство деталей (типа втулок, фланцев, крышек, гильз, стаканов и т. п.), стоимость которых на 40–45 % ниже по сравнению с изготовленными из трубы или прутка сплава ВТ1-0,  $K_{им}$  выше в 4–6 раз, а производительность труда на предприятиях порошковой металлургии титана выше в 1,3–1,5 раза. Каждая тонна перерабатываемого порошка экономит 2–5 тонн титанового проката [III.32, III.36].

Для производства спеченных изделий используются наиболее чистые и пластичные электролитические, натриетермические и химические порошки. Механохимические (см. табл. 5.13) порошки фракций +250–1000 мкм используются для производства изделий только в тех случаях, когда не предъявляются высокие требования к пластичности.

### 6.2.2. Детали, получаемые по схеме “холодное прессование – спекание”

Технология получения спеченных деталей по схеме “холодное прессование – спекание” (ХПС) обеспечивает физико-механические свойства изделий на уровне свойств материала, полученного по классической технологии литья или обработкой давлением слитков титана. При температурах спекания 1000–1200 °С в атмосфере инертного газа или под вакуумом поверхностная оксидная пленка частиц титана активно и легко диффундирует в глубь металла, открывая ювенильные поверхности и способствуя спеканию материала.

Такой способ осуществляется на стандартном оборудовании предприятий ПМ, но в настоящее время приемлем в основном для получения сравнительно малогабаритных изделий.

Запорожское производственное объединение “Моторостроитель” (Украина) для средненагруженных деталей конструкционного назначения использует спеченный порошковый титановый сплав 2М2А, содержащий 2 % Al и 2 % Mo. Переводу на технологии ПМ предшествовали тщательный анализ работы деталей и проработка необходимых изменений их геометрии применительно к методам ПМ.

Использовали механическую смесь порошка марки ПТЭМ-1 (см. табл. 5.12), порошков алюминия и молибдена, в качестве смазки в шихту вводили 1 % стеарата цинка. Прессование заготовок производили на гидравлических прессах с удельным давлением 600–800 МПа. Во избежание налипания порошков титана при изготовлении тонкостенных деталей на стенки матрицы (что приводит к потере усилия прессования и появлению задигов) смазку деталей пресс-форм осуществляли водным раствором графита “Гранол 1500”. Спекание выполняли в вакуумных печах при температуре 1200 °С в течение 3–4 часов и остаточном давлении не более  $10^{-4}$  мм рт. ст. Детали имели усадку 2–4 % и по точности после спекания были не выше 7-го класса. Для достижения 3–5-го класса точности производили калибрование. Механические свойства материала:  $\sigma_b \geq 700$  МПа,  $\delta \geq 10$  %,  $\gamma \geq 15$  %. При получении фасонного кольца с тремя выступами  $K_{\text{им}}$  увеличился с 0,1 (точение из прутка) до 0,9 [Ш.37].

Технология ХПС шихт, состоящих из порошков титана и меди (Ti + 5 % Cu) позволяет изготавливать корпуса подшипников для глубинных нефтяных насосов, где основные требования, кроме прочности – немагнитность и коррозионная стойкость.

На заводе “Фиолент” (Украина) организовано промышленное производство компактных и пористых изделий из электролитических титановых порошков фракции +180–630 мкм производства ЗТМК [Ш.36, Ш.38]. Заготовки прессуют давлением 700 МПа, спекание осуществляется в печах ЭВТ-15 (вес садки – 80 кг) при температуре спекания 1100 °С в течение 4 часов, под разрежением  $10^{-4}$  мм рт. ст. Механические свойства полученных по этим режимам изделий:  $\sigma_{\text{в}} = 420\text{--}550$  МПа,  $\delta = 10\text{--}12$  %,  $\gamma = 4\text{--}6$  %,  $a_{\text{к}} = 250\text{--}350$  кДж/м<sup>2</sup>. Остаточная пористость при однократном прессовании и спекании 8–10 % [Ш.1, Ш.39].

Освоена технология автоматического прессования шайб, колец, крышек и других деталей на гидравлических прессах-автоматах типа “Манесман” мощностью 100 и 200 тс. Производительность прессования 4–6 деталей в минуту.

### ***6.2.3. Детали, получаемые методом горячего прессования и штамповки***

Если свойства титановых изделий, полученных методом ХПС, недостаточно хороши, для получения характеристик, соответствующих уровню стандартного проката, используют процессы горячего прессования (ГП) и штамповки, которые имеют хорошие технико-экономические показатели:  $K_{\text{им}}$  порошковой шихты – 0,8–0,9 (при использовании проката – 0,5–0,6), себестоимость деталей существенно снижается за счет уменьшения объемов последующей механической обработки. Процессы ГП и штамповки позволяют получать различные типоразмеры малогабаритных конструкционных титановых деталей – от заготовок корпусов часов и метизов (гаек) до изделий высокоточного морского приборостроения. Методами горячего прессования из электролитических порошков возможно производство труб со свойствами, близкими к свойствам труб из литого металла [Ш.40].

Установлено, что содержание примесей в исходном порошке для производства спеченных изделий не должно превышать (мас. %): железа – 0,06; кислорода – 0,08; водорода – 0,04. Спрессованные при давлении 600–700 МПа заготовки спекаются в вакууме с остаточным давлением  $10^{-3}\text{--}10^{-4}$  мм рт. ст. при температуре 1100–1150 °С. В спеченных изделиях содержание водорода обычно не превышает 0,008 %, а кислорода – 0,14 %. Механическая обработка спеченных деталей производится по 7–8-му классам чистоты и по допускам первого класса.

Детали, изготовленные методами ПМ, характеризуются однородностью структуры и механических свойств независимо от размеров и формы изделий, что дает возможность обеспечения высокого качества даже крупногабаритных деталей.

Порошковая металлургия открыла перспективы для создания новых материалов на основе титана, производство которых представляет большие трудности по традиционной технологии, например, сплавов на основе интерметаллических соединений  $Ti_3Al$  и  $TiAl$ , обладающих высокой жаропрочностью и сопротивлением окисляемости при температурах до 950 °С. Отмечена ее перспективность для изготовления методами ГП фасонированных заготовок, дисков и лопаток компрессоров газотурбинных двигателей и конструкционных деталей летательных аппаратов, требующих минимальной механической обработки [III.41].

#### ***6.2.4. Детали, получаемые методом горячего изостатического прессования***

Наилучшими свойствами и большей глубиной спекания характеризуются изделия, полученные методами горячего изостатического прессования (ГИП), экструзии или горячей прокатки. Однако в этих случаях, особенно в двух последних, необходимы специальное оборудование и инертная атмосфера для защиты поверхности титана от газовых загрязнений. Дефицитность такого оборудования — главная проблема, сдерживающая широкое внедрение ПМ титана при производстве крупногабаритной, длинномерной продукции и листов.

К настоящему времени завершены технологические, аппаратурные и научные разработки, обеспечивающие широкое промышленное внедрение ПМ в металлургию титана. Эти решения хорошо освещены в технической литературе. Приведем лишь некоторые из них.

Изделия особо сложной формы и переменного химического состава из порошковых титановых сплавов, полученные по технологии прямого ГИП в капсулах специальной конструкции, находят применение в авиакосмическом и энергетическом машиностроении при изготовлении деталей двигателя и планера, дисков, лопаток, крыльчаток для перекачки активных и криогенных компонентов, роторов электродвигателей, а также химической и медицинской промышленности, для деталей с антикоррозионным покрытием, в том числе из материалов с эффектом памяти формы;



при изготовлении инструментов для обработки давлением с покрытиями и вставками из материалов со специальными свойствами.

Методом ГИП из гранул и порошков титана получены изделия сравнительно крупных размеров с диаметром до 700, высотой до 1000 мм, массой до 300 кг.

ОАО “Композит” при изготовлении методом ГИП высоконагруженных деталей сложной формы для энергетических установок, ракетных и авиационных двигателей с температурой эксплуатации от  $-253$  до  $+850$  °С, успешно использует сферические гранулы из титана и его сплавов крупностью 40–315 мкм, полученные плазменным оплавлением быстровращающегося электрода. Перед прессованием осуществляется вакуумная дегазация гранул в капсулах диаметром до 950 мм при остаточном давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. и температуре до 400 °С [Ш.42].

Прокатка электролитических, натриетермических, химических титановых порошков не вызывает затруднений. Эти порошки обладают хорошей формуемостью и высокими пластичностью и качеством. Тщательное изучение технологических свойств показало их пригодность для получения тонких листов, лент и фольги методами ПМ.

В последние годы резко возросла потребность авиационной и других отраслей промышленности в листовых полуфабрикатах из жаропрочных титановых сплавов с более высокими и стабильными по сравнению с достигнутыми свойствами.

Вследствие значительной ликвационной неоднородности и низкой технологической пластичности литого металла промышленное производство листовых полуфабрикатов из этих сплавов становится затруднительным и сопровождается исключительной трудоемкостью и большими потерями металла.

Институтами ВИЛС и ИПМ АН СССР разработана технология изготовления тонких листов (0,5–0,6 мм) из предварительно деформированных (сплюснутых) и отожженных при 650–700 °С сферических гранул сплавов ВТ6 и ВТ23 крупностью 100–315 мкм, а также получения фольги толщиной до 6 мкм из порошка ПТЭС-1 с использованием метода непосредственной прокатки (формовки) порошков и гранул на специализированных станах.

Исходные сферические недеформированные гранулы формированию прокаткой не поддавались.

Прокатку осуществляли в вертикальном направлении на станеду с диаметром валков 900 мм. Получены полосы толщиной 4,5–4,6 мм с относительной плотностью 0,78, которые после спекания

в вакууме при 950–1000 °С в течение 2–8 ч подвергали холодной прокатке. Спеченные полосы обладали необходимым ресурсом пластичности и могли быть успешно прокатаны в несколько стадий до толщины 1,0–1,5 мм на стане-дуо с диаметром валков 260 мм с частными обжатиями 10–15 %. При этом суммарное относительное обжатие составляло 65–75 %. После первой уплотняющей прокатки полосы отжигали в вакууме при 950 °С в течение 1 ч. Окончательную прокатку до толщины 0,4–0,6 мм проводили на стане-кварто 400 с частными обжатиями 5–10 % [III.43].

Рулонную заготовку толщиной 4 мм, предназначенную для изготовления фольги, получали из титанового порошка ПТЭС-1 с насыпной плотностью 1,75 г/см<sup>3</sup> методом прокатки на специализированном стане с горизонтальным расположением валков диаметром 350 мм. Скорость прокатки составляла 3,5–5,5 м/мин. Полученная полоса имела пористость 30 %. После спекания в вакууме при 1050 °С в течение 12 ч проводили уплотняющую прокатку. Далее, после повторного спекания, осуществляли прокатку на стане-кварто 300 с промежуточными отжигами. Заготовку укрупняли аргонодуговой сваркой подката толщиной 0,5 мм. Окончательную прокатку фольги проводили на 20-валковом стане 300.

Разработанная технология позволила получить изделия с высокими механическими и эксплуатационными свойствами. Подтверждено, что, как и при прессовании деталей, метод изготовления листовых полуфабрикатов из порошков характеризуется меньшей трудоемкостью и более высоким значением  $K_{им}$  по сравнению с традиционным методом [III.43]. Исследования дали возможность приступить к созданию специализированного оборудования для организации опытно-промышленного производства листовых полуфабрикатов из порошков титана и его сплавов.

### ***6.2.5. Пористые изделия***

Пористые изделия из титана, получаемые методами ПМ, широко применяются в различных отраслях, а их изготовление – одна из значимых областей потребления порошков титана.

По сравнению с другими пористыми материалами титановые обладают рядом преимуществ: высокой прочностью, коррозионной стойкостью, биологической инертностью, малой плотностью (2,3–3,0 г/см<sup>3</sup>), обеспечивают сохранность свойств фильтруемых материалов, могут использоваться многократно после регенерации,

свариваться аргонно-дуговой, контактной и диффузионной сваркой, обрабатываться на металлорежущих станках.

Обладая уникальной химической инертностью, титановые фильтры нашли успешное применение в пищевой промышленности (для очистки спирта, питьевой воды, пищевых растворов, осветлении соков и т. п.), в фармацевтической (для очистки газов, воздуха, жидких форм лекарственных средств), при производстве дыхательных клапанов, а также в микробиологической, текстильной, металлургической и множестве других отраслей промышленности.

В химической и нефтехимической промышленности пористые элементы из титана применяются для фильтрации агрессивных жидкостей, пульп после химического синтеза, паров и газов, масла, топлив, для очистки расплавленных пластмасс и синтетических смол, в аппаратуре для осуществления абсорбционных процессов.

Пористые фильтрующие изделия изготавливают в виде труб, дисков, втулок, колец, стаканов, патронов, которые используются в качестве аэраторов, распылителей жидкости в установках регенерации и обогащения флотацией, в дренажных устройствах, установках биологической очистки сточных вод, для заполнения реакционных пространств колонн и аппаратов, работающих с агрессивными средами, в качестве газопоглотителей, огнепреградителей и влагомаслоотделителей. Применение титановых колец взамен керамических (типа колец Рашига) позволяет в 3–4 раза увеличить межремонтный срок службы аппаратов, улучшить условия их эксплуатации.

Для изготовления указанных титановых изделий применяются электролитические и магниитермические порошки различных фракций, сферические гранулы, полученные разбрызгиванием быстровращающегося оплаваемого слитка.

Геометрические размеры и механические свойства, пористость и проницаемость изделий, обеспечивающие требуемую скорость и допустимое давление при фильтрации и аэрации, могут варьироваться в широких пределах путем регулирования состава и содержания пластификаторов (парафин, стеарат цинка и др.), дисперсности исходного порошка, режимов прессования и спекания.

Технология получения пористых изделий разработана Институтом титана, НИИ порошковой металлургии с опытным производством (г. Минск, Беларусь), Институтом ВИЛС.

В зависимости от крупности исходного порошка, параметров прессования и спекания проницаемые материалы из электролитических и механохимических титановых порошков имеют основной

диаметр пор от 10 до 300 мкм, пористость 30–50 %, минимальный коэффициент проницаемости по разным группам изделий от 0,5 до 45 мкм<sup>2</sup> (табл. 6.1), а предел прочности при гидравлических испытаниях – от 1,0 до 5,0 МПа.

Таблица 6.1

**Свойства фильтрующих титановых элементов**

Параметры	Группа				
	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я
Основной диаметр пор, мкм	30–50	50–80	80–110	110–180	180–300
Пористость, %	30–35	35–40	35–40	40–45	45–50
Коэффициент проницаемости, не менее, мкм <sup>2</sup>	0,5	15	20	30	40

Значительное влияние на пористость изделия оказывает режим спекания. С повышением температуры спекания физико-механические свойства изделий улучшаются, а пористость снижается.

Пористые проницаемые фильтрующие элементы с заданной пористостью выпускаются в Украине на Запорожском металлургическом заводе Института титана, на Закарпатском металлургическом заводе (п. Вышково), в России – в ОАО “ВИЛС”, на Выксунском металлургическом заводе (Нижегородская обл.), в Белоруссии – в ИПМ НАНБ.

Выксунский металлургический завод, изготавливает пористые титановые листы марок ПТ/Ф-1, ПТ/Ф-2, ПТ/ГМ, предназначенные для тонкого фильтрования жидких сред и для использования в качестве газопоглотителя в устройствах химических источников тока. Толщина листов 0,04 (ПТ/ГМ), 0,4 и 0,6 мм (ПТ/Ф и ПТ/Ф-2), размер – до 700×200 мм, пористость – до 40 %,  $\sigma_B^{20} \geq 20$  МПа. Фильтрация начинается при перепаде давления 0,9–1,1 кПа, скорость фильтрации топлива при свободном истечении 8–10 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·мин. Листы ПТ/Ф-2 используются для осветления различных жидких сред с частицами загрязнителя размером до 1–5 мкм.

Этот завод из порошка марки ПТЭМ с применением бикарбоната аммония в качестве наполнителя изготавливает высокопористые пластины. Порошковую шихту прокатывают в ленту, ленту режут на пластины, затем стопки пластин спекают. Готовые пластины

имеют толщину 0,3–0,5 мм, размер – до 300×110 мм, пористость – 30–60 %,  $\sigma_B^{20} \geq 10$  МПа.

ИПМ НАНБ и его опытное производство выпускают пористые элементы с изменяющимся по сечению размером пор для ПО “Полимер” (г. Владикавказ), Владимирского химзавода, ПО “Звезда” (г. Загорск), Минского вагоностроительного завода, Минского научно-исследовательского приборостроительного института. Эти элементы предназначены для фильтрации, флотации, пневмотранспорта, диспергации газа в жидкости, для сепарации твердой и жидкой фаз, огнепреграждения, глушения шума в химическом, машино- и станкостроительном производстве, в наземном, водном и воздушном транспорте, коммунальном хозяйстве и охране окружающей среды.

Главный эксплуатационный параметр определяется минимальными размерами пор в относительно тонком слое, а прочностные характеристики – сечением всего элемента. Сопротивление потоку газа или жидкости уменьшено за счет увеличения размеров пор в направлении потока. Размер пор может изменяться плавно или ступенчато (двухслойная структура).

Элементы выпускаются из порошка титана марки ПТХ-2-1 (а также из порошка бронзы марки БрОФ10-1) в виде дисков, листов, труб. Они имеют в 4 раза меньшее гидравлическое сопротивление при одинаковом размере пор по сравнению с однородными пористыми элементами.

ИПМ НАНБ выпускает также титановые дисковые аэраторы для диспергации воздуха, озона, кислорода и других технологических газов в контактных камерах озонирования питьевой и сточной воды, флото- и окситенках, а также в фармацевтическом, биохимическом производстве и в пищевой промышленности. Возможно их использование при биохимической очистке стоков.

Аэраторы, как и пористые элементы, прессуют из порошка титанового ПТХ-2-1. Поры составляют не менее 50 % площади, их размер 5–150 мкм. Диаметр аэратора – 290 или 300 мм, гидравлическое сопротивление – 2,5–3,5 кПа, пропускная способность по газу – 3–10 м<sup>3</sup>/ч.

Аэраторы отличаются высокой надежностью работы и длительным сроком эксплуатации без ремонтов и замены, многократной регенерируемостью, небольшим гидравлическим сопротивлением и высоким коэффициентом использования кислорода, что позволяет на 15–20 % уменьшить его подачу, снизить потребляемую мощность компрессора и энергозатраты [III.44]. Аэраторы успешно

используются при подготовке питьевой воды (озонирование) на Восточной водопроводной станции ПО “Мосводоканал” с 1994 г., на очистной водопроводной станции ПО “Минскводоканал” с 1987 г., в исследовательском центре фирмы “Трелигаз” (Франция) с 1997 г., при биохимической очистке стоков Усть-Каменогорского цементного завода с 1992 г., Кемеровского анилино-красочного завода с 1993 г., ПО “Красноярскводоканал” с 1996 г., на Смоленской атомной электростанции с 1998 г., а также для отделения и сепарации пленок и суспензий нефтепродуктов в сточных водах экологического предприятия “Коалесцент” (г. Севастополь) с 1992 г.

### *6.2.6. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы*

Получение методами ПМ дисперсно-упрочненных композиционных материалов (ДУКМ) открыло широкие перспективы создания и производства высокопрочных и жаропрочных конструкционных материалов с благоприятным и прогнозируемым комплексом служебных характеристик. Работы по созданию таких материалов на основе титана проводятся последние тридцать лет, несмотря на то, что возможности стандартных титановых сплавов еще не полностью реализованы. Основное преимущество композиционных материалов состоит в том, что они по прочности и вязкости заметно превосходят титановые сплавы [III.45, III.46].

Классификация КМ на основе титана:

- 1) волокнистые с дискретными волокнами;
- 2) волокнистые с непрерывными волокнами;
- 3) порошковые.

Эти материалы получают, главным образом, горячим изостатическим прессованием в вакууме. Для относительно пластичных КМ, таких как  $Ve-Ti$ , применяется горячая экструзия.

Удельная прочность или удельный модуль упругости титановых ДУКМ не так высоки, как у КМ на основе алюминия или смол, но сочетание прочности, вязкости и возможность использования при повышенных температурах сделали заманчивым применение их в газотурбинных двигателях, например, для лопаток компрессора и систем управления двигателем.

Из КМ, содержащих волокна бора, карбид бора,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  (“усы”),  $SiC$  (волокна),  $B/SiC$  и бериллий, особый интерес представляют только  $B/SiC-Ti$ ,  $Ve-Ti$ .

Поскольку волокна бора несовместимы с матрицами из титана и его сплавов при температурах горячего прессования, более удачным было использование волокон бора с покрытием из карбида кремния. Для получения КМ типа В/SiC—Ti осуществляли изотермическую диффузионную сварку компонентов горячим прессованием в вакууме слоев “фольга—волокно” или предварительно приготовленных волокнистых монослойных лент, соединенных с двумя наружными слоями фольги из титанового сплава.

Композиционные материалы Ве—Ti представляют интерес в основном из-за повышенного удельного модуля упругости с лучшим, чем в других КМ, сохранением пластичности основного металла. Это обусловлено присутствием бериллия, который, хотя и не так прочен, как волокна бора или В/SiC, но достаточно пластичен при растяжении, особенно в виде тонкой проволоки или волокон, полученных экструзией.

Вторая положительная особенность этого КМ состоит в том, что оба компонента приобретают существенную пластичность в интервале 450—750 °С. Это означает, что обработка композиционного материала может проводиться обычными технологическими методами, такими как экструзия и ковка, что является важным экономическим фактором, определяющим области применения, которые могут быть найдены для таких, как правило, дорогих полуфабрикатов.

Бериллий — уникальный упрочнитель, так как он имеет высокий удельный модуль упругости при сравнительно низких пределах текучести и прочности. Таким образом, удельный модуль упругости повышается, а пределы прочности и текучести при растяжении снижаются.

Композиционный материал Ве—Ti первоначально готовили аналогично В/SiC—Ti, однако процесс его получения оказался экономически невыгодным, вследствие чего пришлось обратиться к другим способам изготовления.

Два различных композиционных материала Ве—Ti получили способом совместной экструзии. КМ с непрерывными волокнами, по внешнему виду очень напоминающий обычные КМ, армированные проволокой, получали многократной экструзией. КМ, содержащие дискретные волокна, получали экструзией смеси порошков бериллия и титана или титанового сплава.

Для обоих типов этих композиционных материалов успешно применили вторичную обработку изотермической штамповкой и горячей прокаткой.

Свойства спеченных КМ зависят от содержания волокон титанового сплава, для Ве–Тi – от степени обжатия.

Испытания показали, что КМ с титановой матрицей конкурентоспособны с алюминиевыми композитами. Они превосходят их практически по всем показателям за исключением прочности в направлении вдоль волокон. При испытаниях вдоль оси волокон отмечалась примерно одинаковая малоцикловая, но значительно более низкая высокоцикловая усталостная прочность, чем у сравнимых материалов с алюминиевой матрицей. Под углом к оси волокон положение меняется: композиционные титановые материалы намного превосходят материалы В–Аl как по прочности, так и по усталостным свойствам.

Материалы В/SiC–Тi и Ве–Тi имеют комплекс свойств, удовлетворяющий требованиям большинства жестких критических условий применения. Они превосходно сопротивляются баллистическому удару.

Материал Ве–Тi выгодно отличаются от более дорогого В/SiC–Тi по стоимости, так как волокна бора с покрытием достаточно дороги. Недостаток материала Ве–Тi – его токсичность, проявляющаяся при обработке резанием и т. п. Этот недостаток компенсируется возможностью применения стандартных хорошо отработанных технологий экструдирования.

Изучены механические свойства КМ, состоящих из Тi и волокон W, а также из Тi и волокон нержавеющей стали. КМ получены с использованием порошка гидрида титана в качестве исходного материала. Гидрид титана подвергали горячему прессованию, спеканию, отжигу. При этом процессы разложения в вакууме гидрида и спекания порошка титана совмещались [III.47].

