

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

В.Л. ГИРШОВ, С.А. КОТОВ, В.Н.ЦЕМЕНКО

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОРОШКОВОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по
университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для аспирантов и студентов высших учебных
заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров
«Металлургия, машиностроение и материалобработка»*

Санкт - Петербург
Издательство Политехнического университета
2010

УДК 621.762
ББК

Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие/ В.Л. Гиршов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко.- СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010.- 385 с

В настоящем учебном пособии с единых методических позиций рассмотрены основы современной порошковой металлургии, включающие как традиционные, так и новые порошковые процессы и технологии, возникшие и получившие развитие в последние годы. Особое внимание уделено процессу формирования дисперсной литой структуры и технологии распыления металлических расплавов, производству беспористых порошковых заготовок с применением процесса горячей экструзии, компьютерному моделированию и технологии изготовления порошковых изделий без форм.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «_____» направления подготовки магистров «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов» при изучении дисциплины «Современные технологии в порошковой металлургии». Пособие может быть полезно для аспирантов и студентов, занимающихся вопросами порошковой металлургии и композиционных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие Политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

©В.Л.Гиршов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко.,2010
©Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2010

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Производство металлических порошков.....	7
1.1. Предыстория порошковой металлургии.....	7
1.2. Общие положения.....	21
1.3. Механическое измельчение твердых материалов	25
1.4. Восстановление химических соединений металлов.....	44
1.5. Электролиз.....	65
1.6. Термическая диссоциация карбониллов.....	76
1.7. Термодиффузионное насыщение.....	81
1.8. Межкристаллитная коррозия.....	82
1.9. Испарение – конденсация.....	83
1.10. Производство порошков металлоподобных тугоплавких соединений.....	85
1.10.1. Восстановительные процессы и прямой синтез из элементов	86
1.10.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	88
1.10.3. Золь-гель процесс.....	92
1.11. Распыление металлических расплавов.....	93
1.11.1. Разрушение струи жидкости	93
1.11.2. Скорость охлаждения расплава при распылении ...	101
1.11.3. Формообразование распыленных частиц.....	104
1.11.4. Кристаллизация распыленных частиц	106
1.11.5. Аморфизация расплава.....	115
1.11.6. Микроструктура распыленных частиц технических сплавов.....	121
1.11.7. Технология газового распыления.....	124
1.11.8. Технология распыления расплава потоком жидкости.....	135
1.11.9. Технология центробежного распыления.....	140
1.11.10. Технология получения порошков-чешуек, нитей и лент.....	152
Глава 2. Свойства металлических порошков и методы их контроля.....	157
2.1. Химические свойства.....	157
2.2. Физические свойства.....	163
2.3. Технологические свойства.....	182
2.4. Отбор и подготовка проб.....	188

Глава 3. Формование порошков.....	192
3.1. Подготовка порошков к формованию.....	192
3.2. Предварительная обработка порошка	200
3.3. Формование порошка в пресс-формах.....	220
3.3.1. Общие положения.....	220
3.3.2. Практика прессования.....	237
3.3.3. Пресс-формы и прессы.....	242
3.3.4. Прессование брикетов повышенной плотности.....	249
3.4. Холодное изостатическое прессование.....	251
3.5. Шликерное формование.....	256
3.6. Мундштучное формование.....	261
3.7. Инжекционное формование.....	263
3.8. Импульсное формование.....	266
3.9. Прокатка.....	275
Глава 4. Спекание порошков.....	282
4.1. Твердофазное спекание.....	282
4.2. Жидкофазное спекание.....	308
4.3. Практика спекания.....	312
4.3.1. Атмосферы спекания и защитные засыпки.....	312
4.3.2. Печи для спекания.....	315
4.3.3. Брак при спекании и его предупреждение.....	318
Глава 5. Способы производства беспористых порошковых изделий.....	321
5.1 Общие положения.....	321
5.2. Инфильтрация.....	323
5.3. Горячее прессование.....	325
5.4. Горячее изостатическое прессование	331
5.5. Горячая экструзия.....	338
5.6. Горячая штамповка.....	343
5.7. Компьютерное моделирование.....	348
5.7.1. Моделирование процесса уплотнения порошков....	348
5.7.2. Моделирование процесса горячей экструзии.....	351
Глава 6. Изготовление порошковых изделий без форм.....	357
6.1. Механическая обработка заготовок.....	357
6.2. Компьютерные технологии.....	359
6.3. Оспрей процесс.....	364
Глава 7. Финишные технологические операции.....	367
Глава 8. Охрана труда и техника безопасности.....	379
Библиографический список	384

ВВЕДЕНИЕ

Порошковая металлургия – область науки и техники, охватывающая производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками. Металлический порошок представляет собой совокупность частиц металла, сплава или металлоподобного соединения, находящихся во взаимном контакте и не связанных между собой.

Порошковая металлургия всегда играла значительную роль в техническом прогрессе, поскольку позволяла получать новые материалы и изделия, которые невозможно изготовить с помощью других традиционных технологий. В последние десятилетия значимость порошковой металлургии существенно возрастает, поскольку на ее основе создаются принципиально новые материалы с микрокристаллической, наноразмерной и аморфной структурой. Уникальная структура позволяет значительно повысить физико-механические и функциональные свойства изделий.

В настоящем пособии рассмотрены основы современной порошковой металлургии, включающие как традиционные, так и новые порошковые процессы и технологии, возникшие и получившие развитие в последние годы в России и за рубежом. Особое внимание уделено процессу формирования дисперсной литой структуры и технологии распыления металлических расплавов, как одному из основных методов производства чистых порошков, а также различных сплавов. Рассмотрено производство беспористых порошковых заготовок с применением процессов горячей экструзии, высокопористых заготовок, которые могут быть основой для изделий различного функционального назначения. В пособии уделено внимание компьютерному моделированию, показаны те перспективы, которые оно может дать при разработке новых технологий.

