

Глава 13

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

П.А. ВИТЯЗЬ, В.М. КАПЦЕВИЧ,
Р.А. КУСИН, Л.П. ПИЛИНЕВИЧ, А.А. РАК,
О.А. СМОРЫГО, В.К. ШЕЛЕГ

1. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ

Пористые порошковые материалы (ППМ) занимают особое место в природе, в том числе и среди номенклатуры изделий, получаемых методами порошковой металлургии. Главной особенностью данных материалов, является наличие взаимосвязанной системы пор, которая обеспечивает проницаемость для жидкостей и газов.

В зависимости от свойств исходных порошков и параметров технологии изготовления ППМ обладают широким диапазоном эксплуатационных характеристик, что обеспечивает их широкое внедрение в различных отраслях промышленности.

Развитие и становление работ в области создания пористых порошковых материалов в Беларуси были начаты в начале 70-х годов XX века. Под руководством П.А. Витязя была сформирована группа исследователей и создана материально-техническая база для проведения научных исследований и получения пористых порошковых материалов различного назначения. Первые работы по получению пористых порошковых материалов, основанные на применении метода гидродинамического прессования, были выполнены совместно с родоначальником и основателем порошковой металлургии в Беларуси О.В. Романом. В результате проведенных работ были получены пористые изделия сложной формы с высокими эксплуатационными характеристиками. В 1973 г. был выполнен первый хозяйственный договор на разработку и поставку 20 фильтров из порошка бронзы для очистки масла в системе гидропривода шлифовального станка по заказу Конструкторского бюро точного электронного машиностроения (КБТЭМ, г. Минск). [1]. За короткий срок группой исследователей (П.А. Витязь, В.К. Шелег, М.А. Литвинец, В.М. Капцевич, С.В. Попко, Т.А. Смирнова, С.М. Азаров, В.Е. Романюк и др.) были проведены теоретические и экспериментальные исследования, которые позволили разработать новые технологические процессы получения пористых материалов и изделий различного назначения. В 1977 г. была создана лаборатория пористых материалов НИИ ПМ, руководителем которой был назначен В.К. Шелег. С первых дней существования лаборатории, усилия ее сотрудников были направлены на работы по развитию порошковой металлургии и в частности разработке и созданию высокоэффективных пористых порошковых материалов и изделий из них в Республике Беларусь.

В 1978 г. В.К. Шелег защитил первую в институте диссертацию по направлению пористых порошковых материалов, в этом же году сотрудникам лаборатории пористых материалов Т.А. Смирновой и В.К. Шелегу (в коллективе авторов) была присуждена премия ЛКСМ Беларуси. В 1980 г. за разработку и внедрение в народное хозяйство новых пористых материалов и изделий на основе металлических порошков О.В. Роману, П.А. Витязю, В.Г. Горобцову, Ю.В. Бойко, В.А. Генкину, В.И. Шелегову, В.К. Шелегу, В.М. Капцевичу, В.И. Когатько была присуждена Государственная премия БССР. В 1987 г. за разработку и внедрение в народное хозяйство проницаемых материалов с высокими эксплуатационными свойствами О.В. Роману, П.А. Витязю, В.М. Капцевичу, В.К. Шелегу, Р.А. Кусину и А.Л. Раку была присуждена премия Совета Министров СССР.

Много сил, времени и труда отдали специалисты лаборатории освоению производства пористых порошковых материалов и изделий на их основе на МолЗПМ, обучению специалистов завода, лично участвовали в выпуске первых промышленных партий фильтрующих элементов, глушителей шума, тепловых труб и др., наладке и запуске оборудования.

В 1981 г. лаборатория пористых материалов выросла до отдела, а в 1993 г. - до отделения и включает сегодня 5 профильных лабораторий. С момента основания в 1977 г. до 1995 г. руководителем лаборатории, отдела и отделением был д.т.н., профессор, В.К. Шелег, а его заместителем по науке и главным генератором научных идей в области создания высокоэффективных ППМ д.т.н., профессор, В.М. Капцевич. С 1995г. по 2001 отделением руководил к.т.н. А.Л. Рак, а с 2001 г. по настоящее время руководителем отделения является д.т.н. Л.П. Пилиневич.

Результатом многолетних теоретических и экспериментальных работ, выполненных коллективом сотрудников отделения пористых материалов, стало создание научной школы под руководством Витязя П.А., Шелега В.К., Капцевича В.М., которой принадлежат целый ряд научных и практических разработок, в том числе:

- глобулярная модель пористого тела, позволяющая установить взаимосвязь между параметрами модели (расстояние между центрами частиц, углы их укладки, размеры контактной шейки) и основными характеристиками (пористость, размеры пор, удельная поверхность, коэффициент проницаемости, механическая прочность, электропроводность, тонкость фильтрова-

ния, грязеемкость, ресурс) ППМ и теоретически обосновать возможность получения пористых порошковых материалов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств путем создания оптимальной поровой структуры [2];

- теоретические и технологические основы управления характеристиками пористой структуры позволяющие создавать эффективные капиллярно - пористые порошковые материалы и изделия на их основе [3];

- теоретические и практические основы создания высокоэффективных ППМ методами пластической деформации пористой заготовки, осаждения мелкодисперсных частиц в поровые каналы пористой заготовки из газопылевого потока, окисления поверхности порового пространства, электроимпульсного спекания, вибрационного формования, формования с помощью электромагнитного и центробежного полей, формования в псевдооживленном слое, катодного осаждения, спекания в окислительно-восстановительной среде и др. [2];

- теория процесса фильтрации с постепенной забивкой пор частицами загрязнителя, учитывающая распределение частиц загрязнителя по размерам и неравномерность их осаждения в объеме ППМ, которая позволила установить взаимосвязь эксплуатационных характеристик (ресурс работы фильтра, его производительность, тонкость очистки, грязеемкость), структурных параметров (распределение пористости и размеров пор по толщине ППМ), характеристик загрязнителя (гранулометрический состав, концентрация), а также основных режимов процесса фильтрации (вязкость и скорость фильтруемого потока, перепад давления на фильтре) [4];

- теория электроимпульсного спекания металлических порошков, устанавливающая взаимосвязь между характеристиками процесса контактообразования и значениями разрядных тока, напряжения и активного сопротивления порошкового образца [5];

- методики и программное обеспечение расчета оптимальных поровых структур ППМ для очистки конкретных фильтруемых сред с учетом условий процесса фильтрации;

- методы контроля и исследования свойств пористых порошковых материалов и свойств исходных порошков, таких, как коэффициенты внешнего и межчастичного трения, краевой угол смачивания, распределение пористости по сечению, локальная проницаемость, абсолютная тонкость очистки, грязеемкость, ресурс работы, капиллярное давление, капиллярная проницаемость и влагоотдача и др. [4];

- теоретическое описание процессов тепло- и массопереноса и капиллярных явлений в ППМ и многое другое.

Сегодня отделение пористых материалов состоит из 5 научно-исследовательских хозяйственных лабораторий. Необходимо отметить, что, несмотря на «перестройку» и уход ведущих руководителей с 2000 г. по настоящее время сотрудниками отделения было защищено 5 кандидатских и 4 докторских диссертации. Это свидетельствует о том, что научный потенциал отделения не был утрачен.

2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ПОРИСТЫМ ПОРОШКОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Свойства пористых проницаемых материалов и методы их определения

Создание и разработка пористых проницаемых материалов (ППМ) невозможны без изучения их свойств, выявления взаимосвязи и взаимного влияния последних. Такую взаимосвязь свойств призвана установить их классификация.

В основу разработанной классификации легли три основных положения: весь комплекс свойств ППМ разделен на две большие группы, объединяющие структурные и каркасные свойства; в каждой из групп выделены первичные (собственно структурные и каркасные) и вторичные свойства, которые целиком и полностью определяются и зависят от первичных свойств своей группы; объединяющим, связующим эти две большие группы противоположных свойств звеном является структурообразующий элемент (например, порошок или волокно) и его свойства.

Общий вид разработанной классификации свойств представлен на рис. 1.1. Как видим, структурообразующий элемент, его вид, химический состав, размеры, форма, удельная поверхность является той основой, на которой базируется весь комплекс специфических свойств ППМ: как структурных, так и каркасных.



Рис. 1. Классификация свойств ППМ

Структурные и каркасные свойства выступают первичными, определяющими по отношению к соответствующим двум группам других свойств. Эти группы названы: свойства, определяемые структурными, и свойства, определяемые каркасными свойствами (рис. 1). Например, коэффициент проницаемости, тонкость очистки, капиллярный потенциал определяются пористостью, размерами пор и т.п., а не размерами и качеством контакта, т.е. эти свойства определяются структурными свойствами.

Предложенная классификация поможет исследователям в прогнозировании и создании ППМ с заданными свойствами. Дело в том, что как правило, задаются вторичные свойства: проницаемость, тонкость очистки, капиллярный потенциал и т.п., хотя выход на структурообразующий элемент и его свойства возможен только через установление прямых устойчивых определяющих взаимосвязей свойств ППМ между собой и со свойствами структурообразующего элемента. Поэтому необходимо четко уяснить в каждом конкретном случае, от каких первичных свойств зависит изменение тех или иных вторичных.

Все свойства ППМ, согласно разработанной нами классификации, можно разбить на две группы: структурные и каркасные. Структурные свойства, в свою очередь, определяют свойства проницаемости, капиллярные и фильтрующие свойства, а каркасные – физико-механические и химические.

Структурные свойства – свойства, характеризующие перераспределение (пористую структуру). К ним относят пористость и ее распределение, размеры пор, коэффициент регулярности пористой структуры, свободная поверхность пористого тела.

Пористость – отношение объема пор к полному объему пористого тела. Для определения пористости разработан ряд методов: расчетный метод, основанный на определении плотности ППМ, методы пропитки, гидростатического взвешивания, металлографический метод и по проницаемости. Наибольшее распространение получил первый из них (ГОСТ 18898-73). Влияние величины пористости на точность каждого из методов было изучено на примере образцов, пористость которых изменялась в пределах 0,25 – 0,45 [6]. На рис. 2 показана зависимость относительного отклонения величины пористости, определенной ртутной порометрией 1, металлографическим методом 2, рассчитанной по проницаемости 3, от значений, полученных гидростатическим методом 4, который принят за базу сравнения.

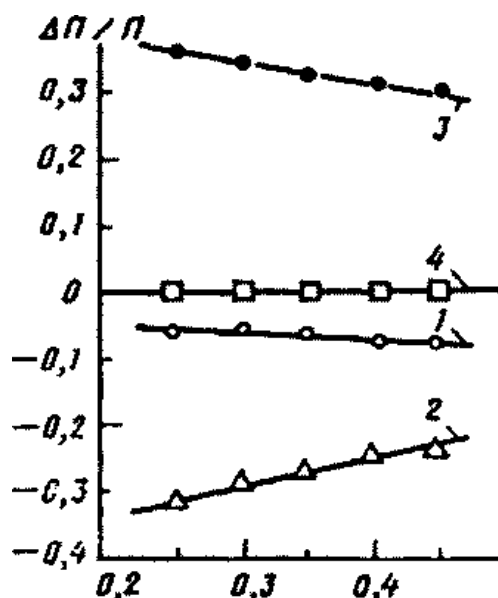


Рис. 2. Зависимость относительного отклонения значений пористости, определенной различными методами

Исследования позволили количественно установить отклонения значений пористости, определенных наиболее распространенными методами, от действительных, а также

влияние абсолютной величины пористости на подобные отклонения. Так, относительное отклонение значений пористости ртутной порометрии 1 возрастают с повышением пористости, что связано с увеличением числа и размеров крупных пор. Тем не менее, эти отклонения, по сравнению с полученными другими методами, минимальны. Метод проницаемости 3 и металлографический метод 2 дают наиболее удаленные от базовых значений отклонения, что связано с их большими погрешностями. Однако, сами отклонения с ростом пористости уменьшаются вследствие снижения доли закрытой и тупиковой пористости, уменьшения извилистости.

Из литературы известна зависимость электропроводности от пористости материалов [7]. Известно, что глубина проникновения вихревых токов зависит от частоты переменного магнитного поля. Следовательно, изменяя его частоту, можно определить электропроводность слоев разной толщины, а на основании полученных значений рассчитать удельную электропроводность любого внутреннего слоя. Устройство и метод определения удельной электропроводности, основанный на применении вихревых токов, описаны в работе [7].

Размеры пор. Максимальные размеры пор являются одной из важнейших характеристик ППМ, так как определяют максимальный размер частиц загрязнителя, которые могут пройти через материал. Средние размеры пор обычно используют для сравнения различных ППМ и проведения гидродинамических расчетов. Распределение пор по размерам дает представление о числе или объеме пор каждого размера, диапазоне изменения размеров пор в ППМ и является более полной характеристикой по сравнению с максимальными и средними размерами пор. Наиболее распространенным методом определения максимального и среднего размеров пор является метод вытеснения жидкости из пор газом (ГОСТ 26849-86). При применении этого метода для реальных ППМ, поры которых имеют сужения и расширения, фиксируются наиболее узкие участки этих пор.

Для определения распределения пор по размерам наиболее широкое распространение получили три метода: ртутная порометрия, вытеснение жидкости из пор газом и металлографический. Каждый из названных имеет свои достоинства и недостатки. Нами проведено сравнение этих методов [8]. Результаты исследований представлены на рис. 3.

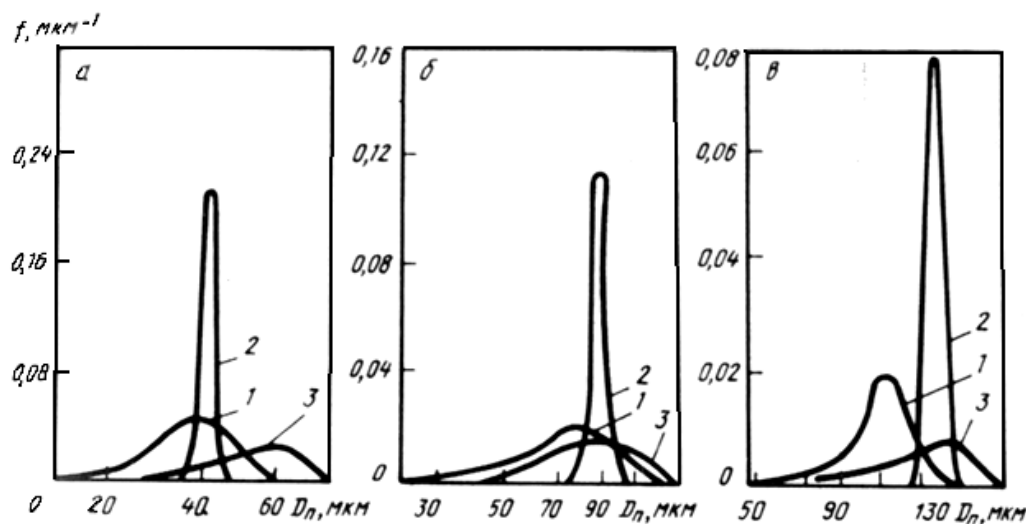


Рис. 3. Распределение пор по размерам для ППМ, спеченных из порошков с размером частиц $(-0,16) - (+0,1)$ (а); $(-0,3 \text{ } 1 \text{ } 5) - (+0,02)$ (б) и $(-0,63) - (+0,4)$ мм (в):

1 – метод ртутной порометрии; 2 – вытеснение смачивающей жидкости; 3 – металлографический метод

Как видно, функции распределения пор по размерам, полученные разными методами, существенно различаются, что обусловлено специфическими особенностями каждого метода. Метод ртутной порометрии дает функцию распределения, наиболее смещенную в область мелких пор. Нижний предел измерений определяется максимальным достигаемым в используемом порозиметре давлением ртути 414 МПа и составляет 3×10^{-3} мкм, поэтому данный метод имеет самую высокую чувствительность в области мелких пор. В то же время, верхний предел измерений

составляет всего 150 мкм, поскольку в поры с большим диаметром ртуть заходит уже при начальном давлении в момент заполнения ячейки с образцом.

Существенным фактором смещения функции распределения является чередование крупных и мелких пор на пути движения ртути. Если крупная пора расположена за более мелкой, то обе поры заполняются при давлении, соответствующем диаметру мелкой поры. Таким образом, объем обеих пор будет отнесен к меньшему диаметру. Для получения истинного перераспределения с учетом чередования крупных и мелких пор можно успешно использовать метод Ревербери [9].

Метод вытеснения жидкости дает функцию, описывающую узкий интервал пор в области среднего размера. Такой вид функции распределения объясняется малой разрешающей способностью метода в области мелких пор. Поскольку газопроницаемость пор увеличивается примерно пропорционально квадрату диаметра [10], приращение расхода газа вследствие раскрытия незначительного объема мелких пор мало по сравнению с расходом через основной объем крупных и средних пор, раскрытых ранее. К тому же, указанное приращение расхода газа происходит на фоне приращения расхода газа через крупные и средние поры вследствие увеличения перепада давления. Практический предел измерения ограничен диаметром пор 300 мкм.

Металлографический метод охватывает широкий диапазон измерения размеров пор, соответствующий разрешающей способности оптической системы. При использовании телевизионного микроскопа «Квантимет-720» основным недостатком является отсутствие четкого распределения пор, так как их границы не всегда попадают в плоскость шлифа в связи со случайным сечением при его изготовлении. Поэтому, две или более поры из-за отсутствия на шлифе видимой границы их раздела могут фиксироваться как одна крупная. Кроме того, метод дает распределение пор в одной плоскости образца, куда попадают и узкие, и широкие их сечения, в то время как по двум описанным выше методам фиксировались размеры пор по их самому узкому сечению. Следствием этих факторов является смещение функции распределения в область крупных пор.

Коэффициент регулярности пористой структуры – одна из важнейших количественных и качественных характеристик структуры пористых материалов, впервые введенный А.Г. Косторовым [11].

В области регулярной структуры материал характеризуется только одним равновесным максимальным размером пор, который является и минимально возможным. В области нерегулярной структуры каждый материал может иметь ряд таких характеристик, отличающихся по абсолютному значению. Коэффициент регулярности пористой структуры равен:

$$C = D_{\max}^{\text{равн}} / D_{\max} , \quad (1)$$

где $D_{\max}^{\text{равн}}$ – равновесный максимальный диаметр пор в ППМ при толщине образца больше критической; $D_{\max}$ – текущее значение максимального диаметра пор.

Максимальное значение коэффициента C равно единице и соответствует регулярной структуре материалов. В области нерегулярной структуры $C < 1$, и чем оно меньше, тем менее регулярной является пористая структура.

Значения критических толщин (минимальная толщина, соответствующая регулярной структуре) ППМ определены нами в зависимости от пористости и размеров частиц порошка [12].

Проницаемость – это свойство пористого материала пропускать через себя жидкость или газ под действием приложенного градиента давления. Для характеристики этой величины используют абсолютный коэффициент проницаемости K , имеющий размерность площади и определяемый из закона Дарси:

$$Q = \frac{k}{\mu} \frac{\Delta p}{h} S, \quad (2)$$

Л.П. ПИЛИНЕВИЧ, А.Л. РАК, О.Л. СМОРЫГО, В.К. ШЕЛЕГ

где Q – объем жидкости или газа, прошедшего через ППМ за единицу времени; μ – коэффициент динамической вязкости фильтруемой среды; Δp – перепад давления на ППМ; h – толщина ППМ; S – площадь фильтрации.

Однако закон Дарси справедлив лишь для ламинарного течения газа или жидкости.

Для газа с учетом его сжимаемости

$$\frac{p_{\text{вх}}^2 - p_{\text{вых}}^2}{2RTh} = \frac{\mu}{K_\mu} j + \frac{1}{K_\rho} j^2, \quad (3)$$

где R – газовая постоянная; $j = \rho Q/S$ – средняя температура газа в порах; $p_{\text{вх}}$ и $p_{\text{вых}}$ – соответственно давление на входе и выходе из ППМ где μ – динамическая вязкость жидкости; ρ – плотность жидкости; K_μ и K_ρ – соответственно вязкостный и инерционный коэффициенты проницаемости.

Проведенные нами исследования [13] течения воздуха через пористую бронзу показали более сложную зависимость: процесс течения характеризуется не двумя, а тремя значениями коэффициента проницаемости. Пример такой более сложной зависимости (рис. 4): $B = f(Q)$, где $B = (p_1^2 - p_6^2)/(2Q_0 p_0 h)$, ($p_1 = p_6 + \Delta p$; p_6 – барометрическое давление; Δp – перепад давления на образце; p_0 – приведенное давление; Q_0 – расход воздуха через образец, приведенный к нормальным условиям).

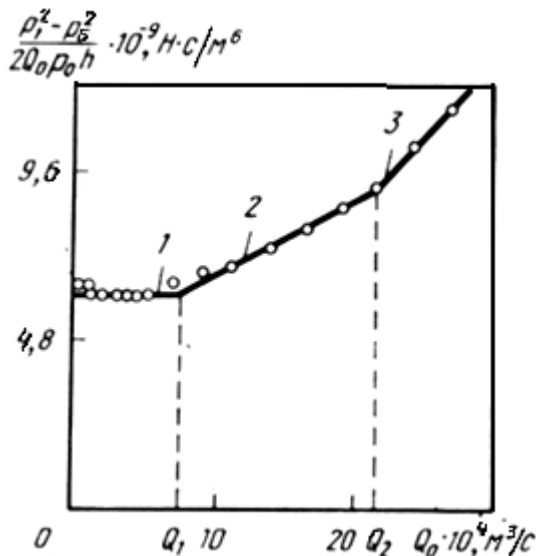


Рис. 4. Экспериментальные данные о течении газа через ППМ из порошка бронзы

Зависимость $B = f(Q)$ характеризуется тремя участками: линейным горизонтальным 1, который соответствует ламинарному режиму течения $0 < Q < Q_1$; линейным наклонным 2, который отвечает переходному режиму ($Q_1 < Q < Q_2$); линейным наклонным 3, соответствующим турбулентному режиму $Q > Q_2$. Использование модельных представлений [10] позволило теоретически описать эти зависимости.

Важной характеристикой ППМ является равномерность распределения проницаемости, которая зависит в первую очередь от равномерности распределения пористости по площади ППМ. Для оценки закономерности распределения проницаемости используют такой параметр, как локальная проницаемость. Простейшим способом определения локальной проницаемости является вырезка контрольных образцов из отдельных участков ППМ, последующая их продувка при одних и тех же перепадах давления, и расчет проницаемости этих образцов. Нами предложены новые методы измерения этой величины, основанные на использовании измерительной головки оригинальной конструкции [14] и термоанемометра, перемещающегося в момент измерений по нор-

мали к используемой поверхности ППМ [15]. Результаты исследований обрабатывают с использованием метода математической статистики. На основании полученных данных строят гistogramмы распределения локальной проницаемости по относительным частотам или плотностям распределения частот.

Для описания **капиллярных свойств** ППМ используют понятия величины капиллярного потенциала и краевого угла смачивания. Капиллярный потенциал – потенциальная энергия поля капиллярных сил, отнесенная к единице массы жидкости. Эта величина определяется следующим выражением:

$$\Psi = hg = \frac{2\sigma}{\rho_{\text{ж}}} \left(\frac{1}{r_{\text{м}}} \right), \quad (4)$$

где h – высота поднятия жидкости; g – ускорение свободного падения; σ – поверхностное натяжение жидкости; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $1/r_{\text{м}}$ – средняя кривизна менисков. Краевой угол – мера смачивания жидкостью твердых тел. Традиционные методы определения краевого угла – наклонной плиты, лежащей капли, малой капли на нити и т.п. – разработаны и применимы лишь для компактных материалов с однородной гладкой поверхностью. Для определения этих величин нами разработаны новые оригинальные методы и устройства. Для измерения капиллярного потенциала они изложены в [15, 16], а краевого угла смачивания – в [17, 18].

Процесс очистки жидкости от загрязнений при ее прохождении через ППМ характеризуется качественно тонкостью фильтрования. В общем случае тонкость фильтрования определяется такими показателями, как абсолютная и номинальная топкасть фильтрования, а также коэффициентами отфильтрования и полнотой фильтрования. Эти величины измеряются известными методами [19].

При определении свойств ППМ, определяемых такими каркасными свойствами как плотность, величина и качество контакта, используют в большинстве случаев методы, применяемые для исследования беспористых материалов.

Свойства ППМ из порошков, полученных различными методами, нами обобщены и приведены в [19 – 21].

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Выбор модели структуры пористых проницаемых материалов

Анализ рассмотренных моделей структуры ППМ показал, что моделью, наиболее полно описывающей особенности строения металлического каркаса материала с учетом размеров и количества межчастичных контактов и при этом позволяющей определять фильтрующие свойства, является элементарная ячейка, выделенная из некоторой регулярной упаковки частиц порошка. Очевидно, что такая модель наиболее пригодна для расчета физико-механических свойств, а также описания закономерностей пластического деформирования ППМ. В то же время для определения гидродинамических и важнейших эксплуатационных характеристик материала: тонкости фильтрования, грязеемкости, ресурса работы – целесообразно заменить поровое пространство данной элементарной ячейки сеткой капилляров переменного сечения, что позволит, избегая сложных математических вычислений, исследовать закономерности фильтрации и очистки от механических загрязнителей жидкости или газа в поровом пространстве ППМ.

Согласно известной модели [22] свойства каждого элемента объема ППМ задаются параметрами элементарной ячейки в виде параллелепипеда, выделенного из восьми частиц порошка, образующих регулярную укладку. Так как предметом исследований в настоящей работе являются спеченные порошковые материалы, данную модель необходимо дополнить введением межчастичных контактов, сформированных в процессе прессования или спекания. В этом случае элементарная ячейка, которая схематично представлена на рис. 5, моделирует структуру металлического каркаса ППМ и характеризуется следующими параметрами: размерами ребер a_i , угла-

ми укладки частиц в гранях θ_i , размерами межчастичных контактов x_i . Данные параметры соответствуют следующим характеристикам структуры ППМ: расстояниям между центрами частиц порошка, углам их укладки, размеру металлического контакта между частицами.

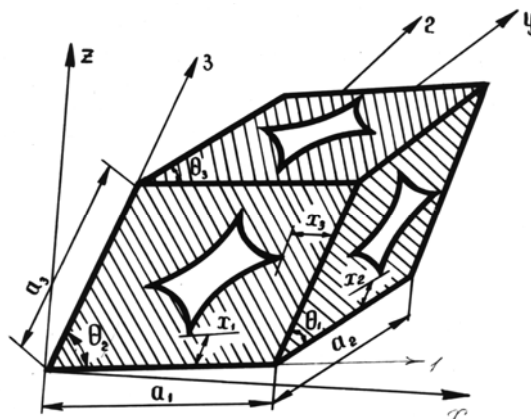


Рис. 5. Модель элементарной ячейки ППМ

Достоинством описанной модели является также возможность учета анизотропии структуры и свойств ППМ. Это достигается выбором различных значений длин ребер a_i и углов в гранях ячейки θ_i , при определенной ориентации всей ячейки относительно заданной внешней системы координат, которая может быть связана с осями симметрии пористого образца. Количественно ориентация ячейки задается обобщенными коэффициентами Ламэ:

$$h_{i\alpha} = (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_\alpha), \quad (5)$$

где $\vec{e}_i$ и $\vec{e}_\alpha$ – соответственно базисные векторы неортогональной системы координат, связанной с элементарной ячейкой (рис. 5) и внешней системой координат. Индекс i принимает значения 1, 2, 3, а индекс α – x, y, z . Исходя из данной модели структуры ППМ, выведены соотношения, связывающие ее параметры с основными свойствами: структурными, физико-механическими, гидродинамическими и фильтрующими.

3.2. Описание структурных свойств

К структурным свойствам ППМ согласно [23] относят пористость, удельную поверхность, размер пор, коэффициент регулярности.

Пористость Π определяется отношением объема пор в элементарной ячейке V_p к ее полному объему V_0 . Так как элементарная ячейка содержит объем металла, равный объему одной частицы порошка V_q , то выражение для определения пористости имеет следующий вид:

$$\Pi = 1 - \frac{V_q}{V_0}. \quad (6)$$

Объем частицы V_q в общем случае выражается через ее средний диаметр D :

$$V_q = \alpha_v \frac{\pi D^3}{6},$$

где α_v – объемный фактор формы, который для сферических частиц равен 1.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Используя геометрические вычисления, объем ячейки V_0 можно выразить через параметры модели следующим образом:

$$V_0 = a_1 a_2 a_3 \left(1 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_3 + 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 \right)^{1/2}.$$

Тогда для определения пористости подставим полученное выражение для объемов $V_{\text{ч}}$ и V_0 в уравнения (6):

$$\Pi = \frac{\alpha_v \pi D^3}{6 a_1 a_2 a_3 \left(1 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_3 + 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 \right)^{1/2}}. \quad (7)$$

Удельная поверхность S_v равна отношению площади поверхности частиц, входящих в элементарную ячейку S_{Π} к её объему. Величина S_{Π} равна площади поверхности частиц порошка без учёта площадей межчастичных контактов $S_{\text{кти}}$:

$$S_{\Pi} = S_{\text{ч}} - 2 \sum_{i=1}^3 S_{\text{кти}}.$$

Для круговых контактов $S_{\text{кти}} = \pi x_i^2$.

