

## Лабораторна робота № 2

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

### 1 Основи процесу

У практиці порошкової металургії часто застосовуються матеріали, що виготовляють із суміші декількох вихідних компонентів. Практично можна використати будь-яку композицію незалежно від того, розчинні або нерозчинні вони один в одному.

Процес спікання багатоконпонентних систем значною мірою визначається характером діаграм стану компонентів, з яких виготовляється виріб. На підставі цих діаграм можна визначити фазовий склад спеченого матеріалу, а у зв'язку із цим і його властивості у випадку одержання гомогенного сплаву.

#### **Спікання систем, що складаються з компонентів необмежено розчинних один в одному**

У процесі спікання багатоконпонентних систем утворення сплавів відбувається дифузійно, тому важливого значення набувають швидкість і повнота проходження взаємної дифузії (гетеродифузії). Від повноти протікання цього процесу залежить кінетика ущільнення порошкових пресовок і зміна їхніх фізико-механічних властивостей.

На відміну від спікання пресовок з однокомпонентного матеріалу, процеси спікання якого супроводжуються процесами самодифузії, які, як правило, сприяють ущільненню, при спіканні багатоконпонентних систем взаємна дифузія різнорідних елементів може приводити до гальмування процесу усадки. Однак усадка виробів в остаточному підсумку відбувається.

У зв'язку із цим розглянемо процес проходження самодифузії й гетеродифузії в неоднорідних пористих тілах як проміжний стан при спіканні неоднорідних пористих тіл.

Відповідно до теорії Френкеля самодифузія й гетеродифузія в кристалічних тілах здійснюється за допомогою одного і того ж механізму – заміщення вакансій у кристалічних ґратках атомами.

У зв'язку із цим у випадку спікання систем із двох компонентів **A** і **B** будуть виникати процеси гетеродифузії. При цьому, якщо коефіцієнт дифузії компонента **A** в компонент **B** більший, ніж коефіцієнт дифузії компонента **B** у компонент **A**, то у частинках компонента **A** утворяться додаткові вакансії, які при певній їхній концентрації будуть об'єднуватись в пори. У свою чергу частинки компонента **B** будуть збільшуватися в розмірах через перевагу притоку атомів компонента **A** над відтоком атомів речовини **B**.

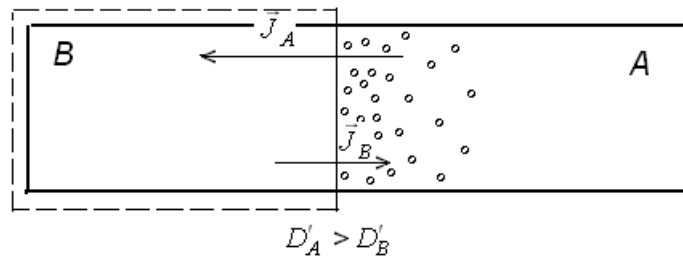


Рисунок 2.1 – Схема дії ефекта Френкеля I роду при спіканні багатокомпонентних систем

Виникнення додаткової пористості в цьому випадку розглядається як безпосередній доказ правильності тверджень Френкеля про вакансійний механізм дифузії.

Явище виникнення додаткової пористості в компоненті, який має більший коефіцієнт гетеродифузії при нерухомій початковій межі між компонентами називається **ефектом Френкеля I роду**.

В остаточному підсумку ефект Френкеля можна описувати як явище спрямованої самодифузії, обумовлене нерівністю парціальних потоків гетеродифузії, за умови, що дифузія здійснюється шляхом заміщення вакансій.

Крім розглянутого ефекту I роду, або "прямого" ефекту Френкеля, існує ще й зворотний ефект - поява вихідної гетеродифузії при нерівномірній парціальній самодифузії в сплаві.

Так, для потоків гетеродифузії атомів **A** і **B** справедливі при вакансійному механізмі дифузії наступні вирази:

$$\vec{J}_A = -D'_A(XgradC + L_AgradX); \quad (2.1)$$

$$\vec{J}_B = -D'_B(YgradC + L_BgradY). \quad (2.2)$$

Навіть якщо  $gradX = 0$  і  $gradY = 0$ , тобто сплав однорідний (гомогенний), але  $gradC \neq 0$  (виникла пористість), виходять різні за значенням дифузійні потоки  $\vec{J}_A$  і  $\vec{J}_B$ , що приводить до виникнення концентраційної неоднорідності сплавів.

Таким чином, при вакансійному механізмі дифузії варто очікувати виникнення вихідної дифузії й появи концентраційної неоднорідності в початковому однорідному сплаві, у якому є градієнт концентрацій вакансій, що обумовлює спрямовану самодифузію атомів обох сортів.

Це явище зветься **зворотнім ефектом Френкеля**, або **ефектом Френкеля II роду**.