Данное учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «_____», направления подготовки магистров «Металлургия» и «Материаловедение и техно-

логии материалов» при изучении дисциплины «Современные технологии в порошковой металлургии».

Пособие может быть полезно для аспирантов и студентов, занимающихся вопросами порошковой металлургии и композиционных материалов, также оно может служить основой при разработке технологических процессов изготовления изделий различного функционального назначения.

asia-td.ru

ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

1.1. ПРЕДЫСТОРИЯ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Металлические порошки известны с незапамятных времен. Порошки золота, меди и бронзы люди применяли еще в бронзовом веке, а возможно и раньше для изготовления бытовых предметов и украшений. Известно, что в гробнице египетского фараона Тутанхамона, жившего 3500 лет тому назад, сохранились железные кинжалы, украшенные порошковым золотом. Многие авторы, рассматривая становление и развитие порошковой металлургии, отмечают, что ее отдельные процессы, например восстановление оксидов углеродом, ковка пористого (губчатого) металла и др. широко применялись древними металлургами.

В России первые научные обобщения в области порошковой металлургии в 1752-1763 г.г. сделал М.В. Ломоносов. В частности, в курсе «истинной физической химии» он ввел определение таких технологических операций как разрыхление твердых тел измельчением в ступке, зернением расплавленного металла в воде, скоблением и опиливанием. Здесь же рассматриваются операции рассева порошка на сите, отмучивание с отделением особо мелких частиц и др. Рождение современной порошковой металлургии связывают с работами выдающегося российского ученого Петра Григорьевича Соболевского, который в 1827 г. опубликовал в «Горном журнале» доклад «Об очистении и обработке сырой платины». В способе получения платины, разработанном Соболевским, присутствовали все основные операции современного технологического процесса порошковой металлургии – получение губчатой порошковой массы, холодное прессование в пресс-форме, спекание прессованного брикета и дополнительная горячая деформация для повышения плотности и механических свойств спеченного металла. После появления газовой горелки, с помощью которой научились плавить платину, о порошковой металлургии за-

были примерно на 50 лет.

В начале XX века, в связи с бурным развитием электротехники для электроламповой промышленности понадобились нити накаливания. Одним из важных этапов развития порошковой металлургии явилась разработка Кулиджа, который по заказу Эдисона получил из вольфрамового порошка долговечную нить накаливания. Затем последовало решение других сложных технических задач с помощью порошковой металлургии. Вот их основной перечень: разработка и производство порошковых самосмазывающихся подшипников (1922 г.); создание твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтом (1924-1925 г.г.); разработка порошковых магнитных и электроконтактных материалов (1930-е годы); создание производства конструкционных деталей для автомобилестроения (1937 г.). В годы второй мировой войны порошковая металлургия успешно решала проблемы экономии остродефицитных металлов и сплавов и замены их более доступными аналогами.

Начатые в 1930-х годах исследования и разработки теоретических и технологических основ порошковой металлургии получили интенсивное развитие в послевоенные годы. Были разработаны способы производства порошков практически всех металлов, многих неметаллов и соединений – карбидов, боридов, нитридов, оксидов металлов и др. Такими способами явились: восстановление оксидов в газовой среде, металлотермическое восстановление, электролитическое осаждение, разложение карбониллов и др. Значительные достижения имели место и в области формования изделий из порошков. Разработаны процессы горячего прессования,ковки и штамповки заготовок, прокатка порошков,экструзия,шликерное литье и многие другие, позволившие получать из порошков заготовки под прокатку, в виде листов, полос, проволоки, фольги, а также в виде отдельных деталей, в том числе повышенной сложности. Разработка теоретических основ и практики спекания обеспечила возможность спекания металлов и сплавов, тугоплавких соединений и керметов в присутствии

жидкой фазы и с использованием различных защитных газовых сред, спекание в вакууме и под давлением.

Роль порошковой металлургии в технике

Наиболее значимый вклад порошковой металлургии в технику - это возможность создания и производства новых порошковых материалов и изделий со специфическими свойствами, недостижимыми для других технологий. Важные задачи решает порошковая металлургия и при изготовлении деталей и изделий из обычных материалов, но с более высокими технико-экономическими показателями. Рассмотрим подробнее наиболее характерные примеры, иллюстрирующие роль порошковой металлургии в современной технике

Пористые материалы и изделия

Трудно переоценить роль в технике порошковых пористых антифрикционных, фрикционных материалов и фильтров. Применение спеченных антифрикционных материалов позволило увеличить срок службы подшипников и других деталей в узлах трения в 1,5 – 10 раз, значительно снизить стоимость изготовления, уменьшить потери металла и повысить производительность труда. В промышленных масштабах освоено изготовление из порошковых антифрикционных материалов различных самосмазывающихся подшипников скольжения, торцевых уплотнений, подпятников, поршневых колец и других деталей узлов трения. Порошковые антифрикционные материалы находят широкое применение в автомобильной промышленности, сельхозмашиностроении, в транспортном и энергетическом машиностроении, в авиационной и космической технике, химическом машиностроении, в текстильной и пищевой промышленности, в бытовой технике и т. д.

Повышение нагрузок и скоростей различных машин и механизмов потребовало создание новых фрикционных материалов для тормозов, передаточных устройств и других узлов трения. Особенно высокие требования к тормозным устройствам выдвинула быстро развивающаяся авиационная техника. У современных самолетов на по-

верхности трения тормозных устройств температура возрастает до 1100 °С при скоростях трения до 20 м/с и давлении до 1,5 МПа. Традиционные чугунные, стальные и асбофрикционные тормозные диски не могут обеспечить надежного управления быстродвижущимися объектами и передачи больших мощностей в передаточных устройствах. Задача получения эффективных фрикционных материалов была решена путем нанесения на поверхность каркаса из листовой стали тонкого слоя из порошков меди, олова, свинца, графита и диоксида кремния. Порошковый слой наносится под давлением при повышенной температуре, что обеспечивает его прочное схватывание со стальным каркасом. В результате сочетается прочность несущего стального каркаса с высоким коэффициентом трения и износостойкостью, отсутствием схватывания трущихся поверхностей и плавностью торможения композиционного фрикционного слоя.

