

МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКО-РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Технологии металлов»

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

*Методические рекомендации к практическим занятиям
для студентов специальности*

*1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий»
очной и заочной форм обучения*

Часть 2



Могилев 2023

УДК 669.01
ББК 30.3
Т34

Рекомендовано к изданию
учебно-методическим отделом
Белорусско-Российского университета

Одобрено кафедрой «Технологии металлов» «3» апреля 2023 г.,
протокол № 11

Составитель канд. техн. наук, доц. А. И. Хабибуллин

Рецензент канд. техн. наук, доц. А. Е. Науменко

В методических рекомендациях содержатся основные теоретические положения и методические указания к выполнению практических работ по курсу «Технология получения структуры и свойств порошков на основе металлов» для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» очной и заочной форм обучения.

Учебное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Часть 2

Ответственный за выпуск

Д. И. Якубович

Корректор

А. А. Подошевка

Компьютерная верстка

Е. В. Ковалевская

Подписано в печать

. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Печать трафаретная. Усл. печ. л.

. Уч.-изд. л.

. Тираж 26 экз. Заказ №

Издатель и полиграфическое исполнение:

Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования
«Белорусско-Российский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/156 от 07.03.2019.

Пр-т Мира, 43, 212022, г. Могилев.

© Белорусско-Российский
университет, 2023

Содержание

6 Практическая работа № 6. Расчет условий получения порошков заданного состава в шаровых мельницах.....	4
7 Практическая работа № 7. Выбор оборудования для механического легирования порошковых композиций.....	10
8 Практическая работа № 8. Процессы, происходящие при твердофазном спекании порошковых композиций.....	17
9 Практическая работа № 9. Процессы, происходящие при жидкофазном спекании порошковых композиций.....	26
Список литературы.....	30

•

Часть 2

6 Практическая работа № 6. Расчёт условий получения порошков заданного состава в шаровых мельницах

Цель работы: освоение навыков определения режимов измельчения материалов исходя из технических характеристик шаровой мельницы.

При дроблении и размоле твердого сырья изначально крупные частицы измельчаются до заданных значений. Этот способ целесообразно использовать при измельчении материалов высокой степени хрупкости, в частности Si, Sb, Cr, Mn, сплавов Al–Mg, а также ферросплавов. Механическое измельчение может проводиться путем: сжатия (статическое измельчение); удара, раздавливания, истирания, раскалывания и т. п. (динамическое измельчение).

Фаза дробления частиц до размеров от 1 до 10 мм (грубое измельчение) выполняется с использованием дробильных агрегатов различных типов конструкции (шнековых, валковых, конусных, бегунковых и др.). Для тонкого и сверхтонкого измельчения частиц (размол до стадии порошков) применяют специальные мельницы, преимущественно барабанного типа с электроприводом. В рабочий барабан мельницы помещают стальные или твердосплавные шаровидные размольные элементы, а затем – материал, подвергаемый размолу. В зависимости от интенсивности вращения барабана размольные элементы могут подниматься на различную высоту, вследствие чего размол возможен в различных режимах (скольжение, перекатывание, свободное падение).

При необходимости использовать для размельчения еще более интенсивный частотный режим применяют вибромельницы. В подобных агрегатах измельчение частиц осуществляется за счет их усталостного разрушения вследствие создания переменной амплитуды усилий сжатия и срезывания.

Тонкий помол трудноизмельчаемых материалов обычно производят с использованием мельниц планетарно-центробежной конструкции с размольными шарами. Измельчение пластичных металлов производится на мельницах роторно-вихревого типа, в которых частицы саморазрушаются под воздействием ударных нагрузок.

Простейший аппарат для измельчения твердых материалов представляет собой цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела в форме шаров или цилиндров. При вращении такого барабана (шаровой мельницы) размольные шары поднимаются на некоторую высоту (рисунок 6.1), после чего скатываются или падают вниз, дробя или истирая измельчаемый материал. Отношение диаметра барабана D к его длине L изменяет соотношение между дробящим и истирающим действием шаров. При $D/L > 3$ превалирует дробящее действие шаров, что эффективно измельчает хрупкие материалы.

При $D/L < 3$ преобладает истирающее действие, более эффективное при измельчении пластичных материалов.

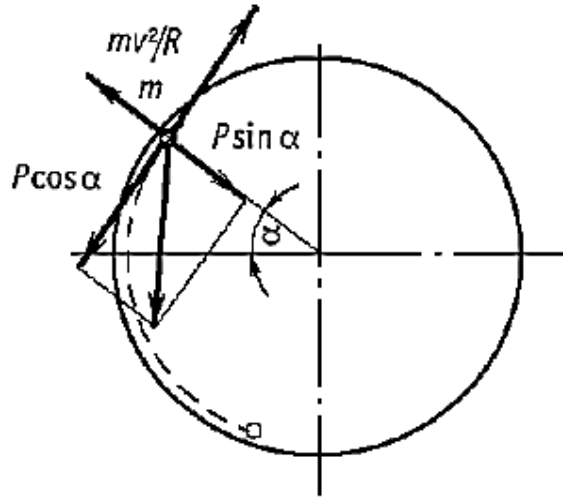


Рисунок 6.1 – Схема к расчету критической скорости барабана шаровой мельницы

Рассмотрим поведение единичного шара при работе мельницы, в соответствии со схемой, показанной на рисунке 6.1.

Одиночный шар массой P на поверхности вращающегося барабана имеет скорость v , м/с. В точке m на шар действует центробежная сила Pv^2/gR , (где g – ускорение силы тяжести, m^2/c ; R – внутренний радиус барабана, м). При некотором угле подъема α силу собственного веса шара можно разложить на силы, одна из которых направлена по радиусу $P \sin \alpha$, а другая – по касательной $P \cos \alpha$. Если пренебречь силой трения, то можно утверждать, что одиночный шар будет удерживаться на поверхности барабана не падая, до тех пор, пока $Pv^2/gR \geq P \sin \alpha$ или $v^2/gR \geq \sin \alpha$. Если скорость вращения барабана такова, что в момент прохождения шара через зенит ($\alpha = 90^\circ$), шар не упадет, то $v^2/gR = \sin \alpha = 1$. Следовательно, $v^2 = gR$. Это условие будет соответствовать критической скорости вращения барабана $n_{кр}$, мин^{-1} . Отсюда $v = \pi D n_{кр} / 60$. Соответственно, $v^2 = gR$ можно представить, как $\pi^2 D^2 n_{кр}^2 = gD/2$.

Окончательно получаем формулу для определения критической скорости вращения барабана:

$$n_{кр} = (g/2\pi^2)^{1/2} 60/D^{1/2} = 42,4/ D^{1/2}. \quad (6.1)$$

В действительности для массы шаров не существует единой критической скорости вращения из-за проскальзывания одного ряда шаров по отношению к другим, а также из-за переменного расстояния центра шаров от оси вращения. На практике расчетную величину критической скорости вращения понимают как

некую условную величину, в долях которой удобно выражать частоту вращения барабана мельницы.

При небольшой скорости вращения барабана $n < 0,2 n_{кр}$ имеет место режим перекачивания шаров. В этом случае шары поднимаются вместе со стенкой барабана, а затем скатываются по стенке. В центре образуется застойная зона, где шары практически не двигаются. Повышение скорости вращения до $n = (0,4...0,6) n_{кр}$ интенсифицирует движение шаров и сужает до минимума застойную зону. Этот интервал скорости вращения барабана обеспечивает наибольший эффект истирания материала. Он применяется обычно при получении тонких порошков с микронным размером частиц. Дальнейшее повышение скорости вращения барабана изменяет режим движения шаров. При $n = (0,75...0,85) n_{кр}$ наступает «водопадный» режим, когда шары не скатываются, а падают. Такой режим целесообразно применять при получении крупных порошков из хрупких материалов. При $n > n_{кр}$ шары прижимаются к поверхности барабана и перемещаются с небольшой скоростью. Этот режим редко применяется на практике.

Большое влияние на процесс измельчения материала в шаровых мельницах оказывает размер шаров, их масса и отношение этой массы к массе измельчаемого материала. По приближенным оценкам диаметр шара не должен превышать 5 %...6 % от внутреннего диаметра барабана мельницы. Эмпирически определены параметры загрузки барабана шарами и исходным материалом. Обычно в барабан загружают 1,7...1,9 кг стальных шаров на 1 л его объема. При этом коэффициент заполнения барабана шарами ϕ не должен превышать 0,4...5. При $\phi > 0,5$ шары чаще сталкиваются друг с другом, что снижает эффективность измельчения. При $\phi < 0,4$ снижается производительность мельницы. Объем загружаемого в мельницу материала не должен превышать объема пустот между шарами. Если материала будет больше, то его часть, не вмещающаяся в зазоры, измельчается неэффективно и мешает свободному падению шаров. Обычно соотношении между массами шаров и измельчаемого материала $\beta = 2,5...3,5$.

