

# 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, уможлиблює 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.

Струмінь 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 порошоків 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 *роздавлення* 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 ( $\sigma$  - питома поверхнева енергія,  $\Delta S$  - 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  $\Delta V$  - 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].

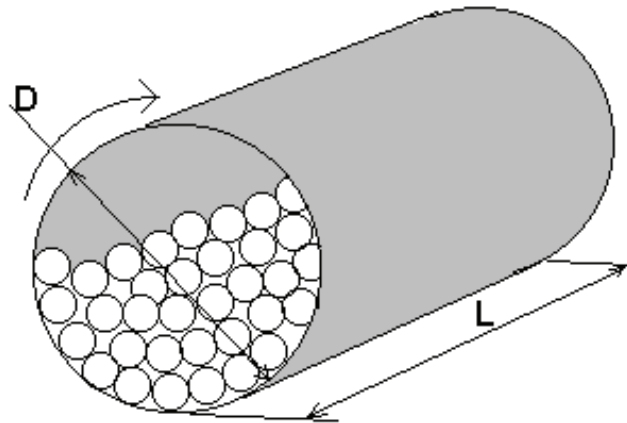


Рис. 1.2 - Схема кульового млина.

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*.

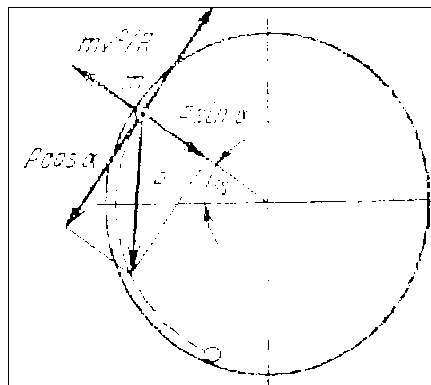


Рис. 1.3 - Схема до розрахунку критичної швидкості обертання барабана кульового млина

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  $\alpha$  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  $\varphi$  барабана млина є оптимальним, і становить 0,4 - 0,5. При більших значеннях  $\varphi$  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.

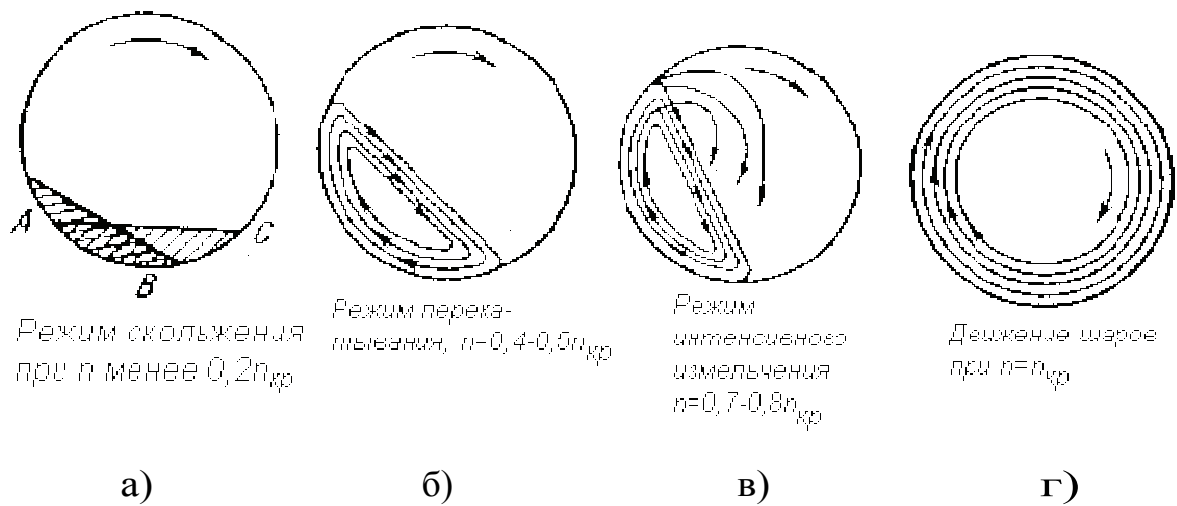


Рис. 1.4 – Схеми руху розмелених тіл у шаровому млині, що обертається.

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 перекочвання 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, стиранься між кулями, що циркулюють в обсязі, займаному їхньою масою [3]. При режимі перекочвання 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 перекочвання шляхом звуження або повної ліквідації застійної зони в кульовому завантаженні.