Исследована возможность создания композиционного материала с высокими физико-механическими характеристиками и низкой плотностью на основе объединения достаточно разнородных материалов – титана и магния [III.48]. Титан обладает высокой прочностью и коррозионной стойкостью, магний – один из самых легких конструкционных материалов с высокой удельной прочностью. Каждый из них имеет свои недостатки: у титана низкие антифрикционные свойства, что не позволяет использовать его сплавы в узлах трения; магний плохо сопротивляется коррозии и имеет недостаточную абсолютную прочность, что ограничивает его применение в качестве конструкционного материала. Возможность создания КМ, сочетающего положительные свойства и нивелирующего недостатки титана и магния, представлялась весьма перспективной.



Поскольку титан и магний взаимно нерастворимы, композиционный псевдосплав получали одним из “стандартных” методов порошковой металлургии – методом пропитки. Для получения пористого твердосплавного каркаса использовали промышленный кальциегидридный порошок титана марки ПТС, электролитические порошки ПТЭС-1, ПТЭС-2 и порошки сплава титана с алюминием, в качестве пропитывающих материалов – алюминиево-магниевого сплавы МЛ5, МА8, а также наиболее легкие магниеволитиевые сплавы ИМВ2 и ИМВ3.

Структура полученного сплава во всех случаях была беспористой, магниевая составляющая равномерно распределялась в каркасе титана, границы раздела между фазами были четкими.

Пропитка пористого титана магниевым сплавом привела к существенному повышению его прочности и удельной прочности. Дополнительное повышение прочности было достигнуто последующей пластической деформацией. Так, холодная прокатка со степенью деформации 25 % увеличила прочность композиции Ti + 40 об. % ИМВ2 с 380 до 520 МПа, а Ti + 20 об. % ИМВ2 с 510 до 630 МПа, т. е. на 25–35 % по сравнению с прочностью непосредственно после пропитки. Оптимальная степень деформации находится в интервале 20–30 %. Установлено, что прочность на растяжение титано-магниевого композиций при плотности 3,2–4,1 г/см<sup>3</sup> составляет 500–700 МПа, прочность на сжатие – 900–1300, на изгиб – 600–900 МПа.

Титан в противоположность магниевым сплавам обладает высокой стойкостью в растворах хлористого натрия. Исследования показали, что псевдосплавы с содержанием магниевых сплавов менее 40 об. % имеют в 200 раз более высокую коррозионную стойкость, чем магниевый сплав (в расчете на магниевую составляющую). Эти данные хорошо подтверждаются результатами испытаний, проведенных в условиях воздействия морской тропической (3,5 мес.) и субтропической (7 мес.) атмосферы. Повышение коррозионной стойкости можно связать с влиянием растворенного в магнии титана.

Структура псевдосплавов титан–магний позволяет получить высокие антифрикционные свойства. Чистый титан в отсутствие магния склонен к схватыванию и переносу и совершенно неприменим в качестве антифрикционного материала. Магниевая составляющая в материале выполняет функцию твердой смазки в процессе трения, снижает коэффициент трения и повышает износостойкость.

Испытания антифрикционных свойств титано-магниевого псевдосплава в воздушной среде в паре с закаленной сталью Ст. 45 без подачи смазки в зону трения при переменных нагрузках и скоростях скольжения показали, что с увеличением в материале содержания магния наблюдается снижение коэффициента трения (от 0,22 до 0,15), а кривая изменения износа имеет минимум при содержании в композиции 12–18 об. % сплава ИМВЗ. Очевидно, с уменьшением содержания смазки (менее 12 об. %) ее недостаточно для образования сплошной экранирующей пленки. Снижение износостойкости при увеличении содержания твердой смазки в псевдосплаве более 18 об. % вызвано разупрочнением композиции.

Псевдосплав по антифрикционным показателям ( $\mu = 0,14–0,18$ ) соответствует требованиям, предъявляемым к материалам такого класса, однако его износостойкость оставалась явно недостаточной. Повысить в 5–7 раз износостойкость псевдосплава удалось введением в его состав твердых дисперсных включений (ZrC и HfC). Коэффициент трения псевдосплава при этом увеличился незначительно.

Отличительная особенность композиций титан–магний–карбид – снижение коэффициентов трения и износа с увеличением скорости скольжения и удельной нагрузки. Например, при скорости скольжения 12 м/с и удельной нагрузке 30 МПа  $\mu = 0,22$ ,  $\Delta = 20$  мкм/км, а при той же скорости и давлении 60 МПа  $\mu = 0,17$ ,  $\Delta = 15$  мкм/км. Увеличение скорости до 22 м/с при нагрузке 30 МПа снижает  $\mu$  до 0,15 и  $\Delta$  до 10 мкм/км. Это объясняется тем, что с увеличением скорости и нагрузки повышается температура поверхностных слоев трущихся тел, в результате чего экранирующая пленка магния становится менее вязкой, переходя в полужидкое или жидкое состояние.

Результаты исследования позволяют рекомендовать титано-магниевого композиции для применения их в качестве конструкционных материалов и для использования в узлах сухого трения, работающих в жестких эксплуатационных режимах.

### ***6.2.7. Другие способы использования титана в порошковой металлургии***

Среди других многочисленных направлений изготовления продукции с использованием порошков титана можно отметить опыт ***получения электродов типа “Гратон”*** прессованием и спеканием

шихты, включающей порошки титана и углерода, титанированных алмазов и т. п.

Из заготовок с заданной функциональной пористостью типа “втулка”, полученных по технологии “холодное прессование—спекание”, пропитанных дополнительно свинцом, изготовлены *электроды для электрохимического получения диоксида марганца*. Применение таких электродов взамен традиционных свинцовых позволило снизить трудоемкость процесса обработки электродного продукта, повысить срок службы электродов.

Пропитка пор плоских заготовок оксидами марганца позволила получить электроды для катодной защиты подземных металлоконструкций (взамен графитовых). Такие электроды могут быть использованы и в других электрохимических системах, в том числе вместо обычно применяемых электродов на основе драгметаллов.

Введение в композит из диоксид-циркониевой керамики никелида титана, обладающего сверхпластичностью, дало возможность получить *новый перспективный материал* с высокими прочностными свойствами и способностью противостоять циклическим нагрузкам, подобно живым тканям. Материал имеет существенное преимущество по сравнению с использовавшейся ранее весьма хрупкой керамикой из  $ZrO_2$ . Спекание порошковой смеси (30 мас. %  $NiTi$  и 70 мас. %  $ZrO_2$ ) после предварительного формования осуществлялось в вакууме при температуре 1300 °С. Время выдержки в режиме нагрева изменялось от 1 до 10 часов. Полученный композит имел предел прочности при изгибе около 170 МПа, предел прочности при сжатии 340 МПа, относительная деформация при сжатии достигла 7 %. Пористость металлокерамики  $ZrO_2-NiTi$  примерно 40 %, преимущественно открытая, обеспечивает проникновение биологических тканей в имплантат, увеличивая таким образом пластичность материала и во время эксплуатации [III.49].

В последние три десятилетия сформировалось новое направление техники, связанное с получением и *применением материалов в наносоостоянии*, т. е. когда размер кристалла или частицы — сотни и менее нанометров. Для наноструктурных материалов изменяются параметры кристаллической решетки, температура плавления, механические и другие физико-химические характеристики, что позволяет создавать новые функциональные материалы и изделия с уникальными свойствами, у которых размеры исходных объектов находятся на уровне размеров атомов и молекул.

За несколько последних лет разработаны наноструктурированные материалы конструкционного и функционального назначения

с особыми электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, уникальными прочностными характеристиками и пластичностью, в частности, тонкопленочные и гетероструктурные компоненты микроэлектроники, нанопористые материалы для химической и нефтяной промышленности, биосовместимые материалы.

Промышленное применение наноструктурированных материалов – создание и внедрение фильтровальных установок с фильтрующими элементами из пористой проницаемой керамики с мембранным покрытием (разработки Пермского госуниверситета). В этих фильтрах используются нанодисперсные связующие, обеспечивающие высокий уровень пористости керамики. По производительности такие фильтрующие установки в 2 раза превосходят оборудование самых передовых аналогов в мире.

Гидрозоле *диоксида титана* служит прекрасным исходным материалом для золь-гель-процессов получения ультрадисперсных структур, нанокomпозитов, селективных слоев ультрафильтрационных керамических мембран, просветляющих и отражающих оптических покрытий и т. п. Коллоидно-химические свойства и размер частиц исходного золя во многом определяют структурные характеристики и свойства конечного материала. Синтез гидрозолей диоксида титана гидролизом алкоксидов (этоксидов и вторбутоксидов) титана позволил получить гидрозоли с размером частиц около 16 нм, которые стабильны благодаря высокой гидратации поверхности частиц [III.50].

Использование тонкодисперсных порошков титана и наноструктурированных соединений на их основе в перспективе позволит значительно повысить служебные характеристики и расширить области применения титановых изделий.

*Применение титана в медицине* связано с тем, что в отличие от других металлов он не отторгается организмом человека и вследствие этого его используют для производства протезов.

Биологическая безвредность титана делает его превосходным материалом для *восстановительной хирургии* и изготовления оборудования для пищевой промышленности.

Даже в кризисные годы в условиях сокращения спроса на титан и продукты его переработки со стороны некоторых машиностроительных предприятий потребление этого металла в медицине постоянно увеличивалось. В частности, недавно компания Fort Wayne Metals Research Products расширила в 2 раза мощности своего предприятия по производству медицинских изделий из титана, тантала,

ниобия и нитинола (сплав титана с никелем, обладающий эффектом памяти). Инвестиции в проект составили \$2,3 млн.

ИПМ НАНБ освоил на своем опытном производстве выпуск эндопротезов и минипластин с пористым покрытием из сферического порошка титана крупностью 200–600 мкм. Изделия применяются в челюстно-лицевой хирургии, ортопедической стоматологии, нейрохирургии для фиксации фрагментов костей при переломах лицевого скелета и для замены утраченных фрагментов этих костей с дальнейшей остеоинтеграцией их в костную ткань.

Порошок получают из титанового сплава BT1-0 распылением вращающегося электрода и наносят на лист из этого же сплава методом плазменного напыления, средний диаметр пор составляет 80–250 мкм, пористость – 35–40 %, прочность сцепления покрытия на срез – 10–30 или 30–60 МПа.

ИПМ НАНБ совместно с БелНИИТО на основе порошка марки ПТХ-2-1 разработал и освоил выпуск имплантатов титановых шейных и грудных позвонков системы CVPI (Cervical Vertebrae Porous Implant) и TVPI (Thoracic Vertebrae Porous Implant), предназначенных для лечения больных с дефектами шейного и грудного отделов позвоночника.

Имплантаты производятся нескольких типоразмеров, что гарантирует их индивидуальный подбор при постановке. Достоинство таких имплантатов – их фиксация в позвоночнике без дополнительных крепежных элементов (винтов, пластин, скоб, шовных материалов и т. п.) при одновременной минимизации травматизации прилежащих мягких тканей, сосудов, нервных пучков. Это достигается за счет создания анизотропно-пористой структуры имплантата, имеющего гладкую боковую поверхность с “зализанными” и закрытыми порами и опорные торцовые поверхности с шероховатыми волнистыми порами, открытыми для врастания кости. Средний диаметр пор составляет 90–110 мкм,  $\sigma_{сж} \geq 40$  МПа. Материалы обладают высокой биосовместимостью, пластичностью и прочностью и разрешены к применению в производстве имплантируемых в организм медицинских изделий.

Применение плазменного напыления биокomпозиционных покрытий из порошков титана и гидроксиапатита обеспечивает придание дентальным имплантатам высоких функциональных качеств: неподвижность после установки, эффективную остеоинтеграцию, высокие адгезионно-когезионные свойства покрытия [III.51]. Наибольшее влияние на формирование указанных качеств оказывают

морфология поверхности имплантатов и ее свойства как перед, так и после напыления. Поверхностные выступы, углубления, поры, а также показатели твердости поверхности определяют энергетические и физико-химические характеристики процессов адсорбции, десорбции, хемосорбции, образования и роста клеток костной ткани.

Технология производства высокопрочных ультрамелкозернистых наноструктурных полуфабрикатов для медицинского применения из технически чистого титана обеспечивает повышение прочностных характеристик титана до уровня, которым ранее обладали только легированные титановые сплавы, при сохранении высокой биологической совместимости, характерной для чистого нелегированного титана. ИПМ НАНБ совместно с фирмой “Деост” (Россия) были разработаны и изготовлены медицинские имплантаты из наноструктурного титана для восстановления функций трубчатых костей (пластины-имплантаты) и позвоночника (устройство для коррективки и фиксации) [III.52].

Для формирования наноструктур использовали методы интенсивной пластической деформации (ИПД) и последовательно несколько деформационных схем, основными из которых были предварительная деформация и равноканальное угловое прессование (РКУП). Разработан комбинированный технологический процесс, позволявший получить массивные длинномерные полуфабрикаты из коммерчески чистого титана с ультрамелкозернистой наноструктурой: прутки диаметром от 3,5 до 16, длиной до 3000 мм; проволоку диаметром от 1,5 до 3,5 мм; заготовки для производства медицинского инструмента и имплантируемых устройств.

Порошки марки ПТХ и значительное количество мелких и дисперсных порошков других марок применяют в качестве *компонента шихты* для получения карбидов, боридов, гидридов, нитридов, галогенидов, силицидов, а также других соединений титана, используемых в технике высоких температур.

*Бориды и их сплавы* применяют в качестве замедлителей в ядерных энергетических установках благодаря их тугоплавкости и большому сечению захвата нейтронов.

СВС-процессом, используя порошок титана и углерода, удается экономически эффективно производить *карбид титана*, содержащий 79,30–79,60 % титана, 18,12–19,42 % углерода связанного и 0,18–0,28 % углерода свободного. Наилучшие результаты достигаются при использовании титановых порошков мельче 100 мкм.

Тугоплавкие соединения титана – *карбид, нитрид и карбонитрид* – имеют высокие температуры плавления (3160, 2950 и

3127 °С, соответственно), их порошки являются базовыми материалами передовых и наукоемких технологий в общем машиностроении, ядерной, аэро- и космической областях, химической промышленности и др. *Оксид титана (IV) и титанат бария* служат основой титановой керамики, а титанат бария и *титанат свинца* – важнейшие сегнетоэлектрики.

Карбид титана используется широко и с высокой эффективностью в различных отраслях техники. Он применяется в машиностроении для обработки металлов, а также для создания жаропрочных композиций. Карбид титана, обладающий высокой твердостью, входит в состав инструментальных твердых сплавов, используемых для изготовления режущих инструментов и в качестве абразивного материала. Твердые сплавы на основе карбида титана с никелем в качестве связки позволяют заменить дорогостоящие изделия на основе карбида вольфрама и кобальта – дефицитных и стратегически важных материалов. Сплавы на основе карбида титана пока еще уступают по некоторым показателям вольфрамсодержащим твердым сплавам, но постоянное их совершенствование расширяет возможности использования этих сплавов.

Институт проблем материаловедения АН УССР совместно с объединением “Союзтвердосплав” МЦМ СССР разработали в 70-е годы новые безвольфрамовые твердые сплавы, в которых в качестве износостойкой составляющей использовались карбид и *карбонитрид титана*. В качестве цементирующей связки применялся никель с добавкой молибдена. Сплавы изготавливали из смесей порошков, полученных интенсифицированным мокрым размолотом исходных компонентов путем их прессования с последующим спеканием в вакууме при температурах 1300–1350 °С.

Карбонитрид титана получают путем замены в карбиде титана некоторого количества углерода азотом. Сплавы на основе TiCN, обладая рядом достоинств, в настоящее время широко применяются в промышленности и практически вытеснили сплавы на основе карбида титана. Их используют в качестве режущего инструмента при обработке, главным образом, сталей. Положительное влияние добавок нитрида титана в твердые сплавы системы TiN–TiC объясняется уменьшением в них размеров карбидного зерна. Один из вариантов таких сплавов выпускается в промышленном масштабе под маркой КНТ16. Его состав (мас. %): (74 TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>, 19,5 Ni и 6,5 Mo).

Физико-химические свойства безвольфрамовых твердых сплавов ТНМ-20, ТНМ-25, ТНМ-30 и стандартных сплавов Т15К6 и Т5К10

по твердости, прочности на изгиб и сжатие, по ударной вязкости, упругим характеристикам примерно одинаковы (табл. 6.2). Сплавы с более высоким содержанием цементирующей связки (ТНМ-40 и ТНМ-50) по прочности на изгиб и твердости приближаются к некоторым маркам вольфрамово кобальтовой группы.

Сплавы, разработанные на основе карбида и карбонитрида титана, существенно превосходят стандартные сплавы по окислостойкости. При температурах 900–1000 °С и выдержке 10–20 ч образцы из сплавов ТНМ и КТНМ изменяют лишь цвет, в то время как образцы сплавов ТК полностью разрушаются после выдержки в течение 30–60 мин. Образующаяся на поверхности безвольфрамовых сплавов оксидная пленка, состоящая из рутила и молибдата никеля, прочно соединена с основой и может выполнять при высоких температурах эксплуатации роль своеобразной твердой смазки. Сплавы ТНМ и КТНМ имеют пониженную склонность к адгезионному взаимодействию (температура начала схватывания в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. со сталью на 200–250 °С выше по сравнению со сплавом Т15К6).

Долговечность изделий на основе карбонитрида титана обеспечивается за счет увеличения абразивной износостойкости и снижения коэффициента трения и особенно вследствие повышения химической стабильности с увеличением температуры.

В последнее время проводятся интересные исследования по получению и применению легированных сплавов на основе карбонитрида титана, в твердую составляющую которых одновременно с карбонитридами титана вводятся легирующие карбиды VC, TaC, NbC и другие, а в связку — титан и железо. Описаны сплавы на основе карбонитрида титана, легированные алюминием.

Широкое применение нашли покрытия из нитрида и карбонитрида титана для улучшения целевого комплекса физико-механических и технологических свойств изделий (износо- и жаростойкости, высокотемпературной твердости, коррозионной стойкости и др.) [III.53].

Фильтры, вытяжные матрицы, пресс-формы для прессования сыпучих, в том числе абразивных материалов, калибры и мерительный инструмент, сопла для распыления механических смесей и другие инструменты и приспособления, изготовленные из безвольфрамовых твердых сплавов, по стойкости значительно превышают стальные, а в некоторых случаях и традиционные твердосплавные.



Таблица 6.2

**Характеристика безвольфрамовых твердых сплавов  
на основе соединений титана со стандартными сплавами Т15К6 и Т5К10**

Марка сплава	Состав сплава, мас. %				Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA	Предел прочности, МПа		Модуль упругости $\times 10^{-3}$ , кг/мм <sup>2</sup>	ТКЛР $\times 10^6$ , 1/К
	TiC	TiN	связка (4NiMo)	WC			Co	при изгибе		
Т15К6	15	—	—	79	6	90,5	1150	4200	50	5,9
Т5К10	5	—	—	85	10	89	1400	4500	55	5,5
ТНМ-20	79	—	21	—	—	91	1150	3500	41,3	7,1
ТНМ-25	74	—	26	—	—	90	1300	3450	40,5	7,6
ТНМ-30	70	—	30	—	—	89	1400	3400	40	8,2
КТНМ-30А	26	42	32	—	—	88	1500	3300	39,2	8,5
КТНМ-30Б	46	25	29	—	—	87,5	1750	3350	40,5	8,7

Пониженная реакционная способность этих сплавов и повышенная жаропрочность используются при токарной обработке цветных металлов, их сплавов и других вязких и пластичных материалов. Так, при черновой и чистовой обработке меди, мельхиора, стали сплавы типа ТНМ превосходят по стойкости сплавы Т15К6, ВК8 в 1,5–2 раза. Чистота обрабатываемой поверхности во всех случаях повышается на один-два класса, а производительность увеличивается в 2 раза.

Промышленное производство безвольфрамовых сплавов осваивает Днепропетровский завод твердых сплавов (Украина).

Открытие фуллеренов стимулировало исследования в области технологии синтеза металлокарбонатов. Следует отметить, что в случае использования наноструктурных соединений титана значительно повышаются технологические характеристики карбидов и расширяются области их применения. В частности, ресурс изделий различного назначения — для авиации и космоса, машиностроения и других отраслей — повышается в 2–5 раз. Использование фуллерена  $\text{TiC}_{60}$  в керметах  $\text{Ti/TiC}$  позволяет существенно повысить механические характеристики изделий из них.

Фирма Hardcoating Technologies Ltd. (США) разработала новое покрытие из  $\text{TiB}_2$  для режущих инструментов при механической обработке алюминиевых деталей. Покрытие позволяет существенно снизить стоимость фрезерования и сверления деталей из алюминиевых, титановых, магниевых и медных сплавов. Его микротвердость составляет 4000 НВ, коэффициент трения — 0,45, температура окисления — 860 °С, толщина — от 1 до 2 мкм (в зависимости от диаметра инструмента). Опыт применения таких покрытий на сверлах показал, что в среднем каждое сверло может сделать 30 000 отверстий без поломок при значительном снижении отходов в стружку [III.3].

**Гидрид титана** ( $\text{TiH}_2$ ) получают в результате взаимодействия титановой губки или электролитического титанового порошка марки ПТЭК-1 с водородом. Гидрид электролитического титана — порошок серого цвета с массовой долей хлора, азота и железа не более 0,06 % каждого.

Максимальное содержание водорода в гидриде, производимом на Запорожском титаномagneвом комбинате, составляет 3,8 мас. % (титана — не менее 95 %), крупность: +500–5000; +500–2000; +180–300 мкм и др. Содержание примесей зависит от качества исходного сырья (табл. 6.3).

## Содержание примесей в исходном сырье гидрида титана

Исходное сырье	Содержание примесей, мас. %, не более					
	Fe	C	Si	Cl	N	O
Титановая губка	0,12	0,03	0,03	0,07	0,05	0,06
Электролитический порошок	0,06	0,02	0,02	0,06	0,04	0,05

Гидрид титана используется как источник чистого водорода для восстановления оксидов или при восстановительном отжиге. При его нагревании выделяется водород спектральной степени чистоты [III.54]. На часовых заводах гидрид применяется для светлого отжига часовых волосков, пружин и других деталей механизма часов, в химической промышленности — как катализатор в металлоорганическом синтезе, в металлургии — как вспениватель при производстве пенометаллов, в частности, востребованного в настоящее время перспективного материала — пеноалюминия (см. разд. 2.11), в электронике — в качестве геттера, в порошковой металлургии — в качестве титаноносителя в процессах диффузионного титанирования и как добавка, интенсифицирующая процесс спекания за счет выделившегося водорода.

### 6.3. Черная и цветная металлургия

Титан обладает уникальными *химико-металлургическими свойствами*. Его используют в качестве легирующего, рафинирующего и модифицирующего компонента при производстве качественных сталей, других металлов и специальных сплавов в цветной и черной металлургии.

Порошковый титан и ферротитан (сплав титана с железом, 25–70 %Ti) легко вводят в расплав газовой струей. Это обеспечивает высокую степень их усвоения.

В черной металлургии механохимические порошки крупных фракций в основном используются в виде таблеток (брикетов) диаметром от 20 до 100 и высотой 20–30 мм. Таким образом, в черную металлургию передается только часть низкосортного губчатого титана, не превращенного в порошки средних и мелких фракций. Кроме того, благодаря высокой плотности таблетированного

титана и относительно небольшому размеру таблеток, угар при их использовании примерно в 1,5 раза ниже, чем при прямом использовании порошкового или губчатого титана. Дозирование и механизация ввода таблеток в расплавленную сталь осуществляются легко.

Стали, обработанные титаном, обладают повышенными механическими свойствами. Титан связывает углерод в карбид титана, что улучшает свариваемость и сопротивление коррозии стали.

Ключевский ферросплавный завод выпускает содержащую ферротитан металлургическую порошковую проволоку (ТУ 14-00186482-045-2003), которая предназначена для внепечного легирования, модифицирования, раскисления, дегазации, десульфурации и сульфурации, азотирования жидкой стали и чугуна. Она также используется для изготовления электросварочных электродов.

Проволока круглого сечения имеет диаметр 14 мм. Наполнитель – порошок с размером частиц не более 3000 мкм, включающий ферротитан марки ФТи70 (мас. %: 68–70 Ti, до 5 Al, 1 Si, 3 V, 2,5 Mo, 2 Zr), ферросилиций азотированный, силикокальций, серу, элементарный графит и другие (при необходимости) компоненты.

Коэффициент заполнения проволоки для различных наполнителей – 40–70 %.

