

Кафедра ФВТМ ИФВТ ТПУ

Автоматизация и управление вакуумным оборудованием

Модуль 2

Разработчик:

Гончаренко И.М., к.т.н., доцент кафедры ФВТМ

СПЕКАНИЕ

Спекание является обычно заключительной технологической операцией метода порошковой металлургии.

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

Для спекания порошковых сплавов применяют электропечи с металлическим сопротивлением, с угольными сопротивлениями в виде труб и высокочастотные. Спекание производится в защитной атмосфере. Для спекания медных сплавов, железа и фрикционных материалов применяют защитные атмосферы, получаемые при частичном сжигании газа. При спекании вольфрама, молибдена, твердых сплавов, магнитных и электротехнических материалов применяют водород. Температура спекания составляет примерно 2/3 температуры плавления металла, например для меди 800-850° С, для железа — 1050-1150° С. Длительность спекания примерно 2—3 ч.

В процессе спекания заготовка или свободно насыпанный порошок превращаются в прочное порошковое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного (беспористого) материала. Спекание в решающей степени определяет конечные свойства порошковых материалов и изделий.

При нагреве порошковых формовок или свободно насыпанного порошка происходит сложный комплекс разнообразных физико-химических явлений, протекающих одновременно или последовательно. Во время спекания происходит изменение размеров, структуры и свойств исходных порошковых тел, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной само- и гетеродиффузии, разнообразные дислокационные явления, осуществляются перенос вещества через газовую фазу, химические реакции, релаксация микро- и макронапряжений, рекристаллизация частиц и др.

При нагреве многокомпонентных материалов возможно плавление какой-либо составляющей (но не основы), тогда появление жидкой фазы окажет существенное влияние на закономерности спекания. Поэтому принято различать две основные разновидности процесса спекания: *твердофазное*, т.е. без образования расплава в процессе нагрева, и *жидкофазное*, при котором какие-либо легкоплавкие компоненты смеси порошков или структурные составляющие материала в процессе нагрева расплавляются.

Твердофазное спекание

Твердофазным спеканием называется спекание порошкового тела без образования жидкой фазы. Спекание может быть как в одно-, так и многокомпонентных системах.

Спекание однокомпонентных систем

При анализе процессов, сопровождающих нагрев порошковых тел, выделяют шесть стадий спекания: 1) развитие и возникновение связей между частицами; 2) образование и рост “шеек” межчастичных контактов; 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле; 4) сфероидизация пор; 5) уплотнение порошкового тела за счет усадки изолированных пор; 6) укрупнение (коалесценция) пор.

Развитие связей между частицами начинается сразу с нагревом порошкового тела, т. е. на самом раннем этапе спекания. Это – диффузионный процесс, приводящий к образованию и развитию межчастичных границ и, следовательно, увеличению прочности и электропроводности порошкового тела. Результат этой стадии – возникновение “шейки”.

Рост “шеек” контактов – естественное продолжение процесса межчастичного связывания; его необходимое условие – перенос вещества в область межчастичного контакта, который может быть осуществлен с помощью разных транспортных механизмов. Порошковое тело становится более прочным и электропроводным. В какой-

то момент межзеренные (межчастичные) границы начинают перемещаться, и их первоначальное расположение нарушается. Спекаемое порошковое тело по структуре приближается к состоянию двух беспорядочно перемежающихся фаз вещества и пустоты. Обычно считают, что рост “шеек” происходит довольно быстро и характеризует начальный этап спекания. Однако эта стадия может продолжаться и во время более поздних стадий спекания.

Закрытие сквозной пористости является результатом роста “шеек” и приводит к появлению изолированных групп пор или даже отдельных пор. При этом общий (суммарный) объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит его уплотнение (усадка).

Сфероидизация пор, как и предыдущая стадия, связана с ростом “шеек”: вещество с некоторых участков поверхности пор перемещается в область межчастичного контакта, а сами поры (как изолированные, так и сообщающиеся) округляются, приобретая сферичность.

Усадка изолированных пор – одна из наиболее важных стадий спекания, требующая высоких температур и достаточно длительного нагрева. Только ее завершение может привести к получению беспористого (компактного) порошкового тела, но часто это оказывается экономически нецелесообразным или практически недостижимым.

Укрупнение (коалесценция) пор заключается в росте крупных пор за счет уменьшения размеров и исчезновения мелких, изолированных пор. Общая пористость при этом сохраняется неизменной, а число пор уменьшается при увеличении их среднего размера. В нагреваемом порошковом теле возможны следующие механизмы транспорта вещества: перенос через газовую фазу; поверхностная диффузия; объемная диффузия; вязкое течение; течение, вызываемое внешними нагрузками (горячее прессование, спекание под давлением и подобные случаи).

Перенос вещества через газовую фазу. Согласно модели, демонстрирующей этот вид транспортного механизма (**Рисунок 15, а**), вещество испаряется с выпуклых участков частиц и конденсируется на вогнутой поверхности контактных перешейков. Этот механизм часто называют “**испарение – конденсация**”. Он должен приводить к росту “шеек” и сфероидизации пор и будет действовать до тех пор, пока в порошковом теле сохраняется заметная разница в кривизне отдельных участков поверхности раздела вещество – пора. Направленный перенос вещества в зону межчастичного контакта приводит к упрочнению и улучшению электропроводности порошкового тела, но не может вызвать изменение его объема, т.е. усадку. Этот механизм играет заметную роль лишь в случае материалов с относительно высоким давлением пара при температуре спекания (не ниже 1–10 Па), т.е. когда количество перенесенного через газовую фазу материала может быть значительным.

Поверхностная диффузия. (**Рисунок 15, б**) Подвижность поверхностных атомов зависит от занимаемого ими места. В порядке возрастания подвижности их можно расположить следующим образом:

- наименее подвижны атомы, находящиеся внутри контактных участков,
- затем идут атомы на границах контактного участка,
- атомы в углублениях и впадинах поверхности,
- атомы на ровных участках и,
- атомы на выступах поверхности частиц. Так как атомы на межчастичных контактных участках менее подвижны, обладают меньшим запасом свободной энергии, чем на всех других участках поверхности, то от свободных, неконтактных участков к контактным переходит значительно больше атомов, чем в обратном направлении, и происходит расширение контактного участка (**Рисунок 15, б**). Следовательно, при поверхностной миграции атомов поры будут сфероидизироваться без изменения их суммарного объема, т.е. *перенос массы по этому механизму не приводит к усадке порошкового тела при спекании.*

Вместе с тем, в увеличении прочности межчастичного сцепления (основной признак спекания) поверхностная и приповерхностная миграции атомов играют очень важную роль. Поверхностная диффузия атомов приводит к выглаживанию поверхности соприкасающихся частиц, а также обеспечивает перемещение атома с поверхности более крупной поры на поверхность более мелкой поры (если они сообщаются), т.е. в положение большей термодинамической устойчивости.