Если плотность шаров близка к плотности материала, например при измельчении чугунной стружки стальными шарами, то $\beta = 5...6$. При интенсивном измельчении это соотношение увеличивают до $\beta = 6...12$. Размер размольных тел (диаметр шаров) должен составлять 5 %...6 % от внутреннего диаметра барабана мельницы. Длительность размола колеблется от нескольких часов до нескольких суток. По мере увеличения времени размола средний размер частиц уменьшается сначала по крутой, а затем по пологой кривой. Чем дольше длится размол, тем меньше отклонение размера частиц от среднего, поэтому иногда приходится увеличивать время размола для выравнивания частиц по размеру.

В США при измельчении материала в шаровых мельницах применяют следующие рекомендации: размер шара должен быть примерно в 30 раз больше диаметра частиц измельчаемого порошка; объем шаров должен составлять примерно 1/2 объема барабана; объем измельчаемого материала должен быть около 1/4 объема барабана.

Для расчета времени измельчения за рубежом применяют формулу

$$E = c (1/d_2^2 - 1/d_1^2), \quad (6.2)$$

где E – энергия (работа разрушения);

c – константа, зависящая от разрушаемого материала, конструкции мельницы и условий измельчения;

d_1 и d_2 – начальный и конечный средний диаметр порошковых частиц.

Рассмотрим пример конкретного расчета по формуле (6.2). Чугунную стружку с исходным средним размером частиц 300 мкм надо измельчить до среднего размера 75 мкм. Требуется определить время, необходимое для размола стружки. Для решения задачи сначала проводят экспериментальное измельчение стружки при заведомо малом времени размола с определением среднего размера частиц. Например, чугунную стружку с размером 300 мкм мелют 8 ч. После размола получили порошок со средним размером частиц 110 мкм. Поскольку мощность мельницы величина постоянная, то можно решить задачу по соотношению энергий, затраченных на двух сопоставляемых этапах работы. Пусть E_1 – энергия, затраченная на измельчение стружки с 300 до 110 мкм, а E_2 – энергия, затраченная на дробление стружки от 110 до 75 мкм. Тогда отношение этих энергий составит: $E_2 / E_1 = (1/75^2 - 1/110^2) / (1/110^2 - 1/300^2) = 1,33$. Следовательно, для доизмельчения стружки от 110 до 75 мкм потребуется $8 \cdot 1,33 \approx 10,6$ ч. Общее время измельчения стружки с 300 до 75 мкм составит $8 + 10,6 = 18,6$ ч. Из сопоставления энергий E_1 и E_2 видно, что по мере измельчения материала требуется все больше энергии на приращение поверхности. При измельчении частиц от 300 до 110 мкм удельная поверхность порошка возросла в 7,4 раза и на это затрачена энергия E_1 . При доизмельчении порошка от 110 до 75 мкм понадобилось энергии в 1,33 раза больше, но удельная поверхность порошка возросла при этом только в 2,15 раза.

Длительность размола на практике колеблется от нескольких часов до нескольких суток. Для интенсификации размола его часто проводят в жидкой среде, которая вызывает адсорбционное понижение прочности измельчаемого материала (эффект Ребиндера). Молекулы жидкости адсорбируются на поверхности измельчаемого материала, что уменьшает поверхностную энергию и снижает прочность. Кроме того, жидкость, проникая в микропоры и трещины частиц, создает в них капиллярное давление, способствующее разрушению частиц.

Жидкость уменьшает коэффициент трения между шарами и частицами, что облегчает их перемещение относительно друг друга. Жидкая среда исключает пыление материала, препятствует агломерации дисперсных частиц и их окислению. Полезный эффект от размола в жидкости усиливается при добавлении в неё поверхностно-активных веществ (ПАВ). Жидкой средой обычно служат спирт, ацетон, вода, некоторые углеводороды. Количество жидкости должно быть таким, чтобы она достигала верхнего уровня размольных тел, находящихся в барабане мельницы; обычно оно составляет 0,15...0,25 л/кг размольных тел.

В общем случае предельный объём загружаемого в мельницу измельчаемого материала можно определить, зная объём размольных тел. Известно, что объём свободного пространства (пустот) между размольными телами составляет около 50 %. Это и есть предельный объём измельчаемого материала. Зная объём материала, аналогичным образом можно рассчитать и количество жидкости, заливаемой в барабан шаровой мельницы. Однако при загрузке жидкости необходимо учитывать дисперсность измельчаемого материала. Чем меньше размеры частиц сухого исходного порошка, тем больше он захватывает воздуха. Для шаровых вращающихся мельниц соотношение средних размеров частиц порошка до и после измельчения, называемое степенью измельчения, составляет 50...100.

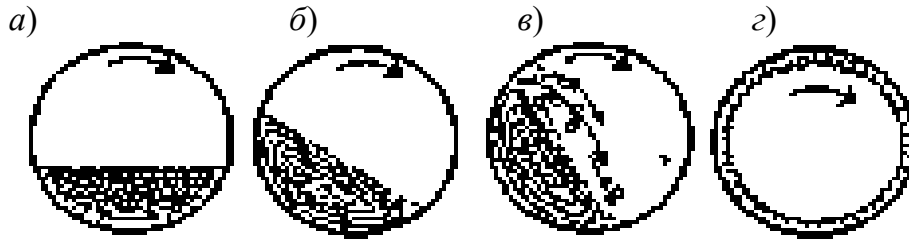
Предельно мелкий размер частиц, получаемый при тонком механическом измельчении, менее 100 нм. В литературе имеются сведения о получении порошков железа с размером частиц 10...20 нм и порошков оксидов вольфрама и молибдена размером 5 нм.

Форма частиц, получаемая в результате размола в шаровых вращающихся мельницах, зависит от природы материала и продолжительности измельчения. Для хрупких неметаллических материалов характерна осколочная, неправильная форма частиц с острыми гранями.

При измельчении материалов стараются поддерживать такие режимы работы мельницы, при которых на измельчаемый материал (со стороны размольных тел) действовали бы максимальные усилия.

На практике чаще всего применяют два основных режима работы шаровых мельниц: режим интенсивного измельчения, при котором на материал действуют в основном раздавливающие и ударные усилия, либо режим перекатывания, при котором на материал действуют истирающие и раздавливающие усилия. Первый режим применяется для получения грубых, крупных порошков, второй – для тонкого измельчения материала.

Переход в тот или иной режим достигается вариацией скоростей вращения барабана мельницы (рисунок 6.2). При получении измельчённых материалов с размером частиц порядка 1 мкм размол путём создания ударных (дробящих) усилий становится малоэффективным, т. к. свободная энергия частиц подобного материала велика, а частота воздействий размольных тел на отдельные частицы мала. Возникающие микротрещины успевают релаксировать и материал плохо поддается измельчению. В этом случае целесообразно перейти к режиму перекатывания шаров (см. рисунок 6.2, б), при котором они не падают, а, поднимаясь по стенке вращающегося барабана, перемещаются внутри сегмента из размольных тел или перекатываются по его наклонной поверхности, измельчая (истирая) находящийся между ними материал. При режиме перекатывания различимы четыре зоны движения шаров: зона подъёма шаров по стенке барабана; зона скатывания с наибольшей скоростью по поверхности сегмента из размольных тел; зона встречи скатившихся шаров со стенкой барабана; центральная застойная зона, в которой шары почти неподвижны.



a – режим скольжения при $n \leq 0,2 n_{кр}$; *б* – режим перекатывания при $n = 0,4 \dots 0,6 n_{кр}$; *в* – режим интенсивного измельчения («водопадный режим») при $n = 0,75 \dots 0,85 n_{кр}$; *г* – движение шаров при $n = n_{кр}$

Рисунок 6.2 – Схема движения шаров в барабане мельницы при различных скоростях

Увеличивая скорость вращения барабана мельницы, можно повысить эффективность режима перекатывания путём сужения или полной ликвидации застойной зоны в шаровой загрузке.

При использовании мельниц с гладкой внутренней поверхностью барабана и при небольшой относительной загрузке размольные тела не циркулируют внутри барабана мельницы. Вся их масса скользит по поверхности вращающегося барабана и их взаимное перемещение почти отсутствует (см. рисунок 6.2, *a*). Измельчение материала при таком режиме размола малоэффективно, т. к. происходит путём истирания его лишь между внешней поверхностью размольных тел и стенкой барабана мельницы.

Наличие перекатывания или скольжения размольных тел при вращении барабана мельницы зависит (при прочих равных условиях) от относительной загрузки барабана мельницы размольными телами. Изменяя величину загрузки мельницы размольными телами, можно получать в одних случаях режим перекатывания, а в других – режим скольжения.

Для управления процессом размола необходимо знать условия перехода режима скольжения в режим перекатывания и обратно.

Содержание отчета

1 Цель работы.

2 Определить скоростные режимы измельчения материала (крупный и тонкий помол) исходя из технических характеристик шаровой мельницы, приведенных в таблице 6.1.

3 Рассчитать объёмы загружаемых в мельницу размольных тел, измельчаемого материала и количество жидкости.

4 Результаты расчётов технологических параметров процесса измельчения внести в таблицу 6.2.