Выразим $S_{\text{ч}}$ через D :

$$S_{\text{ч}} = \alpha_s \pi D^2,$$

где α_s – поверхностный фактор формы, который для гладких сферических частиц равен 1, а $\alpha_s \approx \sqrt{\alpha_v}$. С учетом последних выражений уравнение для удельной поверхности можно записать в следующем виде:

$$S_v = \frac{\alpha_s \pi D^2 - 2 \sum_{i=1}^3 S_{\text{кти}}}{V_0}. \quad (8)$$

Подставляя значение объема элементарной ячейки V_0 в (8) и учитывая (7), получаем окончательное выражение для удельной поверхности ППМ:

$$S_v = \frac{6(1 - \Pi)}{\alpha_v D} \left[\alpha_s - \frac{2 \sum_{i=1}^3 S_{\text{кти}}}{\pi D^2} \right]. \quad (9)$$

Размеры пор, соответствующие элементарной ячейке, определяются максимальными диаметрами окружности, вписанными в сечения пор гранями элементарной ячейки (рис. 6):

$$d_{\text{пи}} = \frac{\left(a_j^2 + a_k^2 - 2 a_j a_k \cos \theta_i \right)^{1/2}}{\sin \theta_i} - \tilde{D}_i \quad (10)$$

где $\tilde{D}_i$ – эффективный диаметр частицы порошка в ее сечении плоскостью, параллельной i -ой грани элементарной ячейки к содержащей оси координат j и k , причем индексы удовлетворяют условию $i \neq j \neq k$.

Значения размеров пор, определенные из соотношения (10), могут быть сопоставлены с размерами пор, определенных методом ртутной порометрии [9], так как заполнение элементарной ячейки ртутью осуществляется именно через минимальное сечение поры. В то же время максимальные и средние размеры пор, определяемые путем вытеснения смачивающей жидкости, зависят не только от параметров отдельной ячейки, но и от особенностей структуры всего пористого образца, обусловленных отклонением структуры реального порошкового ППМ от регулярной укладки частиц порошка.

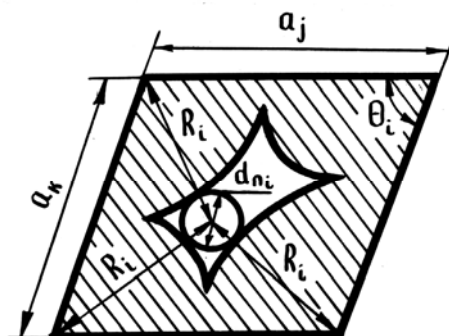


Рис. 6. Схема определения размера пор в элементарной ячейке

Характеристикой ППМ, позволяющей количественно оценить отклонения структуры материала от регулярной и установить взаимосвязь размеров пор элементарной ячейки с размерами пор ППМ, получаемыми вытеснением смачивающей жидкости, является **параметр регулярности**.

Причиной отклонения структуры ППМ от регулярной является возникновение дополнительных пустот в объеме материала, которое вызывается следующими факторами:

- влиянием стенок формы для спекания или пресс-формы;
- полидисперсностью частиц порошка;
- отличием формы частиц от сферической;
- арочными эффектами при формовании заготовок;
- использованием порообразователя.

В рамках описанной модели нерегулярность структуры можно учесть введением дополнительных полостей, прилегающих к элементарной ячейке по каждому из направлений, задаваемых ее гранями. Вследствие того, что указанные выше причины образования полостей для каждого элемента носят случайный характер, то и размер пустот, прилегающих к определенной элементарной ячейке, являются случайными числами, подчиняющимися нормальному закону распределения:

$$P(z_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta_i} \exp\left(-\frac{z_i^2}{2\delta_i^2}\right), \quad (11)$$

где z_i – размеры полостей в направлениях осей системы координат, связанной с элементарной ячейкой; δ_i – дисперсия распределения величин z_i , которая и определяет регулярность структуры пористого материала.

Параметры регулярности δ_i , показывают, насколько укладка частиц порошка в исследуемом ППМ отличается от регулярной, для которой выполняется условие: $\delta_i = 0$.

Будем считать, что причиной образования полостей является нарушение регулярности укладки частиц путем смещения одной из них относительно слоя порошка, в котором эта части-

ца должна находиться (рис. 7 а). Такое смещение можно смоделировать деформацией элементарной ячейки путем сдвига $1/4$ части одной из граней в направлении соответствующей оси неортогональной системы координат. Очевидно, что в этом случае вблизи ячейки образуется дополнительная полость, обозначенная штриховыми линиями на рис. 7 б.

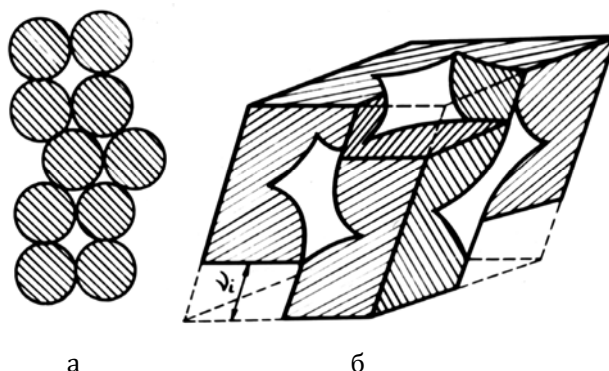


Рис. 7. Схема смещения частиц порошка (а) и соответствующей деформации элементарной ячейки (б)

При регулярной укладке частиц и соответствующей регулярной структуре размеры пор, определенные методом вытеснения смачивающей жидкости, удовлетворяют следующему соотношению:

$$(d_{\text{п ср}})_i = (d_{\text{п max}})_i = d_{\text{пи}}, \quad (12)$$

где $d_{\text{пи}}$ – размер поры элементарной ячейки, определяемой из (10).

Выполнение равенства (12) связано с тем, что при регулярной укладке не существует иного пути вытеснения жидкости, кроме проходящего через минимальное сечение поры элементарной ячейки. При взаимном смещении ячеек в направлении оси i появляется возможность вытеснения, минуя минимальное сечение поры. Это обусловлено изменением площади сечения порового канала по длине элементарной ячейки. Аналитически данная зависимость для сферических или близких к сферическим частицам порошка описывается следующим уравнением:

$$d_i(z) = d_{\text{пи}} + D \left[1 - \sqrt{1 - 4 \left(\frac{z}{D} \right)^2} \right], \quad (13)$$

где z – координата вдоль оси, проходящей через центр ячейки.

Как видно из рис. 8 а, при взаимном смещении ячеек на V_i , минимальный размер пор, через который осуществляется вытеснение жидкости из слоя частиц, определяется наименьшим из следующих двух размеров пор d'_i и d''_i :

$$d'_i = d_{\text{пи}} + D \left[1 - \sqrt{1 - 4 \left(\sqrt{\frac{V_i}{D}} \right)^2} \right], \quad d''_i = d_{\text{пи}} + D \left[1 - \sqrt{1 - 4 \left(\sqrt{\frac{a_i - V_i}{D}} \right)^2} \right] \quad (14)$$

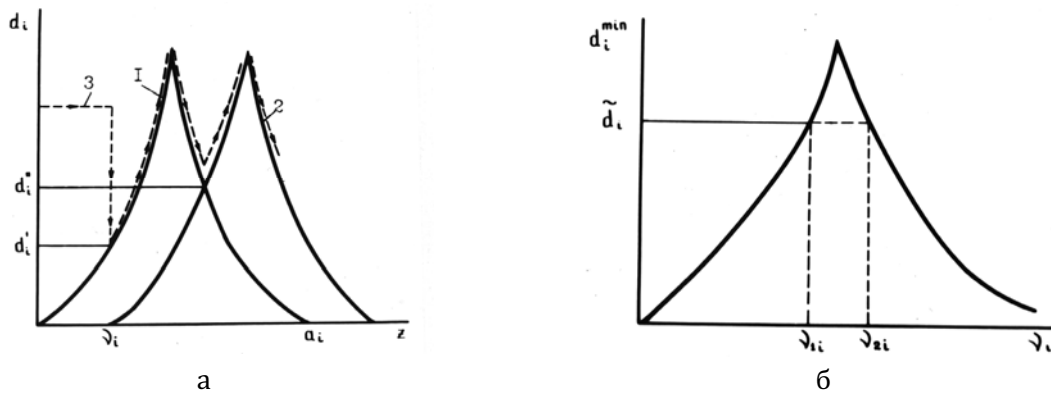


Рис. 8. Изменение размера порового канала по длине исходной ячейки – 1, деформированной части ячейки – 2 и путь вытеснения жидкости – 3 (а) и зависимость минимального сечения порового канала на пути вытеснения от величины смещения частицы (б)

На рис. 8 б представлена полученная из уравнения (14) зависимость минимального размера порового канала d_i от величины смещения ячеек v_i . Так как смещение ячеек связано с наличием окружающих их полостей, размеры которых распределены по нормальному закону (11), то будем считать, что и сами величины смещений v_i также являются случайными величинами, распределенными по нормальному закону:

$$P(v_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta_i} \exp\left(-\frac{v_i^2}{2\delta_i^2}\right).$$

В этом случае вероятность того, что при вытеснении жидкости из слоя порошка в окрестности определенной элементарной ячейки будет получен размер пор $d_n \geq \tilde{d}_i$ определяется из следующего соотношения:

$$P_1(\tilde{d}_i) = \frac{4}{\sqrt{2\pi} \delta_i} \int_{v_1(\tilde{d}_i)}^{v_2(\tilde{d}_i)} \exp\left(-\frac{y^2}{2\delta_i^2}\right) dy. \quad (15)$$

Значения пределов интегрирования рассчитываются из уравнений (14) и рис. 8 б.

Введение множителя «4» в (15) обусловлено тем, что смещение одной частицы порошка из слоя вызывает деформацию, аналогично приведенной на рис. 7, четырех элементарных ячеек.

Если исследуемый образец содержит N слоев порошка в направлении вытеснения жидкости, то вероятность того, что вытеснение будет осуществляться по пути, минимальный размер порового канала которого превосходит $\tilde{d}_i$, в соответствии с (15) равен:

$$P_N(\tilde{d}_i) = \left\{ 4 \left[\Phi\left(\frac{v_2(\tilde{d}_i)}{\delta_i}\right) - \Phi\left(\frac{v_1(\tilde{d}_i)}{\delta_i}\right) \right] \right\}^N, \quad (16)$$

где введены обозначения:

$$\Phi(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^y e^{-x^2/2} dx, \quad N = \frac{h}{D},$$

h – толщина пористого образца в направлении вытеснения жидкости.

Предположим, что в одном слое порошка содержится M комплексов из четырех элементарных ячеек, рассмотренных выше. Тогда получаем уравнение для расчета максимальных размеров пор ППМ. В зависимости от средних d_{pi} , числа слоев порошка в направлении вытеснения N , площади поверхности образца S и параметра регулярности δ_i :

$$\Phi\left(\frac{v_2(d_{\max i})}{\delta_i}\right) - \Phi\left(\frac{v_1(d_{\max i})}{\delta_i}\right) = 0,25 \left(\frac{4}{M}\right)^{1/N} \quad (17)$$

Средние размеры пор, полученные методом вытеснения, соответствуют раскрытию пор по всей площади образца и, следовательно, в этом случае путь вытеснения должен пройти и через минимальное сечение порового канала элементарной ячейки, т.е.

$$d_{(п ср)} = d_{pi}.$$

Из уравнения (17) может быть определен и используемый для описания структуры ППМ коэффициент регулярности пористой структуры [11, 24 – 26].

$$C = \frac{d_{(п max) i}(N \rightarrow \infty)}{d_{(п max) i}(N)}. \quad (18)$$

Сравнение теоретических и экспериментальных данных [12, 27], приведенное на рис. 9 и 10, показало удовлетворительное соответствие: среднеквадратичное относительное отклонение составило 12 %.

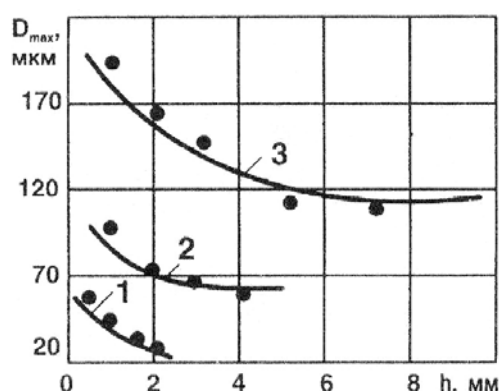


Рис. 9. Зависимость максимальных размеров пор от толщины образцов порошка бронзы различных фракций, мкм: 1 – (–100 +63); 2 – (–200 +160); 3 – (–400 +315)

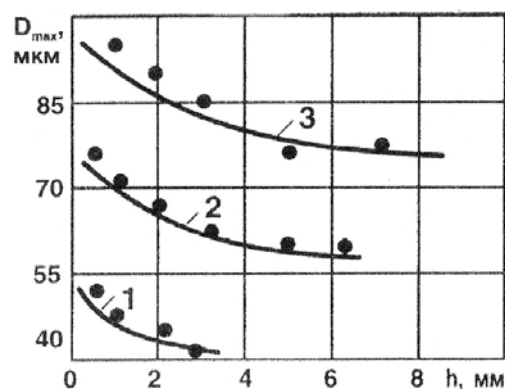


Рис. 10. Зависимость максимальных размеров пор от толщины образцов из порошка коррозионной стали фракции (–0,315 +0,2) мм различной пористости: 1 – $P = 0,3$; 2 – 0,4; 3 – 0,5

3.3. Физико-механические свойства

Основными физико-механическими свойствами, влияющими на процесс эксплуатации ППМ, являются показатели механической прочности: временное сопротивление растяжению, относительное удлинение после разрыва, предел текучести, а также электропроводность.

3.3.1. Определение механических свойств

Для изготовления пористых проницаемых материалов (ППМ) обычно используют порошки пластичных металлов и сплавов: меди, бронзы, никеля и др. Вследствие этого разрушение таких материалов носит пластический характер, причем происходит оно за счет разрыва межчастичных контактов. Для прогнозирования механических свойств ППМ в рамках выбранной модели необходимо исследовать закономерности пластического деформирования элементарной ячейки и установить условия разрушения межчастичных контактов, содержащихся в ней. Закономерности пластического деформирования материалов определяются видом функции пластичности.

При выводе условия пластичности ППМ на основе выбранной модели элементарной ячейки (рис. 5) воспользуемся положением, на котором основывается большинство контактно-дискретных теорий пластичности пористых материалов [28 – 39]: процесс пластического деформирования обусловлен переходом в пластическое состояние областей межчастичных контактов. Данное предположение получило и экспериментальное подтверждение в ряде исследований, так, например, в [40] показано, что на начальном этапе деформирования ППМ из сферического порошка, деформация практически полностью локализуется в области контактных шеек. К аналогичному выводу пришли и авторы [41] на основе анализа разрушения порошковых материалов.

Согласно выбранной модели, переход ППМ в состояние пластического деформирования соответствует возникновению пластических деформаций в областях межчастичных контактов элементарной ячейки. Поэтому, при выводе условия пластичности необходимо исследовать напряженное состояние материала порошка в этих областях. Расчеты будем производить в неортогональной системе координат (1, 2, 3), связанной с элементарной ячейкой (рис. 5). Ориентация этой системы координат относительно главных осей тензора напряжений задается обобщенными коэффициентами Ламэ, определяемыми из (5).

Коэффициенты $h_{i\alpha}$ определяют все геометрические свойства неортогональной системы координат. Так, компоненты метрического тензора g_{ij} выражаются через них следующим образом:

$$g_{ij} = \sum_{\alpha} h_{i\alpha} h_{j\alpha}. \quad (19)$$

Компоненты тензора напряжений в неортогональной системе координат σ^{ij} выражаются через значения главных компонент и коэффициента Ламэ:

$$\sigma^{ij} = \sum_{\alpha} h_{\alpha}^i h_{\alpha}^j \sigma_{\alpha}, \quad (20)$$

где $h_{\alpha}^i = \sum_{\alpha} g^{im} h_{m\alpha}$, g^{im} – компоненты контрвариантного метрического тензора, удовлетворяющие соотношению:

$$\sum_m g^{im} g_{mj} = \delta_j^i.$$

Для вычисления компоненты локального тензора напряжений в областях межчастичных контактов воспользуемся уравнениями баланса сил в сечениях элементарной ячейки, проведен-

ных через центры межчастичных контактов параллельно координатным плоскостям системы (1, 2, 3). На рис. 11 в качестве примера приведены соответствующие сечения для контакта, расположенного в направлении оси $k = 1$.

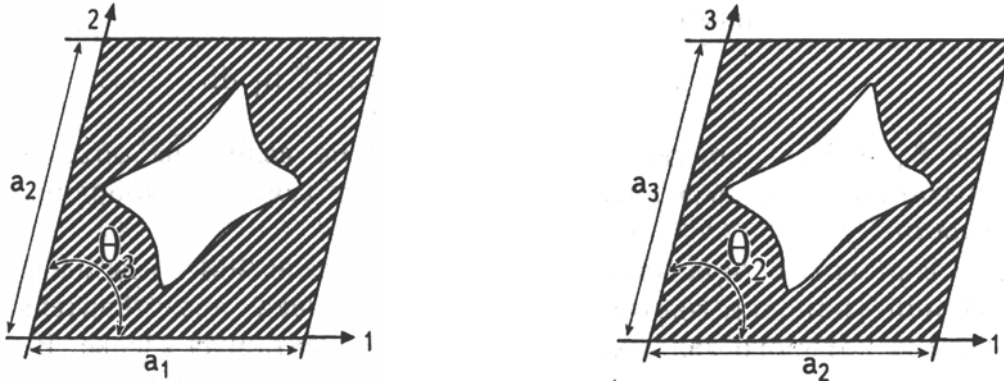


Рис. 11. Сечения элементарной ячейки плоскостями, проходящими через центр контакта, лежащего на оси 1

Вектор силы, действующей на плоскость сечения межчастичного контакта, лежащего в направлении оси k , проведенного параллельно j -ой координатной плоскости неортогональной системы координат, можно выразить через локальные значения компонент тензора напряжений в данном контакте δ_k^{il} :

$$F^{ij} = \int_{S_j^k} \sigma_k^{il} n_l dS, \quad (21)$$

где S_j^k – площадь материала порошка в рассматриваемом сечении; n_l – компоненты вектора нормали к плоскости сечения для координатной плоскости:

$$n_l = \frac{\sigma_l^i}{\sqrt{g^{ij}}}.$$

Компоненты тензора напряжений σ^{ij} в прессуемом материале определяются усредненными по представительному объему локальными напряжениями $\sigma_{\text{л}}^{ij}$:

$$\sigma^{ij} = \frac{1}{V_0} \oint_{S_0} x^i \sigma_{\text{л}}^{ik} n_k dS, \quad (22)$$

где S_0 и V_0 – соответственно величины объема и поверхности представительного элемента объема; x^i – координаты точек поверхности S_0 .

В рамках используемой модели прессуемый материал представляется в виде регулярной упаковки частиц порошка, представительным элементом объема которого является элементарная ячейка. В этом случае при интегрировании уравнения (22) получим:

$$\sigma^{ij} = \frac{a_i}{V_0} \oint_{S_j} \sigma_{\text{л}}^{ik} n_k dS, \quad (23)$$

где S_j – площадь сечения элементарной ячейки j -ой координатной плоскости системы координат (1, 2, 3).

Условие перехода материала порошка в областях межчастичных контактов в состояние пластического деформирования определяем на основе критерия пластичности Мизеса и получаем условие пластичности ППМ:

$$\frac{1}{6} \sum_k \left[3 \sum_{i,j,m,n} \bar{\sigma}_k^{im} \bar{\sigma}_k^{jn} g_{mj} g_{ni} - \left(\sum_{i,m} \bar{\sigma}_k^{im} g_{im} \right)^2 \right] = 3\tau_T^2. \quad (24)$$

Выразим полученное условие пластичности через компоненты тензора напряжений в главных осях:

$$\sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha\beta} \sigma_\alpha \sigma_\beta = \tau_T^2, \quad (25)$$

где $A_{\alpha\beta}$ – коэффициенты, зависящие от параметра модели.

Значения параметров $A_{\alpha\beta}$ можно определить следующим образом:

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{18} \sum_{i,j} R^{ij} h_{j\alpha} h_{i\beta} [3h_\alpha^i h_\beta^j - h_\alpha^j h_\beta^i], \quad (26)$$

где $R^{ij} = \sum_k P_k^i P_k^j$.

Подставляя значения σ^{ij} из (11.26), находим:

$$R^{ij} = \frac{V_0^2 \sqrt{g^{ii} g^{jj}}}{a_i a_j} \left[\left(\frac{1}{S_{kti}} - \frac{1}{S_{mi}} \right) \delta_i^j - \frac{1}{S_{mi} S_{ktj}} - \frac{1}{S_{mj} S_{kti}} - \frac{1}{S_{mi} S_{mj}} \right].$$

Условие пластичности (24) в общем случае описывает закономерности перехода в состояние пластического деформирования при прессовании анизотропного пористого порошкового материала.

При определении компонентов тензора приращений деформаций воспользуемся ассоциированным законом течения, полагая, что функция пластичности (24) является пластическим потенциалом. Такое допущение достаточно широко используется в теориях пластичности пористых металлов [42]. Размеры ребер элементарной ячейки после деформации составят:

$$a'_i = a_i \left[\sum_\alpha (h_{i\alpha})^2 (1 + d\varepsilon_\alpha)^2 \right]^{1/2}, \quad (27)$$

а коэффициенты Ламэ, равны

$$h'_{j\alpha} = \frac{h_{i\alpha} (1 + d\varepsilon_\alpha)}{\left[\sum_\alpha h_{i\alpha}^2 (1 + d\varepsilon_\alpha)^2 \right]^{1/2}}. \quad (28)$$

В соответствии с определением коэффициентов $h_{i\alpha}$ они связаны с углами в гранях элементарной ячейки:

$$\cos \theta_i = \sum_{\alpha} h_{j\alpha} h_{k\alpha} ,$$

где индексы (i, j, k) принимают значения $(1, 2, 3)$, $(2, 3, 1)$ и $(3, 1, 2)$.

Тогда с учетом (11.28) значения углов θ'_i , после деформации определяются из следующих уравнений:

$$\theta'_i = \arccos \left\{ \frac{\sum_{\alpha} h_{j\alpha} h_{k\alpha} (1 + d\varepsilon_{\alpha})^2}{\left[\sum_{\alpha} (h_{j\alpha})^2 (1 + d\varepsilon_{\alpha})^2 \sum_{\beta} (h_{k\beta})^2 (1 + d\varepsilon_{\beta})^2 \right]^{1/2}} \right\}. \quad (29)$$

3.3.2. Расчет электропроводности ППМ

Электропроводность ППМ обусловлена наличием металлических контактов. На основе предложенной модели структуры рассчитаем компоненты тензора электропроводности в общем случае анизотропного пористого материала. Вследствие того, что проводимость системы частиц порошка определяется прежде всего параметрами наиболее узких контактных участков, в описанной модели (рис. 5) выделим контактную область в виде цилиндрического проводника переменного сечения (рис. 12).

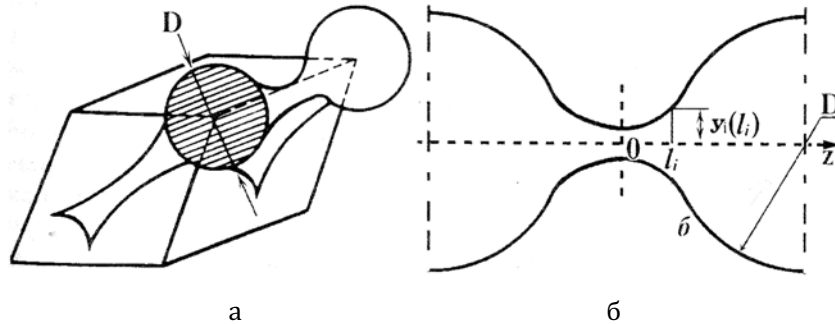


Рис. 12. Модель контакта в элементарной ячейке (а) и его сечение (б)

Будем считать, что контактный мостик представляет собой тело вращения, образовавшееся вращением некоторой плоской кривой вокруг оси, соединяющей центры контактирующих частиц порошка. Обозначим ось цилиндрического проводника Z и поместим начало системы координат в центр контакта. Тогда в сечении i -го контакта плоскостью, содержащей ось Z , его поверхность описывается кривой $y_i(z)$, удовлетворяющей следующим условиям:

$$y_i(z=0) = x_i, \quad \left. \frac{dy_i}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{dy_i}{dz} \right|_{z=l_i} = \frac{[1 - 4(y_i/D)^2]^{1/2}}{2y_i/D} \Big|_{z=l_i}, \quad (30)$$

где $2l_i$ – длина межчастичного контакта (рис. 12, б).

Конкретный вид кривой $y_i(z)$ может быть определен из следующих условий. Во-первых, объем контакта должен быть равен объему частицы порошка, который был израсходован на формирование контакта. Будем считать, что образование контактного мостика затрачивается объем шарового сегмента с радиусом основания $P_i = y_i(l_i)$, тогда этот объем определяется из следующего соотношения:

$$V_{1i} = \frac{\alpha_v \pi}{24} \left(D - \sqrt{D^2 - \frac{4P_i^2}{\alpha_v}} \right) \times \left(\frac{4P_i^2}{\alpha_v} + D^2 - D \sqrt{D^2 - \frac{4P_i^2}{\alpha_v}} \right). \quad (31)$$

Объем контактного мостика на участке $[0, l_i]$ равен:

$$V_{2i} = \pi \int_0^{l_i} y_i^2(z) dz, \quad (32)$$

Приравнивая правые части уравнений (31) и (32), получаем еще одно условие, налагаемое на кривую $y_i(z)$.

Во-вторых, форма кривой $y_i(z)$ должна быть такова, чтобы энергия системы была минимальной при учете всех сил действующих в зоне контакта, а также при условии, что объем контактного мостика должен быть равен V_{1i} . Данное условие применением варьирования функционала, определяемое уравнением кривой, может быть сведено к дифференциальному уравнению, решением которого является функция $y_i(z)$, обеспечивающая минимизацию полной энергии межчастичного контакта. В качестве примера выведем уравнение, описывающее форму контактного мостика, образованного при спекании свободно насыпанного порошка. В этом случае на металл в зоне контакта действует только одна сила поверхностного натяжения, и вариационное уравнение для свободной энергии E_{si} имеет вид:

$$\delta(E_{si} - PV_{2i}) = 0, \quad E_{si} = 2\pi\alpha \int_0^{l_i} y_i(z) \sqrt{[y_i'(z)]^2 + 1} dz, \quad (33)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения; P – свободный параметр, имеющий размерность давления.

Подставляя (33) в соответствующее уравнение Эйлера-Лагранжа, получаем дифференциальное уравнение определения поверхности межчастичного контакта:

$$\frac{y_i''}{\left[(y_i')^2 + 1 \right]^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{y_i \left[(y_i')^2 + 1 \right]} + \frac{P}{\alpha} = 0. \quad (34)$$

Решение уравнения (34) позволяет определить соответствующую форму межчастичного контакта, а также характеристику его длины l_i .

Электрическое сопротивление контактного мостика рассчитываем, исходя из следующего выражения:

$$r_{\text{кТi}} = 2\rho \int_0^{l_i} \frac{dz}{\pi y_i^2(z)}, \quad (35)$$

где ρ – удельное электросопротивление материала порошка.

Сопротивление частицы порошка без контактной зоны рассчитаем, используя аналогичные вычисления. Интегрируя, получаем уравнение для определения электрического сопротивления частицы порошка в направлении i -ой оси:

$$r_i = \frac{4\rho}{\alpha_v \pi} \int_0^{\bar{z}_i'} \frac{dz}{D^2 - 4z'^2}, \quad (36)$$

где $\bar{z}_i'$ – координата, при которой площадь сечения шара равна $\alpha_v \pi y_i^2(l_i)$. После несложных преобразований из выражения (36) получаем следующее:

$$r_i = \frac{\int_0^{\alpha_v \pi y_i^2(l_i)} \frac{\rho}{2\pi\alpha_v \left(\frac{D^2}{4} - \frac{S}{\pi\alpha_v} \right) S} dS}{\frac{\alpha_v \pi D^2}{4}} = \frac{2\rho}{\pi\alpha_v D} \operatorname{arth} \left[\left(1 - \frac{4y_i^2(l_i)^{1/2}}{D^2} \right) \right]. \quad (37)$$

В соответствии с рассмотренной моделью металлический каркас ППМ состоит из множества частиц порошка, соединенные межчастичными контактами, которые вместе образуют трехмерную сетку. Для расчета электросопротивления такого материала воспользуемся методом, использованным в работе [45, 46] для определения проницаемости высокопористых материалов.

Так как ППМ, подвергнутый какой-либо обработке, в частности, пластическому деформированию, обладает анизотропной структурой, то электрическое сопротивление слоя, выделенного перпендикулярно одной из главных осей α , имеющего толщину L_α и площадь поперечного сечения S_α , определяется из следующего соотношения:

$$R_\alpha = \rho_\alpha \frac{L_\alpha}{S_\alpha},$$

где ρ_α – удельное сопротивление ППМ при пропускании электрического тока в направлении главной оси α .

