

## Лабораторна робота № 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ У ПРИСУТНОСТІ РІДКОЇ ФАЗИ

#### 1 Основи процесу

В практиці порошкової металургії дуже часто при спіканні багатокomпонентних систем процес спікання відбувається у присутності рідкої фази, яка з'являється у тому випадку, коли температура плавлення одного з компонентів (не основного) нижче температури спікання. Рідка фаза також може з'являтися, коли у процесі спікання багатокomпонентних систем відбувається взаємодія компонентів між собою з утворенням нових фаз з температурою плавлення нижчою за температуру спікання.

З появою рідкої фази значно збільшується швидкість дифузійних процесів, які супроводжують процес спікання, полегшується переміщення твердих частинок відносно одна одної. Ці процеси значно прискорюють ущільнення виробу при спіканні і сприяють отриманню його з стовідсотковою щільністю.

У випадку достатнього змочування рідкою фазою твердих часток між ними утворюються скривлення поверхні рідини - меніски, на які діють капілярні сили, що прагнуть зблизити частки. При цьому можна вважати, що пористе порошкове тіло під час спікання перебуває під дією рівномірного всебічного стискаючого тиску.

У випадку існування рідкої фази тверда фаза може розчинятися в ній і, тим самим, інтенсифікувати її транспорт. При цьому може змінюватися рухливість дефектів на границях частинок, можливе виникнення нових недосконалостей або збільшення напруженого стану кристалічної ґратки матеріалу частинок під впливом дії на них розплаву. Все це, загалом, може прискорювати швидкість спікання.

Зазначені процеси будуть проходити інтенсивно тільки у тому випадку, якщо розплав легкоплавкої складової буде змочувати тверду поверхню.

Умовою змочування рідиною твердої поверхні є зменшення вільної енергії системи при збільшенні площі контакту рідини й твердої поверхні, тобто  $dF < 0$ .

Ступінь змочування визначається значенням так званого крайового кута змочування  $\varphi$ . Якщо  $\varphi = 0$ , рідка фаза повністю розтікається по поверхні й має місце повне змочування, а якщо  $\varphi = 180^\circ$ , змочування відсутнє (див. лаб. роботу № 3).

У практиці спікання умовно приймається, що при  $\varphi < 90^\circ$  рідина змочує тверде тіло, а при  $\varphi > 90^\circ$  не змочує.

У загальному випадку процес спікання в присутності рідкої фази можна розділити на три стадії, що відповідають трьом механізмам ущільнення:

- 1 – в'язкий плин рідини, який супроводжується перегрупуванням частинок твердої фази;
- 2 – розчинення – осадження, або перекристалізація через рідку фазу;
- 3 – утворення жорсткого скелету і спікання за закономірностями спікання у твердій фазі.

Типова залежність ущільнення від часу спікання, що відповідає цим стадіям, має вигляд, приведений на рисунку 4.1.

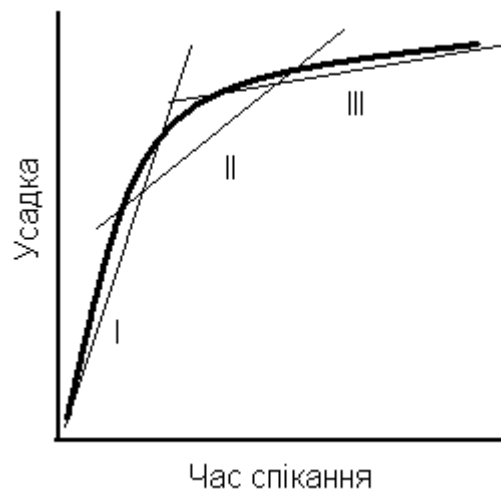


Рисунок 4.1 – Залежність усадки від часу спікання поршкових виробів у присутності рідкої фази

На першій стадії при нагріванні виробу при досягненні температури плавлення легкоплавкої складової утворюється рідка фаза, що заповнює пори та порові канали. Цей процес супроводжується перегрупуванням твердих частинок і більш щільним їх упакуванням.

На другій стадії відбувається розчинення твердої фази в розплаві (у випадку існування розчинності). При цьому у першу чергу розчиняються малі

частинки з наступною їх кристалізацією на більших, що змінює їх розмір і форму.