Таблица 6.1 – Технические характеристики шаровой мельницы

Задаваемый параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D , м	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
L / D	1,5	1,7	1,9	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Измельчаемый материал	Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	MgO	Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	MgO

Таблица 6.2 – Результаты расчетов технологических параметров измельчения материалов в шаровой мельнице.

Грубый помол							Тонкий помол						
φ	m	d	W	k	V	C	φ	m	d	W	k	V	C

Примечание – В таблице 6.2 приняты следующие обозначения: φ – коэффициент заполнения барабана мельницы; m – масса размольных тел, кг; d – диаметр размольных тел, мм; W – количество жидкости в барабане мельницы, л; k – отношение диаметров размольных тел; V – скорость вращения барабана мельницы, об/мин; C – отношение массы размольных тел к массе измельчаемого материала.

Контрольные вопросы

- 1 Назвать факторы, определяющие эффективность помола в шаровой мельнице.
- 2 Чему равна критическая скорость вращения барабана шаровой мельницы?
- 3 Каково оптимальное количество размольных тел, загружаемых в барабан мельницы?
- 4 Для чего в барабан мельницы вводится жидкая среда?
- 5 Как определить оптимальное количество жидкой среды, вводимой в барабан мельницы при грубом и тонком помоле?
- 6 Каково оптимальное соотношение массы размольных тел к массе измельчаемого материала при грубом и тонком помоле?

7 Практическая работа № 7. Выбор оборудования для механического легирования порошковых композиций

Цель работы: изучение особенностей механического легирования порошковых композиций в различных типах оборудования.

Материалы, изготовленные методами порошковой металлургии, обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с традиционными, особенно при повышенных температурах. Основной причиной повышения механических свойств является оксидная пленка на поверхности частиц порошка, которая затрудняет рекристаллизацию подобно дисперсным включениям, препятствующим движению дислокаций и затрудняющим протекание процесса собирательной рекристаллизации.

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ) выгодно отличаются от прочих композитов технологичностью. Упрочнителями в этих материалах служат дисперсные частицы, равномерно распределенные в матрице и не растворимые в ней. К основным их преимуществам относятся:

- 1) возможность повышения технологических характеристик, вследствие: исключения операций механической обработки; снижения количества отхо-

дов материалов; автоматизации процесса производства; снижения температур термообработки;

2) повышение эксплуатационных свойств изделий образованием ультрадисперсных и анизотропных структур.

К наиболее известному методу получения ДУКМ относится внутреннее окисление. Внутренне окисленный сплав представляет собой матрицу из чистого металла, с равномерно распределенными дисперсными частицами упрочняющей фазы. Частицы упрочняющей фазы могут образовываться только в композициях, включающих элементы с большой разностью свободных энергий образования оксидов. Дисперсно-упрочненные материалы, получаемые внутренним окислением, обладают высокими физико-механическими свойствами, но из-за значительных сложностей осуществления метода и длительности процесса внутреннего окисления имеют высокую стоимость.

Существенное повышение технологичности этого процесса связано с появлением метода механического легирования (МЛ). Механическое легирование как наука представляет собой широкую область на стыке материаловедения, физики и механохимии. Оно является универсальным методом синтеза большого числа химических соединений в различных порошковых материалах. При этом способе происходит интенсивное смешивание и измельчение исходных компонентов в специальных энергонапряженных мельницах-механореакторах. Частицы композиции в процессе обработки наклепываются и разрушаются, а их осколки в дальнейшем свариваются. В итоге продукт обработки представляет собой гранулы различной формы, в которых частицы исходных компонентов равномерно диспергированы друг в друге. Кроме того, исходные компоненты могут реагировать друг с другом, образуя частицы новых соединений нанометрического масштаба, которые представляют собой ультрадисперсные частицы упрочняющей фазы в металлической матрице.

В качестве кислородсодержащего компонента, необходимого для образования тугоплавкого оксида, используют химические соединения с низкой термодинамической стабильностью. Это позволяет точно дозировать количество вводимого в композицию кислорода, повышает технологичность и воспроизводимость процесса, увеличивает дисперсность и равномерность распределения образующегося тугоплавкого оксида, и, соответственно, прочностные и эксплуатационные характеристики материала.

Дисперсное упрочнение обеспечивается тугоплавкими ультрадисперсными фазами (оксидами, нитридами, карбидами и пр.), обладающими высокими значениями модуля сдвига и равномерно распределенными в матрице. Эти фазы надежно стабилизируют границы зерен матрицы, что обеспечивает упрочняющий эффект до температур $0,90 T_{пл}$ основы.

В Белорусско-Российском университете разработана теория и освоено производство механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных материалов на основе любых металлов. Компактированный экструзией материал представляет собой порошковую композицию, состоящую из матрицы, в которой равномерно распределено до 5 % по объему дисперсных

частиц упрочняющей фазы Al_2O_3 . Структура композиции характеризуется следующими параметрами: размер зерен основы $\leq 0,5$ мкм, границы зерен стабилизируются включениями Al_2O_3 размером ≤ 20 нм.

Типичная структура экструдированной порошковой композиции представлена на рисунке 7.1.

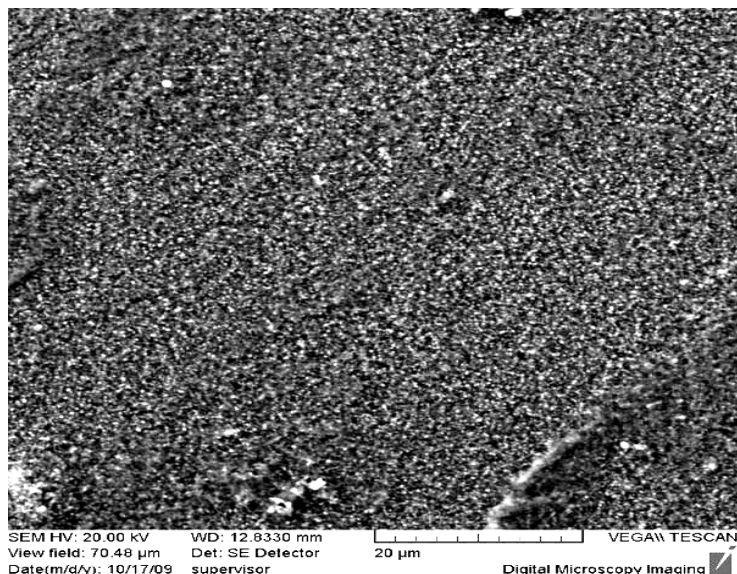
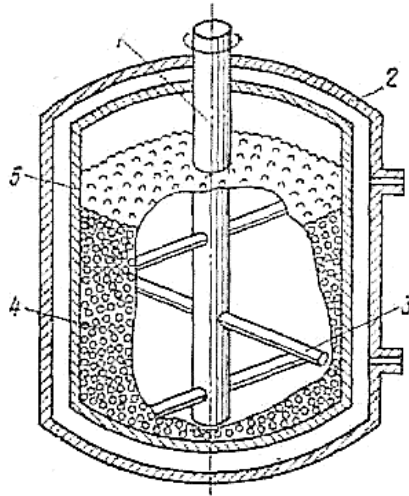


Рисунок 7.1 – Структура компактированной механически легированной меди

Подобная структура обеспечивает низкую скорость протекания рекристаллизационных процессов, высокие значения твердости и прочности не только при 20 °С, но и при температурах, достигающих $0,9 T_{пл}$. Например, изделия из дисперсно-упрочненной меди при высокой электропроводности обладают механическими свойствами, превосходящими свойства стали 40: твердость НВ 220, предел прочности при растяжении $\sigma_s = 860$ МПа, $\sigma_s^{500} = 400$ МПа, относительное удлинение $\delta = 5$ %, температура рекристаллизации 850 °С (у стали $t_{рек} = 436$ °С, несмотря на то, что температура плавления стали в полтора раза выше).

Механохимические эффекты реализуются в основном в аппаратах с высокой энергонапряженностью, которая характеризуется мощностью, приходящейся на единицу рабочего объема мельницы. Основным механореактором для механического легирования является атритор. Атриторами называют аппараты, в которых измельчение материала осуществляется шарами, приводимыми во вращение мешалкой (рисунок 7.2). При вращении мешалки скоростью ≥ 100 мин⁻¹ в движение приводится вся масса шаров, находящихся в помольной камере. Непосредственно мешалкой приводится во вращение относительно небольшое количество шаров, остальные приводятся в движение путем последовательной передачи импульсов от шара к шару. Произвольное турбулентное движение каждого шара и конвективное движение массы шаров повышает интенсивность измельчения и обеспечивает получение порошков с более равномерным распределением по размерам. В несколько раз сокращается время размола по сравнению с обычной шаровой мельницей. При механическом

легировании чаще всего применяют стальные шары диаметром 4...10 мм с отношением массы шаров атритора к массе порошков от 12:1 до 40:1. Продолжительность процесса 10 ч и более.