Таким образом, на всех стадиях спекания поверхностная диффузия приводит к **увеличению и упрочнению межчастичных контактов**. При загрязнении поверхности частиц различного рода химическими примесями (оксидами, механическими включениями инородных веществ и др.), а также вышедшими на поверхность дислокационными линиями, переноса массы даже при значительной диффузионной подвижности атомов не будет.

Поверхностная диффузия вносит наиболее значительный вклад в формирование свойств порошкового тела на первых стадиях спекания.

Объемная диффузия. (Рисунок 15, в,г) В объеме частицы (порошинки) перенос вещества связан с движением атомов. Перемещение атомов в кристаллической решетке вещества – это последовательное замещение ими вакансий. Коэффициент объемной диффузии атомов D связан с концентрацией вакансий C_o равенством $D = C_o D'$, где D' – коэффициент диффузии вакансий ($D' = D_o e^{-E_a/kT}$, где D_o – температурно-независимая величина, а E_a – энергия активации движения атомов или вакансий). С учетом C_o получаем $D = D_o e^{-E_o/kT}$, где E_o – энергия активации диффузии, равная $E_o = E_s + E_a$. С повышением концентрации вакансий ($C > C_o$) увеличивается коэффициент диффузии атомов.

При припекании двух сферических частиц в связи с объемной диффузией возможны два результата в зависимости от структуры области контактного перешейка. В первом случае стоком избыточных вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности “шейки”, является выпуклая поверхность порошинки (т.е. между частицами отсутствует сформировавшаяся граница, например при спекании свободно насыпанного порошка) и рост площади контактов не сопровождается сближением геометрических центров частиц (Рисунок 15, в). Во втором случае стоком избыточных вакансий является граница между припекающимися порошинками и рост площади контактов между ними сопровождается сближением центров частиц (Рисунок 15, г).

Установлено, что общее время τ_n полного диффузионного зарастания сферической поры начальным радиусом r_o , от поверхности которой избыточные вакансии ($\Delta C = C_o 2\gamma V_o / kT r_o$) движутся к внешней поверхности твердого вещества, служащего местом ее расположения (атомы движутся в противоположном направлении), составляет

$$\tau_n = (kT/6\gamma DV_o) r_o^3 \quad (10)$$

В любой момент времени изотермической выдержки при спекании изолированная сферическая пора будет иметь радиус r , равный

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

Вязкое течение (Рисунок 15, д). В аморфных телах вязкое течение происходит по механизму непороговой ползучести путем кооперативного перемещения атомов. Для кристаллических тел вязкое течение – это также процесс непороговой ползучести, однако

перемещение атомов не является процессом кооперативным, а является результатом независимых скачкообразных перемещений атомов.

В кристаллических телах массоперенос вследствие вязкого течения существенно зависит от структуры вещества, т.е. коэффициент вязкости η является константой не вещества вообще, а вещества при данном состоянии структуры.

Течение вещества, вызываемое внешними нагрузками связано с деформацией частиц (Рисунок 15, е).

Уплотнение порошкового тела.

Во время спекания плотность порошкового тела возрастает и происходит уменьшение его размеров (линейная усадка) и объема (объемная усадка) как следствие сокращения числа и объема пор в результате их зарастания. Условно процесс усадки (уплотнения) порошкового тела при изотермическом спекании можно разделить на три протекающие последовательно стадии:

1. Ранняя стадия. Плотность порошкового тела мала и скорость уплотнения определяется процессами, происходящими в приконтактных областях. Скорость смещения относительно друг друга и объемного деформирования частиц, приводящего к усадке пористой конструкции, высокая.

2. Промежуточная стадия. Плотность порошкового тела достаточно велика. Пористая матрица из частиц ведет себя как вязкая среда и ее уплотнение равномерно по всему объему (при равномерном распределении пор).

3. Поздняя стадия. Порошковое тело содержит отдельные изолированные поры, которые залечиваются (зарастают) в результате диффузионного растворения в матричном веществе с выходом вакансий на внешнюю (габаритную) поверхность спекаемого изделия.

Одной из характерных особенностей усадки нагреваемого порошкового тела

является замедление ее скорости при изотермической выдержке (Рисунок 16):

с повышением температуры спекания скорость повышения плотности

увеличивается, но уменьшение этой скорости с повышением температуры спекания

происходит более интенсивно.

Спекание многокомпонентных систем

Порошковые материалы, используемые в различных отраслях техники, в подавляющем большинстве случаев представляют собой многокомпонентные системы. Главная отличительная черта таких материалов – различие концентраций компонентов в разных точках порошкового тела (градиент химических потенциалов), наблюдаемое либо только в исходном состоянии и на промежуточных этапах спекания, либо также и в конечном состоянии, если компоненты не полностью растворены друг в друге в твердом состоянии. Основной причиной их неравновесного состояния является неоднородность химического состава. В таких материалах одновременно с самодиффузией должна происходить гетеродиффузия, обеспечивающая выравнивание концентраций компонентов.

Принято различать два вида твердофазного спекания многокомпонентных систем: 1) спекание компонентов, обладающих полной (неограниченной) взаимной растворимостью; 2) спекание компонентов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью; спекание компонентов, взаимно нерастворимых.

Системы с полной взаимной растворимостью компонентов.

В результате спекания таких систем (Cu – Ni, Fe – Ni, Co – Ni, Cu – Au и др.) образуется одна фаза (твердый раствор); на промежуточных стадиях спекания существует несколько фаз: частицы исходных металлов и твердые растворы переменной концентрации.

Усадка порошкового тела при нагреве, как правило, меньше аддитивной, рассчитанной исходя из возможной усадки каждого из компонентов. Это объясняется более низкой подвижностью атомов в твердых растворах по сравнению с чистыми металлами и

невозможностью получить при смешивании исходных компонентов абсолютно однородную смесь, из-за чего скорость диффузии атомов через которые неодинакова. Так, в системе Cu – Ni (Рисунок 17) при повышении содержания Ni в Cu (или наоборот) усадка уменьшается и может происходить даже рост порошкового тела, что связано с большим коэффициентом диффузии Cu в Ni по сравнению с коэффициентом диффузии Ni в Cu: в частицах меди образуются избыточные вакансии, коалесцирующие в поры, а частицы никеля увеличиваются в размерах из-за преобладания притока атомов меди над оттоком атомов никеля. Однако при спекании смеси порошков некоторых из систем можно наблюдать возрастание скорости уплотнения с ростом содержания второго компонента. Так, в системе W – Mo имеется слабо выраженный максимум в концентрационной зависимости усадки (Рисунок 18).