На третій стадії при певних умовах може відбуватись зрощення твердих частинок і утворення жорсткого скелету (каркасу). У цьому випадку на третьому етапі зростання щільності уповільнюється і загалом підпорядковується закономірностям спікання у твердій фазі.

Перевага того або іншого механізму залежить від природи фаз і кількості присутньої рідини.

Перша стадія або перший механізм найбільш чітко проявляється в системах, у яких відсутня розчинність компонентів.

У практиці порошкової металургії з такими системами часто доводиться зустрічатися при виробництві спечених контактів (системи *W-Cu*, *W-Ag*, *Mo-Cu*).

У процесі перегрупування ущільнення здійснюється в результаті переміщення частинок твердої фази під дією сил поверхневого натягу. Такий механізм ущільнення спостерігається на початку спікання (з появою рідкої фази) і при спіканні систем, у яких тверда фаза розчиняється в рідкій.

Процес перегрупування протікає дуже швидко, чим інтенсифікує усадку й забезпечує високе ущільнення. При достатній кількості рідкої фази навіть при вихідній пористості 25...50% за рахунок одного механізму перегрупування може бути досягнута стовідсоткова щільність виробів.

У цьому випадку кількість розплаву, необхідного для одержання стовідсоткової щільності, коливається у межах 25...35 % об'ємн. При цьому чим простіша форма частинок порошку тим більше необхідно рідкої фази. При малій кількості рідкої фази ступінь ущільнення знижується, а для повного ущільнення необхідні інші процеси.

Механізм розчинення-осадження переважно впливає на усадку при спіканні у присутності рідкої фази при малій її кількості. Дія цього механізму характерна для спікання систем у яких має місце розчинність компонентів (тверда фаза добре розчиняється в рідкій). Для спікання за цим механізмом необхідні наступні умови:

- 1 – значна різниця температур плавлення компонентів;
- 2 – нерозчинність (або обмежена розчинність) компонента з низькою температурою плавлення в компоненті з високою температурою плавлення;
- 3 – розчинність тугоплавкого компонента в більш легкоплавкому.

Найбільш важливе виконання третьої умови. При цьому в системах утворюються гетерогенні кінцеві продукти. Ущільнення в цьому випадку відбувається у дві стадії: перша обумовлюється процесом перегрупування, а друга – перекристалізацією через рідку фазу.

Для проходження процесу розчинення – осадження велике значення має кількість рідкої фази, якої необхідно не менш 5 % об.

Важливою умовою для здійснення процесу розчинення-осадження, так само як і для процесу перегрупування, є проникнення рідкої фази між частинками (зернами) твердої (рис. 4.2).

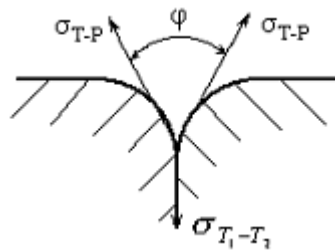


Рисунок 4.2 – Двогранний кут, утворений рідкою фазою

Ступінь проникнення рідкої фази між частками (зернами) визначається двогранним кутом, утвореним рідкою фазою на границі двох зерен твердої фази.

В умовах рівноваги цей кут  $\varphi$  може бути представлений рівнянням

$$\sigma_{T_1-T_2} = 2 \cdot \sigma_{T-P} \cdot \cos \frac{\varphi}{2} \quad (4.1)$$

де  $\sigma_{T_1-T_2}$  – міжфазна енергія на границі між двома зернами однієї й тієї ж фази;  $\sigma_{T-P}$  – міжфазна енергія на границі між твердою й рідкою фазами;  $\varphi$  – двогранний кут.

З аналізу цього рівняння випливає, що

при  $\sigma_{\delta-\delta} \geq \frac{1}{2} \sigma_{\delta-\delta} \quad 180^\circ > \varphi > 0^\circ,$

при  $\sigma_{\delta-\delta} = \frac{1}{2} \sigma_{\delta-\delta} \quad \varphi = 120^\circ$  і

при  $\sigma_{\delta-\delta} < \frac{1}{2}\sigma_{\delta-\delta}$  жодне значення  $\phi$  не задовольняє рівнянню й у цьому випадку рідина буде проникати в границю розподілу однорідних зерен твердої фази.