1 – вал мешалки; 2, 5 – стенки водоохлаждаемого кожуха; 3 – лопасти мешалки; 4 – размольные тела

Рисунок 7.2 – Вертикальный атритор

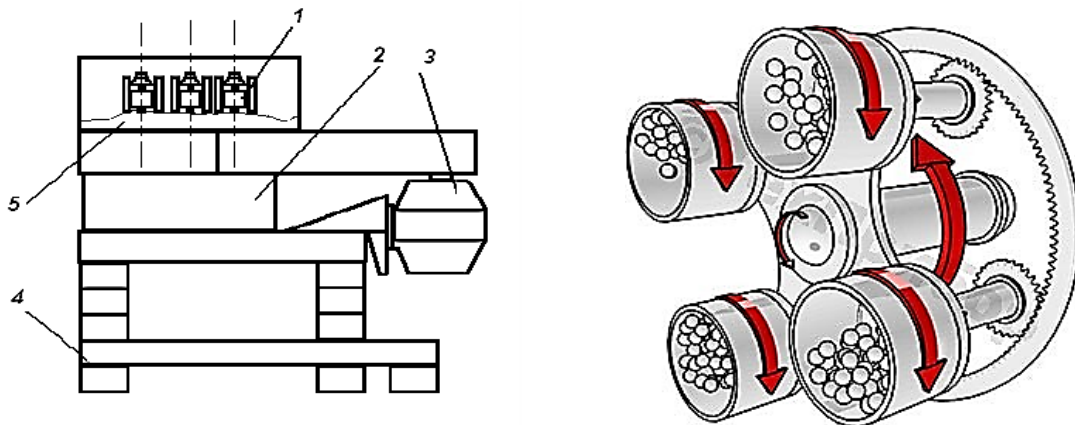
Исследования, выполненные с применением этого типа механореактора, выявили следующие основные недостатки:

- атритор не всегда позволяет достигнуть энергонапряженности, обеспечивающей протекание необходимых механохимических превращений;
- низкая надежность и долговечность, наблюдается интенсивный износ лопастей и, соответственно, значительный намол железа;
- значительное тепловыделение в процессе обработки вызывает трудность отвода тепла от центральной зоны, приводящее к преждевременной грануляции;
- низкий коэффициент полезного действия.

Наиболее интенсивное измельчение и смешение исходных материалов достигается в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ). В ПЦМ, схема которой показана на рисунке 7.3, электродвигатель через клиноременную передачу вращает корпус-шквив, на периферии которого в обоймах закреплены барабаны, способные вращаться вокруг своей оси. Центры этих барабанов при вращении шкива получают ускорение 20...35g. При вращении барабана вокруг оси шкива шары располагаются в виде сегмента, форма и положение которого во времени не меняется. Массив шаров движется с барабаном, а каждый шар движется по окружности, центром которой является ось барабана.

По достижении «зоны отрыва» шары начинают перекатываться в сегменте и вращаться вокруг собственных центров тяжести, что обеспечивает интенсивное истирание материала. Несмотря на то, что планетарные мельницы выгодно отличаются от других измельчителей траекторией движения загрузки, высокими удельной силой воздействия на измельчаемые частицы и скоростью движения загрузки в рабочем барабане, они обладают существенными

недостатками, что препятствует их применению в качестве промышленного оборудования для механического легирования.

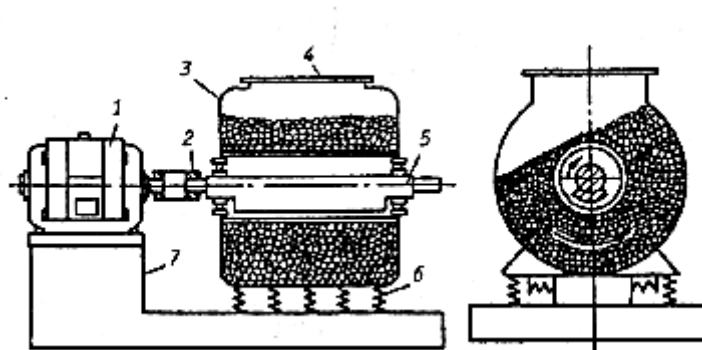


1 – корпус – шкив с обоями; 2 – основание; 3 – электродвигатель; 4 – кожух; 5 – подставка

Рисунок 7.3 – Схема планетарной центробежной мельницы

К ним относят небольшую емкость помольных камер, высокую интенсивность износа мелющих тел и помольных камер, значительный намот железа в обрабатываемой композиции.

Для механического легирования порошковых композиций широко применяются вибрационные шаровые мельницы. Принципиальная схема вибрационной мельницы показана на рисунке 7.4. Электродвигатель 1 через эластичную муфту 2 приводит во вращение дебалансный вал 5, что вызывает круговые колебания корпуса 3. Амплитуда колебаний – 2...6 мм, частота – 1000...3000 мин⁻¹.



1 – электродвигатель; 2 – упругая соединительная муфта; 3 – стальной корпус; 4 – загрузочный люк; 5 – вал с дебалансами; 6 – спиральные пружины; 7 – неподвижная рама

Рисунок 7.4 – Схема вибрационной мельницы

Корпус мельницы опирается на пружины 6, амортизирующих действие инерционных сил. Загрузка мельницы, состоящая из измельчаемого материала и шаров, получает частые импульсы от стенок корпуса мельницы. Шары

подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам корпуса. Во всех зонах корпуса на измельчаемые частицы действуют в разных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. В отличие от падающих шаров вращающейся мельницы в вибромельнице импульс единичного шара невелик, но большое число шаров и высокая частота вибрации корпуса обеспечивают интенсивное измельчение материала.

Суммарное число импульсов I , сообщаемых шарами в единицу времени, определяется по формуле

$$I = V k \varphi n z b,$$

где V – объем корпуса мельницы;

k – количество размольных шаров в единице объема;

φ – коэффициент заполнения корпуса шарами;

n – частота вращения дебалансного вала;

z – число импульсов, сообщаемых каждому шару со стороны корпуса мельницы за один оборот вала;

b – коэффициент, учитывающий дополнительное число импульсов, сообщаемых шару его соседями.

Если принять $k = 1250$ шт./дм³, $\varphi = 0,8$, $n = 1500$ об/мин, $z = 1$, $b = 1$, то число импульсов в корпусе мельницы объемом 200 дм³ составит

$$I = 200 \cdot 1250 \cdot 0,8 \cdot 1500 = 3 \cdot 10^8 \text{ мин.}$$

Для порошка, полученного в вибромельнице, характерна округлая форма частиц, что свидетельствует о ведущей роли истирающего воздействия шаров.

Основным достоинством инерционных мельниц является относительная простота. К недостаткам схемы относятся зависимость траектории движения камеры от массы загрузки и высокая окружная скорость дебалансов. В вибромельницах можно выделить три основных режима движения загрузки:

1) скольжение (истирание), при котором загрузка движется в направлении, противоположном направлению движения помольной камеры;

2) перекачивание (ударный), которое описывается криволинейной траекторией загрузки;

3) вихревой, при котором загрузка, двигаясь по пологой криволинейной траектории, заполняет весь объем помольной камеры.

В режиме скольжения скорость шаров снижается по мере удаления от стенки помольной камеры таким образом, что наличие градиента скоростей в движущейся загрузке создает условия для интенсивного истирания частиц.

Режим перекачивания можно условно сравнить с одноименным режимом движения шаровой загрузки, описанным в теории гравитационных шаровых мельниц. Согласно этой теории, частица, покинув круговую траекторию, продолжает двигаться по параболе. При этом критерием измельчения считают скорость шара по отношению к скорости измельчаемого материала в точке

встречи. В режиме перекачивания материал разрушается ударом, истиранием и раздавливанием. При лобовом ударе большая скорость деформации обеспечивает высокую скорость зарождения несовершенств кристаллического строения и ускоренную диффузию компонентов шихты, что создает условия для интенсификации химических реакций. Накопление дефектов структуры без образования новой поверхности приводит к повышению реакционной способности твердых веществ по отношению к газообразным реагентам. При скользящем ударе, в отличие от лобового, происходит местный (0,1...10 мкм) кратковременный (10^{-4} ... 10^{-3} с) разогрев композиции до 1000 °С, что инициирует механохимические превращения по тепловому механизму.

При вихревом режиме движущиеся шары перемещаются по траекториям, близким к эллиптическим кривым. Свободное перемещение шаров в этом случае значительно, и шар, двигаясь с большой скоростью до встречи со стенкой или другим шаром, воздействует на материал, главным образом, ударом.

Так как частицы материала все время находятся во взвешенном состоянии и совершают колебания сложной формы, это препятствует их слипанию и спрессовыванию. Степень измельчения материала в вибрационной мельнице зависит от продолжительности измельчения, энергонапряженности процесса, рода материала, плотности мелющих тел, от наличия поверхностно-активных веществ, газовой среды и других факторов. На размеры образующихся гранул влияет род материала, температура в помольной камере и диаметр шаров.

Вибромельницы с центральным вибратором имеют важную технологическую особенность. Размещение вибратора в центральной части помольной камеры значительно увеличивает энергонапряженность процесса механического легирования, т. к. обечайка вибратора поддерживает затухающие колебания загрузки. Несмотря на увеличение энергонапряженности при обработке композиций износ деталей, в том числе и корпуса вибратора, незначителен. Например, в нашем случае, при реакционном механическом легировании медных сплавов в вибромельнице емкостью помольной камеры 30 л при полуторасменной работе замена корпуса вибратора проводится через 10 лет эксплуатации.

