

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія



Б.П. Серeda
І.В. Кругляк
А.К. Коваленко

ОБРОБКА ТИСКОМ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Навчально-методичний посібник

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.090404 “Обробка металів тиском ”*

**Запоріжжя
2009**

**Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія**

ОБРОБКА ТИСКОМ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Навчально-методичний посібник

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.090404 “Обробка металів тиском ”*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри ОМТ,
протокол № 3 від 07.10.2009 р.*

Обробка тиском порошкових матеріалів. Навчально-методичний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 6.090404 “Обробка металів тиском» Б.П. Середа, І.В. Кругляк, А.К. Коваленко – Запоріжжя, 2009. – 110 с.

Навчально-методичний посібник призначений для студентів спеціальності “Обробки металів тиском ”, які навчаються на курсі “Обробка тиском порошкових матеріалів ”. Посібник містить теоретичний матеріал, практичні завдання, базові теми для обговорення, список рекомендованої літератури для підготовки та завдання до контрольних робіт.

Укладачі: *Б.П. Середа, професор*

І.В. Кругляк, доцент

А.К. Коваленко, аспірант

Відповідальний за випуск : *зав. кафедрою ОМТ*

професор Б.П. Середа

ЗМІСТ

ВСТУП	7
Розділ 1 ОСНОВИ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ І ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.....	10
1.1 Виробництво металевих порошків і їх властивості.....	10
1.1.1 Класифікація методів одержання порошків	10
1.1.2 Механічні методи одержання порошків	10
1.1.3 Фізико-хімічні способи одержання порошків.....	18
1.2 Властивості порошків і методи їхнього контролю	20
1.2.1 Хімічні властивості.....	20
1.2.2 Фізичні властивості	21
1.2.3 Технологічні властивості	22
1.3 Формування металевих порошків	24
1.3.1 Підготовка порошків	24
1.3.2 Готування сумішей	24
1.3.3 Формування порошків.....	25
1.3.4 Переривчасті методи формування	28
1.3.5 Безперервні методи формування.....	31
1.4 Спінання.....	32
1.4.1 Твердофазне спінання.....	32
1.4.2 Спінання однокомпонентних систем	32
1.4.3 Спінання багатоконпонентних систем	37
1.4.4 Рідкофазне спінання	40
1.4.5 Брак при спінанні і заходи по його попередженню.....	45
Розділ 2 НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПОРОШКОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ.....	47
2.1 Саморозповсюджувальний високотемпературний синтез (СВС).....	47
2.2 Механічне легування	55
2.3 Пропитка порошкових формовок.....	62
2.3.1 Мимовільне просочення.....	62
2.3.2 Вакуумне просочення.....	63
2.3.3 Просочення під тиском.....	63
2.3.4 Кермети, одержувані методом пропитки	65
2.4 Пористі матеріали	68
2.4.1 Властивості пористих проникних матеріалів.....	68
2.4.2 Пористі матеріали з металевих порошків.....	72
Розділ 3 БЕЗПЕРЕРВНІ ПРОЦЕСИ В ПОРОШКОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ.....	74
3.1 Прокатка	76
3.2 Видавлювання	95
3.3 Порошки для процесів прокатки й екструзії.....	103
Розділ 4 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	105
4.1 Завдання до практичних робіт.....	105
4.2 Запитання до самоконтролю.....	108
4.3 Контрольні запитання.....	109
4.4 Критерії модульного оцінювання знань	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	113

ВСТУП

Порошковою металургією називають галузь науки й техніки, що охоплює виробництво металевих порошків, а також виробів з них або їхніх сумішей з неметалічними порошками. Її важливими відмітними рисами є одержання речовин у порошкоподібному стані й проведення операції нагрівання (спікання) заготівель із порошків при температурі нижче крапки плавлення відповідного металу або, у випадку суміші різнорідних порошків, нижче температури плавлення найменш тугоплавкого компонента основи. Таким чином, *послідовне здійснення в єдиному циклі операцій одержання порошку й перетворення його у виріб становить суть порошкової металургії*.

Серед наявних різноманітних способів обробки металів порошкова металургія займає своє особливе місце, тому що дозволяє не тільки робити вироби різних форм і призначень, але й створювати принципово нові матеріали, одержати які іншим шляхом вкрай важко або взагалі неможливо [1].

Порошкова металургія вдало конкурує з литтям, обробкою тиском, різанням і іншими методами, доповнюючи або замінюючи їх. Будучи однією з молодих галузей сучасної техніки, порошкова металургія одночасно є й найдавніший спосіб виробництва металів і виробів з них. Порошки золота, міді й бронзи застосовували як фарби та використовували для декоративних цілей у кераміку й живописі, а також для прикраси особи в усі відомі нам часи. Деякі найдавніші рукописи були розфарбовані золотом. Знайдені при розкопках багато хто зі знарядь єгиптян виготовлені із заліза й ставляться до 3000 р. до н.е., а знаменитий пам'ятник Індії - колона в м. Делі, виконана з дуже чистого заліза. Вона важить близько 6,5 т, має висоту 7,3 м при діаметрі в підставі 0,42 м і ставиться до 415 г (Рис. 1.1).

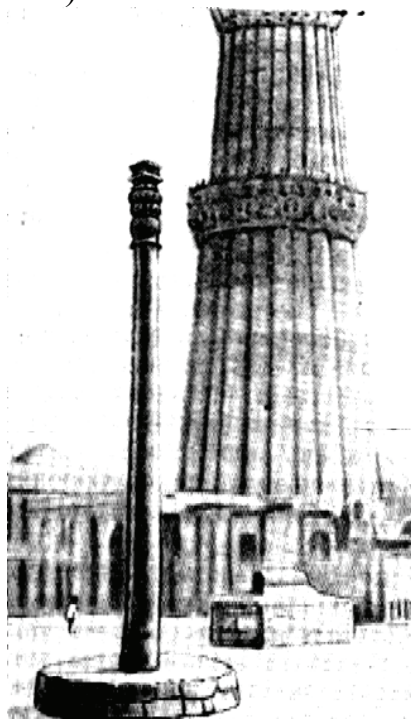


Рис. 1.1 - Залізна колона в Делі (Індія).

Однак відомо, що до початку XIX століття не було способів одержання

високих температур для плавлення чистого заліза й користуватися методами лиття. Предмети із заліза були виготовлені так званим *кричним* методом. Спочатку в горнах при температурі $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ відновленням окисленої залізної руди вугіллям одержували *крицю* (губку), що потім багаторазово проковували в нагрітому стані, закінчуючи процес нагріванням виробу в горні (для зменшення пористості). На території нашої країни залізо вперше отримане з руд в 1400 р. до н.е. Дослідження радянських археологів показали, що в Київській Русі із криці робили різні предмети – зброя, вироби побутового призначення й ін.

З появою доменного переділу від проковування криці відмовились і за порошкову металургію тимчасово забули приблизно на 400 років.

Заслуга відродження древніх прийомів обробки металів і об'єднання їх в особливий технологічний метод – порошкову металургію – належить російському вченому Петрові Григоровичу Соболевському (1782-1841), якому в роботі допомагав хімік Василь Васильович Любарський (1795-1854). В 1826-1827 р. була розроблена технологія виробів із платинового порошку (монети, тиглі й ін.), промисловий випуск яких випередив роботу англійця Волластана, що запропонував в 1828 р. аналогічний спосіб одержання компактної платини.

Розвиток грубої техніки, що зробило можливим досягнення високих температур, привело до освоєння виробництва платинових виробів литтям, у зв'язку із чим до середини минулого століття про порошкову металургію знову забули й згадали лише через 50 років, коли бурхливе розвиток електротехніки зажадав матеріалів (таких як дріт з тугоплавких металів, мідно-графітові щітки й т. п.), які не можна було виготовити звичайними, відомими в той час методами. Потім з'явилися різноманітні вироби з порошків: самозмащувальні підшипники, тверді сплави для обробки високоміцних нових матеріалів, магнітні матеріали й т. і. Зараз важко назвати область сучасної техніки де б не застосовувалися методи порошкової металургії для виготовлення виробів або самі порошкові вироби.

Освоєння технології різних порошків дало поштовх розвитку робіт в області виробництва з них матеріалів і виробів конструкційного призначення. Крім технологічних розробок були проведені великі дослідження в області створення наукових основ порошкового металознавства й порошкової металургії в цілому.

Типова технологічна схема виробництва заготівель і виробів методом порошкової металургії включає чотири основні операції: 1) *одержання порошку* вихідного матеріалу; 2) *формування заготівлі* з нього; 3) *спікання її*; 4) *остаточну обробку* (регулювання структури, калібрування, механічну й хіміко-термічну обробки). Кожна з зазначених операцій вносить свій важливий внесок у формування всіх властивостей кінцевих порошкових виробів. Можливі відхилення від наведеної типової технологічної схеми можуть виражатися в сполученні операцій формування й спікання при гарячому пресуванні, у спіканні вільно насипаного порошку (при відсутності формування заготівлі з порошку), під час відсутності якої-небудь обробки

після спікання й ін.

Сукупність основних технологічних операцій дозволяє вирішувати за допомогою порошкової металургії два найважливіші завдання:

1) виготовлення матеріалів і виробів з особливими складами, структурами й властивостями, які недосяжні іншими методами виробництва; прикладом можуть служити порошкові матеріали й вироби пористі (антифрикційні, фрикційні, фільтри й ін.), високотемпературні тугоплавкі метали, дисперсно-зміцнені, волокнисті матеріали й ін.), інструментальні (тверді сплави, надтверді матеріали) та ін.;

2) виготовлення матеріалів і виробів зі звичайними складами, структурами й властивостями, але при значно більше вигідних економічних показниках їхнього виробництва.

Розділ 1 ОСНОВИ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ І ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Виробництво металевих порошків і їх властивості

1.1.1 Класифікація методів одержання порошків

Виробництво порошку – перша технологічна операція методу порошкової металургії. Способи одержання порошків досить різноманітні, що дозволяє широко варіювати їхньої властивості. Це, у свою чергу, уможливорює додання виробам з порошку необхідних фізичних, механічних і інших спеціальних властивостей. Крім того, метод виготовлення порошку значною мірою визначає його якість і собівартість.

Способи одержання порошків діляться на *механічні* та *фізико-хімічні*.

Механічні методи забезпечують перетворення вихідного матеріалу в порошок без помітної зміни його хімічного складу. Найчастіше використовують здрібнювання твердих матеріалів у млинах різних конструкцій і диспергування розплавів.

До *фізико-хімічних методів* відносять технологічні процеси виробництва порошків, пов'язані з фізико-хімічними перетвореннями вихідної сировини. У результаті одержуваній порошок по хімічному складі істотно відрізняється від вихідного матеріалу.

1.1.2 Механічні методи одержання порошків

Основним механічним методам одержання порошків ставляться:

1. Дроблення й розмел твердих матеріалів.

Здрібнювання стружки, обрізків і компактних матеріалів проводять у кульових, вихрових, молоткових і інших млинах, ККД яких порівняно невеликий. Одержують порошки Fe, Cu, Mn, латуні, бронзи, хрому, алюмінію, сталей.

2. Диспергування розплава.

Струмін розплавленого металу диспергують механічним методом (впливом відцентрових сил і ін.) або діючи на неї потоком енергоносія (газу або рідини). Одержують порошки алюмінію, свинцю, цинку, бронзи, латуні, заліза, чавуну, сталі.

3. Грануляція розплаву.

Порошок утвориться при зливанні розплавленого металу в рідину (наприклад, у воду). Одержують великі порошки заліза, міді, свинцю, олова, цинку.

4. Обробка твердих (компактних) металів різанням.

При верстатній обробці литих металів або сплавів підбирають такий режим різання, що забезпечує утворення часток, а не стружки. Одержують

порошки сталі, латуні, бронзи, магнію.

Механічне здрібнювання компактних металів широко поширено в порошковій металургії. Здрібнювання може бути дробленням, розмелом, стиранням. Найбільше доцільно застосовувати механічне здрібнювання при виробництві порошків тендітних металів і сплавів, таких як Si, Be, Cr, Mn, сплави Al з Mg і ін. Розмел грузлих пластичних металів (Zn, Al, Cu) утруднений, тому що вони в основному розплющуються, а не руйнуються.

При здрібнюванні комбінують *роздавлювання* й *удар* (при одержанні великих часток) і *стирання* й *удар* (при тонкому здрібнюванні). При дробленні витрачується енергія витрачається на пружну й пластичну деформацію, на теплоту й на утворення нових поверхонь. При дробленні під дією зовнішніх сил у найбільш слабких місцях тіла утворюються замкнуті або тріщини, що починаються в поверхні. Руйнування спостерігається тоді, коли тріщини перетинають тверде тіло по всім його перетині в одному або декількох напрямках. У момент руйнування напруги в тілі, що деформується, перевищують деяке граничне значення (межа міцності матеріалу).

Робота, витрачена на здрібнювання, являє собою суму $\sigma \Delta S + K \Delta V$. Доданок $\sigma \Delta S$ - це енергія, що витрачається на утворення нових поверхонь роздягнула при руйнуванні твердого тіла (σ - питома поверхнева енергія, ΔS - збільшення, що відбувається при здрібнюванні, поверхні). Доданок $K \Delta V$ - виражає енергію деформації (K - робота пружної й пластичної деформації на одиниці об'єму твердого тіла, а ΔV - частина обсягу тіла, що підверглася деформації).

При великому дробленні знову, що утвориться поверхня, невелика. Тому $\sigma \Delta S \ll K \Delta V$ і витрата енергії приблизно пропорційний обсягу тіла, що руйнується. При тонкому здрібнюванні знову, що утвориться поверхня, дуже велика й $\sigma \Delta S \gg K \Delta V$. Тому витрата енергії на здрібнювання приблизно пропорційний знову, що утвориться поверхні.

Серед методів здрібнювання твердих матеріалів найбільше поширення одержали обробка металів різанням з утворенням дрібної стружки або підмножини, здрібнювання металу в кульових, вихрових, молоткових і інших млинах, ультразвукове диспергування.

Як приклад розглянемо розмел у кульових млинах.

Найпростіший апарат для здрібнювання дроблених твердих матеріалів - шаровий обертаючийся млин являє собою металевий циліндричний барабан (Рис. 1.2). Усередині барабана перебувають розмелені тіла поліедричної або округлої форми, найчастіше сталеві або твердосплавні кулі. При обертанні млина розмелені тіла піднімаються на деяку висоту в напрямку обертання, потім падають або скачуються й подрібнюють матеріал, стираючи його й дроблячи. Співвідношення між дією, що дробить та що стирає розмелених тіл у млині залежить від відношення діаметра циліндра D до довжини циліндра L при однаковому обсязі. При $D:L > 3$ переважає дія, що дробить, розмелених тіл (корисно для здрібнювання тендітних тіл), при $D:L < 3$ - стираюча дія (більше ефективно для здрібнювання пластичних матеріалів) [2].

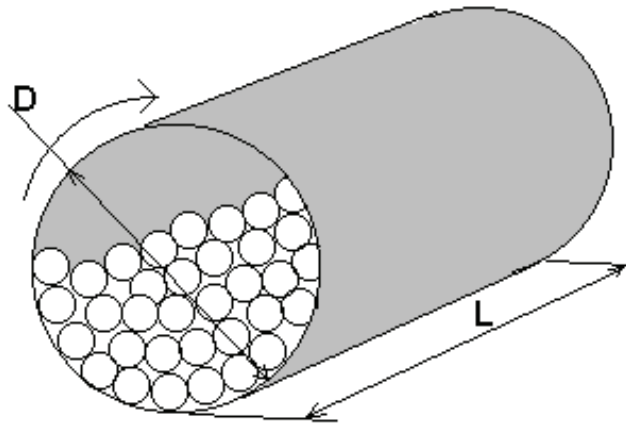


Рис. 1.2 - Схема кульового млина.

На інтенсивність і механізм розмелу впливають швидкість обертання барабана млина, число й розмір розмелених тіл, маса матеріалу, що подрібнюється, тривалість і середовище розмелу. Зі збільшенням швидкості обертання барабана млина розмелені тіла падають із більшої висоти, роблячи головним чином дія, що дробить. При подальшому збільшенні швидкості обертання барабана розмелені тіла будуть обертатися з барабаном і матеріал буде подрібнюватися незначно. Цю швидкість називають *критичною швидкістю обертання*.

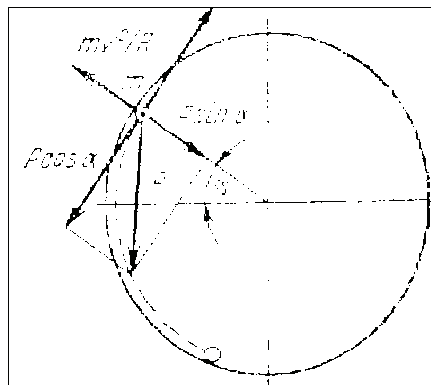


Рис. 1.3 - Схема до розрахунку критичної швидкості обертання барабана кульового млина

Розглянемо поведження одиночного розмеленого тіла, наприклад кулі (Рис. 1.3). Одиночна куля вагою P на поверхні барабана млина, що обертається зі швидкістю v (м/с), у крапці m буде перебувати під дією відцентрової сили, рівної Pv^2/gR . де g – прискорення сили ваги, R - внутрішній радіус барабана млина. При куті підйому α сила власної ваги кулі може бути розкладена на сили, одна із яких спрямована по радіусі й дорівнює $P \sin \alpha$, а інша – по дотичній і дорівнює $P \cos \alpha$.

Не беручи до уваги тертя, можна встановити, що одиночна куля буде втримуватися на стінці барабана доти, поки

$$(Pv^2/gR) = P \sin \alpha, \text{ або } (v^2/gR) = \sin \alpha.$$

Якщо швидкість обертання n така, що в момент проходження кулі через zenit, при якому $\alpha = 90^\circ$, куля залишається на стінці барабана, то $\sin 90^\circ = v^2/gR = 1$, або $v^2 = gR$. При цьому число обертів барабана млина $n_{кр}$ (об/хв.), а $v = \pi D n_{кр} / 60$, тому

$$\pi^2 D^2 n_{кр}^2 / 60 = g D / 2 \quad (1)$$

де D — внутрішній діаметр барабана млина. Звідси знаходимо, об/хв.:

$$n_{кр} = \sqrt{g/2\pi^2} (60/\sqrt{D}) = 42,4/\sqrt{D} \quad (2)$$

На процес здрібнювання великий вплив робить маса куль і її відношення до маси матеріалу, що подрібнюється. Звичайно в млин завантажують 1,7-1,9 кг сталевих куль на 1 л. обсягу. При цьому коефіцієнт заповнення φ барабана млина є оптимальним, і становить 0,4 - 0,5. При більших значеннях φ кулі зіштовхуються один з одним, втрачаючи енергію, і не роблять досить ефективної дії, а при меншому завантаженні куль різко знижується продуктивність пристрою. Кількість (маса) матеріалу, що завантажується для розмелу, повинне бути таким, щоб після початку здрібнювання його обсяг не перевищував обсягу порожнеч (зазорів) між розмеленими тілами. Якщо матеріалу буде більше, те частина його, що не вміщається в зазори, подрібнюється менш інтенсивно. Звичайне співвідношення між масою розмелених тіл і масою матеріалу, що подрібнюється, становить 2,5 - 3. При інтенсивному здрібнюванні це співвідношення збільшується до 6 - 12 і навіть більше.

Розмір розмелених тіл (діаметр куль) також впливає на процес розмелу. Розмір розмелених тіл повинне бути в межах 5 - 6% внутрішнього діаметра барабана млина. Краще застосовувати набір розмелених тіл по розмірах (наприклад, при співвідношенні 4:2:1).

Для інтенсифікації процесу розмелу його проводять у рідкому середовищі, що перешкоджає розпиленню матеріалу. Крім того, проникаючи в мікротріщини часток, рідина створює великий капілярний тиск, сприяючи здрібнюванню. Рідина також зменшує тертя як між розмеленими тілами, так і між частками оброблюваного матеріалу. Рідким середовищем звичайно служать спирт, ацетон, вода, деякі вуглеводні та ін.

Тривалість розмелу становить від декількох годин до декількох доби.

Для кулькові млини, що обертаються співвідношення середніх розмірів часток порошку до й після здрібнювання, називане *ступінню змелення*, ступенем 50 - 100. Форма часток, одержувана в результаті розмелу в кульових обертних млинах, звичайно осколкова, тобто неправильна, з гострими гранями, а шорсткість їхньої поверхні невелика.

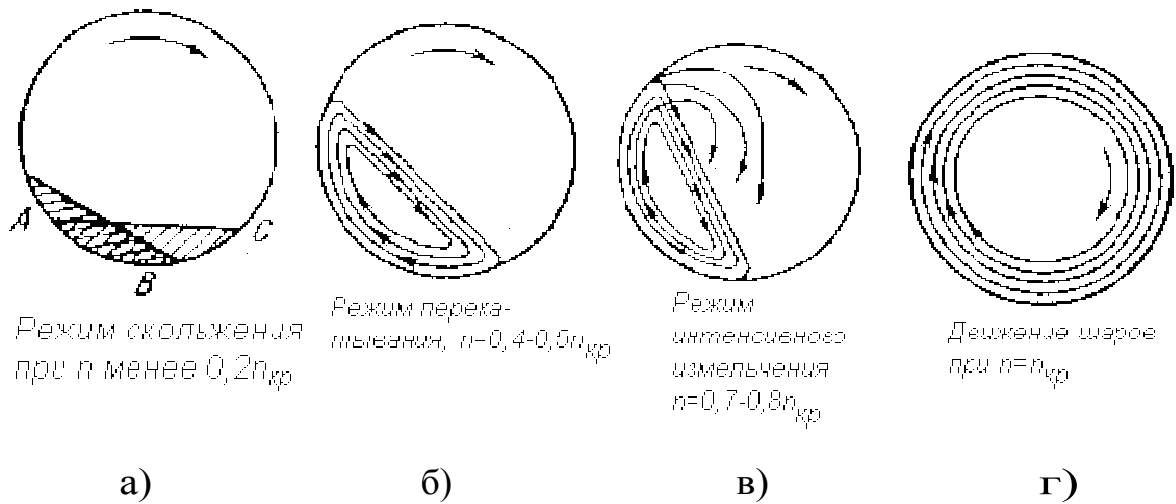


Рис. 1.4 – Схеми руху розмелених тіл у шаровому млині, що обертається.

Можливі кілька режимів здрібнювання. Нарешті, може бути створений ще один варіант режиму розмелу, що одержав назву *режиму ковзання*. При використанні млинів із гладкою внутрішньою поверхнею барабана й при невеликому відносному завантаженні розмелені тіла не циркулюють усередині барабана млина. Вся їхня маса сковзає по поверхні обертового барабана і їхнє взаємне переміщення майже відсутнє. Цей режим називають режимом ковзання (сектор *ABC*, рис. 1.4, а). Здрібнювання матеріалу при такому режимі розмелу малоефективно, тому що відбувається шляхом стирання його лише між зовнішньою поверхнею розмелених тіл і стінкою барабана млина.

При одержанні здрібнених матеріалів з розміром часток порядку 1 напівтемний розмел шляхом дроблення падаючими кулями стає малоефективним. У таких випадках застосовують *режим перекочування куль* (Рис. 1.4, б), при якому вони не падають, а піднімаються разом зі стінкою обертаючогося барабана млина и потім скачуються по похилій поверхні, утвореною їхньою масою. Матеріал, що подрібнюється, стирається між кулями, що циркулюють в обсязі, займаному їхньою масою [3]. При режимі перекочування помітні чотири зони руху куль: зона їхнього підйому по стінці барабана з деякою не дуже високою швидкістю, зона скочування з найбільшою швидкістю, зона зустрічі куль, що скотилися, зі стінкою барабана й центральна застійна зона, у якій кулі майже нерухливі. Збільшуючи швидкість обертання барабана млина, можна підвищити ефективність режиму перекочування шляхом звуження або повної ліквідації застійної зони в кульовому завантаженні.

Наявність перекочування або ковзання розмелених тіл при обертанні барабана млина залежить (за інших рівних умов) від відносного завантаження φ . При завантаженні великої кількості куль (або розмелених тіл іншої форми, але обов'язково поліедричною) відбувається перекочування, а при малому завантаженні - ковзання. Змінюючи величину завантаження млина розмеленими тілами, можна одержувати в одних випадках режим

перекочування, а в інші - режим ковзання, причому залежно від режиму, що встановлюється, ефективність розмелу буде різною.

Крім млинів, що обертаються використовуються затишок також вібраційні, планетарні, відцентрові й гіроскопічні млини (обертаються щодо горизонтальних і вертикальних осей), млина з магнітно-індукційним вращателем (для феромагнітних матеріалів), вихрові млини (здрібнювання за рахунок створення вихрових потоків, створюваних двома пропелерами, розташованих друг проти друга), молоткові млини (використовується молот для дроблення губчатих матеріалів).

Іншим розповсюдженим методом одержання порошків є *диспергування розплавів*.

Диспергування розплавленого металу або сплаву струменем стисненого газу, рідини або механічним способом дозволяє одержувати порошки, називані *розпиленими*. Процес характеризується високими продуктивністю, технологічністю, ступенем автоматизації й порівняно малими енерговитратами, екологічно чистий. Промислове виробництво порошків у нашій країні становить у співвідношенні 4-5 : 1 на користь розпиленних порошків.

У цей час метод розпилення широко використовують для одержання не тільки порошків заліза, сталей і інших сплавів на основі заліза, але й порошків алюмінію, міді, свинцю, цинку, тугоплавких металів (титана, вольфраму й ін.), а також сплавів на основі цих кольорових металів. Розпилення досить ефективно при одержанні порошків багатокомпонентних сплавів і забезпечує об'ємну рівномірність хімічного складу, оптимальна будова й тонка структура кожної частки, що утвориться. Це пов'язане з перегрівом розплаву перед диспергуванням, що приводить до високого ступеня його однорідності на атомарному рівні через повне руйнування спадкоємної структури твердого стану й інтенсивного перемішування, і кристалізацією дисперсних часток з високими швидкостями охолодження – від 10^3 – 10^4 до декількох десятків і навіть сотень мільйонів градусів у секунду.

Методи розпилення металевого розплаву різняться по виду затрачуваної енергії (нагрівання індукційний або непрямий, електродуговий, електронний, лазерний, плазмовий і ін.), виду силового впливу на розплав при диспергуванні (механічний вплив, енергія газових і водяних потоків, сили гравітаційного, відцентрові, впливу ультразвуку й т.д.) і по типі середовища для його створення й диспергування (відбудовне, окисне, інертне або яке-небудь інше середовище заданого состава, вакуум).

Сутність одержання металевих порошків з розплаву полягає в порушенні сплошності його потоку (струмені або плівки) під дією різних джерел збурювань із виникненням дисперсних часток.

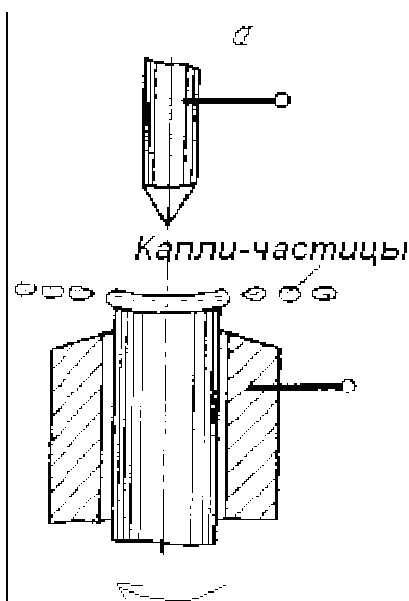


Рис. 1.5 - Схема відцентрового розпилення розплаву.

Відцентрове розпилення являє собою один з основних видів диспергування розплаву. По методу обертового електрода розпилення відбувається в момент формування розплаву (Рис. 1.5 - електрична дуга, або електронний промінь, плазма або інші джерела енергії). Що утворилася на торці електрода, що витрачається, обертового зі швидкістю 2000-20000 об/хв, плівка розплаву товщиною 10-30 напівтемних під дією відцентрових сил переміщається до його периферії й зривається з його крайки у вигляді часток-крапель переважно розміром 100-200 напівтемних (збільшення діаметра електрода, що витрачається, і швидкості його обертання приводить до зменшення розміру часток-крапель) Кристалізація краплі зі швидкістю охолодження порядку 10^4 ° С/сек відбувається в атмосфері інертного газу.

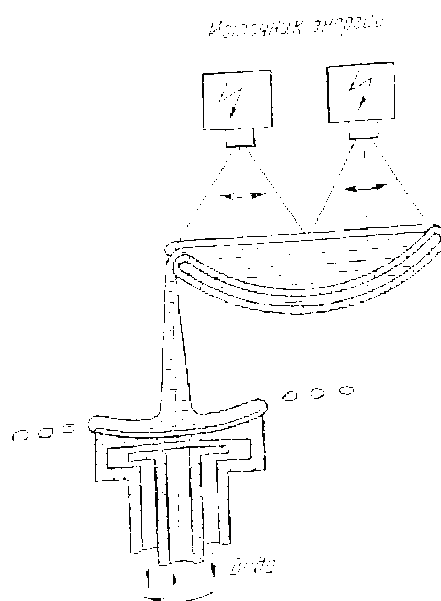


Рис. 1.6 - Схема диспергування при автономній подачі рідкого металу

При інших схемах диспергування (Рис. 1.6) плавлення металу проводять автономно, поза зоною розпилення. Коли струмінь розплаву подають на обертовий зі швидкістю до 24000 об/хв диск, на його ввігнутій поверхні утвориться плівка рідкого металу, від якої потім відриваються краплі-частки переважно розміром <100 напівтемних і кристалізуються в атмосфері інертного газу зі швидкістю $10^5 - 10^6$ °C/сек.

Останнім часом активно розвиваються методи розпилення розплавів, що забезпечують дуже високі швидкості охолодження часток. Один з варіантів, що забезпечує затвердіння рідкої краплі зі швидкістю $10^7 - 10^8$ °C/з, дозволяє одержувати так звані **РИБЗ** – (розпиленні й швидкозагартовані порошки), коли на шляху краплі, що летить, установлюють охолоджуваний екран під кутом 15-45 до напрямку її руху; при ударі об екран крапля переміщається по його поверхні й послідовно кристалізується у вигляді частки пластинчастої форми.

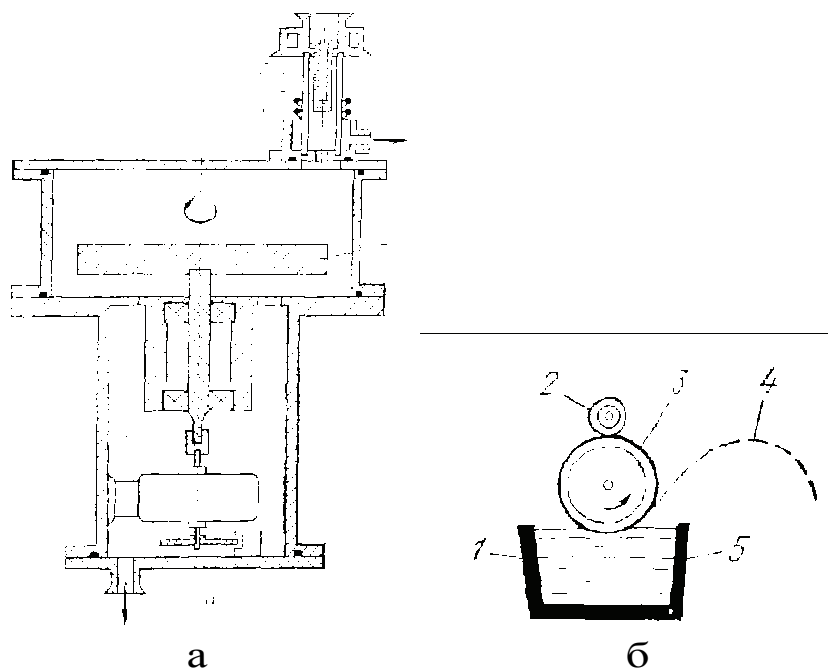


Рис. 1.7 - Схема одержання розпиленних і швидкозагартованих порошків

На установці для надшвидкого охолодження у вакуумі або інертному газі (Рис. 1.7, а) краплі розплаву 1 видуваються аргоном з отвору в графітовому тиглі 2, що перебуває в трубчастій індукційній печі 3, і попадають на мідний крилоподібний кристалізатор 4, що обертається зі швидкістю до 10^4 об/хв (зустрічна швидкість руху краплі й кристалізатора до 500 м/с).

Високошвидкісне затвердіння розплаву забезпечує добування малих обсягів металу крайкою швидкообертаючогося (2000–5000 об/хв) у вертикальній площині диска з високо теплопровідного матеріалу (Рис. 1.6, б). При контакті з розплавом на крайці диска затвердіває деякий шар металу, потім він виходить із розплаву й проохолоджується, після чого частка відділяється від крайки диска (швидкість охолодження $10^6 - 10^8$ °C/с).

У кожному разі методи розпилення при кристалізації краплі розплаву зі швидкістю більше 10^6 °C/с приводять до одержання порошків, частки яких мають аморфну структуру, що надає їм надзвичайно специфічні властивості, що дозволяють створювати унікальні матеріали для різних галузей техніки.

1.1.3 Фізико-хімічні способи одержання порошків

Дамо коротку характеристику деяким фізико-хімічним методам одержання порошків.

1. Хімічне відновлення:

a - відновлення походить із оксидів і інших твердих з'єднань металів.

Цей спосіб є одним з найпоширеніших і економічних способів. У загальному випадку найпростішу реакцію відновлення можна представити як:



де *Me* – будь-який метал, порошок якого хочуть одержувати; *A* – неметалічнаа тридцятилітній відновлюваного з'єднання *MeA* (кисень, хлор, фтор, сольовий залишок і ін.); *X* – восстановитель; *Q* – тепловий ефект реакції.

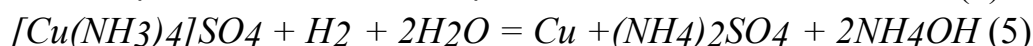
Відновниками служать гази (водень, конвертований природний газ і ін.), твердий вуглець (кокс, сажа й ін.) і метали (натрій, кальцій і ін.). Вихідною сировиною є окислені руди, рудні концентрати, відходи й побічні продукти металургійного виробництва (наприклад, прокатна окалина), а також різні хімічні сполуки металів.

Таким шляхом одержують порошки Fe, Cu, Ni, Co, W, Mo, Ti, Ta, Zr, U і інших металів і їхніх сплавів, а також з'єднань із неметалами (карбіди, бориди й ін.)

b - хімічне відновлення різних з'єднань металів з водяних розчинів.

Цей спосіб також є одним із самих економічних способів, що дозволяє одержувати високоякісні металеві порошки. Восстановитель - водень або оксид вуглецю. Вихідна сировина - сірчаноокислі або аміачні розчини солей відповідних металів.

Як приклад застосування цього методу розглянемо одержання порошку міді. Мідь може бути виділена відновленням воднем як з кислих, так і лужних розчинів. Звичайно використовують розчин сульфату міді або мідно-аміачної комплексної солі; реакції відновлення мають вигляд:



Відновлення проводять при сумарному тиску газу 2,4-3,5 або 3,5-4,5 МПа й температурі 140–170 або 180–200⁰ С, відповідно. Добування міді в осад становить близько 99%.