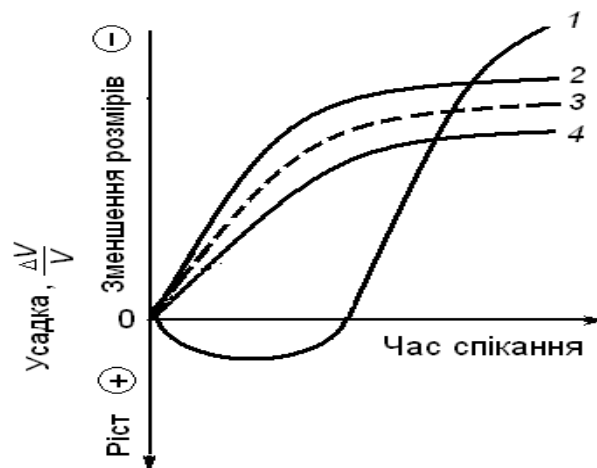
На основі викладеного легко пояснюється зміна усадки при спіканні двоконпонентних систем з необмеженою взаємною розчинністю.

На рисунку 2.2 зображена усадка при спіканні суміші порошків міді і нікелю.

У порошкових пресовках із сумішей порошків різних металів і сплавів при нагріванні відбуваються як процеси самодифузії, так і процеси гетеродифузії, тому повинні проявлятися ефекти Френкеля.

У суміші взаємодифундуєчих матеріалів, відзначається значно менша усадка на початкових стадіях спікання, чим у чистих компонентів. На наступних стадіях спікання швидкість усадки із суміші порошків, навпаки, починає перевищувати швидкість усадки виробів з одноконпонентних порошків.

Часто на перших стадіях спікання виробів із суміші порошків спостерігається не усадка, а "ріст" (негативна усадка) виробів, що може досягати великих значень.



1 – суміш порошків  $Cu$  і  $Ni$ ; 2 – порошок  $Cu$ ;

3 – порошок сплаву Си - Ni; 4 – порошок Ni

Рисунок 2.2 – Залежність усадки від часу спікання порошоків Cu і Ni

Прискорення усадки на наступних стадіях пояснюється підвищенням швидкості самодифузії при наявності наявність значної надлишкової концентрації вакансій, що ще не коагулювали в пори, а також збільшенням числа пор. А це, як відомо, сприяє інтенсифікації усадки.

Якщо ж спікатися буде не суміш, а готовий сплав, то усадка займає середнє місце між міддю й нікелем. Цей факт також підтверджує існування ефекту Френкеля I роду.

### **Спікання систем з обмеженою розчинністю**

При спіканні систем з обмеженою розчинністю, наприклад *W-Ni*, *W-Cu*, усадка виробів при ізотермічному спіканні найчастіше змінюється монотонно. Однак у цьому випадку залежно від співвідношення компонентів також може бути негативна усадка, що пояснюється різними коефіцієнтами гетеродифузії, й у зв'язку із цим утворенням додаткової пористості у виробах.

При спіканні систем з обмеженою розчинністю можуть відбуватися відхилення від прямолінійності (монотонності) усадки. Це відбувається в тому випадку, коли в процесі спікання утворюються інтерметалідні фази.

Так, при спіканні систем *Me-Bi*, *Me-Sn* усадка не спостерігається. Більше того, вироби розсипаються в порошок. Це пояснюється тим, що утворюються інтерметаліди, тобто нові фази. Нова фаза, що утворюються, в основному на межі зерен, має питомий об'єм, що істотно відрізняється від питомого об'єму основного матеріалу. Для формування й росту нової фази потрібно додатковий простір, і в такий спосіб створюється тиск кристалізації, який руйнує контакт між частинками.

Тому при виготовленні виробів з таких систем необхідно вести процес у дві стадії - одержувати порошок сплаву, а потім пресувати з нього виробу й спікати звичайним способом.

При спіканні багатоконпонентних систем можуть утворюватися хімічні сполуки, які сприяють процесу усадки.

### **Спікання систем з компонентів, не розчинних один в одному**

Часто в практиці порошкової металургії необхідно одержувати вироби з композицій матеріалів, які не розчинні один в одному.

У цьому випадку термодинамічною умовою спікання (припікання частинок) є зменшення поверхневої енергії, тобто повинна виконуватися нерівність

$$\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B. \quad (2.3)$$

Поверхнева енергія утворена міжфазною границею повинна бути менше, ніж сума поверхневих енергій спечених компонентів.

У цьому випадку може бути два механізми припікання.

1-й механізм. Якщо поверхневі енергії речовин А і В не дуже відрізняються один від одного, тобто виконується нерівність

$$2\sigma_A > \sigma_B \text{ при } \sigma_A < \sigma_B,$$

то між частками речовин А та В утвориться контактний перешийок, причому утвориться не плоска границя контакту, а опукла. Відбувається як би наповзання компонента з меншою поверхневою енергією на компонент із більшою енергією.

З утворенням перешийка поверхнева енергія зменшується й спікання припиняється.