Порошковая проволока поставляется в бухтах массой до 1700 кг, диаметр бухты – 1100–1350 мм [III.55].

Цены на ферротитан на европейском рынке нестабильны, в последнее время они повышаются, не проявляя склонности к снижению. В частности, сейчас цена 70%-ного ферротитана лежит в диапазоне \$8,30–8,70 за 1 кг (в пересчете на титан). Многие производители заключают контракты по цене выше \$8,50 и отказываются поставлять ферротитан по более низкой стоимости. Они не скрывают, что надеются на дальнейшее подорожание ферротитана, учитывая убытки, понесенные ими в 2007 г., когда цены снизились с \$15 до \$8 за 1 кг. Впрочем, некоторые из них предпочитают стабилизацию цен на продолжительное время, поскольку опасаются, что их устойчивый рост может смениться резким падением, вызванным спекулятивными, а не фундаментальными факторами.

#### **6.4. Защитные покрытия**

Титановые порошки обладают высокой химической стойкостью при нормальных и повышенных температурах, они эффективно используются для защиты поверхностей химических реакторов,

фильтров, арматуры, насосов и других изделий химического машиностроения, гидрометаллургии цветных металлов и т. п.

На основе смеси титановых порошков и эпоксидных смол изготавливают антикоррозионные композиции, которые в виде покрытий наносят на железобетонные и металлические емкости, полы, строительные конструкции и сооружения, трубопроводы больших диаметров, морские сооружения, гальванические ванны, подверженные воздействию агрессивных сред, минеральных и органических кислот, щелочей, бензола в химической, металлургической, целлюлозно-бумажной, пищевой и других отраслях промышленности.

Порошки используют для напыления защитных покрытий на стальные изделия. Применение титана дает во многих случаях дополнительный технико-экономический эффект благодаря не только повышению срока службы оборудования, но и возможности интенсификации в них технологических процессов.

Титановый порошок в количестве около 5–6 % входит в состав покрытия электродов для дуговой сварки (мас. %: рутил – 35, криолит – 16, мрамор – 14,5, алюминий – 8, остальное – фториды натрия и кальция и слюда).

Введение 8–12 % порошкового титана в смесь нефтяного кокса (73–81 %), графита и каменноугольного пека обеспечивает теплопроводность и огнеупорность материала [III.56].

## 6.5. Пиротехника

Порошки металлического титана используют в пиротехнике для создания эффектных, длинных, ярких белых искр. Цвет и длительность свечения искр зависят от размера и формы частиц титана. Иногда мелкий порошок титана применяют в качестве металлического горючего в воспламенительных и безгазовых составах. Титан при высоких температурах (400–600 °С) способен гореть на воздухе, реагируя не только с кислородом, но и с азотом. Температура воспламенения порошков титана на воздухе лежит в пределах 300–600 °С. Горение относительно крупных частиц титана происходит медленно, поэтому он превосходный искрообразователь и, несомненно, может расширить сектор своего использования в пиротехнике. Основной сдерживающий фактор его применения в этой области – цена. Поэтому на практике в пиротехнике он используется ограниченно.

Основной объем мелких и дисперсных порошков титана применяется непосредственно в пиротехнических и взрывчатых смесях,

катализаторах, цементаторах, обмазочных материалах, металлополимерных антикоррозионных композициях, фрикционных, магнитоабразивных составах.

## **6.6. Химическая промышленность**

Титано-магниевого катализатора (ТМК) – сложная наукоемкая продукция, производится ограниченным кругом компаний, лицензиарами технологий производства полиолефинов, такими как BASSELL, Dow, Univation, Mitsui. При применении ТМК из пропилена получается до 40 кг полипропилена на грамм катализатора, тогда как при использовании традиционных катализаторов (на основе треххлористого титана) – только 4–5 кг.

Применение ТМК позволяет не только снизить энергозатраты, но и усовершенствовать современные технологии производства полипропилена различных марок с высокой добавочной стоимостью, в частности новых пленочных марок, а также синтетического сополимера, блоксополимера пропилена с этиленом, и повысить экономическую эффективность производства.

“Томскнефтехим” и Институт катализа СО РАН совместно создали и ввели в 2008 г. в эксплуатацию пилотную установку по производству ТМК. Проект выполнен в рамках федеральной научно-технической программы “Разработка и создание технологической базы для структурной модернизации отечественного многотоннажного производства полиолефинов”. “Томскнефтехим” передал установку в Научно-исследовательскую организацию “Сибур-Томскнефтехим” (НИОСТ). На этой установке уже наработаны опытно-промышленные партии носителя, необходимого для выпуска катализатора.

“Томскнефтехим” в лабораторных условиях научно-технического центра отрабатывает на данном катализаторе оптимальные режимы полимеризации. Осуществляется монтаж промышленного оборудования, необходимого для подачи нового катализатора в реакторы полимеризации.

Немногочисленные традиционные установки производства полипропилена методом суспензионной полимеризации, аналогичные томской, как в России, так и за рубежом переводятся на ТМК, с помощью которого выпускается более 95 % мирового производства полипропилена. В России производство ТМК до сих пор отсутствовало. В настоящее время российские нефтехимические предпри-

ятия закупают катализатор за рубежом, что ставит производителей полимеров в зависимость от конъюнктуры западного рынка.

Тонкий титановый порошок или напыленный слой титана, имеющего высокую сорбционную емкость, используется в качестве *газопоглотителя* (геттера) в изделиях электронной техники, сорбционных насосах для создания глубокого вакуума, для очистки инертных газов и т. п.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ЧАСТИ III

III.1. Порошковая металлургия титана / В. С. Устинов [и др.]. – М. : Металлургия, 1981. – С. 248.

III.2. **Сергеев В. В.** Значение особых свойств титана при его производстве и применении / В. В. Сергеев, Л. Л. Нерославская. – М. : Цветметинформация, 1966. – 66 с.

III.3. **Haag J.** Новое PVD-покрытие инструментов для обработки алюминия // Cutting Tool Engineering. 2007. Vol. 59, № 10. P. 80, 81.

III.4. **Lapple R.** Особенности обработки резанием титана и его сплавов // Produktion. Германия, 2008. № 10. С. 17.

III.5. **Zelinski P.** Modern Machine Shop // Обработка титана. 2009. Vol. 81, № 11. P. 74–85.

III.6. **Аруначалам В. С.** Задачи и достижения порошковой металлургии // Титан. Металловедение и технология : Тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1976. – С. 457–458.

III.7. Roskill Metals and Minerals Reports. 2007.16.01.

III.8. Metal Bulletin. 2007. № 8992. P. 14.

III.9. Rare Metal Materials and Engineering. 2006. Vol. 35. P. 58–63.

III.10. Материалы ИИС. Металлоснабжение и сбыт, 2007-2009.

III.11. **Петрунько А. Н.** Титан в новой технике / А. Н. Петрунько, Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко // Проблемы цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1979. – 160 с.

III.12. **Бескин А. Л.** Технология и оборудование производства титана и магния за рубежом / А. Л. Бескин; ЦНИИЦветМет. – М., 1978.

III.13. Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов / А. А. Андреев [и др.]. – М. : Металлургия, 1978. – 383 с.

III.14. Металлургия титана / В. В. Сергеев [и др.]. – М. : Металлургия, 1971. – 320 с.

III.15. Особенности гидрометаллургической очистки магниетермического губчатого титана / Р. А. Сандлер [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1982. – № 4. – С. 54–58.

III.16. **Бердникова Л. М.** Исследование процесса получения титановых порошков натриетермическим методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Л. М. Бердникова. – 1978.

- III.17. Пат. США 1602542. 1926; Пат. Канады 435003. 1946.
- III.18. Порошки цветных металлов : справочное изд.; под ред. С. С. Набойченко. – М. : Металлургия, 1997. – 542 с.
- III.19. Новое в порошковой металлургии титана / В. С. Устинов [и др.] // Титан. Металловедение и технология : тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 459–462.
- III.20. **Олесов Ю. Г.** Производство и потребление порошков титана / Ю. Г. Олесов, В. С. Устинов, В. А. Дрозденко; Институт титана. – Запорожье, 1971. – 25 с.
- III.21. **Олесов Ю. Г.** Получение титановых порошков / Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко, А. Н. Рубцов // Обзор литературы и патентов; ЦНИИ-ЦветМет. – М., 1969.
- III.22. **Павлов В. А.** Получение порошков размолом отходов титановой губки / В. А. Павлов, С. Н. Кокоркин, Ж. Г. Волчок // Цв. мет. – 1983. – № 1. – С. 54–55.
- III.23. **Рубцов А. Н.** Гидрирование титановых материалов / А. Н. Рубцов, Ю. Г. Олесов, М. М. Антонова. – Киев : Наукова Думка, 1971. – 127 с.
- III.24. Особенности гидрирования псевдосплавов титан-магний / М. М. Антонова [и др.] // Порошковая металлургия. – 1986. – № 6. – С. 63–66.
- III.25. **Hohmann M.**, Biekehör J., Ertt. M. // TJZ-Fachber. 1990. Vol. 114, № 2. P. 111–114.
- III.26. **Seshadri R.**, Sundaresan R., Raghuram A.C. Production of titanium alloy powder. Производство порошков титановых сплавов // Powder Metal. Alloys. Proc. Symp., Bombay, Oct. 11, 1980. – New-Delhi e.a., 1982. – P. 22–36.
- III.27. **Kosinski E. J.** The mechanical properties of titanium p/m parts produced from superclean powders // Nat. Powder Met. Conf., Montreal, May 24–27, 1982. Proc. Princeton. N. J., 1983. P. 491–501.
- III.28. Порошковая металлургия титана и сплавов на никелевой основе // Pulvermetallurgie von titan- und superlegierungen. Zwf. 1986. 81, № 6. – P. 332.
- III.29. **Штефан А.** Производство титанового порошка высокой чистоты электронно-лучевым методом / А. Штефан, И. Фишхоф // Титан. Металловедение и технология : тр. 3-й междунар. конф. по титану, 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 495–503.
- III.30. **Окмянский Ю. Л.** Влияние параметров центробежного распыления расплава на размер гранул титановых и никелевых сплавов / Ю. Л. Окмянский // Металлургия гранул. – М. : ВИЛС, 1983. – Вып. 1. – С. 49–53.
- III.31. Сайт Фирмы “Полема”. URL: <http://www.polema.metholding.ru>.
- III.32. Получение дисперсных порошков титана, циркония и скандия и синтез их тугоплавких наносоединений металлотермическим восстановлением хлоридов / С. В. Александровский [и др.]. – М. : Руда и металлы, 2006. – 243 с.
- III.33. **Хромов В. Г.** Прокатка порошка титана и его сплавов / В. Г. Хромов // Титан. Металловедение и технология : Тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 473–477.



III.34. **Раковский В. С.** Изготовление деталей приборов, агрегатов и машин из титана методом порошков металлургии / В. С. Раковский // Там же. – С. 469–471.

III.35. **Kelnath W., Endels J.** Introduction of titanium powder metallurgy components to aircraft series production // Titanium Sci. and Technol. Proc. 5 Int. Conf., Munich, Sept. 10–14, 1984. Oberursei, 1985. Vol. 2. P. 1315–1320.

III.36. Воробьев Б. Я. [и др.] // Цветные металлы. – 1970. – № 7. – С. 65–66.

III.37. **Быков И. Д.** Опыт изготовления из титанового сплава деталей методом порошковой металлургии / И. Д. Быков, Г. Л. Дубров, Г. Я. Мирошниченко // Тез. докл. отраслевого науч.-техн. семинара: Порошковая металлургия конструкционных материалов и покрытия на основе порошков; ВИЛС. – М., 1979. – С. 29–31.

III.38. Изготовление деталей методами порошковой металлургии / Б. Я. Воробьев [и др.] // Там же. – С. 32–34.

III.39. **Анциферов В. Н.** Спеченные сплавы на основе титана / В. Н. Анциферов, В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов. – М.: Металлургия, 1984. – 168 с.

III.40. **Черепанов В. П.** Особенности протекания реакции восстановления четыреххлористого титана магнием в газовом пространстве реактора / В. П. Черепанов, В. Г. Гопаенко // Сб. науч. тр.: Производство алюминия и магния; ВАМИ. – Л., 1977. – С. 109–118.

III.41. **Глазунов С. Г.** Современное состояние и перспективы разработки технологии производства изделий из порошковых титановых сплавов / С. Г. Глазунов, М. И. Мусатов, Г. А. Бочвар // Тез. докл. отраслевого науч.-техн. семинара: Порошковая металлургия конструкционных материалов и покрытия на основе порошков; ВИЛС. – М., 1979.

III.42. Сайт ОАО “Композит”. URL: <http://www.kompozit-mv.ru>.

III.43. Исследование возможности получения листов, лент и фольги из никелевых, титановых сплавов и припоев с использованием метода непосредственной прокатки порошков и гранул / Ю. М. Сигалов [и др.]; ВИЛС // Металлургия гранул. – М., 1983. – Вып. 1. – С. 277–284.

III.44. А. с. 1632951 SU. Устройство для озонирования питьевой воды / П. А. Витязь [и др.] // Бюл. – 1991. – № 9.

III.45. **Лондон Г. Дж.** Композиционные материалы на основе титана. Критический обзор / Г. Дж. Лондон // Титан. Металловедение и технология: тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 517–533.

III.46. **Шоршоров М. Х.** Исследование структуры волокнистых композиционных материалов с матрицей на основе титана / М. Х. Шоршоров, В. И. Бакаринова, В. Н. Антипов // Там же. – С. 535–541.

III.47. **Greenspan J., Rizzitano F.J., Scala E.** Titanium powder metallurgy by decomposition sintering of the hydride // Titanium Sci. and Technol. Vol. 1. New-York – London, 1973. P. 365–379.

III.48. Исследование условий получения и свойств композиционных материалов титан-магний / И. Н. Францевич [и др.] // Титан. Металло-

дение и технология : тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 551–556.

III.49. **Буякова С. П.** Биокomпозиционный материал на основе никелида титана и ультрадисперсного порошка диоксида циркония / С. П. Буякова, А. Г. Мельников, С. Н. Кульков // Материалы конф. с междунар. участием : Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. 17–19 декабря 1976 г.; КГТУ. – Красноярск, 1976. – С. 133.

III.50. **Медведкова Н. Г.** Коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксидов титана и циркония / Н. Г. Медведкова, В. В. Назаров // Там же. – С. 242–243.

III.51. Исследование влияния морфологии и свойств поверхности дентальных имплантатов на их функциональные качества / А. В. Лясникова [и др.] // Российский вестник дентальной имплантологии. – 2003. – № 3/4. – С. 24–28.

III.52. Информация и инновации. – 2006. – № 2.

III.53. Исследование толстых покрытий из карбида и нитридов титана, полученных физическими методами осаждения из газовой фазы / К. Никамура [и др.] // Титан. Металловедение и технология : тр. 3-й междунар. конф. по титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1978. – С. 571–581.

III.54. Цветные металлы. – 1971. – № 7.

III.55. Проспект Ключевского ферросплавного завода. 2003.

III.56. А. с. 536148 SU. Шихта для изготовления огнеупорного теплопроводного материала / А. В. Демин [и др.] // Бюл. – 1976. – № 4.

## ЧАСТЬ IV

### **ПОРОШКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ КРЕМНИЯ**

---

#### *Глава 7*

### **СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ КРЕМНИЯ**

#### **7.1. Кремниевые порошки технической чистоты**

Основной промышленный способ производства кремниевых порошков – измельчение кускового технического кристаллического кремния (табл. 7.1), производимого в дуговых электропечах восстановлением кварца или кварцита комплексным твердым восстановителем, в состав которого входят древесный уголь, нефтяной кокс и другие углеродистые материалы.

Большой вклад в разработку технологии создания промышленного производства кристаллического кремния и кремниевых порошков внесли сотрудники институтов ВАМИ [IV.1–IV.3], Гиредмет, ГНИИХТЭОС и Института титана. В СССР были созданы крупнейшие в мире промышленные мощности по производству кристаллического кремния на заводах ДАЗ (1946–1949 гг.), ИркАЗ (1981 г.) и БрАЗ (1987 г.). Ныне российская промышленность полностью обеспечена отечественным техническим кристаллическим кремнием.

С активным участием ВАМИ и его филиалов в СССР были созданы мощности по получению кремниевых порошков в г. Запорожье (Запорожский завод огнеупоров, Днепровский алюминиевый завод (ДАЗ) и позднее Запорожский титано-магниевого комбинат (ЗТМК)) и г. Туле (Тулачермет, ныне – ОАО “Полема”).

Состав электротермического кремния по ГОСТ 2169–69

Марка кремния	Si, %*, не менее	Примеси, %, не более			
		Fe	Al	Ca	в сумме
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,4	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

\*Содержание кремния устанавливается как разность между 100 % и суммой определяемых примесей.

Технологический процесс измельчения кремния состоит из трех основных стадий:

дробление слитков кремния в дробилке,  
размол в шаровой мельнице стальными шарами,  
рассев на ситах.

Технологический комплекс включает также механическую транспортную систему с питателями, транспортерами и элеваторами.

В ВАМИ разработан полупромышленный способ восстановительной электроплавки силикоалюминиевых сплавов из низкокачественных рудных материалов (высокозольных углей Экибастузского месторождения и отходов их обогащения). Был получен сплав состава (мас. %): Si – 62; Al – 30; Fe – 7; Ca – 1, который измельчают в порошок. Он дешевле порошка из технического кремния, и способен его заменить в ряде областей потребления.

В настоящее время такой материал перерабатывается в Казахстане на ферросплавных дуговых электрических печах с получением ферросиликоалюминия, являющегося комплексным раскислителем при выплавке стали [IV.4].

ВАМИ была разработана электротермическая технология получения порошков силикоалюминия, выплавляемого из высококремнистых бокситов Североонежского месторождения, мало пригодных для переработки по стандартным технологиям. Боксит состава (мас. % на сухую массу):  $Al_2O_3$  – 47,6;  $SiO_2$  – 16;  $Fe_2O_3$  – 9,7; CaO – 1,6; потери при прокаливании – 22,3; влажность – 4,2 измельчали в шаровой мельнице до крупности менее 1 мм, смешивали с измельчен-

ным до такой же крупности восстановителем (кузнецкий каменный уголь марки Д) и связующим (технический лигнин, 5–7 мас. % на сухую массу). Шихту рассчитывали так, чтобы получаемые сплавы содержали 40 или 60 % кремния. Усредненную шихту брикетировали на валковом прессе. Брикетывали в двухэлектродной дуговой рудновосстановительной печи. При выплавке сплава с 60 % кремния к брикетам подшихтовывали кусковой кварцит и каменный уголь. При выпуске из печи сплав декантированием отделялся от шлака и кристаллизовался в изложницах. Слитки сплавов подвергали измельчению по описанной выше технологии получения порошка до требуемой крупности. Средний химический состав полученных порошков силикоалюминия (мас. %): Al–40Si–8,5Fe–3,1Ti–0,5Ca–0,5Cr и Al–60Si–5,6Fe–2,3Ti–0,5Ca–0,4Cr. Полученные порошки достаточно стабильны, не слеживаются, безопасны при хранении и применении.

## **7.2. Кислотный способ измельчения и рафинирования кускового кремния**

При размоле кремния значительная его часть (16–18 % – по данным ГНИИХТЭОС) переизмельчается в мелкую (сорную) фракцию, что вызывает большие потери. Кроме того, при размоле кремния имели место случаи взрыва порошка. Этого можно избежать, используя кислотный способ получения порошка из кускового кремния, разработанный фирмой “Элкем” (Норвегия).

Согласно диаграммам состояния бинарных систем кремния с железом, алюминием и кальцием, при затвердевании расплава в первую очередь образуются достаточно чистые кристаллы кремния ( $t_{пл} = 1414\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Примеси по ходу кристаллизации накапливаются в жидкой фазе, которая в последний момент представляет собой эвтектику, содержащую дисилицид железа ( $t_{пл} = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), дисилицид кальция ( $t_{пл} = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), другие примеси, и кристаллизуется последней по границам зерен, т. е. происходит сегрегация примесей в слитке.

При достаточном количестве кальция (0,8–1,5 мас. %) эвтектика кремний – дисилицид кальция легко разлагается травильными солянокислыми растворами, отчего крупные куски слитков рассыпаются на отдельные кристаллы кремния с низким содержанием примесей. Нерастворимые в этих растворах дисилициды железа, оксиды кремния и алюминия и печной шлак образуют тонкий шлак крупностью мельче 80 мкм. Размер частиц порошка кристаллического кремния, полученного таким способом, зависит от режима кристаллизации выпускаемого из печи расплава.

Результаты кислотного диспергирования технического кремния производства ДАЗа

Тип печи	Содержание примесей, мас. %			Время обработки, ч	Содержание по фракциям (мм), мас. %						
	Fe	Al	Ca		+5	+2-5	+1-2	+0,4-1	+0,08-0,4	-0,08	
Трехфазная	0,17	<0,1	0,22	2	36,2	35,7	11,9	12,3	3,5	0,3	
				4	25,8	36,9	15,8	15,1	5,6	0,8	
				6	15,6	42,4	18,7	16,4	5,9	1,0	
Однофазная				2	17,2	26,2	18,7	26,4	10,4	1,2	
				4	13,4	21,8	16,8	33,9	12,6	1,4	
	0,24	0,11	0,41	6	10,9	20,6	18,0	35,8	13,2	1,4	
				8	9,1	20,1	17,7	38,1	13,5	1,5	
				Исх.	100	0	0	0	0	0	
	0,42	0,4	0,7	2	0	12,0	7,4	68,8	10,8	1,0	
				4	0	7,7	6,9	72,6	11,9	1,0	
				6	0	6,6	6,6	73,4	12,4	1,0	

В ВАМИ гидрохимический способ был освоен, исследован и усовершенствован [IV.5–IV.7]. В лабораторных условиях из технического кремния разного состава, а также из кусков высокопроцентного ферросилиция был получен чистый кремниевый порошок. Ферросилиций получают в дуговых печах с относительно меньшими затратами электроэнергии и без использования дорогих восстановителей (древесного угля и нефтяного кокса), отчего он значительно дешевле технического кремния.

При проведении исследования кремний дробили, отсеивали фракции 7–10 или 10–15 мм, обрабатывали их травильными растворами, содержащими разное количество соляной кислоты и хлорного железа. Обработка проводилась при 70–100 °С в течение двух и более часов при соотношении т:ж = 1:10. Полученный продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили и определяли гранулометрический и химический составы полученного порошка.

При размоле кремния недопустимо сильное переизмельчение, так как это повышает взрывоопасность и степень окисления порошка.

Результаты кислотного диспергирования товарного кремния производства ДАЗа приведены в табл. 7.2, лучшие показатели диспергирования кремния с большим количеством примесей – в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Зависимость дисперсного состава порошка от химического состава исходного материала (время обработки 2 ч)**

Содержание примесей до кислотной обработки, мас. %				Содержание по фракциям (мм), мас. %					
Fe	Al	Ca	в сумме	+5	+2–5	+1–2	+0,4–1	+0,08–0,4	–0,08
0,45	<0,50	<0,80	1,75	6,7	33,0	23,4	25,9	9,4	1,5
6,03	0,46	0,79	7,28	10,9	24,9	18,4	28,8	13,9	3,2
0,17	<0,1	0,22	0,40	36,2	35,7	11,9	12,3	3,5	0,3
3,14	0,23	1,28	4,65	–	–	–	0,6	69,4	30,0
5,90	0,25	4,63	10,78	–	–	–	0,1	37,5	62,5
10,30	0,25	5,11	15,66	–	–	–	0,1	23,4	76,5
15,50	0,27	6,39	22,16	–	–	–	Следы	18,5	81,5

Содержание кальция, необходимого для диспергирования, увеличивали при плавке растворением в кремнии силикокальция. Последние две строчки в табл. 7.3 относятся к опытам с ферросилицием.

Фракцию +0,08–0,4 мм можно считать основной товарной продукцией. Максимальный выход этой фракции получается при содержании в кремнии 1,2–1,5 % кальция. При меньшем содержании кальция прослойка эвтектики между кристаллами кремния слишком тонкая для проникновения травильного раствора и при растворении часть зерен не разделяется.