Порошковые фрикционные материалы широко применяются в узлах трения с принудительной смазкой (электромагнитные муфты, синхронизаторы, гидротрансмиссии, фрикционы и др.) и в узлах трения без смазки (муфты сцепления, тормоза, электромагнитные муфты) в самолетах, автомобилях, тракторах, металлорежущих станках и многих других машинах и механизмах. Применение порошковых фрикционных материалов позволило не только улучшить технические характеристики машин, но и обеспечить повышение ресурса работы узлов трения, безотказность и безопасность транспортных средств.

Типичными представителями пористых порошковых изделий являются фильтры. Фильтры широко применяются для очистки воздуха и других газов, жидкостей, в том числе масел и жидких топлив, расплавов металлов и др. В отличие от сетчатых, керамических, стеклянных, тканевых, картонных фильтров, фильтры из спеченных металлических порошков более прочны, выдерживают высокие температуры и резкие теплосмены и не загрязняют фильтруемое вещество. Применение спеченных фильтров из порошков бронзы, нержавеющей

стали, титановых сплавов и др. позволяет находить в промышленности новые конструктивные решения и разрабатывать новые технологии.

Высокопористые порошковые материалы применяются также для воздушного транспорта сыпучих тел (транспортные желоба). Применение пористых электродов повышает эффективность работы аккумуляторов и топливных элементов. Большой интерес для многих отраслей техники представляют высокопористые тепловые трубы, представляющие собой проводники тепла с теплопроводностью, превышающей теплопроводность меди в тысячи раз. Основным работающим элементом тепловой трубы является тонкий капиллярный слой на ее внутренней поверхности. Этот слой осуществляет капиллярный транспорт вещества теплоносителя (вода, фреон, спирт, жидкий натрий и т. п.) из зоны конденсации в зону испарения. Уникально высокая теплопроводность, автономность, способность длительной работы (тысячи часов) открывают высокопористым тепловым трубам широкие области применения. В энергетике они необходимы для отвода тепла из внутренних перегреваемых объемов ядерных энергетических установок, электрических машин, газотурбинных двигателей и т. п. В авиации и космической технике, радиотехнике и электронике тепловые трубы находят применение для термостабилизации аппаратуры и сброса избыточного тепла.

Электротехнические и магнитные материалы

Значительную роль в развитии электротехники сыграли порошковые материалы. Первым видом электротехнических изделий, изготавливаемых способами порошковой металлургии, были вольфрамовые нити накаливания. Затем возникла потребность в меднографитовых щетках для динамомашин и в материалах для электрических контактов. Электроконтактные материалы должны обеспечивать возможность многократного включения и выключения больших электрических токов на линиях дальних передач. В слаботочных приборах, применяемых для автоматического управления производствен-

ными процессами, в электронной и других отраслях техники, требуется обеспечить безотказную работу коммутирующих устройств, совершающих десятки миллионов операций включения – выключения токов. Разнообразие условий работы электроконтактных материалов требует сочетания в одном материале тугоплавкости, повышенной твердости, высокой тепло- и электропроводности, противокоррозионной стойкости, хороших антифрикционных свойств и др. Сочетание таких требований не могут обеспечить традиционные литые металлы и сплавы. Достижение столь сложного комплекса свойств возможно путем создания порошковых псевдосплавов и композиционных материалов, объединяющих в своем составе различные, в том числе несплавляемые вещества. Так, введение в пористый вольфрам меди или серебра обеспечивает достижение тугоплавкости, высоких характеристик тепло- и электропроводности, твердости и хороших дугогасящих свойств.

Методы порошковой металлургии позволили создать новые составы магнитных материалов. Магнитомягкие материалы на основе железных порошков с кремнием и алюминием нашли широкое применение для изготовления магнитопроводов статоров, роторов и других деталей, работающих в переменных магнитных полях. Для них типичны высокое удельное электросопротивление и малые потери на перемагничивание. Появление в последние годы аморфных и нанокристаллических материалов позволило создать новый класс магнитомягких сплавов с уникальными свойствами. Они характеризуются особо высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой, высокой прочностью и износостойкостью.

Получены также новые порошковые магнитотвердые материалы системы кобальт-редкоземельные элементы, а также системы железо-неодим-бор. Магнитные свойства этих сплавов значительно превышают свойства стандартных сплавов типа «Альнико». Новые магнитотвердые материалы находят применение в магнитных линзах электронных пушек (плавильные печи, микроскопы) и в других разнооб-

разных приборах и устройствах для фокусировки электронных пучков (телевизоры, магнитные часы, СВЧ-устройства и др.).

Для быстро развивающихся радиоэлектроники, телевидения, вычислительной техники, проводной связи и других отраслей потребовалось большое количество магнитов со специальными свойствами. С помощью методов порошковой металлургии были разработаны ферриты, представляющие собой полупроводники из соединений оксида железа с оксидами других металлов. Ферриты обладают большими преимуществами перед металлическими магнитными сплавами, прежде всего высоким электрическим сопротивлением, исключая магнитные потери при эксплуатации в переменных полях высокой частоты. Помимо различных по конфигурации спеченных ферритов, освоено производство пленочных ферритов, наносимых осаждением и конденсацией в вакууме, катодным распылением, плазменным напылением и другими методами. Эти ферриты применяют в магнитных миниатюризованных элементах компьютерной и электронной техники.

Весьма эффективными оказались методы порошковой металлургии при производстве диэлектриков, которые представляют собой ферромагнитные частицы, окруженные оболочками из диэлектрика, снижающими величину вихревых токов в проводящей фазе. Эти материалы обеспечили стабильную работу сердечников катушек индуктивности и микромодульных сердечников в радиоэлектронных устройствах при частотах в сотни мегагерц.

Тугоплавкие металлы и соединения

Вольфрам, молибден, тантал, ниобий и рений являются типичными представителями тугоплавких металлов, которые получают методами порошковой металлургии в виде спеченных изделий, деформированных прутков, проволоки, листов и др.