Рассмотрим слой ППМ, выделенный перпендикулярно главной оси Z (рис. 13).

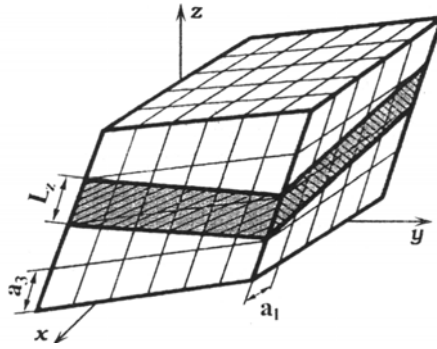


Рис. 13. Сечение пористого материала, используемое для расчета электропроводности и процесса фильтрации

Падение напряжения на выделенном элементе может быть выражено через падение напряжения на участках отдельной частицы порошка:

$$\Delta U_z = \left(\Delta U_{iz} + \Delta \bar{U}_{iz} \right) \frac{N_{iz}}{n_{iz}}, \quad (38)$$

где ΔU_{iz} и $\Delta \bar{U}_{iz}$ – соответственно падения напряжения на контакте и частице порошка; N_{iz} – полное число i -ых элементарных проводников, состоящих из частиц порошка и прилегающих контактов; n_{iz} – число проводящих линий, составленных из i -ых проводников, которые проходят через весь выделенный слой.

Запишем закон Ома для контакта и частицы порошка:

$$\Delta U_{iz} = I_{iz} r_{kti}, \quad \Delta \bar{U}_{iz} = I_{iz} r_i, \quad (39)$$

где I_{iz} – сила тока, протекающего в выделенном слое через i -ый элементарный проводник.

Из (39) выразим силу тока I_{iz} через $\Delta \bar{U}_{iz}$:

$$I_{iz} = \frac{\Delta \bar{U}_{iz}}{r_i},$$

а затем I_{iz} через ΔU_{iz} :

$$I_{iz} = \Delta U_z \frac{n_{iz}}{N_{iz} (r_i + r_{kti})}. \quad (40)$$

Учитывая, что полный ток, протекающий через выделенный слой, равен:

$$I_z = \sum_i I_{iz} n_{iz},$$

и, следовательно:

$$I_z = \Delta U_z \sum_i \frac{n_{iz}^2}{N_{iz}(r_i + r_{кти})}. \quad (41)$$

Из закона Ома определяем величину электрического сопротивления выделенного слоя:

$$R_z = \frac{\Delta U_z}{I_z} = \left[\sum_i \frac{n_{iz}^2}{N_{iz}(r_i + r_{кти})} \right]^{-1}. \quad (42)$$

Удельное электросопротивление ППМ в этом случае равно:

$$\rho_z = \frac{R_z S_z}{L_z}, \quad (43)$$

где L_z и S_z соответственно толщина и площадь выделенного слоя, которые определяются из следующих соотношений:

$$L_z = a_3 h_{3z}, \quad S_z = \frac{a_3^2 h_{3z}}{h_{1z} h_{2z} g}, \quad (44)$$

$$g = (1 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_3 + 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)^{1/2}.$$

Подставляя (44) и (43) в (42), получаем выражение для величины удельного электросопротивления ППМ:

$$\rho_z = \frac{a_3}{\left[\sum_i \frac{n_{iz}^2}{N_{iz}(r_i + r_{кти})} \right] h_{1z} h_{2z} g}. \quad (45)$$

В этом случае удельная электропроводность ППМ равна:

$$\lambda_z = \frac{1}{\rho_z} = \frac{\sum_i \frac{n_{iz}^2}{N_{iz}(r_i + r_{кти})} h_{1z} h_{2z} g}{a_3}. \quad (46)$$

Аналогичные выражения могут быть получены при расчете электропроводности в направлении других главных осей X и Y анизотропного ППМ.

В целях проверки соответствия теоретических данных эксперименту рассчитали значения удельной электропроводности ППМ, полученных из сферического порошка бронзы со средним размером частиц 130 мкм. Пористые порошки из порошков бронзы получают спеканием в состоянии свободной насыпки. Поэтому при расчетах воспользовались разработанной моделью. На рис. 14 представлены рассчитанные профили контактных мостиков в зависимости от их размеров в наиболее узком сечении. Из полученных данных видно, что по мере увеличения минимальной площади контакта его профиль становится более гладким и увеличивается длина кон-

тактной области. Исходя из полученных профилей контактных мостиков, определены значения коэффициента электропроводности в зависимости от пористости. Сравнение теоретических данных с результатами эксперимента, приведенное на рис. 15, показало удовлетворительное соответствие, так среднеквадратичное относительное отклонение составило 12 %.

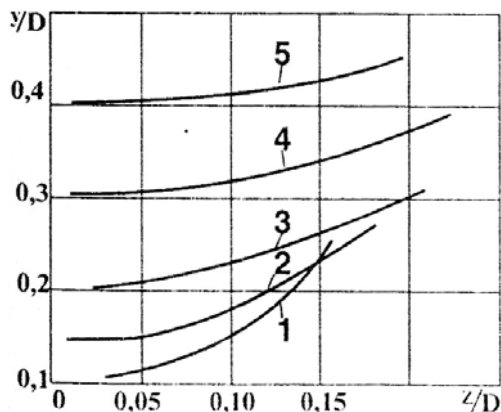


Рис. 14. Профили контактных мостиков при различных значениях размера контакта в наиболее узком сечении:
1 – $x/D = 0,1$; 2 – $0,15$; 3 – $0,2$; 4 – $0,3$; 5 – $0,4$

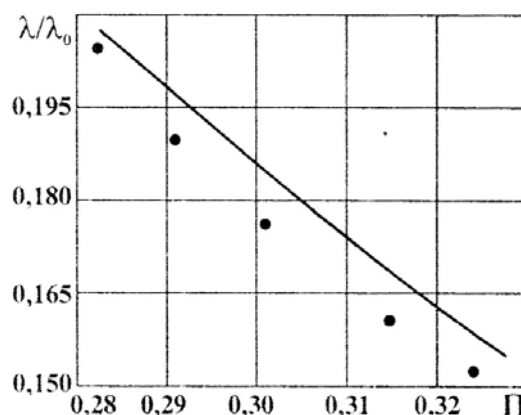


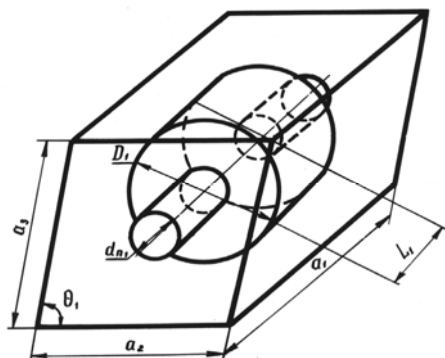
Рис. 15. Зависимость относительной электропроводности от пористости для ППМ из порошка бронзы с размером частиц $(-160 +100)$ мкм

3.3.3. Расчет гидродинамических свойств

Применение ППМ обусловлено их способностью пропускать через свое поровое пространство жидкость или газ под действием прикладываемого градиента давления. Основными гидродинамическими характеристиками ППМ являются коэффициенты проницаемости, определяемые при различных режимах фильтрации, и равномерность распределения проницаемости по площади фильтрации, которая характеризуется локальной проницаемостью.

Описанная выше модель учитывает особенности строения ППМ и позволяет рассчитывать структурные, каркасные и физико-механические свойства. В то же время, точное математическое описание процессов массопереноса в поровом пространстве выбранной элементарной ячейки, хотя и возможно, но связано со значительными вычислительными трудностями. В связи с этим, для описания процесса фильтрации целесообразно представить пору в ячейке в виде пересечения цилиндрических капилляров переменного сечения. Такая сеточная модель находит широкое применение для описания всех процессов переноса в пористых материалах и позволяет получать корректные результаты.

Для расчета гидродинамических свойств ППМ пору элементарной ячейки для каждого из трех направлений, задаваемых осями неортогональной системы координат, представим в виде капилляра переменного сечения. Каждый элементарный капилляр состоит из трех частей, две из которых соответствуют входному узкому участку поры, а третья – широкая, – внутренней части поры (рис. 16).



ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Рис. 16. Схема модельного капилляра для расчета процесса фильтрации

Диаметры узких участков равны размерам пор элементарной ячейки d_{ni} , а полная длина капилляра равна размеру ребра ячейки a_i . Широкие части капилляров представим в виде круговых цилиндров диаметрами D_i и длинами l_i , величины которых определяются из условия равенства объема и поверхности модельного капилляра, соответствующим параметрам порового пространства элементарной ячейки:

$$\frac{\pi}{4} [D_i^2 l_i + d_{ni}^2 (a_i - l_i)] = V_0 \Pi; \pi [D_i l_i + d_{ni} (a_i - l_i) + 0,5(D_i^2 + d_{ni}^2)] = V_0 S_v. \quad (47)$$

На основе сделанных допущений в рамках модели структуры ППМ рассчитаны **коэффициенты проницаемости при различных режимах фильтрации**.

Для расчета величины K_z аналогично, как и при определении удельного сопротивления, выделим в образце слой, перпендикулярный оси z (рис. 11.13). Рассмотрим течение жидкости или газа в направлении оси z . Выразим перепад давления и расход через параметры элементарных капилляров. Перепад давления на данном слое ΔP_z :

$$\Delta P_z = (\Delta P_{iz} + \Delta \bar{P}_{iz}) \frac{N_{iz}}{n_{iz}}, \quad (48)$$

где ΔP_{iz} , и $\Delta \bar{P}_{iz}$ – соответственно перепады давления на зоне сужения и зоне расширения элементарного капилляра.

Учитывая, что расход через любое сечение элементарного капилляра постоянен, и воспользовавшись законом течения Пуазейля, находим:

$$\Delta P_{iz} = \Delta \bar{P}_{iz} \left[1 + \frac{D_i^4 (a_i - l_i)}{d_{ni}^4 l_i} \right] \frac{N_{iz}}{n_{iz}}. \quad (49)$$

Величину расхода через i -ый капилляр можно получать, рассчитав течение в его широкой части:

$$Q_{iz} = \frac{\Delta \bar{P}_{iz} D_i^4 \pi}{128 \mu l_i}. \quad (50)$$

Из выражений (49) и (50) вычислим значение расхода вдоль осей 1 и 2 по величине расхода вдоль оси 3 неортогональной системы координат, связанной с элементарной ячейкой, и находим:

$$Q_z = Q_{3z} \sum_{i=1}^3 \frac{n_{iz}^2 l_3 D_i^4 \left[1 + \frac{D_3^4 (a_3 - l_3)}{d_{n3}^4 l_3} \right]}{n_{3z} l_i D_3^4 \left[1 + \frac{D_i^4 (a_i - l_i)}{d_{ni}^4 l_i} \right]}. \quad (51)$$

С другой стороны, из уравнений (49) и (50) имеем:

Л.П. ПИЛИНЕВИЧ, А.Л. РАК, О.Л. СМОРЫГО, В.К. ШЕЛЕГ

$$\Delta P_z = Q_{3z} \frac{128\mu l_3}{\pi D_3^4} \left[1 + \frac{D_3^4(a_3 - l_3)}{d_{п3}^4 l_3} \right] \frac{N_{3z}}{n_{3z}}. \quad (52)$$

Тогда из уравнений (11.51), (11.52) находим величину коэффициента проницаемости в направлении главной оси z :

$$K_z = \frac{\pi \sum_{i=1}^3 n_{iz}^2 \frac{D_i^4}{l_i} \left[1 + \frac{D_i^4(a_i - l_i)}{d_{п3}^4 l_3} \right]^{-1}}{128 N_{3z} S_z}. \quad (53)$$

Толщину выделенного слоя L_z и его площадь S_z определяются из рис. 13:

$$L_z = a_3 h_3, \quad S_z = \frac{a_3^2 h_{3z}}{h_{1z} h_{2z} g}, \quad (54)$$

где: $g = (1 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_3 + 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)^{1/2}$.

Подставляя (54) в (53) получаем уравнения для компоненты тензора проницаемости K_z :

$$K_z = \frac{\pi \sum_{i=1}^3 n_{iz}^2 \frac{D_i^4}{l_i} \left[1 + \frac{D_i^4(a_i - l_i)}{d_{п3}^4 l_i} \right]^{-1}}{128 N_{3z} a_z} h_{1z} h_{2z} g, \quad (55)$$

В результате аналогичных вычислений могут быть получены две другие главные компоненты тензора коэффициентов проницаемости:

$$K_\alpha = \frac{\pi \sum_{m=1}^3 n_{m\alpha}^2 \frac{D_m^4}{l_m} \left[\frac{D_m^4(a_m - l_m)}{d_{п3}^4 l_i} \right]^{-1}}{128 N_{i\alpha} a_i} h_{j\alpha} h_{k\alpha} g, \quad (56)$$

(α, i, j, k) принимает значения $(x, 1, 2, 3), (y, 2, 3, 1), (z, 3, 1, 2)$.

Полученные значения коэффициентов проницаемости характеризуют течение вязкой жидкости или газа в ППМ при ламинарном режиме. Однако, из экспериментальных исследований известно, что при увеличении расхода режим течения изменяется: нарушается линейная связь между расходом и перепадом давления на образце [47]. Причем можно выделить три основных режима: ламинарный, переходный и турбулентный.

Как показали исследования, проведенные нами в [10], выбранная модель порового пространства ППМ в виде капилляров переменного сечения позволяет описывать закономерности перехода от ламинарного к переходному и турбулентному режимам течения.

Анализ результатов экспериментальных исследований по закономерностям фильтрации жидкостей и газов в ППМ подтвердил наличие трех основных режимов фильтрации: ламинарного, переходного и турбулентного, характеризующихся различными зависимостями перепада давления на образце от величины расхода через него (рис. 17).

Как отмечалось выше, выбранная модель порового пространства ППМ позволяет выделить три режима течения в зависимости от вида течения жидкости или газа в различных частях

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

модельного капилляра. Рассчитаны коэффициенты проницаемости на различных режимах фильтрации. Для образцов, спеченных из сферического порошка, определены критические числа Рейнольдса. Экспериментальные исследования проводились на стандартной установке путем определения зависимости перепада давления на образце диаметром 30 мм и толщиной 5 мм от величины расхода воздуха через него. Образцы приготавливались из распыленных порошков бронзы марки БрОФ-10-1 и коррозионностойкой стали ПРХ18Н10 различных фракций, полученных путем спекания в состоянии свободной насыпки.

Величины критических чисел Рейнольдса определяли в точках пересечения прямых, задающих различные режимы фильтрации на зависимости $\Delta P = \Delta P(Q)$. Предположим, что образцы, полученные путем спекания без нагрузки, являются изотропными. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по коэффициентам проницаемости и критическим числам Рейнольдса приведено на рис. 18 – 21 для образцов, полученных из порошка с различными размерами частиц. Анализ представленных данных показывает, что их среднеквадратичные отклонения теоретических и экспериментальных данных не превышают 17 %. Важно также, что критические числа Рейнольдса при заданной форме частиц порошка практически не зависят от их размера, что позволяет достаточно просто и точно оценивать характер фильтрации в ППМ при заданном расходе или перепаде давления на образце.

На основе разработанной модели ППМ с нерегулярной структурой опишем количественно влияние дополнительных полостей на величину коэффициента проницаемости и дисперсию его распределения по площади изделия. Схема расчета аналогична случаю определения коэффициента проницаемости в регулярных структурах.

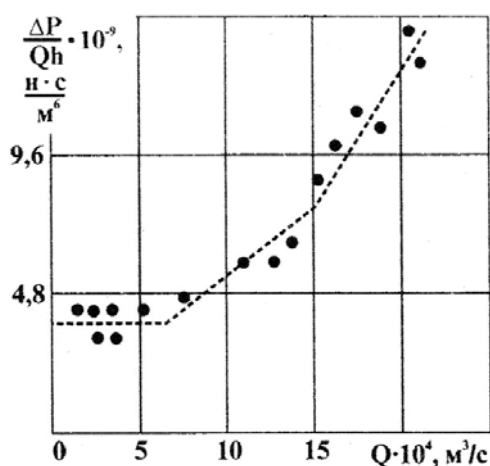


Рис. 17. Зависимость перепада давления от расхода газа через ППМ из порошка бронзы

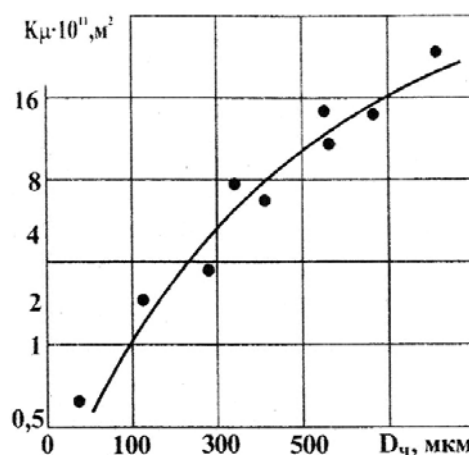


Рис. 18. Зависимость коэффициента проницаемости ППМ из порошка бронзы от размера частиц при ламинарном режиме фильтрации

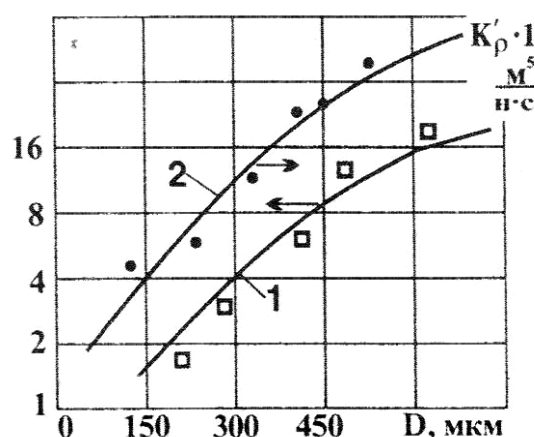
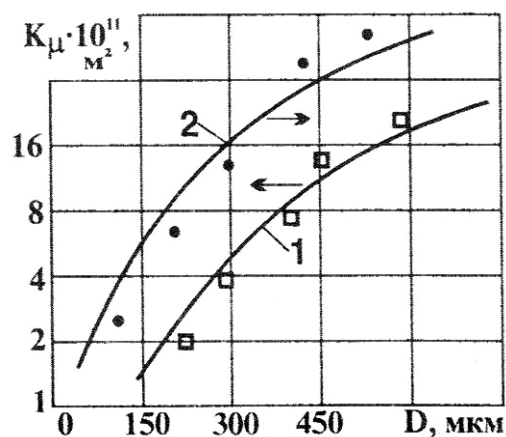




Рис. 20. Зависимость критических чисел Рейнольдса при переходе от ламинарного режима к переходному – 1 и от переходному к турбулентному – 2 от размеров частиц ППМ из порошков бронзы

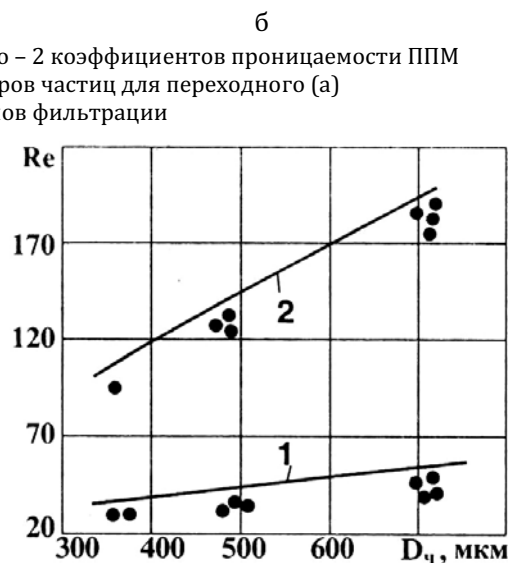


Рис. 21. Зависимость критических чисел Рейнольдса при переходе от ламинарного режима к переходному – 1 и от переходному к турбулентному – 2 от размеров частиц ППМ из порошков коррозионностойкой стали

Отличие заключается в рассмотрении течения жидкости или газа не только в поре, находящейся внутри элементарной ячейки, но и в находящихся рядом с ячейкой полостях (рис. 22). В этом случае соотношение (51) для величины расхода через элементарный капилляр можно записать в виде:

$$Q_{iz} = \frac{\Delta \bar{P}_{iz}}{\mu} \left\{ \frac{D_i^4 \pi}{128 l_i} + \frac{v_j^3 (a_k + v_k) + v_k^3 (a_j + v_j)}{12(a_i + v_i)} \left[1 + \frac{D_i^4 (a_i - v_i - l_i)}{d_{\text{пл}}^4 l_i} \right] \right\}, \quad (57)$$

где параметры D_i и l_i относятся к элементарному капилляру ячейки; v_k – случайная величина, определяющая размер прилегающей полости; Q_{iz} и $\Delta \bar{P}_{iz}$ – соответственно расход и перепад давления на широкой части элементарного капилляра.

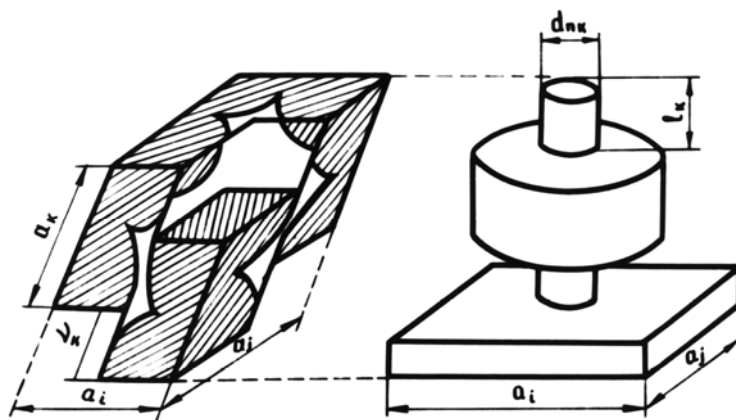


Рис. 22. Схема модельного капилляра для расчета коэффициента проницаемости ППМ с нерегулярной структурой

Подставляя значения параметра $\Delta \bar{P}_{iz}$, выраженного через величину перепада давления на элементарном слое, выделенном из укладки ячеек, получим окончательное выражение для главной компоненты тензора коэффициентов проницаемости анизотропного ППМ с нерегулярной структурой:

$$\tilde{K}_z = \frac{h_{1z} h_{2z} g}{(a_3 + v_3)} \left\{ \sum_{i=1}^3 \frac{n_{iz}^2}{N_{iz}} \left[\frac{\pi \left(\frac{l_i}{D_i^4} + \frac{a_i + v_i - l_i}{d_{pi}^4} \right)}{128} + \frac{v_j^3 (a_k + v_k) + v_k^3 (a_j + v_j)}{12(a_i + v_i)} \right] \right\}. \quad (58)$$

Аналогичные выражения можно получить и для двух других главных компонент тензора коэффициентов проницаемости $\tilde{K}_y$ и $\tilde{K}_z$. Как видно из (58), значение коэффициента проницаемости является случайной величиной, так как размеры полостей v_i , ($i = 1, 2, 3$) – случайные величины.

3.3.4. Описание фильтрующих свойств

Важнейшими фильтрующими характеристиками ППМ являются тонкость фильтрования, грязеемкость, ресурс работы. Для их определения рассмотрим кинетику осаждения загрязнителя из суспензии в слое анизотропного ППМ, выделенном перпендикулярно главному направлению z (рис. 13). Составим уравнение баланса массы загрязнителя с объемной концентрацией $C(z)$ для потока Q_z . К выделенному элементу объема подходит объем загрязнителя

$$V_1 = Q_z C(z) \Delta t,$$

где Δt – промежуток времени.

При этом в слое содержится загрязнителя:

$$V_2 = S_z L_z [C(z) \Pi(z) + \sigma(t)],$$

где $\sigma(t)$ – объемное содержание задержанных частиц.

Однако, как отмечается в [49], при обычно используемых условиях фильтрования:

$$C(z) \Pi(z) \ll \sigma(t),$$

тогда

$$V_2 = S_z L_z \sigma(t).$$

После прохождения объема фильтруемой среды $Q_z \Delta t$ содержание загрязнителя в данном слое становится равным:

$$V_3 = S_z L_z \sigma(t + \Delta t),$$

а количество загрязнителя, вышедшего из слоя, определяется из следующего выражения:

$$V_4 = Q_z C(z + L_z) \Delta t.$$

Тогда, учитывая что толщина выделенного слоя $L_z \rightarrow 0$, получаем следующее дифференциальное уравнение баланса масс:

$$\frac{Q_z}{S_z} \frac{\partial C(z)}{\partial z} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_z = 0, \quad (59)$$

где $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_z$ – скорость осаждения, связанная с потоком фильтруемой среды Q_z .

Полученное уравнение (59) содержит две неизвестные функции C_z и $\sigma(t)$. Для их нахождения необходимо вывести еще одно уравнение, включающее вероятность осаждения ω_z . За промежуток времени Δt через выделенный слой проходит объем частиц загрязнителя V_1 , а объем задержанных частиц V_5 можно представить в виде:

$$V_5 = S_z L_z \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_z \Delta t.$$

Очевидно, что выполняется следующее соотношение:

$$V_5 = \omega_z V_1.$$

Тогда получаем следующее уравнение кинетики задержки частиц загрязнителя:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_z = \omega_z \frac{Q_z C(z)}{S_z L_z}. \quad (60)$$

Аналогичные уравнения могут быть получены при анализе процесса фильтрования в направлении других главных осей анизотропного ППМ: x, y . Очевидно, что полная скорость осаждения определяется совместным воздействием трех потоков в главных направлениях Q_x, Q_y, Q_z :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{\alpha}.$$

Суммируя уравнения (59) и (60) по главным направлениям x, y, z , получаем систему уравнений, позволяющую рассчитывать кинетику процесса фильтрования:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{S_{\alpha}} \frac{\partial C}{\partial x_{\alpha}}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} Q_{\alpha} \frac{C}{S_{\alpha} L_{\alpha}}, \quad (61)$$

где α принимает значения x, y, z , $\frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}$ – производная по направлению α .

Анализ системы (61) показывает, что для математического описания процесса фильтрования суспензий в рамках выбранной модели необходимо установить взаимосвязь вероятности осаждения частиц загрязнителя ω_{α} с параметрами модели и рассчитать изменения этих параметров при осаждении загрязнителя в поровых каналах. Для определения ω_{α} рассмотрим особенности осаждения частиц в модельном капилляре (рис. 16).

Согласно анализу механизмов захвата частиц загрязнителя в ППМ и соответствующему изучению экспериментальных данных в работах [49, 50] сделан вывод о том, что определяющими механизмами осаждения при обычно используемых при фильтрации размерах частиц загрязнителя (5–50 мкм) являются прямое столкновение и инерция.

Вероятность прямого столкновения определяется долей частиц загрязнителя, попадающих в слой жидкости, отстоящей не более чем на $\frac{d}{2}$ от стенки капилляра (d – диаметр частицы загрязнителя). Осаждение по механизму инерции обусловлено тем, что под действием центробежной силы инерции при движении вокруг частиц порошка частица загрязнителя приобретает составляющую скорости ϑ , перпендикулярную линии тока жидкости и газа.

Получены выражения: полная вероятность столкновения частицы загрязнителя со стенкой модельного капилляра равна:

$$W_{i\alpha} = W'_{i\alpha} + W''_{i\alpha} = 1 - \frac{\bar{U}'_{i\alpha}(d_{ni} - d)}{\sqrt{2\pi}b_{i\alpha}(a_{i\alpha} - l_i)} + \frac{d_{ni}^2 - (d_{ni} - d)^2}{d_{ni}^2}, \quad (62)$$

в широкой части:

$$\bar{W}_{i\alpha} = \bar{W}'_{i\alpha} + \bar{W}''_{i\alpha} = 1 - \frac{\bar{U}'_{i\alpha} d_{ni}}{\sqrt{2\pi}b_{i\alpha} l_i D_i^2} \times \left[d_{ni} (d_{ni} - d) - (D_i^2 - d_{ni}^2) \right] + \frac{D_i^2 - (d_{ni} - d)^2}{D_i^2}. \quad (63)$$

Величину средней скорости инерционного движения частицы загрязнителя оценим аналогично работе [49], приравняв силу инерции, действующую на частицу при ее движении вокруг частицы порошка, силе сопротивления со стороны жидкости или газа:

$$\frac{2\bar{U}_{i\alpha}^2}{D}(\rho_z - \rho_{ж})\frac{\pi d^3}{6} = 3\pi\mu db_{i\alpha}.$$

С учетом полученных соотношений определим вероятность осаждения частиц порошка загрязнителя в выделяемом слое ППМ, перпендикулярном главной оси α :

$$\omega_\alpha = \frac{K_3}{Q_\alpha} \sum_i Q_{i\alpha} W_{i\alpha} \frac{N_{i\alpha}}{n_{i\alpha}}, \quad (64)$$

где K_3 – коэффициент захвата, величина которого, как показывает анализ литературных данных, определяет интенсивность осаждения и зависит от целого комплекса факторов (соотношение размеров и формы частиц порошка и загрязнителя, состояния их поверхностей, скорость фильтрации). Поэтому, теоретически определить его значение представляется весьма затруднительным, и в данной работе использовали экспериментальное значение K_3 , определенное на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных по тонкости фильтрации. Установлено, что значение коэффициента осаждения для исследуемых порошков практически не зависит от вида загрязнителя и размеров частиц порошка и может быть принято равным $K_3 = 0,15 - 0,17$.