Швидкість процесу відновлення зростає зі збільшенням кількості суспендуваної міді.

Хімічна чистота порошків, отриманих таким способом, висока (99,7–99,9% Cu, <0,1% O₂, <0,01% Fe), а собівартість менше собівартості електролітичних порошків міді. Форма часток може бути найрізноманітнішою: дендритної, округлої й ін. Таким шляхом одержують порошки Cu, Ni, Co, Ag, Au.

в - хімічне відновлення газоподібних з'єднань металів.

Порошки металів високої чистоти можна одержати з низькокип'ячих хлоридів і фторидів вольфраму, молібдену, ренію, ніобію або танталу по реакції:



де Γ - хлор або фтор.

Для одержання високодисперсних порошків металів або їхніх з'єднань (карбідів, нітридів і ін.) перспективні плазмохімічні методи. Восстановителем служить водень або вуглеводні й конвертований природний газ. Низькотемпературну (4000–10000°C) плазму створюють у плазмотроні електричною дугою високої інтенсивності, через яку пропускають який-небудь газ або суміш газів. У плазменній відбудовній струменю відбувається перетворення вихідних матеріалів у конденсовану дисперсну фазу. Метод використовується для одержання порошків тугоплавких металів W, Mo, Ni.

2. Електроліз водяних розчинів або розплавлених солей різних металів.

На катоді під дією електричного струму осаджують із водяних розчинів або розплавів солей чисті порошки практично будь-яких металів. Вартість порошків висока через більші витрати електроенергії й порівняно низькою продуктивності електролізерів. Таким шляхом одержують із водяних розчинів

- порошки Cu, Ni, Fe, Ag, а з розплавлених середовищ

- порошки Ta, Ti, Zr, Fe.

3. Дисоціація карбонілів.

Карбонілами називають з'єднання елементів із *IC* загальної формули $Me_a(C)_c$. Карбоніли є легколетучими, утворюються при порівняно невеликих температурах і при нагріванні легко розкладаються.

У промислових масштабах дисоціацією карбонілів роблять порошки Ni, Fe, C, Cr, Mo, W і деяких металів платинової групи. Схематично карбоніл - процес іде за схемою:



У першій фазі по реакції (7) вихідна сировина $Me_a b_b$, що містить метал

Ме у з'єднанні з баластовою речовиною *B*, взаємодіє із *IЗ*, отримує проміжний продукт (карбоніл). У другій фазі карбоніл металу при нагріванні розкладається по реакції (8) на метал і *З*.

Реакція (7) утворення карбонілу йде скрізь, де *ЗІ* стикається з поверхнею металу у вихідній сировині: зовні твердого тіла, у його тріщинах і порах. У деяких випадках можливе утворення декількох карбонілів.

Термічна дисоціація карбонілу на метал і *З* у більшості випадків настає при невисокій температурі. У перший момент з'являються атоми металу й газоподібні молекули *З*. Частки порошку формуються в результаті кристалізації пароподібного металу у два етапи: спочатку утворюються зародки, а потім з них виростають властиво порошинки різної форми, що є результатом адсорбції пар металу на поверхні кожного із зародків [4].

Розширення виробництва карбонільних порошоків істотно стримується їхньою високою вартістю, тому що вони в десятки разів дорожче відновлених порошоків аналогічних металів.

4. Термодифузійне насичення.

шари, Що Чергуються, або суміш порошоків різнорідних металів нагрівають до температури, що забезпечує їхню активна взаємодія. Одержують порошки латуні, сплавів на основі хрому, високолегованих сталей.

5. Випар і конденсація.

Для одержання порошку метал випаровують і потім конденсують його пари на холодній поверхні. Порошок є тонкодисперсним, але містить велика кількість оксидів. Одержують порошки *Zn*, *Cd* і інших металів з невисокою температурою випару.

6. Межкристалічна корозія.

У компактному (літом) металі або сплаві за допомогою хімічного травника руйнують межкристалітні прошарку. Одержують порошки корозійностійких і хромонікелевих сталей.

1.2 Властивості порошоків і методи їхнього контролю

Металеві порошки характеризуються *хімічними, фізичними й технологічними* властивостями. Основні характеристики порошоків указують у ДСТ або технічних умовах (ТУ).

1.2.1 Хімічні властивості

Хімічний склад порошку залежить від методу його виробництва, а також від ступеня чистоти вихідних матеріалів. Хімічний аналіз проводять по методиках, більшість яких аналогічно застосовуваним при аналізі состава литих металів і сплавів. Зміст основного металу або сума основних компонентів сплаву в порошках становить, як правило, не нижче 98-99%.

У металевих порошках утримується значна кількість газів (*PRO₂*, *H₂*, *N₂* і ін.), як адсорбованих на поверхні, так і виготовлення, що потрапили усередину часток у процесі, або при наступній обробці. Більші кількості газів

збільшують крихкість порошків і утрудняють як пресування, так і спікання. Тому доцільно обробку порошків, особливо високодисперсних, у вакуумі, що забезпечує ефективне газовідділення.

Важливими хімічними особливостями порошків є їхня токсичність і пірофорність (здатність порошку до самозаймання при зіткненні з повітрям). Практично всі порошкоподібні метали впливають на організм людини, що перебуває в контакті з ними, хоча в компактному стані більшість металів нешкідливі. Пірофорність може привести до запалення порошку й навіть вибуху. Особливо це ставиться до дуже дрібних порошків Zr, Al, Mg, Fe, Co і деяких інших металів. У зв'язку із цим при роботі з металевими порошками обов'язкове дотримання спеціальних мір безпеки й особистої гігієни.

1.2.2 Фізичні властивості

Форма часток. Залежно від методу одержання форма часток порошку може бути сферичної (розпилення), губчатої (відновлення), осколкової (здрібнювання в кулькових млинах тарілчастої (здрібнювання у вихровому млині), дендритної (електроліз), капле видної (розпилення). Первинна форма часток може трохи видозмінюватися при наступній обробці порошку (розмелі, відпалу, грануляції і ін.). Для визначення форми часток використовують оптичні або електронні мікроскопи.

Форма часток істотно впливає на технологічні властивості порошку, а також щільність, міцність і однорідність властивостей заготівель із нього.

Розмір часток і гранулометричний склад. Металеві порошки являють собою сукупність часток розміром від часток мікрметра до міліметра. Практично ніколи не зустрічаються металеві порошки із частками одного розміру. Самий широкий діапазон по розмірах часток у порошків, одержуваних відновленням і електролізом. Кількісне утриманці маси часток у певних фракціях стосовно загальної кількості порошку називають *гранулометричним складом порошку*. Його виражають звичайно або у вигляді таблиць, або графічно у вигляді кривої зернистості. Залежно від крупності часток для визначення гранулометричного состава порошку використовують ситовий, мікроскопічний і інший види аналізу.

Питома поверхня. Питома поверхня порошку являє собою суму зовнішніх поверхонь всіх часток, наявних в одиниці його обсягу або маси. Для металевих порошків характерна поверхня від 0,01 до 1 м²/г, хоча в окремих випадках у дуже дрібних порошків вона може досягати й значно більшої величини (наприклад, 4 м²/г для високодисперсного порошку вольфраму, 20 м²/г для порошку карбонільного нікелю й ін.). Питома поверхня впливає на поведження порошків при формуванні й спіканні. Вона залежить від розміру й форми часток. Для виміру питомої поверхні порошку застосовують метод адсорбції або використовують дані по газопроникності.

Сутність адсорбційного методу складається у визначенні кількості

речовини, що покриває поверхню часток порошку щільним мономолекулярним шаром. Найбільше широко застосовують адсорбцію пар азоту або криптону при низьких температурах (-196°C) і метанолу CH_3OH при кімнатній температурі.

Більше швидким, але менш точним є визначення питомої поверхні порошку по швидкості фільтрації газу або рідини через шар порошку, а також через пористий брикет. Методи засновані на існуванні залежності між питомою поверхнею і пористістю порошку (брикету) і швидкістю потоку, тиском і в'язкістю газу (рідини), що протікає через шар порошку (брикету).

Необхідно пам'ятати, що реальна (дійсна) поверхня часток через їхню шорсткість завжди більше розрахованої, виходячи з габаритних розмірів часток.

Щільність. При аналізі визначають щирі щільності частки порошку, що носить назву *підметричної* $\rho_{\text{до}}$, г/см^3 , що завжди трохи відрізняється від теоретичної (рентгенографічної) густини речовини порошку. Це пояснюється наявністю в частках порошку домішок, закритої пористості, дефектністю кристалічних ґрат і інших причин.

Мікротвердість. Мікротвердість частки порошку характеризує її здатність до деформування, що важливо для оцінки можливого поведіння порошку при формуванні. Вона в значній мірі залежить від змісту в частках порошку різних домішок і перекрученості кристалічних ґрат.

При визначенні мікротвердості вимірюють діагональ відбитка від вдавнення алмазної пірамідки з кутом при вершині 136° під дією навантажень $0,5 - 200$ г у шліфовану поверхню частки. Досліджуваний порошок змішують із бакелітом або оргцементом. Суміш пресують у невеликі брикети, які потім нагрівають для полімеризації наповнювача. Потім брикети з одного з торців шліфують і полірують. Для виміру мікротвердості використовують прилади ПМТ-3 і ПМТ-5.

1.2.3 Технологічні властивості

Насипна щільність і щільність утрясання. Насипна щільність $\gamma_{\text{нас}}$, г/см^3 , є об'ємна характеристика порошку, і являє собою масу одиниці його обсягу при вільній насипці. Її величина залежить від щільності впакування часток порошку при вільному заповненні ними якого-небудь обсягу. Вона тим більше, ніж крупніше й більше правильної форми частки порошку й чим більше їх підметрична щільність. Наявність виступів і нерівностей на поверхні часток, а також збільшення поверхні у зв'язку зі зменшенням розміру часток підвищує міжчасткове тертя, що утрудняє їхнє переміщення відносно один одного й приводить до зниження насипної щільності.

Величину, зворотну насипної щільності, називають *насипним об'ємом* $V_{\text{насипним}}$ /г, що являє собою обсяг, займаний одиницею маси порошку при його вільній насипці. Насипна щільність порошку впливає на об'ємне дозування й сам процес формування, а також на величину усадки при спіканні

(чим менше насипна щільність, тим більше усадка).

При впливі на вільно насипаний порошок механічних віброколихань відбувається зменшення обсягу на 20–50%. Відношення маси порошку до величини цього нового, зменшеного обсягу називають *щільністю утрясання*. Максимальна щільність утрясання досягається на порошках зі сферичною формою часток при мінімальній шорсткості їхньої поверхні [5].

Плинність. Плинність порошку характеризує його здатність із певною швидкістю впливати з отворів, що дуже важливо для раціональної організації процесу пресування: гарна плинність потрібна для швидкого й рівномірного наповнення прес-форми при об'ємному дозуванні порошку.

Плинність виражають числом секунд, за яке 50 г порошку впливає через калібрований отвір діаметром 2,5 мм конусної вирви.

Плинність порошку звичайно зменшується, а час витікання зростає при збільшенні питомої поверхні і шорсткості часток, а також ускладненні їхньої форми, тому що при цьому утрудняється відносно переміщення часток. Окислювання в більшості випадків підвищує плинність порошку у зв'язку зі зменшенням коефіцієнта тертя й згладжування рельєфу поверхні часток. Значно знижує плинність вологість порошку.

Ущільненість, пресуємість і формуємість. Ущільненість порошку показує його здатність змінювати початкову щільність укладання часток у процесі пресування. Ця характеристика оцінюється по щільності пресовок, виготовлених при тисках пресування 200, 400, 500, 600, 700 і 800 МПа в циліндричній прес-формі. Маса навішення порошку обчислюють по формулі:

$$m = 0,79d^3\gamma k \quad (9)$$

де d – діаметр отвору матриці пресформи, см; γ до – щільність матеріалу порошку, г/см³. Дані по ущільненості порошку представляють у вигляді таблиці або графіка залежності щільності пресовок від зусилля пресування.

Пресуємість порошку оцінюють його здатністю утворювати пресовку під впливом певного тиску. Ця характеристика дає якісну оцінку властивостей порошку, комплексно пов'язану з ущільненосттю й формуємістю.

Формуємість порошку оцінює його здатність зберігати додану йому форму при пресуванні в заданому інтервалі пористості. Ця характеристика порошку визначається при пресуванні навішення масою не менш 200 р. у прес-формі з наступним визначенням границь (мінімального й максимального значення) інтервалу пористості (щільності) при якому пресовки після добування із прес-форми не обсипають і не мають розшарування. Формуємість порошку залежить від форми, розміру й. стану поверхні часток.

Гарна пресуємість полегшує й здешевлює процес формування порошку, а добре формуєміся порошки дають міцні формування, що не обсипають. Як правило, порошки з гарної формуємістю володіють не дуже гарної пресуємістю, і навпаки. Чим вище насипна щільність порошку, тим гірше формуємість і краще пресуємість.

1.3 Формування металевих порошків

Формування є технологічною операцією, у результаті якої металевий порошок утворить *порошкову формовку*, т.с. тіло, що має задані форму, розміри й щільність. Формуванню порошків передують ряд спеціальних операцій по підготовці порошків.

1.3.1 Підготовка порошків

Відпал. Відпал порошків застосовують із метою підвищення їхньої пластичності й пресуємості за рахунок відновлення залишкових оксидів і зняття наклепу. Нагрівання здійснюють у захисному середовищі (відбудовному, інертної або вакуумі) при температурі порядку 0,4–0,6 $T_{пл}$ металу порошку або найменш тугоплавкого основного компонента суміші порошків. Найбільше часто Відпалу піддають порошки, отримані механічним здрибнюванням, електролізом. Для Відпала застосовуються прохідні або інші печі. З метою більше ретельного очищення порошків від різних домішок часто Відпал проводять в атмосфері, що містить які-небудь добавки. Наприклад, Відпал порошку Fe в атмосфері H_2 з добавкою HCl приводить до одержання порошків, більше чистих по змісту Si, Mn через утворення й випар їхніх хлоридів.

Класифікація цей поділ порошків по величині часток на фракції, використовувани або безпосередньо для формування, або для складання суміші, що містить необхідний відсоток часток кожного розміру.

Найпоширеніша ситова класифікація порошків. Основним типом пристрою, що просіває, є *механічні* сита з електромагнітним або важільним вібратором. Сітку з необхідним розміром осередків натягають на обичайку, що зміцнюється на подпружиненій вібруючій рамі. Продуктивність таких сит досить висока (до кількох сотень кілограмів порошку в годину) і залежить від діаметра обичайки й властивостей порошку.

При утрудненості вільного проходу порошку через осередки сітки застосовують *протиральні сита*, у яких спеціальний пристрій з невеликим зусиллям давить на порошок, сприяючи його проходу через сітку. Продуктивність протиральних сит значно менше звичайних вібраційних.

Класифікацію порошків по фракціях часток з розміром менш 40–50 напівтемних роблять за допомогою *повітряних сепараторів*, що забезпечують висаджування твердих часток з несучого газового потоку під дією сили ваги.

1.3.2 Готування сумішей

Змішування – це готування однорідної механічної суміші з металевих порошків різного хімічного й гранулометричного складу або суміші металевих порошків з неметалічними. Це одна з важливих операцій при виготовленні порошкових виробів. Для розважування компонентів, що змішуються, використовують торговельні або технічні ваги. Готування шихти заданого

состава проводять у спеціальних змішувальних пристроях.

Найбільш важливим завданням при змішуванні є забезпечення однорідності суміші, тому що від цього багато в чому залежать кінцеві властивості виробів. Шихта вважається однорідною в тому випадку, якщо не менш 95% довільно взятих проб мають хімічний і гранулометричний склади, що відповідають заданому.

Найпоширенішим є механічне змішування компонентів у кулькових млинах, ідентичним застосовуваним при розмелі, і змішувачах. Оптимальна швидкість обертання при змішуванні в кульовому обертовому млині становить 20–40% критичної. Кращі результати досягаються при співвідношенні шихти й розмелених тіл (куль) по масі 1:1. Змішування може супроводжуватися одночасним здрібнюванням компонентів.

Рівномірний розподіл часток порошків в обсязі суміші досягається тим легше й швидше, ніж ближче щільності компонентів, що змішуються. При великій різниці щільності настає явище сегрегації, тобто розшарування компонентів, і змішування утруднюється (розшарування компонентів по щільності може наступити й при тривалому зберіганні приготвленої суміші). У цьому випадку корисно застосувати роздільне завантаження компонентів окремими порціями: спочатку більше легкі із частиною якогось-небудь важкого, а потім всю масу, що залишилася, компонентів. Змішування краще проводити в рідкому середовищі (спирт, бензин, гліцерин).

1.3.3 Формування порошків

Формування тіл з металевих порошків є однією з головних операцій при виробництві порошкових виробів. При формуванні в основному визначаються форма й розміри виробів. Для формування компактного тіла з порошку потрібні значні витрати енергії. Ця енергія витрачається на ущільнення заготівлі шляхом переміщення й деформації часток, на подолання сил тертя між частками й стінками формуючої порожнини.

Чим більше контактна поверхня часток порошку, тим сильніше між ними зачеплення й зчеплення. А площа контакту, природно, збільшується при підвищенні тиску на поверхню (приблизно пропорційно). За рахунок збільшення контакту між частками при формуванні підвищується міцність формуємого тіла, зменшується пористість, подрібнюються скупчення часток, а іноді й самі частки, і відбувається деяке зміцнення (наклеп) часток.

Порошкові метали можуть деформуватися як внаслідок деформації окремих часток, так і внаслідок їхнього зсуву й заповнення ними пор. Таким чином, деформація сипучого тіла, на відміну від компактного, змінює не тільки його форму, але й обсяг. Звичайно при формуванні висота заготівлі стосовно висоти насипаного порошку зменшується в 3-4 рази й більше (Рис. 1.8).

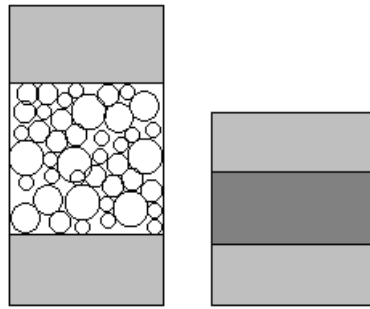


Рис. 1.8 – Схема зміни обсягу при формуванні порошків.

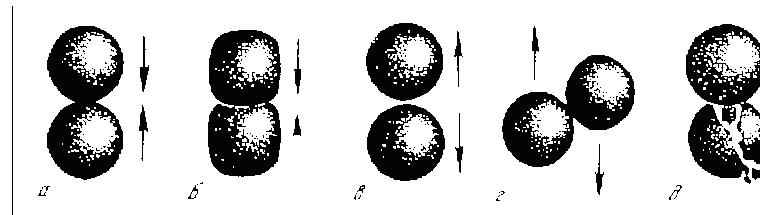


Рис. 1.9 - Схеми переміщення часток порошків при формуванні.

При формуванні може відбуватися одночасно пружна, тендітна й пластична деформація часток. Рисунок 1.9 показує можливі схеми переміщення часток порошкового металу. При зближенні часток може відбуватися збільшення площі контактних ділянок як без деформації часток (а), так і з їхньою деформацією (б); видалення часток (в) викликає зменшення контактних ділянок і навіть може привести до розриву контакту; ковзання часток (г) супроводжується зсувом контактних ділянок; одночасно з переміщенням частки можуть руйнуватися внаслідок тендітної деформації (д). У результаті тендітної деформації можуть руйнуватися як скупчення часток, так і самі частки. Це спостерігається при формуванні порошків з тендітними й твердими тридцятимільйонними, наприклад тонкої чавунної стружки, а також твердих, але тендітних з'єднань металів. Ступінь деформації часток підвищується зі збільшенням пластичності формуемого матеріалу й прикладеного тиску.

На результати формування впливають різні фактори: насипна маса порошку, попередня обробка порошків, величина й напрямок тиску при формуванні й ін.

Сипучі тіла займають обсяг, при якому механічна міцність тіла, обумовлена взаємним зачепленням часток, достатня для опору тиску, викликуваному масою порошку. Якщо механічна міцність велика, то достатній ступінь зачеплення виходить уже при пухкому укладанні й порошок має малу насипну масу. Якщо ж міцність сипучого тіла мала, то для одержання необхідного зачеплення потрібна більше щільне укладання, що підвищує насипну масу порошку.

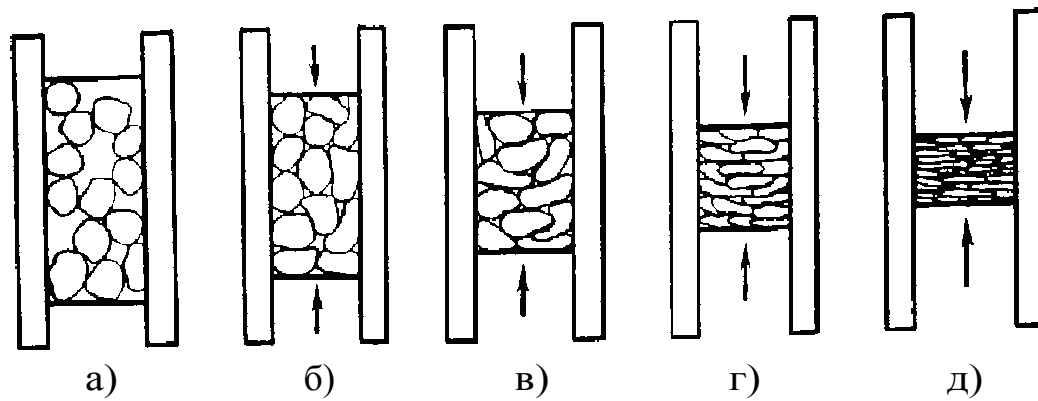


Рис. 1.10 - Стадії формування порошків.

При засипанні порошку в прес-форму його частки розташовуються хаотично, утворює при цьому так звані *містки* або *арки*. Щільність засипаного порошку в цьому випадку дорівнює його насипній масі (Рис. 1.10, а). Додаток зовнішнього тиску до такого вільно насипаному порошку приводить до різкого підвищення його щільності за рахунок заповнення порожнеч і пор. У міру збільшення прикладеного тиску містки й арки руйнуються (Рис. 1.10, б, в) і частки проникають у дрібні пори. На подальших етапах формування відбувається якісна й кількісна зміна границь між частками: від тертя часток при переміщенні друг щодо друга здираються окисні плівки, контакти між частками в цих місцях з неметалічних переходять у металеві, у результаті чого підвищується міцність заготовлі (Рис. 1.10, г); потім відбувається тенденція руйнування часток порошків із твердих металів і пластична деформація часток з м'яких металів (Рис. 1.10, д).

Методи формування порошкових заготовіть досить різноманітні. За часом дії їх можна підрозділити на *переривчасті* й *безперервні*, по принципах додатка тиску – на *поступово зростаючі*, *миттєво зростаючі* й *вібраційні*, по напрямку або схемі формування – на *однобічні*, *двосторонній*, *всєбічний* і *відцентрові*, по застосовуваній температурі – на *холодне формування* при кімнатній температурі й *гаряче* при підвищеної, по атмосфері – на *формування на повітрі*, у *вакуумі* й в *інертному середовищі*.

До *переривчастих* методів ставиться більшість випадків формування, коли має місце поштучне виготовлення виробів: формування на різного роду пресах (гідравлічних, механічних, вібраційних), а також різні види ізостатичного (всєбічного) формування – гідростатичне, гаряче ізостатичне, підривне [6].

До *безперервних* методів, за допомогою яких можна одержувати вироби значної довжини, ставляться клинове формування, мундштукове (екструзія) і прокатка металевих порошків. Крім того, до методів формування ставиться так зване шлікерне лиття, що практично здійснюється без додатка тиску.

1.3.4 Переривчасті методи формування

Холодне формування на пресах.

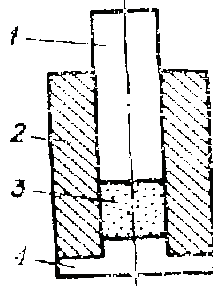


Рис. 1.11 - Прес-форма для холодного формування порошків (а) і ідеалізована крива ущільнення порошку (б) при пресуванні пластичних металів.

Найпоширенішим способом формування порошкових матеріалів є холодне формування в закритих формах, називаних *прес-формами* (Рис. 1.11, а). При цьому площа формуемого матеріалу залишається постійною протягом усього часу формування, а тиск зростає до певної заданої величини.

Ідеалізована крива процесу ущільнення порошку (Рис. 1.11, б) має три характерних ділянки. Найбільше швидко щільність упакування часток наростає на першій стадії (ділянка *а*), коли частки переміщуються відносно вільно, займаючи прилегли, порожнечі; одночасно відбувається руйнування арок. До кінця цієї стадії частки виявляються покладеними максимально щільно, і з'являється горизонтальна ділянка *б*.

Тут опір часток стиску великий, і незважаючи на зростання тиску порошок якийсь час не зменшує свого обсягу, тому що частки не перемішуються відносно один одного й випробовують лише пружну деформацію. Коли тиск пресування перевищить опір стиску порошкового тіла, починається пластична деформація часток (третя стадія процесу ущільнення, що виражається ділянкою *в*). Чим пластичніше метал, тим при більше низьких тисках пресування починається ущільнення порошку за рахунок деформації його часток. Для тендітних матеріалів, у яких пластична деформація відсутня, настання третьої стадії неможливо, і при відповідному зростанні тиску частки руйнуються.

При формуванні порошків виникає тертя між порошками й внутрішніми стінками прес-форм. З наявністю таких сил тертя зв'язаний нерівномірний розподіл щільності в обсязі пресовки (Рис. 1.12).

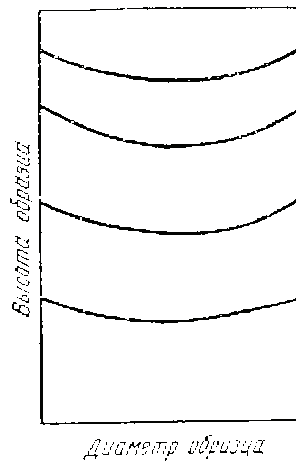


Рис. 1.12 - Схема розподілу щільності по вертикальному перерізі прес-совки (тиск прикладений зверху).

У результаті холодного формування в закритих прес-формах отримується заготовка, за формою й розмірами відповідною готовому виробу із допусками, необхідними для проходження наступної операції. Процес такого формування складається зі складання прес-форми, дозування й засипання шихти в прес-форму, самого формування й видалення виробів із прес-форми.

Дозування шихти роблять ваговим або об'ємним способом. При масовому виробництві й використанні автоматичних пресів звичайно застосовується об'ємне дозування.

Гаряче формування. Гаряче формування здійснюється в закритих прес-формах при високих температурах і зростаючому до заданої величини тиску. З підвищенням температури зменшується величина тиску, необхідного для ущільнення порошку [7].

Метод гарячого формування дозволяє одержувати вироби з порошків, що не піддаються формуванню спіканню або звичайному спіканню. При гарячому формуванні збільшення контакту між частками досягається: 1) за рахунок їхньої деформації зовнішніми силами, 2) власною температурною рухливістю атомів. При гарячому формуванні можна одержати матеріал щільності, набагато вищою, ніж теоретичної, і з властивостями компактних металів.

Механічні властивості матеріалу підвищуються з ростом прикладеного тиску до досягнення 100%-ної щільності. При подальшому підвищенні тиску властивості практично не змінюються. Чим вище температура, тим нижче тиск, при якому досягається сталість властивостей виробів. Тиск, необхідне для одержання виробів певної щільності, при високих температурах становить 0,1-0,2 тиску холодного формування.

Гаряче формування здійснюється переважно на гідравлічних пресах. Воно виробляється в прес-формах, виготовлених з жароміцних сплавів (для низьких температур пресування – до 1000 °С), або із графіту для високотемпературного пресування.

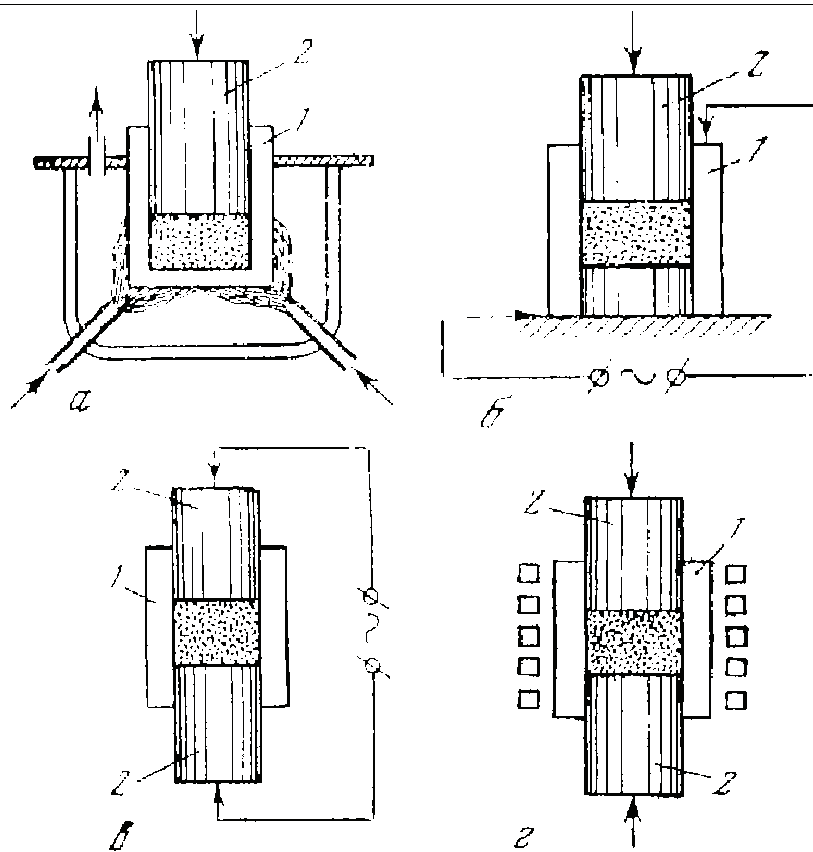


Рис. 1.13 – Способи нагрівання при гарячому формуванні. а - зовнішнє нагрівання, б - електронагрів форма форми прес-форми, в - електронагрів порошку, г - високочастотне нагрівання (1 - матриця, 2 - пуансон).

Нагрівання прес-форм и матеріалу здійснюється одним з наступних способів (Рис. 1.13): застосуванням зовнішніх нагрівачів (а); безпосереднім пропусканням струму через прес-форму (б) або порошок (в), індукційним високочастотним нагріванням (г).

Гаряче формування застосовується тільки в ряді спеціальних випадків: при виробництві твердих і жароміцних матеріалів, алмазно-металевих сплавів і великих виробів вагою до 500 кг (наприклад, тврдосплавних прокатних валків). Крім того, воно застосовується при виробництві тонких пластин, дисків і інших деталей, які жолобляться при спіканні и тому виготовлення їх холодним формуванням важко.

Витримка при гарячому формуванні (тривалість спікання при максимальному тиску) у багато разів нижче, ніж при звичайному спіканні заготівель. Так, спікання твердих сплавів виробляється при витримках 0,75 - 1,5 години, а при гарячому формуванні на це затрачається всього 1 -10 хвилин.

Гаряче формування менш продуктивно в порівнянні з холодним, зв'язано зі значним зношуванням прес-форм и труднощами підбора для них матеріалу, здатного витримувати високі температури. Однак, незважаючи на ряд труднощів, пов'язаних із запобіганням окислювання порошку, вибором матеріалу форма форми прес-форми, а також деяким обмеженням областей

застосування гарячого формування, принципова цінність і перспективність методу очевидні, особливо для одержання виробів великої щільності й з високими механічними властивостями.

1.3.5 Безперервні методи формування

Безперервні методи формування дозволяють одержати “протяжні” вироби (прутки, аркуші) методами порошкової металургії. До безперервних процесів формування ставиться формування у відкритій прес формі – клинове або формування скошеним пуансоном; *видавлювання* або *екструзія*; а також формування у валках – *прокатка*. Всі ці методи формування характеризуються постійним або поступово зростаючим тиском.

Клинове формування. Процес формування, названий клиновим, дозволяє одержати товсті аркуші й прямокутні стрижні великого перетину з порошкових матеріалів при використанні встаткування порівняно невеликої потужності.

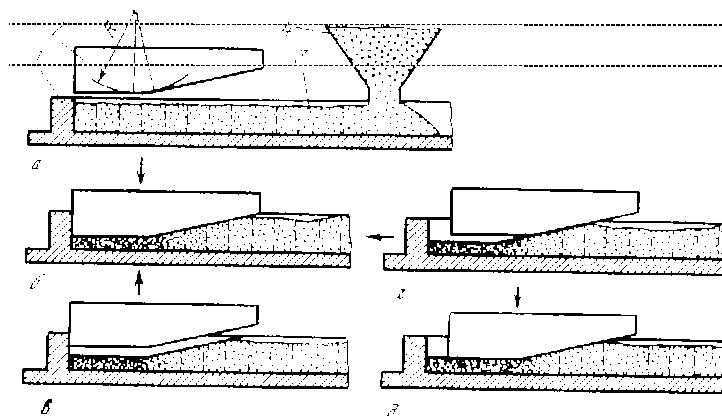


Рис. 1.14 - Схема клинового формування.

Метод виробництва безперервної смуги складається в періодичному формуванні й просуванні в напрямку, перпендикулярному прикладеному тиску, порошку в матриці 1, що має вид довгої ринви (Рис. 1.14, а). У процесі формування скошений пуансон 2 (тому метод іноді називають формуванням скошеним пуансоном) ущільнює тільки частина порошку таким чином, що виходить плавний перехід щільності від сформованого до вільно насипаного порошку (Рис. 1.14, б). Після цього пуансон піднімається (Рис. 1.14, в), а матриця пересувається йому назустріч (Рис. 1.14, г), переміщаючи засипається з бункера 4 порошок 3. Пуансон ущільнює нова ділянка формуемого виробу (Рис. 1.14, д) і т.д.

Процес клинового формування - циклічний. Залежно від профілю матриці, руху пуансона й тиску можна одержувати необхідний ступінь обтиснення. При формуванні скошеним пуансоном потрібно значно менше зусилля преса, чим при найпоширенішому способі формування в закритих прес-формах. Так, на формування мідної пластини розміром 6x50x700 мм у закритій прес-формі треба було б зусилля в 50-60 разів більше, ніж при формуванні скошеним пуансоном.

Процес клинового формування відбувається повільніше, ніж звичайне формування, однак для формування довгих пластин і прутків є раціональним і перспективним способом.

1.4 Спікання

Спікання є звичайно заключною технологічною операцією методу порошкової металургії.

Спіканням називають нагрівши й витримку порошкового формування при температурі нижче крапки плавлення основного компонента з метою забезпечення заданих механічних і фізико-хімічних властивостей.

У процесі спікання заготівля або вільно насипаний порошок перетворюються в міцне порошкове тіло із властивостями, що наближаються до властивостей компактного (безпористого) матеріалу. Спікання у вирішальному ступені визначає кінцеві властивості порошкових матеріалів і виробів.