Высокая тугоплавкость, стойкость против электрической коррозии, жаропрочность и ряд других ценных свойств определяют широкие области применения тугоплавких металлов. Наиболее тугоплав-

кий металл – вольфрам является, как уже отмечалось, лучшим материалом для нитей и спиралей ламп накаливания. Вольфрам и молибден применяют для изготовления катодов прямого накала, сеток электронных ламп, катодов рентгеновских и газоразрядных трубок, электронагревателей высокотемпературных печей. Вольфрам применяют как основу псевдосплавов с медью и серебром для электроконтактов и электродов точечной сварки. Вольфрам является также основой «тяжелых сплавов», применяемых для роторов гироскопов, противовесов и др. В виде монокарбида вольфрам широко используется в твердых сплавах в инструментальном производстве. Вольфрам и другие тугоплавкие металлы применяются в качестве особо жаропрочных сплавов. Вольфрам и молибден находят широкое применение в качестве легирующих элементов в сталеплавильном производстве. В виде дисульфида молибден применяется как твердая смазка. Из пористого тантала изготавливают электрические конденсаторы с твердым электролитом, обладающие высокой электрической емкостью. Тантал обладает хорошей биологической совместимостью с тканями человеческого организма и применяется в костной и пластической хирургии. Ниобий является перспективным материалом для сверхпроводящих сплавов. Рений обладает хорошими термоэлектрическими свойствами и применяется в виде проволоки для термопар.

Применение бескислородных тугоплавких соединений – карбидов, нитридов, боридов, силицидов и др. открывает широкие возможности для создания новых материалов, способных работать при особо высоких температурах, в агрессивных средах, при высоких давлениях и скоростях. Карбиды тугоплавких металлов, нитриды бора, кремния, алюминия и силициды кремния и бора характеризуются высокими температурами плавления (3000-3500 °С), являются диэлектриками и полупроводниками, обладают высокой твердостью и износостойкостью. Тугоплавкие соединения входят в состав керамико-металлических материалов – керметов. Для повышения пластичности в состав керметов вводят также металлическую компоненту. Созданы

оксидные, карбидные, нитридные, боридные и комбинированные керметы. Они находят применение в качестве огнеупоров, жаропрочных, окалиностойких, кислотоупорных и износостойких материалов в радио- и электротехнике, химической промышленности, ядерной и ракетной технике и в ряде других отраслей. Например, в атомной энергетике применяются керметы, состоящие из диоксида урана и нержавеющей стали или из оксида алюминия и хрома в качестве тепловыделяющих элементов и материалов регулирующих стержней.

Твердые сплавы и сверхтвердые материалы

Керметами являются и твердые сплавы, представляющие собой смесь карбидов вольфрама, титана и тантала с пластичной связкой из кобальта или никеля. Наиболее широко в инструментальном производстве применяются твердые сплавы на основе карбида вольфрама с кобальтом. Появление твердых сплавов в начале прошлого века позволило резко повысить скорости резания и производительность труда при обработке резанием разнообразных материалов, в том числе чугунов, легированных высокопрочных, нержавеющей, жаропрочных и других специальных сталей и сплавов, а также многих неметаллических материалов.

Важнейшим достижением порошковой металлургии явилось создание сверхтвердых инструментальных материалов на основе синтетических алмазов, боридов, нитридов и карбидов. Разработаны материалы на основе алмаза (карбонадо и балласы), нитридов бора (эльбор, гексанит), кремния (силинит) и др. Резцы из нитрида бора оказались гораздо более эффективными, по сравнению с твердым сплавом, при обработке закаленных сталей. Они пригодны также для обработки сталлитов, наплавов из сормаитов и даже изделий из твердых сплавов.

Композиционные материалы

Исключительно значима роль порошковой металлургии в создании новых композиционных материалов. Применение принципа дис-

персного упрочнения металлической пластичной матрицы тонкими включениями неметаллической фазы (оксиды, нитриды, карбиды и др.) позволило существенно повысить жаропрочность сплавов. Например, дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДКМ) на основе алюминия значительно превосходят литые алюминиевые сплавы и способны длительно работать при температурах до 500 °С.

Проблемы повышения прочности и жаропрочности решаются также путем армирования металлов и сплавов более прочными металлическими и неметаллическими волокнами и нитевидными кристаллами. В качестве армирующих компонент применяют проволоку из стали, вольфрама, молибдена, тантала, бериллия, а также нитевидные кристаллы бора, углерода, карбида кремния и др. Например, армирование никелевых сплавов проволокой вольфрамового сплава повысило длительную прочность в 5 раз по сравнению с этой же характеристикой жаропрочных никелевых суперсплавов. Армирование меди тонкой вольфрамовой проволокой повышает прочность в 3 раза. Присадка 15 % волокон Al_2O_3 к серебру повышает его прочность при 500 °С в 5 раз. Уникальные свойства композиционных материалов (КМ) на основе никеля открывают новые возможности и перспективы для создания более совершенных газотурбинных двигателей в авиации и наземной энергетике. КМ на основе меди представляют интерес для электротехники, а КМ на основе магния – для космических конструкций и ядерных реакторов.

Конструкционные детали

Значительный вклад порошковая металлургия вносит в проблему безотходного изготовления деталей машин. В 1930-х годах появились первые, простые по форме и малонагруженные детали, изготовленные из железного порошка. Простота технологии, минимальные потери металла и почти полное устранение механической обработки послужили мощным стимулом для развития безотходных порошковых технологий. Разработаны методы повышения плотности и прочности деталей, в том числе: теплое прессование, двойное прессование

и спекание, жидкофазное спекание и пропитка пористых металлических каркасов из железного порошка медью, методы легирования железа углеродом, медью, хромом, никелем, молибденом и другими металлами. Все это позволило значительно повысить прочность порошковых конструкционных деталей и обеспечить возможность их применения при повышенных нагрузках.