Таким образом, система уравнений кинетики осаждения загрязнителя в объеме ППМ (61) – (64) позволяет описывать закономерности процесса фильтрации и определять такие важные эксплуатационные характеристики материала, как ресурс работы, грязеемкость, тонкость фильтрации.

Величина номинальной тонкости фильтрации для фильтрующего элемента толщиной h равна минимальному размеру частицы загрязнителя, для которого выполняется условие:

Л.П. ПИЛИНЕВИЧ, А.Л. РАК, О.Л. СМОРЫГО, В.К. ШЕЛЕГ

$$\frac{C(z=h)}{C(z=0)} \leq 0,05.$$

Грязеемкость G задается объемным содержанием загрязнителя в фильтре в момент времени, когда коэффициент проницаемости снизится в 2 раза по сравнению с исходным значением.

Ресурс работы фильтрующего элемента численно равен определенному выше промежутку времени τ . В таблице 1 приведено сравнение значений гидродинамических и фильтрующих свойств, рассчитанных по выведенным уравнениям и полученных экспериментально.

Таблица 1. Гидродинамические и фильтрующие свойства ППМ из сферических порошков бронзы

D , мкм	Π	d_n , мкм	Коэффициент проницаемости $\times 10^{13}$, м ²		Тонкость фильтрации, мкм		Ресурс, с		Грязеемкость	
			теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
(-100+63)	0,33	29	55	60	8	9	25	27	0,11	0,09
(-200+160)	0,34	60	125	129	19	18	33	35	0,14	0,12
(-315+200)	0,35	75	355	367	29	27	39	41	0,16	0,15
(-400+315)	0,36	112	672	660	43	41	49	53	0,18	0,17
(-630+400)	0,36	161	1093	1035	69	65	57	61	0,19	0,18

3.3.5. Построение общей схемы оптимизации свойств ППМ

Разработанная обобщенная модель пористого проницаемого тела, которая позволяет, с одной стороны, установить взаимосвязь между параметрами структуры материала и его основными свойствами (структурными, физико-механическими, гидродинамическими и фильтрующими). В то же время данная модель описывает закономерности изменения комплекса свойств пористых проницаемых материалов в процессе их изготовления. Это делает возможным применение разработанной модели для поиска оптимальной структуры ППМ, обеспечивающей требуемое сочетание эксплуатационных свойств и одновременного определения режимов процесса формования, позволяющих получить материал с установленной оптимальной структурой. Построим общую схему оптимизации структуры и свойств ППМ при различных процессах формования. В соответствии с моделью каждое свойство материала, характеризующее величиной A_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$); N – число основных эксплуатационных свойств, зависит от значений параметров модели и их распределений в объеме пористого образца, т.е.

$$A_\alpha = A_\alpha[a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x}), x_i(\vec{x})].$$

Сущность оптимизации заключается в поиске таких значений параметров модели $a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x})$ и $x_i(\vec{x})$, при которых обеспечиваются экстремальные значения свойств A_α ($\alpha = 1, 2, \dots$) при заданных значениях ряда других свойств A_α ($\alpha = m + 1, \dots, n$), где $n, m \leq N$.

Рассмотрим оптимизацию свойств пористых порошковых элементов, используемых в качестве фильтров. Наибольшей эффективностью в этом случае обладают материалы, характеризующиеся максимальными коэффициентом проницаемости K_z , ресурсом τ и грязеемкостью G при заданной тонкости фильтрования. Тогда задача оптимизации может быть сформулирована

следующим образом: необходимо определить значения параметров модели $a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x})$ и $x_i(\vec{x})$, а также закон их распределения в объеме пористого элемента, которые бы обеспечивали максимальные значения функций:

$$K_z = K_z [a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x}), x_i(\vec{x})];$$

$$\tau = \tau [a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x}), x_i(\vec{x})];$$

$$G = G [a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x}), x_i(\vec{x})];$$

при соблюдении следующего условия

$$d_{\max} [a_i(\vec{x}), \theta_i(\vec{x}), x_i(\vec{x})] = \text{const},$$

где Z – ось в направлении фильтрации; $d_{\max}$ – толщина фильтрования.

В качестве примера рассмотрим оптимизацию фильтрующих характеристик ППМ с переменным в направлении оси Z порораспределением. Для упрощения расчета будем считать, что в каждой плоскости материал является изотропным, а свойства в каждой из плоскостей изменяются вследствие изменения размеров частиц порошка. В этом случае задачу оптимизации запишем таким образом: необходимо определить вид функции $D(z)$ и соответствующие значения параметров моделей $a(z), \theta(z)$ и $x(z)$, которые бы обеспечивали максимальные значения свойств ППМ:

$$K_z = K_z [a(z), \theta(z), x(z)]; \quad \tau = \tau [a(z), \theta(z), x(z)]; \quad G = G [a(z), \theta(z), x(z)]$$

при следующем условии

$$d_{\max} [a(z), \theta(z), x(z)] = d_0.$$

Будем считать, что функция $D(z)$ имеет вид экспоненциальной зависимости $D(z) = D_{\min} \exp(\beta z)$, где β – параметр, D – размер частиц порошка.

Толщину образцов примем постоянной и равной h , а значение $D_{\min}$ выберем, исходя из условия, что размер частиц порошка обеспечивал толщину фильтрации d_0 .

По разработанной модели проведем расчеты изменения характеристик ППМ в зависимости от величины параметра β для следующих численных значений приведенных постоянных $d_0 = 10$ мкм, $D_{\min} = 130$ мкм, $h = 5$ мм. Расчеты будем производить для суспензии со средним размером частиц загрязнителя 10 мкм, концентрацией $C = 10^{-5}$, скоростью фильтрации $\vartheta_\phi = 0,1$ м/с. На рис. 23 приведены распределения объемного содержания загрязнителя по толщине фильтрующего элемента в момент времени, когда коэффициент проницаемости уменьшится в 2 раза по сравнению с исходным значением. Из полученных данных видно, что увеличение β обуславливает более равномерное осаждение частиц загрязнителя по толщине фильтра. Данный процесс обуславливает замедление процесса снижения коэффициента проницаемости со временем работы ППМ (рис. 24). По результатам расчетов также построены зависимости ресурса, гря-

зеемкости, коэффициента проницаемости и тонкости фильтрования пористых элементов с неоднородным порораспределением от параметра β (рис. 25, 26).

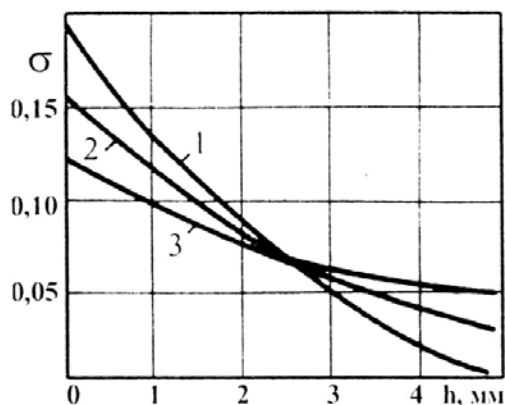


Рис. 23. Распределение объемного содержания загрязнителя по толщине ППМ с переменным порораспределением: 1 – $\beta = 0$; 2 – 0,1; 3 – 0,4 мм⁻¹

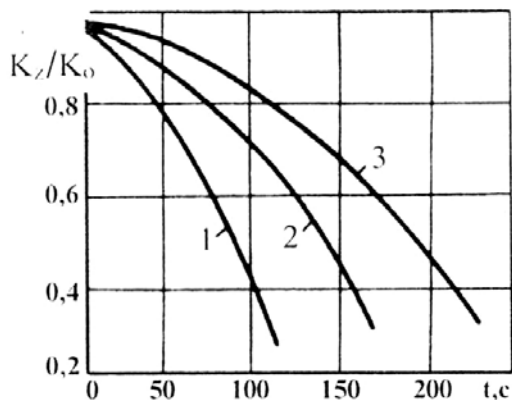


Рис. 24. Изменение коэффициента проницаемости при осаждении загрязнителя в ППМ с переменным порораспределением: 1 – $\beta = 0$; 2 – 0,1; 3 – 0,4 мм⁻¹

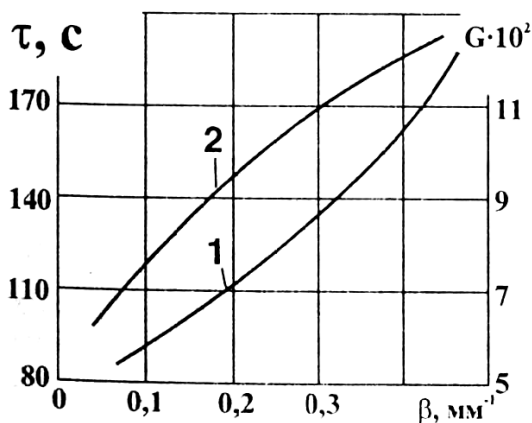


Рис. 25. Зависимости ресурса – 1 и грязеемкости – 2 от параметра порораспределения β

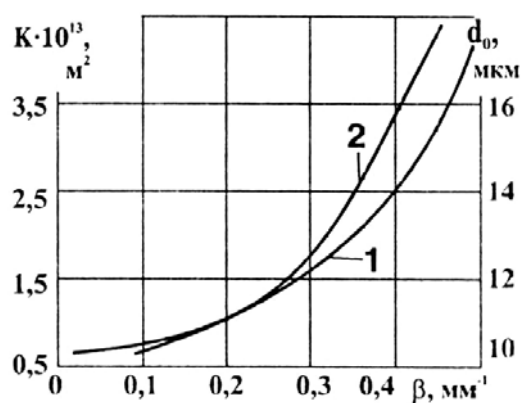


Рис. 26. Зависимости коэффициента проницаемости – 1 и тонкости фильтрования – 2 от параметра неравномерности порораспределения β

Анализ полученных данных показывает, что все указанные величины монотонно возрастают с увеличением β . Однако, при $0 \leq \beta \leq 0,2$ мм⁻¹ изменение тонкости фильтрования незначительно, т.е. в этом интервале значений β тонкость фильтрования d_0 можно считать практически постоянной в пределах точности измерений. В то же время, на этом интервале ресурс, грязеемкость и коэффициент проницаемости возрастают в 1,5 – 2,0 раза. Таким образом, при $\beta = 0,2$ мм⁻¹ достигается такая пористая структура ППМ, при которой материал обладает максимальными значениями K_z , G , τ при заданной величине максимального размера пропускаемых фильтром частиц загрязнителя d_0 . Следовательно, для условий эксплуатации фильтров максимальной эффективностью обладает ППМ, составленный из слоев частиц порошка, размеры которых вдоль оси изменяются по следующему закону:

$$D(z) = D_{\min} \exp(0,2z).$$

Соответствующим образом будут уменьшаться и параметры модели $a(z)$, $\theta(z)$ и $x(z)$:

$$a(z) = a_{\min} \exp(0,2z); \theta(z) = \theta_0; x(z) = x_{\min} \exp(0,2z).$$

При этом учтено, что частицы порошка различных размеров имеют приблизительно одинаковую форму и образуют одинаковую укладку.

Приведенный пример показывает, что разработанная обобщенная модель ППМ позволяет оптимизировать свойства и структуру ППМ. По аналогии с расчетами, приведенными в примере, составим общую схему оптимизации. В качестве исходных данных для расчетов примем следующие параметры: расход фильтруемой среды в единицу времени, средний размер и дисперсия распределения частиц загрязнителя, концентрация суспензии, требуемая тонкость фильтрования и максимально допустимое давление в системе. Свойства ППМ определяются условиями эксплуатации, а также параметрами структуры $a_i(\vec{x})$, $\theta_i(\vec{x})$ и $x_i(\vec{x})$ и их распределением в объеме фильтрующего элемента.

Сущность процесса оптимизации заключается в варьировании параметрами модели для определения оптимальной структуры, которая обеспечивает достижение требуемого сочетания эксплуатационных свойств. Блок-схема процесса определения оптимальной структуры приведена на рис. 27.



Рис. 27. Блок-схема процесса определения оптимального порораспределения ППМ

4. ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Прогнозирование структуры и управление свойствами пористых проницаемых материалов

Все описанные свойства ППМ, входящие в параметры эффективности, целиком зависят от их поровой структуры, которая определяется размерами и формой используемых частиц порошка, их укладкой, величиной и качеством межчастичных контактов. Одним из методов, который может наметить пути, позволяющие предсказывать влияние различных первичных факто-

ров (размер частиц, их форма и упаковка) на основные свойства разрабатываемых материалов и оценивать их эффективность, является моделирование. Сложное и разнообразное строение пористых тел можно систематизировать и представить в виде простых моделей, позволяющих теоретически описывать как саму структуру и основные свойства, так и происходящие в них процессы.

В настоящее время известны модели, позволяющие рассчитывать свойства ППМ и описывать явления переноса в пористых средах [51]. При этом, наиболее близкой моделью, отвечающей реальной структуре ППМ, имеющей корпускулярное строение, является глобулярная модель.

В работе [52], на основе глобулярной модели пористого тела, которая в отличие от известных подобных моделей состоит из сферических частиц различного диаметра и характеризуется функцией распределения частиц $f(D, x, y, z)$, определены значения величин пористости и удельной поверхности пористого тела, состоящего из частиц различного диаметра, которые характеризуются этой функцией распределения. Разработанная модель и проведенные расчеты показали принципиальную возможность повышения эффективности ППМ за счет управления их поровой структуры.

4.2. Анализ методов улучшения свойств пористых проницаемые материалов

Современный этап развития порошковой металлургии характеризуется процессом непрерывного обогащения ее новыми идеями получения ППМ, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям [53 – 59]. Однако решения этих задач методами порошковой металлургии ограничены, с одной стороны, технологическими возможностями получения ППМ [53, 60, 61], а с другой, – противоположной зависимостью ряда свойств от одних и тех же параметров [53, 62, 63].

Анализ известных способов получения ППМ показывает, что существует ряд технологических процессов и приемов, которые способствуют устранению в определенной степени указанного противоречия. В качестве примера приведем данные работы [59], согласно которым тонкость фильтрования 12 мкм может быть обеспечена, с одной стороны, ППМ из порошка с размером частиц 280 – 360 мкм и пористостью 0,36, а с другой, – из порошка 100 – 160 мкм с пористостью 0,55. Однако, у последнего ППМ проницаемость в 5 раз выше.

Как отмечают авторы [65], для повышения проницаемости ППМ необходимо стремиться к увеличению их пористости, использовать при изготовлении порошки с формой частиц, близкой к сферической, а также с гладкой поверхностью и к уменьшению толщины изделия.

Действительно, из металлических порошков со сферической формой частиц и гладкой поверхностью при прочих равных условиях получают ППМ с большей проницаемостью, чем из порошков тех же металлов, но с частицами несферической формы – таких же размеров. Данные рекомендации подтверждаются рядом исследований. Так, в работах [35, 66] показано, что откатка и сфероидизация частиц порошка перед формованием позволяют увеличить проницаемость изделий на 30 – 35 %. Увеличение проницаемости способствует также спеканию заготовок в атмосфере хлористого водорода, где происходит сглаживание шероховатостей на поверхности частиц.

В работе [67] на основании экспериментальных исследований доказано, что для изготовления ППМ с высокой проницаемостью более перспективным является использование порошков титана, получаемых методом плазменного распыления вращающегося электрода. Эти порошки имеют высокую сферичность ($FF = 0,97 – 0,99$) и гладкую поверхность частиц. Однако получить изделия из таких порошков прессованием практически невозможно, а спекание в состоянии свободной насыпки, осуществляемое при температуре 1200 – 1350 °С, вызывает потребность в формах, материал которых должен выдерживать высокие температуры и не взаимодействовать с материалом спекаемого порошка. Такие жесткие требования к оснастке [68], а также необходимость использования инертной среды или вакуума делают процесс спекания в состоянии свободной насыпки во многих случаях экономически неоправданным.

Для получения ППМ из сферических порошков титана, а также других трудноформуемых и тугоплавких металлических порошков весьма перспективным является метод электроим-

пульсного спекания (ЭИС) [58, 69 – 72]. Этот процесс основан на пропускании мощного кратковременного импульса тока через порошок с помощью генератора импульсных токов. Наиболее распространены генераторы с емкостными накопителями энергии (конденсаторами). Длительность импульса составляет $10^{-7} - 10^{-1}$ с, плотность тока $10^5 - 10^6$ кА/м². Спекаемый порошок помещается в диэлектрическую матрицу, а ток подводится через электроды-пуансоны. При прохождении электрического импульса происходят локальный разогрев частиц в зоне контакта и их спекание, одновременно перпендикулярно направлению тока наводится переменное магнитное поле (пинч-эффект), которое обжимает спекаемый порошок и способствует его легкой выпрессовке из матрицы.

Повышение проницаемости за счет увеличения поверхности фильтрации однозначно приводит к увеличению габаритов и массы изделий, что экономически нецелесообразно, а в ряде случаев просто недопустимо. Уменьшение же толщины ППМ не всегда является приемлемым приемом увеличения проницаемости. Во-первых, выбор толщины определяется необходимой механической прочностью и однозначно связан с величиной внешнего давления, прикладываемого к ППМ. Во-вторых, на основании представления о регулярности структуры проницаемых материалов [11] существует зависимость максимального диаметра пор от толщины ППМ, откуда следует однозначный вывод, что толщина ППМ должна как минимум соответствовать критической (минимальной толщине, соответствующей регулярной структуре). Значения критических толщин ППМ определены в зависимости от пористости и размеров частиц порошка [12, 73].

Для получения ППМ с равномерным порораспределением, способствующим повышению проницаемости, рекомендуется использовать порошки с формой частиц, близкой к сферической, и минимальной дисперсией частиц по размерам. При прессовании следует принимать меры по устранению влияния сил трения о стенки пресс-формы, а при спекании – к сведению к минимуму температурных градиентов. Однако эти условия осуществить полностью на практике невозможно [60, 74].

В работе [75] для достижения более равномерного распределения пор предложено проводить прессование заготовок в пресс-формах, содержащих эластичный элемент. Равномерная осевая и радиальная деформация эластичного элемента, а также значительное снижение трения о стенки пресс-формы приводят к более равномерному распределению пористости по всему объему изделия. Методы гидростатического, гидродинамического и вибрационного прессования позволяют получать изделия сложной конфигурации с более равномерной пористостью по сравнению со статическим прессованием в закрытых пресс-формах.

Получение длинномерных пористых изделий из металлических порошков с более равномерным распределением пористости по длине обеспечивает прессование подвижной иглой либо в подвижной матрице. Этот способ прессования легко поддается механизации и автоматизации, однако ограничен по номенклатуре выпускаемых изделий.

Создавать поровые структуры ППМ, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами за счет высокой их однородности, можно не только соответствующим выбором исходных порошков и технологических режимов прессования и спекания, но и используя другие технологические операции, направленные на изменение поровых структур за счет избирательного изменения размеров пор. Так, например, для получения ППМ с порами одного размера в работах [76, 77] описаны способы, в которых предложено осаждать металл в порах спеченной заготовки путем пропускания через них, например, карбонильных соединений. При этом уменьшение крупных пор происходит более интенсивно, и их размер приближается к размеру средних пор. Недостатком известных способов является сложность осуществления процесса продувки пористой заготовки газовой смесью, содержащей химически активные вещества. Для их устранения предложены методы, основанные на пропитке спеченных заготовок смачивающим ее расплавом металла с последующей продувкой газом для удаления избытка расплава [78].

Перспективным способом, позволяющим уменьшить размеры пор при незначительном уменьшении проницаемости, является деформирование спеченной заготовки [79, 80]. Так, свободная осадка ППМ плоской формы из бронзового порошка со степенью деформирования 0,04 – 0,06 приводит к уменьшению относительного числа пор максимального размера на 25 – 32 % за

счет их перехода в число средних, повышению равномерности локальной проницаемости на 30 – 35 % [79], а радиальное обжатие цилиндрических заготовок со степенью деформации сжатия 0,008 – 0,012 обеспечивает повышение равномерности перераспределения на 26 – 29 %, локальной проницаемости на 15 – 22 % [80].

Одним из путей повышения проницаемости ППМ являются способы, направленные на создание бипористой структуры [81], характеризуемой двумя взаимопронизывающими друг друга системами пор, существенно отличающимися по размерам. Данный способ реализуется путем введения перед прессованием в шихту порообразователя заданного размера.

Другой путь получения ППМ, обладающих повышенной проницаемостью, заключается в применении технологических приемов, направленных на уменьшение усадки в процессе спекания. Например, практически отсутствует усадка при жидкофазном спекании вольфрамомедных материалов, что достигается совмещенной со спеканием пропиткой медью мелких пор из внешних или внутренних источников [82].

Предварительное покрытие исходного порошка тонким слоем более легкоплавкого металла позволяет получать изделия, обладающие повышенной проницаемостью по сравнению с такими же, но спеченными из неплакированных частиц.

Легирование порошка в процессе спекания путем приготовления соответствующей шихты из основного порошка и легирующего металла позволяет уменьшить температуру спекания и получить ППМ, обладающие повышенными проницаемостью и физико-механическими характеристиками [83].

Окисленные порошки или добавки оксидов в исходную шихту перед формованием позволяют получать высокопористые, а, следовательно, и высокопроницаемые ППМ. Так, для никелевого порошка оптимальное содержание оксида никеля составляет 0,7 – 1,4 % (по массе). Полученные данным способом пластины обладают при заданной прочности большей пористостью, чем пластины, полученные с введением порообразователя.

Способ изготовления ППМ, обладающих высокой проницаемостью при малых размерах пор, применим к металлическим порошкам титана и алюминия, имеющим устойчивую оксидную пленку. По этому способу изделие формуют, прикладывая через эластичную оболочку равномерное давление > 98 МПа. В процессе формования оксидная пленка разрушается и заполняет собой поровые каналы, что приводит к получению ППМ повышенной проницаемости, обладающих эффективным улавливанием мельчайших частиц.

Известны способы получения ППМ с повышенной проницаемостью из укрупненных (гранулированных) зерен, полученных дроблением пористой ленты, прокатанной из мелкого порошка, а также смеси порошков с порообразователем. При одинаковой межгранульной пористости проницаемость ППМ из более пористых гранул выше. Это объясняется дополнительным вкладом в проницаемость гранул с большей пористостью. Следует ожидать, что использование таких пористых структур в элементах конструкций теплообменных устройств будет весьма эффективным.

Одним из наиболее простых и эффективных путей повышения капиллярных свойств ППМ при одновременном сохранении высокой проницаемости является их нагревание на воздухе в определенном температурно-временном интервале [84]. Повышение капиллярных свойств, в данном случае высоты капиллярного подъема жидкости, связано с увеличением краевого угла смачивания за счет изменения работы адгезии. Более высокая работа адгезии для окисленной поверхности ППМ является результатом изменения ее химической природы.

Наиболее эффективными способами повышения проницаемости при заданном размере пор являются способы, направленные на создание неоднородных структур, в которых размеры пор изменяются в направлении фильтрации. У изделий с такой структурой тонкость очистки и капиллярные свойства определяются размерами в минимальных по площади сечения поровых каналов, а коэффициент проницаемости их намного больше, чем у изделий с изотропной поровой структурой и пораами, соответствующими той же тонкости очистки и капиллярным свойствам [85]. Преимущество таких материалов при использовании их в качестве фильтров очевидно.

Одним из путей повышения эффективности ППМ является получение переменного перераспределения по толщине и (или) длине изделия. По данным различных исследований [86],

70 – 80 % загрязнений, улавливаемых фильтром с изотропной поровой структурой, удерживаются лишь поверхностным слоем, толщина которого составляет 2 – 4 % от общей его толщины, что вызывает резкое возрастание его сопротивления, а следовательно, и всего фильтра в целом. Это, в свою очередь, приводит к быстрому выходу фильтра из строя. Выполнение фильтра, в котором размеры пор уменьшаются в направлении фильтрации, приводит к более равномерному распределению загрязнителя по его объему, что увеличивает грязеемкость и срок службы фильтра [87– 90]. Тонкость фильтрования такого ППМ соответствует слою с минимальным размером пор, в то время как проницаемость является величиной интегральной и определяется структурой всего материала [75].

Одним из известных способов, приводящих к получению ППМ с переменным перераспределением, является мундштучное прессование. Это обусловлено тем, что подготовленная для экструдирования шихта – смесь порошка и пластификатора – продавливается через мундштук, имеющий коническое выходное отверстие и цилиндрическую формующую часть. Обжатие и уплотнение шихты происходит за счет давления, необходимого для преодоления сил трения шихты о стенки мундштука. За счет разности скоростей истечения порошковой смеси через сечение мундштука возникает градиент пористости по толщине изделия. Данный способ позволяет получать изделия с пористостью 0,65 – 0,70, обладающие высокой проницаемостью, однако имеет следующий недостаток: необходимость введения в шихту большого количества пластификатора [> 10 % (по массе)] усложняет процесс спекания и способствует загрязнению спеченного изделия нежелательными примесями. Используя аналогичный эффект, авторы [91] добились повышения проницаемости на 37 – 43 % прессованием титанового порошка без пластификатора в пресс-форме с внутренней конической полостью в направлении от меньшего основания конуса к большему.

Использование методов, основанных на пластическом деформировании спеченных заготовок, позволяет получать ППМ не только с равномерным порораспределением, но также материалы, в которых размер пор и пористость изменяются в направлении фильтрации. Так, при изгибе пористой пластины по цилиндрической поверхности [57, 92 – 94] в ее сечении возникают плавно изменяющиеся растягивающие и сжимающие окружные напряжения, обуславливающие изменение пористости и размеров пор по толщине образца. Этот метод перспективен для получения фильтрующих изделий цилиндрической формы. Дальнейшее развитие этот метод получил в способе изгиба пористой пластины по поверхности двойной кривизны (в частности, по сферической поверхности [57, 94 – 99]). В этом случае, в отличие от описанного ранее изгиба по цилиндрической поверхности, неоднородное напряженное состояние обеспечивается не только окружными напряжениями, а двумя главными компонентами тензора напряжений: меридиональными и широтными. Очевидно, что указанная особенность позволяет при изгибе по сферической поверхности пористой заготовки обеспечить регулирование перераспределения в более широких пределах. Операция прошивки, широко используемая для получения трубчатых изделий [57, 94], также приводит к созданию неоднородного напряженного состояния. Причем, наиболее интенсивное деформирование, а, следовательно, и уменьшение размеров пор и пористости, наблюдается вблизи внутренней поверхности заготовки, которая контактирует с деформирующим пуансоном. Это объясняется совместным воздействием напряжения сжатия и сдвига, возникающих за счет движения конической части пуансона. Причем, в процессе прошивки размеры пор в направлении оси втулки уменьшаются быстрее, чем в перпендикулярном ей направлении. Описанная анизотропия позволяет получать изделия с высокой проницаемостью в направлении, перпендикулярном оси втулки, что способствует получению ППМ с повышенными эксплуатационными свойствами. Преимуществами метода прошивки являются низкое усилие деформирования за счет перемещения очага вдоль оси заготовки и возможность получения высокой точности обработки поверхности и размеров.

Вариантами пластического деформирования поверхностного слоя ППМ является полировка одной его поверхности, а также обработка поверхности потоком твердых частиц [100]. Результатом таких воздействий является пластическое деформирование частиц порошка, что приводит к уменьшению на поверхности ППМ размеров пор. Недостатком данных способов является

низкая механическая прочность полученного слоя, а также возможность отрыва частиц порошка в процессе эксплуатации фильтров из таких материалов.

Одним из возможных путей создания ППМ с неоднородным порораспределением являются методы, основанные на осаждении мелких частиц или тонких покрытий в пористых средах путем пропускания газопылевого потока или газообразных металлических соединений, таких, например, как карбонилы [77], суспензии с мелкими частицами [101] или электролит [76]. В частности, предложены способы [102] получения ППМ с переменной по сечению пористостью методом осаждения мелких частиц в предварительно сформованную заготовку путем нанесения на ее поверхность мелкого порошка, пропускания потока газа со стороны насыпанного порошка и последующего спекания.

Для получения более эффективных материалов операцию осаждения мелких частиц необходимо осуществлять многократно [103]: предварительно с размером 0,15 – 0,25 от диаметра частиц материала заготовки и каждого последующего заполнения – с размерами 0,45 – 0,55 от диаметра частиц предыдущего заполнения. При этом, после каждого осаждения заготовку спекают при температуре, равной температуре спекания осажденного порошка. В случае осаждения мелких частиц из суспензий их размер выбирают равным 0,01 – 0,1 от максимального размера пор сформованной заготовки, а концентрацию суспензии – 0,1 – 1,0 % (по массе) [101]. При этом сам процесс осаждения ведут при одновременном наложении на фильтруемую суспензию ультразвуковых колебаний. Для избирательного заполнения пор заготовку предварительно пропитывают инертной жидкостью, не смешивающейся с жидкостью, содержащей осаждаемый металл, и обладающей равным с ней или более высоким капиллярным давлением [76].

