

## Розділ 2 НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПОРОШКОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ

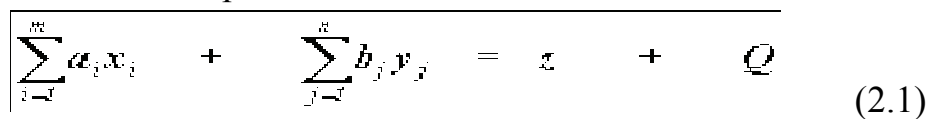
### 2.1 Саморозповсюджувальний високотемпературний синтез (СВС)

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, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 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 (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

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:  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $TiC-TiN$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrC$ ,  $ZrB_2$ ,  $ZrH_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $Mo_2$ ,  $WSe_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $BN$ ,  $AlN$ ,  $TaN_{куб.}$ ,  $TiH_2$ ,  $TiB_2-CrB_2$ . Області 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 газу 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 –  $16900 \text{ кг/мм}^2$ , модуль Юнга –  $39200 \text{ кг/мм}^2$ ; 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 карбіду 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 <sub>ад</sub> , До	Т <sub>пл.</sub> , 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 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):  $t_{\phi}$  – 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.

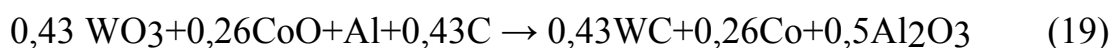
З'єднання	Мікротвердість, (кг/мм <sup>2</sup> )	
	Литі	Спечені
WC-W <sub>2</sub> C	2300-2800	2300-2800
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1800	1350
Mo <sub>2</sub> C	2000-2500	1500
VC	2100	2100
W <sub>2</sub> B	2400	2400

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - з іншої. Фази WC і Z не розділялися, незважаючи на розходження в питомих вагах, очевидно, через гарний смачиваємі WC з кобальтом і, можливо, значної взаємної розчинності при температурах ~3000K.

	Собщ, %	Ссвоб, %	Al, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	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).

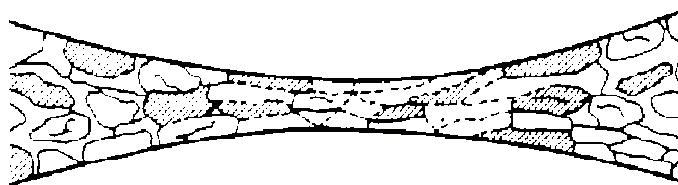


Рис. 2.1 - Утворення композиційних часток з порошків, що перебувають між соударяючимися сталевими кулями.

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.

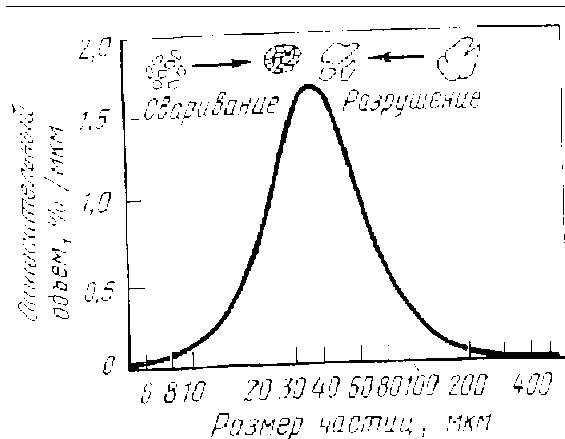


Рис. 2.2 – Рівновага між зварюванням і руйнуванням, що приводить до відносно вузького діапазону розподілу часток по розмірах.

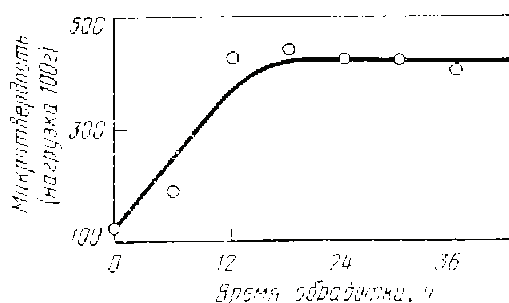


Рис. 2.3 - Зміна твердості композиційних часток при механічному легуванні Ni і Cr в атриторі.

