

## Лабораторна робота №1

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

### 1 Основи процесу

Спикання – основна операція в технології порошкової металургії, у наслідок якої вироби набувають остаточні властивості. У процесі спикання збільшується міцність контактів між частинками, які утворились при пресуванні, зменшується пористість, що загалом приводить до збільшення міцності всього виробу.

З технологічної точки зору спіканням називають процес термічної обробки порошкового тіла за температури  $0,6...0,8$  від температури плавлення основного компонента в захисному середовищі, що проводиться з метою ущільнення і надання йому певного комплексу механічних і фізико-хімічних властивостей.

З фізико-хімічної точки зору спіканням називається термічно активований, довільний або ініційований зовнішнім впливом перехід порошкового тіла у термодинамічно більш рівноважний стан шляхом зменшення поверхневої та внутрішньої енергії, який супроводжується заліковуванням внутрішніх і зовнішніх дефектів кристалічного стану матеріалу порошку, дифузійними процесами, реакціями окиснення-відновлення, випаровуванням - конденсацією та іншими процесами, що сприяють руху системи до рівноваги.

Процес спикання можна поділити на дві основні стадії. На першій відбувається консолідація за рахунок термічно активованої підбудови кристалічних ґраток поверхневих шарів частинок порошку бездифузійним – дислокаційним або кооперативним шляхом. При досягненні максимальних значень обмінних процесів, гібридизації, іонної взаємодії, які зумовлюють величину сил зчеплення між частинками, на контактах між частинками виникають іонно-електронні (атомні) зв'язки (у відповідності з типом зв'язку у даному кристалі) такого ж характеру і величини, як і у матеріалі частинок порошку. При цьому відбувається заміна контактної поверхні в пресовці міжзеренною межею, з утворенням якої подальше удосконалення контакту

між частинками відбувається дифузійним шляхом. Цей процес супроводжується заліковуванням дефектів та мікронесуцільностей на ділянках контакту.

При спіканні однокомпонентних систем рушійною силою такої консолідації є вигреш вільної енергії при зникненні поверхні між частинками.

При спіканні багатоконпонентних систем, у яких компоненти взаємодіють між собою, додатковим стимулом консолідації є утворення хімічного зв'язку між ними. Вирівнювання хімічного потенціалу, як наслідок поверхневої гомогенізації, є додатковою рушійною силою консолідації. При цьому ця сила такого ж порядку по величині, що і рушійна сила, яка має місце при мінімізації вільної поверхневої енергії. Слід зауважити, що енергія сплавоутворення і гомогенізації у всьому об'ємі порошкового матеріалу при його спіканні, на декілька порядків вища за поверхневу енергію і прямого відношення до спікання не має, хоча і може впливати на хід і величину об'ємного ущільнення порошкового матеріалу.

Першу стадію спікання згідно С. М. Солоніну можна назвати стадією «активного» спікання порошку [12]. Перша стадія спікання закінчується утворенням зв'язаного пористого тіла з пористою структурою, яка відрізняється від пористої структури вихідної пресовки, і знаком капілярних напружень, які, як буде показано надалі, зумовлюють в'язке капілярне стягування-ущільнення пористої системи.

Після утворення такого пористого тіла починається друга стадія спікання, для якої характерні ознаки:

- інтегральне об'ємне ущільнення утвореного пористого тіла за рахунок рівномірного зменшення розміру пор;
- дифузійна коалесценція пор після утворення ізольованої пористості;
- повільна зміна фізико-механічних властивостей контактів між частинками, зумовлена незначною зміною їх геометрії.

У зв'язку з викладеним вище, С. М. Солонін пропонує розглядати процес спікання, як довільний двухстадійний термічно активований процес консолідації дискретних елементів порошкової системи у зв'язане тверде тіло і об'ємне ущільнення цього тіла, зумовлене переходом дисперсної системи у стан з меншим рівнем вільної енергії шляхом скорочення вільної поверхні і зменшення хімічної неоднорідності.

З кінетичної точки зору процес спікання можна розглядати як реологічний процес, дифузійний процес і як квазіхімічна кінетика.

У загальному випадку швидкість спікання як реологічного процесу в основі якого лежить дифузійно-в'язка течія швидкість якої може бути визначеною за формулою

$$\dot{\varepsilon} \approx \frac{D\Omega}{kTl^2} \sigma \quad \text{або} \quad \dot{\varepsilon} \approx K \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.1)$$

де  $\eta$  – в'язкість матеріалу частинки порошку, яка може бути визначена з формули:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\Omega}{kTl^2}, \quad (1.2)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $\Omega$  – елементарний об'єм кристалічної ґратки,  $\Omega = a^3$  ( $a$  – параметр ґратки);  $K$  – коефіцієнт, який враховує умови процесу;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура;  $l$  – характеристичний параметр (величина макро – і субзерен, відстань між стоками і джерелами вакансій та інше);  $\sigma$  - поверхневий натяг.

Наслідком дії поверхневого натягу є Лапласівські сили, які діють на опуклих та вгнутих поверхнях і визначаються за формулою:

$$P = \frac{2\sigma}{R}, \quad (1.3)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $R$  – радіус кривизни.

Відповідно до спікання порошкових систем це опуклі поверхні частинок порошку (рис.1.1), вгнуті поверхні приконтактного перешийку, який утворюється при консолідації частинок, внутрішня поверхня ізольованих пор та інше.