Крупность первичных кристаллов кремния, образующихся при кристаллизации и превращающихся после гидрохимической обработки в порошок, определяется режимом охлаждения расплава. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы. Высокая скорость охлаждения обеспечивает получение мелкозернистой структуры и, соответственно, повышение содержания в порошке мелких фракций. Установлено, что продукт дробления слитков, полученных при медленном (в тигле) охлаждении расплава, при обработке кислотой распадается с образованием порошка, содержащего 21 % фракции +0,08–0,4 мм; при быстром охлаждении (вливание в холодную изложницу) содержание этой фракции увеличивается до 79 %.

После двухчасовой обработки кремния (состав, мас. %: Al – 1,5; Fe – 2,5; Ca – 2,0; Si – остальное) раствором 10%-ной HCl с добавкой 100 г/л  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получены шлам (состав, мас. %: Al – 4,02; Fe – 15,4; Ca – 1,01;  $\text{Si}_{\text{общ}}$  – 59,4;  $\text{Si}_{\text{мет}}$  – 49,9) и кремниевый порошок (состав, мас. %: Al – 0,46; Fe – 1,09; Ca – 0,14; Si – остальное). Разница в 9,5 % между  $\text{Si}_{\text{общ}}$  и  $\text{Si}_{\text{мет}}$  характеризует окисленность кремния в шламе.

При одностадийной обработке кускового кремния с повышенным содержанием кальция растворами с концентрацией 5–20 г/л соляной кислоты и 50–100 г/л хлорида железа при 70–100 °С в течение 2–8 ч содержание железа в кремнии снижается в 3–8 раз, алюминия – в 5–9 раз, кальция – в 15–30 раз.

Для более глубокой очистки в ВАМИ была разработана двухстадийная обработка кремния: на первой стадии под действием солянокислого раствора происходило диспергирование кускового кремния, при этом большая часть примесей переходила в раствор и шлам, на второй – порошок кремния фракции +0,063–0,315 мм обрабатывали во фторопластовых реакторах растворами HF. Уста-



новлена высокая эффективность двухстадийной очистки кремния: содержание железа снижалось в 20–100 раз. Дополнительная двухчасовая обработка порошка 10%-ным раствором HF позволила снизить содержание железа еще в 2 раза, алюминия – до 0,04 %, кальция – до 0,03 %.

Отходами первой стадии гидрохимического рафинирования кремния являются растворы хлоридов железа, алюминия и кальция, которые можно использовать в качестве коагулянтов при очистке сточных вод.

Способ кислотного рафинирования и диспергирования кремния, усовершенствованный в ВАМИ, эффективен и надежен [IV.6], но на предприятиях, выпускающих кремний в России и на Украине, он пока не получил внедрения.

Сотрудники физико-технического института (г. Алматы, Казахстан) использовали в исследованиях гидрохимическое рафинирование как одну из технологических стадий получения кремния для солнечных элементов [IV.8]. Раздробленный кремний после пирометаллургического рафинирования обрабатывали раствором HF + HNO<sub>3</sub>. После гидрохимического рафинирования порошок кремния плавил и проводили выращивание монокристаллов методом Чохральского. Состав кремния после каждой стадии приведен в табл. 7.4.

Таблица 7.4

**Элементарный состав образцов кремния после каждого шага очистки, ppm (усредненные данные)**

Образец	Al	Ca	Fe	K	Na	B	Cr	Mn	Cu	P
Сплав после шлаковой очистки	10300	3000	2000	5	8	<3	150	170	40	<20
Порошок кремния после кислотной очистки	112	12	25	<2	<2	<3	2	5	<1	<20
Кремний после кристаллизации	1,9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	2,2	<0,01	<0,005	<0,01	<15

### 7.3. Распыление расплава

Впервые в СССР распыление расплавленного кремния воздухом и водой было проведено по разработкам ВАМИ в 1985 г. на ДАЗе по заказу предприятия “Кремнийполимер”. Расплав кремния распылялся непосредственно при выпуске из электропечи.

В настоящее время технология *распыления кремния водой* реализована в ОАО “Полема” (НПО “Тулачермет”).

Схема распылительной установки представлена на рис. 7.1. Технологический процесс периодический, он включает загрузку кускового кремния в графитовый тигель индукционной печи 1, плавление под слоем графитового порошка, удаление из расплава жидкого шлака и твердых оксидов, перегрев выше температуры плавления

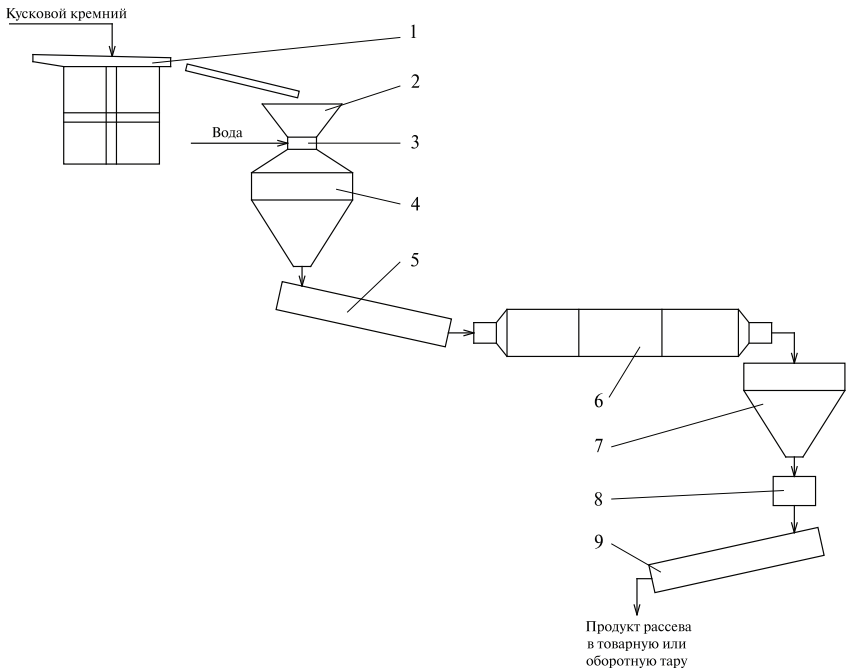


Рис. 7.1. Схема установки для получения кремниевого порошка распылением расплава водой: 1 – индукционная печь или ковш; 2 – металлоприемник; 3 – форсунка; 4 – камера распыления; 5 – вибрационный транспортер; 6 – сушилка; 7 – бункер; 8 – питатель; 9 – грохот

на 150–250 °С (обычно до 1600 °С), слив из печи в металлоприемник 2. Расплав через калиброванное отверстие диаметром 8–15 мм в шамотном вкладыше, установленном в днище металлоприемника, образует струю кремния, поступающую на распыление.

Под металлоприемником в камере распыления имеются две щелевые, кольцевая или несколько цилиндрических форсунок 3, подающих воду под давлением около 40 атм вниз под углом 30–35° к оси струи. Поток воды диспергирует расплав кремния, полученные частицы оседают на дно камеры распыления 4. Пульпа сливается на вибрационный водоотделяющий транспортер\* 5. Влажный порошок с транспортера поступает в роторную сушилку\*\* 6, где при температуре 150–200 °С содержание влаги в нем доводится не более чем до 0,5 %. Затем порошок направляется в бункер 7, откуда питателем 8 подается на грохот 9 для отсева на ситах № 5 (защитное), 05, 0045. Примерно 90 % материала имеет крупность +100–500 мкм.

Распылением водой получают также порошки сплава Si–7 %Cu, используемые в качестве контактной массы при синтезе кремний-органических соединений.

Распыление кремния водой обеспечивает быстрое охлаждение частиц, что способствует образованию в них достаточно мелких, часто дефектных кристаллов с равномерным распределением примесей. Частицы имеют близкую к сферической форму, что важно при использовании материала в качестве катализатора в химической промышленности в печах кипящего слоя.

При взаимодействии расплава кремния с водой образуется водород, поэтому для предотвращения взрывов производят постоянную продувку распылительной камеры азотом или большим количеством воздуха. Такое производство классифицируется как взрывопожароопасное, а помещение, где оно реализуется, относится к категории А.

В отличие от распыления водой, *распыление кремния инертным газом* (обычно азотом) позволяет вести технологический процесс без образования водорода. Вертикальная струя расплава, поступающая из металлоприемника, диспергируется потоком газа, выходящим из форсунок, ориентированных под углом 30–35° к оси струи.

---

\* Между распылительной камерой и транспортером вместо вибротранспортера могут быть установлены сгуститель и фильтр (на схеме не показаны).

\*\* Атмосфера в сушилке может быть воздушная или инертная, иногда сушку производят в вакууме.

Газ подается под давлением около 40 атм. По стенкам распылительной камеры установлены водоохлаждающие кессоны. Перед началом распыления систему продувают азотом.

В случае распыления кремния азотом на поверхности частиц происходит образование нитридной ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) пленки, защищающей металл от окисления. При распылении аргоном защитную оксидную пленку из  $\text{SiO}_2$  получают, дозированно увлажняя газ.

Основная масса полученного при распылении порошка оседает в нижней части пылеосадительной камеры и непрерывно выгружается оттуда в контейнер, который после заполнения направляется на участок посева. Самые мелкие фракции порошка, уносимые отходящими газами, улавливаются в сложных системах пылеулавливания, состоящих из циклонов, позволяющих классифицировать порошок по крупности. Мельчайшие фракции улавливаются в фильтрах.

Помещения, где производится кремниевый порошок распылением азотом, классифицируют как взрывопожароопасное и относят к категории Б.

При получении порошков газовым распылением скорость охлаждения меньше, чем при водном, соответственно, размер кристаллов больше и структура совершеннее.

В целях экономии площадей и затрат на оборудование делались попытки производить распыление кремния непосредственно у электротермической печи, однако расплав вытекает из печи неравномерно, в нем находится от 1 до 3 % шлака и оксидов, грансостав порошка при этом не постоянен. Все это приводит к тому, что массовый выход сортов ниже марки Кр1 колеблется от 20 до 50 мас. %.

Существует технология выпуска кремния в ковш, где его рафинируют продувкой воздухом или кислородом в присутствии флюса, что обеспечивает отделение от него шлака и оксидов примесей. Из ковша рафинированный кремний переливается в металлоприемник распылительной установки. Но задержка ковша под леткой не должна превышать 45 мин, а время от окончания заполнения ковша до завершения рафинирования и разливки не должно быть больше 25–30 мин, иначе образуется большое количество корок и трудноудаляемых настывлей. По аналогии с рафинированием стали можно осуществлять электродуговой подогрев кремния в ковше, что весьма эффективно, но требует дополнительного специального оборудования.

Оптимальный вариант получения расплава кремния для дальнейшего его распыления – использование индукционных сталеплавильных печей (обычно ИСТ-16), в которых плавят кусковой металл. Однако плавка кремния в таких печах связана с необходимостью использования графитовых тиглей\*, максимальная емкость которых относительно невелика – 500 кг. Крупное производство порошка требует большого количества таких агрегатов и больших площадей, что связано с дополнительными расходами [IV.9].

Получение кремниевых порошков распылением водой и азотом практически одинаково по технико-экономическим показателям, поэтому выбор варианта определяется конкретными условиями у производителя. Необходимо учесть, что при распылении водой нужны фильтрация и сушка, кроме того, выделяется водород, что требует принятия соответствующих мер безопасности.

Получение сферических порошков кремния, предназначенных для дальнейшего использования в печах кипящего слоя при производстве кремнийорганических веществ, возможно только распылением или более крупных – грануляцией. Для областей потребления, не требующих сферичности частиц, наиболее экономически и технологически выгодно и удобно производить порошок механическим или кислотным измельчением кускового электротермического кремния. Основное количество порошка в мире производится дроблением и размолом.

Кремний достаточно химически инертен, даже свежеприготовленный порошок практически не взаимодействует с воздухом из-за тонкой поверхностной пленки  $\text{SiO}_2$ . При длительном хранении он еще больше пассивируется.

#### **7.4. Характеристики кремниевых порошков**

В табл. 7.5–7.9 приведены технические характеристики кремниевых порошков, получаемых двумя зарубежными фирмами [IV.10].

Насыпная плотность, крупность и удельная поверхность кремниевых порошков разных марок фирмы “Паудмет” (Франция) из стандартного и рафинированного кремния представлены в табл. 7.5.

---

\* Графитовый тигель выдерживает более 50 плавков за счет образования защитного слоя  $\text{SiC}$  на его внутренней поверхности.

Характеристики порошков фирмы “Элкем силикон” (Норвегия) приведены в табл. 7.6 и 7.7. “Элкем силикон” из стандартного и рафинированного кремния выпускает широкую гамму порошков и кускового материала различного грансостава. В табл. 7.8 приведены составы порошков производства этой фирмы марки “Силгрейн” (молотый порошок после гидрохимобработки и сушки), в табл. 7.9 показаны составы порошков, используемых для производства алюминиево-кремниевых сплавов; содержание алюминия в них допускается выше, чем в обычных кремниевых порошках.

Таблица 7.5

**Характеристика кремниевого порошка фирмы “Паудмет”**

Исходный кремний	Марка	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Крупность, мкм, не более	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
		насыпная	утряски		
Стандартной чистоты	100TV	1	1,3	160	—
	5 μ	0,6	0,8	40	0,9
	2 μ	0,5	0,7	40	1,3
Рафинированный	5000/7000	0,7	—	150	—
	7000/9000	0,6	—	150	—
	13000/15000	0,5	—	63	—

Примечание. Форма частиц порошка осколочная.

Таблица 7.6

**Характеристика порошка кремниевого молотого для оргсинтеза фирмы “Элкем силикон”**

Марка порошка	Содержание металла, мас. %, не менее	Химический состав, мас. %, не более				Ситовой состав, %					
		Fe	Al	Ca	В сум- ме	−0063	+0063	−0300	+0300	−0500	+0500
MSi1	98	1	0,6	0,6	2,0	≥85	≤15	—	—	—	—
						—	—	≥85	≤15	—	—
						—	—	—	—	≥85	≤15
MSi2	97	1,5	0,8	0,7	3,0	≥85	≤15	—	—	—	—
						—	—	≥85	≤15	—	—
						—	—	—	—	≥85	≤15

Таблица 7.7

## Состав порошков кремния фирмы “Элкем силикон”

Марка порошка	Содержание, мас. %			
	Si, не менее	примеси, не более		
		Al	Fe	Ca
527	99,0	0,10	0,40	0,05
528	99,0	0,15	0,40	0,10
531	99,0	0,20	0,40	0,10
532	99,0	0,25	0,40	0,10
534	99,0	0,30	0,40	0,10
533	98,5	0,40	0,50	0,10
546	98,5	0,60	0,50	0,30

Таблица 7.8

## Состав порошков кремния марки “Силгрейн”

Марка порошка	Содержание, мас. %			
	Si, не менее	примеси, не более		
		Al	Fe	Ca
634	99,7	0,03	0,02	0,06
633	99,6	0,06	0,05	0,03
632	99,5	0,08	0,08	0,03
631	99,5	0,10	0,10	0,03
602	99,4	0,15	0,15	0,03
603	99,3	0,20	0,20	0,03
605	99,1	0,30	0,30	0,05
608	98,9	0,30	0,50	0,08

В Польше фирма LIBRA выпускает молотый кремниевый порошок (табл. 7.10).

СКТБ неорганических материалов института неорганической химии Академии наук Латвийской ССР в 70–80-е годы XX века выпускал механически измельченный порошок кремния марки ПК-М (табл. 7.11).

Таблица 7.9

**Состав порошков кремния фирмы “Элком силикон”  
для получения сплавов Al–Si**

Марка порошка	Содержание, мас. %			
	Si, не менее	примеси, не более		
		Al	Fe	Ca
1. Из стандартного кремния				
5030	98,5	0,50	0,30	0,003
3520	98,5	0,35	0,20	0,003
2. Из рафинированного кремния				
5010	98,5	0,50	0,10	0,003
5003	98,5	0,50	0,03	0,003
3510	98,5	0,35	0,10	0,003
3503	98,5	0,35	0,03	0,003
2510	99,0	0,25	0,10	0,003
2503	99,0	0,25	0,03	0,003
3. Из кремния “Силгрейн”				
606	99,0	0,35	0,06	0,004
604	99,2	0,25	0,05	0,004
602	99,4	0,15	0,03	0,004
630	99,4	0,12	0,02	0,004
631	99,5	0,10	0,03	0,004

Таблица 7.10

**Состав порошков кремния фирмы LIBRA**

Марка порошка	Содержание, мас. %				
	Si, не менее	примеси, не более			
		Al	Fe	Ca	H <sub>2</sub> O
MSi1	98,0	0,6	1,2	0,6	0,3
MSi2	97,0	0,8	1,5	0,7	0,3



## Технические требования к ПК-М (ТУ 88 Латв. 024–83)

Гранулометрический состав, мкм	Содержание, мас. %				
	Si, не менее	примеси, не более			
		Al	Fe	Ca	H <sub>2</sub> O
20–40	99,40	0,01	0,07	0,35	0,15
40–60	99,65	0,09	0,05	0,20	0,10
Насыпная плотность – 0,8–1,0 г/см <sup>3</sup> в зависимости от гранулометрического состава					

## 7.5. Кремниевые порошки высокой и особой чистоты

Исходное сырье для получения кремния высокой чистоты – технический кремний или ферросилиций [IV.11, IV.12]. На первой стадии хлорированием исходного сырья получают SiHCl<sub>3</sub> и SiCl<sub>4</sub>. В промышленном масштабе хлорирование осуществляется элементарным хлором в реакторах с кипящим слоем или в расплаве солей. Указанные продукты хлорирования отделяют отгонкой, подвергают очистке дистилляцией и затем восстанавливают водородом или металлами (цинком, магнием, натрием и др.).

Очищенный дистилляцией трихлорсилан SiHCl<sub>3</sub> является основным сырьем при получении поликристаллического особоочистого кремния методом водородного восстановления. Восстановление производят при температуре 800–900 °С. Процесс протекает на поверхности кремниевых стержней, через которые для нагрева пропускается электрический ток. Получаемый кремний представляет собой стержни диаметром 0,03–0,17 и длиной порядка 0,45 м и более. Для получения микро- и нанопорошков этот материал измельчают на специальных вакуумных мельницах, позволяющих существенно снизить неизбежное загрязнение особоочистого кремния при дроблении и помоле.

Вакуумная конусная мельница для механического измельчения особоочистого кремния производительностью 2–4 кг/ч создана в ФГУП “НИИВТ им. Векшинского” [IV.13]. Получаемый порошок имеет классы дисперсности от 0,2 до 100 мкм. Внутри каждого класса разброс по крупности частиц невелик, что обеспечивается за счет прецизионного регулирования выходного кольцевого отверстия.

Вакуумный метод получения порошков разработан в СПбГЭТУ (ЛЭТИ, Санкт-Петербург) [IV.13]. Используется плазменный поток или вакуумно-дуговой разряд. Взрывное распыление и испарение происходят на холодном катоде из высокочистого кремния. Конденсацию пара и осаждение наночастиц производят на цилиндрической поверхности кессонированного водоохлаждаемого анода. Порошки получаются без оксидной пленки, что требует принятия особых мер, препятствующих возгоранию при разгрузке.

Эффективный метод получения очень чистых кремниевых порошков – восстановление тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  особочистыми цинком, магнием или натрием.

Далее приведена термодинамическая оценка процессов получения кремния из  $\text{SiCl}_4$  различными восстановителями.

Изменение свободной энергии процессов получения кремния:

Реакция	$\Delta G_{1300}^\circ$ К, кДж/моль
1. $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$	–20,11
2. $\text{SiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgCl}_2$	–406,14
3. $3\text{SiCl}_4 + 4\text{Al} = 3\text{Si} + 4\text{AlCl}_3$	–579,34
4. $\text{SiCl}_4 + 4\text{Na} = \text{Si} + 4\text{NaCl}$	–661,00
5. $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$	–238,65

Находящиеся в  $\text{SiCl}_4$  примеси хлоридов Ti и Fe также восстанавливаются и металлы переходят в кремний.

Восстановление  $\text{SiCl}_4$  цинком впервые было осуществлено Н.Н. Бекетовым. Впоследствии метод Бекетова был усовершенствован в США фирмой “Дюпон” [IV.14]. Процесс ведется следующим образом: особочистый цинк загружается в испаритель, где он кипит при 903 °С. Пары  $\text{SiCl}_4$  нагревают до 650 °С. Затем пары цинка и тетрахлорида кремния (с небольшим избытком по отношению к стехиометрии реакции 1) вводятся в реакционное пространство реактора из плавленого чистого кварца при температуре 950 °С, где происходит реакция замещения. Форма образующегося дисперсного кремния зависит от скорости газового потока: при высокой скорости получается губка, легко измельчаемая в порошок, при низкой – крупные игольчатые кристаллы.

Образующийся кремний оседает на стенке кварцевой трубы-реактора. Непрореагировавшие четыреххлористый кремний, пары цинка, а также хлористого цинка поступают в специальный коллектор, где Zn и  $\text{ZnCl}_2$  конденсируются, а избыточный  $\text{SiCl}_4$ , имеющий температуру кипения 57 °С, конденсируется в следующей камере.

Восстановленный кремний измельчают, затем подвергают обработке в очищенной горячей соляной кислоте в течение 12 часов, промывают дистиллированной водой и сушат. Далее следуют обработка горячей смесью серной и плавиковой кислот, многократная промывка и финишная сушка. Полученный порошок имеет металлический блеск, темно-серый цвет, он аморфен. Только после отжига при 800 °С структура упорядочивается.

Весьма перспективно восстановление четыреххлористого кремния натрием. Натрий, как цинк и магний, легко доводится до особой чистоты методом фильтрации и дистилляции. Для получения чистого кремния в ВАМИ и Санкт-Петербургском горном институте разработан и испытан надежный и простой способ, схема которого приведена на рис. 7.2 [IV.15].

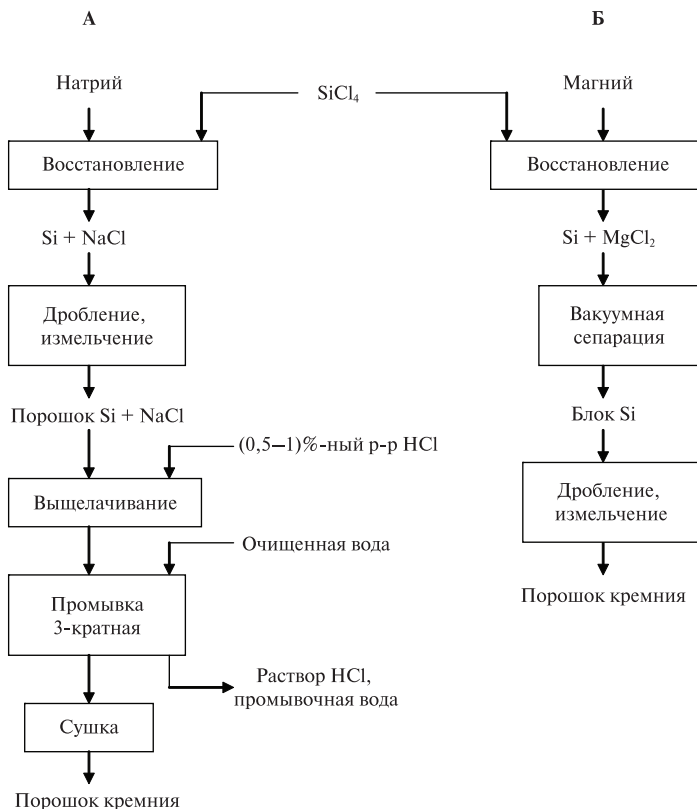


Рис. 7.2. Схемы натрийтермического (А) и магнийтермического (Б) восстановления тетрахлорида кремния

Восстановление  $\text{SiCl}_4$  натрием или магнием производится аналогично восстановлению  $\text{TiCl}_4$  при получении титана. В атмосфере инертного газа в стальные реторты помещается металл-восстановитель. Вначале аппарат с загруженным восстановителем нагревают до  $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ , затем в него подают  $\text{SiCl}_4$ . При высокой скорости подачи реагентов вследствие перегрева из-за экзотермического процесса реактор необходимо охлаждать.