При нагріванні порошкових формувань або вільно насипаного порошку відбувається складний комплекс різноманітних фізико-хімічних явищ, що протікають одночасно або послідовно. Під час спікання відбувається зміна розмірів, структури й властивостей вихідних порошкових тіл, протікають процеси поверхневої, граничної й об'ємної саме- і гетеродифузії, різноманітні дислокаційні явища, здійснюються перенос речовини через газову фазу, хімічні реакції, релаксація мікро- і макронапруг, рекристалізація часток і ін.

При нагріванні багатокомпонентних матеріалів можливе плавлення який-небудь тридцятимільйонної (але не основи), тоді поява рідкої фази вплине на закономірності спікання. Тому прийнято розрізняти два основні різновиди процесу спікання: *твердофазне*, тобто без утворення розплаву в процесі нагрівання, і *жидкофазне*, при якому які-небудь легкоплавкі компоненти суміші порошків або структурні тридцятилітні матеріалу в процесі нагрівання розплавляються.

1.4.1 Твердофазне спікання

Твердофазним спіканням називається спікання порошкового тіла без утворення рідкої фази. Спікання може бути як в одно-, так і багатокомпонентних системах.

1.4.2 Спікання однокомпонентних систем

При аналізі процесів, що супроводжують нагрівання порошкових тіл, виділяють шість стадій спікання: 1) розвиток і виникнення зв'язків між частками; 2) утворення й ріст “шийок” міжчасткових контактів; 3) закриття наскрізної пористості в порошковому тілі; 4) сфероїдизація пор; 5) ущільнення порошкового тіла за рахунок усадки ізольованих пор; 6) укрупнення (коалесценція) пор.

Розвиток зв'язків між частками починається відразу з нагріванням порошкового тіла, тобто на самому ранньому етапі спікання. Це - дифузійний процес, що приводить до утворення й розвитку міжчастичних границь і, отже, збільшенню міцності й електропровідності порошкового тіла. Результат цієї стадії - виникнення "шейки".

Ріст "шийок" контактів - природне продовження процесу міжчасткового зв'язування; його необхідна умова - перенос речовини в область міжчасткового контакту, що може бути здійснений за допомогою різних транспортних механізмів. Порошкове тіло стає більше міцним і електропровідним. У якийсь момент міжзерні (міжчастичні) границі починають переміщатися, і їхнє первісне розташування порушується. Спікаєме порошкове тіло за структурою наближається до стану двох безладно перемежованих фаз речовини й порожнечі. Звичайно вважають, що ріст "шийок" відбувається досить швидко й характеризує початковий етап спікання. Однак ця стадія може тривати й під час більше пізніх стадій спікання.

Закриття наскрізної пористості є результатом росту "шийок" і приводить до появи ізольованих груп пор або навіть окремих пор. При цьому загальний (сумарний) обсяг пор у порошковому тілі зменшується й відбувається його ущільнення (усадка).

Сфероїдизація пор, як і попередня стадія, пов'язана з ростом "шийок": речовина з деяких ділянок поверхні пор переміщається в область міжчасткового контакту, а самі пори (як ізольовані, так і сполучені) округляються, здобуваючи сферичність.

Усадка ізольованих пор - одна з найбільш важливих стадій спікання, що вимагає високих температур і досить тривалого нагрівання. Тільки її завершення може привести до одержання безпористого (компактного) порошкового тіла, але часто це виявляється економічно недоцільним або практично недосяжним.

Укрупнення (коалесценція) пор полягає в росту великих пор за рахунок зменшення розмірів і зникнення дрібних, ізольованих пор. Загальна пористість при цьому зберігається незмінною, а число пор зменшується при збільшенні їхнього середнього розміру.

У порошковому тілі, що нагрівається, можливі наступні механізми транспорту речовини: перенос через газову фазу; поверхнева дифузія; об'ємна дифузія; грузлий плин; плин, викликувана зовнішніми навантаженнями (гаряче пресування, спікання під тиском і подібні випадки).

Перенос речовини через газову фазу. Відповідно до моделі, що демонструє цей вид транспортного механізму (Рис. 1.15, а), речовина випаровується з опуклих ділянок часток і конденсується на ввігнутій поверхні контактних перешийків. Цей механізм часто називають "випар - конденсація". Він повинен приводити до росту "шийок" і сфероїдизації пор і буде діяти доти, поки в порошковому тілі зберігається помітна різниця в кривизні окремих ділянок поверхні роздягнула речовину - пора. Спрямований перенос речовини в зону міжчастичного контакту приведе до зміцнення й поліпшення

електропровідності порошкового тіла, але не може викликати зміна його обсягу, тобто усадки. Цей механізм грає помітну роль лише у випадку матеріалів з відносно високим тиском пари при температурі спікання (не нижче 1-10 Па), тобто коли кількість перенесеного через газову фазу матеріалу може бути значним.

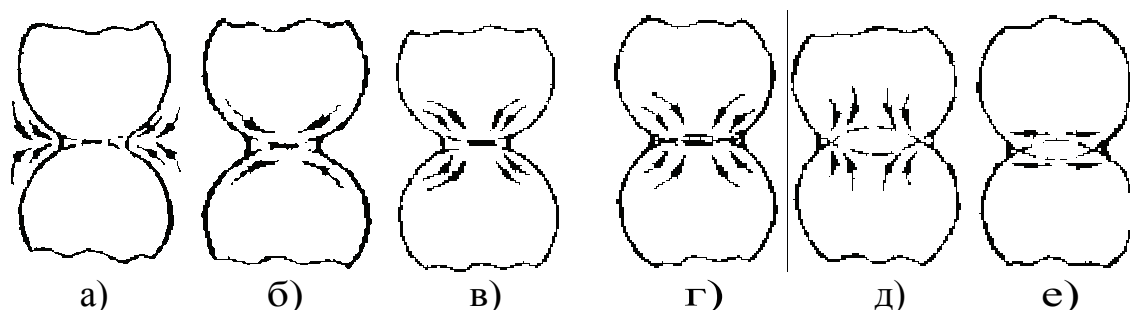


Рис. 1.15 - Схеми дії різних механізмів при спіканні.

Поверхнева дифузія. Рухливість поверхневих атомів залежить від займаного ними місця. У порядку зростання рухливості їх можна розташувати в такий спосіб:

- найменш рухливі атоми, що перебувають усередині контактних ділянок,
- потім ідуть атоми на границях контактної ділянки,
- атоми в поглибленнях і западинах поверхні,
- атоми на рівних ділянках і,
- атоми на виступах поверхні часток. Тому що атоми на міжчастичних контактних ділянках менш рухливі, мають менший запас вільної енергії, чим на всіх інших ділянках поверхні, то від вільних, неконтактних ділянок до контактної переходить значно більше атомів, чим у зворотному напрямку, і відбувається розширення контактної ділянки (Рис. 1.15, б). Отже, при поверхневій міграції атомів пори будуть сфероїдізуватися без зміни їхнього сумарного обсягу, тобто *перенос маси по цьому механізмі не приводить до усадки порошкового тіла при спіканні.*

Разом з тим, у збільшенні міцності міжчасткового зчеплення (основна ознака спікання) поверхнева й приповерхня міграції атомів грають дуже важливу роль. Поверхнева дифузія атомів приводить до вигладжування поверхні дотичних часток, а також забезпечує переміщення атома з поверхні більшої пори на поверхню більшої дрібної пори (якщо вони повідомляються), тобто в положення більшої термодинамічної стійкості.

Таким чином, на всіх стадіях спікання поверхнева дифузія приведе до збільшення й зміцнення міжчастичних контактів. При забрудненні поверхні часток різного роду хімічними домішками (оксидами, механічними включеннями сторонніх речовин і ін.), а дислокаційними лініями, що також вийшли на поверхню, переносу маси навіть при значній дифузійній рухливості атомів не буде.

Поверхнева дифузія вносить найбільш значний внесок у формування властивостей порошкового тіла на перших стадіях спікання.

Об'ємна дифузія. В обсязі частки (порошинки) перенос речовини пов'язаний з рухом атомів. Переміщення атомів у кристалічних ґратах речовини – це послідовне заміщення ними вакансій. Коефіцієнт об'ємної дифузії атомів D пов'язаний з концентрацією вакансій C_0 рівністю $D = C_0 D'$, де D' – коефіцієнт дифузії вакансій ($D' = D_0 e^{-E_a/kT}$, де D_0 – температурно-незалежна величина, а E_a – енергія активації руху атомів або вакансій). З обліком C_0 одержуємо $D = D_0 e^{-E_0/kT}$, де E_0 – енергія активації дифузії, рівна $E_0 = E_v + E_a$. З підвищенням концентрації вакансій ($Z > 3$) збільшується коефіцієнт дифузії атомів.

При припіканні двох сферичних часток у зв'язку з об'ємною дифузією можливі два результати залежно від структури області контактного перехийка. У першому випадку стоком надлишкових вакансій, що виникають поблизу ввігнутої поверхні “шейки”, є опукла поверхня порошинки (тобто між частками відсутня сформована границя, наприклад при спіканні вільно насипаного порошку) і ріст площі контактів не супроводжується зближенням геометричних центрів часток (Рис. 1.15, в). У другому випадку стоком надлишкових вакансій є границя між порошинками, що припікаються, і ріст площі контактів між ними супроводжується зближенням центрів часток (Рис. 1.15, г).

Установлено, що загальний час τ_{Π} повного дифузійного заростання сферичної пори початковим радіусом r_0 , від поверхні якої надлишкові вакансії ($\Delta Z = C_0 2\gamma V_0 / kT r_0$) рухаються до зовнішньої поверхні твердої речовини, що служить місцем її розташування (атоми рухаються в протилежному напрямку), становить

$$\tau_{\Pi} = (kT/6\gamma DV_0) r^3 \quad (10)$$

У будь-який момент часу ізотермічної витримки при спіканні ізольована сферична пора буде мати радіус r , рівний

$$r^3 = r_0^3 - (6\gamma DV_0 / kT) \tau. \quad (11)$$

Грузлий плин (Рис. 1.15, д). В аморфних тілах грузлий плин відбувається по механізму неграничної повзучості шляхом *кооперативного* переміщення атомів. Для кристалічних тіл грузлий плин - це також процес неграничної повзучості, однак переміщення атомів не є процесом кооперативним, а є результатом незалежних стрибкоподібних переміщень атомів.

У кристалічних тілах масо перенос внаслідок грузлого плину істотно залежить від структури речовини, тобто коефіцієнт в'язкості η є константою не речовини взагалі, а речовини при даному стані структури.

Плин речовини, викликуване зовнішніми навантаженнями пов'язане з деформацією часток (Рис. 1.15, е).

Ущільнення порошкового тіла.

Під час спікання щільність порошкового тіла зростає й відбувається зменшення його розмірів (лінійна усадка) і обсягу (об'ємна усадка) як наслідок скорочення числа й обсягу пор у результаті їхнього заростання. Умовно процес усадки (ущільнення) порошкового тіла при ізотермічному спіканні можна розділити на три стадії, що протікають послідовно:

1. *Рання стадія.* Щільність порошкового тіла мала й швидкість ущільнення визначається процесами, що відбуваються в приконтактних областях. Швидкість зсуву відносно один одного й об'ємне деформування часток, що приводить до усадки пористої конструкції, висока.

2. *Проміжна стадія.* Щільність порошкового тіла досить велика. Пориста матриця із часток поводитья як грузле середовище і її ущільнення рівномірне по всім обсязі (при рівномірному розподілі пор).

3. *Пізня стадія.* Порошкове тіло містить окремі ізольовані пори, які заліковуються (заростають) у результаті дифузійного розчинення в матричній речовині з виходом вакансій на зовнішню (габаритну) поверхню спеченого виробу.

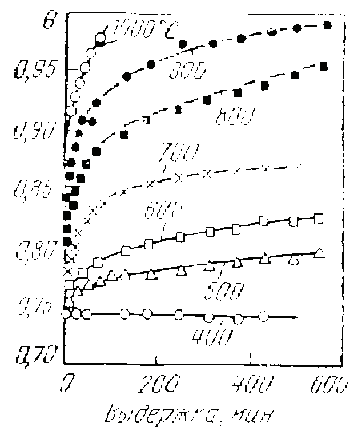


Рис. 1.16 - Зміна відносної щільності (вихідна 0,74) пресовок нікелю при ізотермічному спіканні

Однієї з характерних рис усадки порошкового тіла, що нагрівається, є з її швидкості при ізотермічній витримці (Рис. 1.16): з підвищенням температури спікання швидкість підвищення щільності збільшується, але зменшення цієї швидкості з підвищенням температури спікання відбувається більш інтенсивно.

1.4.3 Спикання багатоконпонентних систем

Порошкові матеріали, використовувані в різних галузях техніки, у переважній більшості випадків являють собою багатоконпонентні системи. Головна відмітна риса таких матеріалів - розходження концентрацій компонентів у різних крапках порошкового тіла (градієнт хімічних потенціалів), спостережуване або тільки у вихідному стані й на проміжних етапах спікання, або також і в кінцевому стані, якщо компоненти не повністю розчинені друг у другу у твердому стані. Основною причиною їхнього нерівноважного стану є неоднорідність хімічного складу. У таких матеріалах одночасно із самодифузією повинна відбуватися гетеродифузія, що забезпечує вирівнювання концентрацій компонентів.

Прийнято розрізняти два види твердофазного спікання багатоконпонентних систем: 1) спікання компонентів, що володіють повної (необмеженої) взаємною розчинністю; 2) спікання компонентів, що володіють обмеженою взаємною розчинністю; спікання компонентів, взаємно нерозчинних.

Системи з повною взаємною розчинністю компонентів.

У результаті спікання таких систем (Cu – Ni, Fe – Ni, Co – Ni, Cu – Au і ін.) утвориться одна фаза (твердий розчин); на проміжних стадіях спікання існує кілька фаз: частки вихідних металів і тверді розчини змінної концентрації.

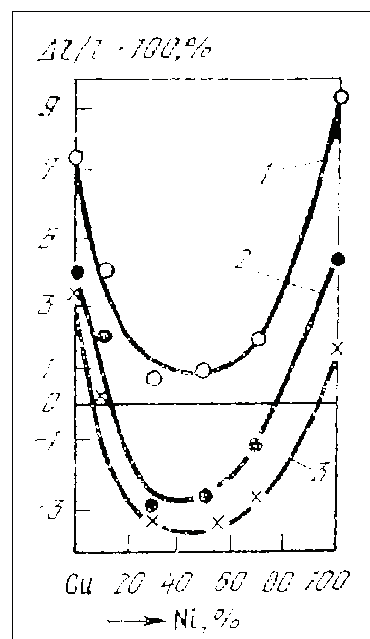


Рис. 1.17 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків Ni і Cu при спіканні (1000°C) з різною витримкою: 1 – 4 год; 2 – 15 хв; 3 – 0 (нагрівання + охолодження).

Усадка порошкового тіла при нагріванні, як правило, менше адитивної, розрахованої виходячи з можливої усадки кожного з компонентів. Це пояснюється більше низькою рухливістю атомів у твердих розчинах у

порівнянні із чистими металами й неможливістю одержати при змішуванні вихідних компонентів абсолютно однорідну суміш, через що швидкість дифузії атомів через які неоднакова. Так, у системі Cu - Ni (Рис. 1.17) при підвищенні змісту Ni в Cu (або навпаки) усадка зменшується й може відбуватися навіть ріст порошкового тіла, що пов'язане з більшим коефіцієнтом дифузії Cu в Ni у порівнянні з коефіцієнтом дифузії Ni в Cu: у частках міді утворюються надлишкові вакансії, коалесцируючи в пори, а частки нікелю збільшуються в розмірах через перевагу припливу атомів міді над відтоком атомів нікелю.

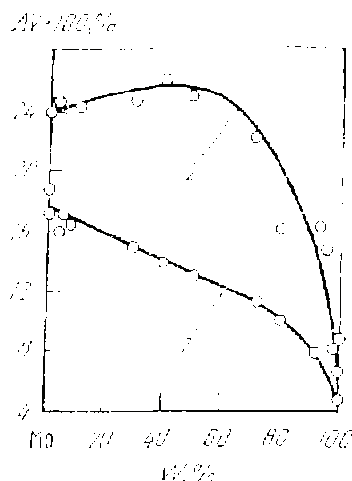


Рис. 1.18 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків W і Mo у результаті ізотермічного спікання при 1350^{oC} (1) і 1750^{oC} (2) протягом 30 хв.

Однак при спіканні суміші порошків деяких із систем можна спостерігати зростання швидкості ущільнення з ростом змісту другого компонента. Так, у системі W - Mo є слабо виражений максимум у концентраційній залежності усадки (Рис. 1.18).

Істотна особливість спікання кожної з розглянутих систем полягає в тім, що деякі з контактів між однойменними й різнойменними порошинками можуть порушуватися. Причини цього - напруги в зоні контакту дифузійного походження, “зникнення” порошинки, що внаслідок випару або поверхневої дифузії переміститься на поверхню іншої порошинки, і ін.

Для рішення практичних завдань важливе питання про необхідний ступінь гомогенізації по составі сплавів, що утворюються при спіканні: тому що багато властивостей порошкових тіл визначаються величиною й станом контактних поверхонь між частками, у ряді випадків досягнення повної гомогенізації сплаву усередині часток виявляється непотрібним [8].

Системи з обмеженою розчинністю компонентів.

У практиці порошкової металургії такі системи зустрічаються найбільше часто: наприклад, Fe - C, W - Ni, Cu - Ag, Mo - Ni - Cu і багато хто інші. Для них характерні діаграми стану як з евтектикою і перитектикою, так і з хімічними сполуками.

При нагріванні на проміжних стадіях гомогенізації в порошковому тілі присутні всі фази, наявні на діаграмі стани, практично незалежно від вихідного состава суміші порошків. Залежності усадки від змісту елементів у сплаві відрізняються від лінійних, а їхній характерний вид (напрямок опуклості) може бути різним. Наприклад, для системи W-Ni при близькій дисперсності вихідних порошків спостерігається крива із плавним мінімумом (Рис. 1.19).

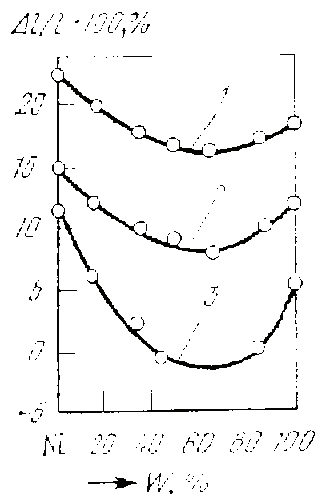


Рис. 1.19 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків W і Ni при ізотермічному спіканні (1000°C) з різною витримкою: 1 – 7 год; 2 – 3 год; 3 – 0 (нагрівання + охолодження).

Властивості матеріалів, утворених розглянутими системами компонентів після спікання, залежать від ряду факторів: повноти гомогенізації в області обмежених твердих розчинів, пористості, досконалості міжфазних і однофазних контактів і ін. Роль гетеродифузії зводиться до забезпечення вирівнювання концентрацій елементів в області обмеженої розчинності, причому досягнення гомогенності в більшості випадків небажано (при граничних концентраціях багато показників властивостей обмежених твердих розчинів максимальні).

Системи з нерозчинними компонентами. Прикладами таких систем є Cu - C, W - Ag, W - Cu, Mo - Cu і ін.

Термодинамічна умова припікання двох часток різнорідних невзаємодіючих компонентів має вигляд: $\sigma_{AB} < |\sigma_A + \sigma_B|$, де σ - поверхнева енергія; тобто поверхнева енергія що утвориться міжфазної границі AB повинна бути менше, ніж сума поверхневих енергій часток A и B, у противному випадку порошкове тіло спікатися не буде. Механізми й кінетики припікання істотно різняться для двох можливих випадків при дотриманні даної умови:

$$\sigma_{AB} < |\sigma_A - \sigma_B|, \quad (12)$$

$$\sigma_{AB} > |\sigma_A - \sigma_B|, \quad (13)$$

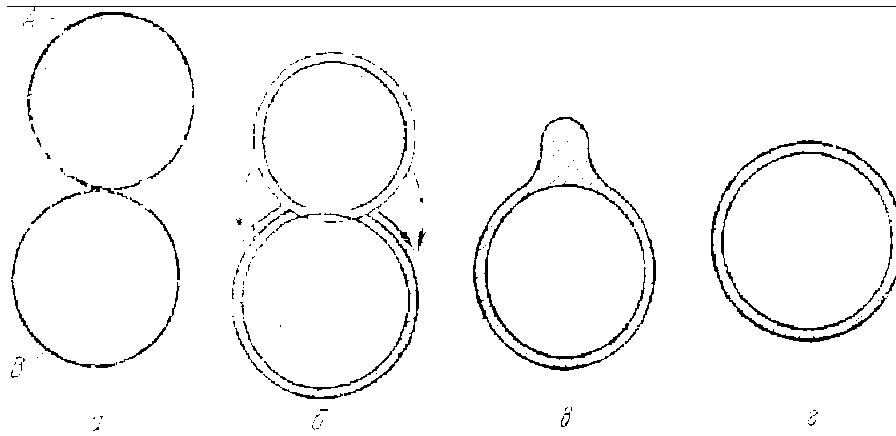


Рис. 1.20 - Схематичне зображення етапів (а - г) припікання часток.

У випадку, коли виконується співвідношення (12), енергетично доцільне покриття поверхні частки речовини з більшою поверхневою енергією речовиною з меншою поверхневою енергією (Рис. 1.20). Спочатку (стадія а) частка такої речовини (нехай це буде речовина *B*) покриється шаром атомів другої речовини (у цьому випадку речовини *A*) за допомогою механізму поверхневої гетеродифузії або шляхом переносу через газову фазу; при цьому форма вихідних часток зберігається. Потім контактна площа між часткою *A* і часткою *B*, покритої шаром речовини *A*, збільшується (стадія б), що супроводжується зменшенням сумарної поверхні в системі *A-B* і, відповідно, її вільної енергії. Кінетика цього етапу припікання близька до кінетики припікання двох однорідних сферичних часток, хоча речовина в область приконтактного перешийка буде надходити від однієї порошокинки *A*, а не від обох часток *A* і *B*. Злиття сферичних часток *A* і *B* повинне завершитися утворенням сферичного тіла, ядром якого буде частка *B* (стадії в і г).

Коли нижня границя величини σ_{AB} задається умовою (13) (більше розповсюджений випадок у практиці порошкової металургії), припікання часток істотно відрізняється від розглянутого. Розподіл речовин *A* і *B* в області контактного перешийка визначається границею, що має форму сфери з опуклістю у бік частки з меншою поверхневою енергією, і порошокинка речовини з більшою поверхневою енергією як би вдавлюється в порошокинку речовини з меншою поверхневою енергією. Повного ущільнення порошкового тіла при цьому не досягається.

1.4.4 Рідкофазне спікання

Рідкофазним спіканням називається спікання порошкового тіла при температурі, рідкої фази, що забезпечує поява.

Спікання за участю рідкої фази має широке технічне застосування при виробництві порошкових матеріалів різних типів. При рідкофазним спіканні полегшується розвиток сил зчеплення між окремими частками порошку й може сформуватися безпориста структура. Для рідкофазного спікання великого значення набуває змочування твердих часток рідкою металевою

фазою, мірою якого є величина крайового кута θ (Рис. 1.21):

$$\cos \theta = (\sigma_{Т-ж} - \sigma_{Т-г}) / \sigma_{ж-г}, \quad (14)$$

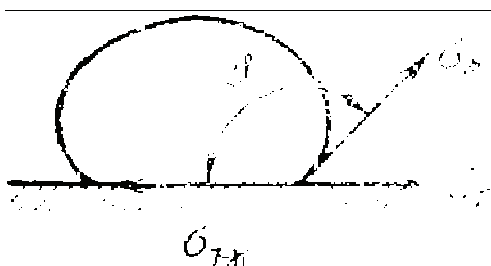


Рис. 1.21 - Рівновага рідкої краплі на твердій поверхні.

де $\sigma_{Т-ж}$, $\sigma_{Т-г}$ і $\sigma_{ж-г}$ – поверхневі енергії на границях роздїгнула відповідно тверда частка-газ, тверда частка-рідина й рідина-газ. При повному змочуванні $\theta = 0^\circ$, а при θ більше 90° змочування погане, що утворилася рідка фаза гальмує спікання, перешкоджаючи ущільненню порошкового тіла.

Рідкі метали добре змочують чисті металеві поверхні й поверхні оксидів, боридів, карбідів і нітридів різних металів, графіту й ін., з якими вони вступають у хімічну взаємодію (крайовий кут змочування звичайно не перевищує $30\text{--}40^\circ$ і часто спостерігається повне змочування).

Поява рідкої фази при нагріванні пов'язане із плавленням більше легкоплавкого компонента або структурної тридцятимільйонної (наприклад, евтектики) спікаємого матеріалу, а також з “контактним” плавленням, коли рідка фаза виникає при температурі, більше низкою, чим температура плавлення зазначених тридцятилітніх порошкового тіла. При цьому механізм спікання за участю рідкої фази залежить від характеру діаграми стану відповідної системи компонентів. Чим краще змочування, тим більші кількості рідкої фази можуть утримуватися в порошковому тілі під час спікання, не впливаючи й не спотворюючи його форми [9].

У присутності рідкої фази істотно збільшується швидкість саме- і гетеродифузії атомів, що прискорює сплавоутворення, і полегшується переміщення твердих часток відносно один одного, сприяючи заповненню пор речовиною. У зв'язку із цим при рідкофазним спіканні можна забезпечити одержання практично безпористих порошкових виробів. Ступінь ущільнення істотно більше, ніж при твердофазному спіканні багатоконпонентних систем.

Розрізняють спікання з рідкою фазою, що зникає незабаром після її появи (хоча нагрівання триває) внаслідок розчинення у твердій фазі порошкового тіла або утворення з її участю яких-небудь більше тугоплавких фаз, і спікання з рідкою фазою, що є присутнім до кінця ізотермічної витримки при нагріванні. У кожному разі обсяг рідкої фази, що утвориться при нагріванні, повинен становити від 3-5 до 50% (оптимально 25-35%). Якщо рідкої фази буде більше 50% по обсязі, то при спіканні може змінитися форма порошкової заготовлі; при надмірно малій кількості рідкої фази не можна повною мірою

використовувати всі переваги рідкофазного спікання, тому що її обсяг буде недостатнім для забезпечення необхідної активності протікання відповідних процесів, що супроводжують нагрівання порошкового тіла.

Прийнято виділяти три послідовно поміняють один одного механізми (стадії) ущільнення при рідкофазним спіканні: *рідкий плин*, тобто переміщення твердих часток під дією капілярних сил (процес перегрупування часток); *розчинення – осадження*, тобто перенос через рідину розчинного в ній речовини тугоплавкої фази з поверхні часток меншого розміру до поверхні більше великих часток (процес перекристалізації); *твердофазне спікання*, тобто зрощення часток тугоплавкої фази з утворенням твердого каркаса (“кістяка”).

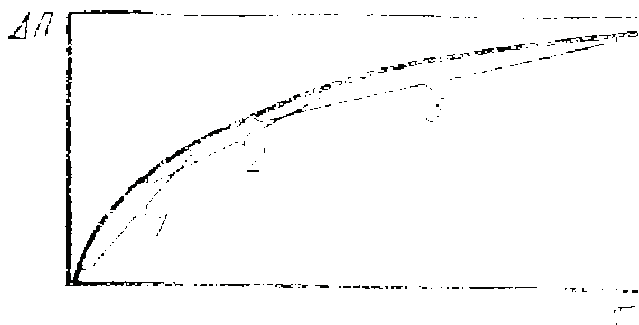


Рис. 1.22 - Кінетична крива усадки при рідкофазним спіканні:
1 - рідкий плин, 2 - розчинення й осадження, 3 - твердофазне спікання.

Кінетика процесу рідкофазного спікання (Рис. 1.22), істотно залежить від початкової пористості, кількості рідкої фази, розміру порошинок, ступеня змочування твердої фази рідиною, взаємної розчинності фаз і ін.

Процес перегрупування. рідка фаза, Що з'явилася, заповнює зазори між твердими частками й викликає їхнє взаємне переміщення, що приводить до ущільнення порошкового тіла. При цьому вона відіграє роль рідкого мастила й одночасно створює тиск, обумовлений кривизною поверхні рідини - газ, утвореної обсягом розплаву, укладеного між суміжними частками (порошинками).

Якщо рідка фаза, що з'являється, розподілена в обсязі порошкового тіла рівномірно, то виникаючі капілярні сили по впливі на процес перегрупування еквівалентні дії тиску всебічного стиску.

У загальному випадку на цій стадії ущільнення відносна об'ємна усадка порошкового тіла $\Delta V/V$ приблизно описується законом $\Delta V/V \sim \tau^k$ (до > 1). Внесок процесу перегрупування в загальну об'ємну усадку спікаемого порошкового тіла збільшується з ростом кількості рідкої фази й зменшенням розміру часток тугоплавкої фази.

Уважають, що повне ущільнення в результаті тільки одного процесу перегрупування може бути отримане при змісті рідкої фази 50% по обсязі (Рис. 1.23).

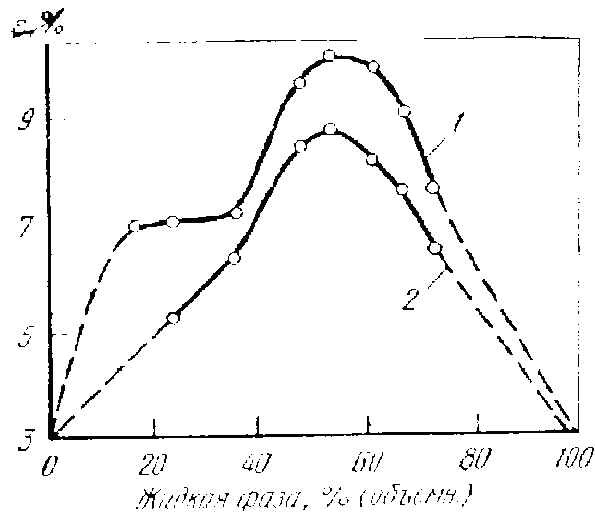


Рис. 1.23 – Криві лінійної усадки ϵ пресовок з порошку сплаву системи W–Ag залежно від об'ємного змісту рідкої фази при 1000°C :
1 — інфільтрація; 2 – спікання.

Процес розчинення-осадження. Із цим процесом у більшій мірі зв'язане формування мікроструктури порошкових матеріалів. Процес перекристалізації включає не менш трьох елементарних процесів: 1) розчинення дрібних часток, тобто перехід атомів з поверхні цих часток у розчин; 2) дифузія розчинених атомів у рідині між поверхнями дрібних і великих часток; 3) відкладення розчиненої речовини на поверхні великих часток.

Ріст зерен по цьому механізмі при рідкофазним спіканні підкоряється тієї ж тимчасової залежності, що й ріст зерна при збірній рекристалізації. У загальному виді: $d^n - d_0^n = K\tau$, де d і d_0 – поточні й початковий середні розміри зерна відповідно; τ – тривалість спікання; K – константа. Показник ступеня залежить від того, яким елементарним актом визначається швидкість усього процесу. Наприклад, якщо це перший із трьох зазначених вище, то $n = 2$, а якщо другий, то $n = 3$.

Форма зростаючих часток при рідкофазним спіканні стає більше правильною (ограненою, округлою й т.п.), мінімізуючи їхню вільну енергію.

Залежність усадки на цьому етапі тривалості ізотермічної витримки описується співвідношенням $\Delta V/V \sim \tau^{1/3}$ (для сферичних часток), а від лінійного розміру часток – співвідношенням $\Delta V/V \sim R^{-4/3}$.

Механізм розчинення - осадження практично виявляється істотним, коли кількість рідкої фази становить $> 5\%$.

Твердофазне спікання. На заключній стадії рідкофазного спікання істотно зростає число твердих часток, не розділених рідким прошарком, які взаємно припікаються (зростаються) і в порошковому тілі утвориться твердий “кістяк”. До того ж у якийсь момент нагрівання рідка фаза може зникнути. Тоді кінетика усадки буде визначатися закономірностями твердофазного спікання, які розглянуті раніше [10].

Спінання з утворенням рідкої фази, що зникає при нагріванні.

Якщо суміш порошків складається з тугоплавкого компонента *A* і більше легкоплавкого компонента *B*, і останній при нагріванні розплавляється й у рідкому стані дифундує в частки компонента *A* з утворенням твердого розчину або утворить із ним яке-небудь тугоплавке з'єднання, то поки існує розплав спікання є рідкофазним і частки компонента *A* стягаються силами поверхневого натягу, що проявляється в усадці порошкового тіла.

Типовим прикладом спікання з утворенням рідкої фази, що зникає в процесі нагрівання, може служити виробництво постійних магнітів із суміші порошків заліза, нікелю й алюмінію. Такий сплав звичайно містить 27-28% Ni, 13-14% Al, інше залізо, причому алюміній уводять у формі здрібненої лігатури, що плавиться приблизно при 1150°C. При температурах спікання вище крапки плавлення лігатури, розплав розподіляється між твердими частками Fe і Ni і дифундує в них з утворенням відповідних потрібних твердих розчинів.

Іншим прикладом систем такого роду можуть служити бронзові (Cu-Sn) і бронзографітові (Cu-Sn-C) композиції, широко застосовувані в техніку як антифрикційні матеріали.

Спінання з утворенням рідкої фази, що присутствуют до кінця ізотермічної витримки при нагріванні.

При такому спіканні в процесі ізотермічної витримки система залишається гетерогенною й рідка фаза постійно присутня в порошковому тілі.

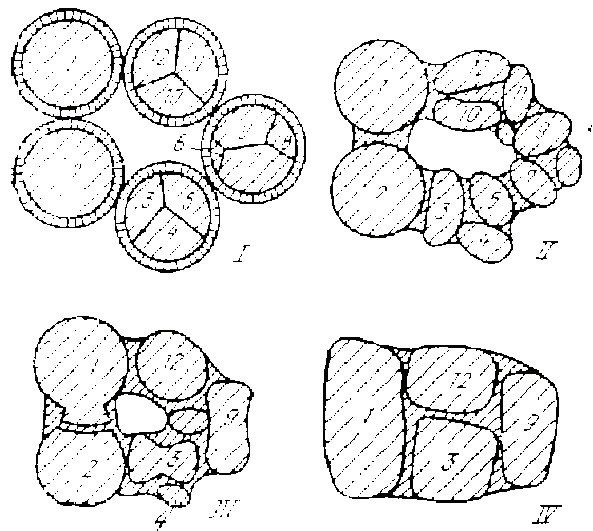


Рис. 1.24 - Схема усадки при рідкофазним спіканні порошкової системи W - Ni (1-12 - різні зерна вольфраму).

Розглянемо це на прикладі системи W-Ni (температура ізотермічної витримки 1500°C) (Рис. 1.24). На стадії 1 показаний вихідний стан моно- і полікристалічних вольфрамових часток, покритих нікелем. Стадія II характеризує процес дезінтеграції полікристалічних часток і інтенсивне механічне перегрупування при розплавленні нікелю. Хімічне

перегрупування спочатку приведе до коалесценції й росту більших часток вольфраму за рахунок більше дрібних (стадія III), а потім до остаточного ущільнення системи (стадія IV).