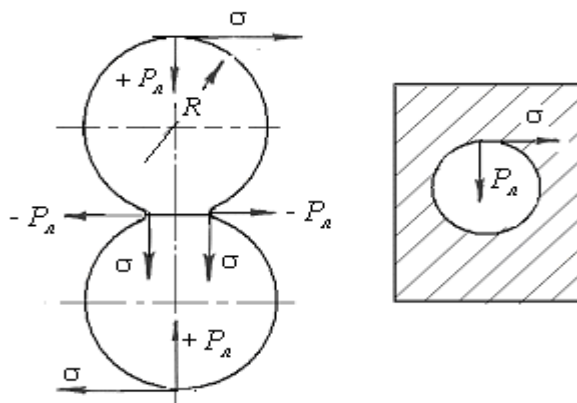


Рисунок 1.1 – Схема спікання порошкового тіла

Дія Лапласівських сил може привести до виникнення різниці хімічного потенціалу зумовленого наявністю в певних об'ємах стискальних та розтягувальних напружень, градієнту точкових дефектів і, тим самим, причиною виникнення їх дифузійних потоків. Останнє сприяє перенесенню речовини, що і є основою спікання. Перенесення речовини супроводжується зміною форми структурних елементів пористого тіла, зникненню пористості, що, у кінцевому випадку, сприяє утворенню продукту з необхідними фізико-механічними властивостями.

Різноманіття мікро- і макродефектів у неспеченій пористій системі, виникнення нових у процесі спікання, обумовлює наявність великої кількості механізмів їхнього заліковування (спікання твердих тіл). Насамперед це хімічні реакції на поверхнях і межах розподілу, поверхнева і об'ємна самодифузія, в'язкий та пластичний плин, випаровування і конденсація, термічно активовані дислокаційні процеси та інше.

Згідно Я. Є. Гегузину спікання може супроводжуватись дією наступних механізмів: в'язкого плинну; об'ємної самодифузії; поверхневої самодифузії; переносу через газову фазу; пластичного плинну та дифузійно-в'язкого плинну [5].

По Я. Є. Гегузину **механізм в'язкого плинну** відбувається тоді, коли унаслідок спрямованого переміщення атомів з об'єму частинок до контактної перешийки збільшується площа контакту і зближуються центри частинок (відбувається усадка виробу) [5].

Вперше запропонував цей механізм Я. І. Френзель [5]. В основі його теорії лежить ідея про в'язкий плин твердих тіл під дією сил поверхневого натягу. При цьому процес спікання поділяється на два етапи. На першому етапі відбувається злиття частинок з утворенням закритих пор і у подальшому їх в'язке запливання. На першому етапі злиття частинок відбувається згідно схеми, яка показана на рисунку 1.2.

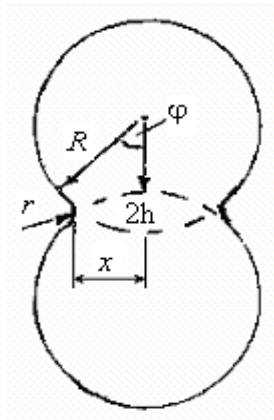


Рисунок 1.2 – Схема злиття частинок порошку

Процес злиття супроводжується зміною кута  $\varphi$  в часі (що одне і теж, що  $x=f(\tau)$ ). Для визначення закону зміни цих параметрів Я. І.Френкель прирівнює роботу сил поверхневого натягу  $A_S$  до роботи сил внутрішнього тертя  $A_V$ , зв'язаної з розглянутою деформацією:

$$-A_S = A_V$$

Робота сил поверхневого натягу дорівнює:

$$A_S = -\sigma \cdot \frac{d}{d\tau}(\Delta S), \quad (1.4)$$

де  $\Delta S$  – зміна вільної поверхні частинок,

$$\Delta S = S_o - S(\tau) = 8 \cdot \pi \cdot R^2 - 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot (1 + \cos\varphi)$$

Робота сил внутрішнього тертя дорівнює:

$$A_V = 2 \cdot \eta \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)^2 \cdot V, \quad (1.5)$$

де  $\eta$  - коефіцієнт в'язкості;  $V$  - загальний об'єм частинок, що деформуються  $= \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot R^3$ , тобто  $2 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$ ;  $\varepsilon$  - відносна деформація сукупності двох куль, тобто зменшення відстані між центром однієї з крупинок і поверхнею її контакту з іншою.

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{R} = \frac{R - R \cdot \cos\varphi}{R} = 1 - \cos\varphi \approx \frac{\varphi^2}{2} \quad (1.6)$$

Підставляючи значення величин в рівняння (1.5) і вирішуючи його, Я. І. Френкель встановлює закон зміни характеристичного параметру  $x$  у часі:

$$x^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma \cdot R}{\eta} \cdot \tau. \quad (1.7)$$

Звідси можна знайти час злиття двох часток до того моменту, коли простір між ними стає ізолюваним, тобто утворяться ізолювані пори. На цьому закінчується перша стадія спікання.

Далі по Я.І.Френкелю діє механізм в'язкого запливання пори під дією сил поверхневого натягу (капілярного тиску). Для з'ясування цього механізму Я. І Френзель уявляє в однорідному в'язкому тілі необмежених розмірів сферичну порожнину зі змінним радіусом  $R(\tau)$  (рис.1.3).

Під впливом капілярних сил, робота яких дорівнює:

$$B_s = -\sigma \frac{dS}{d\tau} = -\sigma \frac{d}{d\tau}(4 \cdot \pi \cdot R^2) = 8 \cdot \pi \cdot R \cdot \sigma \frac{dR}{d\tau}, \quad (1.8)$$

останній повинен безупинно зменшуватися.