В результате восстановления образуются кристаллы элементарного кремния. При восстановлении натрием кристаллы кремния в расплаве  $\text{NaCl}$  не спекаются, реакционная масса представляет собой пульпу состава 89,4 мас. %  $\text{NaCl}$  и 10,6 мас. %  $\text{Si}$ , она может сливаться из реактора, что позволяет проводить непрерывный процесс.

При получении чистого кремния натрийтермическим способом особое внимание должно быть уделено гидрометаллургической обработке реакционной массы: для отмывки кремния применяли двойной дистиллят воды и готовили на его основе чистые растворы серной, соляной и плавиковой кислот. Содержание примесей в кремнии, полученном натрийтермическим способом, составляло (мас. %  $\cdot 10^{-4}$ ): 2,6 Fe; 15 Al; 0,1 Cr; 0,5 Sn; 0,5 Pb; 3,2 Mg; 0,1 Mn; 0,5 Ni; 1 Zn; 0,18 Cu; 20 Ca.

Электросопротивление образцов натрийтермического кремния после зонной плавки составляло  $0,5\text{--}2,0\text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Кремний с такими свойствами пригоден для изготовления элементов солнечных батарей.

При восстановлении магнием кристаллический кремний оседает на дне и стенках реактора в виде губки, поэтому непрерывный процесс невозможен. Весь магний загружается в реактор перед началом процесса. После герметизации, продувки инертным газом, разогрева реактора и расплавления магния производится непрерывная подача  $\text{SiCl}_4$ , продолжающаяся до того момента, пока не израсходуется основная масса восстановителя. Процесс сильно экзотермичен, и с определенного момента необходимо производить охлаждение реактора. По ходу восстановления образовавшийся хлористый магний отстаивается и периодически сливается из реактора. После завершения восстановления оставшийся магний и  $\text{MgCl}_2$  удаляют вакуумной отгонкой, как это делается при получении титана, или после охлаждения и дробления растворяют слабым раствором соляной кислоты.

В СПбГГИ разработана технология получения аморфного нанопорошка кремния, его сплавов и карбида восстановлением жидкого  $\text{SiCl}_4$  мелкодисперсными порошками алюминия и магния при температуре около  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в стальном автоклаве. Установлена эффек-

тивность и уникальность такой технологии, обнаружены особые свойства продукции [IV.16].

Особочистый кремниевый порошок может быть получен при диссоциации молекул  $\text{SiHCl}_3$  по реакции  $4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{Si} + 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$ , протекающей при температуре 400–600 °С. Частицы образующегося порошка имеют размер 5–15 нм. Особую чистоту порошку обеспечивает прокаливание в вакууме.

Образование низшего хлорида в результате взаимодействия  $\text{SiCl}_4$  с кремнием по обратимой реакции  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \leftrightarrow 2\text{SiCl}_2$  позволяет получить чистый газообразный  $\text{SiCl}_2$ , при этом все примеси остаются в твердом остатке. Заметное взаимодействие наблюдается при 800 °С.

Низший хлорид поступает в конденсатор, где при разложении по обратной реакции, протекающей при понижении температуры до 400–600 °С, образуются чистый кремниевый порошок и тетрахлорид, который отгоняется в вакууме и поступает в начало процесса.

Низший хлорид кремния может быть также получен при взаимодействии тетрахлорида с ферросилицием.

Кремниевый порошок получают магниитермическим восстановлением диоксида кремния (измельченного кварца) по реакции  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$ .

Смесь диоксида кремния с магниевым порошком или стружкой, разогретая до 800–900 °С, реагирует с образованием порошков размером частиц 10–30 нм. Чистота металла зависит от чистоты исходных веществ: использование чистого кварцевого песка и очищенного дистилляцией магния позволяет получать кремний, содержащий  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мас. % примесей. При небольшом избытке магния по отношению к стехиометрии и при медленном протекании восстановления выход кремния увеличивается. Скорость реакции можно уменьшить добавкой в шихту оксида или силицида магния, последний выполняет функцию малоактивного восстановителя. Оптимальное соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Mg}$  находится в пределах 1 : (0,25–0,30).

Шихту (мелкодисперсный  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mg}$ ) с добавкой оксида магния помещали в предварительно нагретый тигель и покрывали слоем избыточного магния. Реакция начиналась при температуре 500–600 °С и продолжалась 2–3 минуты при интенсивном выделении теплоты. Для получения порошка продукты реакции обрабатывали  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ . Продукт содержал 99,99 % кремния. При крупности исходного  $\text{SiO}_2$  0–140 мкм выход кремния составил 92–93 % [IV.17].

В разделе 2.4.8 изложена технология получения кремния для солнечных элементов восстановлением кварца алюминиевыми порошками или гранулами.

Аморфный кремниевый порошок особой чистоты можно получить восстановлением химически чистого  $\text{SiF}_4$  химически чистым магнием.

Дисперсный кремний особой чистоты также получают термическим разложением фракционно-дистиллированного тетраиодида кремния  $\text{SiI}_4$ , который образуется при реакции кремния с ресублимированным йодом. При давлении 200 мм рт. ст. в закрытой кварцевой колонке в результате диссоциации  $\text{SiI}_4$  образуется особо чистый кремний в форме мелких кристаллов, он имеет сопротивление  $0,5\text{--}3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [IV.18].

## Глава 8

### ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ КРЕМНИЯ

#### 8.1. Цветная, черная и порошковая металлургия

Порошки технического кремния, а также кремния, прошедшего гидрохимическое рафинирование, широко применяются в порошковой металлургии (ПМ). Существует целый ряд систем, в которых образующие их металлы в жидком виде расслаиваются и обычным сплавлением невозможно получить необходимый состав сплава. В этом случае используют технологии ПМ, создавая псевдосплавы смешиванием или механолегированием порошков с последующим прессованием и спеканием. Кремниевые порошки часто применяют при создании тугоплавких композиционных материалов [IV.19].

Порошок кремния широко используется при изготовлении брикетированных *порошковых лигатур*, применяемых при производстве алюминиевых сплавов и отливок из них. Использование прессованных легирующих добавок упрощает введение в сплав необходимого количества таких металлов, как кремний, марганец, железо, титан, хром, никель, медь и др. Для изготовления брикетов применяют смеси порошка из кристаллического кремния  $\text{KrI}$  (см. табл. 7.1) и порошков железа, меди, марганца, алюминия, а также измельченного флюса. Такие лигатуры выпускаются в виде прессованных цилиндрических брикетов диаметром 40, высотой

56–88 мм (в зависимости от состава) и массой 250 г. Характеристики лигатур и степень усвоения легирующих элементов в сплаве приведены в табл. 8.1 [IV.20].

Таблица 8.1

**Характеристики таблетированных лигатур  
и степень усвоения легирующих элементов в сплаве**

Состав лигатуры, мас. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Степень усвоения (средн.), %	
		Si	Другие металлы
Si – 28, Fe – 52, флюс – 20	3,14	87,1	Fe – 95,0
Si – 60, Cu – 20, флюс – 20	2,25	72,1	Cu – 97,6
Si – 20, Fe – 40, Cu – 20, флюс – 20	3,50	91,8	Fe – 96,1, Cu – 98,3
Si – 16, Mn – 64, флюс – 20	3,50	92,2	Mn – 94,6
Si – 40, Al – 55, флюс – 5	2,49	94,0	Al – 95,7

Порошок кремния используют также для приготовления смесей с углеродом и легирующими элементами в *производстве чугуновых отливок*.

Кремнийуглеродные смеси содержат до 70 % кремния и до 90 % углерода в различных соотношениях и порошки легирующих металлов (Mn, Cr, Ni и др.). Смесь СКВ-1 (содержание Si – 50 %, C – 25 %) применяется для легирования чугуна, в том числе ковкого, и стали, а также для вторичного модифицирования чугуна взамен высокомарочного ферросилиция; смесь СКВ-2 (Si ≥ 23 %, C ≥ 55 %) применяется для диффузионного раскисления углеродистой и легированной сталей в дуговых электропечах с основной футеровкой вместо традиционной раскислительной смеси (молотый ферросилиций + коксик), что предотвращает угар легирующих элементов, способствует разжижению шлака и быстрому растворению компонентов смеси, при этом не снижается основность шлака, улучшается взаимодействие расплава и шлака [IV.21].

Порошки технического кремния используются в качестве *внепечных раскислителей стали и модификаторов чугунов*. Смесь порошков металлов помещают на дно ковша, в который затем выпускают металл. Порошки начинают активно взаимодействовать с расплавом практически без выноса пыли.

Смеси порошков кремния или ферросилиция с флюсами с помощью газа-носителя подают в расплавленную сталь в дуговой электропечи. Это позволяет ускорить важнейшие процессы рафинирования стали: дефосфорацию, десульфуризацию и раскисление металла [IV.22].

Кремниевые порошки применяются и при производстве **порошковых проволок**, предназначенных для внепечной обработки стали и чугуна. При непрерывной разливке стали проволока автоматически подается в ванну металла. Металлическая оболочка такой проволоки сделана из мягкой стали. Первоначально стальной ленте придается форма желоба, который заполняют порошком. Заполненный желоб прокатывают, придавая форму трубки, и производят закрытие фальцевого замка. В процессе изготовления проволока наматывается на катушку и в виде бобин поступает потребителю. Подобная проволока используется на большинстве предприятий черной металлургии. Порошковая проволока производится с более чем тридцатью видами наполнителей, в том числе порошками силикокальция, силико- и феррованадия, ферросилиция и ферросиликомагния с размером частиц менее 400 мкм (см. также разд. 2.4.6) [IV.23].

## 8.2. Нанесение покрытий

Силицирование — одна из важных областей использования кремниевых порошков. При силицировании на поверхности изделий из черных или тугоплавких металлов, сплавов, а также из графита, прессованных или спеченных углеродистых и других материалов образуется твердый, износостойкий, коррозионно- и термостойкий поверхностный слой на основе силицида основного материала или карбида кремния. Силицированный слой металла отличается пластичностью.

Наиболее простой способ получения силицидных покрытий на поверхности изделий из чугуна или стали — **диффузионное или твердое силицирование**. Принцип нанесения диффузионных покрытий описан в разд. 2.6.3. Изделие помещают в контейнер из огнеупорного материала, засыпают смесью порошков: 75–90 % высокопроцентного ферросилиция и 10–25 % шамота крупностью 0,5–0,8 мм, контейнер устанавливают в печь, нагревают до 1100 °С и выдерживают достаточно длительное время (обычно 10–15 часов). После силицирования изделие подвергают термообработке.



Подобные покрытия за более короткий срок можно получить способом *газового силицирования*. Оно производится подобно диффузионному силицированию с засыпкой детали смесью порошков ферросилиция и оксидов, но в закрытой реторте или муфеле, куда подается хлор. Образующийся при реакции хлора с кремнием газообразный  $\text{SiCl}_4$  обеспечивает перенос кремния к поверхности изделия, где происходит образование слоя силицида железа. При газовом силицировании при температуре  $1050^\circ\text{C}$  на стальном изделии за 2 ч получают поверхностный слой толщиной 1 мм, содержание кремния в нем достигает 14 %. При более низкой температуре ( $950^\circ\text{C}$ ) за 4 часа глубина силицирования достигает 0,5–0,6 мм.

Силицирование производится также в газовой среде, содержащей  $\text{SiCl}_4$  или смесь  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ , однако вместо подаваемой извне активной газовой среды часто бывает проще добавлять в засыпку хлористый аммоний, который уже при  $338^\circ\text{C}$  диссоциирует на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ . Пары соляной кислоты реагируют с кремнием, образуя газообразный  $\text{SiCl}_4$ , который осуществляет силицирование поверхности изделия [IV.24].

Один из наиболее интенсивных и вместе с тем аппаратурно простых способов силицирования – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В его основе лежит экзотермическая твердофазная реакция алюмотермического восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или другого оксида, обеспечивающая нагрев до необходимой температуры и протекание газотранспортных реакций. Процесс начинается в месте точечного нагревания – поджога реакционной смеси. Далее горение волной распространяется по всему объему засыпки. Шихта рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить в реакционном пространстве изотермическое нагревание до  $950$ – $1050^\circ\text{C}$  в течение необходимого времени.

Примером силицирования методом СВС может служить нанесение покрытий на поверхность чугуна марки ВН 45–5 по технологии, разработанной в НИИ специальных сталей, сплавов и ферросплавов на Украине [IV.25]. СВС осуществляют в открытом реакторе, куда помещают чугунную деталь и засыпают ее смесью, состоящей из порошков  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дисперсностью 100–350 мкм. Кремний марки Кр1 является источником кремния в покрытии; алюминий служит восстановителем оксида хрома. Металлотермическая экзотермическая реакция обеспечивает протекание СВС теплотой. Корунд необходим для обеспечения газопроницаемости слоя засыпки. Хлористый аммоний при его диссоциации

образует  $\text{HCl}$ , он реагирует с порошком кремния, образуется газообразный хлорид кремния. Далее происходит газотранспортная реакция, обеспечивающая поступление кремния к поверхности чугуна, где хлорид восстанавливается до элементарного кремния, образующего силицидный слой. Процесс проводят при температуре  $950\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2–6 часов (в зависимости от необходимой толщины слоя).

Силицирование повышает жаростойкость чугуна, стали и ряда других сплавов до  $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ , слой хорошо сопротивляется истиранию и коррозионностоек даже в таких средах, как морская вода и некоторые кислоты.

Силицирование представляет большой интерес для химического машиностроения. Железосилицистые сплавы обладают высокой химической стойкостью в растворах серной кислоты, но они хрупки и плохо обрабатываются. При насыщении поверхности стальных или чугунных деталей кремнием они сохраняют хорошие механические свойства основного металла при химической стойкости поверхности.

Силицирование применяют также для повышения жаростойкости изделий из сплавов на основе молибдена, вольфрама, ниобия и других элементов, обладающих высокой жаропрочностью.

Закономерности образования фаз силицированного слоя на разных тугоплавких металлах во многом подобны, что обусловлено аналогией диаграмм состояния  $\text{Me-Si}$  ( $\text{Me}$  – ниобий, тантал, молибден, вольфрам) на стороне, богатой кремнием, и сходством кристаллических структур металлов и силицидов. Повышение жаростойкости тугоплавких металлов обеспечивается образованием на их поверхности дисилицидов типа  $\text{MeSi}_2$ .

При образовании слоев из двух и более силицидов необходимо учитывать, что совместная диффузия элементов возможна только в определенном достаточно узком интервале концентраций, при этом невозможно получить покрытия значительной толщины и обеспечить высокие концентрации в поверхностном слое обоих насыщающих элементов. В этом случае эффективным может оказаться последовательный способ обработки.

### 8.3. Силикотермическое восстановление

Крупным потребителем дисперсного кремния является силикотермия – получение сплавов разных металлов восстановлением кремнием их оксидов, руд, концентратов. Силикотермия основана

на том, что у кремния сродство к кислороду больше, чем у восстанавливаемого металла — железа, марганца, хрома, ванадия и ряда других.

Силикотермические процессы, в отличие от большинства алюминотермических, осуществляют в электрических печах, так как выделяющейся при восстановлении теплоты не хватает для расплавления и перегрева продуктов плавки.

Со многими металлами кремний образует прочные соединения — силициды, в результате чего равновесие смещается в сторону более полного восстановления. Это позволяет восстанавливать кремнием сравнительно прочные оксиды кальция, магния, циркония, ванадия и ряда редкоземельных элементов, полученные при этом сплавы всегда имеют высокое содержание кремния [IV.26].

Силикотермическим способом производят силикокальций и силикобарий. По ГОСТ 4762–71 содержание кальция в силикокальции разных марок составляет 10, 15, 20, 25 и 30 %. Химический состав и марки силикокальция и силикобария приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

**Химический состав (мас. %) и марки силикокальция и силикобария**

Марка	Si	Ca	Al	C	V	Ba	Mn	Ti	Fe
СК30	50,0	30,0	2,0	0,5	—	—	—	—	Ост.
ФСК15А11	40–60	10–20	9–13	1,0	—	—	—	—	Ост.
СК7Вд8	30–60	5–10	2,0	2,0	6–10	—	10,0	6	Ост.
СК10Ба10	55,0	9–12	3,5	—	—	9–12	0,3	—	Ост.
СБа30	55–65	—	3,0	—	—	35	—	—	Ост.

Силикотермическим способом производят феррованадий из технического оксида ванадия ( $V_2O_5$ ), феррованадата или ванадата кальция. В электропечь загружают железный лом, оксид ванадия в виде кусков или ванадат кальция в виде брикетов. В качестве восстановителя используется измельченный или гранулированный кремний или ферросилиций. Состав и марки ферросилиция приведены в табл. 8.3. Для шлакования образующейся кремниевой кислоты в шихту вводят известь. Полученный феррованадат содержит 45–80 % V.

**Химический состав (мас. %) и марки ферросилиция**

Марка	Si	Ba	Al	Sr	Ca	РЗМ	Mn	Cr	Fe
ФС75	74–80	–	–	–	–	–	0,4	0,4	Ост.
ФС65Ба7	60–70	7,0	3,0	–	–	–	0,4	–	Ост.
ФС75СтК	72–80	–	0,5	1,5	1,0	–	–	–	Ост.
ФС30РЗМ20	30–35	–	6,0	–	–	20–30	–	–	Ост.

Примечание. Содержание S < 0,02 % и P < 0,05 %.

Силикокальций и феррованадий предназначены для применения в черной металлургии при выплавке высококачественной стали.

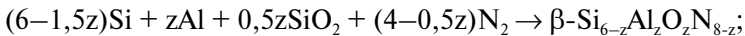
Методом активированного СВС с участием порошка кремния получают силицид ниобия. По обычному методу СВС реакция неосуществима по причине недостаточности внутренней энергии. Для активации СВС используют специальное оборудование: мельницы, атриторы и др.

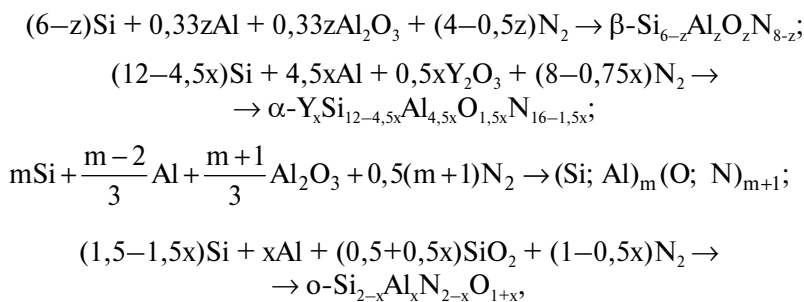
Механическая активация комплексно решает сразу несколько проблем: подводит в систему и создает необходимый запас энергии, снижает кинетические препятствия за счет структурных изменений в материале, уменьшает гетерогенность, очищает поверхность частиц от оксидов и адсорбированных газов, способствует взаимодействию реагентов за счет внедрения в кристаллическую решетку разнородных частиц и образования высокодефектной структуры. Благодаря механоактивации СВС бинарных систем Si–Mo, Si–Ti, Si–Zr, Si–Nb осуществляется при комнатной температуре [IV.27, IV.28].

**8.4. Сиалоны**

Сиалоны – керамические материалы различного элементного состава, представляющие собой твердые растворы на основе нитридов кремния и алюминия и оксинитрида кремния.

Сиалоновые соединения и керамические материалы на их основе могут быть получены методом СВС с использованием кремниевых и алюминиевых порошков. Процесс характеризуют следующие химические реакции:





где  $z$ ,  $x$ ,  $m$  – стехиометрические коэффициенты.

Общее содержание Si и Al поддерживают на уровне 40–45 мас. %.

Исходную экзотермическую смесь, состоящую из порошков кремния, алюминия и тугоплавкого разбавителя, размалывают в сиалоновых керамических шаровых мельницах в течение 4–8 ч. СВС проводят в атмосфере азота при давлении 10 МПа в слое толщиной 9–12 см [IV.29].

Сиалоновые соединения, полученные методом СВС, применяют при создании конструкционной керамики с высокой термо- и коррозионной стойкостью. Эти материалы могут использоваться в прецизионном литейном производстве, при изготовлении форм для отливок сложных тонкостенных ответственных деталей, например лопаток для газовых турбин. Преимущество сиалонов перед обычными формовочными материалами заключается в том, что после охлаждения отливки сиалон легко удаляется растворением в щелочи, нейтральной по отношению к металлу отливки.

## 8.5. Карбид кремния

Порошковый карбид кремния – один из самых востребованных тугоплавких высокотвердых неметаллических материалов. Его высокие теплофизические, механические и физико-химические свойства обусловлены кристаллоструктурной близостью к алмазу.

Существуют три направления его применения, определяемые комплексом специфических, необходимых для конкретной цели свойств:

- 1) керамические и футеровочные материалы; применение базируется на жаро- и химической стойкости SiC и его очень низком ТКЛР;
- 2) абразивные материалы; применение базируется на высокой твердости (более 9 по шкале Мооса);

3) нагревательные элементы; применение базируется на высокой жаро- и химической стойкости и идеальных для этих целей электрических свойствах.

Кроме этих основных областей применения, карбид кремния наряду с корундом уникален при создании композиционных материалов с высоким уровнем механических характеристик.

Нанокристаллический карбид кремния позволяет обеспечить новый по сравнению с традиционным уровень свойств производимых изделий и материалов для специальных областей потребления: электролитическое хромирование, объемное модифицирование металлических сплавов и полимеров, создание особых красочных составов и ряд других.

Обычно технический карбид кремния производят в мощных электрических печах спеканием смеси кварца и нефтяного кокса. После охлаждения продукта реакции его измельчают до порошка нужной крупности, формируют или прессуют изделие, которое затем спекают. Так производят в частности, футеровочные плиты для алюминиевых электролизеров и абразивные круги.

Альтернативный способ изготовления подобных изделий – метод порошковой металлургии. Смесь кремниевого порошка, обычно крупностью –60 мкм, с мелкодисперсным углеродом, чаще всего с сажей, уплотняют вибрацией непосредственно в пресс-форме, затем прессуют при давлении 140 МПа. Прессовки спекают в защитной атмосфере при 1300 °С.

Такая технология позволяет синтезировать карбид кремния одновременно с образованием формы. Полученные изделия обладают достаточно высокими прочностными и электрическими свойствами за счет образования гомогенной мелкокристаллической структуры, хороших контактов между частицами и малой пористости. Из осебочистого кремниевого порошка таким способом производят карбид (а также борид) кремния для изготовления полупроводниковых деталей (диодов и др.), предназначенных для эксплуатации в условиях высоких температур и радиации (например, термопары, работающие при 2000 °С, детекторы радиоактивности).

В последнее время для этой области потребления порошковый кристаллический карбид кремния начали заменять нанокристаллическим, получаемым в процессе газофазного плазмохимического синтеза [IV.30].

## 8.6. Нитрид кремния

Кремниевый порошок используется при производстве нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и изделий из него. Нитрид кремния – высокопрочное соединение, обладающее хорошими механическими и физико-химическими свойствами. Его широко применяют в производстве керамики, режущего инструмента, огнеупоров и т. д.

Огнеупоры с нитридом кремния обладают высокой термостойкостью и прочностью. Благодаря нитридкремниевой связке значительно улучшаются эксплуатационные свойства огнеупоров на основе карбида кремния, периклаза, форстерита и т. д. – повышается их термо- и износостойкость, стойкость к растрескиванию, к воздействию кислот, щелочей, агрессивных расплавов и паров металлов.

Получают нитрид кремния обработкой порошка кремния в среде азота в специальной высокотемпературной установке при высоком давлении [IV.31].

Процесс синтеза нитрида кремния из порошкового кремния используют при изготовлении керамических мембран. В качестве подложек мембран служит высокопористый (пористость 80 %, размер пор 50–80 мкм) нитрид кремния или керамика на основе оксида алюминия (размер пор около 10 мкм).

Порошок кремния с удельной поверхностью  $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$  в виде водных суспензий наносят различными методами (в том числе фильтрацией) на подложки и после сушки спекают в азоте при 1300–1400 °С. На обоих типах подложек однократным нанесением и спеканием получены мембраны с размером пор 0,5–1 мкм. Основная трудность технологии – устранение образования дефектов покрытия в местах выхода на поверхность подложки наиболее крупных канальных пор [IV.32].