Существенная особенность спекания любой из рассматриваемых систем заключается в том, что некоторые из контактов между одноименными и разноименными порошинками могут нарушаться. Причины этого – напряжения в зоне контакта диффузионного происхождения, “исчезновение” порошинки, которая вследствие испарения или поверхностной диффузии переместится на поверхность другой порошинки, и др.

Для решения практических задач важен вопрос о необходимой степени гомогенизации по составу сплавов, образующихся при спекании: так как многие свойства порошковых тел определяются величиной и состоянием контактных поверхностей между частицами, в ряде случаев достижение полной гомогенизации сплава внутри частиц оказывается ненужным.

Системы с ограниченной растворимостью компонентов.

В практике порошковой металлургии такие системы встречаются наиболее часто: например, Fe – C, W – Ni, Cu – Ag, Mo – Ni – Cu и многие другие. Для них характерны диаграммы состояния как с эвтектикой и перитектикой, так и с химическими соединениями.

При нагреве на промежуточных стадиях гомогенизации в порошковом теле присутствуют все фазы, имеющиеся на диаграмме состояния, практически независимо от исходного состава смеси порошков. Зависимости усадки от содержания элементов в сплаве отличаются от линейных, а их характерный вид (направление выпуклости) может быть различным. Например, для системы W–Ni при близкой дисперсности исходных порошков наблюдается кривая с плавным минимумом (Рисунок 19).

Свойства материалов, образованных рассматриваемыми системами компонентов после спекания, зависят от ряда факторов: полноты гомогенизации в области ограниченных твердых растворов, пористости, совершенства межфазных и однофазных контактов и др. Роль гетеродиффузии сводится к обеспечению выравнивания концентраций элементов в области ограниченной растворимости, причем достижение гомогенности в большинстве случаев нежелательно (при предельных концентрациях многие показатели свойств ограниченных твердых растворов максимальны).

Системы с нерастворимыми компонентами.

Примерами таких систем являются Cu – C, W – Ag, W – Cu, Mo – Cu и др.

Термодинамическое условие припекания двух частиц разнородных невзаимодействующих компонентов имеет вид: $\sigma_{AB} < | \sigma_A + \sigma_B |$, где σ - поверхностная энергия; т. е. поверхностная энергия образующейся межфазной границы AB должна быть меньше, чем сумма поверхностных энергий частиц A и B , в противном случае порошковое тело спекаться не будет. Механизмы и кинетики припекания существенно различаются для двух возможных случаев при соблюдении данного условия:

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

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

В случае, когда выполняется соотношение (12), энергетически целесообразно покрытие поверхности частицы вещества с большей поверхностной энергией веществом с меньшей поверхностной энергией (Рисунок 20). Вначале (стадия а) частица такого вещества (пусть это будет вещество B) покроется слоем атомов второго вещества (в данном случае вещества A) с помощью механизма поверхностной гетеродиффузии или путем переноса через газовую фазу; при этом форма исходных частиц сохраняется. Затем контактная площадь между частицей A и частицей B , покрытой слоем вещества A , увеличивается

(стадия б), что сопровождается уменьшением суммарной поверхности в системе $A-B$ и, соответственно, ее свободной энергии. Кинетика этого этапа припекания близка к кинетике припекания двух однородных сферических частиц, хотя вещество в область приконтактного перешейка будет поступать от одной порошокинки A , а не от обеих частиц A и B . Слияние сферических частиц A и B должно завершиться образованием сферического тела, ядром которого будет частица B (стадии в и г).

Когда нижняя граница величины σ_{AB} задается условием (13) (более распространенный случай в практике порошковой металлургии), припекание частиц существенно отличается от рассмотренного. Распределение веществ A и B в области контактного перешейка определяется границей, имеющей форму сферы с выпуклостью в сторону частицы с меньшей поверхностной энергией, и порошокинка вещества с большей поверхностной энергией как бы вдавливаются в порошокинку вещества с меньшей поверхностной энергией. Полного уплотнения порошкового тела при этом не достигается.

Жидкофазное спекание

Жидкофазным спеканием называется спекание порошкового тела при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы.

Спекание с участием жидкой фазы имеет широкое техническое применение при производстве порошковых материалов различных типов. При жидкофазном спекании облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и может сформироваться беспористая структура. Для жидкофазного спекания большое значение приобретает смачивание твердых частиц жидкой металлической фазой, мерой которого является величина краевого угла θ (**Рисунок 21**):

$$\cos \theta = (\sigma_T - \sigma_{T-ж}) / \sigma_ж, \quad (14)$$

где σ_T , $\sigma_{T-ж}$ и $\sigma_ж$ – поверхностные энергии на границах раздела соответственно твердая частица–газ, твердая частица–жидкость и жидкость–газ. При полном смачивании $\theta = 0^\circ$, а при θ более 90° смачивание плохое, образовавшаяся жидкая фаза тормозит спекание, препятствуя уплотнению порошкового тела.

Жидкие металлы хорошо смачивают чистые металлические поверхности и поверхности оксидов, боридов, карбидов и нитридов различных металлов, графита и др., с которыми они вступают в химическое взаимодействие (краевой угол смачивания обычно не превышает $30-40^\circ$ и часто наблюдается полное смачивание).

Появление жидкой фазы при нагреве связано с плавлением более легкоплавкого компонента или структурной составляющей (например, эвтектики) спекаемого материала, а также с “контактным” плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. При этом механизм спекания с участием жидкой фазы зависит от характера диаграммы состояния соответствующей системы компонентов. Чем лучше смачивание, тем большие количества жидкой фазы могут удерживаться в порошковом теле во время спекания, не вытекая и не искажая его формы.

В присутствии жидкой фазы существенно увеличивается скорость само- и гетеродиффузии атомов, что ускоряет сплавообразование, и облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга, способствуя заполнению пор веществом. В связи с этим при жидкофазном спекании можно обеспечить получение практически беспористых порошковых изделий. Степень уплотнения существенно больше, чем при твердофазном спекании многокомпонентных систем.