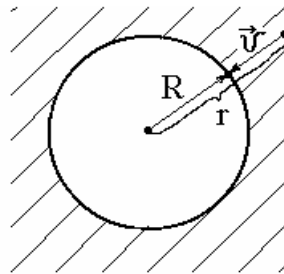


Рисунок 1.3 – Схема сферичної порожнини в однорідному тілі

Під впливом роботи сил поверхневого натягу виконується робота сил внутрішнього тертя, яку Я. І. Френкель визначає як

$$B_v = \frac{32}{3} \pi R \left( \frac{dR}{d\tau} \right)^2. \quad (1.9)$$

Прирівнюючи ці роботи і вирішуючи отримане рівняння отримується закон зміни радіуса пори у часі

$$\frac{dR}{d\tau} = -\frac{3 \sigma}{4 \eta}, \quad \text{або} \quad R(\tau) = -\frac{3 \sigma}{4 \eta} \tau. \quad (1.10)$$

Звідки час повного запливання пори дорівнює:

$$\tau = \frac{4}{3} \cdot \frac{\eta}{\sigma} \cdot R_o, \quad (1.11)$$

де:  $R_o$  - початкове значення радіуса пори.

Спікання за **механізмом об'ємної самодифузії** відбувається згідно теорії розвиненою Б. Я. Пінесом, як процес дифузійного переміщення атомів [5]. При цьому не вводиться уявлення про в'язкий плин і спікання розглядається як наслідок перерозподілу речовини шляхом самодифузії. Принципово обидві точки зору дуже близькі, тим більше, що в так званому “дифузійному розрахунку” була використана теорія самодифузії Френкеля.

При розгляді процесу спікання як прояву самодифузії, причиною спрямованого переміщення атомів (вакансій), що приводить до заростання пор є різниця концентрацій у різних точках об'єму.

Б. Я. Пінес показує, що в пористому тілі, поверхня якого не відповідає мінімуму вільної енергії, обов'язково має місце градієнт “рівноважної концентрації вакансій” між різними точками тіла. Так, якщо в середині пористого тіла знаходиться ізольована сферична пора (рис. 1.4) з радіусом  $r$ , то поблизу зовнішньої поверхні тіла на відстані  $R$  від центра пори буде мати місце рівноважна концентрація вакансій, яка може бути визначена за формулою:

$$C_0 = e^{-\frac{E_s}{kT}} \quad (1.12)$$

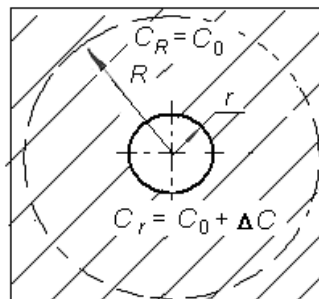


Рисунок 1.4 – Схема “запливання” пори по Пінесу

Біля поверхні ж пори концентрація повинна бути підвищена. Для доказу цього Б. Я. Пінес використовує відоме співвідношення Кельвіна-Томпсона для випадку випаровування краплини рідини, згідно якому поблизу випуклої поверхні краплини з кривизною  $R$  рівноважна пружність пари  $P_0$  підвищена на величину:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{R} \cdot \frac{V_o}{k \cdot T} \cdot P_o, \quad (1.13)$$

де:  $V_o$  – об'єм однієї молекули пари в конденсованому стані.

Так як ця формула не містить маси, вона може бути віднесена і до (як би) розведеного розчину вакансій у кристалі.

У цьому випадку значення  $P_o$  і  $\Delta P$  у формулі (1.13) пропорційні концентраціям

$$P_o \approx C_o, \quad \Delta P \sim \Delta C$$

а об'єм однієї молекули пари  $V_o \approx \delta^3 \approx \Omega$ .

Таким чином, підвищення рівноважної концентрації вакансій поблизу пори з радіусом  $r$  можна визначити за формулою:

$$\Delta C = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot \frac{\Omega}{k \cdot T} \cdot C_o, \quad (1.14)$$

А концентрації вакансій поблизу пори  $C_r$

$$C_r = C_o + \Delta C = C_o \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot \frac{V_o}{k \cdot T} \right), \quad (1.15)$$

Наявність градієнту концентрацій між зоною прилеглою до поверхні пори і зоною прилеглою до поверхні тіла сприяє встановленню дифузійного потоку вакансій від пори до зовнішньої поверхні і, відповідно до вакансійного механізму дифузії, у зворотньому напрямі потоку атомів. А це не що інше, як процес дифузійного заростання пори атомами.

Вирішуючи дифузійну задачу Б. Я. Пінес визначає потік вакансій від пори до зовнішньої поверхні

$$J = 8 \cdot \pi \cdot \frac{\sigma \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot D, \quad (1.16)$$

який є об'ємом вакансій, що виходить з тіла за 1 сек. , що дорівнює швидкості зменшення об'єму пори

$$v = -\frac{d}{d\tau} \left( \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \right) = 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau}. \quad (1.17)$$

Прирівнюючи їх можна знайти швидкість зменшення радіуса пори

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{2 \cdot \sigma}{r^2} \cdot \frac{\Omega}{k \cdot T} \cdot D, \quad (1.18)$$



що являє собою швидкість дифузійного заростання пори за Б. Я. Пінесом.