Сравнительные испытания вибромельницы и атритора показали, что вибромельницы имеют следующие преимущества:

- производительность в 1,5 раза выше, чем у атритора;
- удельные затраты энергии при обработке в 1,5 раза ниже;
- при равных энергонапряженностях процесса долговечность вибромельницы в 4–5 раз выше;
- намол железа в шихте в 1,5 раза ниже.

Таким образом, с учетом таких факторов как энергонапряженность, производительность, надежность и долговечность наиболее перспективными для промышленного механического легирования являются вибрационные мельницы с центральным расположением вибратора. Экспериментальная проверка показала, что указанный тип оборудования обеспечивает реализацию необходимых механохимических превращений в композициях за счет оптимального сочетания воздействий лобового и скользящего ударов.

Содержание отчета

- 1 Цель работы.
- 2 Указать причины повышения механических свойств ДУКМ.
- 3 Зарисовать схемы атритора и вибромельницы, описать принцип их работы, преимущества и недостатки.
- 4 Рассчитать суммарное число импульсов I , сообщаемых шарами в единицу времени, при рабочем объеме помольной камеры 30 дм³.
- 5 Записать механохимические процессы, происходящие при обработке композиций в вибромельнице.

Контрольные вопросы

- 1 Указать условие, при котором в композициях могут образовываться высокодисперсные частицы упрочняющей фазы.
- 2 Указать причины повышения механических и эксплуатационных свойств ДУКМ.
- 3 Указать преимущества вибромельниц по сравнению с атриторами и планетарными мельницами.
- 4 Перечислить основные режимы движения загрузки в помольной камере вибромельницы и их отличия.

8 Практическая работа № 8. Процессы, происходящие при твердофазном спекании порошковых композиций

Цель работы: изучение особенностей процессов, происходящих при твердофазном спекании порошковых композиций.

Нагрев и выдержку порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств называют спеканием.

Спекание – исключительно сложный физико-химический процесс, при котором реализуется комплекс разнообразных явлений, протекающих последовательно или одновременно. При спекании изменяется структура и свойства порошковых тел, их размер, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной диффузии, имеют место различные дислокационные явления, релаксация напряжений, рекристаллизация и др.

При нагреве многокомпонентных порошковых материалов довольно часто происходит расплавление какой-либо (но не основной) компоненты и появление жидкой фазы, которая оказывает существенное влияние на закономерности спекания. Поэтому принято разделять процесс спекания на две разновидности – твердофазное и жидкофазное спекание.

Твердофазное спекание

При температуре около $0,75 T_{пл}$ между двумя соприкасающимися частицами происходит обмен атомами, в результате которого они припекаются или привариваются друг к другу.

На рисунке 8.1 показана микрофотография сферического порошка бронзы после выдержки при повышенной температуре.

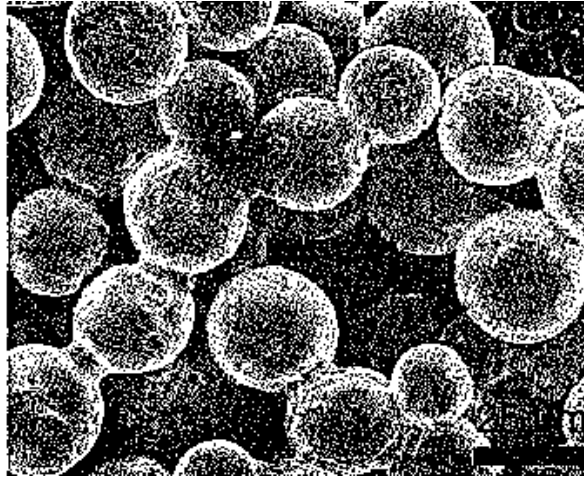


Рисунок 8.1 – Микрофотография сферического порошка бронзы после выдержки при повышенной температуре (электронный сканирующий микроскоп)

Видно, что некоторые частицы «сварились» и между ними образовались перемычки – «шейки». На этом рисунке видны важные геометрические элементы, которые будут использованы в дальнейшем при анализе процесса спекания: радиус частицы, радиус «шейки», радиус сечения образовавшегося контакта между частицами, сближение центров частиц.

Обычно рассматривают шесть стадий спекания:

- 1) возникновение и развитие связей между частицами;
- 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов;
- 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле;
- 4) сфероидизация пор;
- 5) уплотнение за счет усадки изолированных пор;
- 6) укрупнение пор.

Развитие связей между частицами – это диффузионный процесс и он начинается сразу при нагреве порошкового тела. В результате возникают «шейки», соединяющие частицы. Рост шеек сопровождается расширением и упрочнением межчастичных контактов. По мере дальнейшего роста «шеек» происходит закрытие поровых каналов. Появляются изолированные поры. Суммарный объем пор уменьшается и происходит уплотнение (усадка) порошкового тела. Сфероидизация пор также является следствием роста «шеек». При достаточно высокой температуре и длительной выдержке можно получить идеальные сферические поры. К этому часто стремятся, поскольку сфероидизация пор повышает механические свойства пористого тела. Важной стадией спекания является усадка изолированных пор, требующая длительной

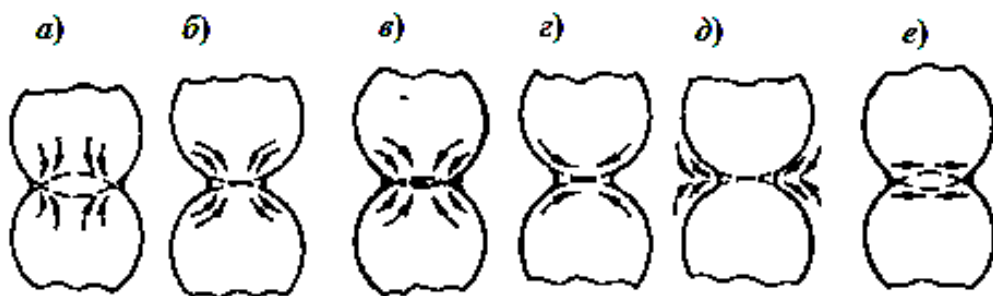
выдержки при высокой температуре. В некоторых случаях, при особо длительных выдержках (сотни часов), можно получить беспористую заготовку. Укрупнение пор представляет собой поглощение мелких пор более крупными. Общая пористость при этом не изменяется и уплотнения порошковой заготовки не происходит.

Движущие силы спекания. При нагреве свободная энергия порошкового тела понижается, поскольку система стремится минимизировать поверхности любого вида и уменьшить микроискажения в элементах структуры порошковых частиц. Высвобождение свободной энергии является энергетической основой движущих сил спекания.

Существует механическая концепция движущих сил спекания, также основанная на термодинамических принципах. Суть ее сводится к тому, что поверхностная энергия твердого тела эквивалентна поверхностному натяжению – силе, стремящейся уменьшить площадь поверхности и понизить избыток энергии, связанный с величиной поверхности. Это справедливо в условиях большой подвижности атомов при повышенной температуре, что имеет место при спекании.

Механизмы массопереноса. В порошковом теле при повышенной температуре могут действовать следующие механизмы транспорта вещества: перенос через газовую фазу; поверхностная диффузия; объемная диффузия; вязкое течение; течение, вызываемое внешними нагрузками.

Перенос через газовую фазу. Идеальная модель этого механизма представлена на рисунке 8.2, д. Этот механизм еще называют «испарение – конденсация». Вещество испаряется с выпуклых участков частиц и конденсируется на вогнутой поверхности контактного перешейка. Этот механизм приводит к росту «шеек» и сфероидизации пор, но не изменяет объем спекаемого тела. Очевидно, что рассматриваемый механизм играет существенную роль только для материалов с относительно высоким давлением паров при температуре спекания (не ниже 1...10 Па).



a – вязкое течение; *б* – объемная диффузия без усадки; *в* – объемная диффузия с усадкой; *г* – поверхностная диффузия; *д* – перенос вещества через газовую фазу; *е* – припекание с дополнительным давлением

Рисунок 8.2. – Схема разных механизмов припекания сферических частиц

Поверхностная диффузия. Этому транспортному механизму соответствует модель на рисунке 8.2, г. Легкоподвижные адсорбированные атомы (адатомы) обычно перемещаются (мигрируют) на поверхности в тонком дефектном по

структуре слое. Под влиянием поверхностной диффузии эти атомы концентрируются на поверхности «шеек», увеличивая прочность межчастичного сцепления и сглаживая поверхность соприкасающихся частиц. Поры при этом сфероидизируются, но не изменяются в объеме.

Объемная диффузия. Модель объемной диффузии, не приводящая к усадке, и модель со стоком в области контакта показаны на рисунке 8.2, б, в. Массоперенос в объеме частицы основан на механизме диффузионного блуждания атомов в кристаллической решетке путем последовательного замещения ими вакансий. Сведения об источниках избыточных вакансий и их стоках (местах оседания), а также эффекты объемной диффузии, приведены в таблице 8.1.