Наявність перекочвання або ковзання розмелених тіл при обертанні барабана млина залежить (за інших рівних умов) від відносного завантаження  $\varphi$ . При завантаженні великої кількості куль (або розмелених тіл іншої форми, але обов'язково поліедричною) відбувається перекочвання, 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.

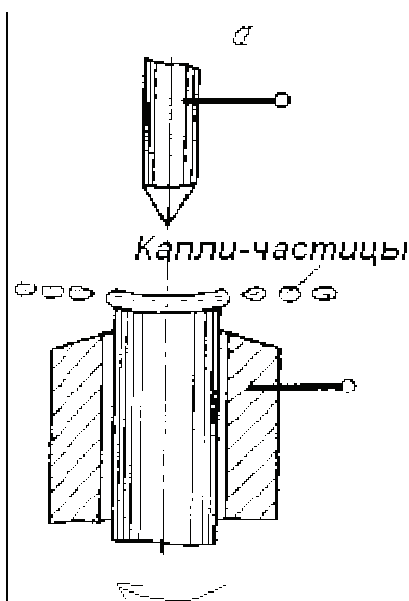


Рис. 1.5 - Схема відцентрового розпилення розплаву.

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.

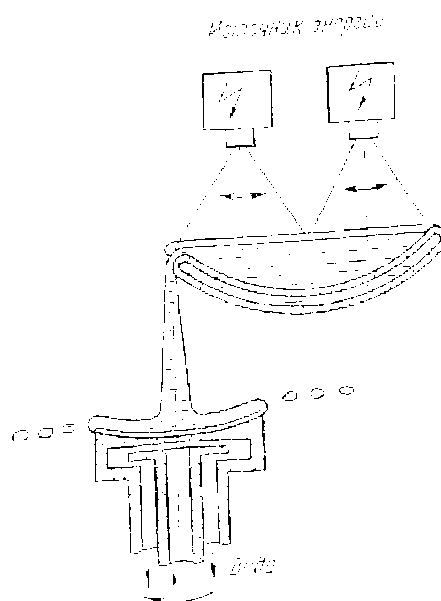


Рис. 1.6 - Схема диспергування при автономній подачі рідкого металу

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.

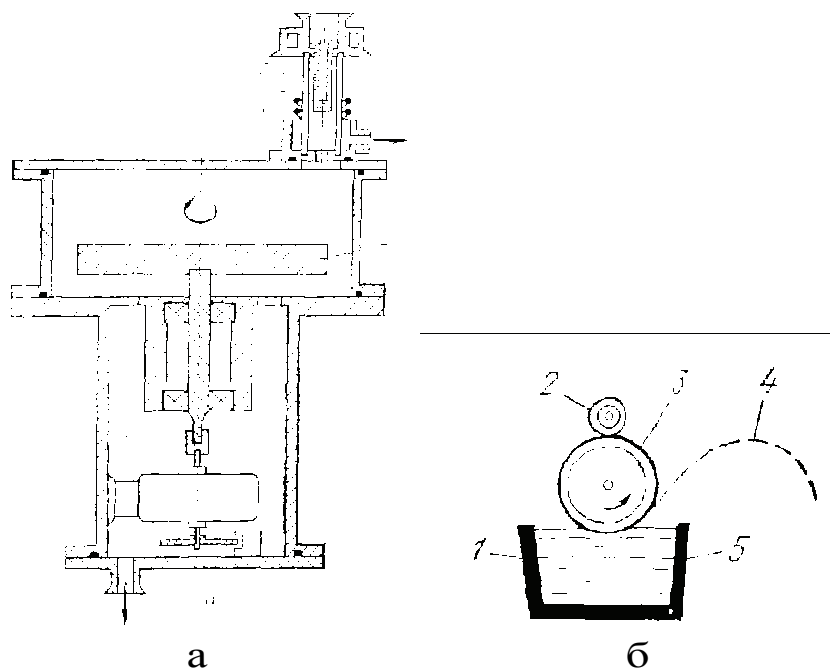


Рис. 1.7 - Схема одержання розпиленних і швидкозагартованих порошків

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.