Третій механізм - утворення твердого скелету, або твердофазне спікання.

На заключній стадії процесу ізотермічного спікання рідка фаза може закристалізуватися внаслідок збагачення тугоплавким компонентом. У цьому випадку кінетика усадки визначається закономірностями твердофазного спікання. Відносне значення твердофазного спікання згодом зростає також у зв'язку з наявністю твердих частинок, не розділених рідким прошарком, які взаємно припікаються; у пресовці утвориться твердий скелет, що перешкоджає ущільненню за рахунок процесів, обумовлених наявністю рідкої фази. Твердий скелет утвориться в тому випадку, коли не виконується умова  $\sigma_{\delta-\delta} < \sigma_{\delta-\delta}$  і, отже, рідина не проникає між твердими частками. Орієнтація кристалічних зерен впливає на величини  $\sigma_{\delta-\delta}$  і  $\sigma_{\delta-\delta}$ , тому залежно від умов буде змінюватися міжфазна енергія, що у свою чергу позначиться на результатах спікання.

### **Вплив різних факторів на процес спікання у присутності рідкої фази**

Як було відзначено, у процесі рідкофазного спікання беруть участь всі описані механізми. Однак залежно від розчинності компонентів, ступеня змочування й кількості рідини може превалювати той або інший механізм.

При великій кількості рідини повне ущільнення може бути досягнуто тільки за рахунок процесу рідкого плинину без зміни форми зерен твердої фази.

У загальному випадку швидкість і ступінь ущільнення підвищуються зі збільшенням кількості рідкої фази. Однак в деяких системах внаслідок значної розчинності компонентів і переважної дифузії одного компонента в іншій спостерігається велике збільшення зразків.

На процес рідкофазного спікання також впливає розмір частинок, від котрих залежить рушійна сила – капілярний тиск.

Встановлено, що в процесі перегрупування ступінь ущільнення

$$\dot{\varepsilon} = K \frac{1}{d} \quad (4.2)$$

обернено пропорційний розміру частинок, а в процесі розчинення-осадження обернено пропорційний радіусу в ступені 4/3:

$$\dot{\varepsilon} = K \frac{1}{d^{\frac{4}{3}}} \quad (4.3)$$

Важливе значення також має тиск пресування. Високі тиски пресування сприяють утворенню "зачинених" пор у виробі, що при спіканні приводить до протидії тиску газів у замкнутих порах капілярному тиску. Якщо капілярний тиск більше тиску газу в порах, відбувається усадка, якщо менше, – ріст зразка. Цей ріст можна зменшити, якщо збільшити час спікання за рахунок компенсувальної дії усадки. У цьому випадку відбувається коалесценція пор (збільшення в розмірі) і тим самим зменшується тиск газу в них.

У загальному випадку можна сказати, що збільшення тиску пресування позитивно впливає на спікання зразків у тих межах, де воно не є причиною утворення великої кількості замкнутих пор.

У процесі спікання сумішей порошків утворюється рідка фаза, що може зникати або залишатися в ньому до кінця. Вона зникає в тому випадку, якщо відбувається взаємодія рідкої й твердої фаз із утворенням нових, більш тугоплавких фаз /твердих розчинів, хімічних сполук/. У міру взаємодії рідка фаза буде зникати й надалі, процес спікання буде визначатися закономірностями спікання у твердій фазі. У цьому випадку утворення нових фаз може приводити до відхилення в монотонності усадки за рахунок дії тиску кристалізації й інших факторів, характерних для спікання в присутності рідкої фази й у твердій фазі.

При спіканні суміші порошків у присутності рідкої фази можливі випадки, коли розчинність компонентів обмежена або повністю відсутня. Тому незалежно від часу витримки при даній температурі система залишається гетерогенною й рідка фаза залишається до кінця спікання. У

цьому випадку відбувається ущільнення матеріалу за рахунок процесів перегрупування з наступною перекристалізацією більш тугоплавкої фази через рідку фазу, евтектичного складу. При цьому переважно розчиняються найбільш дрібні частки тугоплавкої фази з наступним їх виділенням на більших частинках з пересиченого розчину. При цьому частинки тугоплавкого компонента здобувають форму від ограненої до округлої залежно від поверхневої енергії. Чим більша поверхнева енергія, тим більш правильна форма зерен, що утворюються. Закономірності спікання в цьому випадку визначаються закономірностями процесу перегрупування частинок.