Различают *спекание с жидкой фазой, исчезающей вскоре после ее появления* (хотя нагрев продолжается) вследствие растворения в твердой фазе порошкового тела или образования с ее участием каких-либо более тугоплавких фаз, и *спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки при нагреве*. В любом случае объем образующейся при нагреве жидкой фазы должен составлять от 3–5 до 50% (оптимально

25–35%). Если жидкой фазы будет более 50% по объему, то при спекании может измениться форма порошковой заготовки; при чрезмерно малом количестве жидкой фазы нельзя в полной мере использовать все преимущества жидкофазного спекания, так как ее объем будет недостаточным для обеспечения требуемой активности протекания соответствующих процессов, сопровождающих нагрев порошкового тела.

Принято выделять три последовательно сменяющие друг друга механизма (стадии) уплотнения при жидкофазном спекании: **жидкое течение**, т.е. перемещение твердых частиц под действием капиллярных сил (процесс перегруппировки частиц); **растворение – осаждение**, т.е. перенос через жидкость растворимого в ней вещества тугоплавкой фазы с поверхности частиц меньшего размера к поверхности более крупных частиц (процесс перекристаллизации); **твердофазное спекание**, т.е. срастание частиц тугоплавкой фазы с образованием жесткого каркаса (“скелета”).

Кинетика процесса жидкофазного спекания (Рисунок 22), существенно зависит от начальной пористости, количества жидкой фазы, размера порошинок, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др.

Процесс перегруппировки. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и вызывает их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению порошкового тела. При этом она играет роль жидкой смазки и одновременно создает давление, обусловленное кривизной поверхности жидкость – газ, образуемой объемом расплава, заключенного между смежными частицами (порошинками).

Если появляющаяся жидкая фаза распределена в объеме порошкового тела равномерно, то возникающие капиллярные силы по влиянию на процесс перегруппировки эквивалентны действию давления всестороннего сжатия.

В общем случае на этой стадии уплотнения относительная объемная усадка порошкового тела $\Delta V/V$ приближенно описывается законом $\Delta V/V \sim \tau^k$ ($k > 1$). Вклад процесса перегруппировки в общую объемную усадку спекаемого порошкового тела увеличивается с ростом количества жидкой фазы и уменьшением размера частиц тугоплавкой фазы.

Считают, что полное уплотнение в результате только одного процесса перегруппировки может быть получено при содержании жидкой фазы 50% по объему (Рисунок 23).

Процесс растворения–осаждения. С этим процессом в большей мере связано формирование микроструктуры порошковых материалов. Процесс перекристаллизации включает не менее трех элементарных процессов: 1) растворение мелких частиц, т.е. переход атомов с поверхности этих частиц в раствор; 2) диффузия растворенных атомов в жидкости между поверхностями мелких и крупных частиц; 3) отложение растворенного вещества на поверхности крупных частиц.

Рост зерен по этому механизму при жидкофазном спекании подчиняется той же временной зависимости, что и рост зерна при собирательной рекристаллизации. В общем виде: $d^n - d_0^n = K\tau$, где d и d_0 – текущий и начальный средние размеры зерна соответственно; τ – длительность спекания; K – константа. Показатель степени зависит от того, каким элементарным актом определяется скорость всего процесса. Например, если это первый из трех указанных выше, то $n = 2$, а если второй, то $n = 3$.

Форма растущих частиц при жидкофазном спекании становится более правильной (ограниченной, округлой и т. и.), минимизируя их свободную энергию.

Зависимость усадки на этом этапе длительности изотермической выдержки описывается соотношением $\Delta V/V \sim \tau^{1/3}$ (для сферических частиц), а от линейного размера частиц – соотношением $\Delta V/V \sim R^{-4/3}$.

Механизм растворения – осаждения практически оказывается существенным, когда количество жидкой фазы составляет $> 5\%$ (объемн.).

Твердофазное спекание. На заключительной стадии жидкофазного спекания существенно возрастает число твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются (срастаются) и в порошковом теле образуется жесткий “скелет”. К тому же в

какой-то момент нагрева жидкая фаза может исчезнуть. Тогда кинетика усадки будет определяться закономерностями твердофазного спекания, которые рассмотрены ранее.

Спекание с образованием жидкой фазы, исчезающей при нагреве.

Если смесь порошков состоит из тугоплавкого компонента A и более легкоплавкого компонента B , и последний при нагреве расплавляется и в жидком состоянии диффундирует в частицы компонента A с образованием твердого раствора или образует с ним какое-либо тугоплавкое соединение, то пока существует расплав спекание является жидкофазным и частицы компонента A стягиваются силами поверхностного натяжения, что проявляется в усадке порошкового тела.

Типичным примером спекания с образованием жидкой фазы, исчезающей в процессе нагрева, может служить производство постоянных магнитов из смеси порошков железа, никеля и алюминия. Такой сплав обычно содержит 27-28% Ni, 13-14% Al, остальное железо, причем алюминий вводят в форме измельченной лигатуры, плавящейся примерно при 1150°C. При температурах спекания выше точки плавления лигатуры, расплав распределяется между твердыми частицами Fe и Ni и диффундирует в них с образованием соответствующих тройных твердых растворов.

Другим примером систем такого рода могут служить бронзовые (Cu–Sn) и бронзографитовые (Cu–Sn–C) композиции, широко применяемые в технике в качестве антифрикционных материалов.

Спекание с образованием жидкой фазы, присутствующей до конца изотермической выдержки при нагреве.

При таком спекании в процессе изотермической выдержки система остается гетерогенной и жидкая фаза постоянно присутствует в порошковом теле.

Рассмотрим это на примере системы W–Ni (температура изотермической выдержки 1500°C) (Рисунок 24). На стадии I показано исходное состояние моно- и поликристаллических вольфрамовых частиц, покрытых никелем. Стадия II характеризует процесс дезинтеграции поликристаллических частиц и интенсивную механическую перегруппировку при расплавлении никеля. Химическая перегруппировка вначале приводит к коалесценции и росту более крупных частиц вольфрама за счет более мелких (стадия III), а затем к окончательному уплотнению системы (стадия IV).

Жидкая фаза может оставаться в порошковом теле до конца нагрева при температуре спекания и в том случае, если компоненты A и B взаимно нерастворимы (например, в системе W - Cu).

ПРОПИТКА ПОРОШКОВЫХ ФОРМОВОК

Технологические приемы, используемые при получении материалов методом пропитки, отличаются главным образом способами создания давления на жидкий металл, которое должно обеспечить заполнение пор в порошковых формах. При самопроизвольной пропитке это давление создается без приложения внешних сил, только за счет капиллярных эффектов. При вакуумной пропитке (вакуумном всасывании) заполнение пор жидкостью происходит за счет разности между атмосферным давлением и давлением, создаваемым в порах при вакуумировании пропитываемого материала. Эта разность, естественно, не может превышать величину атмосферного давления. Пропитка, осуществляемая под воздействием перепада давлений, превышающего атмосферное, например, с помощью сжатых газов или механическим путем, называется пропиткой под давлением. Давление пропитки может возникать также при наложении ультразвуковых колебаний (ультразвуковая пропитка), магнитного поля (магнитно-динамическая пропитка) и др.