Типичные представители конструкционных деталей – шестерни, кулачки, шайбы, заглушки, храповики, крышки, фланцы, накидные гайки, рычаги, державки резцов и др. Конструкционные детали изготавливают из порошков железа, углеродистых и легированных сталей, меди, бронзы, латуни, никеля и других сплавов. Широкое применение конструкционные детали из порошков нашли в автомобилестроении, а также в других отраслях машино- и приборостроения с крупносерийным и массовым производством продукции.

Ресурсосберегающие возможности порошковой металлургии по коэффициенту использования металла (КИМ) и энергозатратам очевидны при изготовлении конструкционных деталей.

Современные тенденции развития и задачи порошковой металлургии

В 60-х годах XX столетия в науке и технике возникло и успешно развивается новое направление современного материаловедения и порошковой металлургии, базирующееся на применении высоких скоростей охлаждения металлических расплавов. Поскольку технология быстрого затвердевания наиболее широко применяется при производстве распыленных металлических порошков, новое направление обычно считают составной частью порошковой металлургии. Быстрое затвердевание происходит в условиях глубокого переохлаждения расплава, что позволяет радикальным образом изменять структуру металлических сплавов. Для быстро затвердевших сплавов характерно отсутствие макроликвации легирующих элементов, расширение области твердых растворов, возможность выделения новых метастабильных фаз, резкое диспергирование структурных элементов и по-

лучение новых структурных состояний, в том числе нанокристаллической и аморфной структуры. Подобные структурные изменения открывают новые возможности для создания металлических сплавов с более высокими характеристиками прочности и износостойкости, жаропрочности, сверхпластичности и других ценных свойств, по сравнению с достигнутым уровнем на базе традиционных металлургических технологий.

В нашей стране исключительное внимание и концентрация сил сосредотачиваются на нанотехнологиях. В последние годы, в связи с необходимостью миниатюризации различных объектов (микроэлектроника и др.), появился новый класс ультрадисперсных материалов, обладающих необычной атомно-кристаллической решеткой и уникальными свойствами. К этому классу относят материалы с размером морфологических элементов структуры менее 100 нм. В научно-технической литературе их называют наноматериалами. Первые исследования наноматериалов показали, что по сравнению с обычными материалами, они отличаются по удельной теплоемкости, модулю упругости, коэффициенту диффузии, магнитным свойствам и др. С уменьшением размера зерен или частиц увеличивается доля атомов, расположенных на границах или свободных поверхностях. В поверхностных слоях проявляются аномалии в поведении электронов и квазичастиц, что влечет за собой изменение физических свойств, по сравнению с массивными материалами. Некоторые ученые считают, что уменьшение размера зерна с 10 мкм до 10 нм повысит прочность металла в 30 раз. Добавление нанопорошка (частиц размером менее 100 нм) к обычным порошкам, при прессовании и спекании последних, позволит уменьшить температуры прессования и спекания, а также повысить прочность прессованных и спеченных изделий. Использование тонкой прослойки из нанопорошков, расположенной между свариваемыми деталями, позволит сваривать разнородные материалы, например металлы с керамикой.

Микро и наноструктура порошков является необходимым, но

недостаточным условием для получения материалов с высоким комплексом свойств. При уплотнении порошков и изготовлении компактных порошковых изделий необходимо принять меры, предотвращающие образование в компактных заготовках дефектов структуры - концентраторов напряжений. Такими дефектами могут быть любые несплошности на межчастичных границах, например поры, остатки оксидной пленки, неметаллические включения, отдельные трещины и т. п. Эту проблему решают, применяя специальные методы очистки порошков и способы пластической деформации (горячее изостатическое прессование, горячую экструзию, ковку, прокатку и др.), обеспечивающие получение беспористых заготовок. В настоящее время уже создано промышленное производство распыленных микрокристаллических порошков и изделий из высокопрочных алюминиевых сплавов, инструментальных и нержавеющей сталей, жаропрочных сплавов на основе никеля и титана, магнитных сплавов, припоев и др. Разработаны и находят практическое применение новые способы формообразования, уплотнения и консолидации порошков: инжекционное формование, оспрей-процесс, совмещающий во времени распыление расплава и формирование заготовки на готовой подложке, и компьютерные технологии, в основе которых лежит процесс изготовления порошкового изделия без применения форм. В последнем случае порошковая заготовка послойно формируется на столе координатного устройства по командам компьютера, в памяти которого имеется трехмерная модель требующегося изделия.

Наряду со значительными достижениями, в развитии порошковой металлургии имеются также нерешенные проблемы и трудности, сдерживающие дальнейшее ее расширение в технике. К таким проблемам следует отнести высокую стоимость металлических порошков, в сравнении с литым металлом и дорогую оснастку для формования заготовок. Это часто делает невыгодным производство порошковых изделий, особенно в условиях мелко и среднесерийного производства. Определенное отставание теоретических разработок от прак-

тики затрудняет достижение стабильных результатов в вопросах качества порошков, уровня механических свойств порошковых материалов и изделий.

Перед современной порошковой металлургией стоят следующие задачи:

- совершенствование технологии уплотнения порошков, для тех порошковых изделий, где плотность и надежность являются необходимыми свойствами;

- развитие производства труднообрабатываемых материалов и изделий с полной плотностью, у которых высокий комплекс свойств формируется на базе дисперсной однородной микроструктуры;

- разработка экономичных методов уплотнения многофазных композиционных материалов специального назначения;

- синтез неравновесных материалов и метастабильных сплавов с микро, нано и аморфной структурой;

- разработка и производство изделий с уникальным химическим составом, обеспечивающим требуемые функциональные свойства;

- развитие массового производства точных, высококачественных конструкционных деталей из дешевых материалов.

Контрольные вопросы

1. Перечислите наиболее значимые этапы и события в историческом развитии порошковой металлургии.

2. Какова роль П.Г. Соболевского в порошковой металлургии?

3. Перечислите наиболее существенные технические задачи, которые решены с помощью порошковой металлургии?

4. Что ограничивает расширение применения методов порошковой металлургии?