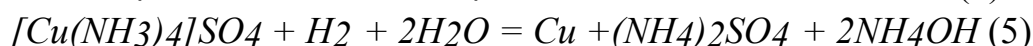
Відновниками служать гази (водень, конвертований природний газ і ін.), твердий вуглець (кокс, сажа й ін.) і метали (натрій, кальцій і ін.). Вихідною сировиною є окислені руди, рудні концентрати, відходи й побічні продукти металургійного виробництва (наприклад, прокатна окалина), а також різні хімічні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

*б - 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 180–200<sup>0</sup> 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% O<sub>2</sub>, <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  $\Gamma$  - 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 відбудовному 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.*

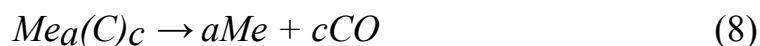
На катоді під дією електричного струму осаджують із водяних розчинів або розплавів солей чисті порошки практично будь-яких металів. Вартість порошків висока через більші витрати електроенергії й порівняно низкою продуктивності електролізерів. Таким шляхом одержують із водяних розчинів

- 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 *ЗI* 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 (*PRO<sub>2</sub>*, *H<sub>2</sub>*, *N<sub>2</sub>* 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 м<sup>2</sup>/г, хоча в окремих випадках у дуже дрібних порошків вона може досягати й значно більшої величини (наприклад, 4 м<sup>2</sup>/г для високодисперсного порошку вольфраму, 20 м<sup>2</sup>/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 ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) і метанолу  $\text{CH}_3\text{OH}$  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*  $\rho$ ,  $\text{г/см}^3$ , 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  $136^{\circ}$  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  $\gamma_{\text{нас}}$ ,  $\text{г/см}^3$ , 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;  $\gamma_{до}$  – щільність матеріалу порошку, г/см<sup>3</sup>. 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 подпружиненої 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).



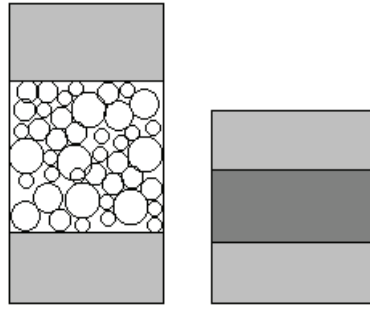


Рис. 1.8 – Схема зміни обсягу при формуванні порошків.

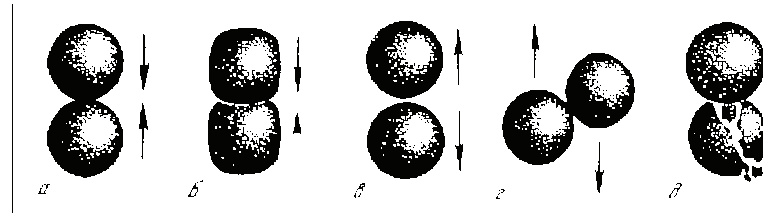


Рис. 1.9 - Схеми переміщення часток порошків при формуванні.

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.

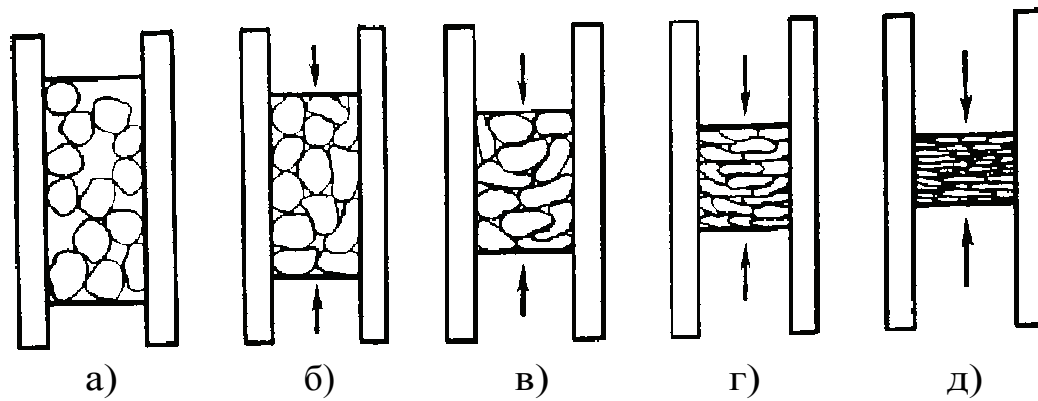


Рис. 1.10 - Стадії формування порошків.

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.