Метод получения керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК) заключается в азотировании формовок из тонкодисперсных порошков кремния газообразным азотом при температурах до 1450–1500 °С, в процессе которого кремний превращается в нитрид кремния. Таким методом непосредственно из исходного порошка получают готовые изделия; их будущие эксплуатационные свойства закладываются в процессе изготовления. Изделия не требуют дополнительной механической обработки, в ряде случаев необходимы лишь шлифовка поверхности и доведение ее до необходимого размера. При такой технологии отсутствие усадки

и даже некоторое увеличение размеров в процессе синтеза обусловлены увеличением объема материала за счет образования нитрида кремния в объеме внутренних пор заготовки.

В литературе чаще всего сведения о методах формования заготовок носят общий характер. Сообщается, что заготовки из кремния получены, как правило, методом шликерного литья, инъекционного прессования, заливки под давлением, сухого брикетирования или плазменного напыления.

Химическое взаимодействие азота со скомпактированным порошком кремния имеет ряд особенностей и в значительной степени зависит от процесса получения заготовок. На скорость реакции, микроструктуру и свойства керамики оказывают влияние дисперсность и химическая чистота порошка кремния, степень окисленности его поверхности, плотность исходной заготовки [IV.33].

Порошки технического кремния широко применяют при производстве обычных огнеупорных изделий. В шихту, состоящую из оксидов и силикатов, добавляется некоторое количество кремниевого порошка. При спекании кремний окисляется, образуя силикатную связку.

Кремниевые порошки используют также для создания замазок и защитных покрытий при ремонте нагревательных и плавильных металлургических печей. При ремонте стен печей применяется порошкообразный материал, содержащий более 55 % кремния, 5–20 % алюминия и огнеупорные оксиды [IV.34].

## 8.7. Хлорсиланы

Хлорсиланы – основное вещество при производстве особоочистого кремния для выращивания монокристаллов, а также для получения тонких пленок кремния при создании современных солнечных элементов с большой поверхностью и различных электронных приборов. Хлорсиланы применяются при производстве нанокремниевых порошков.

Хлорсиланы получают гидрохлорированием порошка технического кремния. Технология их получения состоит из следующих операций: подготовка газов (очистка водорода, хлора, синтез хлористого водорода), подготовка кремния (измельчение, сушка), синтез хлорсиланов (улавливание пыли из парогазовой смеси, конденса-



сация парогазовой смеси, получение технического продукта), нейтрализация или утилизация отходящих газов.

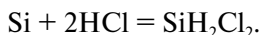
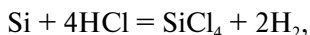
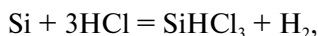
Синтез хлористого водорода протекает по реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ .

Предварительно очищенный водород содержит влаги не более  $0,02\text{--}0,05 \text{ г/м}^3$ , жидкого хлора — не более  $0,06 \%$ . Кроме влаги контролируют наличие углеродосодержащих и других соединений. Синтез проводят в реакторе, состоящем из вертикального цилиндра, в нижней части которого расположена горелка, выполненная из двух концентрически расположенных труб. По центральной трубе поступает хлор, а по коаксиально расположенной второй трубе — водород. Обычно реакцию проводят с небольшим ( $3\text{--}10 \%$ ) против стехиометрии избытком водорода. Стационарность режима работы реактора обеспечивают за счет смешения  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  непосредственно в момент взаимодействия.

Полученный хлористый водород осушают выхолаживанием, пропуская через холодильник, в котором циркулирует рассол  $\text{CaCl}_2$ , имеющий температуру  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Влага задерживается в холодильнике, а осушенный хлористый водород подается в хлоратор.

Гидрохлорирование кремния осуществляют в реакторе кипящего слоя, представляющего собой вертикальный цилиндр с расширением в верхней части и с водоохлаждаемыми стальными стенками. Реактор имеет загрузочное устройство и нагреватель порошкового кремния. Парогазовая смесь удаляется через выходной патрубок, а непрореагировавший остаток — через разгрузочное устройство. В нижней части реактора, нагретого до  $270\text{--}280 \text{ }^\circ\text{C}$ , по магистрали, соединенной с бункером измельченного кремния, подают хлористый водород. При этом поток  $\text{HCl}$  захватывает порошок кремния и уносит в реактор.

В процессе взаимодействия кремния с хлористым водородом протекают следующие параллельные реакции:



Поскольку реакции идут с выделением теплоты, для поддержания оптимальной температуры подаваемый в реактор хлористый водород разбавляют парами трихлосилана в отношении  $\text{HCl}:\text{SiHCl}_3 = 1:1$ , а также используют вместо кремния ферросилиций, что понижает температуру процесса гидрохлорирования.

Промышленный процесс получения хлорсиланов проводится следующим образом. Используется порошок кремния с размерами частиц от 0,1 до 0,36 мм. Расход хлористого водорода – 13,6 кг/ч. Производительность реактора: тетрахлорсилана – 0,136 кг/ч, дихлорсилана – 0,45 кг/ч, время контактирования – от 5 до 20 с. Температура процесса – 332 °С. Отходящие от реактора газы направляют на фильтр для удаления твердых частиц, а затем в конденсатор. Не конденсируемые газы отделяются в сепараторе, а сконденсированные хлорсиланы поступают на дистилляционное разделение. После дистилляции получают трихлорсилан (12,7 кг/ч), тетрахлорсилан (1,94 кг/ч) и дихлорсилан (0,45 кг/ч). Трихлорсилан поступает на очистку и производство поликристаллического кремния, а тетрахлорсилан частично и дихлорсилан полностью возвращаются в реактор.

Парогазовая смесь после реактора содержит кремниевую пыль, тетрахлорсилан, трихлорсилан, дихлорсилан, а также газообразные и твердые продукты – полихлорсиланы  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  и др. Очистка от пыли осуществляется в системе пылеулавливания, состоящей из циклонов и рукавных фильтров. Прошедшую фильтры смесь газов подвергают конденсации в теплообменниках трубчатого типа при температурах от –50 до –70 °С. При этом тетрахлорсилан и трихлорсилан конденсируются и остаются в виде жидкостей в сборных баках, затем поступают на ректификацию, а газообразные водород и хлористый водород (получаемые при соотношении 90 и 10 %, соответственно) через масляный затвор поступают на нейтрализацию. Для отделения хлористого водорода смесь направляют в скруббер, орошаемый содовым раствором, или в адсорбер, поглощающий хлористый водород. В скруббере хлористый водород нейтрализуется, а образующийся углекислый газ и оставшийся водород удаляются вентилятором и направляются на регенерационную установку, где осушаются и очищаются, а затем водород возвращается в реактор для синтеза хлористого водорода.

Полученный тетрахлорсилан используется как товарный продукт или сырье для изготовления кварцевых изделий. Он может быть применен для получения трихлорсилана каталитическим гидрированием или в качестве самостоятельного сырья в производстве нано- и поликристаллического кремния [IV.20].

## 8.8. Радиоэлектронная промышленность

В радиоэлектронной промышленности находят применение порошки резистивных кремниевых сплавов. Они предназначены

для вакуумно-термического нанесения термостабильных тонкопленочных резистивных элементов и различных слоев на изделия электронной техники. Эти порошки на основе кремния выпускаются по ГОСТ 22025–76 и содержат в зависимости от марки в разных количествах хром, никель, кобальт, железо и вольфрам. Материал представляет собой порошок темно-серого или бурого цвета трех фракций: –40; +40–71; +94–140 мкм.

Дисперсный кремний применяется при изготовлении элементов солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов и сенсоров. Из нанокристаллического кремния, образуемого при диссоциации молекул силана  $\text{SiH}_4$  в плазме высокочастотного разряда или в луче  $\text{CO}_2$ -лазера, могут быть получены не только тонкие пленки, но также нанопорошки и наноструктурные кремниевые изделия. Технология позволяет производить в одном агрегате процесс получения наноразмерного порошка кремния в потоке ионизированного газа и осаждать кремний на различных подложках.

Подобная технология применяется также при изготовлении изделий из нанокристаллического карбида кремния для радиоэлектронной промышленности.

В ряде областей техники – в электронике, оптике и других отраслях – появилась потребность в нанопорошке кремния крупностью от 3 до 9 нм. Такой порошок получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  нафталядом натрия в диметилэтаноле и наночастицы покрывают октасилоксаном [IV.35].

## 8.9. Пиротехника и энергетические процессы

По теплотворной способности окисления кремний близок к алюминию, однако из-за прочности поверхностной оксидной пленки он труднее воспламеняется. В пиротехнике измельченный кремний используется в зажигательных составах. Чаще всего применяют порошки сплавов Si–Al, Si–Mg, Si–Al–Mg. Сплав К-20 (30 % Si–68 % Mg) хорошо измельчается, легко окисляется и сгорает в кислороде, на воздухе, в  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и в воде. Пиротехнические смеси на основе К-20 горят с большой скоростью и высоким светотехническим эффектом, поэтому их используют в осветительных ракетах, трассирующих пулях, снарядах и устройствах, применяемых для фейерверков.

Кремниевые, как и алюминиевые, порошки, а также порошки их сплавов используют при изготовлении водонаполненных

взрывчатых веществ (ВВВ), применяемых в горной промышленности (подробнее о ВВВ см. разд. 2.3.3.2). Для изготовления ВВВ используются порошки из электротермического силикоалюминия, а также отсеб (мелочь), образующийся при дроблении кускового кремния, и пыль, уловленная в системе газоочистки, т. е. фракции, не находящие рационального использования в других областях потребления. Гранулированные ВВ, содержащие 5–12 мас. % порошков силикоалюминия, продемонстрировали уровень физико-химических, энергетических и детонационных характеристик, сопоставимый с содержащими порошок алюминия штатными ВВ – гранулитом АС-8 и игналитом А-6.

Составы гранулированных ВВ, предназначенные для разрушения слоистых известняков, содержат 5–8 мас. % порошков силикоалюминия; для дробления более крепких монолитных пород это содержание доводят до 10–12 мас. %.

Порошки силикоалюминия в составе ВВ не только выполняют функцию энергетического наполнителя, но и повышают физическую стабильность, так как являются сгустителями жидкой фазы – минерального масла или дизельного топлива. Физические свойства таких ВВ позволяют механизировать процессы их изготовления и заряжения. ВВ используют для вскрытия даже обводненных горных пород, вводя их в скважину в соответствующей упаковке, в этом случае ими заряжают герметичные пластиковые патроны под виброуплотнением до плотности 1,1–1,2 г/см<sup>3</sup>.

Высокую эффективность имеют гранулированные ВВ на основе аммиачной селитры с добавкой дисперсного силикоалюминия (6–12 %), жидких нефтепродуктов (3–5 %). Эти ВВ обладают энергией взрыва 4780–5870 кДж/кг.

На рис. 8.1 представлена зависимость скорости детонации скважинных зарядов ВВ от дисперсности порошка силикоалюминия. Оптимальными можно считать порошки силикоалюминия со средним размером частиц  $d_{cp}$  в диапазоне 50–100 мкм.

Порошки силикоалюминия для изготовления ВВ могут заменять более дорогостоящие и опасные алюминиевые порошки и быть использованы не только на месте горных работ, но и на заводах, производящих штатные ВВ.

В последнее время появился интерес к кремнию и кремниево-алюминиевым сплавам в связи с возможностью использовать их как источник энергии. В ряде научно-исследовательских институтов, в

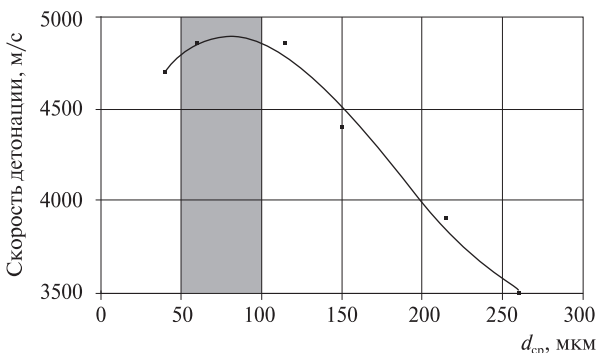


Рис. 8.1. Влияние дисперсности порошка силикоалюминия на скорость детонации ВВ

том числе и академических, изучают восстановление воды этими сплавами с целью получения водорода для двигателей внутреннего сгорания, заменяя им подорожавшее углеводородное топливо. Экономические расчеты, выполненные в ИПМаш АН УССР, показали, что наиболее дешевым сплавом для получения водорода, а также для производства ВВ являются порошки из силикоалюминия, выплавленного в электропечах из минеральных отходов от обогащения экибастузских углей (Казахстан). В ВАМИ разработана полупромышленная технология получения такого порошка из сплава (мас. %): 60–63 Si – (25–27,5) Al – (6–9) Fe для использования в генераторе водорода.

## 8.10. Органическая химия и кремнийорганические соединения

Порошки технического и очищенного кремния находят широкое применение в производстве кремнийорганических соединений. На это расходуется больше половины всего выпускаемого в мире кремния.

Даже простое перечисление основных выпускаемых для использования в технике и в быту кремнийорганических материалов представляет собой длинный список: аппреты, гидрофобизирующие жидкости, антиадгезионные композиции, пеногасители, пенорегуляторы, силиконовые компаунды и герметики, катализаторы, антифлотационные присадки, отвердители, косметические силиконы, силиконовые резины, сульфонол – анионный ПАВ, антиадгезионные

и консистентные смазки трущихся поверхностей, каучуки серии ДВК и СКТН, этилсиликаты — компоненты противопопригарных красок для деталей литейных форм, связующие для изготовления литейных красок, паст и замазок, антикоррозионные силиконовые смазки, антипригарные бытовые материалы, эмульсии для шиномонтажа, универсальные моющие средства, материалы для производства косметики и многое другое [IV.36]. Особо следует отметить большое значение кремнийорганических соединений для производства специальных тканей с особыми свойствами.

Потребность в этих материалах, а следовательно, и в кремниевых порошках, расходуемых в производстве кремнийорганики, с каждым годом растет, и в результате появилась отдельная область техники, требующая специальной научной и материальной базы.

Кремнийорганические соединения получают действием хлористых алкилов на контактную массу, представляющую собой сплав Si—Cu или смесь порошков кремния и меди. Поскольку приготовление диспергированного сплава — сложная взрывоопасная операция, в кремнийорганической отрасли часто используют смеси порошков кремния и меди.

Расход кремния на изготовление одной тонны метилхлорсилана составляет 0,26—0,37 т в зависимости от уровня технологичности производства, дисперсности и чистоты кремния в контактной массе. По чистоте кремний должен быть не ниже марки Кр1 по ГОСТ 2169—69. Фракционный состав ограничен рамками: остаток на сите 05 — не более 5 мас. %, проход через сито 01 — не более 5 мас. %.

Кремнийорганические соединения находят самое широкое применение в различных областях народного хозяйства [IV.37, IV.38]. Их используют как электроизоляционный и антикоррозионный материал для изготовления различных полимеров, входящих в состав широкого спектра эмалей и красителей, стойких в агрессивных средах и работоспособных как при очень низких, так и при высоких температурах. К примеру, если многослойные полихлорвиниловые покрытия на поверхности шахтных копров в объединении “Беларускалий” служат 5—6 месяцев, то кремнийорганические — более десяти лет.

Кремнийорганической пленкой разных цветов защищают лицевую поверхность кирпичей и бетона на фасадах зданий и стенах внутренних помещений, придавая им водопылеотталкивающие свойства и декоративность.

Следует отметить, что еще в 80-е годы прошлого столетия Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова АН СССР разработаны кремнийорганические материалы – так называемые органосиликаты, обладающие коррозионностойкими и пылеотталкивающими свойствами, особенно востребованные в конструкциях для производства полупроводниковых особо чистых материалов и порошков (здания, сооружения, оборудование) [IV.39]. Органосиликаты применяются в виде покрытий для стен помещений, где требуется отсутствие пыли в воздухе. Аналогичная разработка Белорусского политехнического института и НПО “Интеграл” – создание облицовочной пылеотталкивающей плитки.

Кремнийорганические полимеры, образующие пленку, применяются для закрепления участков пустыни, покрытых “летучими” песками, предохраняя от наносов соседние участки с растительностью. Со временем под защитной пленкой начинается прорастание семян и появляются растения.

Некоторые кремнийорганические соединения не смачиваются водой. Если ткань или готовую одежду обработать кремнийорганическими водоотталкивающими жидкостями, то даже под проливным дождем она останется сухой.

Одно из наиболее ценных свойств кремнийорганических лаковых покрытий – постоянство их диэлектрических свойств. И в жару и в мороз они являются прекрасными изоляторами. Если электрический двигатель с изоляцией из обычных полимеров может длительно работать только при температуре не выше 130 °С, то применение изоляции на основе кремнийорганических лаков позволяет поднять температуру вдвое, при этом значительно повышается длительность работы в тяжелых условиях. Применение такой изоляции в морском электрооборудовании дает возможность уменьшить размер и вес агрегата на треть за счет ужесточения электрических режимов его эксплуатации.

В производстве алюминиевых порошков кремнийорганическая полиметилсилоксановая жидкость марок от ПЭС-1 до ПЭС-5 по ГОСТ 13004–77 и полифенилгидроксиановая жидкость ПФГОС-4 по ТУ 6-02-807–78 используются как реагенты, позволяющие пассивировать и микрокапсулировать мелкие пылящие фракции порошков. С использованием этих жидкостей производят порошки марок АПВ-П, АПВ-М по ТУ 48-5-152–78 (см. табл. 1.1).

Таким образом, выполненный в главе 8 краткий обзор производства и применения кремниевых порошков показывает важность и сложность этой области техники. Учитывая возрастание потребления

кремниевых порошков в связи с интенсивным развитием производства кремнийорганических соединений и электронной техники, необходимо уделять больше внимания получению кремниевого порошка в целях изыскания способов упрощения технологий и удешевления продукции, особенно порошков из чистого кремния.

Представляет интерес низкотемпературное автоклавное восстановление тетраоксида кремния магнием или алюминием в укрупненном масштабе. Этот процесс более технологичен, чем восстановление трихлосилана водородом. Он легко позволяет производить на несколько порядков больше продукции. Его можно реализовать в высокопроизводительных агрегатах при низкой температуре (менее 200 °С), кроме того, переход на  $\text{SiCl}_4$  вместо  $\text{Si}_2\text{HCl}_4$  позволит упростить и удешевить операцию хлорирования, использовать в качестве исходного материала кварц, а не элементарный кремний, проводить хлорирование газообразным хлором, а не  $\text{HCl}$  и в высокопроизводительных агрегатах.

Потенциальный экономический эффект от применения порошков кремния в ряде областей техники, особенно в органической химии, огромен и до настоящего времени полностью не реализован.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ЧАСТИ IV

IV.1. Освоение электрометаллургического производства технического кремния в восточной Сибири / А. М. Варюшенков [и др.] // Тез. докл. Междунар. конф. : Научно-технический прогресс в металлургии легких металлов. 17–19 сентября 1991; ВАМИ. – СПб., 1991. – С. 92–93.

IV.2. **Салтыков А. М.** Оптимизация процесса плавки кремния на основе компьютерного моделирования / А. М. Салтыков, В. В. Жабо // Сб. науч. тр.; ВАМИ. – СПб., 2001. – С. 199–206.

IV.3. **Баймаков А. Ю.** Вклад ВАМИ в развитие теории металлургических процессов / А. Ю. Баймаков // Сб. науч. тр. : Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов; ВАМИ. – СПб., 2001. – С. 195–198.

IV.4. Освоение технологии электротермической выплавки ферросиликоалюминия из углеотходов в ОАО “Испат-Кармет” / С. О. Байсанов [и др.] // Сталь. – 2000. – №7. – С. 28–30.

IV.5. **Пешкова Г. Г.** Получение порошков кремния методом кислотного диспергирования / Г. Г. Пешкова, Е. С. Якубовский, А. М. Варюшенков // Сб. науч. тр.; ВАМИ. – СПб., 1990.

IV.6. **Якубовский Е. С.** Кислотное рафинирование кремния / Е. С. Якубовский, Г. Г. Пешкова // Сб. науч. тр.; ВАМИ. – СПб., 1992. – С. 24–30.



IV.7. **Гопиенко В. Г.** История создания и развития производства порошков алюминия, магния, титана, кремния и их сплавов в России / В. Г. Гопиенко, А. И. Галанов; ВАМИ. — СПб., 2006. — 29 с.

IV.8. **Металлургический кремний повышенной чистоты для фотоэнергетики** / Т. С. Турмангамбетов [и др.] // Цветные металлы. — 2010. — № 4.

IV.9. **Кипарисов С. С.** Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. — М. : Металлургия, 1980.

IV.10. **Гопиенко В. Г.** Виды и номенклатура порошковой продукции из алюминия, магния, кремния и их сплавов, выпускаемой за рубежом / В. Г. Гопиенко, Л. М. Дорохина, Е. А. Савченко // Каталог; ЦНИИЦветмет экономики и информации. — М., 1990. — 64 с.

IV.11. **Матусевич Л. Н.** Методы получения особо чистых неорганических веществ / Л. Н. Матусевич. — Л., 1969.

IV.12. **Реньян В. Р.** Технология полупроводникового кремния / В. Р. Реньян. — М., 1969.

IV.13. **Вакуумный метод получения порошков** / В. Т. Барченко [и др.] // Вакуумная техника и технология (Белоруссия). — 2009. — Т. 19, № 2. — С. 53, 77.

IV.14. **Красюк Б. А.** Полупроводники германий и кремний / Б. А. Красюк, А. И. Грибов. — М. : Металлургия, 1961.

IV.15. **Войницкий А. И.** Применение натрия в металлургии для получения титана, кремния и бора / А. И. Войницкий, С. В. Александровский. — М. : Цветная металлургия, 1969. — № 10. — С. 40–42.

IV.16. **Александровский С. В.** Новые процессы получения тугоплавких соединений / С. В. Александровский, Д. В. Ли, В. Г. Гопиенко. — СПб. : Руда и металлы, 2001. — 128 с.

IV.17. **Самсонов Г. В.** Магниетермия / Г. В. Самсонов, В. П. Перминов. — М. : Металлургия, 1971.

IV.18. **Фалькевич Э. С.** Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич. — М. : Металлургия, 1992.

IV.19. **Композиционные материалы : справочник.** — М. : Машиностроение, 1990.

IV.20. **Кремний кристаллический** // Сайт ООО “Стройбис”. URL: <http://www.stroibis.ru/ru/category/218.htm>.

IV.21. **Смеси порошковые кремний-углеродные** // Сайт ООО “Семат”. URL: <http://semat.uaprom.net/p242416-smesi-poroshkovye-kremnij.html>.

IV.22. **Линчевский Б. В.** Металлургия черных металлов / Б. В. Линчевский, А. Л. Соболевский, А. А. Кальменев. — М. : Металлургия, 1980.

IV.23. **Сайт ООО “Торговый дом СХМ”.** URL: <http://www.cxm.ru>.

IV.24. **Особенности реактивной диффузии при силицировании ниобия** / Е. Л. Зарубина [и др.] // Тр. семинара по жаростойким покрытиям: Высокотемпературные покрытия. 26–28 мая 1965 г.; Институт химии силикатов АН СССР. — Л. : Наука, 1967. — С. 73.

IV.25. **Ткаченко С. Н.** Силицирование чугуна марки ВЧ 45-5 в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткачен-

ко // Тр. Украинского НИИ специальных сталей, сплавов и ферросплавов. – 1997. – № 1.

IV.26. **Боголюбов В. А.** Силикотермия / В. А. Боголюбов // БСЭ.

IV.27. Синтез силицида переходных металлов методом СВС // Порошковая металлургия. – 1978. – № 6.

IV.28. **Шкода О. А.** Технология получения силицидов ниобия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механической активацией компонентов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. А. Шкода // Томский политехнический университет. – Томск, 2004.

IV.29. **Боровинская И. П.** Самораспространяющий высокотемпературный синтез сиалоновой керамики / И. П. Боровинская, К. Л. Смирнов // Наука – производству. – № 8(10). – М. : Машиздат, 1998. – С. 39–45.

IV.30. **Руднева В. В.** Совершенствование плазмометаллургической технологии производства порошков карбида кремния / В. В. Руднева // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – СПб., 2009.

IV.31. Нитрид кремния // Сайт ООО «Научно-техническая производственная фирма “Эталон”». URL: <http://www.ntpf-etalon.ru/node/13>.