5. Каковы задачи современной порошковой металлургии?

1.2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Порошковая металлургия имеет дело с порошками, размер частиц которых колеблется от 0,01 до 1000 мкм. Размер частиц наиболее употребляемых металлических порошков подобен толщине человеческого волоса (25 – 200 мкм). Форма частиц порошка зависит от способа его производства и может быть самая разнообразная: пластинчатая, сферическая, осколочная, губчатая, дендритная и др. Порошковая металлургия начинается с производства порошка. Мировое производство порошков черных и цветных металлов непрерывно возрастает, как это иллюстрируется данными табл. 1.1.

Таблица 1.1

Объем производства порошков в некоторых странах (тыс.т/год)

Страна (регион)	Тип порошка	Годы		
		1975	1980	1990
США и Канада	Железный	130	160	200
	Медный и сплавы меди	18	18	30
	Никелевый	10	17	20
Япония	Железный	48	80	155
	Медный и сплавы меди	3	6	7
Западная Европа	Железный	96	110	120

Годовой объем производства металлических порошков в мире в настоящее время составляет примерно 1,2 млн.т., в том числе изделий из них около 800 – 900 тыс.т. На рис. 1.1 приведена диаграмма с указанием относительных объемов производства наиболее распространенных металлических порошков в долях от объема производства порошка железа. Все способы получения порошков условно делят на механические и физико-химические.



Рис. 1.1. Относительный объем производства металлических порошков

К механическим способам относят размол твердых материалов в различных по конструкции дробилках и мельницах, а также диспергирование или распыление металлических расплавов. Физико-химические способы включают технологические процессы с глубокими физико-химическими превращениями исходного сырья. Это, прежде всего, способы восстановления оксидов и других химических соединений, электролиз и термическая диссоциация карбониллов. Химический состав и структура порошка, полученного физико-химическими способами, обычно существенно отличается от исходного материала. В практике порошковой металлургии иногда приходится комбинировать отдельные элементы механических и физико-химических способов. Например, получение порошков гидрида титана из стружки или кусковых отходов включает в себя насыщение титана водородом и последующее механическое измельчение отходов в дробилках и мельницах. Механическое измельчение часто применяют для размолла спеков химически восстановленных порошков.

При выборе способа получения порошка необходимо исходить из технических требований к конечной продукции, а также учитывать и экономические факторы, такие как стоимость порошка и затраты на его переработку в изделия. В табл. 1.2 приведены основные способы производства металлических порошков.

Таблица 1.2

Основные способы производства металлических порошков

Материал порошка	Способы производства
Железо	Восстановление оксидов, распыление расплава водой или газом, электролиз, диссоциация карбониллов
Легированные стали	Распыление расплава водой, газом, центробежными силами; механическое измельчение
Медь	Электролиз, распыление расплава водой или газом, восстановление оксидов
Медные сплавы	Распыление расплава водой или газом
Алюминий	Распыление расплава газом, механическое измельчение
Никель	Диссоциация карбониллов, электролиз, распыление расплава водой
Никелевые сплавы	Распыление расплава газом, водой, центробежными силами, механическое легирование
Кобальт	Восстановление оксидов, химическое осаждение
Бериллий	Распыление расплава газом, механическое измельчение
Композиты (Al-Si и др.)	Механическое легирование, плазменное распыление
Интерметаллиды (Ni-Al и др.)	Распыление расплава газом или центробежными силами, реакционный синтез
Золото, серебро	Электролиз, распыление расплава газом, химическое осаждение
Титан, и др. реакционные металлы	Восстановление хлоридов, центробежное распыление расплава, гидрирование-дегидрирование
Тугоплавкие металлы (W и др.)	Восстановление оксидов, центробежное или плазменное распыление, химическое осаждение
Уран	Восстановление оксидов, гидрирование-дегидрирование
Нанопорошки металлов и их оксидов	Процессы осаждения из растворов, в том числе золь-гель процесс, испарение и конденсация, механическое измельчение

На рис. 1.2 представлена диаграмма относительной стоимости металлических порошков, причем стоимость порошка железа принята за единицу.