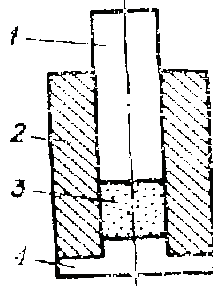


Рис. 1.11 - Прес-форма для холодного формування порошків (а) і ідеалізована крива ущільнення порошку (б) при пресуванні пластичних металів.

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).

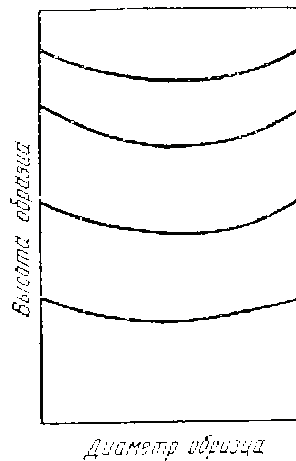


Рис. 1.12 - Схема розподілу щільності по вертикальному перерізі прес-совки (тиск прикладений зверху).

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 до 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.

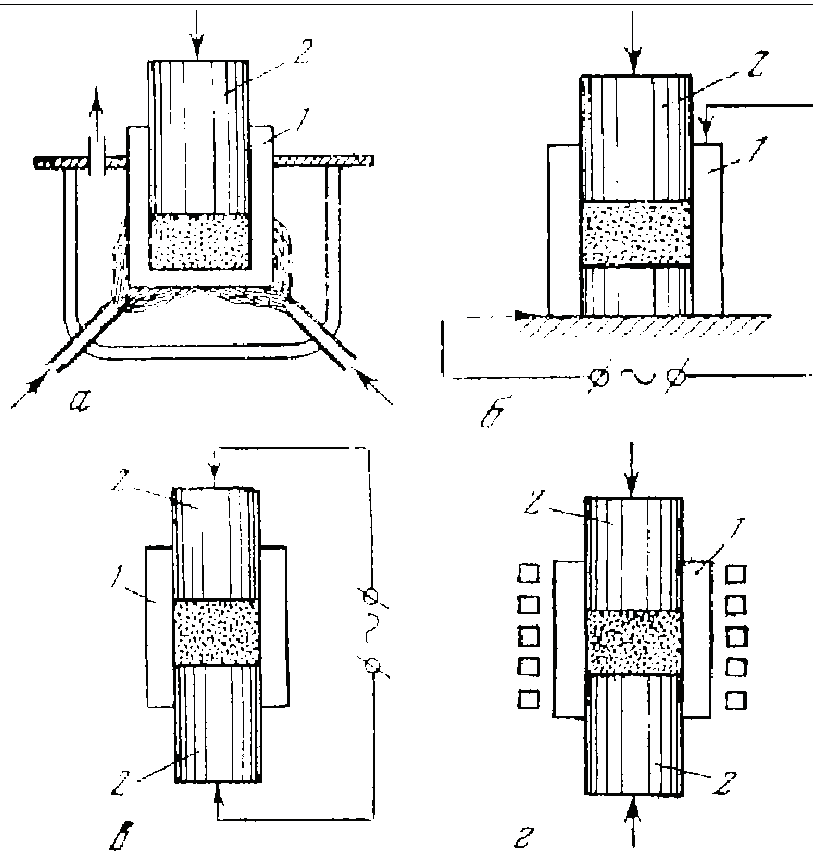


Рис. 1.13 – Способи нагрівання при гарячому формуванні. а - зовнішнє нагрівання, б - електронагрів форма форми прес-форми, в - електронагрів порошку, г - високочастотне нагрівання (1 - матриця, 2 - пуансон).

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.

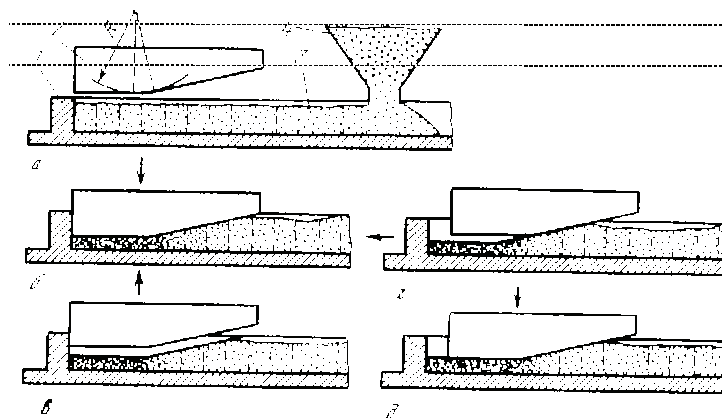


Рис. 1.14 - Схема клинового формування.