Якщо вважати, що в отриманій фор  $\frac{D \cdot \Omega}{k \cdot T \cdot r^2} = \frac{1}{\eta}$ , то вона приймає

$$\text{вигляд} \quad \frac{dr}{d\tau} = -2 \frac{\sigma}{\eta}, \quad (1.19)$$

і практично повністю співпадає з отриманою Я. І. Френкелем формулою для швидкості в'язкого запливання пори при дії механізму в'язкого плинину

$$\frac{dR}{d\tau} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\sigma}{\eta}. \quad (1.20)$$

Поряд з теоріями спікання, в основі яких лежить розгляд різних атомних механізмів переносу речовини, існують і макроскопічні, однієї з яких є **теорія пластичного плинину**.

Пластичний плин при спіканні порошкових матеріалів може відбуватися при одночасній дії капілярного тиску і тиску зовні прикладеного зовні.

Пластичний плин матеріалів досягається лише в тому випадку, коли зовнішній тиск перевершує межу текучості матеріалу. При цьому відбувається запливання пор та інтенсивна усадка матеріалу, що спікається.

Уперше теорію пластичного плинину для випадку спікання порошкових матеріалів розробили Маккензі і Шаттлворс [11], в якій вони при розгляді процесу усадки не застосовують будь який атомний механізм, а рівняння для залежності щільності порошкового тіла від часу при ізотермічному його спіканні виводять шляхом прирівнювання виграшу енергії при зменшенні поверхні до енергії, що розсіюється при пластичному плинні:

$$\frac{dW_S}{d\tau} = \frac{dW_o}{d\tau}. \quad (1.21)$$

$$\frac{dW_S}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau} (4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sigma) = -8 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot R \cdot \frac{dR}{d\tau} = -8 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot R \cdot V_R, \quad (1.22)$$

де  $V_R = \frac{dR}{d\tau}$ .

$$\frac{dW_o}{d\tau} = 3 \cdot \int_R^{R_o} v_{rr}^2 \cdot \eta \cdot (V_{RR}) \cdot dV = 12 \cdot \pi \cdot \int_R^{R_o} v_{rr}^2 \cdot \eta \cdot (V_{RR}) \cdot r^2 \cdot dr, \quad (1.23)$$

де:  $v_{rr}$  - радіальний компонент тензора швидкості деформації. З умови нездатності до стискання середовища

$$v_{rr} = -2 \cdot v_R \cdot \frac{R^2}{r^3}. \quad (1.24)$$

Вони пропонують вирази для швидкості зміни щільності Ньютонівського твердого тіла при ізотермічному

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\sigma \cdot n^{\frac{1}{3}}}{\eta} \cdot (1-\theta)^{\frac{2}{3}} \cdot \theta^{\frac{1}{3}}, \quad (1.25)$$

та для пластичного Бінгамівського плинну, з урахуванням сил прикладених ззовні:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\sigma \cdot n^{\frac{1}{3}}}{\eta_{\infty}} \cdot (1-\theta)^{\frac{2}{3}} \cdot \theta^{\frac{1}{3}} \cdot \left[1 - \alpha \cdot \left(\frac{1}{\theta} - 1\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right)\right], \quad (1.26)$$

де:  $\alpha = \sqrt{2} \cdot \left(\frac{3}{4 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{E_{ck}}{2 \cdot \sigma \cdot n^{\frac{1}{3}}}$ ;  $\theta$  – відносна щільність;  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $\eta$

– в'язкість по Ньютону;  $\eta_{\infty}$  – в'язкість по Бінгаму;  $n$  – число пор в одиниці об'єму;  $E_{ck}$  – критична напруга для пластичної течії по Бінгаму;  $\tau$  – час усадки.

Цей вираз (1.26) виведено для випадку, коли пори є закритими і знаходяться на значній відстані одна від одної. Тому він дає гарні результати для опису кінцевих стадій спікання.

При спіканні у твердій фазі істотну роль у процесі утворення контактів між частками може грати **механізм поверхневої самодифузії**. Цей механізм можна представити як рух атомів по поверхні.

Через те, що рухливість атомів на поверхні більша ніж усередині матеріалу, то коефіцієнт поверхневої самодифузії завжди більший ніж коефіцієнт об'ємної самодифузії. При наявності градієнта хімічного потенціалу уздовж поверхні, тобто при наявності поверхні з різними радіусами кривизни, атоми будуть переміщатися від опуклих поверхонь до увігнутих.

При поверхневій самодифузії відбувається згладжування поверхні і збільшення контакту між частинками. Усадки виробу не відбувається, але збільшується його міцність за рахунок збільшення контакту між частинками, який змінюється за законом:

$$x^7 = \frac{28\sigma\Omega D_s \delta_s}{kT} R^3 \tau, \quad (1.27)$$

де  $D_s$  – коефіцієнт поверхневої самодифузії;  $\delta$  – товщина поверхневого шару, в якому відбувається поверхнева дифузія ( $10^{-7} \dots 10^{-8}$  см)

Цей механізм по С. М. Солоніну діє, в основному, на першій стадії спікання [12].

Завдяки більш високій рухливості поверхневих атомів, процес поверхневої самодифузії починається при більш низьких температурах ніж процес об'ємної самодифузії. Дія механізму поверхневої дифузії не спричиняє умов для усадки при спіканні, але поєднання його з дією інших механізмів, зокрема об'ємної самодифузії, прискорює процес спікання (усадки).

При спіканні іноді важливе значення має дія **механізму переносу речовини через газову фазу**. Цей механізм характерний для спікання матеріалів з високою пружністю пари. При наявності скривленої поверхні матеріал випаровується з опуклих поверхонь і конденсується на вгнутих. Це зумовлено тим, що згідно формули Кельвіна–Томпсона пружність пари поблизу опуклої поверхні з кривизною  $r$  підвищена на величину (1.28):

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot \frac{V_o}{k \cdot T} \cdot P_o, \quad (1.28)$$

а біля вгнутих знижена у порівнянні з рівноважною пружністю пари на таку ж величину при одній і ті ж кривизні.