Рідка фаза може залишатися в порошковому тілі до кінця нагрівання при температурі спікання й у тому випадку, якщо компоненти *A* і *B* взаємно нерозчинні (наприклад, у системі W - Cu).

1.4.5 Брак при спіканні і заходи по його попередженню

При проведенні спікання з'являється не тільки брак, викликаний порушенням технології, але і виявляється брак попередніх операцій формування, змішування і виготовлення порошків.

Особливі труднощі виникають при спіканні систем з утворенням рідкої фази. Таке явище спостерігається найчастіше при дуже швидкому підйомі температури, і приводить воно до утворення пористої серцевини. Для усунення цього небажаного явища передбачають проміжні витримки при температурі дещо нижче за температуру утворення рідкої фази, що забезпечує можливість виділення газів із брикету, що спікається. Розглянемо види браку, що найбільш часто зустрічаються, при спіканні [1,4].

Приховане розшарування — прояв в спеченому виробі тріщин, що були в пресуванні в результаті неправильного режиму пресування у вигляді невеликих порушень щільності, невидимих неозброєним оком. Брак непоправний.

Викривлення і спотворення форми — порушення потрібних геометричних розмірів виробу. Часто спостерігається в плоских виробках, товщина яких незначна в порівнянні з довжиною, особливо у разі виготовлення виробів з дрібнодисперсних порошків, що дають значну усадку при спіканні. Появі такого виду браку сприяє погане змішування компонентів шихти, нерівномірна щільність пресування і дуже швидкий підйом температури при спіканні. Цей вид браку за відповідних умов може бути виправлений подальшою холодною або гарячою обробкою тиском. Для його попередження застосовують спікання пресувань під тиском.

Перепап — порушення нормальної структури спеченого виробу при перевищуванні заданої температури спікання. Виявляється у вигляді розтріскування, надмірного загубіння структури або підвищення пористості виробу. Брак непоправний.

Недопикання — порушення вимог щільності і міцності спеченого виробу при зниженні заданих температури або часу витримки при нагріві. Цей вид браку можна виправити повторним спіканням.

Окислення — поява на поверхні спеченого виробу кольорів мінливості, окалини або корозії. Це найбільш частий вид браку, пов'язаний з порушенням атмосферних умов спікання (присутність кисню або газів, що взаємодіють з матеріалом виробів, що спікаються, підсос повітря і т.п.). У ряді випадків

його можна виправити повторним нагрівом у відновній атмосфері. Проте при спіканні компонентів, створюючих важковідновлювані оксиди, цей вид браку практично непоправний.

Скориночка — порушення поверхневого шару спеченого виробу, що виражається в зміні його структури і властивостей, наприклад із-за розкладання органічних зв'язок, що вводяться в шихту для поліпшення пресуємості порошків. Брак непоправний. Для запобігання його появі при спіканні застосовують повільний і рівномірний нагрів виробів, ретельне укриття їх засипкою і достатню витрату захисного газового середовища.

Спучення — утворення пазирів на поверхні спеченого виробу. Причина — інтенсивне газовиділення при рідкофазному спіканні, місцеві перегріви із-за нерівномірності нагріву пресування в печі, що викликають розплавлення компонентів при твердофазному спіканні.

Випотівання — виділення рідкої фази на поверхні виробу, що спікається наприклад: із-за поганої або такої, що погіршується змочуваності рідкою фазою тугоплавкої складової матеріалу. Брак непоправний.

Дифузійна пористість — пористість, що виникає при спіканні матеріалів, що складаються з компонентів з неоднаковими коефіцієнтами гетеродифузії при температурі спікання.

Зневуглецьовування — зменшення складу вуглецю в поверхневих шарах деталей. Брак пов'язаний з підвищеним складом окислювачів, в основному H_2O і CO_2 , в гарячій зоні печі. Як правило, зневуглецьовування більше у виробів, що знаходяться у верхньому шарі завантаження в човнику (піддоні). Для усунення виборчого зневуглецьовування верхнього шару виробів, що спікаються човники (піддони) закривають металевими або графітовими кришками, а також застосовують захисні засипки, що містять вуглець. Слабо зневуглецьовані матеріали можна виправити, спіканням їх у вуглецевій засипці при мінімальному струмі водню.

Сажистий наліт — утворення на поверхні деталей, що спікаються темного нальоту в результаті розкладання оксиду вуглецю, метану або інших вуглеводнів; може з'являтися як результат наявності на поверхні деталей важких масел і інших матеріалів, що запікаються з утворенням вуглецьвмісних нальотів.

Сульфідна плівка — утворення на поверхні деталей, що спікаються нальоту, що містить з'єднання сірки.

Роз'їдання і шорсткість поверхні — порушення цілісності поверхні спеченого виробу в результаті відновлення тих оксидів, які були на поверхні заготовок до спікання або утворилися на початку їх нагріву в печі.

Брак при спіканні, особливо непоправний, істотно погіршує економічні показники виробництва матеріалів і виробів методом порошкової металургії. У зв'язку з цим при появі браку повинні бути прийняті заходи по з'ясуванню причин його виникнення і запропоновані заходи його усунення, зокрема на всіх стадіях виготовлення виробів, передуючих спіканню.

Розділ 2 НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПОРОШКОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ

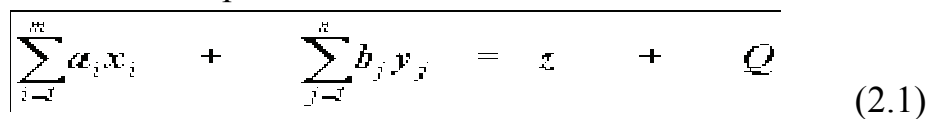
2.1 Саморозповсюджувальний високотемпературний синтез (СВС)

Явище саморозповсюджувального високотемпературного синтезу тугоплавких з'єднань було відкрито академіком Мержановим А.Г. зі співавторами в 1967 році.

Сутність процесу: у системі, що складається із суміші порошків хімічних елементів, локально ініціюється екзотермічна реакція синтезу. Тепло, що виділилося в результаті реакції, завдяки теплопередачі нагріває сусідні (більше холодні) шари речовини, збуджує в них реакцію й приводить до виникнення процесу, що самопоширюється.

У такому процесі хімічна реакція протікає у вузькій зоні, що мимовільно переміщається по речовині з певною лінійною швидкістю. Висока температура, необхідна для швидкого протікання реакції, створюється в результаті звільнення хімічної енергії, запасеної у вихідній системі. Протікання реакції супроводжується яскравим світінням. Такий процес є різновидом горіння й розглядається на основі теорії горіння.

У хімічному відношенні схема процесу може бути представлена наступним загальним вираженням:



Елементи "пальне"	Елементи окислювач	Продукт реакції	Теплової ефект
----------------------	-----------------------	--------------------	-------------------

де – x_i - Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W і ін.,

y_j - З, В, Si, N₂, H₂, O₂, S, Se і ін.

z - карбіди, бориди, силіциди, нітриди й інші з'єднання,

a_i, b_j - стехіометричні коефіцієнти.

Характерно, що в більшості сполучень x і y виділяється багато тепла й організація процесу, що самопоширюється, нескрутна. Найбільше число здійснених СВС-реакцій ставиться до класів метал-неметал (наприклад, $Zr + C \rightarrow ZrC$). Однак вдаються реакції, що самопоширюються, у системах із двох металів ($Ni + Al \rightarrow NiAl$) або двох неметалів ($3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$). Цікаво, що процес здійснюється не тільки на перемішаних конденсованих системах – сумішах порошків, що горять в інертному середовищі, але й за участю газоподібних агентів (H₂, N₂, O₂).

Фізичні параметри процесу визначаються в першу чергу хімічним складом системи й лежать у широкому інтервалі значень: максимальна температура горіння $T_{\text{макс.}} = 800 - 4000$ °С, лінійна швидкість горіння

$V = 0,1 - 15$ див/с. До теперішнього часу синтезовано більше 100 з'єднань: бінарних карбідів, боридів, силіцидів, нітридів, гідридів, сульфідів і інших з'єднань граничного й не стехіометричного складу, а також їхніх твердих розчинів, а також складні по составі СВС-кераміки.

На початку розвитку напрямки СВС був зроблений упор на дослідження механізмів СВС-процесів. Ця дослідження дозволили виявити фактори, що управляють процесом, і запропонувати прийоми для створення оптимальних умов синтезу продуктів із заданим хімічним і фазовим составом.

Важливою віхою в розвитку досліджень СВС-процесів з'явилася організація досвідчена технологічних робіт. У цей час створені й успішно розвиваються в ряді організацій досвідчені установки зі зразковою продуктивністю 50-100 кг/сут.

За останні роки отримано десятки тонн СВС-продуктів і були з'ясовані напрямки їхнього ефективного використання. Найбільше поширення одержали наступні СВС-Продукти: TiC, TiN, TiC-TiN, TiB₂, ZrC, ZrB₂, ZrH₂, MoSi₂, Mo₂, WSe₂, Si₃N₄, BN, AlN, TaN_{куб.}, TiH₂, TiB₂-CrB₂. Области застосування: алмазно-абразивний інструмент, тверді сплави, наплавочні матеріали, високотемпературні нагрівачі, випарні елементи, що мастильно-прохолоджують рідини, тверді змащення, жаростійкі покриття, конденсовані джерела водню й ін. Використання СВС-продуктів завдяки їхній високій якості й простоті одержання приводить до високої економічної ефективності.

Все сказане ставиться по суті до першого етапу, на якому основна увага була приділена хімічній стороні питання - умовам утворення з'єднань заданого состава, їхній чистоті, механізму процесу. Питання про фізичну структуру продуктів, що утворилися, відходив на другий план і, як наслідок цього, у прикладних дослідженнях була вирішена лише найпростіше надпороти завдання - одержання порошків. Для цього продукт, що утворився, спочатку потрібно прохолоджувати, а потім подрібнювати й розсіювати. З отриманого порошку звичайно формують різні вироби методами порошкової металургії (тобто знову нагрівають). Однак таке рішення проблеми, незважаючи на його високу ефективність і перспективність, не можна вважати оптимальним. Високотемпературний стан продукту реакції у СВС-процесах, що виникає після проходження хімічної реакції, може бути безпосередньо використане для утворення компактних матеріалів і виробів без стадії порошкової металургії.

Такий підхід лежить в основі другого етапу досліджень СВС-процесів.

Температура, що розвивається при СВС-процесі, висока, і, як правило, близька до температури плавлення продукту (Таблиця 1). Проте, якісного спікання продукту звичайно не відбувається. І депо тут не в тім, що після проходження хвилі синтезу зразок остигає й час перебування його у високотемпературному стані обмежене й часто невелике. Головне, як з'ясувалося, це примісне газовиділення. Гази, що виділяються при СВС-процесах, у результаті відновлення окисних плівок або розкладання гідридних домішок, віддаляючись зі зразка з великою швидкістю, перешкоджають спіканню. Примісне газовиділення не заважає досягненню повноти синтезу,

але на фізичний стан продуктів, що утворилися, впливає сильно. Звичайний стан продуктів у таких випадках - пористе, погано спеченне речовина, що легко розвалюється на окремі частки або конгломерати часток. Обсяг зразка в ході СВС-процесу помітно збільшується (в 1,5-2 рази). Таким чином, примісне газовиділення є корисним процесом при одержанні порошків, тому що полегшує роздрібнення, і шкідливим при одержанні компактних матеріалів. Незважаючи на примісне газовиділення, у деяких випадках вдається одержати міцно спечені матеріали.

Таблиця 2.1 - Приклади СВС-реакцій і характеристики хімічних продуктів [11].

Реакція (РАг - 1 ат)	Тпл., ДО	Тад., ДО (розрахунок)	Т, ДО (експ.)
$Nb + 3 \rightarrow NbC$	3750	2800	2650
$2Ta+3 \rightarrow Ta_2C$	3770	2600	2250
$Ti + 2Y \rightarrow TiB_2$	3190	3190	3190
$Mo + B \rightarrow MoB$	2820	2100	2100
$Ni + Al \rightarrow NiAl$	1910	1910	1910
$3+ Al \rightarrow CoAl$	1900	1900	1880
$Ti + Si \rightarrow TiSi$	2190	2000	1850
$Mo + 2Si \rightarrow MoSi_2$	2360	1900	1920

Існує кілька варіантів процесу.

1. СВС проводять у більших герметичних реакторах майже при повному заповненні обсягу вихідною шихтою. Розпушення при горінні ні, тому що гази практично не віддаляються зі зразка й лише приводять до збільшення тиску в реакторі. Через великий обсяг остигання відбувається повільно, що сприяє спіканню. У результаті продукт являє собою міцно спечену губку (з наскрізною пористістю 30-60%), досить однорідну по обсязі реактора. З такого матеріалу можуть бути виготовлені різні пористі вироби (наприклад, фільтри з великою питомою поверхнею) для роботи в умовах, що виключають сильні навантаження. Зараз відпрацьовані процеси доручення губки з карбідів титана й цирконію (пінокарбід).

2. СВС-процес проводиться при високих тисках інертного або реагуючого газу (~1000-5000 атм.). У цьому випадку питомий обсяг газів, що

виділяються, невеликий і вони не роблять дії, що розпушує. У таких умовах досліджене одержання матеріалів з нітриду титана. Досвіди проводилися шляхом спалювання пористих зразків титана, розведених нітридами титана, в азоті при тисках 500-4500 атм. Зміна параметрів синтезу (тиску, температури горіння, розмірів часток титана, щільності зразка й ін.) дозволило одержувати міцно зчеплені матеріали з нітриду титана, близького до граничного состава ($TiN_{0,97}$), з пористістю, регульованої в межах від 13 до 40%. На основі цього матеріалу вирішені два прикладні завдання: а) одержання тиглів для випару нікелю (максимально припустима пористість $\sim 15\%$); б) одержання електродів для електролізу агресивних середовищ (солевих розплавів) з максимальною пористістю 40% (тут висока пористість необхідна).

3. Після проходження хвилі синтезу зразок піддається всебічному стиску. Такий прийом можна розглядати як варіант гарячого пресування, у якому процес горіння підготовляє компоненти для формування матеріалу (синтезує й нагріває). Цей метод був застосований для одержання безвольфрамових твердих сплавів з елементів. Шихта складалася розраховуючи на одержання промислових сплавів ТНМ-20 і ТНМ-30. У досвідах варіювалися вихідна щільність зразка, тиск стиску ($500 - 1500 \text{ кг/див}^2$), температура горіння (шляхом розведення вихідної суміші кінцевими продуктами горіння), величина затримки в додатку тиску, розміри зразка й ін.

У певних умовах виходили матеріали з непоганими властивостями (близькими до промислових марок): пористість – 0–1,5%; твердість по Роквеллу – 88–89 HRA; міцність при вигині – $100-105 \text{ кг/мм}^2$, модуль зрушення – 16900 кг/мм^2 , модуль Юнга – 39200 кг/мм^2 ; коефіцієнт Пуассона – 0,16. Структура зразків характеризується рівномірним розподілом зв'язування між карбідними зернами. Мікротвердість зерен перебуває в межах $2500-2900 \text{ кг/мм}^2$. Розмір зерен коливається від 1 до 10 мкм. Результати хімічного аналізу на составі ТНМ-30:

	СВС	Промисловий зразок
Загальний вуглець	13,5-13,7	14,4
Вільний вуглець	0,1	1,0
Кисень	0,4	1,07

Рентгенофазовий аналіз показав більше рівноважну структуру зразків СВС у порівнянні із промисловими. Параметри ґрат карбідної фази приблизно однакові й перебувають у межах $4,279-4,324 \text{ \AA}$.

З отриманого матеріалу минулого приготування різці, і випробувані їхні

ріжучі властивості при обробці стали 40X. Випробування показали, що кращі зразки мають значно більше високу стійкість при різанні, чим стандартні, і перебувають на рівні вольфрамових сплавів.

Метод СВС зі стиском використовується зараз також для одержання компактних матеріалів з індивідуальних тугоплавких з'єднань для дослідження їхніх фізичних властивостей.

Великий інтерес викликає можливість одержання плавлених тугоплавких матеріалів і литих виробів з них, з використанням прийомів горіння. Одержання литих виробів з тугоплавких матеріалів – це найважче технічне завдання через високі температури плавлення карбідів, боридів, нітридів і інших з'єднань (2500-4000 °С). При горінні ж саморозігрів речовини досягає більших величин і, якщо створити такі умови, при яких температура горіння буде вище температури плавлення продукту, цільовий продукт утвориться у вигляді розплаву й до нього можна буде застосувати багато операцій, відомі з металургійної практики.

Однак, як ми вже відзначали (Таблиця 2.1), при СВС температура горіння не перевищує температуру плавлення тугоплавкого продукту, хоча й близька до неї. Фактично СВС- процес нагріває речовина до температури плавлення, але хімічної енергії не вистачає для того, щоб розплавити продукт. Це обставина й стимулювала новий напрямок досліджень - СВС-процеси з додатковими джерелами енергії. Один шлях - зовнішнє підведення енергії (грубне або високочастотне нагрівання вихідних зразків перед горінням). На цьому шляху вдалося вирішити завдання одержання для абразивної техніки плавненого карбиду титана методом СВС із електротермічним підведенням енергії. Другий шлях - введення внутрішніх (хімічних) джерел тепла. Для цього складаються багатокомпонентні відбатожити суміші, що утворюють при горінні цільовий продукт і розвивають дуже високу температуру.

Розглянемо один з варіантів такого процесу. Схему реакції представимо у вигляді:



де A – Mo, V, Cr, W і ін. відновлюваний метал;

B – кисень;

3 – Al, Mg, Si, Ti, B – елемент відновник;

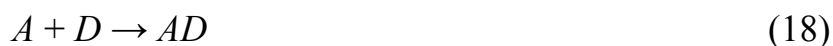
D – B, Z, Si – елемент окислювач.

Процес у першому наближенні протікає у дві стадії.

1. Металотермічна стадія (відновлення з окислу):



2. Стадія СВС:



Таким чином, елемент-пальне, необхідний для протікання СВС-процесу, утвориться в результаті допоміжної металотермічної реакції. Обидві стадії екзотермічні. Деякі результати оцінного термодинамічного розрахунку температур горіння (без обліку можливої дисоціації продуктів й кипіння летучих компонентів) наведені для випадку відновлення алюмінієм (Таблиця 2.2).

Як бачимо, найбільш гарячі реакції протікають за участю окислів хрому, молібдену, вольфраму й ванадію. Тому одержання плавлених матеріалів на їхній основі найбільше доцільно й вигідно [12].

Таблиця 2.2 - Розрахункові температури горіння й температура плавлення тугоплавких з'єднань при різних СВС-реакціях.

Реакції	Т _{ад} , До	Т _{пл.} , ДО
$3\text{CrO}_3 + 6\text{Al} + 2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	6500	2168
$\text{WO}_3 + 2\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{WC} + \text{Al}_2\text{O}_3$	3860	3058
$2\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	4800	2653
$3\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{Al} + \text{C} \rightarrow 6\text{VC} + \text{Al}_2\text{O}_3$	3600	3160
$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + \text{B} \rightarrow \text{MoB} + \text{Al}_2\text{O}_3$	4000	2820
$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{B} \rightarrow \text{CrB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	4100	2470
$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	3300	2320
$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si} \rightarrow \text{CrSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	3800	1820
$3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} + 3\text{N}_2 \rightarrow 6\text{VN} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	4800	2320

Характерною рисою процесу є наявність двох продуктів реакції – тугоплавкого з'єднання й окисла металу-відновника (наприклад, Al_2O_3). Фізична структура такого двухкомпонентного матеріалу залежить від багатьох факторів: взаємної розчинності, відносини питомих ваг, розмірів реакційної маси, тиску газу й ін. Тут існує два граничних випадки.

1. Продукти розділяються в просторі. Важкий продукт (звичайно тугоплавке з'єднання) осідає, легкий (окисел) спливає, утворюючи шлаки. У результаті продукти легко відділяються друг від друга. Тугоплавке з'єднання може бути вилите у форму. Для інтенсифікації фазорозділення процес горіння зручно проводити в центрифугі.

2. Продукти не розділяються зовсім і утворюють рівномірно перемішану структуру. Таким способом можна одержувати керамічні матеріали (кермети), що складаються з окису й тугоплавкого з'єднання.

Умови реалізації того або іншого граничного випадку визначаються

величиною відносини $\sigma = t_{охл.}/t_{\phi}$, де $t_{охл.}$ – характерний час охолодження продукту горіння (час теплової релаксації): t_{ϕ} – характеристичний час фазорозділення продуктів при температурі горіння. Якщо $t_{\phi} \ll t_{охл.}$ ($\sigma \gg 1$), відбувається поділ фаз. У протилежному випадку утвориться перемішана структура.

Розглянемо два приклади практичного використання цього процесу при одержанні литих матеріалів.

1. Одержання плавлених з'єднань хрому, вольфраму, молібдену й ванадію з вуглецем, бором і кремнієм. Область застосування - наплавочні матеріали, абразивна техніка, каталізatori. Знайдено умови одержання наступних з'єднань із хімічним складом, близьким до стехіометричному: Cr_3C_2 , Mo_2C , CrB_2 , $MoSi_2$, Mo_2B_5 . Рентгенівський аналіз указує, що продукти однофазні.

Таблиця 2.3 – Порівняння мікротвердостей для литих і спечених матеріалів.

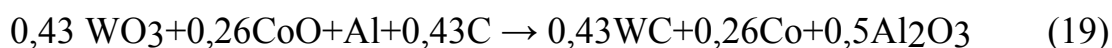
З'єднання	Мікротвердість, (кг/мм ²)	
	Литі	Спечені
WC-W ₂ C	2300-2800	2300-2800
Cr ₃ C ₂	1800	1350
Mo ₂ C	2000-2500	1500
VC	2100	2100
W ₂ B	2400	2400

Як видно, для литих матеріалів мікротвердість або перебуває на рівні спечених, або помітно вище. Спосіб використання матеріалів - дроблення на частки різної дисперсності в межах 10-1000 напівтемних з наступним застосуванням зернистого матеріалу для різних цілей.

Основні переваги цих матеріалів - висока монокристалічність зерен, що приводить до підвищених абразивних властивостей.

2. Одержання литого твердого сплаву - аналога промислового состава ВК-15.

Здійснюється реакція горіння за схемою:



Суміш WC і C відділяється й кристалізується, утворюючи твердий сплав.

Повнота поділу фаз висока (95-97% від теоретичного можливого), що обумовлено сильним розходженням питомих ваг WC і Z, з одного боку, і Al₂O₃ - з іншої. Фази WC і Z не розділялися, незважаючи на розходження в питомих вагах, очевидно, через гарний смачиваємості WC з кобальтом і, можливо, значної взаємної розчинності при температурах ~3000К.

	Собщ, %	Ссвоб, %	Al, %	ρ , г/см ³	HRA	Відносна зносостійкість
ВК-15	5,2	0,1	0	14,0	86	9
Литий сплав	4,3	0	0,2	13,9	95	12

Основна відмінність у структурі промислового сплаву ВК-15 і отриманого СВС: у литому сплаві трохи крупніше зерна WC. Деяке зіставлення двох марок сплаву наведена нижче (Таблиця 4).

Для литого сплаву характерно повна відсутність вільного вуглецю при малому змісті алюмінію, а також більше високі значення твердості й зносостійкості. Підвищені значення твердості й зносостійкості можуть визначити нові області застосування твердих сплавів на основі карбіду вольфраму.

Розглянемо різні можливості методів, заснованих на горінні, у створенні неорганічних матеріалів

Ці можливості визначаються головним чином величиною температури горіння T_2 і співвідношенням між T_2 , з одного боку, і температурами плавлення ($T_{пл}$) і кипіння (T_K) продукту горіння, з іншої сторони.

Якщо $T_2 \ll T_{пл}$ продукт пухкий, майже не спечений. Він може бути використаний для одержання порошків, дисперсність яких визначається дисперсністю вихідної суміші.

При $T_2 < T_{пл}$ продукт спікається, але зберігає пористість. Важливий фактор, що впливає на структуру продукту, газовиділення. У такому режимі можна одержувати пористі матеріали з невисокою міцністю (фільтри й ін.). Для одержання безпористих виробів необхідно здійснювати стиск продукту горіння (гаряче пресування),

У випадку $T_{пл} < T_2 < T_K$ продукт горіння рідкий. Тут можливі багато операцій, характерні для металургії: лиття у форми, спрямована кристалізація, прокат, розпилення й ін. Продукція може бути різноманітною: полікристалічні матеріали у вигляді литих виробів (у тому числі й композиційні), сферичні частки, вирощені монокристали.

І, нарешті, якщо $T_2 > T_K$, те продукт горіння утвориться в порошкоподібному стані.

Оскільки температура горіння піддається регулюванню в широких межах, те той самий продукт вдається одержувати в різних фазових станах. Це

значно розширює можливості методів, заснованих на горінні.

2.2 Механічне легування

Механічне легування є унікальним процесом виробництва з'єднань різнорідних тридцятилітніх у формі порошку. Концепція механічного легування була запропонована в 70-х роках. Цей процес полягає в змішуванні елементів або основних тридцятимільйонних сплавів (лігатур) у формі порошку, а також, при необхідності, з необхідною дисперсною фазою при використанні спеціальних відбатожити кульових млинів – *атриторів* з відносно високим змістом ізмельчаючих куль. Продуктом процесу є композиційний порошок, що складається з однорідної гомогенної суміші всіх компонентів.

Механічне легування дозволяє одержати з'єднання типу метал (сплав) - оксид або навіть комбінації, що не змішуються, металу з металом. Наприклад, цей процес використовується для крупносерійного виробництва порошкових композиційних жароміцних сплавів на основа нікелю й заліза, які одночасно включають легуючі добавки для зміцнення твердого розчину, дисперсійного твердіння й дисперсного зміцнення оксидами.

Особливості процесу механічного легування

В основі механічного легування лежить явище, що представляє собою повторюване міжчасткове зварювання ("холодне зварювання") і розшаровування поблизу поверхонь куль при їх інтенсивному сталкуванні доти, поки досягається стабільний стан (Рис. 2.1).

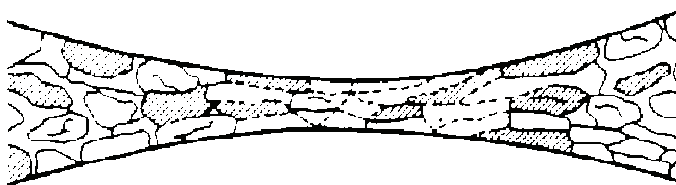


Рис. 2.1 - Утворення композиційних часток з порошків, що перебувають між соударяючимися сталевими кулями.

Стабільний стан характеризується майже однаковим розміром часток (Рис. 2.2) і насиченням середнього рівня твердості композиційних часток (Рис. 2.3), у яких окремі тридцятилітні перестають бути оптично розв'язними.

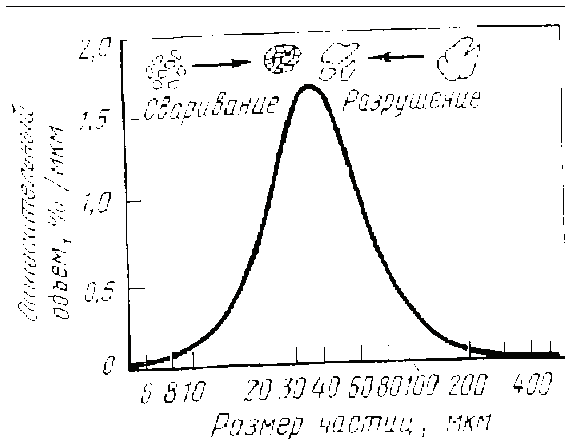


Рис. 2.2 – Рівновага між зварюванням і руйнуванням, що приводить до відносно вузького діапазону розподілу часток по розмірах.

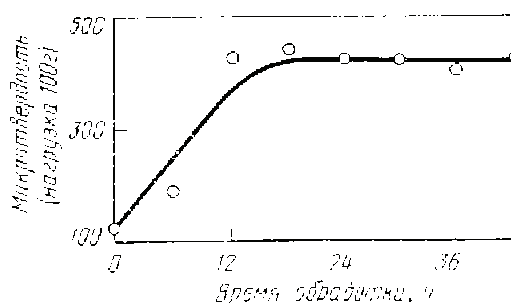


Рис. 2.3 - Зміна твердості композиційних часток при механічному легуванні Ni і Cr в атриторі.

У системах, зміцнених дисперсними оксидами, оксиди розташовуються уздовж поверхонь, що зварюються холодним зварюванням, роздана. У міру здрібнювання концентрація дисперсоида уздовж зварених поверхонь зменшується, тому що кількість місць зварювання збільшується й стає довільним. У стабільному стані розподіл часток дисперсної фази повинне відповідати оптимальному межчастичному відстані. Щоб забезпечити вищеповисаний процес, щонайменше одна із тридцятилітніх повинна бути досить пластичної й виконувати роль зв'язування.

Основними особливостями механічного легування є висока енергія, підводима в атриторі к часткам порошку, а також сухе здрібнювання. Ці особливості сприяють холодному зварюванню часток, що є головним процесом механічного легування.

Холодне зварювання – широко відомий метод з'єднання металів, у стані забезпечувати металевий зв'язок, якість якого залежить, головним чином, від відношення температури зварювання до температури плавлення. Тому метали з низькою температурою плавлення, подібні до алюмінію, легко з'єднуються холодним зварюванням. Холодне зварювання металів з більше високою температурою плавлення, подібних до нікелю або залізу реалізується

сутужніше. Величина подводимої енергії при цьому в 5-20 разів більше, ніж для зварювання алюмінію або свинцю. Підведення таких високих енергій, як правило, не може бути здійснений у звичайних кульових млинах, і тому для механічного легування сплавів з високою температурою плавлення виникає потреба в млинах високої потужності типу атриторів .

Устаткування для механічного легування.

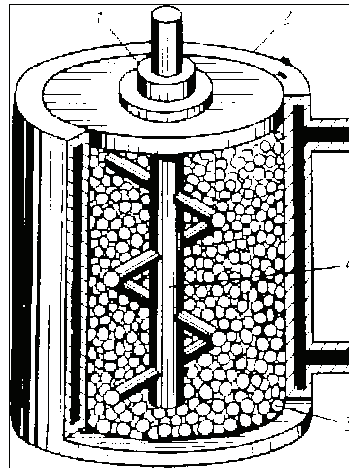


Рис. 2.4 - Схема робочої камери атритора: 1 - ущільнення;
2 – водохіджений нерухливий корпус; 3 - сталеві кулі;
4 - мішалка.

Механічне легування може здійснюватися у всьому встаткуванні для здрібнювання за допомогою куль: атриторах, вібромлинах, високошвидкісних змішувачах і навіть у звичайних кульових млинах.

Атритори, уперше був використаний як змішувальний пристрій для виробництва фарб і пігментів, являє собою кульовий млин, що складається зі стаціонарної охолоджуваною водою вертикальної ємності з герметичною кришкою, що фіксує встановлений по її осі ущільнений вал - мішалку, що приводиться в обертання від електродвигуна (Рис. 2.4). Обертюва мішалка перемішує кулі, доводячи їхню кінетичну енергію до високого рівня, достатнього для одержання ефекту механічного легування.

Як мелючі тіла використовуються термообробні кулі з високовуглецевої хромистої сталі, звичайно застосовувані в шарикопідшипниках. Інші матеріали, такі як нержавіюча сталь і карбід вольфраму, випробовувалися з обмеженим успіхом.

Робочі параметри атритора. Звичайно посудина місткістю 4 л (діаметром 17 і висотою 18 див) дозволяє забезпечити сумарне завантаження ~10 кг, що складається з мелючих куль і порошку.

Механічне легування в атриторі може здійснюватися в широкому діапазоні частот обертання. Однак занадто низька частота обертання супроводжується надмірним збільшенням часу процесу, а занадто висока - хоча й може скоротити час обробки - звичайно приводить до надмірного

нагрівання, зменшенню кількості виробленого порошку, швидкому зношуванню ущільнень і, найважливіше, до забруднення порошку залізом через намел від сталевих измельчающих куль.

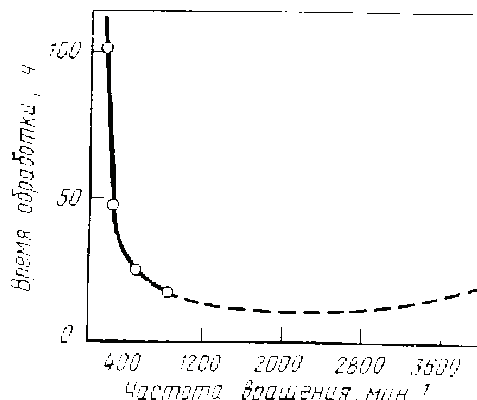


Рис. 2.5 – Мінімальний час обробки, що забезпечує ефективне механічне легування сплаву Ni - 20Cr - 2ThO₂ залежно від частоти обертання мішалки атритора.

Рис. 2.5 показує результати дослідження залежності часу обробки, необхідного для рівномірного розподілу 20% Cr у нікелі (що забезпечує максимальний ефект від легування), від частоти обертання атритора. Із цього графіка очевидна можливість зниження ефективності обробки при більших значеннях частоти обертання, що, імовірно, є наслідком дії відцентрових сил.

Для визначення оптимальних режимів звичайно будується графік у координатах "загальна кількість обертів - частота обертання" і вибирається оптимальна швидкість обертання мішалки атритора (Рис. 2.6).

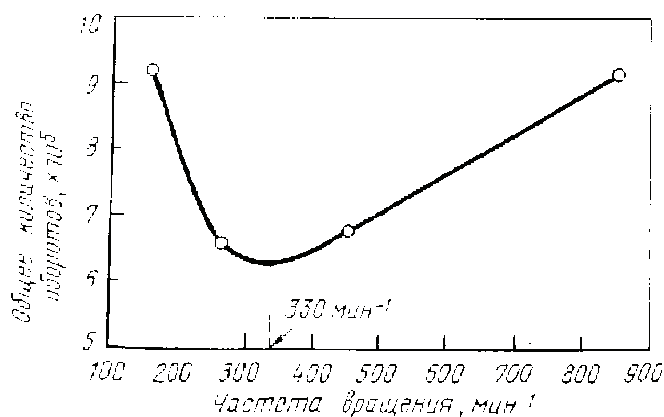


Рис. 2.6 - Залежність загального числа обертів атритора від частоти обертання.

Серед інших параметрів обробки особливе значення мають відношення маси куль до маси порошку й діаметр куль. Середній розмір часток вихідних порошків також робить деякий вплив на кінетику легування. Експерименти по оптимізації параметрів дозволили визначити, що відношення мас куль і

порошку порядку 30:1 і діаметр куль 8 мм є оптимальними для максимальної ефективності легування.

Механізм механічного легування. Процес механічного легування звичайно підділяється на п'ять послідовних стадій (Рис. 2.7) ;



Рис. 2.7 - Стадії механічного легування.

1. Стадія, протягом якої відбувається збільшення кількості часток більше грубих і більше тонких, чим при початковому завантаженні. Більше грубі частки є композитними пластинками, утвореними ущільненням різних тридцятимільйонні шихти; тонкі частки є, головним чином, частками більше тендітних тридцятимільйонних (Рис. 2.7, I (вихідні порошки) і II).