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 Спінання

Спінання є звичайно заключною технологічною операцією методу порошкової металургії.

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

У процесі спінання заготівля або вільно насипаний порошок перетворюються в міцне порошкове тіло із властивостями, що наближаються до властивостей компактного (безпористого) матеріалу. Спінання 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 спінання 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 спінання. Тому прийнято розрізняти два основні різновиди процесу спінання: *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 спінання

*Твердофазним спінанням* називається спінання порошкового тіла без утворення рідкої фази. Спінання може бути як в одно-, так і багатокомпонентних системах.

### 1.4.2 Спінання однокомпонентних систем

При аналізі процесів, що супроводжують нагрівання порошкових тіл, виділяють шість стадій спінання: 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 роздгнула 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.

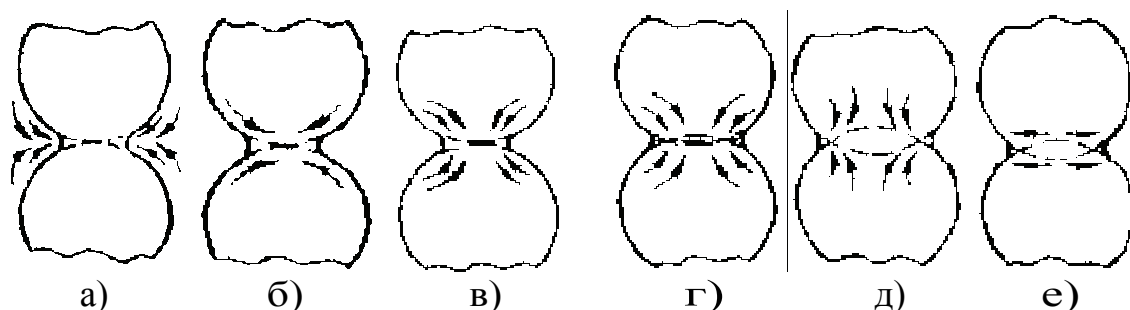


Рис. 1.15 - Схеми дії різних механізмів при спіканні.

*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 контактної перешийки. 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  $\tau_{\Pi}$  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  $\eta$  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 приконтатних 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.

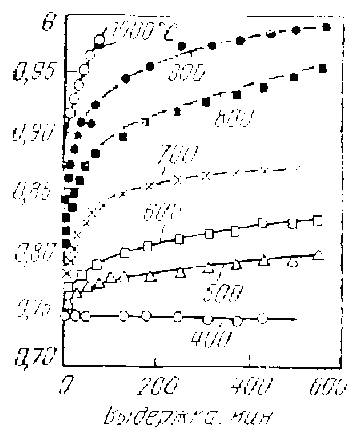


Рис. 1.16 - Зміна відносної щільності (вихідна 0,74) пресовок нікелю при ізотермічному спіканні

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 Спiкання багатокомпонентних систем

Порошковi матеріали, використовуванi в рiзних галузях техніки, у переважній бiльшостi випадкiв являють собою багатокомпонентні системи. Головна вiдмiтна риса таких матеріалів - розходження концентрацій компонентів у рiзних крапках порошкового тіла (градієнт хiмiчних потенціалів), спостережуване або тільки у вихiдному станi й на проміжних етапах спiкання, або також i в кiнцевому станi, якщо компоненти не повністю розчиненi друг у другу у твердому станi. Основною причиною їхнього нерiвноважного стану є неоднорiдність хiмiчного складу. У таких матеріалах одночасно iз самодифузiєю повинна вiдбуватися гетеродифузiя, що забезпечує вирiвнювання концентрацій компонентів.

Прийнято розрiзняти два види твердофазного спiкання багатокомпонентних систем: 1) спiкання компонентів, що володіють повної (необмеженої) взаємною розчинністю; 2) спiкання компонентів, що володіють обмеженою взаємною розчинністю; спiкання компонентів, взаємно нерозчинних.