Самопроизвольная пропитка.

Самопроизвольная (свободная) пропитка пористых материалов осуществляется при полном их погружении в пропитывающую жидкую фазу. Преимущество этого метода - возможность использования обычной литейной оснастки и получение изделий сложной конфигурации, недостаток - наличие пор и пустот, образующихся в результате объемной усадки при кристаллизации и недостаточного заполнения порового пространства. Во всех случаях необходимым условием самопроизвольной пропитки является смачивание жидкой фазой поверхности пропитываемого материала.

Свободная пропитка редко осуществляется на воздухе из-за опасности окисления материалов. Чаще она проводится в инертной атмосфере или вакууме.

Метод пропитки позволяет изготавливать композиции из различных веществ, сочетая в одном материале металл с керамикой, полимерами, графитом и другими материалами и варьируя в широких пределах эксплуатационные характеристики изделий.

Керметы (керамико-металлические материалы) – материалы, представляющие собой композиции одной или нескольких керамических фаз с металлами. Керамическую фазу в керметах обычно составляют порошки оксидов, карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений. Считается, что объемная доля керамики в керметах может изменяться от 0,15 до 0,85. Керметы классифицируют по природе керамической составляющей (оксидные, карбидные, нитридные, боридные) и по применению (жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионно-стойкие и др.).

Микроструктура керметов может представлять собой керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения; металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами; два равноправных каркаса из металла и керамики и статистическую смесь керамических и металлических частиц. Выбор той или иной структуры диктуется назначением материала и технологией его получения.

Керметы изготавливают методами порошковой металлургии – прессованием и твердофазным спеканием, жидкофазным спеканием, пропиткой, экструзией, горячим прессованием, прокаткой и др.

Изготовление керметов методом пропитки используют реже, чем жидкофазное спекание. Это связано с тем, что в большинстве случаев стремятся получить структуру кермета, при которой каждая частица карбида окружена слоем металла, чтобы обеспечить повышенные показатели ударной вязкости и трещиностойкости, а такую структуру легче получить жидкофазным спеканием, чем пропиткой. Тем не менее, в ряде случаев целесообразно использовать метод пропитки, который позволяет получать изделия сложной формы с практически нулевой пористостью, регулировать время контактирования тугоплавкого соединения с жидким металлом (сплавом) и пригоден для выпуска деталей больших серий.

Керметы на основе карбида вольфрама.

Наиболее распространенными керметами являются сплавы системы WC-Co.

При нагреве прессовки из карбида вольфрама, на которую сверху положен чистый кобальт (Рисунок 35, а), происходит частичное спекание карбидных частиц. При

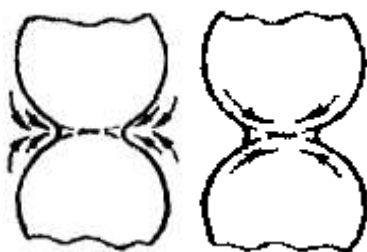
температурах 1550 К образуется эвтектика и в местах контакта прессовки с кобальтом появляется жидкая фаза, пропитывающая карбидный каркас (Рисунок 35, б).

При нагреве прессовки из карбида вольфрама, на которую сверху положен чистый кобальт (Рисунок 35, а), происходит частичное спекание карбидных частиц. При температурах 1550 К образуется эвтектика и в местах контакта прессовки с кобальтом появляется жидкая фаза, пропитывающая карбидный каркас (Рисунок 35, б). При более низких температурах растворение карбида в кобальте пренебрежимо мало. Десятиминутная выдержка при 1720 К приводит к полному расплавлению кобальта и пропитке каркаса, однако при этом верх изделия плотнее и богаче связующим металлом, чем его нижняя часть. Для выравнивания состава по всему объему требуется выдержка 2–4 ч при той же температуре (Рисунок 35, в). На поверхности каркаса в процессе пропитки образуются раковины глубиной 1-3 мм в результате растворения карбида вольфрама в кобальте. При охлаждении до комнатной температуры происходит выделение карбида вольфрама из раствора и рост его частиц (Рисунок 35, г). Структура твердого сплава состоит из частиц карбид; (α_1), окруженных матрицей из кобальтовой фазы (γ). В процессе высокотемпературной выдержки происходит растворение первоначальных карбидных мостиков и усадка материала.

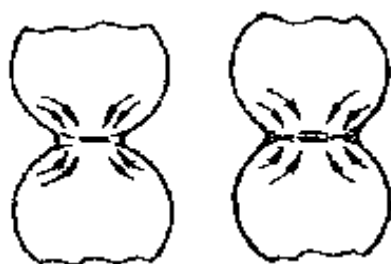
При пропитке пористого карбидного каркаса сплавом эвтектического состава (Co-27WC) раковины на поверхности образца не образуются (Рисунок 35, д, е), наблюдается только незначительная шероховатость поверхности. Если же для пропитки используют сплав с избытком карбида (Рисунок 35, ж, з), то на пропитываемом изделии остается легко удаляемый слой из карбида вольфрама и кобальта. Таким образом, предварительное насыщение металла элементами, из которых состоит тугоплавкое соединение, позволяет устранить появление раковин.

Пропиткой спрессованного карбида вольфрама медью, медно-никелевым сплавом Cu-10%Ni, марганцевым мельхиором МНМц60-20-20 и медносеребряным сплавом получали керметы, предназначенные для работы в торцевых уплотнениях насосов, перекачивающих кислоты и щелочи.

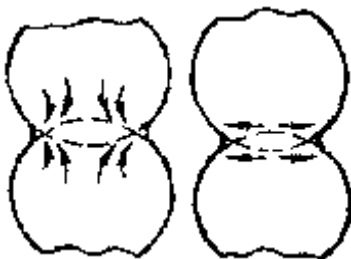
Демонстрационный материал



а) б)



в) г)



д) е)

Рисунок 15 – Схемы действия различных механизмов при спекании.