II. Стадія зварювання, протягом якої більша фракція порошку збільшується, у той час як фракція більше дрібного розміру залишається приблизно постійної (Рис. 2.7, III). При цьому більші частки мають багат шарову, композитну структуру із шарами, що розташовуються паралельно поверхні куль або більшої осі часток. Ці елементарні окремі шари значно менші по обсязі, чим вихідні частки, і тому являють собою здрібнені частки вихідного порошку, що включають окремої тридцятимільйонної шихти.

III. Стадія утворення рівновісних часток, під час якої різко зменшується кількість великих пластинчастих часток і утворюються більше рівновісні частки (Рис. 2.7, IV). Більше дрібні фракції порошку розташовуються тепер паралельними шарами, як і великі фрагменти часток порошку, а фрагменти часток окремих порошків фактично відсутні. Більше дрібні компоненти

часток, імовірно, є фрагментами більших часток порошку аналогічної структури. Шари із часток окремих порошоків з'єднуються, в основному, за допомогою зварювання один з одним.

IV. Відбувається довільна орієнтація ділянок зварювання, при якій утворюються округлі конгломерати з композиційних часток, що зварюються один з одним без якої-небудь кращої орієнтації (Рис. 2.7, V).

V. Стадія механічного легування - має місце, коли досягається стійкий стан розподілу часток по розмірах (Рис. 2.7, VI). Внутрішня структура складених часток різниться на субзереном рівні. Визначальними характеристиками цієї стадії є максимальний рівень твердості часток і вузький діапазон їхнього розподілу по розмірах.

Області застосування. Механічне легування застосовують для одержання широкого спектра багатофазних сплавів. Дисперсно-дисперсно-зміцнені жароміцні сплави на основі нікелю, заліза й алюмінію, одержувані цим методом, почали займати провідне місце серед матеріалів, що випускаються промислово. Випускаються також дисперсно-дисперсно-зміцнені сплави на основі міді.

Яким би не був состав сплаву, і тим більше для дисперсно-дисперсно-зміцнених матеріалів, переваги механічного легування проявляються повною мірою тільки в тому випадку, коли наступні компактування, термомеханічна й термічна обробки ретельно перукарки.

Жароміцні сплави. З механічно легованих жароміцних сплавів сплав MA-6000 (Ni-15Cr-2Mo-4W-4,5Al-2,5Ti-2Ta-0,01B-0,015Zr-0,05C-1,1Y₂O₃) уважається найбільш складними й перспективним зміцненим оксидами жароміцним сплавом на основі нікелю. Сплав застосовується як матеріал для лопаток турбіни. Як видно, кращим оксидним дисперсоїдом у сучасних дисперсно-дисперсно-зміцнених жароміцних сплавах є Y₂O₃ (оксид ітрія), що заміняє оксид, що застосовувався раніше, торія.

Алюмінієві сплави. Спечений алюмінієвий порошок (САП) був першим з дисперсно-дисперсно-зміцнених металів, у яких дисперсія Al₂PRO₃ в алюмінії була отримана з використанням природного поверхневого окислювання алюмінієвого порошку. Однак дисперсія Al₂PRO₃ у цьому випадку неефективна, оскільки тут включення Al₂PRO₃ мають форму пластин, нерівномірно розподілених у матриці. Механічне легування було успішно застосоване для забезпечення ефективного розподілу Al₂PRO₃ в алюмінії, що перевершує по однорідності розподіл у САП. Внаслідок цього рівень міцності механічно легованого композита Al – Al₂PRO₃, що містить 2,75–5,4% (про.) дисперсоїда (Al₂PRO₃ + Al₄C₃), був дорівнює або перевершував рівень міцності серійного сплаву САП, що містить 11,5% (про.) Al₂PRO₃; електропровідність цього сплаву також перевершувала електропровідність САП.

Застосовувані для керування процесом органічні речовини, які звичайно потрібні при механічному легуванні алюмінієвих сплавів для підтримки

рівноваги між зварюванням і руйнуванням часток у ході процесу, приводять до утворення додаткового дисперсоїда Al_4C_3 .

Істотне поліпшення механічних властивостей і стійкості проти корозії в отриманих механічним легуванням сплавів алюмінію прискорили промислове виробництво сплавів IN-9052 ($Al-4Mg-0,8O_2-1,1C$) і IN-9021 ($Al-4Cu-1,5Mg-1,1C-0,8O_2$), які перевершують по властивостях звичайно застосовуваний сплав 7075 ($Al-5,6Zn-2,5Mg-1,5Cu-0,3Cr$), причому перші мають рівні міцності з останнім, але в той же час перевершують його по стійкості проти корозії.

У зв'язку із проявом в усьому світі інтересу до сплавів Al-Li для застосування в космічній техніці, механічне легування знову забезпечило створення нового покоління сплавів, зміцнених Al_2PO_3 і Al_4C_3 . Сплав NOVAMET ($Al-4Mg-1,5Li-0,8O_2-1,1C$) фірми INCO є одним з таких серійних сплавів.

Нові матеріали. С допомогою механічного легування можна створювати ефективні нові матеріали. Прикладом є механічно легувана нержавіюча сталь, що дисперсійно-тверді, механічні властивості якої помітно перевершують властивості цієї сталі, отриманої литтям. Аналогічним образом одержали мідь, зміцнену дисперсною Al_2PO_3 механічним легуванням міді алюмінієм, що зберігає твердість при температурі $>800^\circ C$. Такі сплави міді можуть використовуватися як електроди для точкового зварювання. У ході іншого дослідження механічним легуванням була отримана композиція W-5Ni-5Fe з підвищеною щільністю після спікання й більшим обсягом інтерметалідних фаз.

Механічне легування успішно використовується для виробництва високоякісних електричних контактів, наприклад композиції Cu-15Ru. Рутеній відрізняється безліччю привабливих електричних властивостей і значно менш доріг у порівнянні із золотом і іншими металами платинової групи. Таким чином, він є більше кращим матеріалом для застосування в електричних контактах. Однак чистий рутеній дуже тендітний для додання йому потрібної форми й не сплавляється зі звичайними матеріалами, з яких виготовляють електричні контакти, типу золота й срібла. Тому що ці два елементи взаємно нерозчинні, механічне легування чи є не єдиним способом такої нерівновагої структури, у якій 15% (по масі) Ru розподілені у вигляді дисперсних часток у мідній матриці. У такому матеріалі твердої, тугоплавкі й частки, що мають високу провідність, рутенію функціонують як крапки електричного контакту, у той час як несуча мідна матриця забезпечує електричну провідність.

Іншим новим застосуванням механічного легування з'явилося одержання надпровідного дроту состава Cu-Nb₃Sn. Стехіометричні частки ніобію й олова механічно легувалися в атриторії до одержання інтерметалічного композиційного порошку, що потім подрібнювався з міддю, ізостатично пресувався й піддавався гідростатичної екструзії для одержання дроту. При цьому мала місце дифузія з утворенням надпровідного з'єднання.

Механічним легуванням може бути досягнута краща розчинність у твердому стані. Тому що граничне значення розчинності у твердому стані заліза в міді становить $\sim 1\%$, додавання більшої кількості заліза приводить до утворення великих, грубих часток заліза, які можуть додати крихкість матриці. Механічним легуванням може бути отримане майже будь-який зміст заліза в міді, причому залізо тонко диспергується в матриці.

2.3 Пропитка порошкових формовок

Технологічні прийоми, використовувані при одержанні матеріалів методом просочення, відрізняються головним чином способами створення тиску на рідкий метал, що повинне забезпечити заповнення пор у порошкових формовках. При мимовільному просоченні цей тиск створюється без додатка зовнішніх сил, тільки за рахунок капілярних ефектів. При вакуумному просоченні (вакуумному усмоктуванні) заповнення пор рідиною відбувається за рахунок різниці між атмосферним тиском і тиском, створюваним у порах при вакумації матеріалу, що просочується. Ця різниця, природно, не може перевищувати величину атмосферного тиску. Просочення, здійснюване під впливом перепаду тисків, що перевищує атмосферне, наприклад, за допомогою стиснених газів або механічним шляхом, називається просоченням під тиском. Тиск просочення може виникати також при накладенні ультразвукових коливань (ультразвукове просочення), магнітного поля (магнітно-динамічне просочення) і ін.

2.3.1 Мимовільне просочення

Мимовільна (вільна) просочення пористих матеріалів здійснюється при повному їхньому зануренні в рідку фазу, що просочує. Перевага цього методу - можливість використання звичайного ливарного оснащення й одержання виробів складної конфігурації, недолік - наявність пор і порожнеч, що утворюються в результаті об'ємної усадки при кристалізації й недостатнім заповненні пористого простору. У всіх випадках необхідною умовою мимовільного просочення є змочування рідкою фазою поверхні матеріалу, що просочується.

Вільне просочення рідко здійснюється на повітрі через небезпеку окислювання матеріалів. Частіше вона проводиться в інертній атмосфері або вакуумі. Схема установки для просочення в середовищі інертних газів наведена на рисунку 2.8.

Заготівля 8 міститься в камеру 5, що закривається графітовою пробкою 4, на якій розташований графітовий плавильний тигель 1 з матричним сплавом. Через отвір у запірному плунжері 2 у тигель подається інертний газ, включається нагрівши, матричний матеріал розплавляється, після чого плунжер 2 піднімається й рідкий метал надходить у камеру 5, просочуючи пористий каркас.

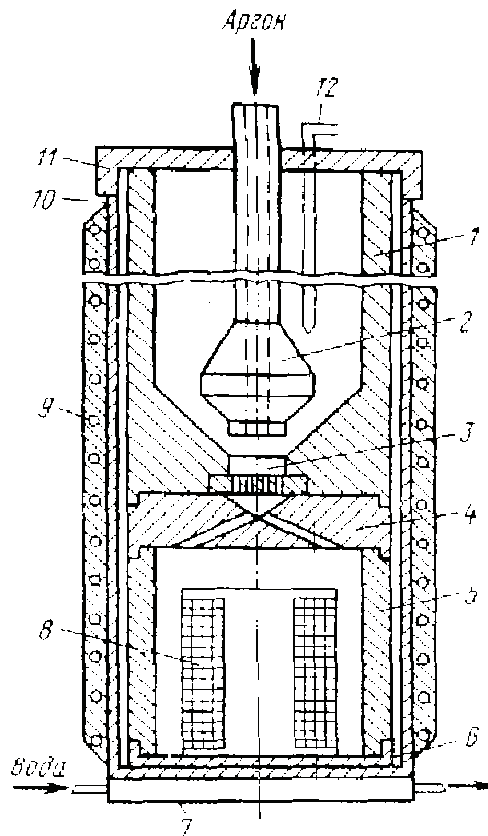


Рис. 2.8 - Схема установки для мимовільного просочення.

Мимовільне просочення використовується для виготовлення виробів із псевдосплавів и керметів.

2.3.2 Вакуумне просочення

Вакуумне просочення є різновидом просочення під тиском, при якій як рушійна сила процесу використовують атмосферний тиск. Вакумація дозволяє захистити пористі каркаси від окислювання, як правило, поліпшує змочування, дозволяє зменшити час контакту каркаса з рідким металом.

Рисунок 2.9 показує схему одержання матеріалів вакуумним просоченням з нижнім і верхнім розташуванням тигля [13].

2.3.3 Просочення під тиском

Просочення під тиском передбачає заповнення пор рідким металом під тиском, що перевищує $\sim 0,1$ МПа. Вона може здійснюватися за допомогою поршневиx і компресорних машин для лиття під тиском. У першому випадку, розплавлений метал витісняється у форму, де перебуває просочується заготовка, що, за допомогою поршня, а в другому, стиснене повітря давить на поверхню розплавленого металу й жене його у форму, у якій здійснюється просочення. Широко застосовується також просочення під тиском інертних газів.

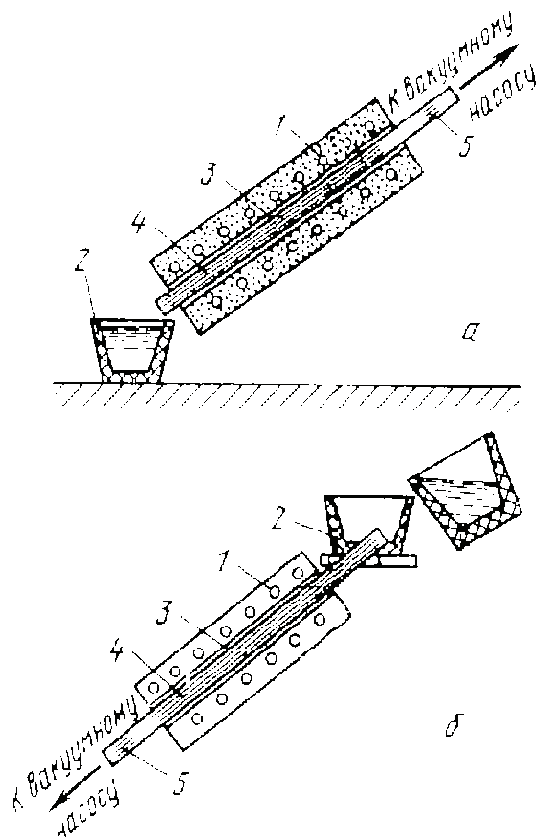


Рис. 2.9 - Схема вакуумного просочення з нижнім (а) і верхнім (б) розташуванням тигля. 1 - пекти опору, 2 - тигель, 3 - металева форма, 4 - каркас; 5 - пориста пробка.

Для одержання виробів, що мають форму тіла обертання (труби, втулки, кільця), можна використовувати відцентрове просочення. Підлягаючому просоченню каркас поміщають в обертову форму, у яку заливають розплавлений метал. Під дією відцентрових сил він відкидається до стінок форми, просочуючи при цьому пористу заготовлю. Відсутність літників і висікши, точність одержуваних розмірів і висока продуктивність надають цьому методу більшу економічність.

Просоченням під тиском можна одержувати деталі складної конфігурації з товщиною стінок 1-3 мм, при цьому їхня форма й розміри максимально наближені до заданого й часто не вимагають додаткової механічної обробки.

Ультразвукове просочення. Швидкість руху рідини по капілярах і якість заповнення пор істотно інтенсифікуються під дією ультразвукових коливань. Одна з можливих схем ультразвукового просочення наведена на рисунку 2.10. В ультразвуковому полі виробу просочуються в кілька разів швидше, ніж при мимовільному просоченні. Простота й технологічність дозволяють легко включити ультразвукове просочення в потокову лінію виробництва виробів з порошків.

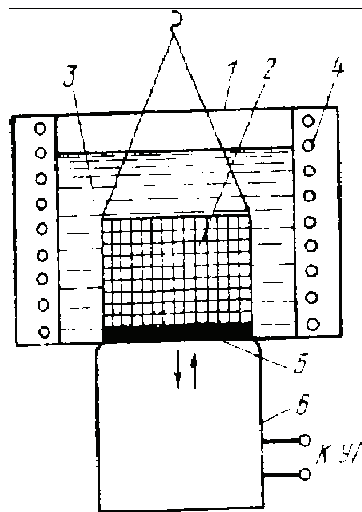


Рис. 2.10 - Схема ультразвукового просочення: 1 - посудина з рідиною; 2 - просочується заготовка; 3 - рідина, що просочує; 4 - нагрівач; 5 - мембрана; 6 – магніостріктор.

2.3.4 Кермети, одержувані методом пропитки

Метод просочення дозволяє виготовляти композиції з різних речовин, сполучаючи в одному матеріалі метал з керамікою, полімерами, графітом і іншими матеріалами й варіюючи в широких межах експлуатаційні характеристики виробів.

Кермети (кераміко-металеві матеріали) - матеріали, що представляють собою композиції однієї або декількох керамічних фаз із металами. Керамічну фазу в керметах звичайно становлять порошки оксидів, карбідів, нітридів і інших тугоплавких з'єднань. Уважається, що об'ємна частка кераміки в керметах може змінюватися від 0,15 до 0,85. Кермети класифікують по природі керамічної тридцятимільйонної (оксидні, карбідні, нітридні, боридні) і по застосуванню (жароміцні, зносостійкі, високовогнетривкі, корозійностійкі й ін.).

Мікроструктура керметів може являти собою керамічну матрицю, усередині якої розташовані металеві включення; металеву матрицю з ізольованими між собою керамічними частками; два рівноправних каркаси з металу й кераміки й статистичну суміш керамічних і металевих часток. Вибір тієї або іншої структури диктується призначенням матеріалу й технологією його одержання.

Кермети виготовляють методами порошкової металургії – порошковим і твердофазним спіканням, жидкофазним спіканням, пропиткою, екструзією, гарячим пресуванням, прокаткою й ін.

Виготовлення керметів методом просочення використовують рідше, ніж жидкофазне спікання. Це пов'язане з тим, що в більшості випадків прагнуть одержати структуру кермету, при якій кожна частка карбиду оточена шаром металу, щоб забезпечити підвищені показники ударної в'язкості й

тріщиностійкості, а таку структуру легше одержати жидкофазним спіканням, чим просоченням. Проте, у ряді випадків доцільно використовувати метод просочення, що дозволяє одержувати вироби складної форми із практично нульовою пористістю, регулювати час контактування тугоплавкого з'єднання з рідким металом (сплавом) і придатний для випуску деталей більших серій.

Працездатність кермету контролюється як властивостями його тридцятимільйонною і їхньою відносною концентрацією, так і міцністю їхнього зв'язку, а також структурою тугоплавкого каркаса, що формується на стадії попереднього спікання під просочення. На цій стадії необхідно забезпечити необхідну пористість, певен розмір пор і зерен, а також міцність самого каркаса.

Одним з найбільш важливих моментів у регулюванні властивостей керметів є керування міжфазним взаємодією. Оптимальним у змісті забезпечення міцності є термодинамічно рівноважна адгезія між фазами.

Теоретичні оцінки й накопичений експериментальний досвід по міжфазному взаємодії дозволяють установити правила вибору металевих матриць для керметів. У керметах, що містить оксиди, металева тридцятилітній повинна мати менша спорідненість до кисню, чим метал оксиду, або утворювати оксиди, ізоморфні основний оксидної тридцятимільйонного кермету (наприклад, оксид алюмінію - хром). У керметах на основі карбідів рекомендується як металева фаза застосовувати метали, які не утворюють карбідів. Металева зв'язування нітридних керметів не повинна утворювати стійких нітридів, а силіцидних - не повинна взаємодіяти із кремнієм, оскільки останній у силіцидах має практично таку ж активність, як у вільному стані.

Міцність зв'язку на міжфазній границі можна регулювати в широких межах при одержанні керметів за рахунок введення в розплавлений метал адгезіоно-активних добавок.

Кермети типу метал - тугоплавке з'єднання використовують у якості фрикційних, антифрикційних, конструкційних, вогнетривких, зносостійких, ерозиностійких і абразивних матеріалів. Розглянемо деякі кермети, одержувані просоченням карбідних каркасів металевими розплавами.

Кермети на основі карбиду вольфраму. Найпоширенішими керметами є сплави системи WC-Co.

При нагріванні пресовки з карбиду вольфраму, на яку зверху покладений чистий кобальт (Рис. 2.11, а), відбувається часткове спікання карбідних часток. При температурах 1550 До утвориться евтектика й у місцях контакту пресовки з кобальтом з'являється рідка фаза, що просочує карбідний каркас (Рис. 2.11, б). При більше низьких температурах розчинення карбиду в кобальті мало. Десятихвилинна витримка при 1720 До приводить до повного розплавлення кобальту й просоченню каркаса, однак при цьому верх виробу щільніше й багачу сполучним металом, чим його нижня частина. Для вирівнювання состава по всім обсязі потрібна витримка 2–4 год при тій же температурі (Рис. 2.11, в). На поверхні каркаса в процесі просочення утворюються раковини

глибиною 1-3 мм у результаті розчинення карбіду вольфраму в кобальті. При охолодженні до кімнатної температури відбувається виділення карбіду вольфраму з розчину й ріст його часток (Рис. 2.11, г). Структура твердого сплаву складається із часток карбід; (α_1), оточених матрицею з кобальтової фази (γ). У процесі високотемпературної витримки відбувається розчинення первісних карбідних містків і усадка матеріалу.

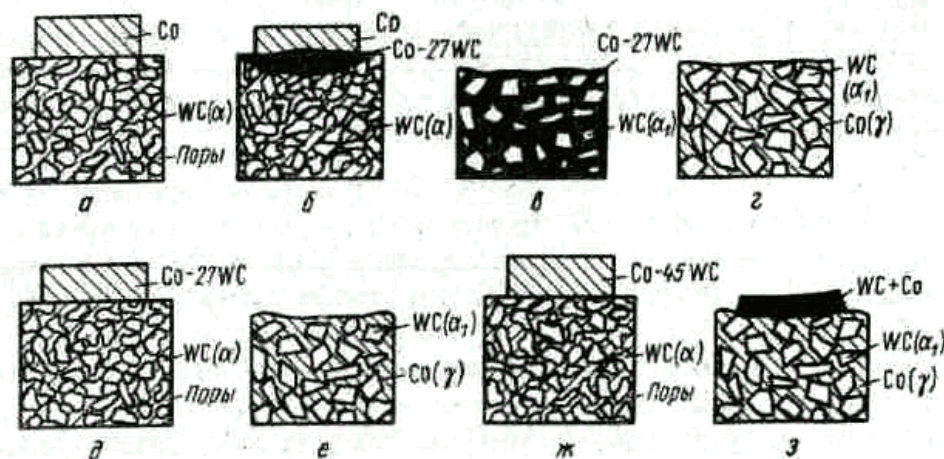


Рис. 2.11 - Схема просочення карбіду вольфраму чистим кобальтом (а - г) і сплавами кобальту з карбідом вольфраму евтектического (д, е) і заевтектического состава (ж, з): а, д, ж - 293 -1553 ДО; б - 1553 ДО; в - 1673-1753 ДО; г,е,з - 293 ДО.

При просоченні пористого карбідного каркаса сплавом евтектического состава (Co-27WC) раковини на поверхні зразка не утворюються (Рис. 2.11, д, е), спостерігається тільки незначна шорсткість поверхні. Якщо ж для просочення використовують сплав з надлишком карбіду (Рис. 2.11, ж, з), то на просочується вироби, що, залишається шар, що видаляється легко, з карбіду вольфраму й кобальту. Таким чином, попереднє насичення металу елементами, з яких складається тугоплавке з'єднання, дозволяє усунути появу раковин.

Просоченням спресованого карбіду вольфраму міддю, мідно-нікелевим сплавом Cu-10\%Ni , марганцевим мельхіором MnMn60-20-20 і мідносеребряним сплавом одержували кермети, призначені для роботи в торцевих ущільненнях насосів, що перекачують кислоти й луги.

Кермети на основі карбіду титана. Карбід титана володіє високої окислостійкістю, низькою щільністю, добре змочується перехідними металами, менш дефіцитний, чим карбід вольфраму, широко використовуваний при виготовленні традиційних твердих сплавів. Відомі кермети на основі карбіду титана, просоченого вуглецевими, легованими, інструментальними й корозіоностійкими сталями, жароміцними нікелевими сплавами, стелітами - сплави, що просочують змочують карбід титана, а багато компонентів, що входять у їхній состав, активно взаємодіють із ним при підвищених температурах. Так, хром, будучи сильним карбідоутворюючим

елементом, утворить карбід хрому, з якого формуються містки між зернами карбиду титана, що знижують пластичність і в'язкість кермету. Аналогічний вплив робить алюміній, що у процесі просочення утворить із нікелем тендітні алюмініди, що розташовуються у вигляді перемичок між зернами карбиду.

2.4 Пористі матеріали

Важливою особливістю порошкової металургії є можливість виготовляти пористі матеріали, працездатність і області застосування яких визначаються структурою пор. Пористі матеріали є міцними й стійкими проти корозії, можуть працювати в широкому діапазоні температур (залежно від роду матеріалу), не засмічують фільтруєму рідину продуктами фільтра, легко піддаються механічній обробці й зварюванню, допускають багаторазову регенерацію, володіють високої тепло- і електропровідністю.

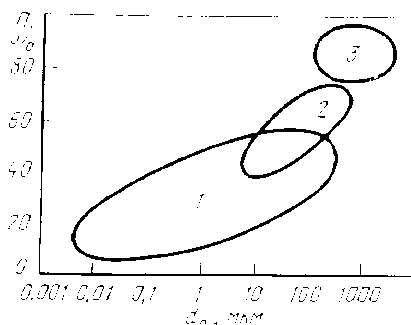


Рис. 2.12 – Діапазони значень пористості і розмірів пор пористих матеріалів з порошків (1), волокон (2) і ніздрюватих матеріалів (3).

Залежно від способу виробництва пористі матеріали одержують із пористістю до 98% і розміром пор від часток мікрметра до декількох міліметрів. Для кожного способу виробництва з урахуванням характеристик вихідного матеріалу є певна можливість одержувати матеріали з різними розмірами, геометрією пор і пористістю (Рис. 2.12).

2.4.1 Властивості пористих проникних матеріалів

Пористі середовища характеризуються рядом параметрів, сукупність яких дає повне подання про властивості пористого матеріалу. До цих параметрів ставляться: пористість, її розподіл по обсязі матеріалу; вид пористості (відкритий, закритий, напіввідчинений або тупикова); просвіт; форма й коефіцієнт ізвілістості пор; розподіл пор по розмірах (середні й максимальні розміри пор); питома поверхня пір; стан поверхні пор; проникність і розподіл проникності по площі фільтрації пористого матеріалу; в'язкостний і інерційний коефіцієнти; механічний-механічно-фізико-механічні властивості пористого матеріалу [14].

Характеристики структури.

Пористість, просвіт. Пористістю P називається відношення обсягу $V_{\text{п}}$

порожнеч у матеріалі до його повного обсягу V . Пористість визначають по одній з формул: $\Pi = V_n/V$, або $\Pi = (m_n - m)/(\rho_{ж})$, де m_n – маса насиченого рідиною матеріалу.

Якщо відомий обсяг і маса пористого тіла, а також щільність компактного матеріалу, то пористість матеріалу визначають по формулі: $\Pi = 1 - \rho/\rho_k$.

Пори в матеріалах розділяють на три види: відкриті (пористість Π_o), тупикові (пористість Π_m) і закриті (пористість Π_z). Загальна пористість тіла складається із цих трьох видів пористості: $\Pi = \Pi_o + \Pi_z + \Pi_m$.

Відкрита пора повідомляється з поверхнями пористого тіла й бере участь у фільтрації рідини або газу при наявності градієнта тиску на пористому тілі. Закрита пора не повідомляється з поверхнею пористого тіла й не бере участь у фільтрації рідини або газу. Частина пор з'єднується тільки з одною поверхнею пористого тіла, утворюючи тупикову пористість. Тупикові (напіввідчинені або напівзакриті) пори при фільтрації частково заповнюються рідиною, але не впливають на проникність пористого матеріалу.

Закриті й тупикові пори утворюються в результаті пластичної деформації часток порошку при високих тисках пресування, а також через наявність внутрішньої пористості часток.

Частка тупикової й закритої пористості при $\Pi > 0,18$ становить 2–5% загальної пористості матеріалу. При $\Pi < 0,18$ ця частка зростає. При $\Pi = 0,07-0,08$ відкрита пористість практично зникає.

Пористість окремих ділянок проникного виробу залежить насамперед від рівномірності розподілу часток по розмірах в обсязі шихти перед формуванням і від технологічних режимів обробки цих ділянок при пресуванні й спіканні.

При одне- і двостороннім пресуванні шихти в прес-формах завжди спостерігають зміна пористості виробів у напрямку пресування. Наприклад, втулки, виготовлені цими способами, мають істотну нерівномірність пористості по висоті (до 80% від середньої), при цьому збільшення співвідношення висоти втулки до діаметра завжди збільшує нерівномірність розподілу пористості по висоті.

Розподіл пористості в матеріалі можна визначити методом мікрофотографій, методом виміру витрати газу при його фільтрації через окремі ділянки пористої поверхні, розрізом матеріалу на окремі елементи з наступним визначенням пористості кожного з них і ін. методами.

Просвітом Φ називається частка площі перетину пористого матеріалу, що доводиться на порожнечі. Часто думають, що пористість і просвіт пористого матеріалу чисельно рівні.

Основним методом визначення величини просвіту є дослідження шліфів або мікрофотографій поверхні матеріалів. Цей метод часто використовують і для визначення пористості матеріалів з анізотропною структурою.

Форма й стан поверхні пор. Форма пор складна й залежить від форми й розмірів часток, тиску пресування, режимів спікання й т.п. Найбільш просту

форму пор мають пористі матеріали зі сферичних часток одного розміру. Однак, навіть у випадку щільнішого розташування ця форма досить складна, наприклад, для сфер поперечні перерізи пористого каналу - криволінійні трикутники зі змінною площею по довжині каналу.

У пористих матеріалах, виготовлених з несферичних часток різного розміру, форма пор носить яскраво виражений випадковий характер. Пори мають по всій довжині велика кількість звужень і розширень; на поверхні пор, як правило, зустрічаються макронерівності у вигляді виступів і западин. Пори з'єднуються із сусідніми порожнечами через звуження в площині, непаралельної напрямку фільтрації рідини; напрямку руху рідини в порах майже завжди не збігається з напрямком фільтрації рідини; шлях частки рідини при фільтрації завжди більше товщини зразка внаслідок звивистості пор і т.п.

На структуру порового простору істотно впливають стан поверхні й форма часток. Ніж складніше форма часток і більше число нерівностей на поверхні часток, тим неоднороднее пори спеченого пористого матеріалу.

При спіканні порошкових пористих матеріалів стан поверхні часток може змінитися в тому випадку, якщо інтенсивно протікають процеси дифузії й міжчастичної збірної рекристалізації. Ці процеси інтенсивні при підвищенні температур спікання й використанні дрібних часток при виготовленні матеріалів. Ступінь згладжування шорсткостей на поверхні пор при спіканні оцінюють за результатами виміру питомої поверхні пор пресованих зразків до спікання S^V_i після спікання S^V .

Результати досвідів показують помітна зміна поверхні пор лише в дрібнозернистих матеріалів ($d_{\text{ч}}=10-12$ напівтемних). В інших випадках зменшення питомої поверхні пор зразків при спіканні не перевищує 10-20%.

Для визначення форми й стану поверхні пор звичайно застосовують метод дослідження мікрофотографій, що дозволяє одержати подання про будову порового простору й деякі відомості про шорсткість поверхні пор.

Відомий також метод вивчення структури порового простору наповненням пор рідкою речовиною. Після отвердіння цієї речовини й видалення основного матеріалу (розчиненням, травленням і т.п.) залишається тверда губка, що точно відтворює порове простір. Досліджуючи цю губку, можна визначити форму й розміри пор, шорсткість їхньої поверхні й деякі інші параметри порового простору.

Коефіцієнт ізвілості $n_{\text{пр}}$. Мінімальна довжина порових ліній у порах завжди дорівнює або більше товщини пористого тіла в напрямку фільтрації середовища. Це збільшення довжини пор у порівнянні з товщиною пористого тіла характеризує коефіцієнт звивистості пор: $a_{\text{изв.}} = l_n/l$.

Для тіла, утвореного сферичними частками одного діаметра, теоретично показано, що коефіцієнт звивистості пор міняється від 1,065 до 1,0 при зміні пористості від 0,259 до 0,476. Для насадки сферичних часток одного діаметра коефіцієнт звивистості пор дорівнює 1,13 при пористості 0,425. Насадки сфер

із часток різного діаметра з відношенням $d_{ч.маx}/d_{ч.мін}=1,8-3,0$ при зміні пористості від 0,29 до 0,355 мають коефіцієнт звивистості пор 1,15–1,49.

У реального пористого середовища коефіцієнт звивистості майже завжди більше, ніж в ідеальній. Це пояснюється дисперсністю порошків, перекручуванням форми часток у порівнянні зі сферичною й наявністю макрошорсткостей на поверхні пор. Зменшення пористості, ускладнення форми й збільшення дисперсності часток супроводжується ростом коефіцієнта звивистості ($\alpha_{изв}$). Звичайно значення коефіцієнта звивистості пор перебувають у межах 1,0-1,5 при зміні пористості від 0,84 до 0,26. Значенням пористості 0,3-0,4 відповідають значення коефіцієнта звивистості пор 1,3-1,2, відповідно.

Коефіцієнт звивистості пор визначають або з геометричних міркувань (для пористих структур з відносно нескладною будовою порового простору), або за результатами виміру електричного опору електропровідної рідини, що заповнює пори неелектропровідного матеріалу.

Розміри пор. Розподіл пор по розмірах звичайно підлегло одному з наступних законів: нормальний розподіл або логарифмічно нормальний розподіл. Розподіл пор по розмірах використовують для визначення таких розповсюджених характеристик, як максимальний і середній розміри пор.

Найпоширеніші методи визначення розмірів пор наступні: вдавлення ртуті, витиснення рідини з пор, дослідження мікрофотографій.

Метод вдавлення ртуті заснований на властивості ртуті не змочувати багато твердих тіл. Для заповнення обсягу пор тіла ртуттю із крайовим кутом змочування, що перевищує 90° , необхідно зовнішнім тиском перебороти опір поверхневих сил (сил капілярного опору). По відомому тиску вдавлення ртуті в пори r , поверхневому натягу для ртуті σ і крайовому куту змочування θ на границі роздїгнула фаз ртуть - поверхня пор визначають розмір пор по наступній формулі, думаючи, що вони мають у перетині форму кола: $d_{п} = 4\sigma \cos \theta / p$.

По розмірі пор і масі ртуті, що ввійшла в пори даного розміру, визначають їхню кількість.

Змінюючи тиск, можна визначити розподіл пор по розмірах.

Метод витиснення рідини з пор, як і метод вдавлення ртуті, заснований на використанні сил капілярної взаємодії. Для визначення розмірів пор по тій же формулі вільний обсяг пористого зразка попередньо заповнюють змочувальною рідиною (спирт, вода й ін.), а потім визначають тиск газу, необхідне для витиснення рідини з пор. Якщо одночасно врахувати витрату газу через пори, що відкрилися, то можна визначити кількість пор даного розміру. Послідовно збільшуючи тиск, можна знайти розподіл пор по розмірах.

При визначенні середнього розміру пор цим методом приймають у формулі $\theta=0$ через відсутність щирих значень.

Питома поверхня пір. Питому поверхню пор визначають декількома методами, з яких найбільше поширення одержали: дослідження: шліфів

(мікрофотографій) пористого матеріалу, адсорбція газів, фільтрація газів, ртутна порометрія й ін.

2.4.2 Пористі матеріали з металевих порошків

Властивості пористих матеріалів залежать від властивостей вихідних порошків і технологічного процесу їхнього виготовлення. Для їхнього виготовлення використовуються металеві порошки як зі сферичної, так і несферичною формою часток з розмірами від декількох до тисячі мікрометрів з різних металів і сплавів.

По значимості й обсягам застосування пористі матеріали можна умовно розташувати в наступному порядку: бронза, нержавіюча сталь, нікель і його сплави, титан, срібло, платина, вольфрам, хром, алюміній. Виготовляються пористі матеріали також з карбідів, боридів, силіцидів і інших тугоплавких металів і з'єднань.