*Системи з повною взаємною розчинністю компонентів.*

У результатi спiкання таких систем (Cu – Ni, Fe – Ni, Co – Ni, Cu – Au i ін.) утвориться одна фаза (твердий розчин); на проміжних стадiях спiкання iснує кілька фаз: частки вихiдних металів i тверді розчини змiнної концентрації.

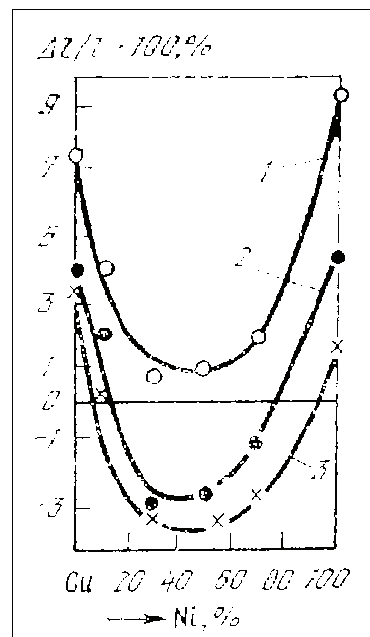


Рис. 1.17 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків Ni і Cu при спiканні (1000°C) з рiзною витримкою: 1 – 4 год; 2 – 15 хв; 3 – 0 (нагрівання + охолодження).

Усадка порошкового тіла при нагріванні, як правило, менше адитивної, розрахованої виходячи з можливої усадки кожного з компонентів. Це пояснюється бiльше 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.

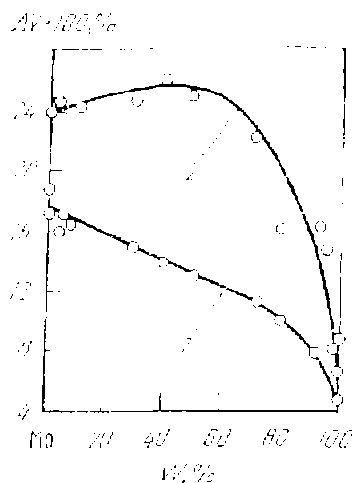


Рис. 1.18 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків W і Mo у результаті ізотермічного спікання при 1350<sup>oC</sup> (1) і 1750<sup>oC</sup> (2) протягом 30 хв.

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 складі 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).

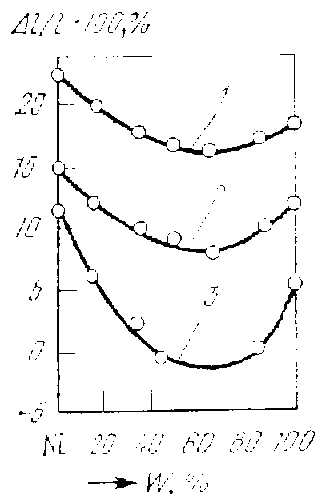


Рис. 1.19 – Концентраційна залежність усадки для суміші порошків W і Ni при ізотермічному спіканні (1000<sup>0</sup>C) з різною витримкою: 1 – 7 год; 2 – 3 год; 3 – 0 (нагрівання + охолодження).

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  $\sigma$  - 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:

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

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

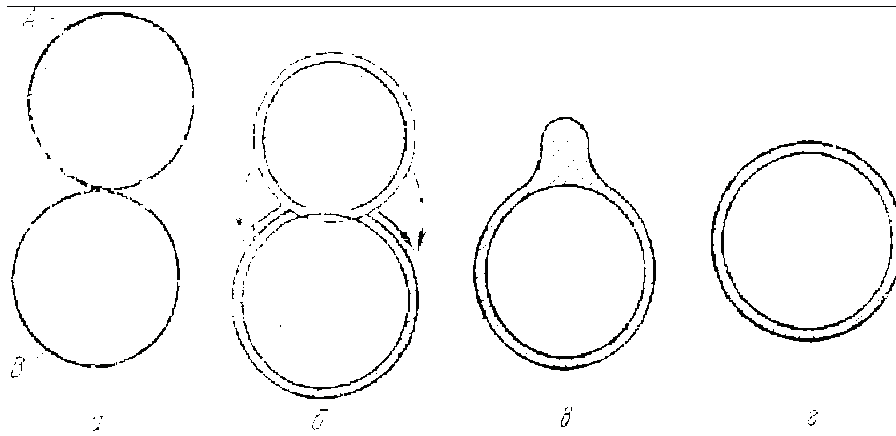


Рис. 1.20 - Схематичне зображення етапів (а - г) припікання часток.