У системах, зміцнених дисперсними оксидами, оксиди розташовуються уздовж поверхонь, що зварюються холодним зварюванням, розтягнута. 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.*

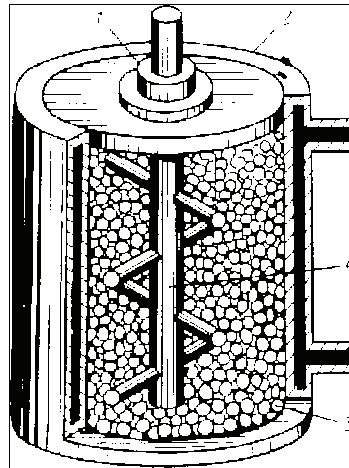


Рис. 2.4 - Схема робочої камери атритора: 1 - ущільнення;  
2 – водохіджений нерухливий корпус; 3 - сталеві кулі;  
4 - мішалка.

Механічне легування може здійснюватися у всьому встаткуванні для здрібнювання за допомогою куль: атриторах, вібротлинах, 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 змелюючих 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.

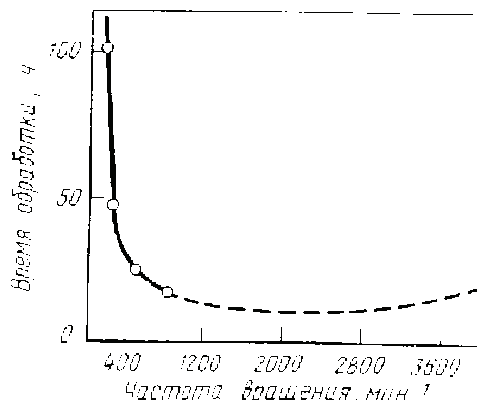


Рис. 2.5 – Мінімальний час обробки, що забезпечує ефективне механічне легування сплаву Ni - 20Cr - 2ThO<sub>2</sub> залежно від частоти обертання мішалки атритора.

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).

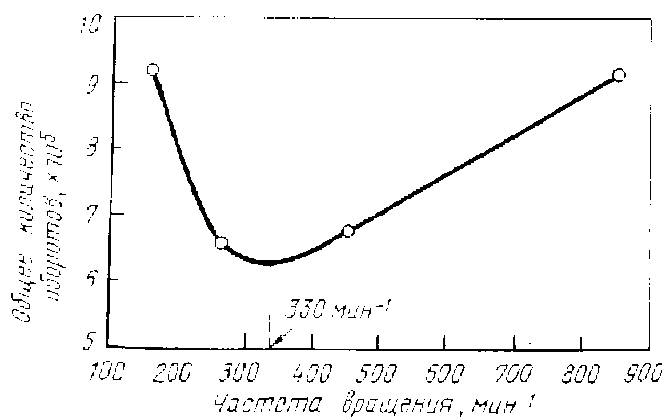


Рис. 2.6 - Залежність загального числа обертів атритора від частоти обертання.

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-1,1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub> в алюмінії була отримана з використанням природного поверхневого окислювання алюмінієвого порошку. Однак дисперсія Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub> у цьому випадку неефективна, оскільки тут включення Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub> мають форму пластин, нерівномірно розподілених у матриці. Механічне легування було успішно застосоване для забезпечення ефективного розподілу Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub> в алюмінії, що перевершує по однорідності розподіл у САП. Внаслідок цього рівень міцності механічно легованого композита Al – Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub>, що містить 2,75–5,4% (про.) дисперсоїда (Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub> + Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>), був дорівнює або перевершував рівень міцності серійного сплаву САП, що містить 11,5% (про.) Al<sub>2</sub>PRO<sub>3</sub>; 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-Nb<sub>3</sub>Sn. 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.