IV.32. **Анциферов В. Н.** Керамические мембраны из реакционно-спеченного нитрида кремния на нитридной и оксидной подложках / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 12. – С. 9–12.

IV.33. **Макаров В. П.** Методика определения удельной поверхности порошка кремния / В. П. Макаров, З. К. Казакбаева, К. В. Макаров // Вестник Кыргызского российского славянского университета. – Т. 2, № 2. – Бишкек, 2002.

IV.34. Энциклопедия неорганических материалов; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев, 1977.

IV.35. Journal of Cluster Science. 2006. Vol. 17, № 4.

IV.36. Рекламный проспект фирмы ПЕНТА, 2001.

IV.37. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский [и др.]. – М., 1975.

IV.38. **Молотова В. А.** Промышленное применение кремнийорганических покрытий / В. А. Молотова. – М., 1978.

IV.39. Ленинградская правда. 09.07.1982.

## ЧАСТЬ V

### **ОСНОВЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОРОШКОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ**

---

#### **9.1. Требования к организации производства порошковой продукции из легких металлов**

Производства порошковой продукции из алюминия, магния, титана, кремния относятся к категории пожаровзрывоопасных. Они должны осуществляться на основании лицензий, выданных в порядке, установленном Федеральным законом “О лицензировании отдельных видов деятельности” от 08.08.2001 г. №128-ФЗ [V.1, V.2].

Предприятия, производящие указанную продукцию, обязаны соблюдать положения следующих законов и правил:

Федеральный закон “О промышленной безопасности опасных производственных объектов” №116-ФЗ от 21.07.97 [V.3];

“Общие правила промышленной безопасности для организаций, осуществляющих деятельность в области промышленной безопасности опасных производственных объектов” ПБ 03-517–02 [V.4];

“Общие правила безопасности для металлургических и коксохимических предприятий и производств” ПБ 11-493–02 [V.1].

Кроме этого, при производстве металлической порошковой продукции предприятия обязаны выполнять требования следующих правил:

при производстве алюминиевых и магниевых порошков – “Правила безопасности при производстве порошков и пудр из алюминия, магния и сплавов на их основе” ПБ 11-555–03 [V.5];

при производстве титановых порошков – “Правила безопасности при производстве губчатого титана и титановых порошков” ПБ 11-588–03 [V.6];

при производстве кремниевых порошков – “Правила безопасности при производстве глинозема, алюминия, магнезия, кристаллического кремния и электротермического силумина” ПБ 11-149–97 [V.7].

При производстве, использовании и хранении порошков следует соблюдать правила пожаро- и взрывобезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004 [V.8] и ГОСТ 12.1.010 [V.9].

При использовании (переработке) указанной порошковой продукции следует учитывать положения документов [V.1, V.3–V.5].

Строгое выполнение правил гарантирует безопасность процессов производства порошков легких металлов и обращения с ними при использовании.

Обязательное условие при принятии решения о начале строительства, расширении, реконструкции, техническом перевооружении, консервации и ликвидации опасного производственного объекта – наличие положительного заключения экспертизы промышленной безопасности проектной документации Ростехнадзором или его территориальным органом [V.1]. Экспертиза должна проводиться в соответствии с “Правилами проведения экспертизы промышленной безопасности” [V.10]. Аналогичной экспертизе подлежат технические устройства, здания и сооружения, а также документы, связанные с эксплуатацией опасного производственного объекта, и изменения, вносимые в проектную документацию [V.1].

Обучение и аттестация руководителей, специалистов и производственного персонала должны осуществляться в соответствии с “Положением о порядке подготовки и аттестации работников организаций, осуществляющих деятельность в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, подконтрольных Госгортехнадзору России” [V.1, V.11].

Организация, производящая порошки легких металлов, должна иметь необходимую нормативно-техническую и эксплуатационную документацию, определяющую порядок и условия безопасного ведения производственных процессов, действия персонала в аварийных ситуациях и при выполнении ремонтных работ. Данная документация подлежит пересмотру не реже одного раза в три года, а также при изменении нормативных документов, положенных в основу этой документации, и по результатам заключений комис-

сий по расследованию аварий и несчастных случаев. Разработанные технологические инструкции, содержащие требования по промышленной безопасности, по ведению технологического процесса, техническому обслуживанию и ремонту оборудования, утверждает технический руководитель организации [V.1].

Размещение зданий и сооружений производства порошков, инженерных сетей, благоустройство территории должны удовлетворять требованиям строительных норм и правил СНиП II-89–80 “Генеральные планы промышленных предприятий”, “Общих правил безопасности для металлургических и коксохимических предприятий и производств” ПБ 11-493–02.

К зданиям и сооружениям по всей их длине должен быть обеспечен подъезд пожарных автомобилей [V.12].

В зданиях должны быть предусмотрены конструктивные, объемно-планировочные и инженерно-технические решения, обеспечивающие в случае пожара:

возможность эвакуации людей независимо от их возраста и физического состояния на прилегающую к зданию территорию до наступления угрозы их жизни и здоровью вследствие воздействия опасных факторов пожара;

возможность спасения людей;

возможность доступа личного состава пожарных подразделений и подачи средств пожаротушения к очагу пожара, а также проведения мероприятий по спасению людей и материальных ценностей;

нераспространение пожара на рядом расположенные здания, в том числе при обрушении горящего здания;

ограничение прямого и косвенного материального ущерба, включая содержимое здания и само здание, при экономически обоснованном соотношении величины ущерба и расходов на противопожарные мероприятия, пожарную охрану и ее техническое оснащение [V.13].

Расположение и устройство эвакуационных путей и выходов должны отвечать требованиям СНиП 31–03 “Производственные здания” [V.13].

При размещении в одном здании или помещении технологических установок для проведения процессов с различной взрывопожарной и пожарной опасностью следует предусматривать мероприятия по предупреждению взрыва и распространения пожара. Эффективность этих мероприятий должна быть обоснована в технологической части проекта, согласно разделу 7.3 СНиП 21–01

[V.14]. Если указанные мероприятия недостаточно эффективны, то технологические процессы с различной взрывопожарной и пожарной опасностью следует проводить в отдельных помещениях; при этом помещения категорий Б, В1, следует отделять одно от другого, а также от помещений категорий Г и Д и коридоров противопожарными перегородками и перекрытиями [V.13].

В основе проектирования мер защиты лежат характеристики пожароопасности и взрывоопасности порошков. В конкретных условиях производства при изменении технологии выбор того или иного способа защиты от взрывов зависит от процесса, его конструктивного и технологического решения.

Экономическая эффективность организации производства зависит от показателей воспламеняемости не в меньшей степени, чем от технологических свойств порошков. Переход от порошков с НКПР (см. разд. 9.2) меньше  $65 \text{ г/м}^3$  к порошкам с более высоким НКПР позволяет значительно снизить требования к зданиям и строительным конструкциям, к технологическому и электротехническому оборудованию, уменьшив тем самым в 1,5–2 раза объем капитальных вложений.

При изменении типа исходного сырья на действующем производстве следует не допускать использования порошков с НКПР меньше  $65 \text{ г/м}^3$ , если оборудование цеха выполнено не в соответствии с требованиями для взрывоопасных производств или используются легковоспламеняющиеся органические вещества.

Для обеспечения безопасности обслуживающего персонала (и сведения к минимуму материального ущерба в случае, если авария по каким-либо причинам все же произошла) при проектировании оптимален ячейковый (камерный) способ размещения оборудования, заключающийся в том, что в одной ячейке устанавливают обычно одну или две системы для производства порошков или пудр. Правильно спроектированные и выполненные на практике строительные конструкции ячеек выдерживают взрывы значительной интенсивности с запланированным разрушением только остекления.

Категории зданий и помещений производства порошков устанавливаются в технологической части проекта в соответствии с НПБ 105 [V.15].

Все взрывоопасные помещения, как правило, должны выполняться одноэтажными, без ферм и подкрановых путей. Строительные конструкции и компоновка оборудования должны исключать

скопление металлической пыли, полы в помещениях выполняют безыскровыми.

Внутренние стены помещений производства алюминиевых порошков и пудр должны быть рассчитаны на нагрузку не менее 5 кПа (500 кгс/м<sup>2</sup>) и иметь закругления. Обычно три ограждающие стены помещений категории Б проектируют из железобетона, а четвертую предусматривают легкосбрасываемой.

Со стороны легкосбрасываемых конструкций производственного здания, в котором размещается взрывопожароопасное производство, не допускается размещение зданий и сооружений (за исключением пылеочистных установок), проездов и тротуаров на расстоянии 30 м от стен. Эту зону можно уменьшить строительством обваловки высотой, равной высоте “выносных” окон.

Расчетная нагрузка от массы легкосбрасываемых конструкций покрытия должна составлять не более 0,7 кПа (70 кгс/м<sup>2</sup>) [V.15].

В качестве наружных легкосбрасываемых ограждающих конструкций следует, как правило, использовать остекление окон и фонарей. При недостаточной площади остекления допускается использовать конструкции покрытий из стальных, алюминиевых, асбестоцементных листов и эффективного утеплителя. Площадь легкосбрасываемых конструкций следует определять расчетом, а при отсутствии расчетных данных она должна составлять не менее 0,03 м<sup>2</sup> для помещения категории Б [V.15].

Оконное стекло относится к легкосбрасываемым конструкциям при толщине 3, 4 и 5 мм и площади не менее (соответственно) 0,8, 1,0 и 1,5 м<sup>2</sup>. Армированное стекло к легкосбрасываемым конструкциям не относится [V.15].

Рулонный ковер на участках легкосбрасываемых конструкций покрытия следует разрезать на карты площадью не более 180 м<sup>2</sup> каждая [V.15].

## **9.2. Сведения о пожаровзрывоопасности порошковой продукции из легких металлов**

Порошки из легких металлов, имея высокое сродство к кислороду и недостаточную теплопроводность, представляют собой горючие вещества, способные окисляться, гореть и в определенных условиях взрываться. Повышенная удельная поверхность и соответственно высокая химическая активность дисперсных

порошков проявляется, прежде всего, в резком увеличении скорости реакции окисления или горения. Воспламеняемость и взрывоопасность порошков зависят от химического состава, степени измельчения и формы частиц, а также от концентрации в атмосфере.

Порошки (пыли), осевшие из воздуха на поверхность или находящиеся в слое, называются аэрогелями; порошки (пыли), находящиеся во взвешенном состоянии в воздухе, называются аэрозолями.

*Аэрогели* металлических порошков пожароопасны, они воспламеняются от инициатора зажигания, а некоторые из них при определенных условиях самовозгораются.

*Аэрозоли* металлических порошков представляют особую опасность, поскольку, подобно газовым смесям, могут при воспламенении взрываться. Пудры и высокодисперсные порошки способны создавать устойчивое аэрозольное облако.

Воспламенение аэрозолей и аэрогелей порошков и пудр происходит в результате одновременного появления трех факторов:

концентрация аэрозоля выше нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР);

содержание кислорода в атмосфере выше минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК);

наличие инициатора воспламенения, обладающего энергией выше минимальной энергии зажигания.

Возможные инициаторы воспламенения: искры механического происхождения (от удара и трения при операциях дробления, измельчения и отсева, при ремонте или чистках оборудования стальными инструментами); искры электрического происхождения (в случае применения электрооборудования не во взрывобезопасном исполнении или из-за неисправности взрывобезопасного электрооборудования); статическая электризация порошка; нагрев порошка (при нарушении защитной оксидной пленки при взаимном трении частиц, а также при их трении об инструмент и детали оборудования, от тепловых проявлений химических реакций); горящие или накаливающие тела.

Воспламенение может вызвать первичный хлопок, пожар и взрыв. Характерная особенность сгорания металлических порошков – отсутствие образования при этом газообразных продуктов. Однако вследствие высокой теплоты и большой скорости горения



порошков окружающий воздух мгновенно нагревается, происходит резкое повышение давления, сопровождаемое волной сжатия. В результате осевшая в помещении металлическая пыль может перейти во взвешенное состояние и вызвать дополнительный, более сильный взрыв, который может распространяться до полного выгорания горючего материала. Скорость распространения этой волны в окружающей среде в зависимости от концентрации горючего может изменяться от нескольких сантиметров до сотен метров в секунду. Опасность возрастает по мере увеличения дисперсности порошка.

Если для процесса воспламенения решающий фактор – величина теплового импульса зажигания, то для самовозгорания решающими являются условия концентрации тепла в горючем материале.

В первом случае источник зажигания непосредственно контактирует с веществом, во втором – тепловой или химический импульс способствует сначала самонагреванию материала, что заканчивается его самовоспламенением. Типичный пример – саморазогрев недостаточно окисленной в процессе размолла алюминиевой пудры, который иногда сопровождается ее самовоспламенением в емкостях с готовой продукцией. Процесс начинается в центре емкости с пудрой и постепенно распространяется по всей массе продукта.

Из применяемого оборудования наибольшую опасность представляют измельчительные агрегаты (шаровые мельницы, стиратели и т. п.), а также аппаратура пылеосаждения тонкодисперсной пыли (рукавные фильтры, мультициклоны, вентиляторы). Последние опасны наличием вращающихся деталей, способных при накоплении пыли воспламенить ее путем трения.

Основные показатели пожаровзрывоопасности порошковой продукции из алюминия, магния, титана и кремния приведены в табл. 9.1–9.6 (химический и дисперсный составы указаны в табл. 1.1, 1.4, 3.1, 5.7–5.10, 5.12, 5.13, 7.2).

Наименьшей пожаровзрывоопасностью обладают порошки кремния. И тем не менее при размоле кремниевых порошков на заводах бывшего СССР произошло как минимум два крупных взрыва на промышленных установках – на Запорожском титаномагнелиевом комбинате и на заводе Кремнийполимер. Следует отметить, что на этих предприятиях размол осуществлялся без применения защитной атмосферы.

Пиротехнические свойства порошковой продукции (по данным ИПМ АН УССР)

Марка продукции	Температура воспламенения, °С		Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), г/см <sup>3</sup>	Максимальное давление взрыва, МПа	Скорость нарастания давления, МПа·с <sup>-1</sup>		Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) в азотно-кислородной смеси, об. %
	аэрозоль	аэрогель			максимальная	средняя	
<b>Алюминиевые порошки</b>							
АПЖ	До 1000 °С не воспламеняются и не взрываются						
АКП	До 1000 °С не воспламеняются и не взрываются						
ПА-0, -1, -2, -3	До 1000 °С не воспламеняются и не взрываются						
Пыль алюминиевая	540	320	40	0,8	35	25	—
АПВ	—	700	170	0,45	4,6	2,6	10,5
ПА-4	>1000	>1000	70	0,5	8	3,5	12
ПА-4ПК	>1000	>1000	70	0,5	2,9	1,6	—
ПА-4ПМ	>1000	>1000	30	0,55	6,6	3,0	—
ПА-Д0	>1000	>1000	300	0,33	1,6	1,0	—
ПАВЧ	980	>1000	47	0,33	3,6	2	—
АСД-Т	>1000	860	58	0,49	9,8	4,6	—
АСД-1	780	≥980	21–60 (ср.30)	0,44–0,66 (ср.0,62)	6,0–9,8 (ср.9,0)	5,0–6,8 (ср.5,5)	6; 2,5(в Ar) 9(в He) 1(в CO <sub>2</sub> )
АСД-4	780	≥980	45–100 (ср.50)	0,44–0,65 (ср.0,56)	4,7–11,2 (ср.9,3)	2,3–7,6 (ср.5,6)	—

АСД-6	780– 960	≥980	20–50 (ср.25)	0,36–0,59 (ср.0,57)	4,6–10,7 (ср.9,5)	3,0–7,7 (ср.6,0)	–
<b>Алюминиевые пудры</b>							
ПП-1	>1000	>1000	120	0,52	5,0	3,5	13
ПП-3	870	870	80	0,63	21,0	9,0	7,5
1	2	3	4	5	6	7	8
ПАП-1	540	490	50	0,61	14,0	12,0	6,5; 4,2 (в Ar) 8,4 (в He), 1 (в CO <sub>2</sub> )
ПАП-2	540	320	45	0,78	21,0	13,0	6,5; 3,2 (в Ar) 7,8 (в He), 1 (в CO <sub>2</sub> )
АПС-1	780	500*	120	0,7	10	2,1	10,5
АПС-2	800	620*	100	0,65	8	1,5	11,5
АПС-3	800	560*	80	0,6	10	2,5	11,5
<b>Порошки сплавов на основе алюминия</b>							
АКД-12	–	–	45	0,5	6,6	3,3	–
САС-1-400	>1000	>1000	185	0,48	6,0	2,5	10
САС-1-50	780	950	120	0,59	12,0	5,0	10
Al-5Zn	–	660	54	0,55	8,9	5,9	–
Al-25Zn	–	560	80	0,54	9,3	5,1	–
АМД-10	–	480	56	0,40	8,8	6,7	–
АМД-50	600	380	23	0,64	12,2	8,5	3,0
АМД-50-1	550	–	130	0,68	7,0	5,0	3,0
ПАМ-3	1000	500	340	0,5	2,5	1,2	18,5
ПАМ-4	520	480	60	0,53	8,0	7,0	5,0

Марка продукции	Температура воспламенения, °С		Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), г/см <sup>3</sup>	Максимальное давление взрыва, МПа	Скорость нарастания давления, МПа·с <sup>-1</sup>		Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) в азотно-кислородной смеси, об. %
	аэрозоль	аэрогель			максимальная	средняя	
ПАМ-5	520	480	45	0,7	20	6	4,5
<b>Порошки магния и сплавов на его основе</b>							
Mg распыленный	600	—	20	0,66	12,5	7,0	0
43 %Mg–57 %Cu	500	—	230	0,43	2,6	2,0	9
67 %Mg–31 %Si (2 % примеси)	580	—	75	0,48	8,0	5,0	1
МПФ-1	600	550			Не взрывается		
МПФ-2	560	545	150	0,49	2,45	1,27	—
МПФ-3	540	535	97,5	0,44	3,92	2,55	—
МПФ-4	500	510	15	0,6	5,9	3,0	2,0
<b>Порошки кремния и сплавов на его основе</b>							
Пыль кремневая							
0–40 мкм	790	—	100	0,53	84	—	11
Пыль силикокальция							
0–40 мкм	490	—	42	0,66	30	—	8,0

Пыль ферро- силиция 0–40 мкм	860	–	150	0,62	26	–	15,0
Порошки фракции 0–50...0–74 мкм	775... >900	775... 950	100...160	0,43...0,70	5,8	3,2	11
<b>Порошки титана и сплавов на его основе</b>							
Фактические данные приведены в табл. 9.2–9.6							

\* Данные о величине воспламенения азрогеля от источника возгорания.

Характеристики воспламеняемости и взрываемости порошков титана [V.16]

Марка порошка	Дисперсный состав частиц, мас. %				Минимальная температура воспламенения порошка, °С	НКПР, г/м <sup>3</sup>	Максимальное давление взрыва, МПа	Скорость нарастания давления взрыва, МПа/с		Взрывобезопасное содержание кислорода в защитной среде, об. %			
	Ситовой состав, мкм		Седиментационный анализ фракции –50 мкм					максимальная	средняя				
	+100 –280	+50 –100	+30 –50	+20 –30							+10 –20	–10	
Гидридокальциевые порошки													
ПТК	15,3	66,8	17,9	86,0	8,0	4,0	2,0	440/420	15	0,475	7,8	4,3	1,8(в Ar) 2,8(в N <sub>2</sub> )
ПТС	11,7	67,2	21,1	86,0	14,5	0,5	0	480/460	18	0,38	9,0	5,5	1,8(в Ar) 4,5(в N <sub>2</sub> )
ПТМ	0	1,6	98,2	52,0	31,0	13,0	4,0	540/520	13	0,40	12,0	6,0	1,0(в Ar) 3,5(в N <sub>2</sub> )
ПТОМ	0	4,1	95,9	47,0	33,0	13,0	7,0	540/520	22	0,38	8,0	4,0	1,0(в Ar) 2,5(в N <sub>2</sub> )
ПТОМ	0	0,9	99,1	58,0	25,3	6,1	10,0	540/520	13	0,32	9,0	5,0	–
Электролитические порошки													
ПТЭ-1	6,3	56,3	37,4	84,4	10,0	3,0	2,6	380/360	64	0,37	–	–	–

Отсев –40	0	0	100	84,4	10,0	3,0	2,6	340/320	40	0,40	10,0	8,0	–
мкм из													
ПТЭ-1	67,4	32,2	0,4	65,0	25,0	5,0	5,0	850/820	360	0,25	0,6	0,4	7,0(в N <sub>2</sub> )
ПТЭ-2	51,8	42,6	5,6	47,0	29,0	12,0	12,0	440/420	25	0,40	12,0	4,0	3,0(в N <sub>2</sub> )
ПТЭ-3	62,0	32,9	5,1	58,0	10,0	5,0	27,0	560/540	100	0,37	0,75	0,30	4,0(в N <sub>2</sub> )
ПТЭ-4	89,0	10,8	0,2	–	–	–	–	560/540	100	0,06	0,40	0,13	10(в N <sub>2</sub> )
ПТЭ-5	46,8	44,0	8,2	92,0	3,7	1,0	0,9	–	57	0,35	1,5	1,0	–
ПТЭ-6	20,0	73,9	6,1	–	–	–	–	–	400	0,10	–	–	–
ПТЭ-7													
Продукты рассева ПТЭ на узкие фракции, мкм													
+ 160–250													
+ 100–160													
+ 80–100													
+ 71–80													
+ 56–71													
+ 56–63													
+ 50–56													
+ 40–50													
+ 30–40													
+ 15–30													
–15													
He взрывается													
400													
291													
0,19													
380													
135													
0,32													
360													
120													
0,35													
5,0													
3,5													
340													
87													
0,30													
2,5													
2,0													
4,1(в Ar)													
–													
81													
0,35													
–													
320													
49													
0,37													
8,5													
2,3													
340													
50													
0,36													
–													
340													
40													
0,36													
10,0													
5,7													
1,8(в Ar)													
3(в N <sub>2</sub> )													
320													
34													
0,39													
19,3													
12,0													
320													
18													
0,40													
–													
1,7(в Ar)													

Таблица 9.3

**Влияние дисперсности магнетермических порошков титана  
на температуру самовоспламенения [V.18, V.19]**

Фракция, мкм	+53 -75	+75 -105	+105 -150	+150 -210	+210 -300	+300 -420	+420 -600	+600 -850	+800 -1700
Температура самовоспламенения, °С	560	585	620	650	670	705	720	750	835

Таблица 9.4

**Параметры взрываемости серийных электролитических  
порошков титана [V.20]**

Фракция, мкм	Давление взрыва, МПа, при концентрации, г/м <sup>3</sup>						Максимальное давление взрыва, МПа	НКПР, г/м <sup>3</sup>
	100	200	500	1000	1200	1500		
+80–500	0	0,02	0,06	0,035	–	–	0,06	100
+80–180	0	0	0,08	0,18	0,2	0,225	0,25	360
0–180	0	0,035	0,16	0,23	0,265	0,3	0,4	100
0–40	0,1	0,225	0,425	0,5	0,49	0,44	0,5	25

Пр и м е ч а н и е . Максимальную скорость нарастания давления 12 МПа · с<sup>-1</sup> имеют наиболее активные порошки титана крупностью 0–40 мкм.

Таблица 9.5

**Пожаро- и взрывоопасные свойства электролитических порошков титана,  
полученных в опытно-промышленном масштабе**

Фракция, мкм	Температура, °С		НКПР, г/м <sup>3</sup>
	самовоспламенения	воспламенения	
+180–500	650	835	440
+80–180	650	840	200
+40–180	600	800	220
0–180	640	830	150
0–80	600	790	60
0–40	530	720	25



**Допустимое содержание кислорода в аргоне и азоте, используемых  
в качестве защитной среды для титановых порошков**

Фракция, мкм	Область концентраций, соответствующая максимальному давлению взрыва, г/м <sup>3</sup>	Содержание O <sub>2</sub> , %, при котором порошок			
		взрывается		не взрывается	
		в азоте	в аргоне	в азоте	в аргоне
Электролитический порошок					
+80–500	7500–700*	11,0	–	10,0	–
+80–180	1800–2400	9,0	–	7,0	–
0–180	1900–2800	4,0	–	3,0	–
+50–56	1000–1300	4,0	5,0	3,0	4,5
+30–40	1000–1300	–	2,5	–	1,8
0–40	900–1400	1,5	3,0	1,0	2,0
0–15	800–1200	–	2,5	–	1,7
Гидридокальциевый порошок					
0–180	1200–1400	2,5	5,0	1,8	2,8
0–56	1000–1300	1,8	4,1	1,0	2,8

\* Так указано в [V.21].