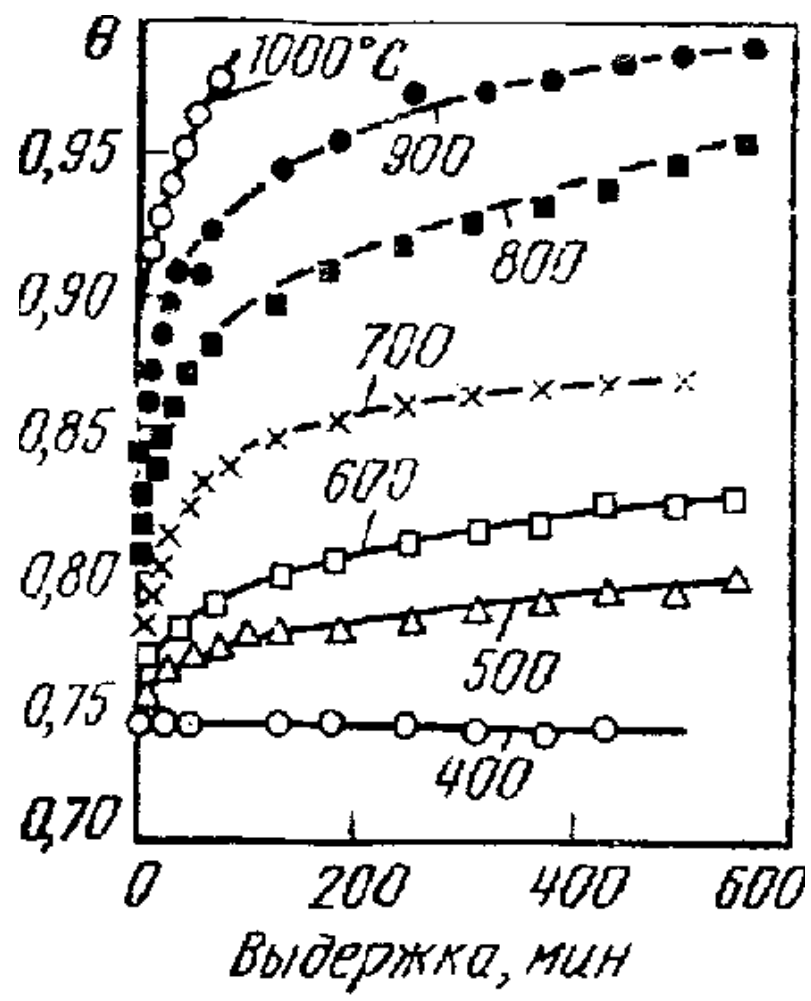


Рисунок 16 – Изменение относительной плотности (исходная 0,74) прессовок никеля при изотермическом спекании.

Спекание многокомпонентных систем

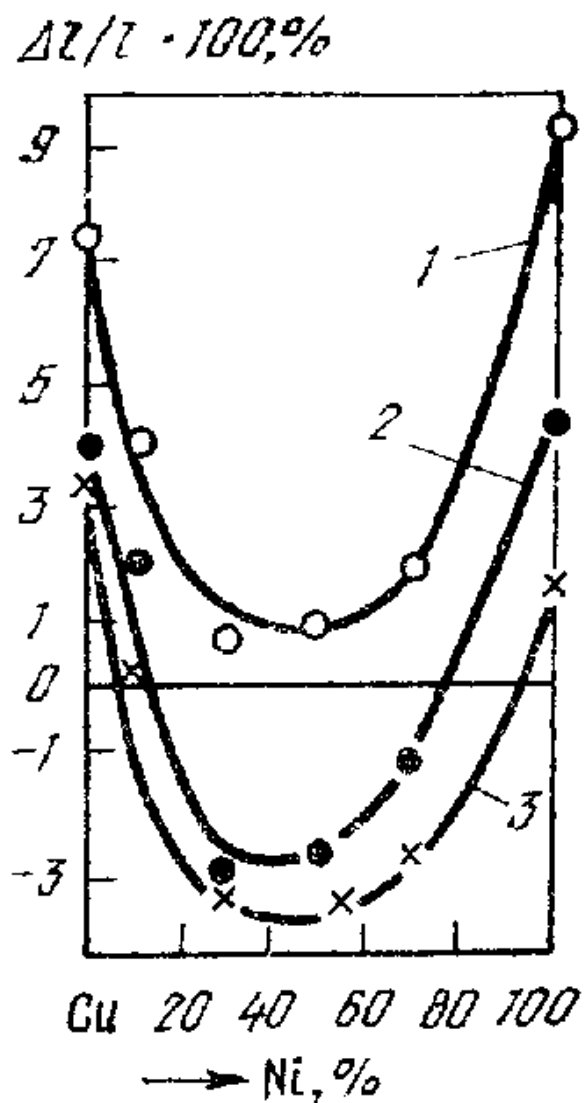


Рисунок 17 – Концентрационная зависимость усадки для смеси порошков Ni и Cu при спекании (1000°C) с разной выдержкой: 1 – 4 ч; 2 – 15 мин; 3 – 0 (нагрев + охлаждение).

$\Delta V \cdot 100, \%$

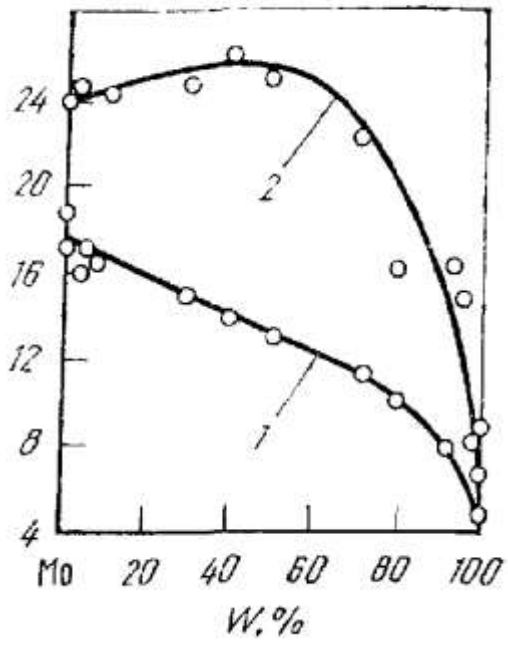


Рисунок 18 – Концентрационная зависимость усадки для смеси порошков W и Mo в результате изотермического спекания при 1350°C (1) и 1750°C (2) в течение 30 мин.