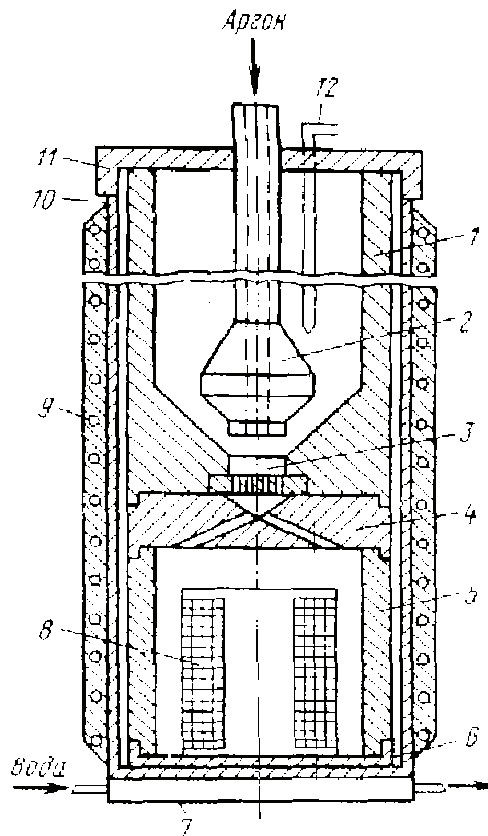


Рис. 2.8 - Схема установки для мимовільного просочення.

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 поршневих 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.

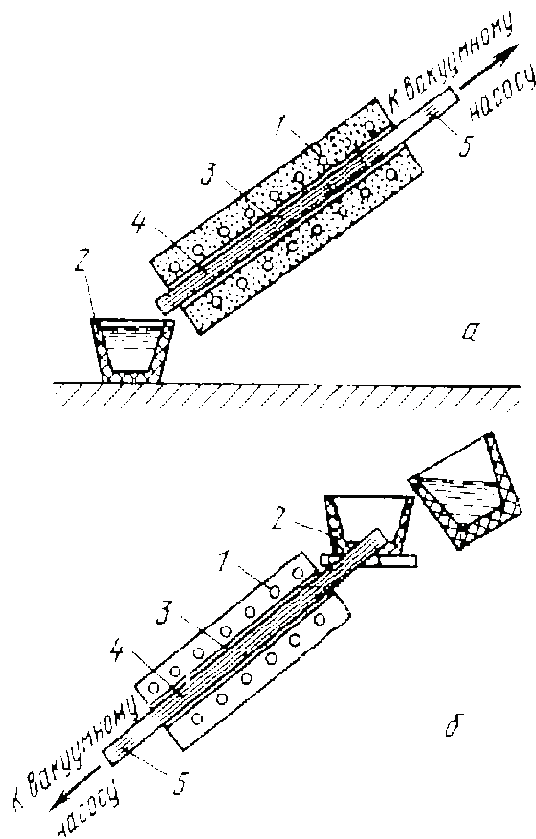


Рис. 2.9 - Схема вакуумного просочення з нижнім (а) і верхнім (б) розташуванням тигля. 1 - пекти опору, 2 - тигель, 3 - металева форма, 4 - каркас; 5 - пориста пробка.

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 заготовку. 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.

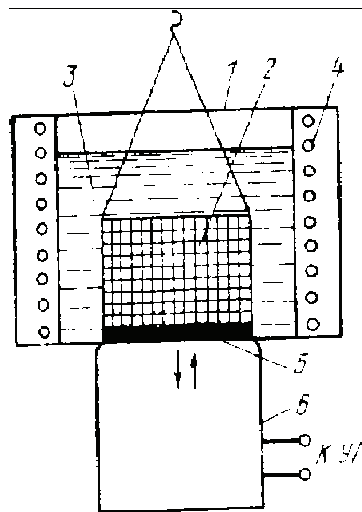


Рис. 2.10 - Схема ультразвукового просочення: 1 - посудина з рідиною; 2 - просочується заготовка; 3 - рідина, що просочує; 4 - нагрівач; 5 - мембрана; 6 – магніостріктор.