Технологія виготовлення пористих металів з металевих порошків містить у собі традиційну для порошкової металургії ланцюжок операцій: формування й спікання. Методи формування підрозділяються на дві групи: з додатком і без додатка тиску. До першої групи ставляться: статичне пресування, гідростатичне або гідродинамічне пресування, мундштукове пресування й прокатка. До другого - вільне засипання порошку у форму, шлікерне лиття.

Основні вимоги, які пред'являються до формуванню при виготовленні пористих матеріалів, пов'язані з одержанням виробів заданих форм і розмірів з необхідною пористістю й забезпеченням рівномірного або заданого розподілу пористості й відповідно проникності. Розглянемо області застосування, достоїнства й недоліки деяких технологічних процесів виготовлення пористих матеріалів з металевих порошків.

Статичним пресуванням виготовляють пористі матеріали найпростішої форми у вигляді диска, конуса, втулки, сочевиці й т.п. Достоїнства: висока точність розмірів і більша продуктивність. Недоліки: нерівномірність проникності й обмеженість форм і розмірів.

Для збільшення пористості й полегшення пресування важко пресуємих порошків до металевих порошків додають спеціальні наповнювачі, що задовольняють наступним вимогам: не бути гігроскопічними, не розкладатися при кімнатній температурі, не вступати в хімічну взаємодію з металевим порошком під час змішування й пресування, розкладатися при температурі меншої температури спікання, не залишати продуктів розкладання в порах заготівлі після спікання. Як наповнювач використовують полівініловий спирт, парафін, двовуглекислий амоній, чотирьоххлористий амоній і ін. Кількість наповнювача звичайно становить від 3 до 10% до маси металевого порошку.

Гідростатичне або гідродинамічне пресування полягає у всебічному обтисненні рідиною металевого порошку, укладеного в металеву оболонку. Цими методами вдається одержати пористі матеріали у вигляді довгих труб,

труб з денцем і фланцем з рівномірною пористістю. Звичайний тиск пресування становить 100-200 МПа. Достоїнства: одержання тонкостінних виробів і виробів більших розмірів, рівномірний розподіл пористості. Недоліки: невисока продуктивність.

Методом мундштукового пресування виготовляють пористі труби діаметром до 100 мм і довжиною до 1 м з пористістю 50-60%. Для цієї мети підготовляють шлікер з порошку на крохмальному клейстері. Суспензію екструдують під пресом у трубу необхідного діаметра й довжини. Після сушіння труби спікають у захисній атмосфері. Недоліком методу є необхідність введення пластифікатора й обмеженість форми.

У промисловості використовується метод формування металевих порошків прокаткою. Цей процес складається в безперервному ущільненні порошку між обертовими валками. По порівнянню зі статичним пресуванням прокаткою можна одержати вироби більших розмірів по довжині й ширині. Крім того, потужність станів для прокатки менше потужності пресів, а продуктивність їх вище.

Вільне засипання порошку у форму - найпростіший спосіб формування ППМ без додатка тиску. Для кращого заповнення форм порошком, усунення "аркового ефекту", а також з метою одержання ППМ із рівномірною пористістю форму напувай засипанню піддають вібрації (вручну або на вібровстряхування). Основна вимога до матеріалу форми - відсутність взаємодії з матеріалом порошку при температурі спікання. Для порошків кольорових металів застосовують сталеві або графітові форми, а для чорних металів - керамічні. Запобіганню припікання часток порошку до стінок форми сприяє їхнє покриття підходящою суспензією, наприклад, глинозему з водою й наступному сушінню. Теоретично габарити заготівель, сформованих вільним засипанням порошку у форми, не обмежені - вони визначені розмірами простору печей спікання.

Шлікерне лиття - це формування шляхом заливання шлікера, що представляє собою однорідну концентровану суспензію порошку в рідині, у пористу форму з наступним сушінням. Як правило, шлікером наповнюють гіпсову форму, що є негативом необхідної конфігурації.

Властивості металевих порошків звичайно визначають їхнє поведження при спіканні. Так, на спікання порошків впливають величина й форма часток порошку, стан поверхні, зміст оксидів. Температура спікання, як правило, становить 0,6-0,9 температури плавлення. Час спікання змінюється в досить широких межах (від декількох хвилин до декількох годин) і залежить від состава й щільності матеріалу, розмірів спікаємих виробів, конструкції печі й т.д.

Розділ 3 БЕЗПЕРЕРВНІ ПРОЦЕСИ В ПОРОШКОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ

Строго говорячи, термін «безперервні процеси» застосуємо тільки для опису процесів, що відбуваються без перерв невиразно довго. Однак всі процеси перериваються через ті або інші проміжки часу. Тут цей термін використовується для опису процесів виробництва виробів або напівфабрикатів, у яких розміри в одному вимірі значно більше, ніж у двох інших. Такі вироби звичайно роблять за допомогою прокатки або видавлювання (екструзії).

Термін «пряма прокатка» або «пряма екструзія» у нашій книзі застосовується до відповідних процесів, коли металеві порошки надходять в установку безпосередньо, без попереднього ущільнення або спікання.

Ідея виробництва «протяжних» форм (прутки, листи, дріт і ін.) методами порошкової металургії не нова. Прокатку металевих порошків застосовують із 1902 р., а видавлювання для виробництва нитей розжарення електроламп - з 1900 р. Цим питанням присвячено багато різних патентів. Однак тільки тепер стало можливим промислове виробництво виробів «протяжних» форм із металевих порошків. У зв'язку із цим наші знання по цьому предметі досить незначні.

Запропонований Емлі й Дейбелем простий метод виробництва безперервної порошкової смуги складається в періодичному пресуванні й пересуванні в напрямку, перпендикулярному прикладеному тиску порошку на стрічці або в жолобі. Схематично цей метод показаний на рис. 3.1. Порошок з бункера надходить у двосторонній жолоб (канал), що періодично просувається в одному напрямку під пуансоном, що пресує, з горизонтальною ділянкою нижньої поверхні, що переходить у похилий. Залежно від профілю цієї поверхні, руху пуансона й тиску можна одержувати будь-який ступінь обтиснення. Кут нахилу пуансона не істотний, і неважко робити смуги постійної щільності із зовсім гладкою верхньою поверхнею.

Метод має ряд достоїнств:

1) Можна одержувати вироби значної товщини. Якщо прийняти, що сили пресування тут подібні виникаючої при пресуванні в прес-формах, тобто всі підстави очікувати, що цим методом можна готувати вироби з товщиною принаймні рівній ширині без занадто великої різниці в щільності верхньої й нижньої поверхонь (передбачається, звичайно, змащення стінок каналу або порошку).

2) Швидкість пресування, очевидно, обмежується тільки швидкістю переміщення пуансона й подачі порошку.

3) Можливе виробництво різних по перетині виробів.

4) Ширина смуги лімітується тільки силою преса. Практично це означає, що смугу шириною 600 мм можна виготовити з такими ж або меншими капітальними вкладеннями, як і при звичайній прокатці.

5) Метод застосуємо для виробництва виробів багат шарових або в оболонках.

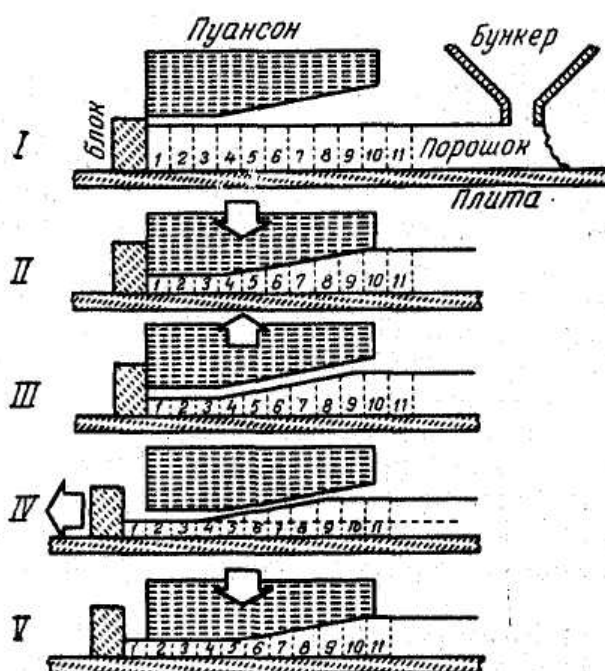


Рис. 3.1. Послідовність операцій при безперервному пресуванні по методу Емлі й Дейбеля. I - вихідне положення; II - пресування; III- підйом; IV- переміщення; V - пресування.

Автори не вказали промислових методів спікання виробів, отриманих цим способом. Приміщення напрямного жолоба усередину печі, мабуть, небажано, і, отже, холоднопресований виріб повинний бути виїнятим з жолоба до спікання. Це створює труднощі, але не нездійсненно. Як промисловий метод він дуже цікавий і заслуговує ретельного вивчення. У більше пізній роботі автори відзначили високі магнітні властивості смуг сплаву 79% Ni - 4% Mo - 17% Fe, отриманого розглянутим методом.

Засипання порошку на стрічку, що рухається, і наступне спікання без тиску використовуються протягом багатьох років у виробництві підшипникових матеріалів на основі сталі. Наприклад, в одному патенті описане безперервне засипання порошку свинцюватої бронзи на сталевий листи і наступне спікання. Листи потім прокочують і знову спікають.

Прокатка порошку на стрічці, що рухається, цілком можлива. У було запропоновано використовувати цей метод для виробництва листових матеріалів. Однак залишається проблема знімання тендітної холоднопресованої листової заготівлі з несучої смуги; більше цікаві методи готування листів без використання несучої підкладки.

Можна, звичайно, застосувати із цією метою метод Емлі й Дейбеля . Використання двох конфронтуючих пуансонів і рух спресованих заготівель вертикально долілиць дозволить звільнитися від несучих підкладок або жолобів. Запропоновано, наприклад, щоб два конфронтуючі пуансони А, А

переміщалися горизонтально уздовж плити В, а порошок металу засипався з розташованого вище бункера в V-образну порожнину (рис. 3.2, а). Нехай у положенні стиску 1 весь порошок нижче рівня 3 перетворюється в міцністю брикет володіє, що деякої механічною, у той час як вище цього рівня він залишається у вигляді порошку. При відводі пуансонів у положення 2 брикет зсковзує по їхній поверхні в положення, показане на рис. 3.2, а пунктиром; потім пуансони вертаються, спресовуючи свіжу порцію порошку. Це справедливо, якщо порошок не попадає в порожнину 3, що практично запобігти важко.

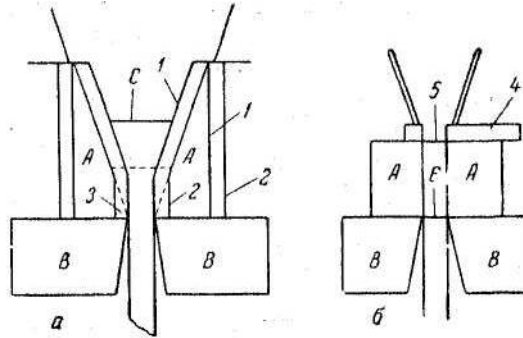


Рис. 3.2. Схема прес-форми для періодичного безперервного пресування

Змащення стінок також являє собою складне завдання; важко також запобігти влученню порошку між ковзними поверхнями.

Установку можна спростити, якщо засипати порошок у порожнину прес-форми окремими порціями (рис. 3.2, б). У цьому випадку потрібні прямі пуансони А, А; кількість порошку, що засипається, повинне контролюватися зворотно-поступальним рухом черевиків 4. В циклі пресування черевики переривають потік порошку, після чого пуансони відходять назад і дозволяють брикету (смузі) опуститися з рівня 5 точно до рівня 6. Потім весь процес повторюється. Безсумнівно, однак, що в смузі з'являться ослаблені місця, викликані недосконалістю з'єднання послідовних її частин на рівні 6. Як тут, так і в попередньому прикладі важко опускати смугу без її поломки. Перевага таких пропозицій у тім, що можна робити смуги й деталі будь-якої товщини й різноманітної форми. Проте, практичні труднощі тут настільки великі, що більшість дослідників дотепер приділяють основну увагу прокатці.

3.1 Прокатка

Процес прокатки

У певних умовах можна пропускати порошок металу між двома валками й одержувати сиру смугу з міцністю, достатньої для переносу в піч спікання.

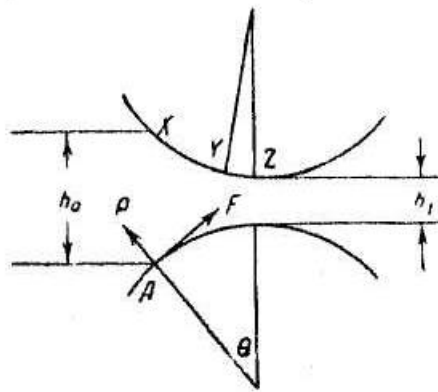


Рис. 3.3. Розподіл сил при прокатці.

При підходящій конструкції бункерів і живильників можливо так розташовувати валки, щоб смуга виходила з них горизонтально, вертикально долілиць або під деяким кутом.

Щоб краще зрозуміти процеси, що відбуваються при прокатці порошків, варто розглянути деякі положення прокатки компактних (суцільних) металів. Розглянемо рис. 3.3, на якій показана прокатка горизонтальної смуги компактного матеріалу від початкової товщини h_0 до кінцевої h_1 між двома валками радіусом R . На вході A радіально діє сила P - результуючого тиску між валками й смугою - і тангенціальна сила тертя F . Горизонтальні складові цих сил відповідно $P \sin \theta$ і $F \cos \theta$, де θ - кут контакту. Отже, штовхає смугу у валки горизонтальна сила $F \cos \theta - P \sin \theta$. Вхід смуги у валки неможливий, якщо ця результуюча дорівнює 0, тобто коли $F \cos \theta - P \sin \theta$ або $F/P = \tan \theta$. Але $F/P = \mu = \tan f$, де f - кут тертя між смугою й валками. Із цього треба, що смуга не зможе ввійти у валки, коли контактний кут $\theta >$ кута тертя (кута захоплення) (звичайно, за умови, що прокочується матеріал, що, не проштовхують у валки).

Якщо припустити, що вертикальний плоский перетин смуги перед прокаткою залишається плоским протягом прокатки, те, мабуть, є тільки одна крапка на дуговій поверхні контакту між валками й матеріалом, у якій окружна швидкість валків дорівнює швидкості руху смуги: це нейтральна або крапка нульового ковзання Y на рис. 3.3. Між цією крапкою й площиною входу матеріалу у валки X поверхня валків рухається швидше поверхні смуги й тертя між ними штовхає смугу у валки. Між нейтральною крапкою й крапкою Z поверхня смуги рухається швидше поверхні валка й тертя між ними перешкоджає проходженню смуги через валки. Сили тертя залежать від природи металу, що прокочується, природи металу поверхні валків, поверхневої обробки валків і наявності змащення. Всі ці фактори разом зі швидкістю валків і ступенем обтиснення визначають точне положення нейтральної крапки.

Тиск між валками й матеріалом досягає максимуму між крапками входу й виходу. На рис. 3.4 показаний розподіл тиску по довжині валка при холодному обтисненні алюмінієвого листа від 0,2 до 0,12 мм. Потрібно

відзначити асиметрію в розподілі тиску. Максимум фактично відповідає нейтральній крапці. Виникаючі тиски високі, досягають 70 кг/мм^2 навіть для таких порівняно м'яких металів, як алюміній. Сумарний тиск на валки тим менше, чим менше область контакту між валками й матеріалом. Це тиск, таким чином, можна знизити, використовуючи валки меншого діаметра. У промисловій практиці, отже, повинна бути тенденція до застосування валків можливо меншого діаметра. Однак такі тонкі валки потрібно підтримувати опорними валками, щоб зменшити величину пружного прогину. У промисловій практиці холодної прокатки тонких перетинів використовують групи від 4 до 20 валків. Такі багатовалкові стани були описані в роботі Ларке. Останній відзначив, що прагнення використовувати валки всі менших і менших діаметрів досягло критичного значення на одному з американських

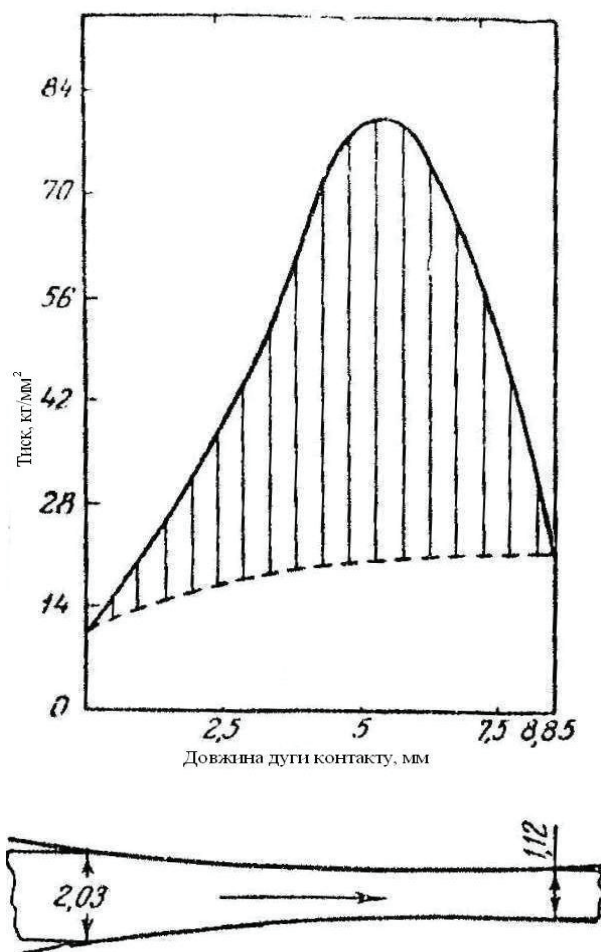


Рис. 3.4. Розподіл тиску по поверхні валка діаметром 178мм при прокатці алюмінію

станів, де валки були завтовшки «не більше в'язальних спиць». Величини навантажень при прокатці можна зменшити, використовуючи «розтягнуті» листи, але переваги стають помітними лише при значних напругах, що розтягують.

Для читача, незнайомого із промисловою прокаткою, необхідно відзначити, що сучасні заводи є часто дуже більшими й прокатка в них ведеться на досить високих швидкостях. Крім того, виробництво тонких аркушів може зажадати значного числа проходів із застосуванням проміжних відпалів, що сильно здорожує виробництво. Гарною ілюстрацією до цих зауважень є наступна витримка зі згаданої книги Ларке. Заготівлі алюмінію розміром $2400 \times 1200 \times 230$ мм спочатку нагрівають і прокочують на двовалковому реверсивному стані. За п'ять проходів на цьому стані товщина зразка зменшується до 64 мм; максимальна швидкість прокатки може досягати 135 м/хв. Матеріал потім обжимають у двовалковому гарячому стані до товщини 9—19 мм. Смуга, що має тепер 57 м у довжину й 2,1 м завширшки, попадає потім у валки двоклетевого чотиривалкового стану тандем для остаточної гарячої обробки; за один прохід через цей стан перетин зменшується до 2,5 мм. Така смуга довжиною 180 м залишає останні валки зі швидкістю 240 м/хв. Отримані заготівлі можна потім прокочувати на холодну на триклетевому чотиривалковому стані тандем. На цьому стані з довжиною валків 1,68 м смугу можна зменшити в перетині за один прохід на 90%. Після цієї обробки смуга довжиною до 1200 м виходить із валків зі швидкістю 600 м/хв.

Таким чином, листова прокатка компактного металу характеризується наступними особливостями:

- 1) вихідні компактні матеріали мають більш-менш постійний обсяг і щільність, міцність на стиск і розтягання (при відсутності наклепу);
- 2) матеріал між валками повинен витримувати більші напруги;
- 3) сили тертя великі, і передбачається їхня достатня сталість по всій поверхні прокатки;
- 4) для даних умов існує певний максимальний кут контакту, і при більшому куті валки вже не зможуть втягти матеріал;
- 5) при прокатці виникають дуже високі напруги;
- 6) існує прагнення застосовувати валки можливо меншого діаметра, підтримувані, якщо необхідно, опорними валками;
- 7) для одержання тонкого листа необхідно велика кількість проходів через різні валки;
- 8) швидкість прокатки може доходити до 600 м/хв. Цікаво досліджувати, чим відрізняється прокатка порошків від прокатки суцільних металів. Наступні відмінності зовсім очевидні:

1) Вихідний матеріал - порошок - не витримує найменших напруг розтягання. Його, отже, не можна зтягувати у валки; він повинен текти під дією сили ваги або під тиском. Порошки витримують така ж напруга стиску, як і суцільні метали.

2) При проході через валки міняється обсяг порошків, їхня щільність і характеристики розтягання й стиску;

3)Прокатані заготівлі відрізняються малою міцністю й, отже, до них не можна додавати більших напруг. Зокрема, вони не можуть протистояти скільки-небудь помітним напругам, що розтягують.

4)Навряд чи можна прийняти сили тертя постійними, тому що: а) перед тим як порошок ущільниться до ступеня, коли він може витримувати напруги, часточки вільно рухаються разом з поверхнею валків і б) у спресованому стані обсяг і щільність порошку змінюються при проході між валками. Як було зазначено, ми не знаємо точно, як змінюються сили тертя між пористими й компактними матеріалами залежно від щільності й застосовуваного тиску.

Інші відмінності не так очевидні й стають ясні лише при експериментальному дослідженні процесу прокатки металевих порошоків.

Еванс і Сміт порівнювали кути захоплення для різних порошоків міді з кутом захоплення для компактної міді. При прокаті відпаленої міді між гладкими сталевими валками (R — 101,5 мм, h_0 — 5,28 мм і h_1 — 2,4 мм) максимальний кут захоплення — $9^{\circ}45'$. Максимальний кут захоплення α (кут спресування) порошку можна визначити, зупинивши валки й видувши неспресований порошок. Для мідних порошоків розміром $<0,15$ мм для кута α були отримані наступні значення: 6° для електролітичних порошоків, $3,5^{\circ}$ для розпилених водою (у цих порошоків частки неправильної форми), $1,5^{\circ}$ для порошоків, отриманих розпиленням міді повітрям (із частками правильної сферичної форми). Як видно із цих даних, кути захоплення порошоків менше кута захоплення компактної міді. Швидше за все менший кут захоплення для порошоків виходить за рахунок ковзання часток по поверхні валків або за рахунок кочення часток усередині маси порошку. Природно, що для сферичних часток кочення ймовірніше, ніж для часток неправильної форми.

Мала величина кута захоплення визначає діаметр валків. Для утворення брикету з будь-якого порошку необхідно критичне обтиснення. Кут захоплення для порошку визначається тільки силами тертя між ним і поверхнею валків і, отже, постійний для даного сорту порошку й поверхні валків. Таким чином, максимальна товщина сформованої стрічки прямо пропорційна діаметру валків. Даний, підтверджувальний цей висновок, ні, але в роботі Незер і Цирм описали одержання аркуша товщиною приблизно 0,8 мм із порошку заліза у валках діаметром 200 мм і аркуша товщиною 9 мм у валках діаметром 900 мм. В обох випадках ступінь обтиснення була однаковою. Автори попереджають, що їхні дані дуже неточні. При куті захоплення 6° і ступеня обтиснення 3:1 діаметр валків повинен бути 1900 мм для смуги товщиною 5 мм. Для порошоків з меншим необхідним ступенем обтиснення й більшим кутом захоплення можна істотно зменшити діаметр валків. Припускають, що діаметр валків повинен бути в 50-100 разів більше товщини стрічки.

Становить інтерес вплив зазору між валками на товщину й щільність прокатої стрічки. При будь-якому даному порошку й положенні валків робочий зазор залежить від сил, прикладених до валків. Для кожного стана характерно своє співвідношення між силами, що стискають валки, і зазором

між ними. Подібного роду опублікованих даних для металевих порошків ні, але є дані для прокатки порошків NaCl і NaNO_3 .

Допустимо, що тиск залежить безпосередньо від величини зазору між валками. Це припущення підтверджується даними роботи при прокатці порошку нержавіючої сталі. Тут тиск валків стана оцінювалося по величині тиску в прес-формі, необхідного

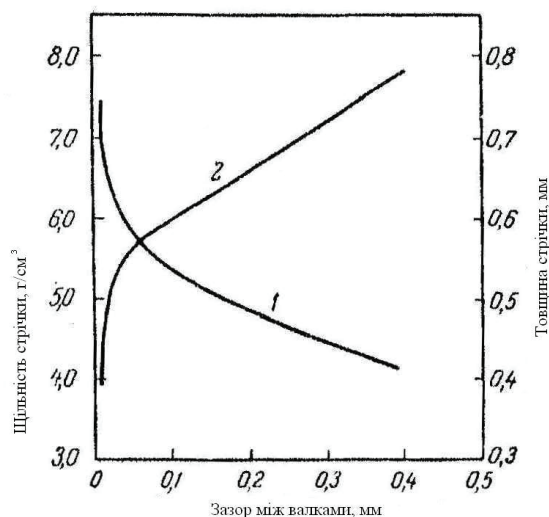


Рис. 3.5. Щільність (крива 1) і товщина (крива 2) стрічки, прокатої із залізного порошку, залежно від зазору між валками.

для одержання дисків із цього ж порошку такої ж щільності, як і прокатана стрічка. По даним Незера й Цирма, при прокатці залізного порошку щільність збільшується спочатку поступово (при зменшенні зазору), а потім, при подальшому зменшенні зазору, - різко й прагне до теоретичного, коли зазор наближається до нуля; товщина стрічки має, природно, зворотну залежність. Криві, побудовані по цих результатах, представлені на рис. 3.5.

Раніше вказувалося, що щільність брикетів у логарифмічних координатах змінюється лінійно в досить широкому інтервалі тисків. Якщо представити в логарифмічних координатах дані рис. 3.5, то виходить пряма (рис. 3.6). Для того щоб установити, чи є це загальною закономірністю, треба одержати набагато більше даних по цьому питанню з різних джерел. Необхідно врахувати два зроблених допущення: сила, діюча на валок, міняється лінійно зі зміною зазору, і величина тиску виходить порівнянням зі статичними умовами стиску в прес-формі. Останнє припущення необґрунтовано, тому що ми знаємо, що щільності, одержувані при обтисненні в прес-формах, дуже сильно залежать від відносного руху часток порошку, що виникає завдяки їхньому тертю об стінки прес-форми. При виготовленні в прес-формі досить тонких зразків рух часток відносно один одного мало, у той час як при прокатці воно грає, імовірно, значно більшу роль.

Більше того, як затверджує Бальшин, щільність брикету сильно зменшується при товщинах, менших 1 мм. У роботі не зазначена товщина брикетів, для яких визначалася щільність, але Еванс і Сміт подібні дослідження проводили на брикетах товщиною 0,7 мм і одержали не виправдано низькі щільності, набагато більше низькі, чим варто очікувати при прокатці.

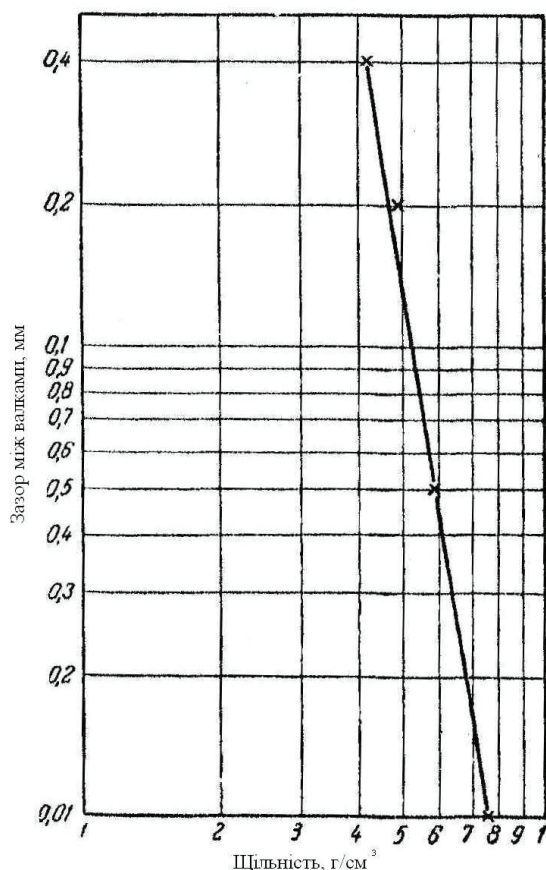


Рис. 3.6. Залежність щільності стрічки від зазору між валками при прокатці залізного порошку .

Як видно з рис. 3.4, максимальний тиск валка на дузі контакту досягається в нейтральній крапці. При прокатці порошків тиск повинне наростати значно більш рівномірно, ніж при прокатці суцільних металів, а значить максимум тиску й разом з ним нейтральна крапка повинні бути значно ближче до виходу з валків. Це, дійсно, було показано Франсеном. А. Н. Миколаїв установив, що максимальний тиск в 4-6 разів більше середнього тиску. На жаль, дотепер немає робіт, присвячених розподілу тиску по контактній дузі при прокатці порошків.

При збільшенні тиску валків до дуже високих значень із метою одержання досить тонких і досить щільних стрічок виникають двоє основних труднощів. По-перше, існує межа тисків, вище якого прогин валків і їх сплюсненні стають неприпустимими. Ця межа поки не досягнуть при прокатці

порошків, і, імовірно, пройде якийсь час, поки групові стани знайдуть застосування для операцій, де ця межа перевершується. По-друге, необхідно пам'ятати, що холоднопресовані заготівлі досить слабкі й зовсім не витримують внутрішніх напружень.

Розподіл цих напруг в листах, прокатаних з металевих порошків, поки зовсім не досліджено. Можна все-таки припустити, що вони значні й будуть викликати розтріскування або дефекти того або іншого роду. При прокатці стрічки товщиною 0,5 мм із карбонільного нікелю у валках діаметром 19,5 див спостерігали шарувате розтріскування при щільності значно вище 8 г/см^3 . Для смуги товщиною 1,5 мм максимальною досяжна щільність 5 г/см^3 .

У цьому зв'язку цікаво відзначити, що при прокатці компактних металів набагато легше робити товсті сляби й листи, а для одержання тонких листів потрібне велике число проходів. При прокатці ж порошків легше робити тонкі листи; без особливих утруднень можна за один прохід одержати стрічки тонше 0,25 мм, хоча буде потрібно одне або два спікання й наступна прокатка, щоб одержати задовільну міцність. Сутужніше всього робити товсті стрічки.

Можливість прокатки дуже тонких стрічок за один прохід є важливим економічним стимулом для більше інтенсивного використання технології прокатки металевих порошків.

З викладеного випливають важливі практичні висновки: для даних валків і способу подачі порошку товщини вироблених стрічок лежать у досить вузькому інтервалі; для даної товщини фактично досяжна тільки одна певна щільність. Деяка зміна щільності можливо при подачі порошку у валки під тиском. Однак досягти зміни щільності, застосовуючи витягування, неможливо.

Змінюючи характеристики порошку, можна трохи змінити щільність одержуваної стрічки. При збільшенні насипної ваги порошку збільшується кількість порошку, що подається у валки, і в досить вузькому інтервалі, імовірно, варто очікувати, що щільність вихідної стрічки буде прямо пропорційна насипній вазі порошку (при постійному зазорі між валками). Це підтверджено й А. Н. Ніколаєвим. При прокатці стрічки товщиною 0,6 мм із порошку нікелю при зазорі між валками 0,25 мм і швидкості прокатки 0,75 м/хв щільність стрічки мало міняється при зміні насипної ваги порошку в межах $0,54\text{—}1,17 \text{ г/см}^3$, але потім вона зростає від 6,3 до $7,5 \text{ г/см}^3$ при збільшенні насипної ваги від 1.17 до $2,65 \text{ г/см}^3$. Можливо, що вплив поверхні, що збільшується, і адсорбованих нею газів затемнює цей ефект при низьких насипних вагах порошку. Щільність стрічки при малих швидкостях прокатки сильно залежить навіть від невеликих змін висоти шаруючи порошку, що подається у валки. Це пояснюється, мабуть, тим, що висота зламування порошку, що живить валки, впливає на щільність стрічки, лише коли цей шар не забезпечує потрібної подачі. Якщо висота шаруючи порошку забезпечує повне живлення валків, то навряд чи її подальше збільшення може мати вплив. Однак до досягнення цієї критичної крапки можливе розтріскування стрічки через надмірну щільність (перепресування). Цілком очевидно, що прокатка з

недостатнім живленням валків найбільш вигідна, але, на жаль, дані по цьому питанню відсутні.

А. Н. Миколаєв запропонував наступну формулу:

$$\gamma_{л} = \gamma_{нв} \frac{1 + R\alpha^2}{h},$$

де $\gamma_{л}$ — щільність стрічки; $\gamma_{нв}$ — насипна вага; R — радіус валка; α — кут захоплення; h — зазор між валками. На жаль, він не приводить експериментальна дана, підтверджувальна її справедливості. Як треба із цієї формули, чим більше знижується насипна вага порошку, тим більше треба зменшити зазор між валками для одержання щільної стрічки.

Виходячи з викладених вище міркувань, кращим для прокатки буде порошок, брикет якого має гарну міцність. Це повинне проявлятися в більших силах тертя й малому ковзанні по валяннях і забезпечується неправильною формою часток (але не настільки, щоб порошок не міг вільно текти у валки під дією власної ваги). Все-таки порошки з поганою плинністю можна використовувати, застосовуючи примусову їхню подачу

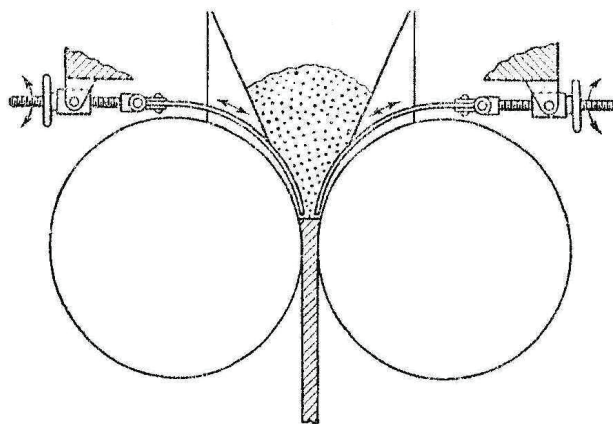
Максимальні сили тертя виникають на хімічно чистих поверхнях валків. Однак практично прийнято змазувати поверхня валків водою, парафіном, етиленгліколем і їм подібними матеріалами, щоб запобігти приварюванню порошку до хиткого. Штучне огрубіння поверхні валків спеціальною обробкою збільшує сили тертя, але подібна обробка нестійка, і в процесі роботи поверхня валків майже згладжується. Більше висока щільність стрічки виходить при змочуванні валків водою. Очевидно, варто розрізняти вимоги до поверхні валків з погляду захоплення порошку й з погляду самого процесу прокатки. При захопленні порошку валками стрічка утвориться тільки при її ковзанні по поверхні валків, а це забезпечується змащенням. Це зовсім таке ж явище, як і при пресуванні виробів у прес-формі, де застосування змащення завжди корисно.