Відповідно до умов спікання порошкових матеріалів в реальних умовах матеріал буде випаровуватися з опуклих поверхонь частинок порошку і конденсуватися на вгнутих (перешийок між частинками) збільшуючи площу і якість контакту між ними як і при дії механізму поверхневої дифузії.

При спіканні порошкових виробів з металів цей процес зневажливо малий (пружність пари металів  $\sim 1,3^{-3}$  Па). Цей механізм відіграє важливу роль при спіканні порошкових матеріалів з нітридів, оксидів, а також солей, що мають високу пружність пари. Може також проявлятися при спіканні металевих виробів, коли вони при спіканні утворюють сполук з

навколишнім середовищем з високою пружністю пари. На цьому базуються деякі методи активації процесу спікання.

Поділ процесу спікання на дію окремих механізмів чисто умовно. У реальних умовах картина набагато складніше за рахунок накладення різних факторів - температури, часу, властивостей порошків, пористості та ін. У зв'язку із цим можна говорити тільки про переважну дію того або іншого механізму в процесі спікання.

Розглянуті нами вище теорії і механізми спікання в основному розглядалися з атомарної точки зору. Рушійною силою спікання, з погляду цих теорій, є наявність у вихідному матеріалі надлишкової концентрації вакансій (які можуть мати різне походження – метод одержання порошків, взаємодія дефектів та інш.).

Збільшення ж концентрації вакансій, як відомо, приводить до підвищення коефіцієнтів дифузії і підвищенню плинності (1.2), що у свою чергу приводить до інтенсифікації процесу спікання. З часом у процесі спікання дефекти заліковуються, кристалічні ґратки виправляються і надлишкова концентрація вакансій зменшується, що і приводить до загасання усадки (рис.1.5).

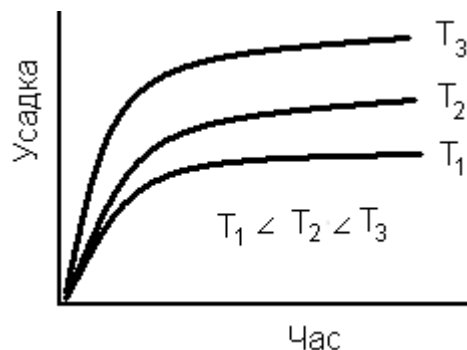


Рисунок 1.5 – Залежність усадки від температури і часу спікання

Однак зміна усадки при ізотермічному спіканні в результаті стабілізації кристалічної структури - не єдиний фактор, який визначає кінетику ущільнення. У результаті спікання збільшується щільність брикету, що спікається, що приводить до підвищення макроскопічної в'язкості. Чим більше щільність пористого тіла, тим менше деформація під дією рушійних сил спікання за рахунок збільшення площі контактних ділянок. Таким чином, зміна щільності при спіканні, що приводить до зміцнення виробу, що спікається, сама по собі впливає на протікання усадки. Вплив цього процесу

на хід спікання будемо називати **геометричним фактором**, а вплив дефектів - **структурним фактором**.

У зв'язку з викладеним, при розгляді кінетики усадки необхідно мати на увазі безупинне зміцнення брикету в процесі спікання за рахунок геометричного фактора.

Аналітичний вплив геометричного фактора нами вже був розглянутий при розборі теорії пластичного плинину (теорія Маккензі і Шаттлворса). Там же нами було відзначено, що вона (теорія) добре описує процес усадки при пористості меншій за 7-10%, тобто коли пори закриті.

Для розгляду кінетики спікання пористих тіл з пористістю вище 10% можна використовувати **феномонологічний опис процесу спікання, як об'ємного в'язкого плинину**, запропонований В.В.Скороходом [3]. Ним було виведене рівняння ущільнення при в'язкому плинні, придатне для пористостей, що найчастіше зустрічаються в практиці спікання порошкових матеріалів.

Методи розрахунку ґрунтуються на ідеї Я. І. Френкеля про прирівнювання енергії дисипації при в'язкому плинні до роботи зовнішніх сил (сил поверхневого натягу). У зв'язку з цим, загальне вираження балансу енергії при усадці записується так:

$$\frac{\xi}{2} \cdot \left( \frac{dV}{V \cdot d\tau} \right)^2 = -\frac{\sigma}{V} \cdot \frac{dS}{d\tau}, \quad (1.29)$$

де – ліва частина є виразом для роботи дисипативних сил (сил внутрішнього тертя, а права – для роботи поверхневих сил;  $\xi$  - другий коефіцієнт в'язкості, який враховує поступове “згущення” пористого тіла і залежить від його пористості наступним чином :

$$\xi = 4 \cdot \eta \cdot \frac{(1-f) \cdot (1-2 \cdot f)}{f \cdot (3-f)}; \quad (1.30)$$

$\eta$  – коефіцієнт зсувної в'язкості (ламінарної) матеріалу частинок порошку;  $f$  – пористість.