Прикладом спікання з утворенням рідкої фази, що зникає в процесі спікання, є спікання постійних магнітів, що складаються із суміші порошоків заліза, нікелю й алюмінію, спікання систем *Cu-Bi*, *Cu-Sn* та ін.

Прикладом спікання в присутності рідкої фази, що залишається до кінця спікання, може служити спікання твердих сплавів *WC-Co*, псевдосплавів та інш.

## 2. Експериментальна частина

**Мета роботи:** Дослідити процес спікання в присутності рідкої фази; вивчити вплив складу сплаву, тиску пресування, температури спікання й часу витримки на цей процес.

**Матеріали й устаткування:** Порошки металів і сплавів, прес-форма, гідравлічний прес, мікрометр, технічні ваги, аналітичні ваги, нікелевий човник, піч для спікання.

### Порядок виконання роботи

Готують дві (або більше) шихти з матеріалів, зазначених викладачем. Потім із приготовлених шихт пресують зразки й досліджують процес спікання по одному або по декількох наведених варіантах /за вказівкою викладача/.

**Варіант 1.** Дослідження впливу тиску пресування.

Пресують чотири пресовки при тиску, наприклад, 10, 30, 40, 50 кН/см<sup>2</sup>. Спікання проводять при одній температурі протягом 1 ч у середовищі водню /за вказівкою викладача/.

**Варіант 2.** Дослідження впливу тривалості витримки при спіканні.

Пресують три пресовки під тиском  $20 \text{ кН/см}^2$ . Спикання роблять при одній температурі з витримкою кожного брикету відповідно 15, 30, 60 хв.

**Варіант 3.** Дослідження впливу температури спикання.

Пресують три пресовки під тиском  $20 \text{ кН/см}^2$ . Спикання кожної пресовки роблять відповідно при трьох температурах протягом 1 ч у середовищі водню.

Після пресування всі зразки вимірюють мікрометром і зважують на аналітичних вагах. Спикання роблять по зазначених режимах.

Для запобігання окиснення пресовки укладають в нікелеві човники й засипають з усіх боків засипкою. Після спикання їх зважують на аналітичних вагах і вимірюють мікрометром. Описують зовнішній вигляд пресовок. Розраховують їх щільність і пористість.

Визначають усадку. Щільність пресовки неправильної форми з нерівною поверхнею визначають гідростатичним зважуванням.

### **3. Обробка результатів**

1. Коротко описати теорію процесу.
2. Описати порядок виконання роботи.
3. Зробити у звіті необхідні розрахунки відповідно до таблиці 4.1. Результати розрахунків занести в таблицю 4.1.
4. Побудувати графіки залежності щільності, пористості й усадки пресовок від тиску пресування, часу витримки, температури спикання й складу сплаву.



Таблиця 4.1 – Результати дослідження процесу спікання у присутності рідкої фази (1 - до спікання, 2 - після спікання)

Матеріал	Тиск, кН/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	
				<i>H</i>	<i>D</i>	<i>H</i>	<i>D</i>							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

### 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 у присутності рідкої фази.

Припустити можливий механізм спікання у кожному випадку.

**Висновки.** Зробити узагальнюючі висновки.

### Контрольні питання

1. За якими механізмами відбувається спікання у присутності рідкої фази?
2. Яка необхідна умова інтенсифікації процесу спікання у присутності рідкої фази?
3. Яка роль рідкої фази у процесі спікання порошкових виробів?
4. Куди може зникати рідка фаза у процесі спікання?

5. Як впливає вихідна щільність пресовок на процес спікання у присутності рідкої фази?
4. Які причини "росту" виробів при спіканні у присутності рідкої фази.
5. Які є різновиди спікання у присутності рідкої фази?
6. Що таке «випотівання» при спіканні у присутності рідкої фази?

**Література:** [1; 2; 6; 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. Скорород 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