У порівнянні із плинністю, формою часток і міцністю в сирому стані ситовий склад порошку впливає на властивості сирі стрічки (хоча не виключена можливість його впливу на властивості спеченого матеріалу). Виключенням є виробництво досить тонких стрічок; тут розмір часток порошку повинен бути малим у порівнянні з товщиною стрічки. Однак і по цьому питанню відсутні експериментальні дані.

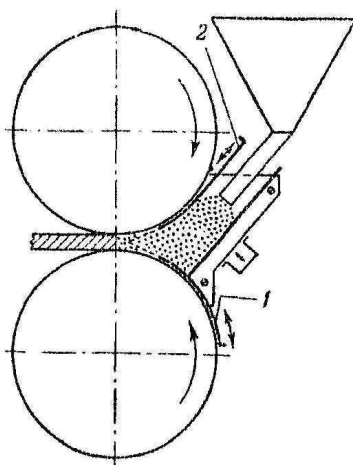
При прокатці порошоків виникають дві практично важливі проблеми, пов'язані із плином і розподілом порошку у валках і з поведінням країв стрічки. Кількість порошку, захопленого валками за один раз, сильно залежить від тертя між порошком і валками й взаємним тертям часток порошку. Сили тертя, імовірно, змінюються не тільки в часі, але й від одного валка до іншому й уздовж поверхні валків. Необхідно зменшувати, наскільки можливо, вплив цих сил тертя. Франсен запропонував гарний метод, що дозволяє здійснити це. На рис. 3.7 показана схема живлення стана; частина

поверхні валків закривається напрямними стрічками, що становлять продовження живильного бункера. Порошок попадає на поверхню валків безпосередньо в головну зону захоплення. Швидкість подачі порошку в цю зону залежить насамперед від висоти шаруючи порошку, його плинності й від тертя між порошком і поверхнею бункера; останнє легше підтримувати постійним, чим тертя між поверхнями валків і порошком. Від конструкції потрібно точно фіксоване положення напрямних стрічок. В іншому патенті Франсен описав схему, показану на рис. 3.8. Тут нижній валок закритий кришкою 1, що може рухатися уздовж поверхні валка, а подача порошку змінюється регулюванням похилої плити 2.

Досить бажано контролювати розподіл порошку по поверхні валка. Із цією метою запропоновані бункери різноманітних конструкцій. Регулюючий затвор описаний у патенті ; на рис. 3.9 показано використання декількох пригнаних друг до друга паралельних пластинок (а), кожна з яких (б) регулюється самостійно, забезпечуючи необхідний контур живильника.

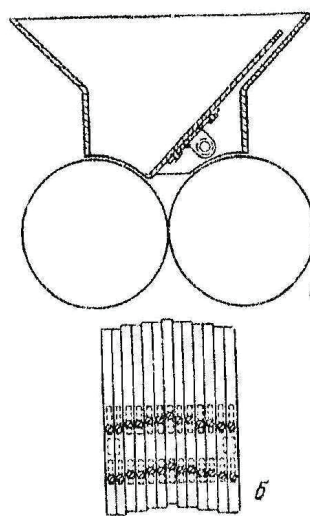


Мал.7. Схема подачі у валки за Франсеном



Мал.8. Схема подачі порошку у валки за Франсеном.

1 - кришка, 2 - плита.



Мал.9. Регульована засувка для подачі порошку у валки.

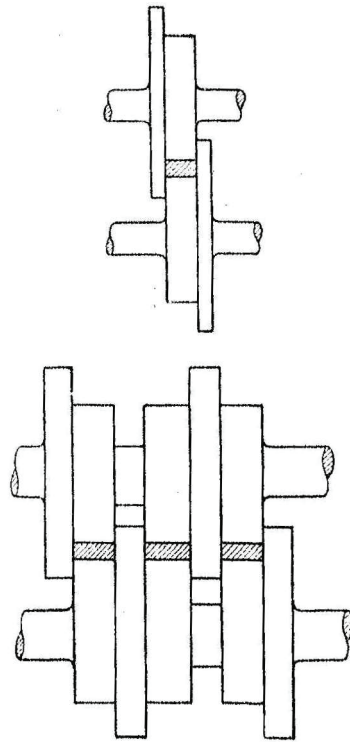


Рис. 3.10. Схема застосування валків із фланцями.

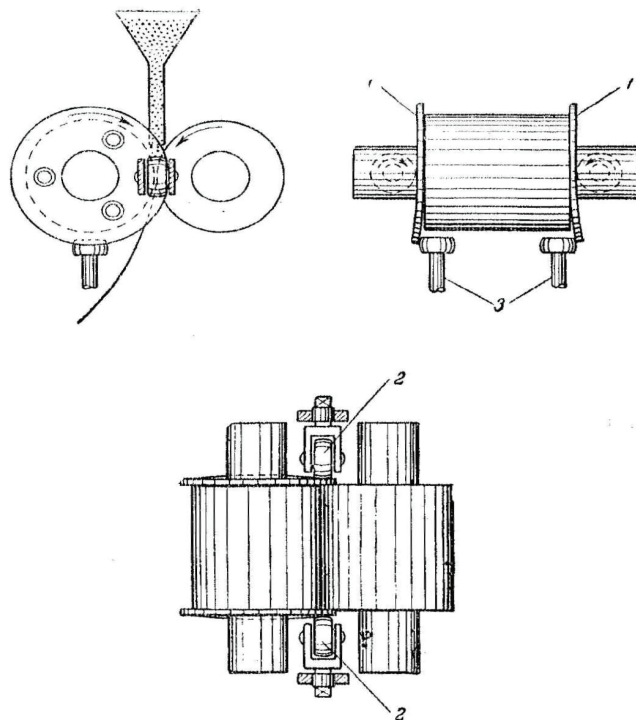


Рис. 3.11. Валки з дисками на кінцях. 1 — диски; 2 — притискні ролики; 3 — віджимні ролики.

Запропоновано подавати порошок в «киплячому шарі». Зміна кількості подаваного порошку уздовж поверхні валка викликає зміна товщини й

щільності стрічки; крім того, у таких випадках підсилюється нерівномірність внутрішніх напружень. Крім цього, тут можливе жолоблення стрічки або хвилеподібний її вигин по виходу зі стана. Це утрудняє намотування стрічки на барабан або її повторну прокатку, тому що вона занадто тендітна, щоб сприймати зусилля при проводці стрічки. Крім того, невеликі коливання щільності можуть викликати жолоблення після першого або другого спікання й повторної прокатки.

Предбачається, що при прокатці можна уникнути цих труднощів, якщо на стані встановлене встаткування, що збільшує тиск із однієї сторони валків при одночасному його зменшенні з іншої. Імовірно, цей процес можна автоматизувати. Дотепний варіант, заснований на цьому принципі, описаний у радянському авторському посвідченні, де періодична зміна тиску з обох сторін валків використовувалася для виробництва стрічки синусоїдальної форми.

Зміна тиску на кінцях валків або видалення порошку із цих областей — питання, якому також приділяється багато уваги. В одному з патентів пропонується використовувати валки із фланцями, коли фланці одного валка входять в інший валок і обертаються разом з ними (рис. 3.10). У кожній парі валків цієї конструкції можна одержувати одночасно кілька стрічок або смуг. На рис. 3.11 представлена інша конструкція; диски 1 притискаються до кінців валків притискними роликками 2 у крапках дійсної прокатки, але віджимаються роликками 3 з іншого боку, щоб забезпечити вільний вихід стрічки з дисків. Диски втримуються трьома штифтами, які дозволяють їм рухатися уздовж осі й змушують обертатися разом з валками.

Спікання прокатаного порошку

Найпростіше подавати прокатану стрічку відразу з валків у піч для спікання. Для металевих порошоків у печі повинні бути відбудовна або захисна атмосфера, для неметалічних - повітря. Вакуумні печі для безперервного спікання мають багато переваг, але, на жаль, поки ще позначок підходящих конструкцій.

Якщо довжина таких печей не перевищує розумні межі, то або швидкість прокатки буде повільної, або спікання — неповним; повне закриття пор або навіть їх сфероїдизація при такому спіканні недосяжні. Важко очікувати повного закриття пор при будь-якому іншому процесі, крім тривалого спікання (за винятком дуже тонкого або дуже активного порошку). Таким чином, принаймні одна повторна прокатка й наступне спікання неминучі. У зв'язку із цим нема рації проводити перше спікання довше, ніж це необхідно для досягнення міцності стрічки, що допускає повторну прокатку. Для порошку заліза при 1200° достатня 10-секундна витримка. За такий короткий час фізична міцність зростає дуже швидко; деяка її стабільність починається лише при витримках більше 30 сек. На практиці витримки роблять більше 10 сек, щоб зменшити труднощі при повторній прокатці, обумовлені змінами температури або швидкості стрічки. Щоб уникнути цих труднощів при

повторній прокатці, необхідно дуже точно контролювати не тільки час спікання, але й швидкість прокатки. Тому що для заліза досягається більше висока міцність при температурах спікання трохи нижче α — γ -перетворення, чим при 1200—1300°, дуже цікаво одержати відомості про безперервне спікання саме при цих низьких температурах. Необхідно досліджувати, чи перекриє зменшення енергетичних і експлуатаційних витрат на спікання в низькотемпературних печах втрати від меншої швидкості нагрівання в них стрічки.

Процес спікання означає більше, ніж просто підвищення щільності. При спіканні стрічок можна чекати щонайменше утворення й виділення газів, а іноді й утворення сплавів. При спіканні міді, наприклад, виділяються не тільки гази, захоплені при прокатці, але й волога вихідного порошку й пари води, що виникають за рахунок відновлення окису міді воднем. Швидкість нагрівання не повинна бути настільки високої, щоб гази, що виділяються, руйнували зразок (у цьому також додатковий зміст збереження деякої пористості стрічки).

Для заліза мають значення, крім цього, реакції науглеродження й знеуглеродження. Деякі із цих реакцій дуже швидкі. Чи відбувається в основному науглеродження за рахунок твердого вуглецю або за рахунок вуглецю, що надходить із газової фази, поки не встановлено.

Утворення сплавів у процесі спікання пов'язане з особливими труднощами. Наприклад, при спіканні мідно-цинкових сумішей швидкість нагрівання повинна виключати втрату цинку шляхом випару. Неповне спікання буває корисним у спеціальних випадках. Дуже тверді або тендітні сплави, наприклад, досить важко прокочувати у вигляді сплавів, але легко - у вигляді суміші порошків. Таким шляхом можна готувати аркуші з дуже тендітних (алніко, пермендур) або дуже твердих сплавів (наприклад, WC-3). Було запропоновано використовувати цей спосіб для готування стрічки для бритов.

При горизонтальному розташуванні стрічки необхідно підтримувати її по довжині. Це досягається застосуванням стрічкових або ланцюгових конвеєрів або печей з роликівим подом. Петлеподібне розташування стрічки в печі може виявитися не вигідним, з огляду на практичні труднощі споруджень і експлуатації таких конструкцій.

У багатьох випадках можна змотати стрічку в рулон і спекати її в такому виді. При невисокій швидкості прокатки, рівномірній підтримці стрічки по всій довжині й виключенні в ній напруг згортання стрічки в рулон не представляє складної проблеми. Однак спікання згорнутої сирої стрічки є нелегким завданням. Таке спікання вигідно, якщо кожний рулон важить кілька десятків кілограмів. Але якщо швидкість нагрівання не занадто висока, те власна вага рулону, безсумнівно, викличе деформацію стрічки навіть при наявності опор. Крім того, не зовсім просто нагріти такий рулон досить швидко. До того ж у більшості випадків при спіканні виникає усадка стрічки по довжині й окремі витки рулону можуть «склеюватися», якщо їх не прокласти прокладкою, що не приварюється.

Якщо стрічку спекати безупинно слідом за прокаткою й потім знову прокатати на холод, то досягається таким шляхом міцність дозволить згорнути стрічку в рулон і остаточно спекти її в такому виді.

Франсен запропонував цей процес у якості промислового, вважаючи найбільш підходящими для нього печі зі штовхальником. Змашення, імовірно, викликає утруднення при повторній прокатці, якщо пористість стрічки перевищує 10%.

Гаряча прокатка порошків, як і гаряча прокатка компактних металів, або гаряче пресування в прес-формі допускає високу швидкість деформації. У цьому випадку можна застосовувати або короткі печі, або короткий час для спікання. Гарячу прокатку можна застосовувати як безпосередньо для порошку, так і на наступних стадіях прокатки або ж у тім і іншому випадку. У кожному разі виникає проблема швидкої подачі тепла. Було запропоновано нагрівати сам порошок. Однак більші його обсяги важко рівномірно й швидко нагріти й, крім того, температура нагрівання строго обмежена через можливість спікання порошку. Нарешті, порошок повинен перебувати в захисній атмосфері аж до входу у валки. Проте, цей метод цікавий хоча б для просушки порошку, якщо не для деякого його розкислення. При прокатці порошку електролітичної міді, попередньо нагрітого до 300°, виходить стрічка на 25% товщі й на 3% щільніше, ніж без нагрівання. Було запропоновано також подавати тепло прямо у валки, але таким шляхом вдавалося вводити як у холодний, так і в підігрітий порошок дуже обмежена кількість тепла. Найбільш практичним методом є, очевидно, прокатка порошку на холод, нагрівши до температури спікання й потім знову прокатка гарячої заготовлі. Гаряча стрічка повинна проходити через холодні валки з високою швидкістю, щоб уникнути охолодження її валками; ця швидкість повинна значно перевищувати швидкість при звичайній прокатці порошку. Неповністю спечену стрічку треба згортати в рулон і потім повторно нагрівати або ж безупинно нагрівати перед остаточною прокаткою.

Інша можливість - гаряча прокатка стрічки безпосередньо в печі спікання зі швидкістю, не більшої, ніж швидкість її виходу з валків. Для виробництва мідної лепти у великих масштабах був запропонований «проміжний метод». Стрічку спочатку нагрівають у газовій печі з роликівим подом. Швидкість валків синхронізована зі швидкістю руху стрічки в печі. Використовується звичайний двовалковий стан, розташований за піччю, нагріта стрічка перебуває у відновній атмосфері аж до входу у валки. Відразу ж після виходу з валків стрічка попадає в камеру, де прохолоджується газом або водою, а потім намотується на барабан. Зовнішню поверхню валків нагрівають, зсередини валки прохолоджуються.

Запропоновано прокатку сталевий стрічки й у самій печі; практично дуже важка, як здається, гаряча прокатка цинку й цинкосвинцевих сплавів описана в роботі .

Властивості стрічки, прокатої з порошку

Для виготовлення стрічки з порошку нікелю краща суміш карбонільних порошоків 50:50 з насипною вагою 2 і $0,76 \text{ г/см}^3$ відповідно. При цьому використовується зграї з діаметром валків 19,5 див і довжиною 30 див. При швидкості прокатки 0,75 м/хв, висоті шаруючи порошку 5 див і зазорі між валками 2,5 мм отримана стрічка товщиною 0,8 мм. Потім стрічка проходить безпосередньо через піч спікання з довжиною гарячої зони 45 див і температурою 1150° . Застосовувалася атмосфера диссоційованого аміаку, насиченого парами води (крапка роси 15°), щоб забезпечити потрібне вигорання вуглецю. Вихідну з печі стрічку намотують на барабан діаметром 75 див і знову спекають у печі зі швидкістю просування 0,3 м/хв. Вага рулонів у цьому випадку становила приблизно 90 кг. Спечена стрічка при холодній прокатці швидко наклепувалася й обтиснення вище 17% одержати не вдавалося. Після відпалу лепту можна прокатати насухо від товщини 0,75 до 0,4 мм із одним проміжним відпалом і потім можна обробляти її як звичайно, прокочуючи на змазуються валках, що. Після обтиснення до 70-75% щільність смуги стає рівної щільності компактного нікелю. Спечену стрічку обробляли в такий спосіб:

1) холодна прокатка без змащення від товщини 0,8 до 0,75 мм;

2) відпал в атмосфері диссоційованого аміаку при 1050°C , швидкість руху стрічки 0,3 м/хв через зону довжиною 1,2 м;

3) холодна прокатка без змащення до товщини 0,4 мм;

4) відпал при 800° , швидкість руху стрічки 1,2 м/хв;

5) холодна прокатка із застосуванням змащення до товщини 0,2 мм;

6) відпал при 700° , швидкість руху стрічки 1,2 м/хв;

7) холодна прокатка зі змащенням до товщини 0,12 мм;

8) відпал при 700° , швидкість руху стрічки 1,8 м/хв.

Міцнісні властивості й проба по Еріксену відпаленого матеріалу такі ж, як у компактної стрічки. Спечена стрічка мало піддана наклепу завдяки високій хімічній чистоті. Середня чистота порошкової стрічки 99,95% (компактної - 99,6%). Поверхня порошкової стрічки значно краще компактної завдяки не тільки відсутності залишкових окислів, але й дефектів, звичайно властивому литому матеріалу.

Порошок нержавіючої сталі типу 302-У прокочували в аркуш на валках 15×15 див і потім спекали в пічах при температурі 1200° протягом 1 година в атмосфері водню. Після п'ятикратної прокатки й відпалу межа міцності стрічки становив 57—63 кг/мм^2 у напрямку прокатки й трохи менше в поперечному напрямку. Подовження збільшувалося від 1 до 30% при

збільшенні числа проходів через валки від 1 до 5 з наступним відпалом. Корозійна стійкість такої стрічки приблизно така ж, як у компактної.

Описано виробництво стрічки з мідного порошку, отриманого осадженням воднем з водяного розчину в процесі «Хеміталс» (Chemitals). Насипна вага порошку $2,6 \text{ г/см}^3$; всі частки порошку мають розмір менше $0,15 \text{ мм}$, 70% — менш $0,045 \text{ мм}$. Порошок прокочували у валках діаметром 28 см , одержуючи стрічку шириною 15 см і товщиною $1,3 \text{ мм}$ із відносною щільністю $70\text{—}80\%$. Стрічку піддавали безперервному спіканню при $980\text{—}1040^\circ$ при швидкості просування $1,8 \text{ м/хв}$ (атмосфера не зазначена). Краща газова роликочна піч із додатковим напрямним пристроєм для подачі стрічки у звичайний двовалковий стан з валками, що обігріваються зовні й охолоджуваними зсередини.

По виходу з печі стрічку прокочували на двовалковому стані с. валками, що нагріваються зовні й охолоджуваними зсередини. Потім стрічку прохолоджували газом або водою. Після такої обробки відносна щільність стрічки зростає до $96\text{—}100\%$. Потім цю стрічку відпалювали при 540° протягом 10 хв і прокочували до товщини $0,25 \text{ мм}$ за чотири проходи на звичайному чотиривалковому стані. Після відпалу стрічка мала межу міцності при розтяганні 28 кг/мм^2 і подовження 30% .

На підставі цих експериментів були дані рекомендації для побудови заводу продуктивністю 50 т стрічки в день. На цьому заводі повинен бути встановлений комплект 150-сантиметрових валків з робочою довжиною 45 см , пекти для спікання з гарячою зоною довжиною 12 м і двовалковий гарячий стан $40 \times 60 \text{ см}$. Крім того, було запропоновано встановити дві газові печі з роликочним подом для відпалу рулонів (стрічки) і двовалковий стан холодної прокатки $52 \times 56 \text{ см}$, об'єднаний з натяжним барабаном і ножицями.

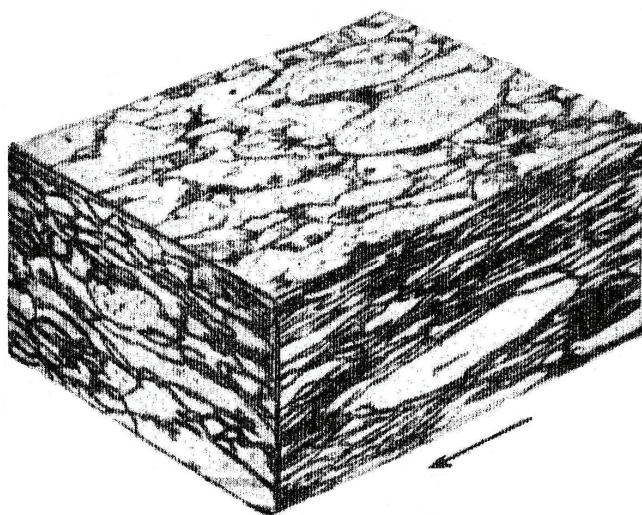


Рис. 3.12. Деформація часток в «сирій» стрічці з порошку міді. Модель зроблена по мікрофотографіях, знятим по трьох основних напрямках. $\times 250$. Стрілка показує напрямок прокатки.

Становить великий інтерес питання про те, чи є анізотропія фізичних властивостей прокатаних стрічок з порошків. Подібні дослідження проведені для стрічки, прокатої з мідного порошку. При дослідженні мікрофотографій сирової стрічки, як і слід було сподіватися, виявлена значна деформація часток порошку в напрямку прокатки. (Це добре ілюструє рис. 3.12, на якій представлені мікрофотографії по трьох головних напрямках.) Проте, характеристики міцності й пластичності стрічки не міняються помітним образом від напрямку, і при рентгеноструктурному дослідженні також не поміченої зміни орієнтування для прокатаного й потім спеченого матеріалу. Але якщо цю стрічку піддати сильній прокатці на холоді й потім відпалювати, то спостерігається помітна зміна орієнтування, не перевищує, однак, подібної зміни для компактного металу, обробленого в такий же спосіб.

Електроопір стрічки в подовжньому напрямку на 60% вище, ніж у поперечному, і, як встановлено, цей ефект не пов'язаний зі зміною щільності. Можна сказати, що залежність електроопору від напрямку визначається характером деформації часток при прокатці. Передбачається, що відносний рух часток у напрямку прокатки прагне зруйнувати поверхневі плівки окислів у подовжньому напрямку в більшій мірі, чим у поперечному, і що це й обумовлює меншу величину електроопору в поперечному напрямку.

Максимальна швидкість прокатки порошків

Прокатка порошків і прокатка компактних металів мають і загальні й відмітні риси. Головне розходження полягає у швидкості прокатки. Швидкість прокатки суцільних металів може досягати 600 м/хв; для порошків вона не перевищує 3 м/хв. Такі низькі швидкості сильно впливають на економічність процесу. Економічність прокатки порошків заснована на можливості меншого числа проходів і проміжних відпалів, чим при прокатці литого металу. Це особливо справедливо для легко наклепуваних металів. Однак можливість зниження за цей рахунок кількості одиниць устаткування (і витрат) представляється малоімовірним, якщо врахувати, що швидкості прокатки в 100 разів менше.

Тому важливо досліджувати фактори, що обмежують швидкість прокатки. У властиво процесі прокатки таким фактором є швидкість подачі порошку у валки. Для валків діаметром 20 см Еванс і Сміт не змогли домогтися швидкості стрічки більше 15 м/хв (подача порошку під дією власної ваги). При більше високих швидкостях порошок проходить через валки, не спресовуючись. Швидкість прокатки можна підвищити, використовуючи порошки з дуже гарною плинністю. Швидкість прокатки обмежена також швидкістю видалення повітря з порошку. Як показали результати кінозйомки, порошок над валками постійно вирує. Підраховано, що при прокатці 900 г/хв нікелевого порошку з насипною вагою 1 г/см³ при швидкості 2,4 м/хв повинне виділятися не менш 1000 мол повітря в 1 хв. Цікаві результати отримані при заміні повітря аргоном, азотом, двоокисом вуглецю або воднем. При постійній

висоті шаруючи порошку й швидкості прокатки 2,4 м/хв отримані стрічки товщиною 0,31, 0,43, 0,48 і 0,61 мм відповідно. Приблизно можна прийняти ці значення обернено пропорційної в'язкості цих газів. Заміняючи повітря на водень, домагаються збільшення товщини стрічки у два рази через легкість виділення водню.

Однак навіть для порошоків з дуже гарною плинністю й при використанні водню максимально досяжні швидкості все-таки дуже низькі. Прокатка у вакуумі, при якій вплив виділення газів повністю знищується, являє собою важку, але все-таки технічно розв'язну проблему. Попереднє брикетування порошку також усуває труднощі, викликувані виділенням повітря й подачею порошку у валки. Однак не ясно, який метод дозволить попередньо брикетувати порошок швидше й дешевше, ніж прокатка. Примусова подача порошку, наприклад, за допомогою нескінченного гвинта не розв'язує проблему виділення повітря. Можливе застосування пропелерів, що подають порошок з великою швидкістю у валки. Але повний вигреш і в цьому випадку можливий тільки при застосуванні вакууму.

Швидкість спікання прокатої стрічки також визначається багатьма факторами. Насамперед це необхідність підтримки стрічки при проході через піч. Для електричних печей з роликівим подом температура обмежується 1150°. Якщо припустити, що нагрівання стрічки, що рухається, здійснюється за рахунок радіації при швидкості 1000° в 1 сек, то й у цьому випадку мало ймовірно, що швидкість просування стрічок товщиною більше 2,5 мм буде вище 3 мм/хв при довжині гарячої зони печі в 12 м. Можливо, звичайно, застосування більше швидкого індукційного нагрівання або пряме пропущення струму через стрічку між двома парами валків, що прокочують. Однак широка тонка стрічка - не краща форма для індукційного нагрівання, а матеріал зі змінною й, можливо, нерівномірною пористістю - не найкращий для прямого нагрівання струмом. Крім того, необхідно зважати на можливість розриву стрічки або раптової зупинки валків. При такому способі нагрівання дуже важко уникнути оплавлення стрічки.

Імовірно, найвищі швидкості можна одержати при гарячій прокатці стрічки, використовуючи дуже довгі печі для спікання, що працюють нижче температури плавлення металу. У всіх наведених міркуваннях нічого не сказано про процеси дифузії й сплавоутворення. Для одержання максимального виходу готової продукції при даних капіталовкладеннях необхідно, щоб процеси, що вимагають відпалу протягом декількох годин або мінут, проводилися зі стрічкою в рулонах. Тут теж є ряд труднощів.

З огляду на обмеження, що виникають при прокатці й спіканні, можливість досягнення швидкостей прокатки вище 30 м/хв здається мало ймовірною, якщо тільки не будуть запропоновані зовсім нові способи прокатки й спікання. Через велику різницю у швидкостях прокатки значно звужується область, де прокатка порошоків економічно вигідніше прокатки компактних металів. Економічна вигода від застосування прокатки порошоків обумовлена числом операцій, які можна при цьому усунути. Типовий

приклад — виробництво мідно-нікелевої стрічки товщиною 3,75 мм (для карбування монет). Звичайна (непорошкова) технологія включає: 1) нарізку заготівель, зважування, плавлення, легування й лиття; 2) обрубання й очищення заготівель (видалення окалини); 3) холодну й гарячу прокатку з декількома проміжними відпалами; травлення, промивання й сушіння. Для виробництва такої стрічки потрібно 15 проходів через валки. Прокатка цієї стрічки з порошків дозволяє уникнути операції 1) і 2), а також травлення, промивання й сушіння. Можна чекати, що економічний ефект буде значним. Він залежить від: а) розходження у вартості мідних і нікелевих заготівель і вартості розпилення мідно-нікелевих сплавів; б) співвідношення відходів у цих двох процесах.

Звичайно, відходи при порошковій технології будуть багато менше. Можливість застосування такої технології для звичайних металів сильно залежить від вартості порошків. Для дуже чистих або рідких і дорогих металів і для багатьох сплавів, особливо для тих, які швидко наклепуються, виробництво тонких стрічок порошковим методом більш економічно, навіть при дуже низьких швидкостях прокатки й при високій вартості порошків. Отже, у майбутньому можна чекати значного розширення області застосування прокатки порошків, особливо для стрічок з дисперсійно, що твердіють сплавів. Можна думати, що прокатка порошків не обмежиться виробництвом стрічок; є можливість робити вироби різної форми, включаючи дрiт, а за допомогою безперервного зварювання смуги по виходу її з гарячого стана можна робити труби.

Технологія прокатки порошків повинна знайти широке застосування в спеціальних випадках, зокрема коли використання будь-якої іншої технології вкрай утруднено. Приведемо кілька таких прикладів:

А. Нанесення порошку на несучий лист і спікання із застосуванням прокатки або без її. Така технологія використовувалася в минулому для виготовлення підшипникових матеріалів на основі сталі.

Наприклад, згадується готування безпористих Cu - Pb- або Cu - Sn - Pb-підшипникових стрічок, спечених з легуваних порошків на сталевій підкладці з наступною повторною прокаткою й спіканням.

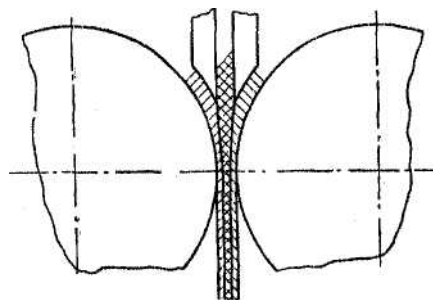


Рис. 3.13. Схема прокатки триметалічних стрічок.

Описаний також метод одержання підшипникових матеріалів напилюванням суміші порошків міді й нікелю на сталевій стрічці з наступним спіканням. Після декількох проходів через валки, коли досягалася потрібна пористість, стрічку просочували у вакуумі розплавленими підшипниковими сплавами на основі свинцю. Цьому питанню присвячено багато патентної літератури.

Застосовуються пороутворюючі речовини для виробництва дуже пористої нікелевої стрічки або стрічки з кадмієвих сплавів як електроди в акумуляторах. Очевидно, подібна технологія можлива для виробництва фрикційних матеріалів, нанесених на підкладку. Виробництво пористої стрічки прямою прокаткою без підкладки описано в патенті.

Б. Готування стрічок без підкладки. Наприклад, бронзово-графітові й на мідній основі фрикційні композиції, а також матеріали для поглинання нейтронів. Ці матеріали складаються з речовин з більшим перетином захоплення теплових нейтронів (карбід бору, окис гадолінію, окис європію або фторид кадмію) і металу, що володіє гарними механічними властивостями. З таких матеріалів виготовляють захисні екрани.

В. Виробництво багатошарових порошкових стрічок різними методами. Наприклад спільна прокатка двох раніше прокатаних стрічок або прокатка порошку по поверхні раніше прокатаної стрічки з іншого порошку. Можливо також прокочувати порошки із двох сторін підкладки. Франсен описав виробництво бі- і триметалічних стрічок шляхом подачі порошку двома або трьома роздільними потоками (рис. 3.13).

Г. Хімічно активні метали можна прокочувати в оболонках. Деякі такі випадки описані в роботі. Інтерес представляє прокатка титану в оболонці. Описано відновлення окису заліза й наступна прокатка отриманого продукту в сталевих контейнерах [491].

3.2 Видавлювання

Розрізняють два види видавлювання (екструзії): а) порошок змішують зі зв'язуванням або пластифікатором і видавлюють при кімнатній температурі; б) порошок видавлюють в основному без добавок при підвищених температурах.

Така класифікація впливає з наступних міркувань: при видавлюванні металевого порошку з контейнера через очко потрібні дуже більші тиски, щоб одержати зовсім щільну заготовку. Виробу, спресовані з порошків, дуже неміцні, якщо температура процесу істотно нижче температури спікання. Отже, виробу, приготовлені екструзією порошків при кімнатній температурі, будуть також неміцними (за винятком свинцю й інших подібних матеріалів, у яких температура спікання не набагато вище кімнатної). Фактично ці матеріали настільки тендітні, що можуть зруйнуватися, проходячи через очко, оскільки вони зовсім не здатні витримувати ні внутрішніх, ні зовнішніх напруг. Якщо навіть матеріали й не зруйнуються, вони однаково настільки

неміцні, що процес, стає практично неvigідним. А. С. Фіалков і Я.С.Уманський досліджували холодну екструзію мідного порошку; вони вважають за доцільне застосування змашення й попереднього підпресування.

Однак із цього не треба, що холодне видавлювання зовсім не представляє інтересу; іноді воно досить корисно. Виникаючі при цьому процесі труднощі можна перебороти, застосовуючи наступні міри:

1. Тиск при екструзію значно знижується, якщо додавати більші кількості змашення. У цьому випадку частки порошку не випробовують значних напруг; крім того, для одержання достатньої міцності в сирому стані додають пластифікатор.

2. Екструзію проводять без застосування зв'язувань, але при температурах вище температури спікання металу або принаймні при температурах, що забезпечують швидке зниження внутрішніх напружень відпалом.

Розглянемо спочатку видавлювання із застосуванням сполучні.

Видавлювання із застосуванням сполучного

Видавлювання осмію й вольфраму із застосуванням сполучних використовувалося на ранніх стадіях виробництва ниток ламп накалювання. У якості сполучних уживали органічні речовини: цукор, сироп, палений цукор, декстрин, камедь або крохмаль. Пасту видавлювали через алмазне очко. Отриманий продукт висушували, а органічне зв'язування перед спіканням випалювали. Спечений продукт звичайно був дуже пористим. У якості тимчасових сполучних застосовувалися й ртутні амальгами.

У патентній літературі вказується багато гарних сполучних і змашень, наприклад: алкілірована гума, колодій, нітроцелюлоза, шелак, парафін, порошкові пасти, рідке скло, нафталін і т.д. За такою технологією готують із карбїду вольфраму труби, фасонні вироби, свердли й т.п. великої довжини й діаметром від 0,25 мм до декількох десятків міліметрів. Тим же способом часто роблять невеликі деталі з мірним різанням екструдированої заготовлі. При виробництві виробів з карбїду варто враховувати утворення пор внаслідок випару зв'язування й вигорання вуглецю.

Описано метод збільшення кількості металу в суміші, що робить процес більш зручним. Це досягається попереднім пресуванням суміші порошку металу із сухим крохмалем. Спресовані бруски придатні для складського зберігання. Перед використанням бруски просочують водно-гліцериновим розчином і нагрівають для зварювання крохмалю.

У роботі наведена фотографія виробу з карбїду після екструзії. Описано одержання дроту діаметром менше 0,2 мм із твердого сплаву з використанням 3%-вого розчину камеді (1,2 вага% у перерахуванні на тверду камедь). Суміш

ретельно перемішують і видавлюють через алмазне очко, змазане нафтою. Екструзію можна проводити й у вакуумі.

Технологію видавлювання, імовірно, можна використовувати для багатьох металів, особливо при наявності гарних сполучних, пластифікаторів і змачень. Однак дотепер цей метод не одержав належної оцінки й розвитку. Таку ж технологію, мабуть, можна використовувати й для виробництва виробів у великих масштабах (зрозуміло, при поліпшених складах зв'язувань і досить низкою вартості порошків). Готування більших гарне сформованих заготівель у цей час не викликає труднощів і може бути здійснене з малими витратами. Однак тут виникають проблеми, пов'язані з видаленням зв'язування й усадкою при спіканні. Незважаючи на це, операція холодної екструзії часто треба за попередньою обробкою, і немає підстав припускати, що цим методом не можна одержати достатню точність розмірів.

Для просушки або випару зв'язування потрібен час, і це є головними економічними труднощами процесу. Спікання екструдированих заготівель не викличе утруднень. Важливою перевагою такого процесу є низький тиск пресування й відповідно менше зношування прес-форм і циліндрів. Прокатка подібних композицій зовсім не розглядалася, хоча представляється підбадьорюючою.