Після підстановки значень  $\xi$  з (1.30) у рівняння (1.29) і розділяючи змінні отримується диференціальне рівняння

$$\frac{1-2 \cdot f}{f \cdot (3-f) \cdot (1-f)^2} \cdot df = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{r_1 \cdot \eta} \cdot d\tau. \quad (1.31)$$

Інтегрування цього рівняння

$$\int_{f_0}^f \frac{1-2 \cdot f}{f \cdot (3-f) \cdot (1-f)^2} \cdot df = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{r_1} \cdot \int_0^\tau \frac{d\tau}{\eta} \quad (1.32)$$

дає можливість одержати рівняння:

$$\Phi(f_0) - \Phi(f_\tau) = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{r} \int_0^\tau \frac{d\tau}{\eta}, \quad (1.33)$$

де  $\Phi(f) = -\frac{1}{2 \cdot (1-f)} + \frac{1}{3} \cdot \ln f - \frac{3}{4} \cdot \ln(1-f) + \frac{5}{12} \cdot \ln(3-f),$

де  $f_0, f_\tau$  – пористість відповідно на початку спікання й після ізотермічної витримки;  $\sigma$  - поверхневий натяг;  $r$  - радіус часток порошку;  $\eta$  - коефіцієнт зсувної в'язкості матеріалу порошку.

Графічний вигляд отриманого рівняння приведено на рисунку 1.6.

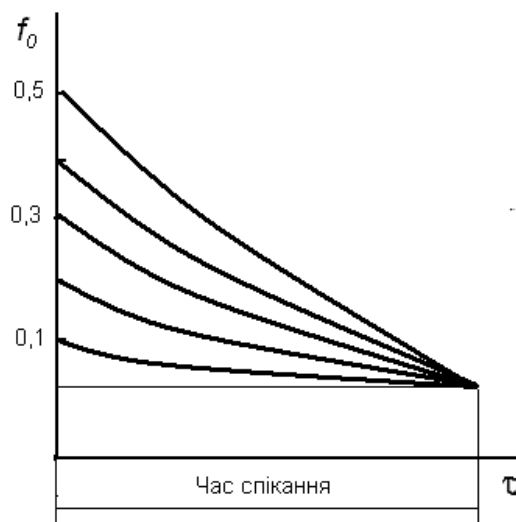


Рисунок 1.6 – Залежність зміни пористості при спіканні

Для опису процесу спікання часто використовуються рівняння, отримані емпірично або виведені на підставі прийнятих моделей пористого тіла й певних уявлень про механізм переносу маси при спіканні.

Найбільш прийнятне емпіричне рівняння, що описує кінетику ущільнення, запропонував В. О. Інвенсен [4]:

$$V = V_0 (gm\tau + 1)^{-\frac{1}{m}} \quad (1.34)$$

де  $V$  – об'єм пор у момент часу  $\tau$ ;  $V_0$  - початковий об'єм пор;  $g$  – коефіцієнт, що має значення швидкості скорочення  $1 \text{ см}^3$  об'єму пор на початку

ізотермічного спікання (при  $\tau=0$ );  $m$  - безрозмірна константа;  $\tau$  - тривалість ізотермічного спікання.

Величини  $g$  і  $m$  можуть бути визначені експериментально. Величину  $m$  знаходять підбором значення, яке задовольняє рівняння

$$\frac{\left(\frac{V_H}{V_2}\right)^m - 1}{\left(\frac{V_H}{V_1}\right)^m - 1} = 4 \quad (1.35)$$

де  $V_H$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  - відношення об'ємів пор після і до спікання для часу ізотермічного спікання 0,1/2,2 год. Підбор може бути замінений графічним рішенням цього рівняння. Для цього будують графік залежності  $f(m)$ , від  $m$ , де  $f(m)$  - ліва половина рівності (6.37). Абсциса точки перетину кривої, побудованої по кільком довільно обраним значенням  $m$ , з горизонталлю, проведеною для  $f(m)=4$ , дає шукане значення  $m$ .

Потім визначають  $g$ , год<sup>-1</sup>:

$$g = \frac{\left(\frac{V_H}{V_1}\right)^m - 1}{0,5m} \quad \text{або} \quad g = \frac{\left(\frac{V_H}{V_2}\right)^m - 1}{2m} \quad (1.36)$$

Доцільно використати обидві формули, щоб переконатися в однаковому значенні  $g$ , отриманому як при  $V_1$  і  $\tau_1 = 0,5$  год, так і при  $V_2$  і  $\tau_2 = 2$  год. Цим перевіряють правильність обчислення величини  $m$ .

Величини  $g$  і  $m$  визначають для всіх ізотермічних спікань.

### Вплив різних факторів на процес спікання

Найбільш діючі контрольовані фактори, які впливають на процес спікання це температура і час спікання.

Графічне зображення зміни щільності або усадки залежно від температури має вигляд,  $S$  – подібних кривих. Існування максимальної швидкості усадки залежить від багатьох факторів (властивостей порошків і пресовок, наявності зовнішнього тиску та інш.). Швидкість усадки значно збільшується з зростанням температури. Це відбувається за рахунок

термічної активації дифузійних процесів, які лежать в основі всіх діючих механізмів спікання.

Вплив часу спікання на процес усадки визначається кінетичними закономірностями. У загальному випадку збільшення часу спікання приводить до росту усадки (якщо вона має місце при спіканні), щільності, механічних характеристик та іншого.

Значний вплив на процес спікання мають розмір, форма й структура частинок порошків. Малий розмір частинок порошків сприяє прискоренню спікання за рахунок великої кривизни їх поверхні

Збільшення розміру частинок приводить до утворення в пресовках більших пор, які можуть залишатися відкритими до кінця спікання. Зі зниженням дисперсності порошків зменшується дія процесів, що викликають зближення частинок і ріст контактів між ними. Тому, як правило, зі збільшенням розміру частинок вихідних порошків усадка зменшується та збільшується температура її початку.