Одним из наиболее распространенных материалов с неоднородной поровой структурой являются многослойные ППМ, у которых каждый слой выполнен из порошков различного дисперсного состава. Такие материалы имеют проницаемость, грязеемкость и капиллярный потенциал намного выше по сравнению с однослойными [88 – 90]. Существует много способов и методов изготовления многослойных материалов. Широко распространены способы прессования изделий в закрытых пресс-формах. Они различаются методом приложения давления, количеством прессуемых слоев, расположением их по отношению к оси прессования. Так, например, известны способы [104 – 106], включающие установку тонких перегородок, разделяющих полость матрицы на соответствующие емкости для каждого порошка, засыпку в полученные емкости порошков, прессование и последующее спекание. Известны также способы [112 – 114], включающие поочередную засыпку слоев из кассет – питателей синхронным опусканием нижнего пуансона на величину, обеспечивающую возможность засыпки следующего слоя. Послойную напрессовку каждого слоя предложено проводить в работе [110], причем толщина первого слоя из самых мелких частиц равна 13 – 15 их диаметрам, а всех последующих составляет 3 – 4 диаметра. Давление прессования каждого слоя определяется из выражения $p_i = (n - i - 1) p_n$, где p_i – давление прессования i -того слоя; p_n – минимальное давление, при котором заготовка сохраняет форму при выпрессовке; n – количество слоев заготовки; i – порядковый номер слоя.

Трудности спекания многослойных заготовок из-за зависимости температуры спекания от размеров частиц устраняются путем использования порошков различного химического состава [111] и ЭИС [58, 59, 115].

Одним из наиболее перспективных способов получения ППМ с плавно изменяющимися размерами пор в направлении фильтрации являются методы, основанные на достигаемом на этапе формования эффекте сегрегации частиц порошка по размерам в поле сил тяжести. Примером такого метода является формирование полидисперсной порошковой засыпки в псевдоожигенном слое, создаваемом восходящим потоком газа со скоростью больше минимальной скорости псевдоожигения и меньше скорости витания частиц порошка [113]. При получении ППМ трубчатой формы, кроме подачи газа, форму с порошком дополнительно вращают [112].

Другим эффективным и в то же время простым и экономичным способом является достижение эффекта сегрегации при наложении вибрационных колебаний. Эффект разделения, основанный на сегрегации порообразователя (мочевина), реализован в способе [113], заключающемся в следующем: перед наложением вибрационных колебаний на дно формы насыпают порообразователь, затем металлический порошок при объемном соотношении 0,3 –

1,2 и соотношении диаметров частиц порообразователя и порошка, равном 0,4 – 2,0. Для получения ППМ более сложной формы (чашка, конус) помимо вибрационных колебаний на поверхность порошка прикладывают определенное давление.

Таким образом, проведенный анализ путей повышения свойств ППМ показывает наличие самых различных методов и технологических приемов для достижения поставленной цели: получения эффективных ППМ, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям. Однако, среди многообразия различных методов следует отдавать предпочтение тем из них, которые, во-первых, обеспечивают получение ППМ с требуемыми высокими эксплуатационными свойствами; во-вторых, просты в осуществлении и технологичны; в-третьих, могут быть доведены до промышленного освоения и поддаются автоматизации, и, в-четвертых, являются безвредными и экологически чистыми.

4.3. Новые методы управления структурой и свойствами пористых проницаемых материалов

Теоретические представления о путях повышения свойств ППМ, анализ известных процессов их создания являются основой для разработки технологических процессов, направленных на получение материалов с равномерным порораспределением по площади фильтрации и переменным по толщине. В этой связи, наиболее перспективными являются процессы создания ППМ методами вибрационного формования, электроимпульсного спекания, позволяющими управлять порораспределением на стадии формования и спекания, а также методы дополнительной обработки пористых тел путем введения в поровые каналы структурных элементов осаждением из газового потока мелких частиц и пластическим деформированием спеченной заготовки.

Метод вибрационного формования

Эффективным и легко поддающимся автоматизации способом получения ППМ с переменным порораспределением является вибрационное формование, основанное на сегрегации металлических частиц по размерам при наложении на порошок вибраций определенных параметров.

Для описания кинетики сегрегации частиц порошка по размерам предложена модель, основанная на случайном характере движения частиц порошковой массы при вибрационном формовании. В качестве допущения о природе сил, приводящих к сегрегации, выбрано следующее. В процессе колебательного движения вокруг более крупной частицы порошка диаметром $D_ч$, и массой M вблизи ее верхней части формируются области пониженной плотности упаковки мелких частиц диаметром $d_ч$ и массой m , вблизи нижней части – области повышенной плотности, что обуславливает преимущественное движение крупной частицы в вертикальном направлении. Для количественного описания процесса сегрегации получено уравнение движения крупной частицы порошка, находящейся в окружении более мелких частиц, при вибрационном формовании:

$$M \frac{d\vartheta(t)}{dt} = Mg \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} - 1 \right) - \frac{1}{B} \vartheta(t) + \xi(T), \quad (65)$$

где $\vartheta(t)$ – скорость вертикального движения крупной частицы; g – ускорение свободного падения; ρ_c и ρ_m – плотность порошковой массы и материала порошка; B – подвижность крупной частицы; $\xi(t)$ – случайная сила, обусловленная воздействием мелких частиц на крупную.

Движение крупной частицы в вертикальном направлении происходит за счет импульса, который она получает от более мелких частиц при их столкновении. Время движения крупной частицы t_* до ее остановки определяется из выражения

$$t_* = -BM \ln [MBg(1 - \frac{\rho_c}{\rho_m}) / \Phi], \quad (66)$$

где Φ – случайный параметр, зависящий от свойств порошковой массы и параметров вибрационного формования. Значение параметра Φ определяется из анализа взаимодействия в процессе колебательного движения мелких частиц с крупной:

$$\Phi = [3,4 + 22,5 \sqrt{\ln \frac{1}{\beta}} \cos(2\pi\beta) \frac{d_q}{D_q}] \times (\frac{mM}{m+M}) (\frac{D_q}{d_q})^2 (\frac{h}{d_q})^{1/4} \frac{a}{f}, \quad (67)$$

где β – равномерно распределенное случайное число из интервала $[0, 1]$; h – высота порошковой засыпки; a, f – соответственно ускорение и частота вибрационных колебаний.

Случайный характер параметра Φ связан с тем, что воздействие на крупную частицу осуществляется одновременно большим числом мелких. За время перемещения в вертикальном направлении крупная частица проходит расстояние s :

$$s = BM \left\{ \frac{\Phi}{M} [1 - \exp(-\frac{t_*}{BM})] - g(1 - \frac{\rho_c}{\rho_m}) t_* \right\}. \quad (68)$$

Условием перемещения крупной частицы вверх на следующий слой мелких частиц является $s \geq d_q$. В том случае, когда это условие не выполняется, крупная частица возвращается в исходное положение и цикл движений повторяется. Так как s является случайной величиной, то и выполнение соотношения $s \geq d_q$ носит случайный характер. Поэтому расчет кинетики сегрегации, проведенный по уравнениям (66) – (68) показал, что зависимость расстояния перемещения крупной частицы от времени имеет дискретный характер (рис. 28). Полученные уравнения позволяют оценить время вибрационного формования, необходимое для полной сегрегации частиц по размерам порошковой смеси.

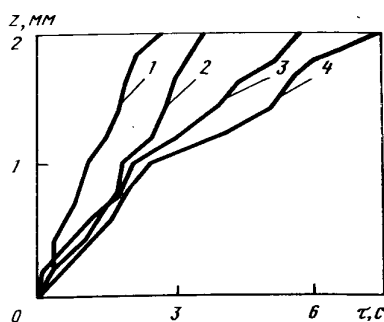


Рис. 28. Кинетика подъема крупных частиц размером 0,5 (1), 0,35 (2), 0,18 (3) и 0,13 мм (4) в порошковой засыпке толщиной 2 мм с размером частиц 0,05 мм

Проведенные экспериментальные исследования показали, что ППМ, полученные методом вибрационного формования, по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии, имеют повышенные эксплуатационные свойства (табл. 2).

У таких материалов коэффициент вариации размера пор на 25–30 %, среднеквадратичное отклонение локальной проницаемости и толщина, при которой достигается регулярная структура в 2 раза меньше (при использовании порошков одной и той же дисперсности). В подтверждение изложенному на рис. 29 приведены функции распределения пор по размерам, на рис. 30 – зависимость коэффициента регулярности пористой структуры S от параметра A , равного отношению толщины образца h к среднему диаметру частиц порошка D_q , из которого изготавливались образцы.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ,
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Таблица 2. Сравнительный анализ свойств ППМ, полученных по традиционной технологии (числитель) и методом вибрационного формования (знаменатель)

Размер частиц порошка, мм	Размер пор, мкм		Коэффициент проницаемости, $\times 10^{-13}$, м ²	Параметр эффективности, E_1	Абсолютная толщина фильтрования, мкм	Среднеквадратичное отклонение локальной проницаемости
	средний	максимальный				
(-0,063) – (+0,04)	20/16	30/18	31/29	0,086/0,106	10/8	0,065/0,03
(-0,01) – (+0,063)	30/26	40/33	55/50	0,078/0,086	15/12	0,060/0,03
(-0,16) – (+0,1)	45/40	55/48	110/105	0,024/0,081	18/14	0,055/0,03
(-0,2) – (+0,16)	68/63	85/76	150/140	0,056/0,059	24/19	0,055/0,03
(-0,315) – (+0,2)	79/76	95/85	300/290	0,069/0,071	33/28	0,055/0,03
(-0,4) – (+0,315)	95/90	140/96	660/650	0,085/0,089	45/40	0,055/0,03
(-0,63) – (+0,4)	145/138	180/155	900/880	0,063/0,068	70/61	0,055/0,03

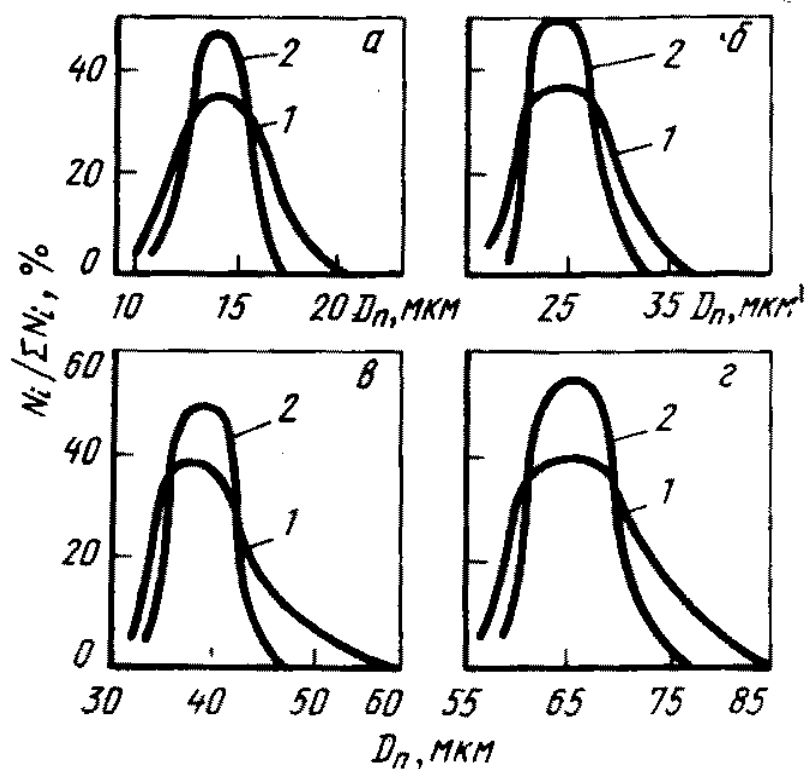


Рис. 29. Функция распределения пор по размерам ППМ, полученного по традиционной технологии (1) и методом вибрационного формования (2) при размерах частиц, мм:
а – (-0,063) – (+0,04); б – (-0,1) – (+0,063); в – (-0,16) – (+0,1); г – (-0,2) – (+0,16)

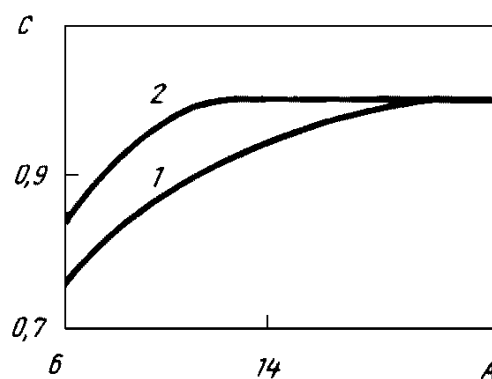


Рис. 30. Зависимость коэффициента регулярности C от параметра A при традиционной технологии (1) и вибрационном формовании (2)

На рис. 31 представлены структура ППМ, полученного из полидисперсного порошка с набором частиц различного дисперсного состава.

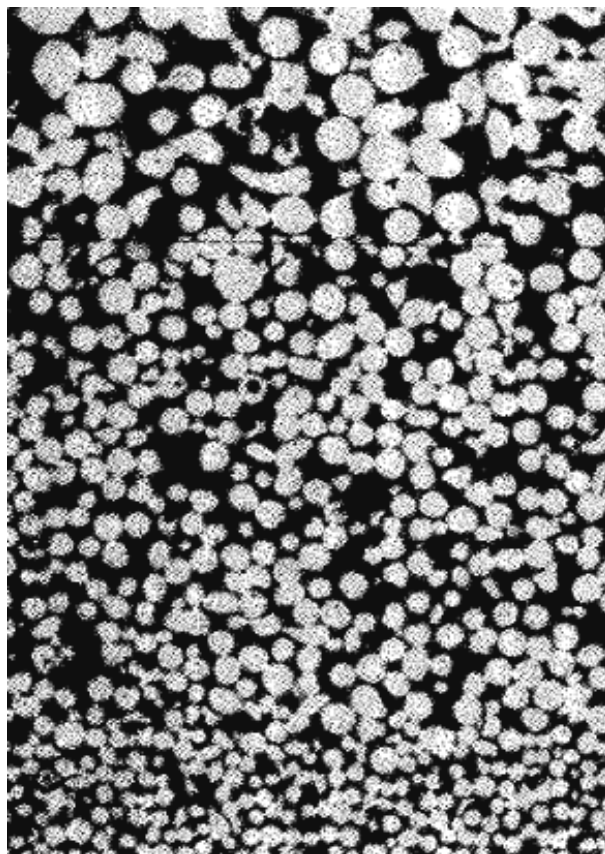


Рис. 31. Структура ППМ, полученного из полидисперсного порошка методом вибрационного формования. $\times 100$

Свойства ППМ для очистки и гомогенизации расплава полимеров при традиционной технологии (в числителе) и при использовании метода вибрационного формования (в знаменателе) следующие: средний размер пор 20/20 мкм; максимальный размер пор – 50/46 мкм; коэффициент проницаемости $3,2 \cdot 10^{-12}$ / $12,0 \cdot 10^{-12}$ м²; параметр эффективности 0,09/0,175; грязеемкость 0,03/0,10; среднеквадратичное отклонение локальной проницаемости 0,065/0,03.

По результатам исследования разработан новый технологический процесс, позволяющий получать ППМ с повышенными проницаемостью и грязеемкостью. Он включает такие основные операции, как подготовка исходных порошков (подбор химического состава и

дисперсности) и их дозировка, вибрационное формование и спекание заготовок, контроль свойств готовых изделий.

ППМ, полученные методом вибрационного формования, были использованы для очистки расплавов полимеров при производстве полимерных пленок. Ресурс работы фильтрующих элементов из таких материалов в 6 раз выше, чем из материалов, получаемых традиционными методами.

Метод осаждения мелких частиц

Из практики использования фильтрующих элементов известно, что при забивании порового пространства частицами загрязнителя, последние неравномерно распределяются по толщине фильтра [86]. Наблюдается преимущественное осаждение загрязнителя в поверхностных слоях пористого материала, что приводит к формированию переменного порораспределения. Кроме того, опыт эксплуатации фильтров из ППМ показывает, что их тонкость очистки возрастает в процессе эксплуатации [116]. Это обусловлено тем, что частицы, осевшие в поровых каналах, сами улучшают поровую структуру фильтра. В этой связи можно предположить, что путем выбора соответствующих размеров мелких частиц и режимов осаждения можно получить ППМ, обладающие не только переменным порораспределением в направлении фильтрации, но и соответствующим распределением пор по размерам, которые обеспечивают максимально возможные для таких структур проницаемость и грязеемкость при заданных размерах пор и тонкости фильтрования.

Известно [117], что характер процесса осаждения мелких частиц из несущего потока в пористых средах определяется одновременным воздействием ряда факторов: свойствами мелких частиц (их размерами, плотностью, концентрацией); характеристиками пористой среды (размерами частиц, образующих пористую среду, пористостью, размерами пор); свойствами несущей среды (вязкостью, плотностью, скоростью фильтрации).

Для оптимизации параметров процесса получения ППМ с переменным порораспределением необходимо изучить закономерности влияния параметров процесса осаждения мелких частиц из газопылевого потока на эксплуатационные характеристики полученных изделий: коэффициент проницаемости, тонкость фильтрования, грязеемкость и ресурс.

Свойства ППМ с неоднородным порораспределением определяются, прежде всего, характером распределения основных структурных параметров (пористости, размеров пор) по толщине образца. Из всех описанных ранее факторов на характер распределения осажденных частиц по толщине фильтра определяющее влияние оказывает соотношение между размерами частиц, вводимых в материал, и самого фильтрующего материала, в то время как характеристики несущей среды, плотность и концентрация осаждаемых частиц определяют, прежде всего, интенсивность осаждения, хотя в определенной мере влияют и на распределение осажденных частиц. Поэтому для оценки эффективности применения метода осаждения при получении ППМ с повышенными свойствами сначала рассмотрим влияние размеров мелких частиц и частиц порошка, образующего заготовку на свойства изделий.

Процесс осаждения мелких частиц математически описывается системой дифференциальных уравнений [118] с учетом того, что осаждение проводится только на одной поверхности исходного образца:

$$\left. \begin{aligned} \partial \sigma / \partial t &= (Q_z / S_z) (\partial C / \partial z), \\ \partial \sigma / \partial t &= (\omega_z Q_z) (C / S_z L_z), \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

где z – направление потока газа при осаждении; σ – объемное содержание осажденных частиц в слое ППМ, выделенном перпендикулярно оси Z ; S_z , L_z – соответственно площадь поверхности и толщина выделенного слоя; C – концентрация частиц в газовом потоке Q_z – объемный расход газа через выделенный слой; ω_z – вероятность осаждения мелких частиц.

Система (69) рассматривалась при следующих начальных и граничных условиях:

$$\sigma|_{t=0} = 0; C|_{z=0} = C_0 = 10^{-3}. \quad (70)$$

Изменения структурных параметров ППМ при осаждении (пористости, средней величины пор и удельной поверхности) описываются уравнениями, приведенными в работе [119].

Расчеты проводили для заготовки, спеченной из сферического порошка со средним размером частиц $D_{\text{ср}} = 883$ мкм, пористостью 0,4 и средней величиной пор 300 мкм. Толщину заготовки выбирали из условия обеспечения достаточной механической прочности и регулярной структуры: $h = 5,3$ мм. Параметры процесса осаждения рассчитывали исходя из условия, что газопылевой поток содержит моодисперсные частицы следующих размеров: 132; 221 и 283 мкм, а скорость потока составляет 1 м/с. Вычисления проводили в два этапа: сначала рассчитывали процесс осаждения мелких частиц в спеченной заготовке из крупного порошка с однородным порораспределением и определяли распределение пористости по толщине фильтрующего элемента, а также относительное изменение массы заготовки и средней величины пор и коэффициента проницаемости, полученного в результате осаждения материала. Процесс осаждения считали завершенным при условии, когда либо размер пор в поверхностном слое станет меньше размеров осаждаемых частиц, либо когда пористость осаждаемого слоя станет меньше, чем 0,15. Последнее является неприемлемым для ППМ.

На рисунке 32 представлено распределение пористости по толщине образца при различных значениях отношения размеров осаждаемых мелких частиц и крупных частиц d/D , составляющих пористую заготовку. Видно, что чем меньше величина отношения d/D , тем больше неравномерность порораспределения.

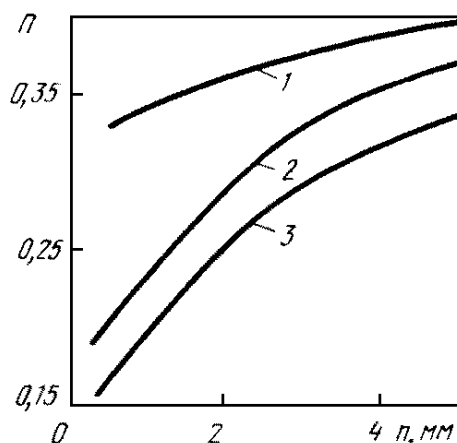


Рис. 32. Распределение пористости по толщине заготовки, полученной осаждением мелких частиц при различных отношениях d/D , равных: 1 — 0,31; 2 — 0,25; 3 — 0,15

Полученные закономерности интенсивности осаждения обуславливают зависимость коэффициента проницаемости от отношения d/D , при увеличении которого K возрастает (рис. 33).

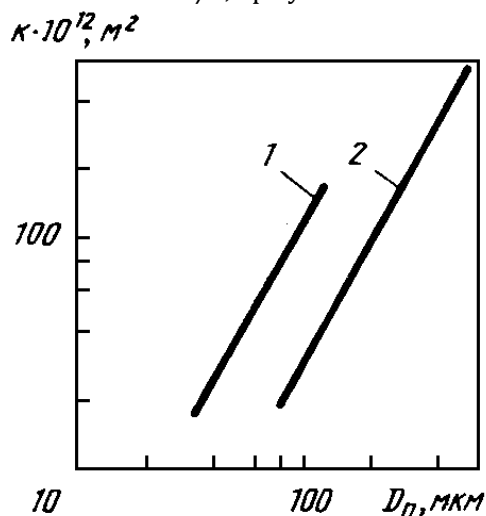


Рис. 33. Зависимость коэффициента проницаемости от размера пор ППМ, полученного методом осаждения (1) и традиционной технологией (2)

Как показано ранее, одним из условий эффективного применения ППМ является повышение коэффициента проницаемости при сохранении заданной величины размеров пор. Из данных рис. 33 видно, что более высоким коэффициентом проницаемости обладают ППМ,

полученные с применением метода осаждения при одинаковых средних величинах пор по сравнению с исходными спеченными заготовками. При этом наблюдается увеличение K в ~ 3 раза.

Для оценки оптимальных значений параметра d/D , обеспечивающих максимальное возрастание коэффициента проницаемости при сохранении заданных размеров пор с учетом всех факторов, влияющих на процесс осаждения, были проведены комплексные экспериментальные исследования закономерностей изменения гидродинамических свойств ППМ, полученных методом осаждения мелких частиц. В качестве модельного материала для исследования порораспределения при осаждении выбраны распыленные порошки бронзы марки БрОФ10-1 следующей дисперсности, мм: $(-1,25) - (+1,0)$; $(-1,0) - (+0,8)$; $(-0,2) - (+0,63)$; $(-0,63) - (+0,5)$; $(-0,5) - (+0,4)$; $(-0,4) - (+0,315)$.

Исследование процесса осаждения мелких частиц из газопылевого потока проводили на установке, состоящей из системы газоснабжения, измерительной и регистрирующей системы поддержания контроля за параметрами давления газа и его расхода, а также корпуса контейнера со спеченной заготовкой. В качестве последней использовали образцы в виде диска диаметром 30 и толщиной от 3 до 7 мм, изготовленные из порошков различной дисперсности.

Закономерности протекания процесса осаждения хорошо иллюстрируются на основе изучения кинетики изменения перепада давления на спеченной заготовке и слое нанесенного на нее мелкого порошка. В начальный момент времени перепад давления Δp складывался из перепадов давления на заготовке и слое порошка. В случае $d/D = 0,31$ (рис. 11.34, кривая 3) величина Δp практически не изменяется в процессе пропускания потока газа, т.е. лишь незначительная часть порошка проникает в поры заготовки. При $d/D = 0,16$ (рис. 34, кривая 1) мелкие частицы, осаждаясь в поровых каналах, увеличивают сопротивление заготовки. Выход Δp на постоянное значение в данном случае свидетельствует об окончании процесса осаждения. При $d/D = 0,1$ (рис. 34, кривая 2) мелкие частицы беспрепятственно проходят через спеченную заготовку, задерживаясь лишь в минимальных по размерам порах. В результате происходит уменьшение толщины слоя мелкого порошка до нуля.

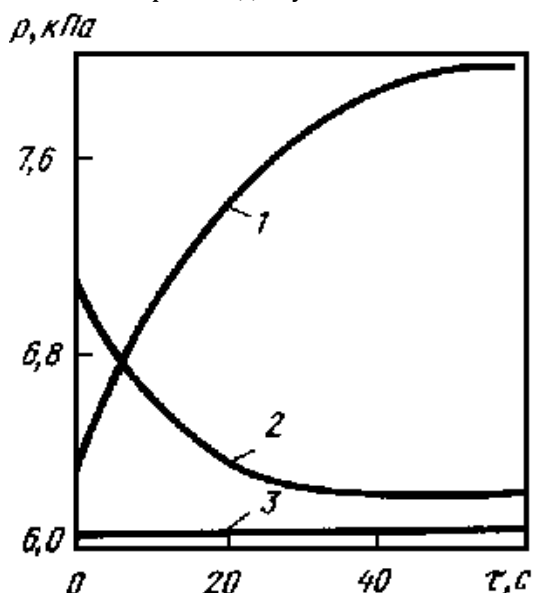


Рис. 34. Изменение перепада давления на заготовке и в слое мелкого порошка в процессе осаждения

На основании результатов исследований закономерностей изменения свойств ППМ при осаждении мелких частиц, определяли оптимальные значения технологических параметров, обеспечивающие максимальные значения K при заданной средней величине пор. Для этого воспользовались построением математической модели процесса. В качестве параметров оптимизации выбрали коэффициент проницаемости $Y_1 \cdot 10^{12}$ (м^2) и среднюю величину пор Y_2 (мкм), а в качестве факторов оптимизации – размер частиц порошка заготовки x_1 (мкм); размер мелких частиц порошка x_2 (мкм); скорость фильтрации газа x_3 (м/с), толщину заготовки x_4 (мкм).

Исходя из разработанной теории процесса фильтрования были рассчитаны значения коэффициента проницаемости и средних размеров пор при значениях факторов: $x_1 = (442 - 1110)$ мкм; $x_2 = (70 - 221)$ мкм $x_3 = (0,28 - 2,05)$ м/с; $x_4 = (3 - 7)$ мм. Были определены параметры оптимизации в отдельных точках из указанных интервалов факторов оптимизации. Для определения оптимальных значений методами статистического планирования были получены регрессионные уравнения 2-го порядка, по которым можно рассчитать факторы оптимизации, обеспечивающие получение ППМ с максимальным коэффициентом проницаемости при заданном размере пор. Поставленная задача решалась методом Бокса [120]. Найденные оптимальные значения коэффициента проницаемости и соответствующие ему средние величины пор, а также факторы оптимизации приведены в табл. 3.

Таким образом, на основе расчетов, проведенных по разработанной модели, определены оптимальные значения параметров, обеспечивающие получение ППМ с максимально высокой проницаемостью при заданной средней величине пор методом осаждения мелких частиц: соотношение размеров мелких и крупных частиц $d/D = 0,15 - 0,2$; скорость фильтрации газа $v_{cp} = 0,9 - 1,1$ м/с; толщина образцов $h = 5,7 - 6,1$ мм.

Таблица 3. Оптимальные значения коэффициента проницаемости и соответствующие факторы эксперимента

$K \cdot 10^{12},$ м ²	$D_p,$ мкм	$D,$ мкм	$d,$ мкм	$v_{cp},$ с/м	$h,$ мм
95	60	779	152	1,00	5,56
104	70	792	156	1,05	5,76
122	90	866	142	0,96	5,76
140	110	852	158	1,21	6,36
153	130	909	157	1,27	5,64
174	150	950	182	0,92	6,18
192	175	983	187	0,98	6,14
212	200	1023	169	1,16	5,90
234	225	1020	175	1,18	5,9
268	250	1060	191	1,17	5,8

Эффективность использования ППМ в качестве фильтров определяется наряду с указанными требованиями обеспечения максимального коэффициента проницаемости при заданной величине пор, также возможностью повышения грязеемкости и ресурса работы при сохранении заданной тонкости фильтрования. На основе результатов оптимизации гидродинамических свойств ППМ определим область значений параметров оптимизации, обеспечивающих достижение максимально высоких фильтрующих характеристик. Для этого оценим величины грязеемкости, ресурсы и тонкости фильтрования образцов, параметры процесса получения которых приведены выше, так как при этом гарантируются экстремальные значения K . Учтем также результаты анализа коэффициентов корреляции между факторами эксперимента, который показал отсутствие зависимости между скоростью фильтрации, толщиной образца и всеми остальными факторами. Поэтому, для нахождения области максимальных значений фильтрующих характеристик будем варьировать величину отношения размеров мелких частиц и частиц порошка, образующих заготовку, а значения факторов x_3 и x_4 примем равными их средним значениям, соответствующим получению изделий с максимальным коэффициентом проницаемости ($v_{cp} = 1,023$ м/с, $h = 6,27$ мм).