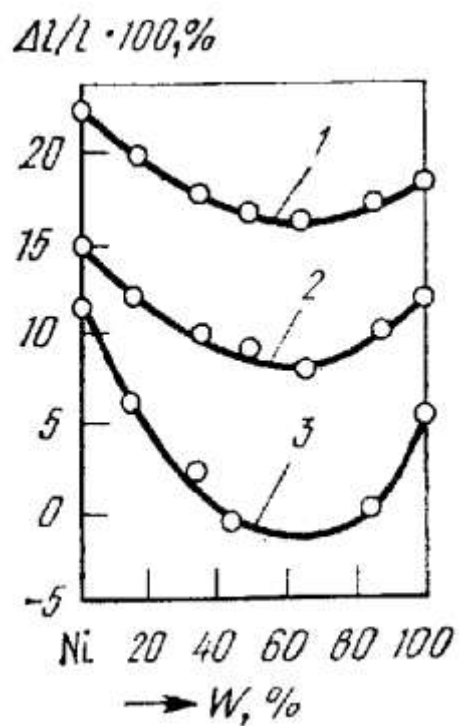


Рисунок 19 – Концентрационная зависимость усадки для смеси порошков W и Ni при изотермическом спекании (1000°C) с разной выдержкой: 1 – 7 ч; 2 – 3 ч; 3 – 0 (нагрев + охлаждение).

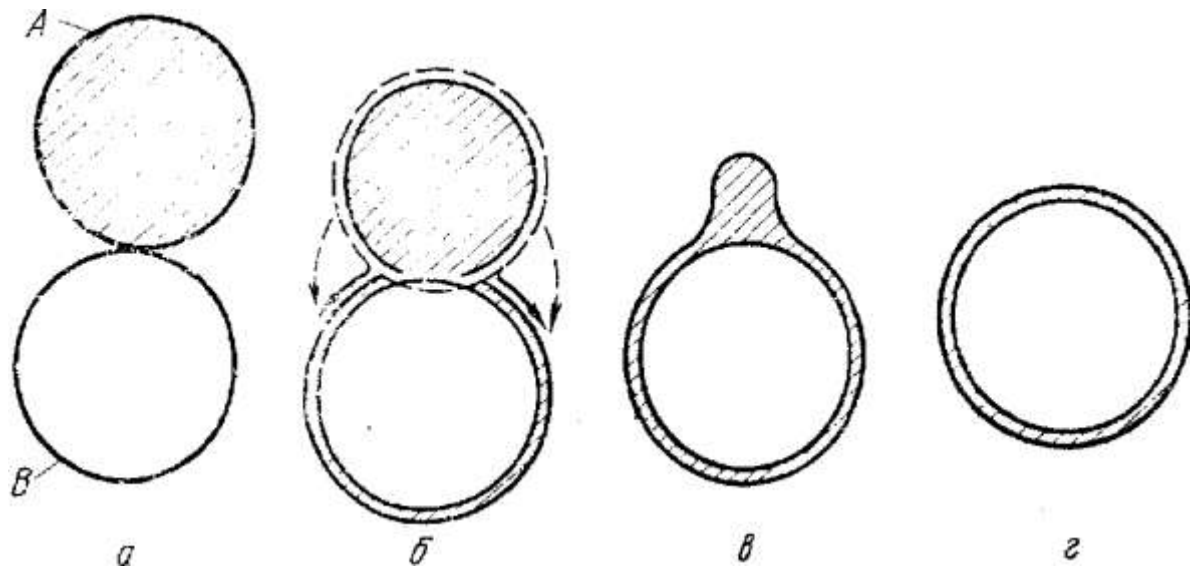


Рисунок 20 – Схематическое изображение этапов (а – г) припекания частиц.

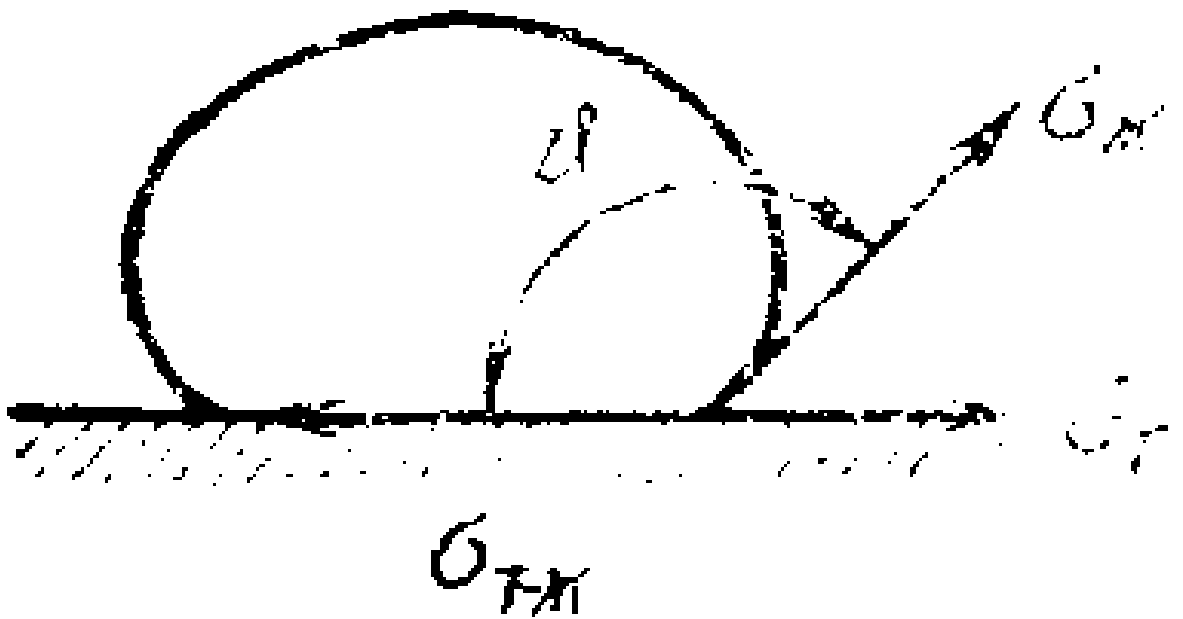


Рисунок 21 – Равновесие жидкой капли на твердой поверхности.

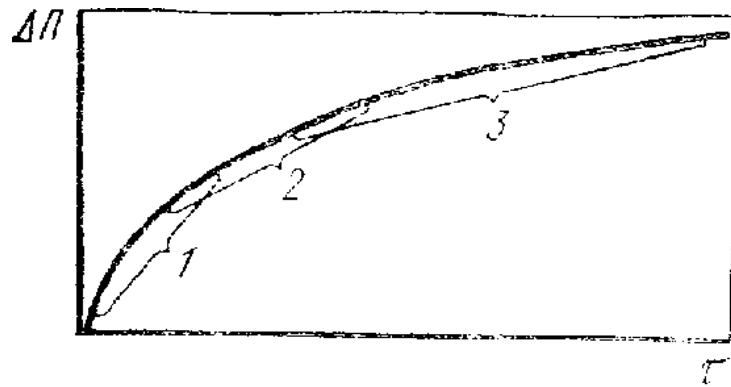


Рисунок 22 – Кинетическая кривая усадки при жидкофазном спекании: 1 – жидкое течение, 2 – растворение и осаждение, 3 – твердофазное спекание.