Электролитические порошки (за исключением высокодисперсных фракций) имеют более высокие значения НКПР и температуры самовоспламенения и воспламенения, что объясняется относительно большим средним размером частиц, менее развитой поверхностью и достаточно равновесной их микроструктурой [V.17].

**9.3. Основные условия обеспечения пожаровзрывобезопасности  
производства и применения порошковой продукции  
из легких металлов**

Предупреждение внезапных взрывов на предприятиях достигается за счет применения комплекса инженерно-технических и организационных мероприятий. В основе проектирования, строительства и эксплуатации цехов, производящих и перерабатывающих порошки и пудры, лежат **три основных условия**, призванные обеспечить безопасность производства.

1. **Технологические процессы** производства и переработки порошков легких металлов на всех стадиях, где это возможно, **следует вести в защитной среде – азотно-кислородной** (а при производстве титановых порошков – в аргонокислородной) **смеси с контролируемым содержанием кислорода.** Это условие достаточное для защиты от воспламенения аэрозолей порошков. Содержание кислорода в смеси на каждом переделе производства установлено и нормировано с таким расчетом, чтобы, с одной стороны, обеспечивалась взрывобезопасность процесса, а с другой – осуществлялось предварительное окисление порошков, препятствующее их возгоранию при соприкосновении с атмосферой воздуха.

Выбор типа инертного газа – один из основополагающих вопросов обеспечения безопасности. Исследования ИПМ АН УССР по выбору инертного газа и определению допустимого содержания кислорода для титановых порошков различной дисперсности (см. табл. 9.6 [V.21]) показали возможность использования в ряде случаев в качестве защитной среды азота вместо аргона.

Вся аппаратура и трубопроводы должны быть герметичными. Не допускаются включение разгерметизированного, не заполненного защитной газовой смесью оборудования при наличии внутри него порошка или пыли и работа на пылящем оборудовании. Утечки защитной газовой смеси должны быть немедленно устранены.

Системы, работающие под давлением, должны быть снабжены манометрами и предохранительными устройствами (клапаны, разрывные мембраны), не допускающими повышения давления сверх установленного. Предохранительные устройства должны всегда находиться в исправном состоянии.

Автоматическая система звуковой и световой сигнализации содержания кислорода должна находиться в исправности и регулярно проверяться. Работа установки без блокировки приводов, отключение которых во время аварийных ситуаций обязательно, запрещается.

2. На всех стадиях производства и использования порошков **должна быть исключена возможность возникновения инициаторов воспламенения порошков.**

Это условие выполняется комплексом мероприятий.

**Защита от непосредственного воспламенения.** Защита от прямых ударов молнии в здания и сооружения должна выполняться отдельно стоящими стержневыми или тросовыми молниеотводами в соответствии с требованиями “Инструкции по устройству молниезащиты зданий и сооружений” РД 34.21.122–87 [V.22].

Электросиловое оборудование и электроаппаратура должны быть выполнены взрывобезопасными, электроосветительное оборудование – в пылевлагонепроницаемом взрывозащищенном варианте. В качестве переносных источников света надлежит применять взрывобезопасные источники света напряжением не более 12 В.

Электродвигатели предпочтительно размещают за стенами взрывоопасных помещений. Корпуса вентиляторов, которые нередко являются источниками искрообразования, должны быть выполнены из неискрящих металлов (сплавов на основе алюминия). Исправности работы вентиляторов следует уделять особое внимание и осуществлять их систематический контроль.

Запрещается пользоваться стальным инструментом, который может вызвать искрообразование при ударе. Необходимо использовать инструмент из дерева и цветных металлов (сплавов на основе алюминия и/или меди).

Все производственные помещения должны быть снабжены необходимыми средствами пожаротушения (ящики с сухим песком, сухие молотые флюсы, глинозем или магнезит, порошок огнетушащий ПХК, асбестовые одеяла, огнетушители ОП-5).

Необходимо избегать попадания в порошок и технологическое оборудование **химически активных по отношению к порошкам веществ: влаги** (за исключением титановых порошков, которые инертны к воде и специально хранятся и транспортируются в ней), растворов **кислот и щелочей, оксида железа (ржавчины)** по причине возможного самовозгорания. Процесс самовозгорания порошков (за исключением титановых) в присутствии воды заметно интенсифицируется.

Курение на территории производства допускается только в специально оборудованном в противопожарном отношении помещении.

Твердые отходы производства необходимо сжигать на согласованной с органами пожарной охраны специальной площадке; их вывоз в отвал не допускается по причине возможного самовозгорания.

**Защита от воспламенения, вызываемого разрядами статического электричества.** Металлические порошки из-за наличия оксидной пленки на поверхности их частиц способны приобретать и сохранять заряды статического электричества, поэтому для исключения опасности должны быть выполнены соответствующие мероприятия защиты от статического электричества в соответствии с “Правилами устройства электроустановок” и ГОСТ 12.1.018.

Источником разрядов статического электричества могут стать незаземленные участки электропроводящего технологического оборудования и коммуникаций, тара, зарядившиеся посредством контакта с движущимся продуктом или другим способом, а также обслуживающий персонал, вступающий в непосредственный контакт с оборудованием и продуктом.

Поэтому вне зависимости от наличия внутри оборудования защитной газовой среды должно быть обеспечено стекание зарядов за счет заземления оборудования и других участков накопления статического электричества. Заземлению также подлежат электропроводящие конструкции и трубопроводы, приборы, тара при заполнении ее порошком, весы, средства транспортировки продукции.

Переходные рукава, соединяющие стационарное оборудование с передвижной тарой, должны быть выполнены из электропроводящих материалов (антистатической ткани) или прошиты металлическими нитями, которые также должны быть надежно заземлены.

Покрытие рабочих столов и стеллажей, где производится работа с порошками, должно выполняться электропроводящими материалами, с обязательным их подключением к контуру заземления.

Помимо стального, запрещается пользоваться инструментом, который накапливает статический заряд – из эбонита, оргстекла и т. п.

Для недопущения накопления статического заряда на обслуживающем персонале он должен быть обеспечен искробезопасной спецодеждой и спецобувью. Запрещается ношение одежды (особенно нижнего белья) из синтетических и других легко электризующихся материалов, ношение касок, изготовленных из диэлектрических материалов, защитных масок из оргстекла. Разрешается использовать металлические (из сплавов на основе алюминия или титана) или специальные каски, применяемые во взрывоопасных производствах (горнорудное, угольные шахты). Обувь должна быть на полиуретановой подошве на низком каблучке без металлических подков и выступающих гвоздей.

**3. На всех стадиях производства и использования порошков должно быть исключено накапливание пожаровзрывоопасной пыли.**

**Допускать превышение содержания алюминиевой пыли выше ПДК в атмосфере рабочего помещения запрещается [V.23].** Для технологического оборудования это условие выполняется, прежде всего, применением герметичной аппаратуры. Для систем, работающих под давлением, герметизация обеспечивает исключение пыления;

для систем, работающих под разрежением, герметизация уменьшает подсосы воздуха.

Удаление продукта из технологических систем в промежуточную тару или в емкость с готовой продукцией должно производиться непрерывно. Это обеспечивается продувкой защитным газом и созданием соответствующих уклонов в аппаратуре и трубопроводах, а в случае наличия горизонтальных участков трубопроводов (пневмотрассы) – повышенными скоростями транспортирования. На крутых поворотах трубопроводов и других участках аппаратуры, где возможно оседание порошка, устраиваются люки для систематического осмотра и уборки осевшего порошка. Конструкции пылеосадительных агрегатов, циклонов, сепараторов, фильтров, бункеров и других элементов аппаратурно-технологической схемы должны обеспечивать свободное непрерывное “стекание” продукта, а при зависании последнего – возможность легкого простукивания аппаратуры с внешней стороны. Аспирация пыли от оборудования в случае необходимости должна производиться с максимальным вниманием и осторожностью, так как сами аспирационные системы являются накопителями наиболее опасной тонкодисперсной пыли. Аспирационные системы должны быть короткими, легко доступными для осмотра и уборки из них пыли, автономными по отношению к каждой технологической системе.

Следует избегать большого накапливания готовой продукции в производственных помещениях, продукция должна отправляться на склады.

Особое внимание необходимо уделять систематической уборке пыли в производственных помещениях со стен, потолков, строительных конструкций, поверхностей оборудования. Несмотря на герметизацию оборудования, пыль выделяется при открывании люков, чистке оборудования, разгрузке и пересыпке порошков. Эта пыль оседает на оборудовании, стенах и строительных конструкциях и особенно опасна, так как она малозаметна, однако даже при небольшом воспламенении (хлопке) порошка осевшая пыль может перейти во взвешенное состояние, после чего может последовать мощный взрыв с катастрофическими последствиями.

Источники пыления должны немедленно устраняться, распыленный продукт убирают влажными опилками. Пыль с оборудования, подоконников, отопительных и прочих приборов необходимо регулярно удалять влажной ветошью или влажными опилками. Работать на запыленном оборудовании запрещается.

Систематическая уборка пыли легких металлов и их сплавов в производственных помещениях — важное мероприятие в общей программе повышения безопасности производства. Для облегчения уборки потолки, стены, полы помещения выполняют гладкими. Стены и потолки покрывают масляной краской светлых тонов.

Уборка пыли в производственных помещениях включает две стадии: ежесменную уборку при работающем технологическом оборудовании и профилактическую уборку пыли во всем помещении при полностью остановленном и обесточенном оборудовании не реже двух раз в месяц.

Систематическая профилактическая уборка пыли с применением обдува пыли сжатым воздухом, если она проводится при остановленном оборудовании с исключением возможности возникновения источников воспламенения по соответствующей инструкции — безопасное мероприятие.

Для уборки пыли и порошка должен применяться только инструмент из неискрящего материала. Печи с расплавленным металлом должны быть надежно укрыты и отделены от пылесадительных систем.

При производстве алюминиевых паст потенциальным источником пожара или взрыва, кроме исходных алюминиевых порошков и пудр, могут быть органические жидкости — уайт-спирит, ксилол и другие соединения.

При производстве титановых порошков потенциальным источником пожара или взрыва, кроме самих порошков, могут быть органические жидкости — спирт, вакуумное масло, ацетон, а также водород, используемый в производстве гидридных порошков. Основная причина взрывов в вакуумных печах — попадание в разогретое рабочее пространство печи масла, воды и воздуха. Для устранения возможности попадания масла из форвакуумных насосов (при их остановке) на вакуум-проводе необходимо устанавливать аварийный вентиль, автоматически перекрывающий трубопровод в случае остановки насоса. Газообразные продукты испарения и крекинга масла в смеси с воздухом взрывоопасны. К взрыву может привести и попадание в рабочее пространство воды. В результате взаимодействия воды с нагретым титаном выделяется свободный водород.

При производстве некоторых видов спеченных изделий из порошков титана возможно осаждение на крышке печи и экранах высокодисперсных пирофорных возгонов. При чистке печи и вакуумной системы необходимо соблюдать правила техники безопасности, учитывая возможность самовоспламенения этих возгонов.

В титановой порошковой промышленности обслуживающему персоналу приходится работать, помимо порошкового титана, с расплавами солей, ядовитыми жидкостями, пожароопасными материалами. Мероприятия по безопасности работ в подобных условиях изложены в ПБ 11-588-03.

При обращении с порошками титана не следует допускать возможности подъема температуры всей массы или какой-либо части порошка, находящегося в контакте с воздухом, выше 300–400 °С.

Для уменьшения опасности взрыва пылевого облака следует хранить порошки титана во влажном состоянии. Необходимая влажность электролитических порошков титана крупностью менее 180 мкм установлена в пределах 15–20 %.

**В случае возникновения пожара** в ячейках, возгорания оборудования или продукта необходимо произвести **экстренную** остановку всего оборудования, немедленно вызвать пожарную команду и приступить к тушению пожара имеющимися средствами.

Применять для тушения металлических порошков воду, другие составы на водной основе и обычные пенные и углекислотные огнетушительные средства категорически запрещается ввиду того, что дисперсные легкие металлы при горении разлагают воду с выделением свободного водорода, что ведет к образованию “гремучей смеси”.

Общие требования при тушении — не взрыхлять горящий порошок.

В качестве средств пожаротушения горячей порошковой продукции на основе алюминия, магния, кремния должны применяться асбестовое одеяло, сухие глинозем, магнезит, обезвоженный карналлит, хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов, сухой песок, огнетушители типа ОПС. При горении в закрытых объемах в условиях полной изоляции от воздуха можно применять аргон и азот.

В качестве средств пожаротушения горячей порошковой продукции на основе титана, кроме указанных выше средств, могут быть применены сухие: тальк, твердый пек, порошкообразный доломит или специальные средства, например, триметоксиборохлор или триметоксибороксин ( $B_3O_3(OCH_3)_3$ ), которые, разлагаясь под воздействием титана, образуют трудновосстанавливающийся оксид бора, обволакивающий титан, предохраняя его от дальнейшего горения [V.17, V.24]. Указанные материалы применяют в основном для тушения небольших очагов. Для ликвидации крупных пожаров

следует разработать специальные методы и соответствующее оборудование. Необходима также разработка методов тушения титанового порошка в закрытых емкостях, где могут использоваться гелий и аргон при условии полного замещения воздушной среды [V.17].

Песок следует осторожно насыпать вокруг очага пожара, чтобы предотвратить его распространение. **Тушить песком можно лишь локальные очаги горящего материала.** Для того чтобы рабочие могли подойти достаточно близко к очагу возгорания, они должны быть обеспечены теплоотражательными костюмами ТОК-200.

При саморазогреве или возгорании выгруженного продукта в таре необходимо изолировать ее от притока свежего воздуха, плотно закрыв асбестовым одеялом, не допуская всплывания, и удалить ее из помещения. В случае, если удалить ее невозможно, необходимо удалить имеющуюся продукцию в таре на безопасное расстояние — не менее 5 метров от очага горения.

При возгорании порошка в технологическом оборудовании необходимо прекратить процесс на данной и соседних установках, плотно закрыть все люки и подать в систему азот (в титановом производстве — аргон). Из-под установки удалить тару с продукцией на безопасное расстояние — не менее 20 м.

**В случае взрыва** необходимо прекратить процесс на всех установках, удалить продукцию из опасной зоны и приступить к ликвидации пожара и последствий взрыва, обязательно вызвать пожарную команду и в случае необходимости — медицинскую службу и службу спасения МЧС (согласно плану ликвидации аварий).

#### **9.4. Основные требования техники безопасности при подготовке и проведении ремонта оборудования и коммуникаций**

Порядок подготовки технологического оборудования и коммуникаций к осмотру, ремонту и их проведение определяются специальной инструкцией, утвержденной техническим руководителем, в которой должны быть указаны последовательность проведения работ и меры, обеспечивающие безопасность работающих.

Подготовительные и ремонтные работы в помещениях производства металлических порошков, а также работы, связанные со вскрытием систем и аппаратов, содержащих пылевые фракции порошков, должны производиться только по наряду-допуску, оформленному в соответствии с “Положением о применении нарядов-допусков при производстве работ повышенной опасности”.



Вскрытие, чистка, осмотр, ремонт и испытание аппаратов должны производиться по наряду-допуску под надзором инженерно-технического персонала.

При выполнении работ по вскрытию, чистке от порошка и ремонту оборудования должны соблюдаться следующие правила безопасности:

а) оборудование должно быть подготовлено к соответствующим работам,

б) не допускается всплывание порошка,

в) не допускается искрообразование; необходимо пользоваться только инструментом из дерева и цветных металлов (сплавов на основе алюминия и/или меди).

Оборудование и коммуникации, выведенные в ремонт, должны быть освобождены от рабочей среды, отключены от работающего оборудования заглушками с хвостовиками. Установка заглушек должна быть отражена в специальном “Журнале установки и снятия заглушек”.

Подлежащее ремонту отключенное оборудование и коммуникации должны быть очищены от загрязнений и продуты воздухом, рукавные фильтры перед вскрытием тщательно очищены встряхиванием, разгружены и опылены глиноземом.

Разборка оборудования, подлежащего ремонту, может производиться только после его отключения заглушками с ясно видимыми хвостовиками от всех трубопроводов, соединяющих его с источниками давления или другим оборудованием, и после удаления отдельных участков трубопроводов. При капитальном ремонте оборудования заглушки ставятся с ясно видимыми разрывами.

При остановке оборудования на ремонт электродвигатели должны быть обесточены путем снятия предохранителей и установки изолирующих прокладок в контактах пусковой аппаратуры.

На месте производства работ должен находиться пожарный инвентарь.

Во время работ внутри оборудования должны соблюдаться меры предосторожности, обеспечивающие безопасное проведение работ: своевременное проветривание оборудования, использование страхующих поясов, шлангового противогаса, работа с наблюдающим, контроль содержания в воздухе кислорода и алюминиевой пыли.

Все меры предосторожности должны быть подробно отражены в инструкции по подготовке оборудования к проведению ремонтных работ.

В случае, если останавливаемое на ремонт оборудование технологически связано с другими участками цеха, о его остановке на ремонт должны быть своевременно извещены взаимосвязанные участки.

Ремонт и исправление оборудования, коммуникаций, арматуры на ходу, включая подтягивание болтов на движущихся частях, запрещаются.

Ремонтные работы с применением открытого огня должны производиться в соответствии с “Типовой инструкцией по организации безопасного проведения огневых работ на взрывоопасных и взрывопожароопасных объектах. РД 09-364–00” и с “Инструкцией по организации безопасного проведения огневых работ во взрывоопасных и взрывопожароопасных объектах”.

Все огневые (сварочные) работы проводятся только по наряду-допуску, утвержденному техническим руководителем предприятия при согласовании с пожарной охраной и отделом охраны труда.

### **9.5. Основные правила хранения и транспортирования готовой продукции**

Упаковка готовой продукции должна выполняться в соответствии с ГОСТ 26319, складирование и хранение — в соответствии с “Правилами безопасности при производстве порошков из алюминия, магния и сплавов на их основе”, перевозка осуществляется, согласно действующим “Правилам перевозок опасных грузов по железным дорогам” и “Правилам перевозки опасных грузов автомобильным транспортом”.

Порошковая продукция должна храниться в металлических, плотно закрывающихся банках в закрытых сухих помещениях. При хранении расстояние от банок с порошком до отопительных приборов должно быть не менее одного метра. Совместное хранение с продукцией химически активных веществ запрещается.

Этикетка каждой единицы товарной упаковки (за исключением титановых порошков) должна иметь несмываемую надпись “Боится сырости” и “Огнеопасно”.

При транспортировании для предохранения от механических повреждений банки с порошком должны устанавливаться плотно, чтобы исключалась возможность их перемещения. При установке банок в два яруса между ними должны быть проложены деревянные настилы или рейки.

При погрузочно-разгрузочных операциях по ГОСТ 12.3.009 не допускаются переброска банок с порошком и перекатывание их боковой поверхностью.

Порошок алюминиевый может транспортироваться всеми видами крытого транспорта с соблюдением правил безопасности, действующих на данном виде транспорта.

### **9.6. Ответственность за нарушение правил безопасности**

На основании “Правил безопасности...” для каждого рабочего места технологической линии получения пудр должны быть разработаны инструкции по промышленной безопасности, пожарной безопасности, технологические инструкции, инструкции по ремонту и очистке оборудования, план ликвидации аварий, должностные инструкции для ИТР.

Мероприятия по обеспечению безопасности при эксплуатации оборудования, указанные в инструкциях или руководствах по эксплуатации, а также в общей инструкции по технике безопасности, пожаробезопасности и промышленной санитарии на производстве, должны неукоснительно соблюдаться.

Инженерно-технические работники, занятые на производстве алюминиевых порошков и пудр, несут личную ответственность за допущенные нарушения Правил охраны труда, независимо от того, привели или не привели эти нарушения к аварии или несчастному случаю. Они отвечают также за нарушения, допущенные их подчиненными.

Рабочие при невыполнении ими требований безопасности в зависимости от характера нарушения несут ответственность в дисциплинарном или судебном порядке.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ЧАСТИ V**

V.1. Общие правила безопасности для металлургических и коксохимических предприятий и производств: ПБ 11-493–02. – СПб. : ДЕАН, 2002.

V.2. Федеральный закон О лицензировании отдельных видов деятельности № 128-ФЗ от 08.08.2001 г.

V.3. Федеральный закон “О промышленной безопасности опасных производственных объектов” № 116-ФЗ от 21.07.97.

V.4. Общие правила промышленной безопасности для организаций, осуществляющих деятельность в области промышленной безопасности опасных производственных объектов: ПБ 03-517–02. – М. : ПИО ОБТ, 2003.

- V.5. Правила безопасности при производстве порошков и пудр из алюминия, магния и сплавов на их основе: ПБ 11-555–03 // Российская газета. – 2003. – 19 июня.
- V.6. Правила безопасности при производстве губчатого титана и титановых порошков: ПБ 11-588–03. – М.: НЦ ЭТАС, 2010.
- V.7. Правила безопасности при производстве глинозема, алюминия, магния, кристаллического кремния и электротермического силумина: ПБ 11-149–97. – М.: ПИО ОБТ, 1997.
- V.8. ГОСТ 12.1.004–91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
- V.9. ГОСТ 12.1.010–76. Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования.
- V.10. Правила проведения экспертизы промышленной безопасности: ПБ 03-246–98. – М.: ГУ ГЦМПП, 2000.
- V.11. Положение о порядке подготовки и аттестации работников организаций, осуществляющих деятельность в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, подконтрольных Госгортехнадзору России: РД 03-444–02. – М.: ПИО ОБТ, 2003.
- V.12. СНиП II-89–80. Генеральные планы промышленных предприятий. – М.: ГЦПП, 1994.
- V.13. СНиП 2.01.02–85. Противопожарные нормы. – М.: АПП ЦИТП, 1991.
- V.14. СНиП 21-01–97. Пожарная безопасность зданий и сооружений. – М.: ГУП ЦПП, 2002.
- V.15. СНиП 31-03–2001. Производственные здания. – М.: ГУП ЦПП, 2001.
- V.16. Характеристики воспламеняемости и взрываемости металлических порошков // Информационное письмо №14; ИПМ АН УССР. – Киев, 1976.
- V.17. Порошковая металлургия титана / В. С. Устинов [и др.]. – М.: Металлургия, 1981.
- V.18. **Злобинский Б. М.** Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов / Б. М. Злобинский, В. Г. Иоффе, В. Б. Злобинский. – М.: Металлургия, 1972. – 264 с.
- V.19. **Воробьев Б. Я.** Производство изделий из титановых порошков / Б. Я. Воробьев, Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко. – Киев: Техника, 1976.
- V.20. **Недин В. В.** Воспламенение аэрозвесей титановых порошков / В. В. Недин, А. Г. Алексеев, Е. С. Костина // Сб.: Предупреждение внезапных взрывов газодисперсных систем. – Киев: Наукова думка, 1971.
- V.21. Взрывоопасность тонкодисперсных порошков титана / А. Г. Алексеев [и др.] // Безопасность труда в промышленности. – 1974. – № 2.
- V.22. Инструкции по устройству молниезащиты зданий и сооружений: РД 34.21.122–87. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
- V.23. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- V.24. VFDB-Zeitschrift. 1960. Bd. 9, N 1. S. 12.

*Гопиенко Виктор Герасимович  
Петрович Сергей Юрьевич  
Черепанов Владимир Петрович  
Ярмолович Александр Константинович  
Баймаков Александр Юрьевич  
Грищенко Ирина Борисовна  
Баранов Владимир Александрович*

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ  
АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ, ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

**ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

*Редактор А. В. Явственная  
Технический редактор А. И. Колодяжная  
Корректор А. И. Rogozin  
Компьютерная верстка Н. В. Стасеевой*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

---

Подписано в печать 28.05.2012. Формат 60×90/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 22,25. Тираж 200. Заказ 227.

---

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.  
Издательство Политехнического университета,  
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России.  
Адрес университета и издательства:  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.