Для расчета фильтрующих свойств материалов с неоднородным порораспределением воспользуемся разработанной моделью процесса фильтрования. При этом будем считать, что фильтрование осуществляется через ППМ, изготовленные по оптимальным режимам при $d/D = 0,15 - 0,20$. Причем, направление фильтрования противоположно направлению фильтрации газопылевого потока при осаждении мелких частиц. В этом случае поток фильтруемой среды в материале движется от области с максимальными значениями пористости и размеров пор к области с минимальными их значениями. Такое направление фильтрации в ППМ с

неоднородным порораспределением позволяет получать изделия с улучшенными фильтрующими характеристиками.

Анализ данных, представленных на рис. 35, показывает, что наиболее высокие фильтрующие характеристики достигаются при $d/D = 0,15 - 0,16$, а затем наблюдается одновременное снижение ресурса и грязеемкости.

Таким образом, для получения методом осаждения мелких частиц ППМ, обладающих максимальными фильтрующими и гидродинамическими характеристиками, необходимо, чтобы соотношение размеров мелких и крупных частиц составляло $d/D = 0,15 - 0,16$, а скорость фильтрации газа и толщина образцов – $v_{cp} = 0,9 - 1,1$ м/с; $h = 5,7 - 6,1$ мм.

В качестве примера приведем сравнение свойств ППМ из порошка бронзы, полученных спеканием в состоянии свободной насыпки (в числителе) и методом осаждения (в знаменателе): $D_n = 100/100$ мкм; $K \cdot 10^{12} = 65/170$ м²; $a = 30/30$ мкм; $\Delta G = 0,085/0,24$; $\tau = 1/3$ ч. Следовательно, применение метода осаждения мелких частиц позволяет получить ППМ с переменным порораспределением, обладающие повышенным в 2,5 – 3,0 раза коэффициентом проницаемости при заданной средней величине пор и в 3 – 4 раза более высокой грязеемкостью и ресурсом работ при сохранении заданной тонкости фильтрации a .

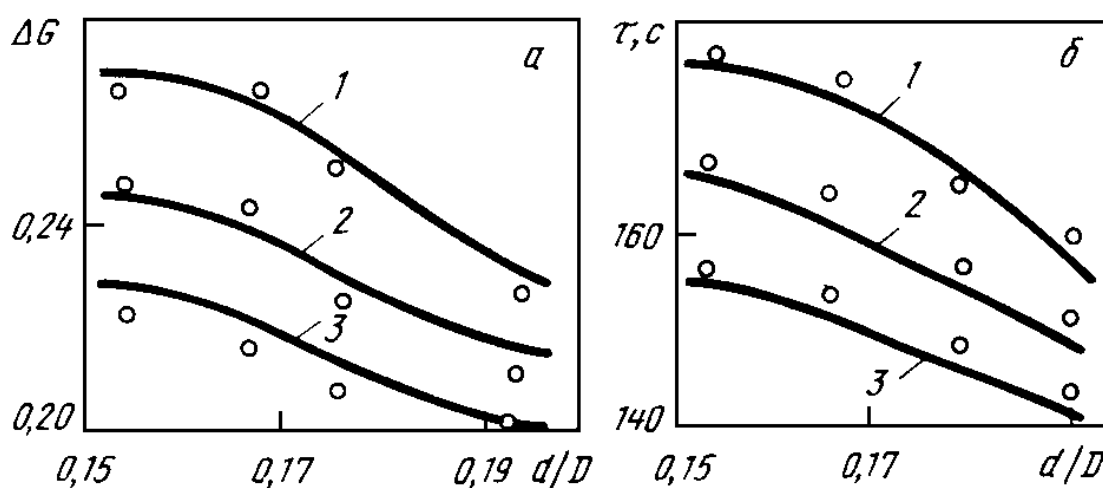


Рис. 35. Зависимости грязеемкости (а) и ресурса (б) ППМ, полученных методом осаждения от d/D при различной тонкости фильтрации, равной, мкм: 1 – 50; 2 – 40; 3 – 30

Метод пластического деформирования

Пластическое деформирование спеченных пористых заготовок является одним из возможных методов регулирования свойств фильтрующих материалов.

Для сокращения объема исследований по выбору требуемых режимов деформирования необходимо теоретически описывать закономерности пластического деформирования ППМ. В существующих теориях пластичности пористых материалов используется феноменологический подход к описанию свойств материала и вследствие этого не учитывается реальная структура ППМ. В то же время, такие структурные параметры, как размеры и число межчастичных контактов, форма и размер пор оказывают существенное влияние на закономерности пластического деформирования ППМ. В связи с этим проявляется определенный интерес к разработке дискретно-контактных теорий пластичности порошковых материалов. Однако, данные теории не учитывают влияния структуры пор ППМ на закономерности пластического деформирования и применение их ограничено схемами нагружения.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что для корректного описания закономерностей деформации ППМ необходимо использовать теории, учитывающие как контактные явления, так и особенности структуры пор. В качестве модели структуры ППМ, удовлетворяющей этим условиям, целесообразно выбрать регулярную укладку частиц порошка, свойства каждого элемента объема которой характеризуются параметрами элементарной ячейки в виде параллелепипеда, выделенной из восьми частиц порошка. Параметры ячейки – размеры ребер a_i , углы в гранях θ_i и размеры межчастичных контактов x_i – соответствуют

основным параметрам структуры ППМ, расстояниям между центрами частиц, углам их укладки и размерам контактных шеек. Выбранная модель наиболее адекватно описывает структурные особенности с пористостью 25 – 40 %.

При выводе условия пластичности ППМ на основе принятой модели воспользуемся положением, на котором основывается большинство дискретно-контактных теорий пластичности пористых материалов: процесс пластического деформирования обусловлен переходом в пластическое состояние областей межчастичных контактов. Данное предположение получило и экспериментальное подтверждение в ряде исследований. Так, в некоторых работах показано, что на начальном этапе деформирования ППМ, спеченных из сферического порошка, деформация практически полностью локализуется в зоне контактных мостиков. Согласно выбранной модели, переход ППМ в состояние пластического деформирования соответствует возникновению пластических деформаций в областях межчастичных контактов элементарной ячейки. Поэтому, при выводе условия пластичности необходимо исследовать напряженное состояние материала порошка в этих областях. Расчеты проведем в неортогональной системе координат, связанной с элементарной ячейкой. Ориентация этой системы координат относительно главных осей тензора напряжений задается обобщенными коэффициентами Ламэ $h_{i\alpha}$ (5), которые определяют все геометрические свойства неортогональной системы координат. Так, компоненты метрического тензора g_{ij} выражаются через них выражением (19), а компоненты тензора напряжений σ^{ij} в неортогональной системе координат выражаются через главные компоненты и коэффициенты Ламэ выражением (20).

Для вычисления компонент локального тензора напряжений в областях межчастичных контактов воспользуемся уравнениями баланса сил в сечениях элементарной ячейки, проведенных через центры межчастичных контактов параллельно координатным плоскостям системы. Рассмотрим соответствующие сечения для контакта, расположенного в направлении оси $i = 1$. Вектор силы F_{ij} , действующей на плоскость сечения межчастичного контакта, лежащего в направлении оси K , проведенной параллельно j -й координатной плоскости неортогональной системы координат, можно выразить через локальные значения компонент тензора напряжений в данном контакте $\sigma_{\text{лк}}^{ie}$:

$$F^{ij} = \int_{S_j^k} \sigma_{\text{лк}}^{ie} n_e dS, \quad (71)$$

где S_j^k – площадь материала порошка в рассматриваемом сечении; n_e – компоненты вектора нормали к плоскости сечения.

Для ординатной плоскости $n_e = \delta_e^j / \sqrt{g^{ij}}$.

Применяя теорему о среднем, преобразуем уравнение (11.71) к виду

$$F^{ij} = \bar{\sigma}_{\text{лк}}^{ij} S_j^k \frac{1}{\sqrt{g^{ij}}}, \quad (72)$$

где $\bar{\sigma}_{\text{лк}}^{ij}$ – усредненные по области k -го контакта локальные значения тензора напряжений.

Величина площади сечения металлического скелета элементарной ячейки S_j^k равна:

$$S_j^k = S_{\text{кт}j} \delta_j^k + (1 - \delta_j^k) S_{\text{м}j}. \quad (73)$$

Выразим значения вектора силы через компоненты тензора макронапряжений σ^{ij} , которые в пористом материале определяются усредненными по представительному элементу объема локальными напряжениями $\sigma_{\text{л}}^{ij}$:

$$\sigma^{ij} = 1/V \int_S x^i \sigma_{\text{л}}^{ik} n_k dS, \quad (74)$$

где V и S – соответственно объем и поверхность представительного элемента объема; x^i – координаты точек поверхности S .

В рамках используемой модели ППМ – это регулярная упаковка частиц порошка, представительным элементом объема которой является элементарная ячейка. При интегрировании уравнения (74) получим:

$$\sigma^{ij} = a_i / V_0 \int_{S_j} \sigma_{\text{л}}^{ik} n_k dS, \quad (75)$$

где S_j – площадь сечения элементарной ячейки j -й координатной плоскостью системы координат. Согласно определению $\int_{S_j} \sigma_{\text{л}}^{ik} dS = F^{ij}$, тогда из (11.72) выразим усредненные значения компонент локальных напряжений в областях межчастичных контактов $\bar{\sigma}_{\text{лк}}^{ij}$ через макронапряжения:

$$\bar{\sigma}_{\text{лк}}^{ij} = P_k^j \sigma_k^{ij}, \quad (76)$$

где $P_k^j = \frac{V_0 \sqrt{g^{jj}}}{a_j S_j^k}$.

Условие перехода материала порошка в областях межчастичных контактов в состояние пластического деформирования определим на основе критерия пластичности Мизеса. Интенсивность средних локальных напряжений в области k -го контакта I_{2k} равна:

$$I_{2k} = \frac{1}{6} 3 \left[\sum_{i,j,m,n} (\bar{\sigma}_{\text{лк}}^{im} \bar{\sigma}_{\text{лк}}^{jn} g_{mj} g_{ni}) - \left(\sum_{i,m} \bar{\sigma}_{\text{лк}}^{im} g_{im} \right)^2 \right]. \quad (77)$$

При пластическом деформировании межчастичного контакта выполняется соотношение

$$I_{2k} = \tau_{\text{т}}^2, \quad (78)$$

где $\tau_{\text{т}}$ – предел текучести материала порошка при сдвиге.

В соответствии с физическим смыслом интенсивности напряжений величина I_{2k} пропорциональна энергии, связанной со сдвиговыми деформациями материала порошка в области k -го контакта. Тогда (учитывая локализацию деформаций в межчастичных контактах) полная энергия сдвиговых пластических деформаций в элементарной ячейке определяется суммой интенсивностей:

$$I_2 = \sum_k I_{2k}. \quad (79)$$

Согласно условию пластичности Мизеса, при пластическом деформировании энергия сдвиговых деформаций принимает ограниченное значение. Тогда и суммарная интенсивность напряжений I_2 принимает определенное значение, задаваемое величиной I_{2k} :

$$I_2 = 3\tau_{\text{т}}^2. \quad (80)$$

Подставив выражения (77) – (79) в (80), получим условие пластичности ППМ:

$$\frac{1}{6} \sum_k \left[\sum_{i,j,m,k} \bar{\sigma}_{lk}^{im} \bar{\sigma}_{lk}^{jn} g_{in} g_{jm} - \left(\sum_{i,j} \bar{\sigma}_{lk}^{im} g_{im} \right)^2 \right] = 3\tau_T^2. \quad (81)$$

Полученное условие пластичности можно выразить через компоненты тензора напряжений в главных осях:

$$\sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} = \tau_T^2, \quad (82)$$

где $A_{\alpha\beta}$ – коэффициент, зависящий от параметров модели.

После преобразований условие пластичности (82) запишется в виде $d\epsilon_{\alpha} = 2d\lambda \sum A_{\alpha\beta} \sigma_{\beta}$, где $d\lambda$ – неопределенный множитель, исключаемый при вычислении.

Изменения параметров модели определяются величинами деформаций. Так, на основе анализа преобразований базисных векторов найдем изменения величин $h_{i\alpha}^{\square}$: $m_i h_{i\alpha}^{\square} = h_{i\alpha} (1 + d\epsilon_{\alpha})$, где m_i – нормировочные множители, определяющие изменение масштаба в направлении i -й оси.

Из условия нормировки $\sum_{\alpha} (h_{i\alpha})^2 = 1$ получим

$$m_i = \left[\sum_{\alpha} h_{i\alpha}^2 (1 + d\epsilon_{\alpha})^2 \right]^{1/2}.$$

Тогда размеры ребер элементарной ячейки после деформации составят: $a'_i = a_i \left[\sum_{\alpha} h_{i\alpha}^2 (1 + d\epsilon_{\alpha})^2 \right]^{1/2}$, а коэффициенты Ламэ $h'_{i\alpha} = \frac{h_{i\alpha} (1 + d\epsilon_{\alpha})}{\left[\sum_{\alpha} h_{i\alpha}^2 (1 + d\epsilon_{\alpha})^2 \right]^{1/2}}$.

В соответствии с определением величины углов в гранях ячейки изменяются по следующему уравнению:

$$\theta_i = \arccos \left\{ \frac{\sum_{\alpha} h_{i\alpha} h_{k\alpha} (1 + d\epsilon_{\alpha})^2}{\left[\sum_{\alpha} h_{j\alpha}^2 (1 + d\epsilon_{\alpha})^2 \sum_{\beta} h_{k\beta}^2 (1 + d\epsilon_{\beta})^2 \right]^{1/2}} \right\}.$$

На основе выведенных уравнений пластического деформирования ППМ рассчитаем деформацию при простейших схемах нагружения – одноосном растяжении и сжатии. В качестве модельного материала примем ППМ, спеченный из сферического порошка со средним размером частиц $D_3 = 350$ мкм, исходной пористостью $\Pi = 0,4$ и размером пор $D_{\Pi} = 100$ мкм. При одноосном нагружении только одна компонента тензора напряжений отличается от нуля, и условие пластичности может быть записано в виде: $A_{11} \sigma_1^2 = \tau_T^2$.

Установлено, что одноосное сжатие приводит к монотонному снижению пористости и возрастанию удельной поверхности, одноосное растяжение – к противоположным результатам.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Для проверки соответствия полученных данных экспериментальным проведены исследования одноосного сжатия и растяжения образцов, спеченных в состоянии свободной засыпки из сферического бронзового порошка марки БрОФ10-1 с размерами частиц $(-0,4 + 0,315)$ мм. Сопоставление результатов анализа свидетельствует об удовлетворительном соответствии: максимальное среднеквадратичное отклонение не превышает 11 %.

Важной особенностью процесса пластического деформирования ППМ является возникновение деформационной анизотропии свойств, которая обусловлена анизотропией структурных параметров материала – частиц порошка и поровых каналов. На шлифах образца, подвергнутого одноосному сжатию, плоскости сечения проходят вдоль оси деформирования и в перпендикулярном ей направлении. В плоскости, содержащей ось деформирования, происходит существенное изменение формы частиц и пор, а в плоскости, перпендикулярной этой оси, явных изменений не наблюдается.

Следствием структурной анизотропии является анизотропия основных свойств деформированных ППМ. Так, получены зависимости размеров пор в направлении оси деформирования и в перпендикулярном ей направлении от величины деформации в результате расчета процесса одноосного сжатия образца из ППМ. Теоретические данные подтверждены результатами экспериментальных исследований, проведенных на образцах из спеченной бронзы. Разработанная теория позволяет описывать изменение прочностных свойств ППМ в процессе деформирования. Получены также зависимости временного сопротивления σ_v и максимального удлинения при разрыве δ от степени одноосной деформации сжатия образцов из ППМ. В поперечном направлении σ_v выше, чем в направлении оси деформирования, причем обе зависимости имеют максимум, обусловленный снижением пластичности материала межчастичных контактов при предварительном нагружении. В то же время δ монотонно снижается с увеличением деформации сжатия, причем пластичность в осевом направлении выше. Таким образом, приведенная теория описывает анизотропию механических свойств деформированных пористых материалов, которая имеет широкое экспериментальное обоснование.

Важной характеристикой механических свойств пористых материалов являются закономерности и их деформирования при сдвиговых нагружениях. На основе разработанной теории проведены расчеты деформации ППМ при одновременном воздействии напряжений сжатия P и сдвига τ . Зависимости изменения пористости ППМ от величины интенсивности деформаций при различных видах нагружения свидетельствуют о том, что при чистом сдвиге ($P/\tau = 0$) происходит монотонное возрастание пористости (эффект дилатансии). При $P/\tau = 2$ пористость монотонно снижается, а при $P/\tau = 0,5$ при деформациях $P < 0,045$ она сначала уменьшается, затем возрастает. Это экспериментально подтверждено в ряде работ.

Таким образом, разработанная теория пластического деформирования ППМ на основе учета особенностей структурного строения материала описывает с достаточной степенью точности изменение основных свойств ППМ при деформации, а также позволяет исследовать такие существенные эффекты, как деформационная анизотропия свойств и дилатансия. С использованием этой теории рассчитаны основные закономерности пластического деформирования и, как следствие, изменения структуры и свойств ППМ при различных схемах нагружения.

Как уже было отмечено, эффективным методом повышения равномерности порораспределения ППМ является пластическое деформирование.

На рис. 36 представлены дифференциальные кривые распределения пор по размерам в ППМ до и после свободной осадки. Деформация приводит к перераспределению размеров пор в ППМ. Так, после свободной осадки пик кривой функции распределения пор по размерам смещается в область меньших размеров пор: относительное число пор максимального размера уменьшается на 25 – 32 % за счет их перехода в число средних по размерам. Следствием выравнивания размеров пор является повышение равномерности распределения локальной проницаемости по площади фильтрации деформированного ППМ. На рис. 37 показано отклонение коэффициента локальной проницаемости ΔK от среднего значения исходного ППМ. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что свободная осадка способствует повышению равномерности локальной проницаемости на 36 %.

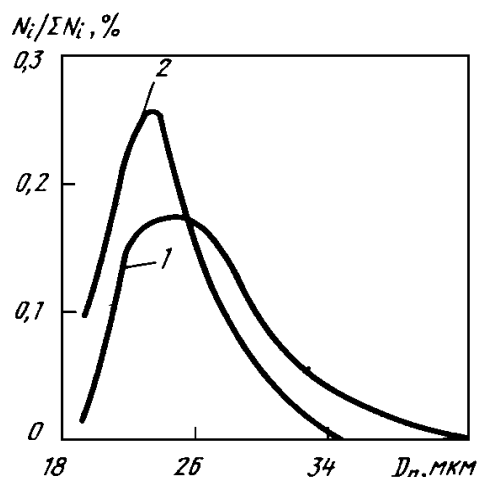


Рис. 36. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам из порошка бронзы:

1 – исходный образец; 2 – образец после свободной осадки ($\epsilon = 4 - 6 \%$)

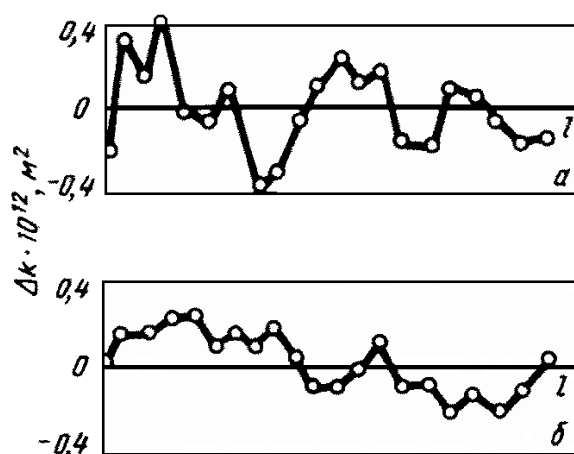


Рис. 37. Топограммы отклонения величины локальной проницаемости ΔK из порошка бронзы исходного (а) и деформированного с $\epsilon = 4 - 6 \%$ (б) образцов

Коэффициенты вариации свойств ППМ, полученных по разработанной (в числителе) и традиционной (в знаменателе) технологии, следующие, %: средний размер пор 10/16; локальная проницаемость 9/15; коэффициент проницаемости на партии изделий 10/21.

Повышение однородности порораспределения ППМ и стабильности свойств на партии изделий может быть достигнуто также путем радиального обжатия (калибрования). Расчеты показали, что радиальное обжатие заготовок из материалов, в которых распределение пор по размерам характеризуется дифференциальной кривой, приведенной на рис. 38 а, приводит к снижению дисперсии распределения. Анализ закономерностей изменения функции распределения пор по размерам выявил идентичность данным, полученным при исследовании свободной осадки: величина дисперсии распределения пор при обжатии уменьшается.

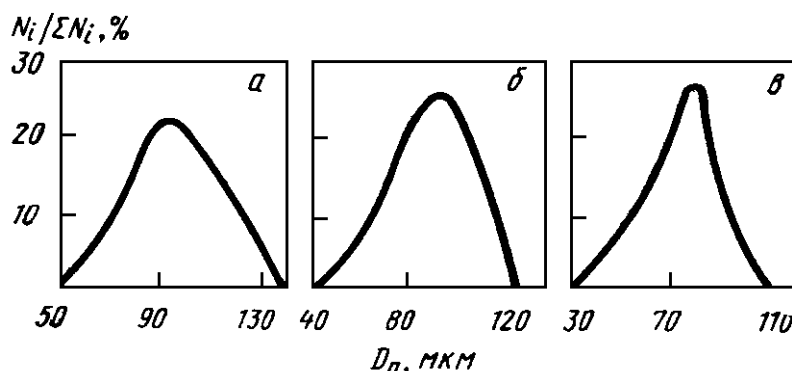


Рис. 38. дифференциальные кривые распределения пор по размерам в ППМ из порошка бронзы:
а – исходный образец; б – деформированный образец, $\epsilon = 2\%$; в – то же, $\epsilon = 5\%$

Перспективным направлением является создание ППМ, в которых размеры пор изменяются в направлении фильтрации. Получить такие структуры позволил изгиб пористых заготовок. Разработанная модель пластического деформирования дала возможность обосновать изгиб таких заготовок как эффективный способ повышения комплекса эксплуатационных свойств ППМ. На основе проведенных расчетов были определены закономерности изменения основных свойств пористых заготовок, а также параметра эффективности E_1 в зависимости от изменения отношения h/a (h – толщина пластины, a радиус вогнутой поверхности):
$$E_1 = \sqrt{k} / D_{\text{Пср}}.$$

Распределение пористости и размеров пор по толщине изогнутой пластины, изготовленной из сферического порошка со средним размером частиц 350 мкм, приведено на рис. 39 а. Исходные пористость и средний размер пор составляли соответственно 39 % и 105 мкм. Анализ зависимостей подтверждает возможность регулирования порораспределения ППМ путем пластического изгиба.

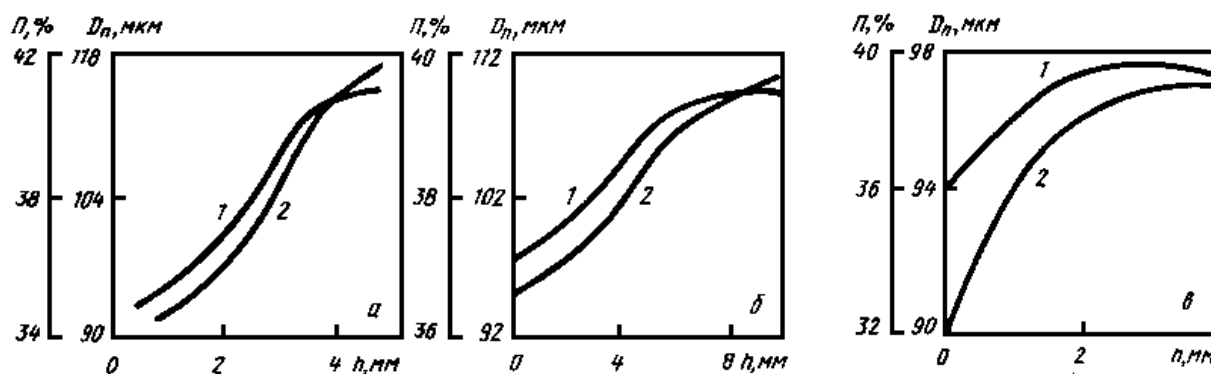


Рис. 11.39. Распределение пористости (1) и размеров пор (2) по толщине пластины (а, б) при $h/a = 0,15$ (а) и $0,08$ (б)
по толщине деформированной втулки при $\epsilon = 11\%$ (в)

Представленные на рис. 40 зависимости параметра E_1 и величины окружной деформации на выпуклой поверхности пластины ϵ_{max} от отношения h/a показывают, что уменьшение радиуса изгиба при постоянной толщине приводит к увеличению параметра эффективности и степени деформации, т.е. максимальная эффективность изделий ограничивается радиусом, при котором величина деформации достигает критического значения, соответствующего началу разрушения материала. Если за величину критического значения деформации принять относительное удлинение при разрыве ППМ из порошка бронзы с размером частиц $(-400) - (+315)$ мкм, то параметры эффективности возрастут на 15 %. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что

пластический изгиб порошковых заготовок позволяет получать ППМ с повышенным комплексом свойств. При осуществлении данного способа целесообразно использовать исходные порошковые заготовки в виде полос или пластин. Пластический изгиб заготовок из ППМ применяется при изготовлении вогнутых насадок. Изготовление таких насадок путем изгиба пористых порошковых пластин позволило повысить их проницаемость на 15 % при сохранении прочих параметров, сократить трудоемкость, снизить расход коррозионно-стойких сталей на оснастку для спекания.

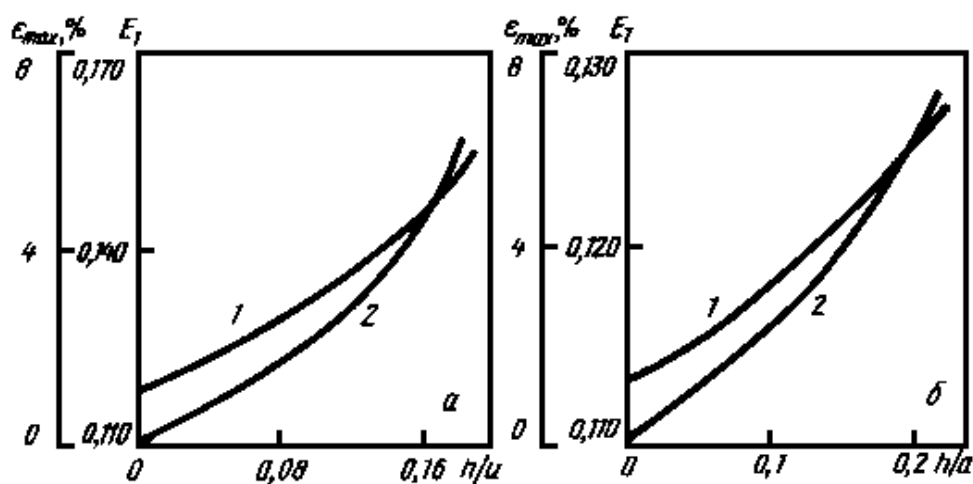


Рис. 40. Зависимости параметра эффективности E_1 (1) и величины максимальной деформации $\epsilon_{\max}$ (2) от h/a на выпуклых цилиндрической (а) и сферической (б) поверхностях

Анализ расчетных зависимостей показал, что при одинаковых параметрах изгиба более существенное изменение свойств ППМ происходит при сферическом, а не цилиндрическом изгибе пластины. Соответственно, выше и параметр эффективности. Поэтому, для повышения свойств ППМ более эффективен сферический изгиб. Его целесообразно осуществлять при использовании заготовок в виде сплошных дисков или дисков с отверстием. Сферический изгиб как простой, эффективный метод получения качественных изделий из ППМ был реализован в технологическом процессе изготовления фильтроэлементов для очистки воды. Для изготовления фильтроэлементов с указанными свойствами был использован порошок бронзы марки БрОФ10-1 с размерами частиц $(-0,16) - (+0,1)$ мм. Расчет, проведенный по разработанной модели, показал, что для получения ППМ с максимальным ресурсом и грязеемкостью при заданных условиях эксплуатации и сохранении запаса прочности необходимо осуществлять изгиб по сферической поверхности с параметром деформации $h/a = 0,11$. В этом случае ресурс и грязеемкость возрастают на 50 % по сравнению с аналогичными показателями в недеформированном состоянии.

Изделия из ППМ, в которых размеры пор изменяются в направлении фильтрации, могут быть получены путем прошивки (дорнования) заготовок в виде труб. В настоящее время этот метод широко применяется в порошковой металлургии, так как позволяет получать изделия трубчатой формы при усилиях, меньших, по сравнению с обычным прессованием. Наиболее часто он осуществляется путем нагружения одной внутренней или наружной поверхности. При этом величина степени деформации слоя заготовки, находящегося в непосредственной близости к нагружаемой поверхности, является максимальной и убывает по мере удаления слоя от поверхности контакта.