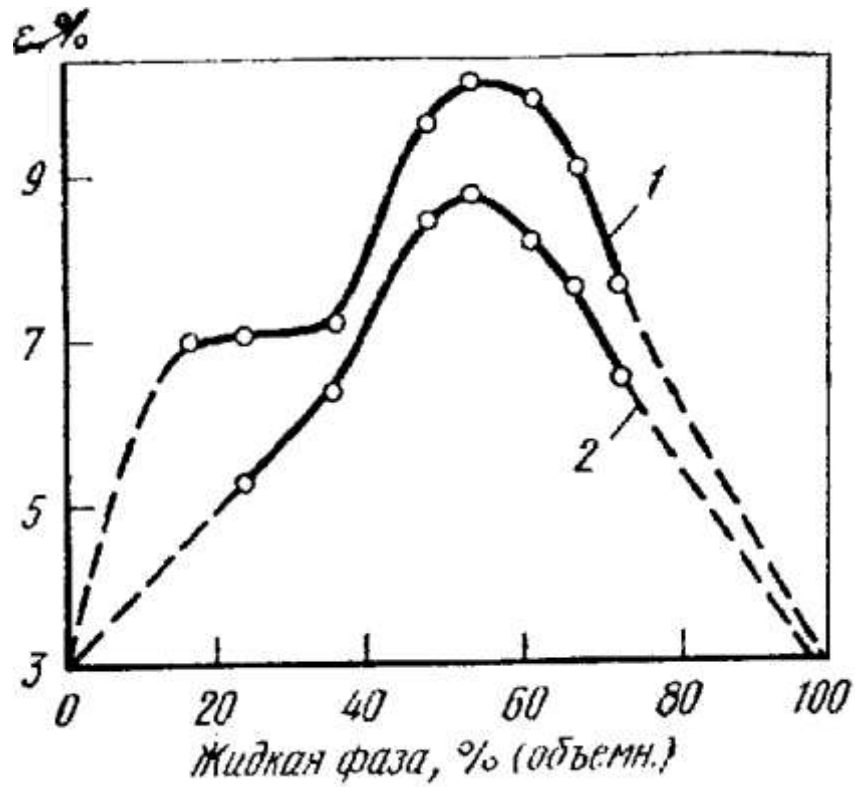


Рисунок 23 – Кривые линейной усадки ϵ прессовок из порошка сплава системы W–Ag в зависимости от объемного содержания жидкой фазы при 1000°C: 1 — инфильтрация; 2 — спекание.

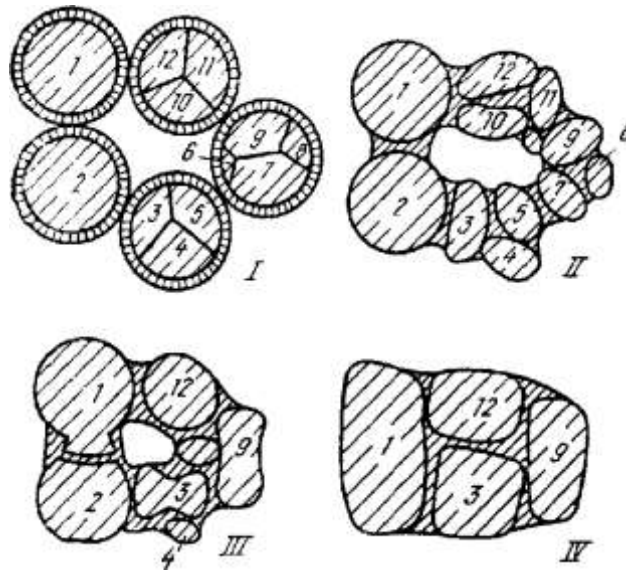


Рисунок 24 – Схема усадки при жидкофазном спекании порошковой системы W – Ni (1-12 – различные зерна вольфрама).

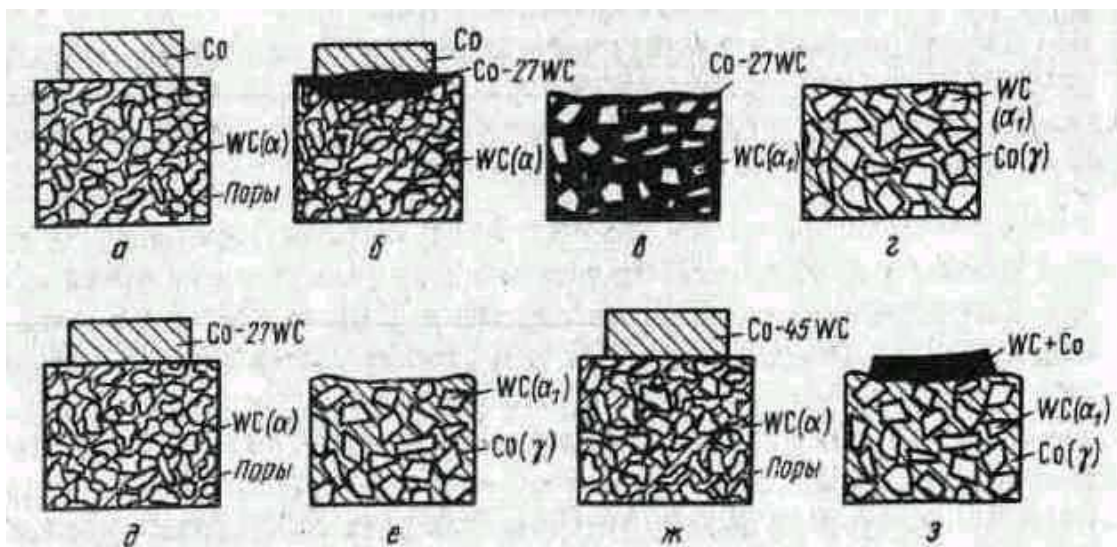


Рисунок 35 – Схема пропитки карбида вольфрама чистым кобальтом (а – г) и сплавами кобальта с карбидом вольфрама эвтектического (д, е) и заэвтектического состава (ж, з): а, д, ж – 293 -1553 К; б – 1553 К; в – 1673-1753 К; г, е, з – 293 К.