### 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 карбїду вольфраму в кобальті. При охолодженні до кімнатної температури відбувається виділення карбїду вольфраму з розчину й ріст його часток (Рис. 2.11, г). Структура твердого сплаву складається із часток карбїд; ( $\alpha_1$ ), оточених матрицею з кобальтової фази ( $\gamma$ ). У процесі високотемпературної витримки відбувається розчинення первісних карбїдних містків і усадка матеріалу.

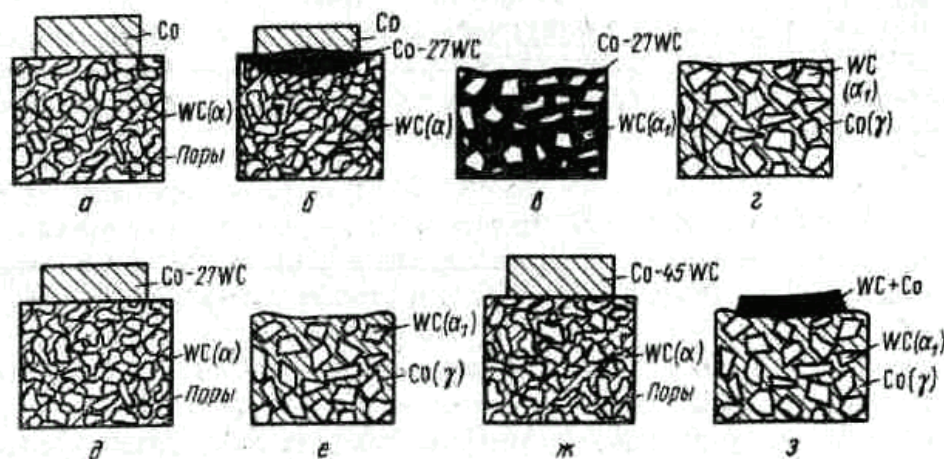


Рис. 2.11 - Схема просочення карбїду вольфраму чистим кобальтом (а - г) і сплавами кобальту з карбїдом вольфраму евтектического (д, е) і заевтектического состава (ж, з): а, д, ж - 293 -1553 ДО; б - 1553 ДО; в - 1673-1753 ДО; г,е,з - 293 ДО.

При просоченні пористого карбїдного 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 карбїду (Рис. 2.11, ж, з), то на просочується вироби, що, залишається шар, що видаляється легко, з карбїду вольфраму й кобальту. Таким чином, попереднє насичення металу елементами, з яких складається тугоплавке з'єднання, дозволяє усунути появу раковин.

Просоченням спресованого карбїду вольфраму міддю, мідно-нікелевим сплавом Cu-10%Ni, марганцевим мельхіором MnMц60-20-20 і мідносеребряним сплавом одержували кермети, призначені для роботи в торцевих ущільненнях насосів, що перекачують кислоти й луги.

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

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.

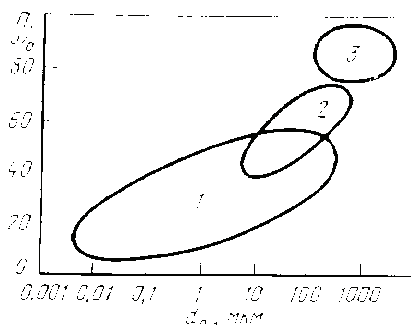


Рис. 2.12 – Діапазони значень пористості і розмірів пор пористих матеріалів з порошків (1), волокон (2) і ніздрюватих матеріалів (3).

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-механічні-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  $\Pi_o$ ), тупикові (пористість  $\Pi_m$ ) і закриті (пористість  $\Pi_z$ ). 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*  $\Phi$  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  $90^\circ$ , необхідно зовнішнім тиском перебороти опір поверхневих сил (сил капілярного опору). По відомому тиску вдавлення ртуті в пори  $r$ , поверхневому натягу для ртуті  $\sigma$  і крайовому куту змочування  $\theta$  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 екструдірують 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.