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  $\sigma_{AB}$  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  $\theta$  (Рис. 1.21):

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

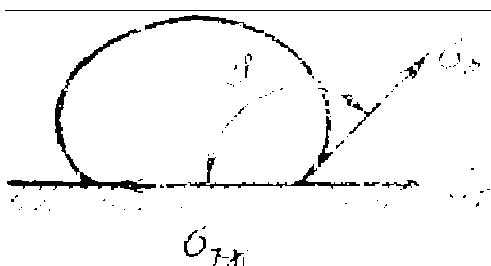


Рис. 1.21 - Рівновага рідкої краплі на твердій поверхні.

де  $\sigma_{Т-г}$ ,  $\sigma_{Т-ж}$  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  $\theta$  більше  $90^\circ$  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”).

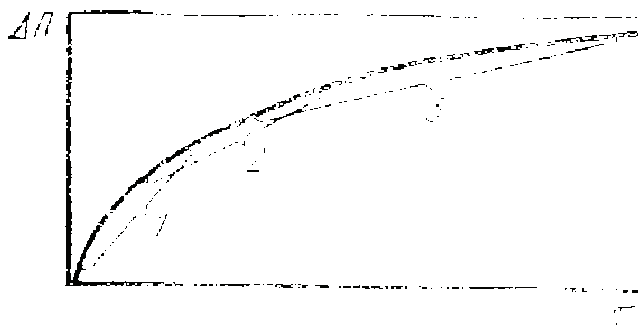


Рис. 1.22 - Кінетична крива усадки при рідкофазним спіканні:  
1 - рідкий плин, 2 - розчинення й осадження, 3 - твердофазне спікання.

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).

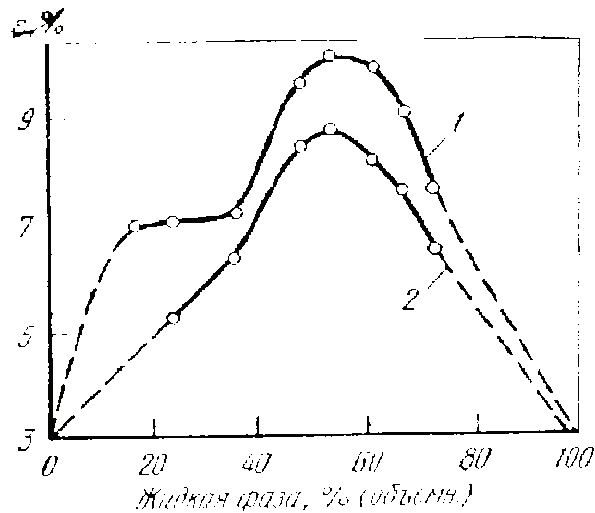


Рис. 1.23 – Криві лінійної усадки  $\epsilon$  пресовок з порошку сплаву системи W–Ag залежно від об'ємного змісту рідкої фази при  $1000^{\circ}\text{C}$ :  
1 — інфільтрація; 2 – спікання.

*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;  $\tau$  – 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 потрійних 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.

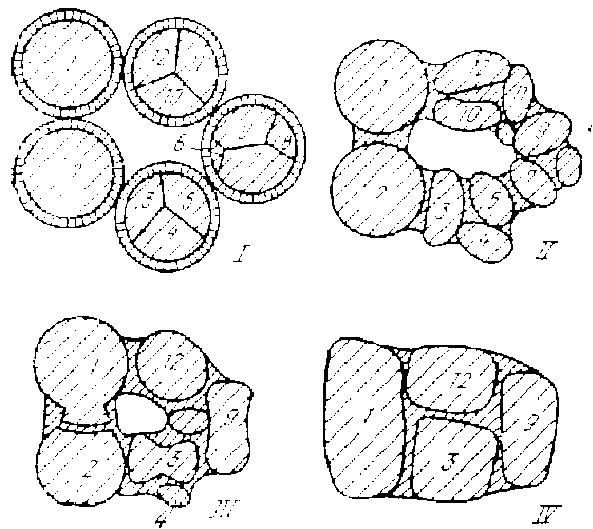


Рис. 1.24 - Схема усадки при рідкофазним спіканні порошкової системи W - Ni (1-12 - різні зерна вольфраму).

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* и *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 заниженні 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.