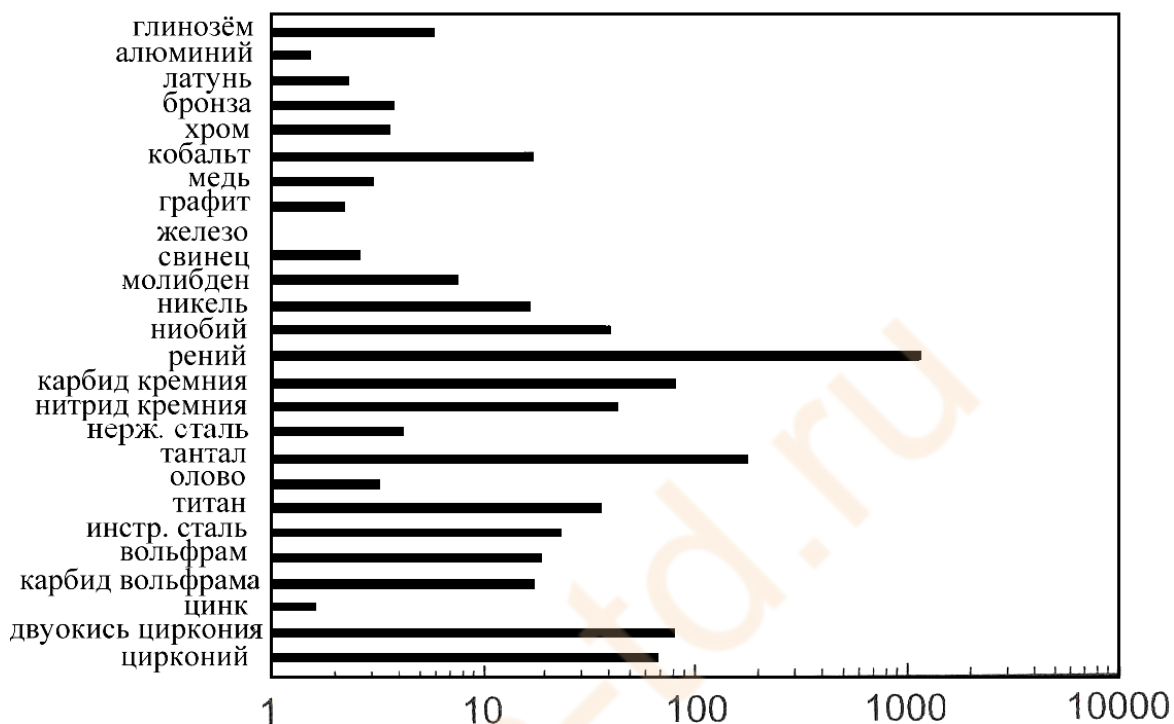


Рис. 1.2. Относительная стоимость металлических порошков

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные способы производства металлических порошков.
2. В чем принципиальное различие между механическими и физико-химическими способами получения порошков?
3. Каков мировой объем годового производства металлических порошков?

1.3. МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Работа измельчения

Механическое измельчение представляет собой разрушение материала путем раздавливания, резания, истирания, удара, или при комбинации этих действий. Наиболее целесообразно применять механическое измельчение при производстве порошков из хрупких металлов и сплавов, таких как кремний, хром, марганец, бериллий, ферросплавы, чугуны, сплавы алюминия с магнием и др. В принципе, механическим способом можно измельчить и пластичные материалы, склонные к наклепу (цинк, алюминий, медь, железо и др.), но размол пластичных и вязких металлов затруднен, поскольку они деформируются без разрушения.

По теории, предложенной П. А. Ребиндером, работа, затрачиваемая на измельчение, может быть выражена следующим образом:

$$\Delta A = \gamma \Delta S + k \Delta V, \quad (1.1)$$

Слагаемое $\gamma \Delta S$ представляет собой энергию, расходуемую на образование новых поверхностей раздела; γ – удельная поверхностная энергия; ΔS – приращение поверхности, происходящее при измельчении. Слагаемое $k \Delta V$ это объемная энергия деформации: k – работа упругой и пластической деформации на единицу объема, разрушаемого тела; ΔV – часть объема твердого тела, подвергнутого деформации. При грубом дроблении приращение новой поверхности мало, поскольку при дроблении образуются крупные частицы. Соответственно, $\gamma \Delta S \ll k \Delta V$. Это означает, что затрачиваемая энергия примерно пропорциональна объему разрушаемого тела. При тонком измельчении вновь образующаяся поверхность велика, в этом случае $\gamma \Delta S \gg k \Delta V$, поэтому расход энергии пропорционален вновь образующейся поверхности. Полезная энергия измельчения очень мала,

поскольку основная часть энергии тратится на деформацию и нагрев разрушаемого тела.

Измельчение в дробилках

Первичное измельчение кускового твердого материала обычно производят в щековых, валковых и конусных дробилках. В щековых дробилках, измельчают спеки порошков, осадки с электродов, ферросплавы и другие твердые материалы с пределом прочности на сжатие до 300 МПа. Дробление материала происходит за счет раздавливания кусков между неподвижной и подвижной щеками дробилки. При сближении щек происходит дробление материала, а при расхождении щек дробленый материал высыпается через разгрузочную щель. Дробящие щеки работают в наиболее тяжелых условиях, поэтому их делают из износостойких материалов, например из деформационно-упрочняемой стали Г13, или упрочняют износостойкими наплавками. Минимальный размер частиц на выходе дробилки 1 – 4 мм.

Валковые дробилки из двух валков, оси которых расположены в горизонтальной плоскости, позволяют получать молотый продукт с размером частиц 0,5 – 1 мм. Валки вращаются навстречу друг другу с окружной скоростью 2 – 4 м/с. Один или оба валка имеют возможность совершать возвратно-поступательное движение по направляющим на тот случай, если в раствор между валками попадет недробимый кусок. Валки могут быть гладкими или зубчатыми. Эффективность дробления во многом зависит от условий подачи материала в дробилку. Наиболее эффективна непрерывная подача материала с равномерным его распределением по длине валка.

В последние годы для получения крупки и порошков применяются конусно-инерционные дробилки (рис. 1.3). В дробилках этого типа измельчение материала происходит в зоне дробления между неподвижным 1 и подвижным конусами 2. Отличительной особенностью таких дробилок является наличие дебалансного вибратора 5, закрепленного на валу дробилки. При вращении вибратора возникает

центробежная сила, возбуждающая перемещения подвижного (дробящего) конуса. Этот конус вибрирует с частотой, соответствующей скорости вращения вибратора и одновременно вращается с небольшой скоростью, раздавливая материал, поступающий в зону дробления.