Такой характер распределения деформаций обуславливает возникновение переменного по толщине пластины порораспределения (рис. 39 в; 41). В результате, параметр эффективности E_1 возрастает до достижения степени деформации величины $\epsilon = 0,13$, в дальнейшем он уменьшается, что связано со значительным снижением коэффициента проницаемости.

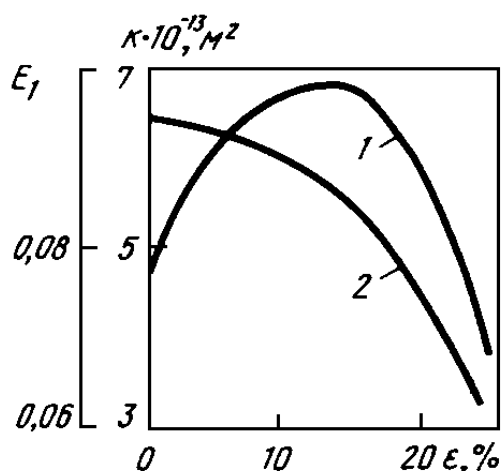


Рис. 41. Зависимость коэффициента проницаемости K (1) и параметра эффективности E_1 (2) от степени деформации

Разработанный процесс использовали при изготовлении трубчатых элементов для подготовки воздуха в пневмосистемах транспортного и складского оборудования. Фильтры имели следующие размеры: соответственно наружный и внутренний диаметры 19 и 14 мм, длина 32 мм, коэффициент проницаемости $\geq (6-7) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$, тонкость фильтрации 12 мкм, удельный расход воздуха 0,03 м/с. Ресурс фильтрующих элементов, полученных по разработанной технологии, на 25 % выше по сравнению с ресурсом фильтров с той же тонкостью фильтрации, изготовленных по традиционной технологии.

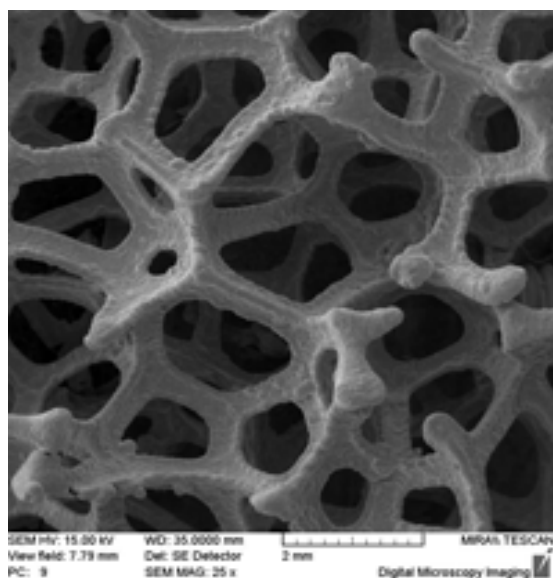


Рис. 42. Металлический ВПЯМ, электрохимическая технология

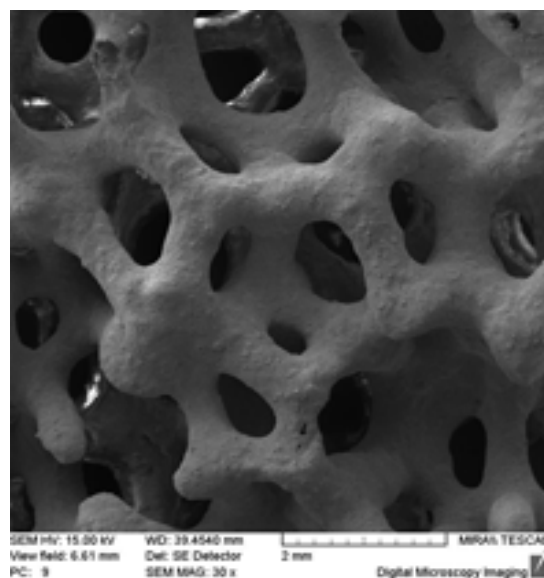


Рис. 43. Керамический ВПЯМ, суспензионная технология

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ)

Известны различные способы получения материалов с ячеистой структурой: вспенивание расплавов и суспензий, прессование композиционных гранул с удаляемой сердцевинкой, спекание полых сфер, литье по выплавляемой модели, CAD/CAM технологии и, наконец, дублирование структуры высокопористых пенополимеров [121-123]. Именно процесс дублирования пенополимеров, обеспечивающий получение материалов с рекордно высокой пористостью, разрабатывался в ИПМ. Принцип технологии в самых общих чертах заключается в следующем [124]. На

структурные элементы заготовки из открытоячеистого пенополиуретана (ППУ) наносят тонкое ($\sim 10^2$ мкм) покрытие на основе неорганического материала. Далее проводят многоступенчатую термообработку, в результате которой происходит выжигание ППУ и спекание неорганического материала. Полученный в результате высокопористый ячеистый неорганический материал имеет поровую структуру, которая дублирует структуру ППУ. Выбор метода дублирования структуры ППУ, ключевой операции технологии, определяется требованиями к каркасным и структурным свойствам материала. Базовыми процессами, используемыми в ИПМ, являются электрохимическое и суспензионное дублирование структуры ППУ. Типичные структуры материалов приведены на рис. 42 и 43. Благодаря арочно-лабиринтной поровой структуре, ВПЯМ обладают уникальным сочетанием свойств и могут реально существовать при пористости до 98% при достаточно высокой удельной прочности. На рис. 44 и 45 показаны зависимости, позволяющие сравнить разные материалы, получаемые методами порошковой металлургии и по смежным технологиям: пористые порошковые материалы (ППМ), пористые волокновые материалы (ПВМ), пористые сетчатые материалы (ПСМ), высокопористые сотовые материалы (ВПСМ), материалы с пространственно-решетчатой структурой (РПМ) и высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ).

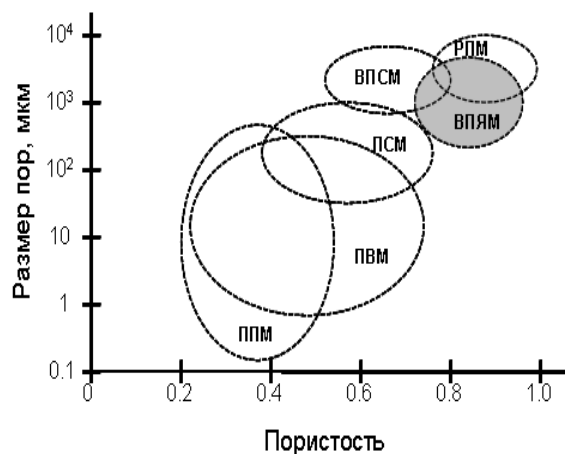


Рис. 44. Области существования разных классов пористых проницаемых материалов

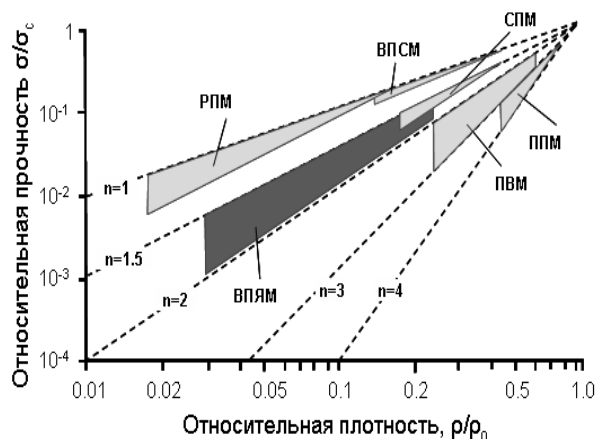


Рис. 45. Относительная прочность разных классов пористых проницаемых материалов

На рис. 44 показаны области реального существования разных классов пористых проницаемых материалов. ВПЯМ обладают рекордно высокими значениями пористости и размером пор в пределах ~ 300 - 5000 мкм. Это предопределяет другую особенность ВПЯМ – низкие гидравлические потери при фильтрации жидкостей и газов. Возможность существования ВПЯМ при предельно высоких пористостях поясняет зависимость, приведенная на рис. 45. Рассмотрим общепринятую зависимость прочности ВПЯМ от пористости, выведенную Эшби [125] на основании модельных представлений:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = C \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{3/2}, \quad (83)$$

Значения показателя степени в уравнении (83), полученные экспериментально для ВПЯМ, разработанных в ИПМ, находятся как правило в пределах 1.5-1.8. Показатель степени в аналогичных зависимостях для ППМ и ПВМ составляет, соответственно, 2-3 и 3-4 [126]. Это означает, что ВПЯМ могут реально существовать в диапазоне более высоких пористостей по сравнению с ППМ и ПВМ. По сравнению с более жесткими прямоточно-канальными ВПСМ и достаточно уникальными РПМ, ВПЯМ обладают изотропной во всех направлениях поровой структурой.

Особенности разработанных ВПЯМ и технологий

Как указывалось ранее, в ИПМ технологически реализованы два базовых подхода к получению ВПЯМ: суспензионный и электрохимический.

Суспензионная технология используется для получения всех разработанных керамических ВПЯМ и металлических ВПЯМ сложного состава и заключается в следующем. Готовят керамическую суспензию с определенным комплексом реологических характеристик, полученной суспензией пропитывают ППУ заготовку, излишки суспензии удаляют, заготовку сушат, проводят термодеструкцию пенополиуретана и спекание при температурах, зависящих от состава материала. Особенность разработанной в ИПМ технологии – удаление излишков суспензии в центробежном поле сил [124]. Центробежное формование обеспечивает высокую однородность распределения пористости по объему, действие центробежного поля препятствует образованию пленок, затягивающих окна ячеек. Важной особенностью процесса является возможность многократного послойного нанесения покрытия и управления таким образом структурными и каркасными свойствами пористого материала. В ряде случаев, когда из-за особенностей наносимого материала не удается добиться оптимальной реологии суспензии, распределение ее по объему ППУ заготовки осуществляют традиционно – многократным сжатием. По суспензионной технологии в ИПМ были получены следующие ВПЯМ. Керамические: оксид алюминия (в т.ч. модифицированный оксидом титана), оксид циркония, муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$, кордиерит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), сподумен ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), цельзиан ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), фосфатные керамики, ультрафарфор. Металлические: NiCr, FeCr.

Электрохимическая технология используется для получения некоторых видов металлических ВПЯМ и реализуется следующим образом. На структурные элементы пенополиуретана наносят тонкое электропроводное покрытие, затем проводят электролитическое осаждение металла, термообработку для выжигания пенополиуретана и спекания в защитной атмосфере [127]. Выбор материалов для изготовления ВПЯМ достаточно узок и ограничивается в основном чистыми Ni, Cu, Fe. Еще один немаловажный недостаток технологии – неравномерность распределения плотности по толщине при получении толстых (более 20 мм) изделий с малым размером пор (менее 1 мм). Тем не менее, эта технология находит свое применение, поскольку обеспечивает достижение рекордных значений пористости ВПЯМ и 100 % открытую пористость материала.

Суспензионный и электрохимический процессы имеют определенные технологические ограничения, соответственно: по диапазонам пористости – 75-92 % и 93-98 %, по диапазонам размера пор – (0,5-5,0) и (0,3-5,0) мм.

В ИПМ также был разработан ряд процессов, позволяющих за счет дополнительной обработки улучшать эксплуатационные параметры изделий из ВПЯМ, среди которых следует отметить следующие. Термодиффузионное алитирование с последующей термообработкой на воздухе, которое способствует формированию слоистой структуры перемычек ВПЯМ $\text{Ni-Ni}_x\text{Al-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и за счет этого позволяет повысить на 1-2 порядка параболическую константу окисления с одновременным повышением прочности без заметного влияния на проницаемость материала. Слоистая структура алитированного ВПЯМ на основе никеля показана на рис. 46.

Альтернативный метод повышения коррозионных и физико-механических характеристик – формирование защитных покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для этого металлический ВПЯМ пропитывается суспензией, включающей компоненты, которые реагируют со значительным выделением тепловой энергии и с образованием тугоплавких соединений. Сформированное защитное покрытие предохраняет материал от окисления (параболическая константа окисления снижается на порядок), прочность возрастает вдвое. Структура никелевого ВПЯМ с покрытием $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, сформированным по СВС технологии, представлена на рис. 47.

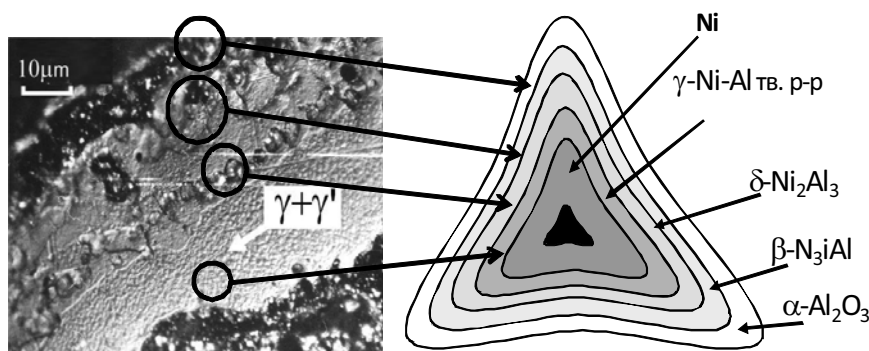


Рис. 46. Слоистая структура перемычки алитированного пеноникеля [128]

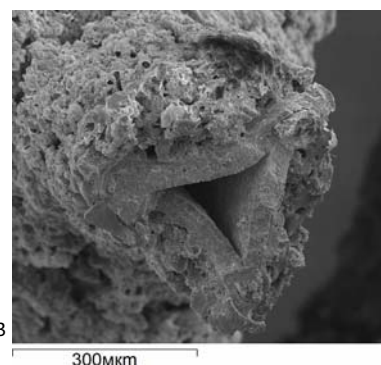


Рис. 47. Структура никелевого ВПЯМ с СВС покрытием [129]

В ИПМ также были разработаны процессы нанесения различных функциональных покрытий, которые позволяют существенно расширить возможности использования ВПЯМ в различных областях. Следует отметить следующие процессы.

В каталитических процессах, связанных с необходимостью обработки больших объемов газов и протекающих при высоких скоростях потока (в первую очередь – экологических), обычной практикой является использование катализаторов, нанесенных на блочные носители, в т.ч. и с ячеистой структурой. Удельная поверхность первичного носителя невысока и, при нанесении катализатора, не может обеспечить необходимую концентрацию каталитически активных центров для эффективного протекания каталитических процессов. Поэтому, на блочный носитель наносят вторичный носитель – как правило γ - Al_2O_3 с собственной удельной поверхностью 150-300 м²/г. В ИПМ разработаны процессы нанесения на структуру ВПЯМ покрытий γ - Al_2O_3 , в том числе термостабилизированных оксидами редкоземельных элементов [130, 131]. В настоящее время совместно с Институтом катализа СО РАН разрабатываются процессы нанесения активных покрытий керметов Ni-ZrO_2 (рис. 48) для использования в процессах каталитического риформинга [132].

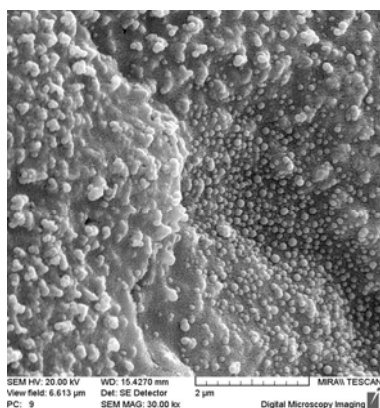
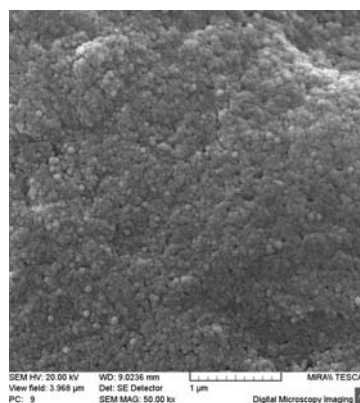
Рис. 48. Керметное Ni-ZrO_2 покрытие поверхности никелевого ВПЯМ

Рис. 49. Нанокристаллическое ГАП покрытие на поверхности имплантата

При использовании пористых имплантатов из биосовместимой оксидной керамики особое значение имеет скорость формирования в теле имплантата зрелых тканей. И кондуктивные, и индуктивные свойства пористого имплантата могут быть повышены за счет нанесения на поверхность пор биоактивных покрытий. В ИПМ был разработан процесс синтеза биоактивных фосфатных материалов с контролируемым фазовым составом (гидроксиапатит, брушит, три-

кальцийфосфат), а также процесс их нанесения (рис. 49) на структурные элементы керамических имплантатов из оксидной керамики с ячеистой структурой [133, 134].

Теоретические исследования.

За годы существования лаборатории высокопористых материалов в ИПМ был проведен широкий комплекс теоретических исследований, направленных на оптимизацию свойств и процессов получения ВПЯМ. Результаты исследований приведены во многих публикациях, например, в [124, 126, 127, 134, 135, 136]. Среди теоретических работ отметим следующие:

- Теория проектирования оптимальных изделий из пористых проницаемых материалов и оптимальных технологий их серийного производства;
- Структурная и материаловедческая концепция высокопроизводительных катализаторов из высокопористых ячеистых материалов, формулирующая принципы конструирования высокопроизводительных блочных катализаторов для экологического катализа;
- Структурно-материаловедческая концепция получения материалов для имплантации на основе кальцийфосфатных биосовместимых керамик с контролируемой кинетикой резорбции, позволяющая прогнозировать время полной резорбции высокопористого имплантата в зависимости от его каркасных и структурных свойств;
- Физическая модель процесса центробежного формования ВПЯМ суспензионным методом в центробежном поле сил, позволяющая управлять кинетикой осаждения порошковых покрытий на структуры пенополимера;
- Модель структуры ВПЯМ с кубической элементарной ячейкой, позволяющая оценивать структурные, прочностные и гидродинамические свойства;
- Математическая модель процесса электрохимического формования металлических ВПЯМ при двухстороннем осаждении, позволяющая описать распределение потенциала осаждения и плотности материала по толщине заготовки в начальный период времени;
- Инвертированная модель структуры ВПЯМ с додекаэдрической элементарной ячейкой, сформированной как системой пересекающихся сферических ячеек, позволяющая оценивать структурные, прочностные и гидродинамические свойства без калибровки.

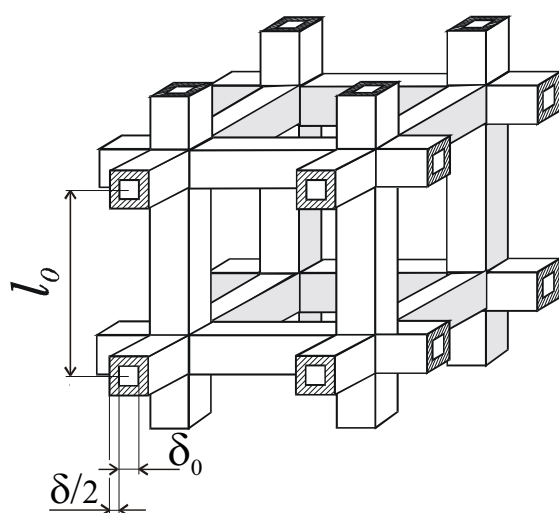


Рис. 50. Модель ВПЯМ с кубической элементарной ячейкой

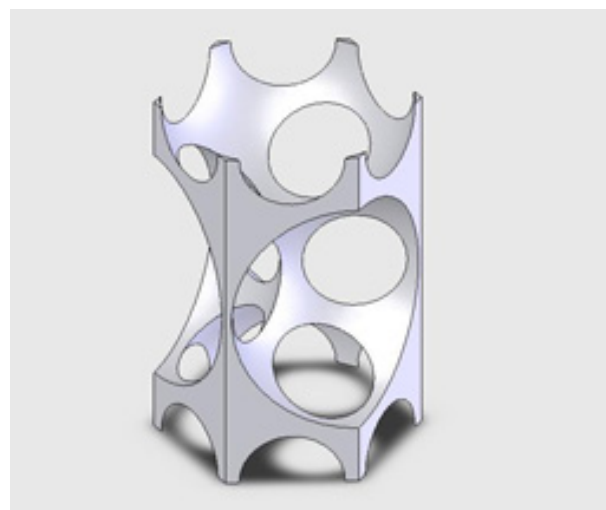


Рис. 51. Инвертированная модель структуры ВПЯМ

- Теория проектирования фильтров для очистки расплавов металлов, позволяющая рассчитывать структурные и габаритные параметры фильтров исходя из требуемых эксплуатационных параметров (степень очистки, время заливки, способность выдерживать удар струи металла) [137].

Практическое использование ВПЯМ, разработанных в ИПМ

Фильтры для очистки расплавов. Фильтрация расплавов металлов через пенокерамические фильтры широко используется в промышленно развитых странах для снижения уровня брака, повышения выхода годного литья, повышения качества отливок. Преимущество пенокерамических фильтров перед более дешевыми фильтровальными сетками – реализация ме-

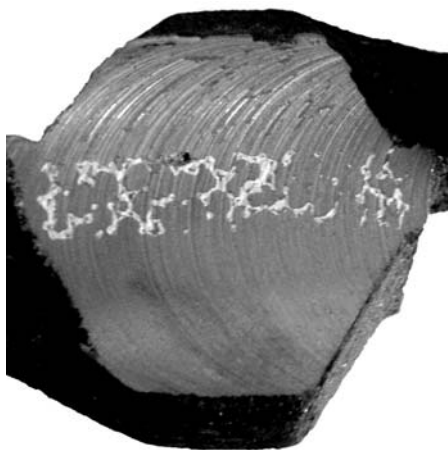


Рис. 52. Пенокерамический фильтр в литнике стальной отливки

ханизма глубинной фильтрации, обеспечивающий улавливание включений с размером, на 1-2 порядка меньше размера пор. Высокая эффективность очистки в пенокерамических фильтрах обусловлена их извилистой лабиринтной структурой, обеспечивающий эффективный массообмен между потоком металла и поверхностью пор, а также хорошей адгезией шлаковых включений к материалу фильтров. Экспериментально было подтверждено, что разработанные могут успешно использоваться для очистки вторичного алюминия, различных видов чугуна, сталей. Было подтверждено их позитивное влияние на уровень брака по шлаковым и др. включениям, прочность и пластичность материала.

Испытания фильтров были проведены на ведущих предприятиях Беларуси (МАЗ, МТЗ, МЗОО), а также на ряде малых предприятиях, специализирующихся на переработке вторичного алюминия. Результаты испытаний разработанных пенокерамических фильтров

подробно описаны в работах [138-140].

Среди перспективных направлений использования ВПЯМ в литейных технологиях следует отметить начавшиеся работы по разработке и исследованию литых композитов.

Блочные носители катализаторов. Блочный катализатор представляет собой достаточно сложный композит, в котором каждый элемент имеет свое функциональное значение: высокопористый блочный носитель, вторичный носитель ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) и нанесенный на него активный компонент. Несущим элементом композита, обеспечивающим конструкционную жесткость и необходимые гидродинамические свойства блочного катализатора, является первичный носитель.

Блочные носители из ВПЯМ имеют неоспоримое преимущество в процессах, характеризующихся внешнедиффузионным торможением (например, дожиг относительно низкоконцентрированных токсичных соединений в выбросах от стационарных источников). Это преимущество обусловлено более интенсивным массообменом между газовым потоком и поверхностью катализатора [128, 136]. В ИПМ разработан широкий спектр носителей из ВПЯМ для различных условий эксплуатации на основе металлов и керамики.

Разработанные в ИПМ блочные носители катализаторов прошли испытания во многих каталитических процессах, например, нейтрализации отработавших газов ДВС, дожига паров летучих органических соединений, глубокого окисления углеводородов, частичного окисления углеводородов, паровой конверсии метана и др. Многие исследования проводилась в тесном контакте со специалистами Института катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск (проф. В.А. Садыков, проф. З.Р. Исмагилов). Проведенные сравнительные испытания подтвердили теоретически обоснованные структурные преимущества ВПЯМ носителей по сравнению с другими типами в различных высокопроизводительных процессах гетерогенного катализа [126, 136, 140-143]. Поставки блочных носителей катализаторов с ячеистой структурой выполнялись в рамках большого количества договоров и экспортных контрактов, исследования проводились как в рамках государственных научно-технических программ, так и в рамках международных проектов.

Среди перспективных направлений, которые в настоящее время разрабатываются в ИПМ, в т.ч. совместно с зарубежными партнерами, следует отнести работы, так или иначе связанные с альтернативной энергетикой: катализаторы для конверсии углеводородов в синтез-газ, подложки для каталитических мембран и активных слоев твердооксидных топливных элементов. Также начаты работы по разработке ВПЯМ с сорбционно-емкими покрытиями.

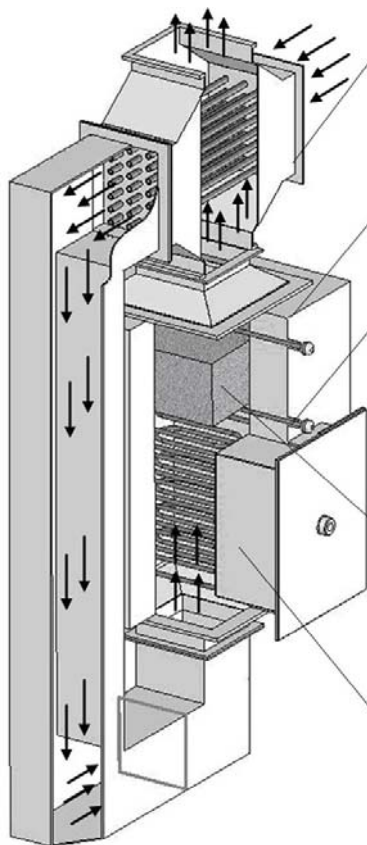


Рис. 53. Схема пилотной установки нейтрализации летучих органических соединений (ИПМ)

плантации системы ГАП/ТКФ и ГАП/фосфатное биостекло [133, 149]. Было показано, что за счет структурных параметров время резорбции может меняться в несколько раз при одном и том же материале имплантата [134].

Среди перспективных направлений, которые в настоящее время разрабатываются в ИПМ, следует отметить работы по созданию биорезорбируемых пористых материалов для имплантации с использованием безобжиговых технологий на основе биоактивных цементов и полимер-керамических композиционных материалов (PLLA-фосфатная керамика).

Среди *других приложений* ВПЯМ можно отметить их использование в качестве фильтров для высокоскоростных потоков, элементы для пассивной защиты от выбросов водорода, материалы для объемных электродов, а также материалы для поглощения динамических механических нагрузок (в последнем направлении в настоящее время лаборатория проводит активные исследования), получение высокопористых структур для биоимплантации с использованием подходов биомиметики.

Биоимплантаты. Имплантат для регенерации биологических тканей должен отвечать как минимум двум требованиям: должен быть изготовлен из биосовместимого материала и должен быть сформирован как система из взаимосвязанных пор контролируемого размера (предпочтительно в пределах 100 - 600 μm) с максимально возможной открытой пористостью и высокой проницаемостью во всех направлениях [144]. Этим требованиям могут отвечать разные типы пористых проницаемых материалов, но несомненными преимуществами обладают материалы с ячеистой структурой, обладающие высокой удельной прочностью (т.е. сохраняющие приемлемые физико-механические характеристики при пористостях выше 90 %) и имеющие сквозную сообщающуюся пористость в виде лабиринтных пор и каналов требуемого размера.

В ГНУ ИПМ разработан и прошел все стадии доклинических и клинических испытаний имплантационный материал со структурой ВПЯМ на основе биосовместимой керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с нанокристаллическим покрытием из гидроксиапатита (ГАП).

Из указанного материала могут изготавливаться имплантаты для формирования подвижной глазной культи при лечении постэнуклеационного синдрома, имплантаты для устранения послеродового ректовагинального свища и др. [145, 146]. Проведенные совместно с БелМАПО медико-биологические исследования (проф. В.Л. Красильникова) [147, 148] позволили установить быстрое формирование зрелых соединительных тканей в теле имплантата. Были также проведены исследования по получению резорбируемого керамического материала для им-

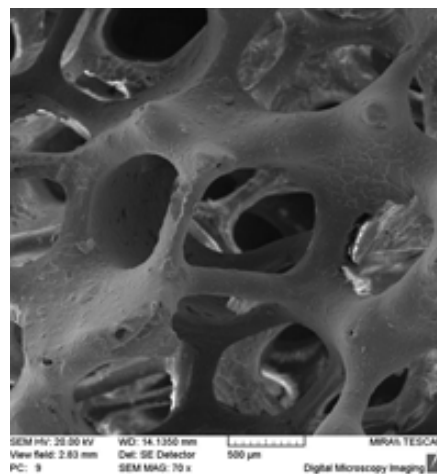


Рис. 54. Структура имплантата из оксидной керамики

5. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

На наш взгляд, в будущем одними из востребованных материалов в промышленности будут являться наноразмерные порошки, как однокомпонентные, так и многокомпонентные, которые позволят создавать изделия с уникальными свойствами. Проблема создания изделий из нанопорошков будет остро стоять перед исследователями и разработчиками в области создания пористых порошковых материалов. Поэтому, уже сегодня в отделении пористых материалов в рамках программы «Наноматериалы и нанотехнологии» проводятся работы по классификации наноразмерных порошков [150], разработке процессов создания пористых материалов из наноразмерных порошков [152], методов получения металлических мембран [152], а также пористых керамических материалов с наноразмерными порами.