Вязкое течение. В середине прошлого века Я. И. Френкель обосновал механизм вязкого течения, решив задачи о слиянии двух соприкасающихся порошинок и заплывании изолированной поры (рисунок 8.3). Он исходил из того, что существует аналогия между вязким течением аморфных тел и кристаллических веществ. И в том, и в другом случае вязкое течение представляет собой процесс непороговой ползучести. Различие в том, что у аморфных тел в процессе ползучести происходит кооперативное перемещение атомов, определяемое вязкостью, а у порошковых кристаллических тел атомы перемещаются скачкообразно под влиянием капиллярного давления или различия напряжений в объеме порошкового тела.

Таблица 8.1 – Пути движения атомов и эффекты спекания

Источник избыточных вакансий	Сток избыточных вакансий	Эффект объемной диффузии
Вогнутые поверхности «шеек»	Выпуклые поверхности частиц	Рост «шеек», сфероидизация пор
Вогнутые поверхности «шеек»	Границы зерен	Рост «шеек», сфероидизация и усадка пор
Поверхность сферических пор	Поверхность более крупных пор	Укрупнение (коалесценция) пор
Поверхность сферических пор	Границы зерен	Укрупнение и усадка пор
Границы зерен	Границы зерен	Рост «шеек», усадка пор

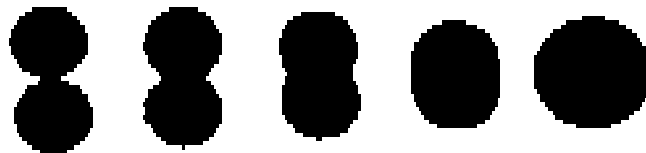


Рисунок 8.3 – Слияние двух сфер в режиме вязкого сечения

Диффузионная ползучесть (крип) представляет собой направленное перемещение вакансий от поверхности, где приложено давление, к свободным поверхностям и, соответственно, обратное движение атомов. Свободными поверхностями являются внешние границы порошкового тела, границы зерен и

блоков. Вязкое течение кристаллических тел при малых нагрузках и диффузионное перераспределение вещества за счет градиента химического потенциала – идентичные процессы, в основе которых лежит вакансионный механизм. В процессе изотермического спекания сначала наблюдается повышенная текучесть вещества, но со временем она уменьшается. Это является следствием высокой концентрации дефектов кристаллической решетки в начале спекания и последующего восстановления искажений решетки. В соответствии с этим скорость усадки при изотермическом спекании, связанная с объемным деформированием частиц и затеканием вещества в поры также замедляется.



Рисунок 8.4 – Залечивание поры в режиме вязкого течения

На рисунке 8.5 в схематичном виде показано последовательное развитие процесса спекания, начиная от состояния свободной засыпки порошка и до окончательно спеченного порошкового материала.

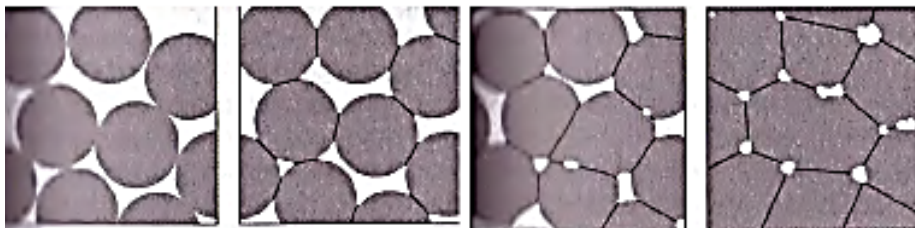


Рисунок 8.5 – Постадийное развитие процесса спекания

Начальная стадия характерна возникновением «шеек» и наличием большого объема остроугольных пор. На промежуточной стадии число «шеек» и поверхность контактов возрастает, а объем пор уменьшается, причем поры становятся более округлыми. В конце спекания в структуре материала видны мелкие изолированные округлые поры и развитые межчастичные границы. Присутствуют также более крупные частицы по сравнению с исходными.

Рекристаллизация частиц

В процессе спекания происходит укрупнение частиц, которое называют рекристаллизацией. Явление рекристаллизации в порошковом материале происходит в результате переноса вещества путем перемещения атомов через межчастичную границу. Такое перемещение направлено в сторону частиц с меньшей величиной свободной энергии, которыми являются более крупные частицы. Таким образом, происходит поглощение мелких частиц более

крупными. Установлено правило, по которому кристаллы (частицы), имеющие шесть граней и более, будут расти, а частицы, имеющие менее шести граней, будут уменьшаться в размере вплоть до полного исчезновения. Частицы с числом граней 6 и более образуют в сечении вогнутые границы, а частицы, имеющие менее шести граней, – выпуклые границы (рисунок 8.6).

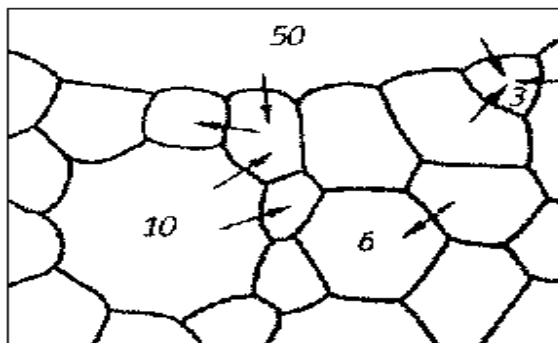


Рисунок 8.6 – Схема роста частиц при нагреве порошкового тела (стрелки указывают направление движения границ)

С ростом межчастичных контактов границы зерен получают возможность прорасти из одной частицы в другую. Этот процесс называют межчастичной собирательной рекристаллизацией. Поры и посторонние включения (оксидные пленки, межкристаллитное вещество и др.) тормозят движение границ, поэтому рост зерен продолжается не до образования монокристалла, а останавливается на некотором среднем размере.

Кроме межчастичной собирательной рекристаллизации, в процессе спекания происходит и рекристаллизация обработки, связанная с процессом роста деформированных перед спеканием зерен. Однако у пористых тел рекристаллизация обработки проявляется в меньшей степени, чем у плотных (литых) материалов. Это объясняют тем, что в пористом теле претерпевают деформацию преимущественно участки контактов частиц, тогда как внутри частиц напряжения существенно не изменяются.

Рекристаллизация в пористых заготовках имеет несколько фаз. Поверхностная и объемная рекристаллизация начинается при $0,3...0,45 T_{пл}$. Собирательная межчастичная рекристаллизация начинается при $0,45 T_{пл}$ и особенно интенсивно проходит при $0,75...0,85 T_{пл}$.

Межчастичная собирательная рекристаллизация завершает построение структуры порошкового тела, начатое процессами прессования и спекания.

Уплотнение порошкового тела.

Перед спеканием порошковая формовка обладает значительной пористостью. Во время спекания обычно происходит сокращение объема и числа пор (усадка), что приводит к уплотнению спекаемого тела. Однако нагрев формовок до $100\text{ }^{\circ}\text{C}...150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в начале спекания обычно сопровождается не уменьшением, а увеличением их объема.

Это происходит в связи с тем, что удаление паров воды и газов, испарение или выгорание связок и связующих сопровождаются релаксацией упругих напряжений. При этом происходит уменьшение суммарной площади межчастичных контактов и рост объема формовки.

При дальнейшем повышении температуры до $0,4...0,5 T_{пл}$ релаксация напряжений заканчивается, пленки оксидов восстанавливаются, смазки и связующие выгорают. В результате неметаллические контакты между частицами заменяются металлическими, и увеличивается их площадь. Заключительная стадия спекания протекает при температуре $0,7...0,9 T_{пл}$ металлического порошка. На этой стадии завершаются все процессы, сопровождающие нагрев, – расширение и упрочнение металлических контактов между частицами, сфероидизация и коалесценция пор, рекристаллизация.

Характерной особенностью усадки является замедление ее скорости при изотермической выдержке. При изотермическом спекании любых металлических порошков снижение скорости сокращения объема пор связано с уменьшением их объема. Если после длительного изотермического спекания, когда усадка уже прекратилась, повысить температуру, то скорость усадки возрастет и она продолжится. Каждый новый подъем температуры приводит к интенсификации процесса усадки.

Влияние технологических факторов на процесс спекания и свойства порошковых тел

Исходные порошки. С увеличением дисперсности порошка процесс спекания формовок ускоряется. Интенсификации спекания способствуют оксиды, содержащиеся на поверхности частиц и восстанавливающиеся при нагреве. Установлено, что на поверхности дисперсных порошков железа, меди, молибдена имеются оксидные пленки толщиной $40...60$ нм. Губчатая поверхность, остающаяся после восстановления оксидной пленки, активней, чем поверхность изначально свободная от оксидов. Более толстые оксидные пленки на поверхности крупных частиц затрудняют металлизацию межчастичных контактов и могут тормозить процесс спекания. Наличие поверхностных дефектов и микропор с малым радиусом кривизны на стыках частиц активирует усадку. Усадка при спекании уменьшается, если исходный порошок или формовка подвергается предварительному отжигу, который, как правило, сглаживает рельеф поверхности и устраняет поверхностные дефекты.