Насипна щільність порошку також впливає на процес усадки при спіканні виробів. Збільшення насипної щільності порошку в більшості випадків зменшує усадку, а також погіршує властивості пресовки. Збільшення насипної щільності порошку, як відомо, збігається зі збільшенням розміру частинок порошків і зменшенням їх питомої поверхні. Тому вплив насипної щільності на процес спікання можна пов'язувати з впливом цих факторів. Однак насипна щільність й сама по собі впливає на результати спікання. Вона характеризує конструктивну міцність порошків. Зі збільшенням насипної щільності зменшується міцність пресовок, унаслідок чого збільшується дія процесів дистанціювання частинок і зменшуються їхня щільність і контактна поверхня.

Значний вплив на процес усадки при спіканні має структура (форма) частинок, від якої залежить їхня питома поверхня.

Більш шорсткі частинки мають більшу питому поверхню й дають більш міцні пресовки, що сприяє одержанню при спіканні міцних та щільних виробів. Так, при спіканні порошку з однаковим розміром частинок, але різною питомою поверхнею відбувається лінійний ріст усадки зі збільшенням останньої.

При підвищенні дисперсності порошку й неоднорідності рельєфу поверхні частинок збільшується питома поверхня і усадка при спіканні. Це



пояснюється тим, що наявність виступів і западин на поверхні частинок значно активізує усадку за рахунок утворення на стиках частинок мікропор з малим радіусом кривизни, у яких (порах) великий капілярний тиск - рушійна сила спікання. Вміст дефектів кристалічної будови на цих виступах також підвищений, що підвищує дифузійну рухливість атомів.

Однак варто враховувати, що при інтенсивній усадці значно змінюються розміри виробу, що важко враховувати в розрахунках при конструюванні прес-форм. Тому вибирають оптимальний гранулометричний склад вихідних порошків, які забезпечують необхідні властивості виробу при мінімальній усадці при їх спіканні.

Велике значення при спіканні порошкових виробів має стан поверхні вихідних порошків з точки зору їх окиснення та наявності домішок. Якщо розглядати порошки в реальних умовах, то виявиться, що вони в більшості випадків містять кисень у вигляді поверхневих оксидів, що пов'язано з умовами одержання й зберігання порошків.

Так, у більшості випадків, використання для виготовлення виробів окислених порошків металів, оксиди яких легко відновлюються (наприклад порошків заліза, нікелю, вольфраму, міді, молібдену) сприяє процесу усадки. Це пояснюється тим, що відновлення оксидів у процесі спікання приводить до появи на поверхні частинок порошків атомів з підвищеною рухливістю, що сприяє інтенсифікації усадки, і, тим самим, процесу спікання.

Однак слід зазначити, що для кожного порошку й матеріалу існує оптимальний вміст оксидів, що приводить до інтенсифікації процесу спікання. Якщо розглядати залежність щільності від вмісту кисню в порошку, вона має екстремальний вигляд (рис.1.7).



Рисунок 1.7 – Залежність щільності від вмісту кисню в порошку

Наявність максимумів на цих залежностях зумовлене тим, що зі збільшенням вмісту кисню вище оптимального значення збільшується об'єм пор при спіканні виробів, оскільки об'єм оксиду більше об'єму металу, і це збільшення об'єму пор не компенсується усадкою при спіканні. При великому вмісті кисню вироби при спіканні можуть руйнуватися за рахунок розпушування контактів між частинками.

На процес спікання також впливає початкова пористість виробів: чим вона вище, тим більше усадка.

Залежність між усадкою й пористістю (вихідної) має вид:

$$\frac{\Delta V}{V} = K \cdot f_0 \quad (1.37)$$

де  $f_0$  – початкова пористість пре совки.

Практично ми маємо лінійну залежність, за винятком випадків, коли вихідна пористість менша за 10%. При меншій пористості на процес усадки можуть впливати інші фактори. Як розглядалось вище, на процес усадки істотно впливають оксидні плівки на поверхні частинок. Процес видалення газоподібних продуктів відновлення цих оксидів у значній мірі залежить від пористості виробу, що спікається. При загальній його пористості меншій за 10% пори в ньому переважно закриті. Тому при спіканні таких виробів буде зменшуватися щільність виробів за рахунок розриву контактів між частинками під впливом тиску газоподібних продуктів відновлення оксидів усередині закритих пор.

Ефект зменшення щільності при спіканні також може спостерігатися й при більше високій вихідній пористості, якщо спікається виріб з металу, який має високу спорідненість до кисню. У цьому випадку в процесі спікання закриті пори утворюються раніше, ніж відновлюється оксидна плівка. Процес відновлення продовжується в закритих порах зі збільшенням тиску газу в них, що буде протидіяти усадці при спіканні.

Істотно впливають на процес усадки при спіканні фазові перетворення в матеріалі порошку. Так, при спіканні виробів з порошку заліза при температурах близьких (трохи вищих) до температури  $\alpha \rightarrow \gamma$  перетворення (910 °C) спостерігається зменшення усадки. Це пояснюється тим, що

дифузійна рухливість атомів  $\alpha$ -Fe значно вища від дифузійної рухливості в  $\gamma$ -Fe (на один-два порядки  $D_\gamma < D_\alpha$ ). Тому спікання в інтервалі температур  $\approx 1000$  °C супроводжується меншою усадкою ніж у випадку спікання при температурах 800 та 900 °C.

## 2 Експериментальна частина

**Мета роботи:** Дослідити вплив температури, часу спікання, властивостей порошків, тиску пресування на процес спікання порошкових матеріалів.

**Матеріали й устаткування:** Порошки металів або інших речовин, прес-форма, гідравлічний прес, піч спікання із захисним середовищем, мікрометр, технічні ваги, аналітичні ваги, човник для спікання, захисна засипка.