Дальнейший прогресс в области производства ППМ будет также связан с разработкой и использованием нового поколения керамических и композиционных материалов. Необходимо также отметить, что пористые порошковые материалы, разрабатываемые в настоящее время, безусловно, будут и в будущем востребованы промышленностью, так как другими методами создать такие материалы очень сложно или практически невозможно. Но самое перспективное в области порошковой металлургии – это сам пористый порошковый материал, который представляет собой смесь какого-либо материала (вещества) с порами (пустотами), причем эксплуатационные характеристики таких смесей изменяются в очень широких пределах в зависимости от их объемного соотношения и пространственного расположения. Иногда (ячеистые материалы), чем больший объем занимают пустоты (поры), тем выше их характеристики, т.е. чем меньше материала, тем изделие эффективнее. Таким образом, получая такие изделия мы снижаем материальные затраты. Поэтому, в будущем будут создаваться новые технологии получения пористых материалов на основе металлических, керамических и композиционных материалов с сверхвысокими свойствами, например, механической прочностью. Это материалы на основе наноразмерных порошков или порошков, в структуру которых входят наноразмерные элементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.А. Витязь - путь в науке /НАН Беларуси, Ин-т порошковой металлургии; редколл. О.В. Роман, А.Ф. Ильющенко, П.А. Витязь.- Минск: Беларус. Наука, 2006.-192 с.
2. П.А. Витязь, В.М. Капцевич, Р.А. Кусин. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления. Минск: НИИ ПМ с ОП, 1999.- 304 с.
3. Витязь, П.А. Пористые порошковые материалы и изделия из них/ П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег. – Минск: Вышейшая школа, 1987. – 164 с.
4. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов/Л.П. Пилиневич [и др.]; под ред. П.А.Витязя. – Минск: Топик, 2005. – 252 с.
5. К.Е. Белявин, В.В. Мазюк, Д.В. Минько, В.К. Шелег. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов.- Минск: Ремико, 1977.- 180 с
6. Сравнение результатов измерения пористости различными методами / В.М. Капцевич, В.К. Шелег, В.В. Савич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1989. – № 2. – С. 48-52.
7. Применение метода вихревых токов для исследования распределения пористости в порошковых проницаемых материалах – П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1984. – № 5. – С. 58-60.
8. Исследование распределения пор по размерам в пористых порошковых материалах различными методами / В.М. Капцевич, В.К. Шелег, А.Н. Сорокина и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1987. – № 3. – С. 57-59.
9. Применение методов ртутной порометрии для исследования поровой структуры спеченных проницаемых материалов // П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич, Р.А. Кусин // Порошковая металлургия (Киев). – 1980. – № 10. – С. 74-78.
10. Газопроницаемость порошковых материалов при различных режимах течения // П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1984. – № 8. – С. 71-74.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

11. Косторнов А.Г. Проницаемые металлические волокновые материалы. – Киев: Техника, 1983. – 123 с.
12. Регулярность структуры пористых материалов из порошка бронзы / Р.П. Тодоров, В.П. Георгиев, П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег // Порошковая металлургия (Киев). – 1986. № 3. – С. 69-71.
13. Регулярность структуры пористых порошковых материалов в тонких слоях / В.П. Гергиев, Р.П. Тодоров, А.Г. Косторнов, П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег // Порошковая металлургия (Киев). – 1987. – № 6. – С. 69-71.
14. Оценка локальной проницаемости пористых порошковых материалов / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, Л.П. Пеленевич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1985. – № 6. – С. 55-57.
15. Метод контроля локальной проницаемости пористых порошковых материалов с использованием термоанемометра / В.М. Капцевич, В.К. Шелег, Л.П. Пилинович и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1987. – № 7. – С. 60-63.
16. А.с. 1236981 СССР, МКИ 4 01 15/18. Устройство для определения капиллярных свойств пористого материала / В.К. Шелег, В.В. Савич, С.В. Денисевич и др. // БИ. – 1987. – № 39.
17. А.с. 1158594 СССР, МКИ 4 01 15/18. Способ определения капиллярных свойств пористых материалов / В.К. Шелег, В.М. Капцевич, В.В. Савич, В.В. Мазюк // БИ. – 1985. – № 40.
18. Метод определения краевого угла смачивания в пористых порошковых материалах / П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. // Порошковая металлургия. 1986. № 4. – С. 52-55.
19. А.с. 728054 СССР, МКИ 2 01 13/02. Способ определения краевого угла смачивания. / П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич, С.В. Попко // БИ. – 1980. – № 14.
20. Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С.В. Белова // С.В. Белов, П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. – М.: Металлургия, 1987. – 335 с.
21. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. Пористые порошковые материалы и изделия из них. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 164 с.
22. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов / Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. – М.: Металлургия, 1993. – 240 с.
23. Tsutsumi J. Arrangements Of Unilormli Sized Particles in a Powder Bed // Powder Techn. – 1973. – V. 7. – P. 181-188.
24. Классификация свойств пористых материалов / П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1986. – № 12. – с. 72-76.
25. Косторнов А.Г. Количественные критерии пористой структуры проницаемых волокновых материалов // Порошковая металлургия (Киев). – 1977. № 24. – С. 80-87.
26. Косторнов А.Г. Параметры пористой структуры проницаемых материалов. I. Теоретические предпосылки и модельные исследования // Порошковая металлургия (Киев). – 1978. – № 24. – С. 34-40.
27. Косторнов А.Г. Параметры пористой структуры проницаемых материалов. II. Материалы из металлических волокон // Порошковая металлургия (Киев). – 1978. – № 25. – С. 63-68.
28. Регулярность структуры пористых материалов из порошка бронзы / Р.П. Тодоров, В.П. Георгиев, П.А. Витязь, В.М. Капцевич и др. // Порошковая металлургия (Киев). – 1986. – № 23. – С. 31-33.
29. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. – М.: Металлургия, 1972. – 535 с.
30. Жданович Г.М. Теория прессования металлических порошков. – М.: Металлургия, 1969. – 226 с.
31. Шепельский Н.В., Корнилов В.Н. Деформационная модель уплотнения сыпучих материалов // Обработка металлов давлением. – Свердловск. – 1980. – № 27. – С. 63-68.
32. Лаптев А.М., Ульянов А.Н. Деформирование сферических частиц при уплотнении идеализированного пористого материала. Сообщение II // Порошковая металлургия. – 1984. – № 4. – С. 6-11.
33. Szchzerpinski W., Petryk H. On the Mechanism Of Deformation Of Density Hardening Granular Materials // Bull.de L'Acad. Pol. Sci. Ser.sci.techn. – 1978. V. 24. – № 3. – P. 411-417.
34. Живов Л.И., Нотыч А.А. Усилия прессования и калибрования изделий из металлических порошков // Вести машиностроения. – 1975. – № 12. – С. 61-66.
35. Лаптев А.М., Ульянов А.Н. Деформирование сферических частиц при уплотнении идеализированного пористого материала. Сообщение I // Порошковая металлургия. – 1984. – № 3. – С. 17-20.
36. Сопочник С.А. Определение коэффициентов в теории пластичности пористых материалов // Изв. ВУЗов. Машиностроение. – 1981. – № 9. – С. 10-14.

37. Вариационный метод в контактной теории уплотнения металлических порошков и гранул / А.В. Степаненко, Л.А. Исаевич, Т.А. Медведева // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий: Материалы Всесоюз. конф. – М.: Выш. школа. – 1984. – Ч.2. – С. 40-48.
38. Теоретические и экспериментальные исследования деформирования спеченных пористых материалов / П.А. Витязь, А.А. Гуревич, В.М. Капцевич и др. // Материалы VI Межд. конф. по порошковой металлургии. – 1982. – Брно, 1982. – С. 43-52.
39. Деформирование спеченных высокопористых материалов / П.А. Витязь, А.А. Гуревич, В.М. Капцевич и др. // Реологические модели и процессы деформирования пористых порошковых и композиционных материалов. – Киев: Наук. думка. – 1985. – С. 152-158.
40. Shimamura K., Model Experiment Of the Deformation Behaviour Of Porous Sintered Preforms // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. – 1976. – V. 22. № 8. – P. 265-270.
41. Slesar M. Strukturne zakonitosti mechanickych vlastnosti spekanых vyiskov // Strogirenska vyroba. – 1977. – V. 25 – № 7. – P. 496-503.
42. Феноменологические теории прессования порошков / М.Б. Штерн, Г.Г. Сердюк, Л.А. Максименко и др. – Киев: Наук. думка, 1982. – 140 с.
43. Богантов А.А., Колмогоров В.Л. Условие разрушения металлов при знакопеременном деформировании с произвольной формой цикла // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1973. – № 3. – С. 74-78.
44. Пластичность и разрушение / Под ред. В.Л. Колмогорова. – М.: Металлургия. – 1977. – 336 с.
45. Dullien F.A.L. New Network Permeability Model Of Porous Media AICHE Journ. – 1975. – V. 21 – № 2. – P. 299-307.
46. Azzam M.I.S., Dullien F.A.L. Calculation of the Permeability Of the Porous Media from the Navier – Stokes Equation // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. – V. 15. – № 4. – P. 281-285.
47. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1981. – 248 с.
48. Гинзбург И.П. Теория сопротивления и теплопередачи. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. – 375 с.
49. Капцевич В.М. Исследование и разработка процесса регулирования порораспределения в проникаемых материалах: Дис. канд. техн. наук. – Минск, 1980. – 213 с.
50. Herzig J.P., Leclerc D.M., Le Goff P. Application to Deep Filtration // Ind. Eng. Chem. – 1970. – V. 62. – № 5. – P. 9-36.
51. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
52. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. Пористые порошковые материалы и изделия из них // 40 лет порошковой металлургии в Республике Беларусь. – Минск: Ковчег, 2000 г. – С.136-176.
53. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. Эффективные пористые порошковые материалы и их применение в машиностроении. – Минск: БелНИИТИ, 1985. – 11 с.
54. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М., Резник Л.В. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1981. – № 5. – С. 140-143.
55. Roman O.V., Vityaz P.A., Sheleg V.K., Kaptsevich V.M. // Modern Development of Powder Metallurgy. – New York, Princeton. – 1981. – V. 12. – P. 71-877.
56. Капцевич В.М., Кусин Р.А., Гуревич А.А. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. – № 8. – С. 70-75.
57. Капцевич В.М., Кусин Р.А., Гуревич А.А. Создание эффективных пористых порошковых материалов методом пластического деформирования – Минск: БелНИИТИ, 1985. – 32 с.
58. Состояние и перспективы развития технологии спекания порошковых материалов электрическим током / Витязь П.А., Капцевич В.М., Бежавин К.Е. и др. – Минск: БелНИИТИ, 1987. – 35 с.
59. Витязь П.А., Капцевич В.М., Бежавин К.Е., Прежина Т.Е. и др. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1988. – № 12. – С. 50-52.
60. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М., Попко С.В. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1978. – № 2. – С. 108-113.
61. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. // Порошковая металлургия. – 1988. – № 9. – С. 44-45.
62. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М., Мазюк В.В. // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий: Материалы Всесоюзной конференции – Минск: БелНИИТИ, 1984. – Т. 1. – С. 107-110.
63. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М., Мазюк В.В. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. – № 8. – С. 66-70.
64. Гатушкин А.А. // Порошковая металлургия. 1968. № 9. С. 49 – 54.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

65. Агте К., Оцетек К. Металлокерамические фильтры, их изготовление, свойства и применение. – Л.: Судпромгиз, 1959. – 136 с.
66. Капцевич В.М., Саркисян Т.К., Сорокина А.Н., Мазюк В.В. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1985. – № 9. С. 75-79.
67. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. // Порошковая металлургия. – 1987. – № 2. – С. 66-68.
68. Шелег В.К., Александров В.М., Капцевич В.М. и др. // Порошковая металлургия. – 1986. – № 10. – С. 93- 96.
69. Капцевич В.М., Белявин К.Е., Минько Д.В. // Электрофизические технологии в порошковой металлургии: Тезисы докладов III республиканской научно-технической конференции. – Рига: ЛатНИИИИТЦ, 1986. – С. 5-6.
70. Капцевич В.М., Белявин К.Е., Минько Д.В., Максименко Л.Л. // Применение аппаратов порошковой технологий в народном хозяйстве: Тезисы докладов Всесоюзной конференции. – Томск: Томский государственный университет, 1987. – С. 149-150.
71. Капцевич В.М., Минько Д.В., Максименко Л.Л., Прежина Т.Е. // Горячее прессование в порошковой металлургии: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции. Новочеркасск: Новочеркасский политехнический институт, 1988. – С. 189-190.
72. Капцевич В.М., Белявин К.Е., Максименко Л.Л., Минько Д.В. // Разработка и промышленная реализация новых механических и физико-химических методов обработки: Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. – М.: МВТУ, 1988. – С. 110.
73. Тодоров Р.П., Георгиев В.П., Витязь П.А. и др. // Порошковая металлургия. – 1986. – № 3. – С. 31-33.
74. Vityaz P.A., Sheleg V.K., Kaptsevich V.M. a.o. // 5-th European Symposium on powder Metallurgy "PM-78". – Stockholm: Vorabdrucks. – 1978. – P. 188-93.
75. А.с. 801984 СССР. Пресс-форма для прессования металлического порошка / Витязь П.А., Шелег В.К., Романенков В.Е. и др. // Открытия. Изобретения. – 1981. – № 5. – С. 38.
76. А.с. 1082565 СССР. Способ изготовления спеченных проницаемых изделий / Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Открытия. Изобретения. – 1984. – № 12. – С. 43.
77. А.с. 1217578 СССР. Способ изготовления пористого материала / Капцевич В.М., Жилкин В.Б., Шумейко Р.Р. и др. // Открытия. Изобретения. – 1986. – № 10. – С. 65.
78. А.с. 791461 СССР. Способ получения спеченных пористых материалов / Витязь П.А., Шелег В.К., Гафо Ю.М. и др. // Открытия. Изобретения. 1980. № 48. С. 38.
79. А.с. 949918 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Роман О.В., Витязь П.А., Шелег В.К. и др. // Открытия. Изобретения. – 1987. – № 16. – С. 270.
80. А.с. 1177844 СССР. Способ изготовления акустических фильтров / Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Открытия. Изобретения. – 1985. – № 33. – С. 198.
81. Коровин Н.В., Магдасиева М.Е., Соляков В.К. // Порошковая металлургия. – 1966. – № 5. – С. 32-40.
82. Скороход В.В., Солонин С.М., Чернышев Л.И. // Порошковая металлургия. – 1978. – № 2. – С. 17-21.
83. Хромов В.Т. // Порошковая металлургия. – 1979. – № 1. – С. 19-22.
84. Vityaz P.A., Konev S.V., Medvedev V.B., Sheleg V.K. // 5-th Int. Heat Pipe Cong. – Tokio. – 1984. – P. 39-47.
85. Капцевич В.М. Создание эффективных методов регулирования перераспределения порошковых Материалов для фильтрации жидкостей и газов. – Минск: БелНИИИТИ, 1989. – 68 с.
86. Башта Г.М. Машиностроительная гидравлика. – М.: Машгиз, 1983. – 696 с.
87. Клячко В.А., Апельцин Н.Э. Очистка природных вод. – : Стройиздат, 1971. – 580
88. Кастальский А.А., Минц Д.М. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – М.: Высшая школа, 1962. – 559 с.
89. Горбачев Е.А., Дворецкий В., Санкин Н.Ф. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1972. – № 8. – С. 6-9.
90. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 463 с.
91. А.с. 1458079 СССР. Способ получения порошковых фильтров / Шестопалов Н.В., Водопьянова М.Б., Гантман А.М. и др. // Открытия. Изобретения. – 1989. – № 6. – С. 55.
92. А.с. 772718 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Открытия. Изобретения. – 1980. – № 39. – С. 43.
93. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1982. – № 6. – С. 44-46.

94. Витязь П.А., Капцевич В.М., Кусин Р.А., Гуревич А.А. // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий. / Материалы Всесоюзной конференции. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. Ч. III. С. 89 – 94.
95. А.с. 1184607 СССР. Способ получения пористых спеченных изделий / Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. // Открытия. Изобретения. – 1985. – № 38. – С. 35.
96. Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. // Порошковая металлургия. – 1989. – № 4. – С. 54-57.
97. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Порошковая металлургия. – 1986. – № 8. – С. 81-85.
98. А.с. 1175527 СССР. Фильтрующий блок для жидкости / Витязь П.А., Капцевич В.М., Шелег В.К. и др. // Открытия. Изобретения. – 1985. – № 32. – С. 30-31.
99. А.с. 1457960 СССР. Фильтр / Капцевич В.М., Сорокина А.Н., Галкин А.Е. и др. // Открытия. Изобретения. – 1989. – № 6. – С. 31.
100. А.с. 1156856 СССР. Способ изготовления спеченного фильтра / Белов С.В., Спиридонов В.С., Ксенофонтов А.В. // Открытия. Изобретения. – 1985. – № 19. – С. 47.
101. А.с. 624722 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Витязь П.А., Шелег В.К., Попко С.В., Капцевич В.М. // Открытия. Изобретения. – 1978. – № 35. – С. 31.
102. Капцевич В.М. // Порошковая металлургия. – 1990. – № 5. – С. 34-36.
103. А.с. 1014657 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 16. – С. 39.
104. Виноградов Г.А., Радомысленский И.Д. Прессование и прокатка металлокерамических материалов. – М.: Машгиз, 1963. – С. 38-42.
105. А.с. 102695 СССР. Способ прессования многослойных изделий из порошковых материалов с вертикальным расположением слоев / Любимов В.И., Ковалевич В.А., Варсевич В.А. // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 25. – С. 40.
106. А.с. 856656 СССР. Способ прессования многослойных изделий с вертикальным расположением слоев / Голуб Г.Ф., Аронин И.Я., Дубовик И.П. // Открытия. Изобретения. – 1981. – № 31. – С. 42.
107. А.с. 996098 СССР. Устройство для прессования многослойных заготовок из порошков / Поль П.Ф., Стрыжанков А.М. // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 6. – С. 71.
108. А.с. 942888 СССР. Способ изготовления комбинированных спеченных изделий из разнородных материалов / Манукян И.В., Петросян Х.Л., Копов Л., Амбарцумян Э.Т. // Открытия. Изобретения. – 1982. – № 26. – С. 52.
109. А.с. 415095 СССР. Способ изготовления алмазного бурового инструмента / Курочкин Н.П. // Открытия. Изобретения. – 1974. – № 6. – С. 31.
110. А.с. 1435403 СССР. Способ получения фильтрующих материалов / Капцевич В.М., Пилиневич Л.П., Рак А.Л., Лыков И.Ю. // Открытия. Изобретения. – 1988. – № 41. – С. 49.
111. Капцевич В.М., Пилиневич Л.П., Рак А.Л. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1988. – № 12. – С. 53-56.
112. А.с. 1423281 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Капцевич В.М., Галкин А.Е., Сорокина А.Н. и др. // Открытия. Изобретения. – 1988. – № 34. – С. 61-62.
113. А.с. 1256857 СССР. Способ изготовления спеченных пористых изделий / Капцевич В.М., Шелег В.К., Бокань Г.А. и др. // Открытия. Изобретения. – 1986. – № 34. – С. 35-36.
114. Райченко А.И. // Порошковая металлургия. – 1985. – № 1. – С. 29-33.
115. Состояние и перспективы развития технологии спекания порошковых материалов электрическим током / Витязь П.А., Капцевич В.М., Белявин К.Е. и др. – Минск: БелНИИТИ, 1987. – 35 с.
116. Sakthivadivel R. Tech. Rep. HEL 15-S, Hydraulic Eng. Lab. – Univ. of Calif.: Berchley, 1966.
117. Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
118. Капцевич В.М., Гуревич А.А. // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – № 11. – С. 52 – 56.
119. Адинберг Р.З., Иванов В.М., Дильман Я.Я. // ДАН СССР. – 1986. – Т. 288. – № 2. – С. 425-428.
120. Банди Б. Методы оптимизации. – М.: Радио и связь, 1988. – 128 с.
121. Banhart, J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams/ Banhart, J. // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – P. 559-632.
122. Colombo, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics/ Colombo P. // Philosophy Transactions of the Royal Soc. A. – 2006. – Vol. 364. – P. 109-124.
123. Montanaro, L. Ceramic Foams by Powder Processing/ Montanaro L. // Journal of the European Ceramic Society. – 1998 – Vol. – 18. – P. 1339-1350.

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

124. Leonov, A.N. Monolithic Catalyst Supports with Foam Structure/ Leonov A.N., Smorygo O.L., Sheleg V.K. // Reaction Kinetics & Catalysis Letters. – 1997. – Vol. 60. – № 2. – P. 259 - 267.
125. Ashby, M. F. The properties of foams and lattices/ Ashby, M. F. // Phil. Transactions of the Royal Soc. A. – 2006. – Vol. 364. – P. – 15–30.
126. Леонов, А.Н. Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов/ Леонов А.Н., Смoryго О.Л., Ромашко А.Н., Дечко М.М. [и др.] // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 5. – С. 691-700.
127. Leonov, A. Romashko A. Quality control of foam metals produced electrochemically / Leonov A., Romashko A. // Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications.- Intern. Conf. on Cellular Metal Foaming Technology «MetFoam 2003». - Ed.: J. Banhart, N. Fleck,- Berlin.- Verl. MIT Publishing.- 2003.- P. 275-278.
128. Leonov, A. Laminar Ni-Ni₃Al- α -Al₂O₃ foam material with high oxidation resistance / Leonov A., Romashko A. / Leonov A. Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications.- Intern. Conf. on Cellular Metal Foaming Technology «MetFoam 2003». - Ed.: J. Banhart, N. Fleck,- Berlin.- Verl. MIT Publishing.- 2003.- P. 271-274.
129. Smorygo, O. Nickel foams with oxidation-resistant coatings formed by combustion synthesis / Smorygo O., Mikutski V., Leonov A., Marukovich A., Vialiuhha Y. // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – P. 910-913.
130. Смoryго, О.Л. Повышение удельной поверхности высокопористых материалов ячеистой структуры. / Смoryго О.Л., Ромашко А.Н., Цедик Л.В., Окатова Г.П. // Стекло и керамика. – 2000. – № 4. – С. 23 – 26.
131. Смoryго, О.Л. Влияние добавок редкоземельных элементов на удельную поверхность оксида алюминия при повышенных температурах. / Смoryго О.Л., Цедик Л.В., Ромашко А.Н. // Респ. межвед. сборник «Порошковая металлургия». – Минск. – 2007. – Вып. 23. – С. 99 – 102.
132. Smorygo, O. Structured catalyst supports and catalysts for the methane indirect internal steam reforming in the intermediate temperature SOFC / . Smorygo, V. Mikutski, A. Marukovich, Yu. Vialiuhha [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy.- 2009.- Vol. 34.- № 23.- P. 9505-9514.
133. Велюго, Ю.В. Синтез композиционных биокерамических материалов на основе кальцийфосфатной керамики / Велюго Ю.В., Смoryго О.Л.//Тез. докл. 8-й Межд. конф. «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия», 27-28 мая. – 2008. - Минск, Беларусь. - С. 135-136.
134. Смoryго, О.Л. Структурно-материаловедческий подход к управлению кинетикой резорбции кальцийфосфатных биосовместимых керамик / О.Л. Смoryго, Ю.В. Велюго, А.Н. Леонов, А.И. Марукович, В.А. Микуцкий: // Респ. межвед. сборник «Порошковая металлургия», Минск, 2008.-Вып. 31.-С. 167-173.
135. Леонов, А.Н. Пористые проницаемые материалы: теория проектирования изделий и технологий / А.Н. Леонов, М.М. Дечко, В.К. Шелег // 2003.- Минск.- Тонпик.- 220 с.
136. Леонов, А.Н. Структурная и материаловедческая концепция высокопроизводительных катализаторов из высокопористых ячеистых материалов / Леонов А.Н., Исмагилов З.Р., Смoryго О.Л., Ромашко А.Н., Марукович А.И., Микуцкий В.А. // Респ. межвед. Сборник Порошковая металлургия. – 2007. – Вып. 30. – С. 160-179.
137. Леонов, А.Н., Дечко М.М.: Теория проектирования пенокерамических фильтров для очистки расплавов металлов / Леонов А.Н., Дечко М.М. // Огнеупоры и техническая керамика.- 1999.- № 12.- P. 14-20.
138. Андрушевич, А.А. Применение пенокерамических фильтров при получении отливок из вторичных алюминиевых сплавов / А.А. Андрушевич, А.Н. Леонов, О.Л. Смoryго, М.М. Дечко, М.Н. Чурик // Литейное производство.- 1998.- № 5.- С. 18-20.
139. Леонов А.Н. Очистка литья из серого чугуна с помощью пенокерамических фильтров / А.Н. Леонов, О.Л. Смoryго, А.И. Марукович, М.М. Дечко, В.В. Санакоев, С.П. Королев // Литейное производство.- 2002.- №11.- С. 29-32.
140. Марукович, А.И. Опыт применения пенокерамических фильтров в литейном производстве минского автомобильного завода / А.И. Марукович, А.Н. Леонов, О.Л. Смoryго // Мат. Докл. Межд. Симп. «Пористые материалы: технологии и изделия на их основе».- 2008.- 21-22 октября.- Минск.- С.315-318.
141. Смoryго, О.Л. Катализаторы на носителях ячеистой структуры для дожига летучих органических соединений / О.Л. Смoryго, А.Н. Ромашко, А.Н. Леонов, В.А. Микуцкий, А.С. Панасюгин // Конструкции из композиционных материалов.- 006.- Вып.4.- С. 147-150.

142. Смoryго, О.Л.: Исследование структурированные катализаторов на ячеистых носителях в процессах окисления углеводородов / О.Л. Смoryго, А.Н. Ромашко, В.К. Шелег, З.Р. Исмагилов, С.А. Яшник // *Респ. межвед. сборник «Порошковая металлургия»*. - Минск.- 2004.- Вып. 27.- С. 170-174.
143. Sadykov, V. Transformation of CH₄ and liquid fuels into syngas on monolithic catalysts / V. Sadykov, V. Sobyenin, N. Mezentseva, G. Alikina, Z. Vostrikov, Y. Fedorova, V. Pelipenko, V. Usoltsev, S. Tikhov, A. Salanov, L. Bobrova, S. Beloshapkin, J.R.H. Ross, O. Smorygo, V. Ulyanitskii, V. Rudnev // *Fuel*.- 2010.- Vol. 89.- № 6.- P. 1230-1240.
144. Karageorgiou, V. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / Karageorgiou V., Kaplan D. // *Biomaterials*. - 2005. - Vol. 26. - №27. - P. 5474 - 5491.
145. Пат. РБ № 1385. МПК А 61F 2/14. Орбитальный имплантат/ Смoryго О.Л., Цедик Л.В., Яхницкая Л.К. [и др.]. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Белорусская медицинская академия последипломного образования. Оpubл. 30.06.04.
146. Пат. РБ № 8971. МПК А 61B 17/00. Способ хирургического лечения экстрасфинктерных свищей прямой кишки/ Воробей А.В., Хулуп Г.Я., Ильин В.А. [и др.]. Белорусская медицинская академия последипломного образования. Оpubл. 30.06.05.
147. Красильникова, В.Л., Анофталм/ Красильникова В.Л. // БелМАПО. - Минск.- 2006. - 120 с.
148. Smorygo, O. High-Porosity Open-Cell Ceramic Foam as Prospective material for Orbital Implants / Smorygo O., Tsedik L., Leonov A., Kovalenko Y., Krasilnikova V. // *Inżynieria ortopedyczna i protetyczna : IOP 2001 : III sympozjum*, 25-27 czerwca. - 2001. - Białystok, Poland. - P. 233-238.
149. Велюго, Ю.В. Получение и свойства пористого керамического композиционного материала системы гидроксиапатит/биостекло / Велюго Ю.В., Смoryго О.Л.// Мат. докл. Международного симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка».- Ч.2, 2009.- 25-27 марта.- Минск.- С. 91-97.
150. Investigation of the Process of Ultra- and Disperse Powders Classification/ Pylinevich L.P. , Petrakov, A V., Tumilovich M.V.// PM-2004 World Congress & Exhibition, Vienna, Austria, 17-21 October 2004. Vol. 3.-P.367-372.
151. Пат. РБ №12113 МПК В01D 39/14. Способ получения фильтрующего элемента с анизотропной структурой. Судник Л.В., Пилиневич Л.П., Беденко С.А., Жук Е.В. ГНУ «Институт порошковой металлургии». Оpubл. 30.08.2009.
152. Пат. РБ №9917 МПК (2006) В01D 67/00. Способ получения керамического мембранного фильтра. Витязь П.А., Прохоров О.А., Пилиневич Л.П., Шелехина В. М. ГНУ «Институт порошковой металлургии» Оpubл. 30.10. 2007.