Видавлювання без сполучних

Можливості цього процесу описані в ряді робіт. Видавлювання широко застосовують для виробництва виробів з різних металів і сплавів. Нижче зазначені температурні інтервали обробок деяких із цих сплавів (табл. 3.1). При екструзії температура металу може зрости на кілька сотень градусів за рахунок теплоти тертя, що не встигає розсіюватися. Видавлювати можна будь-який метал або сплав, якщо тільки необхідні температура й тиск не обмежуються матеріалом прес-форми.

Для видавлювання заготівель діаметром 75—125 мм і довжиною до 350 мм застосовують 500-тонні преси, а для заготівель діаметром 500—1000 мм і довжиною до 2300 мм потрібен прес в 20 000 т. Довжина виробів коливається від 3 до 30 м; їхня форма може бути найрізноманітнішою й дуже складною (рис. 3.14). Можуть бути зроблені й труби із фланцями, стабілізаторами або ребрами.

Сучасні преси для екструзії — автоматичні або напівавтоматичні високошвидкісні. Час екструзії виміряється, як правило, секундами. Тиск екструзії звичайно міняється в межах 56—280 кг/мм². Струмопровідні матеріали дуже швидко нагріваються індукційними струмами. Наприклад, алюмінієва болванка вагою 140 кг може бути нагріта до 450° за 30 хв.

Таблиця 3.1 - Температура екструзії деяких металів і сплавів

Матеріал	Температура екструзії
Алюміній та його сплави	400 - 500
Магній та його сплави	300 - 400
Мідь	800 - 880
Латунь	650 - 850
Нікелева латунь	750 - 900
Сплави мідь-нікель	900 - 1000
Нікель	1100 - 1160
Монель метал	1100 - 1130
Інконель	1170 - 1200
Сталь	1050 - 1250

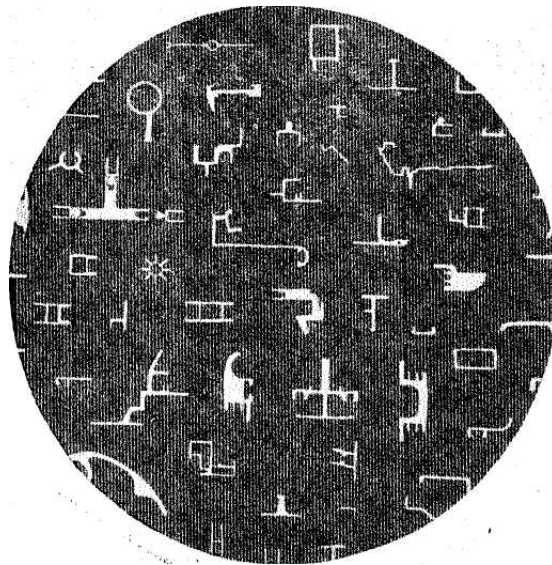


Рис. 3.14. Деякі форми перетинів виробів невеликого розміру, що видавлюються з легких сплавів.

При рішенні питання про застосування технології видавлювання до більших мас порошків необхідно з'ясувати, по-перше, є чи для цього достатні підстави й, по-друге, які виникають при цьому труднощі. При видавлюванні порошку чистого металу або сплаву ми не можемо, очевидно, передбачати переваг або недоліків цього методу в області конструкції або габаритів виробів. Немає підстав думати, що екструзія з неокислених порошків металів буде істотно відрізнятися по поводженню, за вартістю або по фізичних властивостях виробів від видавлювання суцільних металів. Тому нема рації видавлювати

чисті порошки металів, якщо тільки їхня вартість не нижче вартості компактного металу. Це повинне бути принциповою основою розвитку методу екструзії порошоків.

Однак існують, імовірно, металургійні фактори, що визначають такий розвиток. Велике майбутнє мають дисперсійно, що твердіють сплави. Екструзія виявилася чудовою технологією для готування таких сплавів (хоча метод прокатки тут, імовірно, теж застосуємо). Багато виробів з таких сплавів виготовлені методом екструзії, таким же, як при одержанні виробів із Сапа. Можливість запобігання деяких небажаних реакцій легування привела до розвитку виробництва виробів, екструдированих з порошоків магнієвих сплавів, Сполучення застосування металевих порошоків, що коштують менше литих заготівель, з можливістю одержання незвичайних фізичних властивостей за рахунок зміцнення дисперсними частками може привести до успішної заміни екструзії (або прокатки) литих металів екструзією порошоків. На користь останньої, крім того, говорить велика розмаїтість можливих форм і розмірів виробів (див. рис. 3.14).

Допустимо для зручності, що температура видавлювання повинна бути такий же, як при гарячому пресуванні металевих порошоків (завдяки більше високому ступеню деформації при екструзії температура може бути трохи нижче, ніж при гарячому пресуванні). При засипанні порошку в контейнер для екструзії виникають наступні проблеми:

1. Рівномірний розподіл порошку усередині контейнера сильно ускладнюється при невертикальному розташуванні преса. Більшість же сучасних пресів розташовано горизонтально.

2. Порошок не можна нагріти до температури спікання, зберігаючи його плинність. Подачу порошку в цьому випадку потрібно проводити в інертній атмосфері. Нагрівання порошку в самому контейнері неможливий без серйозного ускладнення конструкції й збільшення вартості преса.

3. Ступінь обтиснення порошоків звичайно (2-4): 1, це істотно збільшує довжину ходу й вартість преса.

4. Сильно ускладнюють устаткування пристосування, що дозволяють видалити гази з порошку.

5. Для екструзійного преса, що сконструйований на оптимальні умови плинності металу через очко, не обов'язкові інші умови рівномірного розподілу щільності в брикеті (такі, як добре змазані стінки прес-форм або двостороннє пресування).

Очевидно, таким чином, що екструзія порошоків, засипаних у контейнер, важке й не дуже практичне рішення. Очевидно, необхідно попереднє брикетування. Такий крок, звичайно, зажадає пресів значного розміру, хоча тиску пресування можуть бути досить низькими. Це означає істотне збільшення капітальних витрат. Попереднє нагрівання або попереднє спікання можна здійснювати в індукційних печах із захисною атмосферою. Передачу з печі в контейнер для екструзії можна здійснювати так швидко, що помітного внутрішнього окислювання пористого брикету спостерігатися не буде.

Неважко також здійснювати цю передачу в захисній атмосфері, придатної для сумішей, що містять частки окислів.

Дослідження викладених тут питань показали, що практичність екструзії не викликає сумнівів і що економічний ефект можливий, навіть якщо металеві порошки коштують дорожче литих заготівель.

Деякі із процесів екструзії вже добре вивчені, і їхнє тривале існування підтверджує економічну доцільність їхнього використання. Наприклад, так званий процес «коалесценції»¹ (Coalescence process) — процес видавлювання виробів з міді. Він полягає в одержанні тендітного мідного катода електролізом, на що витрачається на 15—25% електричній енергії менше, ніж для виробництва стандартного щільного катода такої ж товщини. Осад здирають, дроблять і пресують при тиску 14 кг/мм^2 , одержуючи брикети пористістю 14—20%, які потім нагрівають до $870\text{—}910^\circ$ у відбудовній атмосфері; при цьому S, As і Sb вигорають до дуже низького рівня. Нагріті брикети потім попадають прямо в прес; видавлювання роблять при $22\text{—}37 \text{ кг/мм}^2$. Для різних виробів діаметр міняється від 1,25 до 11,5 див. Поверхня цих виробів значно краще, ніж у гарячекатаної міді. Інші фізичні властивості такі ж, як у звичайної міді тої ж чистоти.

Розглядаючи практичні приклади застосування екструзії порошків, важко зрозуміти, чому цей метод не використовують для найважливіших промислових металів. Його застосовують у промисловості для металів з високою вартістю, наприклад для виробництва контактних матеріалів з композицій W - Cu і W - Ag.

У патенті описаний процес екструзії із застосуванням попереднього ущільнення й спікання. Досліджено процес видавлювання порошків магнію й алюмінію. Екструзія дає можливість одержувати вироби подовжених форм із матеріалів, дуже твердих або тендітних у литому виді (наприклад, алніко).

Існує метод захисту нагрітого брикету (запропонований Уільямсом), що усуває необхідність захисної атмосфери, а саме видавлювання в оболонці. Цей спосіб особливо коштовний для обробки металів, сильно взаємодіючих з атмосферою. Два моменти викликають тут інтерес: а) поводження оболонки в процесі екструзії; б) металургійна сумісність оболонки з її вмістом, із прес-формою й контейнером.

Холоднопресовані брикети поміщають у щільно підігнану оболонку, що потім відкачують і заварюють. При екструзії на поверхні оболонки можуть утворитися зморшки. На рис. 3.15, а показане утворення таких зморшок, коли матеріал оболонки більше твердий, чим серцевина, а на рис. 3.15, б — коли матеріал серцевини значно твердіше оболонки. Щоб звести утворення зморшок до мінімуму, необхідно стінки оболонки робити можливо більше тонкими. Однак у зв'язку зі стоншенням оболонки при видавлюванні є межа зменшення її початкової товщини. Уільямс указує, що при використанні оболонок з м'якої сталі або міді кінцеву товщину стінки оболонки можна довести тільки до 0,12 мм. Якщо є можливість після нагрівання скоротити до мінімуму перебування пакета на повітрі, то зморшкуватості можна уникнути, використовуючи

штовхальник (в екструзіоному пресі), що продавлює ущільнений порошок через форму й очко (рис. 3.16).

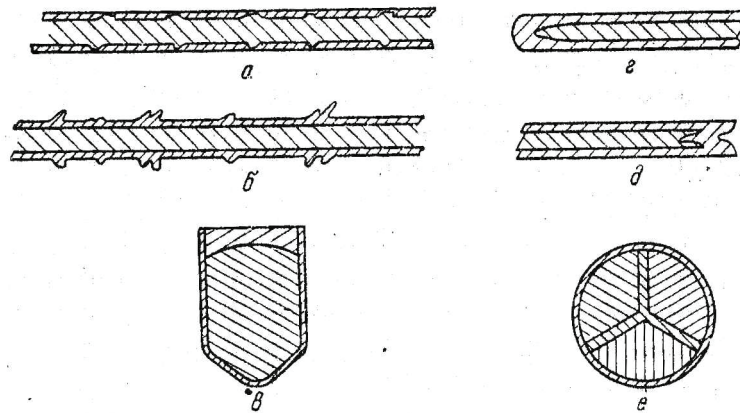


Рис. 3.15. Приклади екструзії в оболонці. а -оболонка твердіше серцевини; б -серцевина твердіше оболонки; в-оболонка із загостреним носом; г-стовщення носової частини після екструзії; д — поява дефекту при екструзії (запресовування оболонки); е-оболонка з перегородками

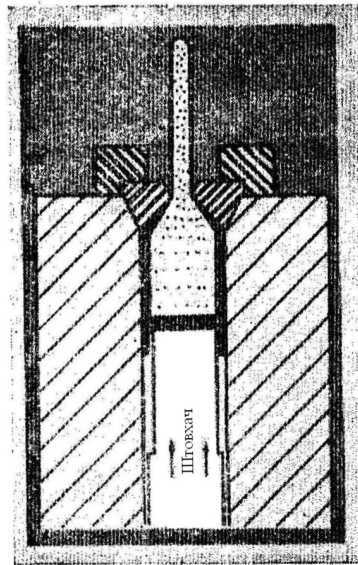


Рис. 3.16. Наскрізна екструзія в оболонці

Штовхальник продавлює порошок через оболонку й очко, розміри перетину витримуються дуже точно. Цей метод усуває додаткові операції, тому що оболонку по закінченні екструзії не видаляють.

Цей метод володіє й тією перевагою, що оболонка залишається на готовому продукті (її видалення іноді важко). Для екструзії в оболонках конусоподібні прес-форми краще, ніж прямокутні; часто застосовують оболонки із загостреним кінцем (рис. 3.15, в). Після екструзії оболонка в носовій частині

завжди товще (рис. 3.15, г). Щоб уникнути запресовування оболонки у виріб (цей дефект показаний на рис. 3.15, д), можна використовувати фасонну пробку (рис. 3.15, в) для закриття оболонки. Товщину виробу витримують звичайно з точністю до 0,1 мм по його довжині. Використовуючи круглу оболонку й перегородки, можна одержувати вироби неправильної форми через кругле очко (рис. 3.15, е).

У деяких випадках велике значення має співвідношення термічного розширення серцевини й оболонки. Наприклад, при екструдированні берилієвих трубок необхідно, щоб зовнішня оболонка термічно розширювалася менше, ніж берилій, а внутрішня, навпаки, більше (або вона повинна бути настільки тонкої, що буде деформуватися при стиску берилію в процесі охолодження). Із цих причин важко видавлювати вироби складних форм із берилія. Навіть якщо стиск серцевини при охолодженні прагне до її відділення від оболонки, тертя між їхніми поверхнями може бути настільки велико, що перешкодить стиску й викличе напруги. Шорсткість і переплетення таких поверхонь, що примикають, можуть виникнути в, результаті окислювання оболонки або влучення стороннього матеріалу при обробці.

Видалення оболонки механічним способом не завжди можливо, і іноді краще робити це хімічним шляхом. Дуже важливо вибрати для оболонки розчинний матеріал так, щоб серцевина при цьому не реагувала з розчинником.

Деякі метали, важливі в атомній енергетиці (U, Th, Be і Zr), хімічно активні й утворюють досить міцні окисли, карбіди й нітриди. Спінання цих металів треба проводити в атмосфері дуже чистого інертного газу або у високому вакуумі. Важко вибрати матеріал для прес-форм гарячого пресування для цих металів, з огляду на можливе утворення легкоплавких евтектик або забруднення пресуємого матеріалу внаслідок швидкої дифузії. Часто виробу із цих металів мають дуже більшу довжину й, отже, необхідна екструзія в оболонці або прокатка. Мідь — підходящий матеріал для покриття урану аж до 800°, а також цирконію й торію. Нікель і залізні сплави можуть бути використані для урану до 600°. Мідь можна видалити аміачним розчином або оцтовою кислотою.

Екструзію в оболонці широко застосовують для берилію; прутки діаметром від 0,8 до 3,8 мм або перетином 1,25 × 4,45 мм можна екструдировати в оболонці з м'якої сталі при температурі 1050°. В Англії роблять трубки зовнішнім діаметром від 12,5 до 63 мм і товщиною стінок від 1,25 до 15 мм. Оболонки з м'якої сталі видаляють із берилію розчиненням у концентрованій азотній кислоті.

Екструзією в оболонці роблять трубки із пластичного хрому.

У ядерній техніці застосовують композиції, у яких різні тендітні дисперсні неметалічні матеріали розподілені в пластичній металевій матриці. У тепловипромінюючих елементах як дисперсна фаза служить речовина, що розщеплюється. Для регулювання й захисту реактора потрібні речовини, що сильно поглинають нейтрони. Ці дисперсні матеріали звичайно містять в оболонку («покриття»), що перешкоджає влученню продуктів

розподілу в теплоносія або їхню взаємодію з навколишнім середовищем. Розміри часток і розподіл дисперсної фази повинні строго контролюватися; це легше всього досягається застосуванням порошкової технології. Зовсім очевидно, що для виготовлення виробів витягнутої форми з таким покриттям найбільш підходящим методом виявляється екструзія в оболонці. Сюди ставиться, наприклад, виробництво труб з окису урану, розподіленої в залозі або нержавіючій сталі, з оболонкою з того ж металу. Ці труби одержують за одну операцію екструзією суміші порошоків в оболонці при 1100°. Більшу частину складних виробів зі змінними перетинами з таких дисперсій одержують цим методом. Наприклад, з окисів Європію й Самарію, розподілених у нержавіючій сталі (оболонка теж з нержавіючої сталі), одержують екструзією контрольні стрижні тригранної жолобчастої форми для реакторів. Після екструзії можна, звичайно, продовжити обробку, наприклад, шляхом гарячого ротаційного кування.

Видавлювання пористих виробів

При належних умовах екструзією можна робити вироби зі значною пористістю. У деяких межах пористості такі вироби можуть бути отримані простим набиванням порошку в трубку при безперервному спіканні. Витончений метод складається в пропусненні порошку по вібруючій трубці, розташованій в гарячій зоні печі.

Широкий діапазон пористості може бути отриманий гарячою або холодною екструзією із застосуванням пороутворювачів або без них. Після екструзії необхідне спікання. При екструзії пористих виробів більші труднощі представляє регулювання точної величини тиску на матеріал при проході його через прес-форму для забезпечення заданої пористості. Практично тиск сильно падає уздовж стінок контейнера завдяки тертю, викликаючи зміну пористості по довжині зразка. Ці труднощі можна перебороти шляхом застосування рознімної прес-форми, елементи якої стислі певним тиском. Така рознімна прес-форма дозволяє підтримувати тиск біля очка більше постійним. Однак збільшення сталості пористості супроводжується в цьому випадку зменшенням точності розмірів по довжині зразка, що більше терпимо.

3.3 Порошки для процесів прокатки й екструзії

Розглядаючи зв'язок між виробництвом порошоків і прямою їхньою прокаткою або екструзією, необхідно відзначити два основних моменти.

По-перше, можливість одержувати порошкові матеріали, що володіють унікальними властивостями, наприклад сплави, зміцнені дисперсними частками. Крім того, порошковим методом можна робити матеріали в більших

кількостях. З метою економічності необхідно при цьому використовувати найдешевший метод виробництва порошків. Технологія розпилення розплавлених металів забезпечує таку економічність. У недалекому майбутньому установки для розпилення металів будуть розташовуватися на плавильних заводах; матеріал для розпилення буде надходити безпосередньо з бесемерівського конвертера, мартенівської печі, мідеплавильній відбивній печі або печі для плавки алюмінію.

По-друге, можна одержувати металеві порошки прямо з руд, минаючи стадію плавлення. Ця технологія вже відома для таких металів, як Cu, Ni і Co; її можна поширити й на виробництво заліза.

Такі прямі методи не легко застосувати для одержання порошків сплавів, і зовсім очевидно, що зробити латуні, бронзи, нержавіючі сталі й інші подібні матеріали прямим виробництвом порошків можна тільки шляхом дифузійного легування протягом або після спікання. Значну увагу тому потрібно приділити вивченню прокатки й екструзії й наступному спіканню сумішей порошків - проблемі, який дотепер повністю зневажали.

Розділ 4 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

4.1 Завдання до практичних робіт

Обсяг пор металевого порошку

$$V_{\text{ПОР}} = V_{\text{НАС}} - V_{\text{М}}, \quad (4.1)$$

де $V_{\text{НАС}}$ - обсяг вільно насипаного порошку;

$V_{\text{М}}$ - обсяг компактного металу.

Пористість порошку

$$\Pi = \frac{V_{\text{ПОР}}}{V_{\text{НАС}}} = 1 - \frac{V_{\text{М}}}{V_{\text{НАС}}} = 1 - \rho_{\text{НАС}} / \rho_{\text{М}}, \quad (4.2)$$

де $\rho_{\text{НАС}}$ і $\rho_{\text{М}}$ — щільність порошку і металу.

Відносна щільність порошку

$$\theta = \frac{V_{\text{М}}}{V_{\text{НАС}}} = \frac{\rho_{\text{НАС}}}{\rho_{\text{М}}}. \quad (4.3)$$

Пористість і відносна щільність порошкового тіла

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{М}}}; \quad \theta = \frac{\rho}{\rho_{\text{М}}}, \quad (4.4)$$

де ρ і $\rho_{\text{М}}$ — щільності порошкового тіла й компактного металу.

Зв'язок між пористістю й відносною щільністю:

$$\Pi + \theta = 1. \quad (4.5)$$

Рівняння, що характеризує зв'язок між пористістю й тиском пресування:

$$\Pi = \Pi_0 e^{-\beta \rho}, \quad (4.6)$$

де Π_0 — початкова пористість;

ρ — тиск;

β — чисельний коефіцієнт, що визначає властивості порошку.

Завдання 1. Знайти відносну пористість (Π_1) деталі з щільністю $\rho = 5,3 \text{ г/см}^3$, отриманої пресуванням залізного порошку ($\rho_{\text{М}} = 7,8 \text{ г/см}^3$) [9].

Рішення.

$$\Pi_1 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_{\text{М}}} = 1 - \frac{5,3}{7,8} = 0,32, \text{ або } 32\%.$$

Завдання 2. Визначити щільність, відносну щільність і відносну пористість карбонільного нікелевого порошку, маса якого в об'ємі 80 см³ дорівнює 200 г. [9].

Рішення. Щільність порошку дорівнює:

$$\rho_1 = \frac{G}{V} = \frac{200}{80} = 2,5 \text{ г/см}^3.$$

Відносна щільність

$$\theta_1 = \frac{\rho_1}{\rho_M} = \frac{2,5}{8,9} = 0,28.$$

Відносна пористість

$$\Pi = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_M} = 1 - \theta = 1 - 0,28 = 0,72 \text{ або } 72\%.$$

Завдання 3. На підставі формули 4.6 встановити залежність між щільністю деталі і тиском пресування. Провести розрахунки згідно варіанту [9].

Рішення.

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_M} \text{ і } \Pi_0 = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_M},$$

де Π_0 - початкова пористість порошку;

ρ_0 — щільність порошку.

На підставі формули маємо:

$$1 - \frac{\rho}{\rho_M} = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_M}\right) e^{-\beta \rho},$$

звідки

$$\rho = \rho_M - (\rho_M - \rho_0) e^{-\beta \rho}.$$

Завдання 4. Визначити силу пресування (витискування) мідних прутків $d_1 = 70$ мм при температурі нагріву металу 850° С із злитка довжиною $l_0 = 380$ мм в контейнері діаметром $d_0 = 180$ мм, при довжині калібруючого пояса $l_1 = 8$ мм і куті $\alpha = 65^\circ$. Провести розрахунки згідно варіанту.

Рішення.

Показник тертя $f_n = 0,135$, а коефіцієнт витяжки

$$\mu = \frac{\pi \cdot d_0^2}{4} / \frac{\pi \cdot d_1^2}{4} = \frac{d_0^2}{d_1^2} = 6,6$$

Коефіцієнт напруженого стану при пресуванні рівний

$$\frac{p_{CP}}{\sigma_T} = 4f_n \left(\frac{l_0}{d_0} + \frac{l_1}{d_1} \right) + \left(\frac{2}{1 + \cos \alpha} + \frac{\tau}{\sin \alpha} \right) \ln \mu.$$

$$\frac{P_{CP}}{\sigma_T} = 4 \cdot 0,135 \left(\frac{380}{180} + \frac{8}{70} \right) + \left(\frac{2}{1+0,423} + \frac{0,135}{0,906} \right) 1,887 =$$

$$0,54(2,11+0,11) + (1,41+0,14) \cdot 1,887 = 4,13$$

Опір металу (межа текучості) за вказаних умов пресування визначимо по С.І. Губкину:

$$\sigma_{T1} = \sigma_T \cdot \ln \mu ,$$

де σ_T - межа текучості в стандартних умовах випробування при лінійному напруженому стані.

При пресуванні прутка з міді при температурі $t = 850 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $\sigma_T = 20 \text{ Н/мм}^2$; $\ln \mu = \ln 6,6 = 1,887$.

Опір металу деформації

$$\sigma_{T1} = 20 \cdot 1,887 = 38,7 \text{ Н/мм}^2$$

Середній нормальний тиск на контакті з пуансоном.

$$P_{CP} = \sigma_{T1} (P_{CP} / \sigma_T)_{расч} = 38,7 \cdot 4,13 = 160 \text{ Н/мм}^2$$

Сила пресування

$$P = P_{CP} \cdot \pi d_0^2 \cdot 10^{-6} / 4 = 160 \cdot 3,14 \cdot 180^2 \cdot 10^{-6} / 4 = 4,08 \text{ МН}.$$

Завдання 5. Визначити тиск на валки стану 300 при прокатці залізного порошку в стрічку товщиною $h_{л} = 1 \text{ мм}$ і шириною $b = 200 \text{ мм}$. Товщина порошкового шару, що надходить з бункера, дорівнює $h_{np} = 20 \text{ мм}$. Коефіцієнт тертя часток порошку об валки $\mu = 0,25$. Сплюсцування валків відсутнє. Випередження дорівнює 1%. Насипна маса порошку $2 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$. З дослідів встановлено, що максимальна величина контактної напруги на дузі захвату (тобто в критичному перетині) $\sigma_{max} = 200 \text{ МН/м}^2$ ($20,0 \text{ кГ/мм}^2$).

Рішення.

Формула для визначення тиску на валки при прокатці металевих порошків:

$$p = \sigma_{max} b \left[\frac{h_{np} - h_{л} e^{-\frac{\mu}{\varphi}}}{2(\mu - \varphi)} + \frac{R h_{л} (\gamma + \alpha_c)}{h_{л} + \mu R (\gamma + \alpha_c)} \right], \quad (4.7)$$

де b – ширина стрічки;

$$\varphi = \frac{\alpha_0 + \gamma}{2};$$

σ_{max} – максимальне значення контактної напруги на дузі захвату (у

критичному перетині);

μ – коефіцієнт тертя між частками порошку і валками;

γ – кут випередження (кут критичного перетину);

α_0 – кут подачі порошку.

Критичний кут визначимо по формулі:

$$\gamma = \sqrt{\frac{sh_x}{R}} = \sqrt{\frac{0,01 \cdot 1}{150}} = 0,007 \text{ рад.}$$

Кут подачі знайдемо із співвідношення:

$$\cos \alpha_0 = 1 - \frac{h_{np} - h_x}{D} = 1 - \frac{20 - 1}{300} = 0,937.$$

Звідси $\alpha_0 = 0,355$ рад

$$\varphi = \frac{\alpha_0 + \gamma}{2} = \frac{0,355 + 0,007}{2} = 0,181.$$

Сплюснення валка відсутнє, тому кут $\alpha_C = 0$. Використовуючи дані досліду і проведених тут розрахунків, одержимо по формулі (4.7), що тиск на валки дорівнює $p = 1300$ МН (130 т).

Завдання 6.

Визначити момент прокатки металевго порошку, використовуючи дані попередньої задачі.

Рішення. Відповідно до формули $M_{np} = 2p\psi l = 2pR \sin \beta$. На підставі аналізу отриманих з досліду епюр контактних напруг при прокатці металевих порошоків установлено, що епюри можна представити у виді трикутника. Тоді кут β дорівнює $\beta = \frac{1}{3}(\alpha_0 + \gamma - \alpha_C)$. Відповідно до рішення задачі 5: $\alpha_0 = 0,355$;

$\gamma = 0,007$; $\alpha_C = 0$. Тому $\beta = \frac{1}{3}(\alpha_0 + \gamma) = \frac{1}{3} \cdot (0,355 + 0,007) = 0,12$.

Тоді момент прокатки:

$$M_{np} = 2 \cdot 1300 \cdot 0,15 \cdot 0,12 = 46,7 \text{ Мдж (467 т·м).}$$

4.2 Запитання до самоконтролю

1. Галузі промисловості, де застосовуються вироби з порошкових матеріалів.
2. Особливості порошоків: металів, неметалів.
3. Фізико-хімічні властивості використовуваних порошоків.
4. Фізичні і технологічні характеристики виробів з порошкових матеріалів.
5. Способи отримання порошкових матеріалів.
6. Дроблення, подрібнення початкових матеріалів в порошки.
7. Види устаткування і технічні характеристики для подрібнення порошоків.
8. Способи розділення порошоків по фракціях. Європейська шкала ділення порошоків.

9. Способи отримання і розділення по фракціях мікропорошків.
10. Основні технічні підходи до аналізу порошків.
11. Основні способи пресування порошків.
12. Способи прямого пресування порошків.
13. Способи прокатки порошків.
14. Спосіб пресування порошків вибухом.
15. Способи витискування порошків через матрицю.
16. Спосіб гідростатичного пресування.
17. Газостатичний спосіб пресування порошків.
18. Виготовлення виробів з порошків, що мають складну геометрію.
19. Основні закони пресування порошків.
20. Способи визначення пористості виробів з порошків.
21. Міцнісні характеристики пресованих виробів і методи їх визначення.
22. Способи доуцільнення пористих виробів.
23. Види спікання виробів з порошків.
24. Спікання в інертній атмосфері, характеристики цих пічей.
25. Спікання в спеціальній атмосфері, характеристиках цих пічей.
26. Спікання у вакуумі. Характеристики цих пічей.
27. Газостатичне спікання.
28. Контроль якості готових виробів.
29. Основні питання техніки безпеки, що виникають під час роботи з порошками.
30. Отримання композиційних матеріалів і виробів з них.
31. Кермети (кераміка-метал) отримання виробів з них і перспективи розвитку.

4.3 Контрольні запитання

1. Подрібнення твердих матеріалів.
2. Обробка металів різанням.
3. Подрібнення в кульових млинах, що обертаються.
4. Подрібнення в кульових вібраційних млинах.
5. Подрібнення у вихрових млинах.
6. Диспергування розплавів.
7. Хімічні властивості порошків.
8. Фізичні властивості порошків.
9. Технологічні властивості порошків.
10. Відпал порошків.
11. Класифікація порошків.
12. Приготування сумішей.
13. Ізостатичне формування.
14. Мундштучне формування.
15. Прокатка порошків.
16. Шлікерне формування.

- 17.Вібраційне формування.
- 18.Імпульсне формування.
- 19.Спікання однокомпонентних систем.
- 20.Стадії процесу спікання.
- 21.Спікання багатокомпонентних систем.
- 22.Системи з необмеженою розчинністю компонентів.
- 23.Системи з обмеженою розчинністю компонентів.
- 24.Системи з нерозчинними компонентами.
- 25.Процеси, що протікають при рідкофазному спіканні.
- 26.Системи з нерозчинними компонентами.
- 27.Системи з обмеженою розчинністю компонентів.
- 28.Системи із значною взаємною розчинністю компонентів.
- 29.Брак при спіканні і заходи по його попередженню.
- 30.Обробні операції.
- 31.Технологічні вимоги, що пред'являються до деталей, що виготовляються методами порошкової металургії.

4.4 Критерії модульного оцінювання знань

Семестровий курс дисципліни „Обробка тиском порошкових матеріалів” розбито на 2 модулі. Кожний модуль має ряд поточних контрольних заходів і закінчується підсумковим модульним контролем, обов'язковим для студентів. Підсумковий модульний контроль проводиться під час контрольних тижнів за розкладом, складеним деканатом на підставі пропозицій кафедри, яка викладає дану дисципліну.

За кожний вид поточного і рубіжного (модульного) контролю студент отримує бальні оцінки, які сумуються в межах модулю і виступатимуть надалі складовою загальної бальної оцінки за всі модулі дисципліни.

Види поточного і рубіжного контролю модулів:

- захист індивідуальних завдань з кожної теми лабораторного практикуму;
- задача тестів з кожної теми теоретичного матеріалу.

Поточний контроль здійснюється у кожній академічній групі, він полягає полягає у тому, що студенти виконують лабораторні роботи з кожного модулю у відповідні аудиторні часи та за рахунок часу, відведеного на індивідуальну роботу, а також у години самостійної роботи відпрацьовують індивідуальне завдання, яке одержує кожний студент.

Практичний практикум містить в собі практичні роботи з кожної теми модулю. За результатами виконання і захисту всіх практичних робіт студент одержує бальну оцінку за практикум з даного модулю, яка заноситься до системи рейтингу “Корпоративної інформаційної системи навчання”.

Виконана практична робота комплексно оцінюється викладачем, враховуючи такі критерії:

правильність одержаних відповідей;

- застосування раціонального методу рішення завдань;

- повнота відповіді;
- наявність висновків та ілюстративних прикладів тощо.

Кожен студент повинен узгодити номер власного варіанту індивідуального завдання практичного практикуму з викладачем. Для остаточного закріплення теоретичного та практичного матеріалу студент повинен пройти тест, що включає питання по кожній темі модулю, результати з якого також заносяться до системи рейтингу “Корпоративної інформаційної системи навчання”.

Система бальних оцінок видів поточного і рубіжного контролю за модулями:

1. *Практичний практикум.* Складається з 8 практичних робіт, об’єднаних в два модулі. Результат виконання і захист студентом кожної практичної роботи оцінюється окремо. Захист практичних робіт зараховується студентові, якщо він отримав 16 балів.

2. *Тестові випробування.* Складається з восьми тестів (модуль 1 – 4 тести, модуль 2 – 4 тести). Тест вважається пройденим успішно і зараховується студентові, якщо він вірно відповідає не менше ніж на 90% тестових завдань. Кожний пройдений тест оцінюється в 4 бали.

3. *Бальна система контролю студентів.* Бали за роботу оцінюються наступним шляхом:

- відвідування лекційних занять – 1 бал за кожну пару;
- захист практичної роботи на першому тижні після видачі завдання – 2 бали;
- відповідь на всі питання тесту – 4 бал.
- модульний контроль – 20 балів.
- участь у науково дослідній роботі – 4 бали.

Загальна бальна оцінка одержується простим сумуванням одержаних студентом балів за всі види контролю.

Максимально можлива бальна оцінка, яку може набрати студент за всі модулі дисципліни, дорівнює 100 балів, а за окремий модуль, відповідно, по 50 балів.

Рейтингова оцінка з дисципліни у балах перераховується таким чином:

Підсумковий рейтинговий бал з дисципліни	Оцінка за шкалою ECTS	Оцінка за національною шкалою
81-100	A	Відмінно
71-80	B	Добре
61-70	C	
51-60	D	Задовільно
41-50	E	
11-40	FX	Незадовільно
0-10	X	

Студентові, який не з'явився в продовж навчального семестру на проміжний або рубіжний контроль згідно із встановленим кафедрою графіком, виставляється незалік з відповідного модуля. Студент, який не отримав заліки з двох модулів, **не допускається до складання іспиту з дисципліни.**

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Серета Б.П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини. Навчальний посібник. – Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2008. – 238 с.
2. Серета Б.П. Металознавство і термічна обробка чорних і кольорових металів. Підручник. – Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2008. – 302 с.
3. Серета Б.П. Обробка металів тиском. Запоріжжя. ЗДІА, 2005. – 250 с.
4. Серета Б.П. Технологія ковальсько-штампувального виробництва. Запоріжжя: Видавництво Запорізької державної інженерної академії, 2009. – 258 с.
5. Серета Б.П. Термічна обробка металів. Уч. Посібник. Запоріжжя. ЗДІА, 2003 – 270 с.
6. Порошковая металлургия и напыленные покрытия /В.Н. Анциферов, Г.В.Бобров, Л.К. Дружинин и др. – М.: Металлургия. 1987. – 792 с.
7. Технология металлов /Б.В. Кнорозов, Л.Ф. Усова, А.В. Третьяков и др. – М.: Металлургия, 1978. – 904 с.
8. Перлин И.Л. Райтбарг Л.Х. Теория прессования металлов. – М.: Металлургия. – 1975. – 448 с.
9. Бальшин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия. – 1978.
10. Кипарисов С.С., Либенсон Г.П. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, – 1991.
11. Серета Б.П. Обробка металів тиском. Учб. посібник. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2005 – 250 с.
12. Серета Б.П. Металознавство і термічна обробка чорних і кольорових металів. Запоріжжя. ЗДІА, 2002. – 265 с.
13. Серета Б.П. Металографія кольорових металів і сплавів. Уч. посібник. Запоріжжя. ЗДІА, 1998. – 215 с.
14. Смирнов. В.С. Сборник задач по обработке металлов давлением. – М: «Металлургия», 1973 – 192 с.