### Порядок виконання роботи

Студенти виконують один або кілька варіантів (за вказівкою викладача).

**Варіант 1. Дослідження впливу тиску пресування.** Пресують три-чотири зразки з порошку міді, заліза або якого-небудь іншого матеріалу при трьох-чотирьох різних тисках (за вказівкою викладача), наприклад при тисках 10, 25, 40 й 50 кН/см<sup>2</sup>. Отримані пресовки спікають за температури 0,7...0,8 від температури плавлення матеріалу порошку протягом 0,5...1 год.

**Варіант 2. Дослідження впливу часу спікання.** Пресують вісім пресовок під тиском 20 кН/см<sup>2</sup>. Спікання проводять при температурі 0,7...0,8 від температури плавлення матеріалу і ізотермічних витримках 0, 5; 1,0; 2,0 год. Спікаються одночасно не менше ніж 3 зразки.

**Варіант 3. Дослідження впливу температури спікання.** Пресують брикети під тиском 20 кН/см<sup>2</sup>. Спікають по два-три брикети при трьох-чотирьох температурах та ізотермічній витримці 0,5...1,0 год.

**Варіант 4. Дослідження впливу властивостей порошків.** Роботу виконують по одному з перших трьох варіантів з використанням порошків, які мають різні властивості (розмір частинок, питома поверхня, вміст кисню та інше).

Після пресування пресовки вимірюють мікрометром і зважують на аналітичних вагах. Спікання проводять в електричній печі в середовищі водню по зазначених режимах. Для рівномірного прогріву та запобігання

взаємодії з навколишнім середовищем спікання зразків проводять в засипці в човниках з нікелю. Як засипку застосовують глинозем.

Після спікання пресовки зважують на аналітичних вагах і вимірюють їх розміри мікрометром, описують їх зовнішній вигляд. Розраховують щільність і пористість зразків, об'єм пор. Визначають усадку. Щільність пресовок неправильної форми і з нерівною поверхнею визначають методом гідростатичного зважування.

Примітка. Кожен студент виконує один із зазначених варіантів.

### 3 Обробка результатів

1. Коротко описати теорію процесу спікання.
2. Описати порядок виконання роботи.
3. Отримані результати занести в таблицю 1.1 (всі необхідні розрахунки привести у звіті).

Таблиця 1.1 – Результати дослідження процесу спікання  
(1 - до спікання, 2 - після спікання)

Матеріал	Тиск, Н/см <sup>2</sup>	Режими спікання		Розміри зразків				Об'єм зразків		Об'єм пор		Щільність, г/см <sup>3</sup>		Пористість, %		Усадка, %
		Температура, °С	Час, год	1		2		1	2	1	2	1	2	1	2	
				H	D	H	D									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

4. Побудувати графіки залежності усадки, щільності, пористості від тиску пресування, часу витримки й температури спікання.

5. У випадку виконання варіанта 2 визначити величини  $g$  та  $m$  у рівнянні (1) і побудувати залежності  $V=f(t)$  і  $f=f(t)$  згідно рівнянь (1.36) та (1.38).

## Обговорення результатів

При обговоренні результатів описати отримані залежності. Хід залежностей пояснити з погляду впливу різних факторів на швидкість і повноту проходження процесу спікання згідно сучасним уявленням про процеси спікання порошкових виробів. Припустити можливий механізм спікання в кожному випадку.

**Висновки.** Зробити узагальнюючі висновки.

## Контрольні питання

1. Що є рушійною силою спікання?
2. За якими механізмами відбувається процес спікання?
3. Які кінетичні залежності мають місце при спіканні за механізмом в'язкої течії і об'ємної самодифузії?
4. Що таке вплив структурного та геометричного факторів на процес спікання порошкових виробів?
5. Яка відмінність між теоріями спікання по Маккензі та Шатлворсу і В. В. Скороходу?
6. Як орієнтовно визначити температуру спікання?
7. Як впливає вихідна пористість на процес спікання?
8. Як впливають властивості порошків на процес спікання?

**Література:** [1-5; 10; 12;]

## Список рекомендованої літератури

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов /Под ред. А.Е. Митина. - М.: Металлургия, 1987. - 792 с
2. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. -М.: Металлургия, 1980. - 495 с.
3. Скороход В. В. Реологические основы процесса спекания. - К.: Наук. думка, 1972. - 191 с.
4. Ивенсен В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. - М.: Металлургия, 1971. - 269 с.
5. Гегузин Я. Е. Физика спекания.-М.: Наука,1967.- 360 с.

6. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. - К.: Наук, думка, 1968. -122 с.
7. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. - М.: Metallurgy, 1984. - 157 с.
8. Процессы массопереноса при спекании / Под ред. В.В. Скорохода. - К.: Наук, думка, 1987. - 150 с.
9. Сердюк Г. Г., Свистун Л. И. Технология порошковой металлургии. Часть 3. Спекание и дополнительная обработка: Учебное пособие. – Краснодар: Изд. ГО УВПО «КубГТУ», 2005. - 244 с.
10. Скороход В.В., Штерн М.Б. Технология процессов формования и спекания порошковых материалов.- Киев: Знание, 1985.- 19 с.
11. Самсонов Г.В., Ковальченко М. С. Горячее прессование. – Киев: Гостехиздат, 1962. - 264 с.
12. Солонин С. М. Современные представления о роли геометрического фактора при спекании в свете работ М. Ю. Бальшина //Порошковая металлургия. – 2003. – №11-12. – С. 32-37