Давление формования. При повышении давления формования и увеличении исходной плотности формовок их линейная и объемная усадки при спекании уменьшаются. Одна из причин этого в том, что чем выше плотность порошкового тела, тем выше его коэффициент вязкости, а вязкость затрудняет усадку. Другая возможная причина – постоянство отношения объема пор в нагреваемом теле до и после спекания. Пределы давлений прессования зависят от пластичности металла. Увеличение давления формования приводит к повышению механических свойств спеченных порошковых изделий.

Если плотность формовки неодинакова по высоте, то после спекания можно наблюдать типичный дефект, который называют «талия» (рисунок 8.7).

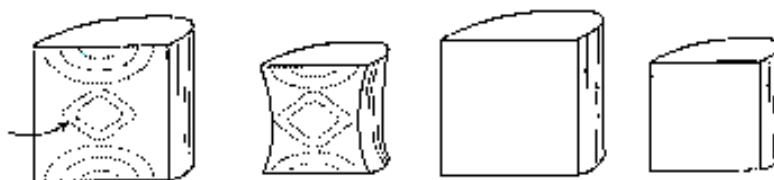
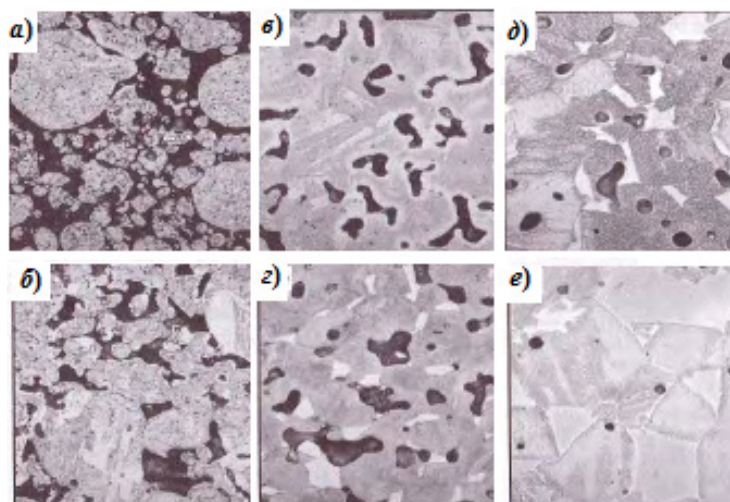


Рисунок 8.7 – Усадка при спекании у разных формовок

На этом рисунке сопоставляются две формовки. Формовка в левой части рисунка получена прессованием порошка в форме. У такой формовки неодинаковая плотность по высоте, что вызывает повышенную усадку в средней части формовки и появление «тали» при спекания. Формовка справа получена методом инъекционного формования из порошка с размером частиц около 10 мкм. Эта формовка отличается однородной плотностью в исходном состоянии и не имеет дефекта после спекания.

Температура спекания. С повышением температуры спекания плотность порошковых изделий возрастает. На рисунке 8.8 представлены микрофотографии структуры формовок из порошка нержавеющей стали после спекания при разных температурах. Хорошо видна эволюция структуры в направлении уплотнения порошкового материала. Прочность, как и плотность, повышается с ростом температуры спекания. При быстром подъеме температуры в крупных формовках могут происходить локальные обособления усадки из-за местных различий в температуре. Это может привести к короблению и искажению формы спеченных изделий.



a – 1000 °C; *б* – 1100 °C; *в* – 1200 °C; *г* – 1260 °C; *д* – 1300 °C; *е* – 1365 °C

Рисунок 8.8 – Микроструктура формовок из порошка нержавеющей стали, спеченных при разной температуре

Продолжительность спекания. С увеличением времени спекания наблюдается сначала резкий, а затем более медленный рост плотности исходной

формовки. Максимальная прочность спеченного изделия достигается за сравнительно короткое время изотермической выдержки, причем дальнейшая выдержка при этой же температуре может даже несколько снизить прочность спеченного материала. Однако достижение максимальной пластичности требует обычно длительной выдержки. Это объясняется необходимостью более полного удаления кислорода и других газовых примесей. Практически изотермическая выдержка при спекании, в зависимости от состава порошков, исходной и конечной плотности, размера и формы заготовок, типа защитной среды и других факторов, может длиться от десятков минут до нескольких часов.

Атмосфера спекания. Замечено, что при спекании в восстановительной среде достигается более высокая плотность заготовки, чем при спекании в нейтральной атмосфере. Это вызвано тем, что восстановление оксидных пленок активирует миграцию атомов как на поверхности, так и в объеме частиц. Особенно быстро и полно протекает спекание в вакууме. В ряде случаев вакуум позволяет снизить температуру спекания.

Отмечается три характерных механизма влияния атмосферы спекания:

- 1) адсорбционное воздействие на величину энергии поверхностных пор и уровень капиллярных сил;
- 2) травящее воздействие с образованием летучих веществ, повышающее шероховатость поверхности;
- 3) торможение уплотнения, вызванное образованием пленки нелетучего соединения в результате взаимодействия частиц порошка с газовой средой.

Активированное спекание. Активированное спекание представляет собой вариант ускоренного спекания, когда дополнительные химические и физические факторы интенсифицируют процесс. Химические факторы основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций, процессов диссоциации химических соединений и др. К химическим способам относится изменение атмосферы спекания, введение добавок, реагирующих со спекаемым материалом. Наиболее эффективным примером активирующего влияния малых добавок может служить небольшая добавка никеля (менее 0,1 %) в порошок вольфрама. Эта добавка позволила снизить температуру спекания вольфрама с 2500 °С до 1300 °С при достижении одинаковой предельной плотности. Исследования эффекта малых добавок показали, что для активирования процесса спекания добавка должна отвечать определенным требованиям. Температура добавки должна быть существенно ниже температуры плавления основного металла, что обеспечивает высокую диффузионную подвижность атомов добавки по сравнению с атомами основы. Металл добавки должен быть поверхностно-активным по отношению к основному металлу для образования межзеренных прослоек диффузионным путем. Растворимость добавки и основы должна быть односторонней: основной металл должен хорошо растворяться и диффундировать в добавке, а добавляемый металл не должен растворяться в основном. Это обеспечит возникновение и устойчивое существование легко деформируемых межзеренных прослоек. Применительно к спеканию вольфрама эффективной добавкой может быть не только никель, но и палладий.

Физические факторы базируются на интенсивном измельчении порошка, воздействии на него облучения, магнитного поля и др. Интенсивное измельчение частиц увеличивает их суммарную поверхность, повышая запас избыточной энергии порошка, усиливает действие капиллярных сил в связи с возрастанием поверхности частиц и повышает концентрацию дефектов кристаллической решетки. У наноразмерных частиц наблюдают снижение температуры плавления в связи с изменением колебательного спектра атомов.

Содержание отчета

- 1 Цель работы.
- 2 Указать стадии спекания, движущие силы, механизмы массопереноса.
- 3 Указать пути движения атомов и эффекты объемной диффузии.
- 4 Указать особенности механизмов: вязкого течения, рекристаллизации частиц, уплотнения порошкового тела.
- 5 Перечислить влияние технологических факторов на процесс спекания и свойства порошковых тел.

Контрольные вопросы

- 1 Как образуются связи между частицами?
- 2 Что является энергетической основой движущих сил спекания?
- 3 Чем отличается механизм поверхностной диффузии от объемной?
- 4 Как влияют оксиды, атмосфера, давление формования, температура и продолжительность выдержки на процесс спекания?

9 Практическая работа № 9. Процессы, происходящие при жидкофазном спекании порошковых композиций

Цель работы: изучение особенностей процессов, происходящих при жидкофазном спекании порошковых композиций и их инфильтрации.

Многие порошковые системы спекают в присутствии жидкой фазы, образующейся в результате плавления одного из компонентов, или при образовании эвтектики. Примерами таких систем являются: Cu–Sn (227); Fe–Cu (1083); Fe–P (1050); Cu–Pb (326); Cu–Bi (270); Cu–Cd (314); W–Cu (1083); Mo–Ag (961); Cr₃C₂–Ni (1280); WC–Co (1340); TiC–Ni (1280) и др. В скобках у каждой системы указана температура плавления легкоплавкого компонента в градусах Цельсия.

Различают спекание с жидкой фазой, исчезающей вскоре после ее появления, и спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки. В обоих случаях количество жидкой фазы не должно быть чрезмерно большим, иначе спекаемая заготовка может потерять заданную форму. При жидкофазном спекании система состоит из твердой, жидкой и

газообразной фаз. Характерным для такой системы, как и при твердофазном спекании, является наличие поровых каналов, проявляющих капиллярные свойства. Если жидкость хорошо смачивает твердые частицы, то при этом происходит более интенсивное уплотнение, чем при твердофазном спекании. В результате остаточная пористость в заготовках, полученных при твердофазном спекании, может быть меньше 0,1 %.