2-й механізм. Поверхнева енергія речовини А значно відрізняється від поверхневої енергії речовини В, тобто  $2\sigma_A < \sigma_B$  при  $\sigma_A \ll \sigma_B$ .

У цьому випадку спікання відбувається у дві стадії. Спочатку речовина А рівномірно покриває речовину В, а потім уже відбувається власне спікання речовини А. Цей процес іде дуже повільно, тому що процес “наповзання” відбувається недифузійним шляхом. У цьому випадку усадка незначна й характер її визначається усадкою компонента з меншою поверхневою енергією.

Характерною рисою цього процесу спікання є те, що каркас із основного компонента практично не змінюється. Прикладом цього може служити спікання систем *Cu-Mo*, *Cu-W* при температурах спікання міді.

## 2 Експериментальна частина

**Мета роботи:** Дослідити процес спікання багатокомпонентних систем у твердій фазі, вивчити вплив температури, часу спікання й тиску пресування на процес спікання.

**Матеріали й устаткування:** Порошки матеріалів, необмежено, обмежено і нерозчинних один в одному; прес-форма; гідравлічний прес; піч спікання із захисним середовищем; мікрометр; технічні ваги; аналітичні ваги; човник для спікання із захисною засипкою.

### **Порядок виконання роботи**

З матеріалів, зазначених викладачем, виготовляють одну або кілька шихт. Для цього порошки, узяті в зазначених співвідношеннях, спочатку змішують вручну, а потім 10-15 разів протирають через сито із сіткою №02

Роботу виконують по одному або декількох варіантах (за вказівкою викладача).

#### **Варіант 1. Дослідження тиску пресування.**

Пресують 3-4 зразка із приготовлених шихт при трьох-чотирьох тисках, наприклад при тисках 10, 20, 30, 50 кН/см<sup>2</sup>. Спресовані брикети спікають при температурі й часі ізотермічної витримки, зазначеної викладачем.

#### **Варіант 2. Дослідження впливу тривалості витримки.**

Із приготовлених шихт пресують по вісім брикетів при тиску пресування 10...40 кН/см<sup>2</sup>. Спікання проводять при температурі, зазначеній викладачем, і часу ізотермічної витримки 15, 30, 45 й 60 хв.

#### **Варіант 3. Дослідження впливу температури спікання.**

З однієї або декількох шихт пресують брикети при тиску 10...50 кН/см<sup>2</sup>. Спікають по 2-3 пресовки при трьох-чотирьох температурах й ізотермічній витримці 0,5...1,0 год.

Після пресування визначають щільність та пористість пресовок. Спікання проводять в електричній печі в середовищі водню по зазначених режимах. Для запобігання від окислення пресовки укладають у нікелеві човники й засипають із усіх боків засипкою. Як засипку застосовують глинозем. Після спікання пресовки вимірюють та зважують, розраховують їх щільність і пористість зразків, визначають усадку.

### **3 Обробка результатів**

1. Коротко описати теорію процесу спікання. Розкрити закономірності спікання багатокомпонентних порошкових систем.
2. Описати порядок виконання роботи.
3. Привести у звіті необхідні розрахунки відповідно до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати дослідження процесу спікання багатокomпонентних систем (1 - до спікання, 2 - після спікання)

Матеріал	Тиск, Н/см <sup>2</sup>	Режими спікання		Розміри зразків				Об'єм зразків		Щільність, г/см <sup>3</sup>		Пористість, %		Усадка, %
		Температура, °С	Час, год	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

4. За отриманими результатами побудувати графіки залежності усадки, щільності від тиску пресування, часу витримки, температури спікання й складу сплаву в координатах  $\frac{\Delta V}{V} - p(\tau, T)$ ,  $\theta - p(\tau, T)$ .

### Обговорення результатів

Провести опис отриманих залежностей

$$\frac{\Delta V}{V} = f(p), \frac{\Delta V}{V} = f(\tau), \frac{\Delta V}{V} = f(T), \theta = f(p), \theta = f(\tau), \theta = f(T).$$

Хід залежностей пояснити з точки зору впливу різних факторів на швидкість і повноту проходження процесу спікання, вид усадки.

Пояснити механізм спікання в кожному випадку.

**Висновки.** Зробити узагальнюючі висновки.

### Контрольні питання

1. Що є причиною "росту" брикетів при спіканні багатокomпонентних систем?
2. Причини уповільнення усадки при спіканні багатокomпонентних систем.
3. Які різновиди усадки можуть бути при спіканні багатокomпонентних систем?
4. Який мають вплив ефекти Френкеля I й II роду на процес спікання.

5. Як впливає тиск пресування на процес спікання?

6. Що таке тиск кристалізації і як він впливає на процес спікання багатокомпонентних систем?

7. Що є рушійною силою і як відбувається спікання багатокомпонентних систем, які складаються з компонентів нерозчинних один в одному?

Література: [1; 2; 9; 11]

### 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. *Скорород 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. Скорород В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. - М.: Металлургия, 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