Мерой смачивания является величина краевого угла ν (рисунок 9.1). При полном смачивании, когда $\nu = 0$, может быть достигнуто максимальное уплотнение. Полное несмачивание имеет место при $\nu = 180^\circ$. Практика показала, что при плохом смачивании ($\nu > 90^\circ$) жидкая фаза тормозит спекание.

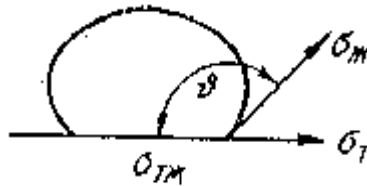


Рисунок 9.1 – Равновесие жидкой капли на твердой поверхности

Краевой угол смачивания определяется соотношением свободной энергии на трех межфазных поверхностях раздела:

$$\cos \nu = (\alpha_m - \alpha_{m-ж}) / \alpha_{ж} ,$$

где α_m , $\alpha_{ж}$, $\alpha_{m-ж}$ –поверхностные энергии на границах раздела «твердое тело – газ», «жидкость – газ» и «твердое тело – жидкость» соответственно.

Жидкие металлы хорошо смачивают чистые металлические поверхности, а также поверхности оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других соединений, с которыми они вступают в химическое взаимодействие.

Процесс уплотнения при жидкофазном спекании протекает по стадиям. Сначала идет вязкое течение жидкости, приводящее к перегруппировке твердых частиц, затем начинает действовать механизм растворение-осаждение и на заключительной стадии происходит образование жесткого скелета в условиях твердофазного спекания. Перегруппировка частиц происходит быстро. При содержании жидкой фазы 25 %...35 % (объемн.) может быть достигнута теоретическая плотность. При меньшем количестве жидкой фазы (5 % и более) ведущая роль в спекании принадлежит механизму растворение-осаждение.

Этот механизм обычно проявляет себя в таких системах, где твердая тугоплавкая компонента хорошо растворяется в жидкой легкоплавкой составляющей. На завершающей стадии процесс спекания замедляется. Происходит срастание частиц и затрудняется продвижение жидкости. Формирование жесткого скелета подчиняется закономерностям твердофазного спекания.

Спекание с исчезающей жидкой фазой. Рассмотрим смесь порошков из тугоплавкого основного компонента А и более легкоплавкого компонента В. Компонент В при спекании плавится и в жидком состоянии диффундирует в

межчастичное пространство компонента А. При взаимодействии компонентов образуется твердый раствор с растворением компонента А в компоненте В. При перекристаллизации компонента А через расплав В зерна компонента А стягиваются силами поверхностного натяжения, инициируя интенсивную усадку формовки. Далее, после исчезновения жидкой фазы, процесс продолжается в режиме твердофазного спекания.

Типичным примером спекания с образованием жидкой фазы, исчезающей в процессе нагрева, является производство постоянных магнитов из смеси порошков железа, никеля и алюминия. Этот сплав содержит около 28 % Ni, 14 % Al, остальное – Fe. Алюминий вводят в виде молотой лигатуры Fe–Al с температурой плавления приблизительно 1150 °С. Жидкая лигатура взаимодействует с твердыми частицами железа и никеля с образованием тройных твердых растворов. При производстве антифрикционных материалов бронзовые и бронзографитовые системы (Cu–Sn и Cu–Sn–C) также являются примерами спекания с исчезающей при нагреве жидкой фазой.

Спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки. Довольно часто спекаются смеси порошков из двух или нескольких компонентов, отличающихся от рассмотренных ранее тем, что растворимость более тугоплавкого металла в жидкой фазе сравнительно мала. В этом случае, независимо от времени, жидкая фаза присутствует в спекаемой формовке до конца изотермической выдержки.

Рассмотрим смесь из порошка основного тугоплавкого компонента А и легкоплавкого В, в расплаве которого компонент А частично растворяется. Появляющаяся при нагреве жидкая фаза заполняет поры, смачивая компонент А и растворяя его мелкие частицы. Благодаря повышенной кривизне поверхности мелких частиц образуется пересыщенный, по отношению к крупным частицам, раствор. Поэтому одновременно с растворением мелких частиц компонента А идет процесс выделения этого же компонента на поверхности его крупных частиц. В результате перекристаллизации происходит рост крупных частиц за счет мелких. При этом крупные частицы компонента А неправильной формы приобретают ограниченную или овальную, округлую форму.

Наряду с перекристаллизацией компонента А через его раствор в компоненте В, жидкая фаза выполняет также функцию стягивания частиц А силами поверхностного натяжения. Благодаря большой поверхности контакта компонентов А и В появляется возможность получить практически беспористую структуру сплава.

Характерным примером спекания с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки, может служить производство твердых сплавов, содержащих карбид вольфрама и кобальт. При спекании этой системы образуется жидкая фаза на основе кобальта, через которую происходит перекристаллизация карбида вольфрама. Жидкая фаза может оставаться в формовке до конца изотермической выдержки при спекании и в том случае, если компоненты А и В взаимно нерастворимы. При таком варианте спекания легкоплавкий компонент В затекает в поры между частицами основного компонента А и тормозит усадку при наличии уже образовавшегося жесткого

скелета из частиц А. В итоге, усадка либо вообще не происходит, или она незначительна.

Инфильтрация. Заполнение пор порошковой формовки расплавленным металлом или сплавом называют инфильтрацией. До 1982 г. инфильтрацию называли «пропитка». Сущность инфильтрации проста: из порошка тугоплавкого компонента формируют пористый каркас, а затем поры каркаса заполняют расплавом более легкоплавкого компонента. Теория процесса та же, что и при жидкофазном спекании. Капиллярные силы создают давление на расплав:

$$\Delta P = 4 \gamma \cos \nu / r_n,$$

где γ – поверхностная энергия расплава;

ν – угол смачивания;

r_n – радиус поровых каналов.

Условие осуществления инфильтрации $\nu < 90^\circ$. При $\nu \geq 90^\circ$ инфильтрация невозможна. Например, пористое тело из Al_2O_3 невозможно заполнить расплавом железа из-за плохой смачиваемости. Уплотнение порошкового тела при инфильтрации аналогично спеканию в присутствии жидкой фазы. Скорость инфильтрации составляет около 1 мм/с. Высота (толщина) инфильтрованного слоя h зависит от свойств расплава и длительности его контакта τ с твердым каркасом.

Инфильтрацию из внешних источников ведут методом наложения или методом погружения. При методе наложения пористый каркас, вместе с помещенным на нем (наложенным) твердым легкоплавким компонентом, загружают в нагревательное устройство с защитной атмосферой или вакуумом и нагревают до температуры на $100^\circ C \dots 150^\circ C$ выше температуры плавления наложенного компонента. Образующийся расплав впитывается в поры каркаса.

Для сплавов на основе железа хорошим инфильтрантом является медь с добавками никеля, марганца, алюминия, углерода, цинка. На рисунке 9.2 представлена микроструктура инфильтрованной стали с исключительно высокой ударной вязкостью (около 3 МДж/м²) при содержании углерода 0,9 %.

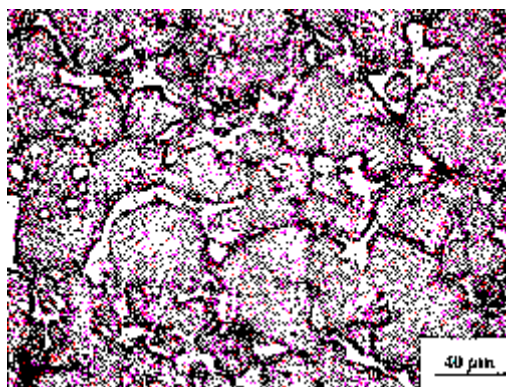


Рисунок 9.2 – Микроструктура порошковой инфильтрованной стали

Содержание отчета

1 Цель работы.

2 Указать особенности механизмов спекания с жидкой фазой, исчезающей вскоре после ее появления, и спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки.

3 Указать особенности процесса инфильтрации порошковой композиции.

Контрольные вопросы

1 Как образуются связи между частицами?

2 Механизмы процесса уплотнения при жидкофазном спекании.

3 Какие функции выполняет жидкая фаза в процессе спекания?

Список литературы

1 **Материаловедение. Технология композиционных материалов : учебник / А. Г. Кобелев [и др.]. – Москва: КНОРУС, 2020. – 270 с.**

2 **Бондаренко, Г. Г.** **Материаловедение: учебник / Г. Г. Бондаренко, Т. А. Кабанова; под ред. Г. Г. Бондаренко. – 2-е изд. – Москва: Юрайт, 2021. – 327 с.**

3 **Лахтин, Ю. М.** **Материаловедение: учебник / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – 6-е изд., стер. – Москва: Альянс, 2019. – 528 с.**

4 **Кипарисов, С. С.** **Оборудование предприятий порошковой металлургии / С. С. Кипарисов, О. В. Падалко. – Москва: Металлургия, 1988. – 448 с.**

5 **Либенсон, Г. А.** **Процессы порошковой металлургии: учебник / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – Москва: МИСиС, 2001. – 684 с.**