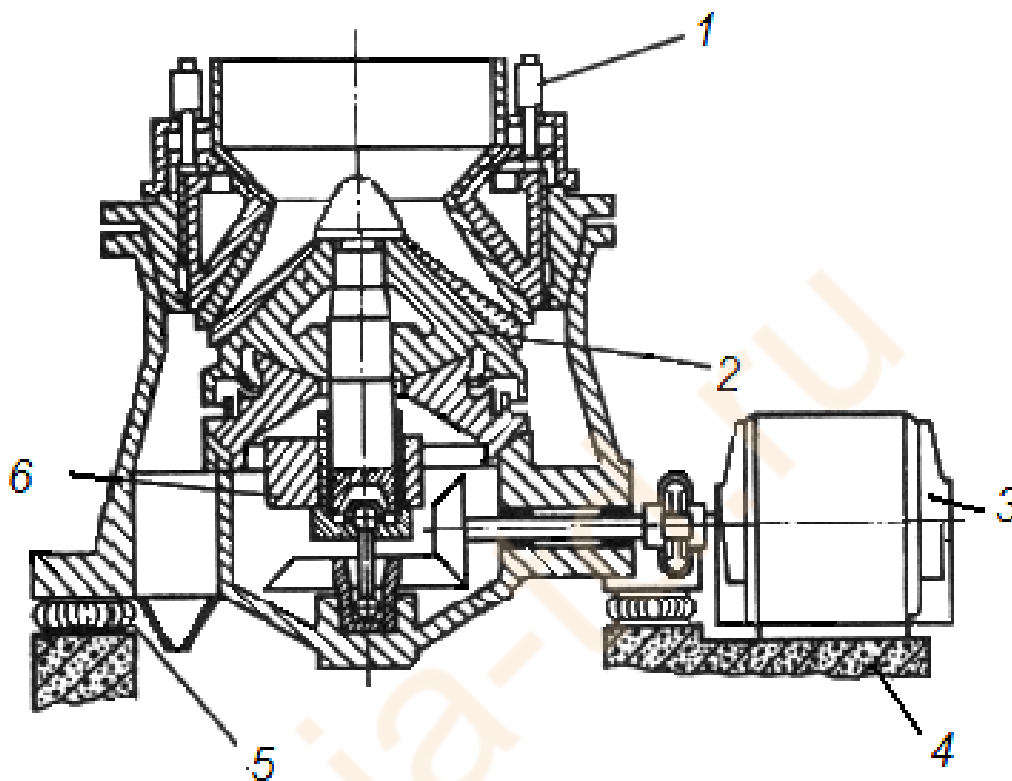


Рис. 1.3. Дробление отходов в конусно-инерционной дробилке:
1 – неподвижный конус; 2 – подвижный конус; 3 – электродвигатель;
4 – основание; 5 – дебаланс; 6 – корпус

Между дробящим конусом и валом дробилки нет жесткой кинематической связи, что предотвращает поломку дробилки при попадании в зону дробления недробимых тел. Наиболее часто в ПМ применяется конусно-инерционная дробилка КИД-300 с диаметром дробящего конуса 300 мм. Максимальный размер куса на входе в эту дробилку 15 мм. Типичный средний размер частиц после дробления около 1 мм. Повторное дробление позволяет дополнительно измельчить порошок, однако с каждым последующим проходом эффективность измельчения падает, а износ мелющих тел растет.

Измельчение в шаровых мельницах

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

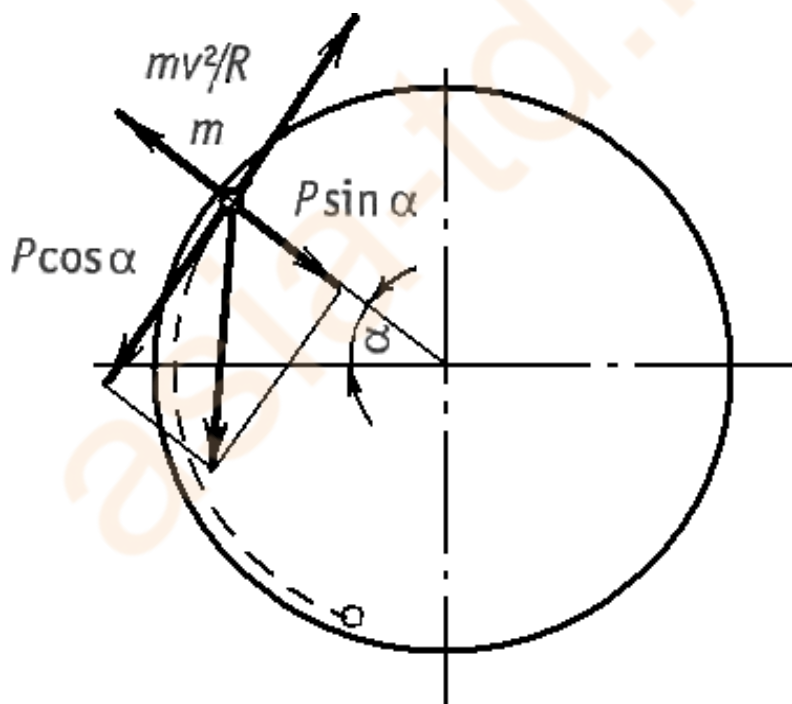


Рис. 1.4. Схема к расчету критической скорости барабана шаровой мельницы

Рассмотрим поведение единичного шара при работе мельницы, в соответствии со схемой, показанной на рис. 1.4. Одиночный шар с массой P на поверхности вращающегося барабана имеет окружную

скорость v (м/с). В точке m на шар действует центробежная сила Pv^2/gR , где g - ускорение силы тяжести, (м²/с); R – внутренний радиус барабана, м. При некотором угле подъема α силу собственного веса шара можно разложить на силы, одна из которых направлена по радиусу $P\sin\alpha$, а другая направлена по касательной $P\cos\alpha$. Если пренебречь силой трения, то можно утверждать, что одиночный шар будет удерживаться на поверхности барабана, не падая, до тех пор пока $Pv^2/gR \geq P\sin\alpha$ или $v^2/gR \geq \sin\alpha$. Если скорость вращения барабана такова, что в момент прохождения шара через зенит ($\alpha = 90^\circ$), шар не упадет, то $v^2/gR = \sin\alpha = 1$. Следовательно, $v^2 = gR$. Это условие будет соответствовать критической скорости вращения барабана $n_{кр}$ (мин⁻¹). Отсюда $v = \pi D n_{кр}/60$.

Соответственно $v^2 = gR$ можно представить как $\pi^2 D^2 n_{кр}^2 = gD/2$. Окончательно получаем формулу для определения критической скорости вращения барабана:

$$n_{кр} = (g/2\pi^2)^{1/2} 60/D^{1/2} = 42,4/D^{1/2}. \quad (1.2)$$

В действительности для массы шаров не существует единой критической скорости вращения из-за проскальзывания одного ряда шаров по отношению к другим, а также из-за переменного расстояния центра шаров от оси вращения. На практике расчетную величину критической скорости вращения понимают как некую условную величину, в долях которой удобно выражать частоту вращения барабана мельницы.

При небольшой скорости вращения барабана $n < 0,2 n_{кр}$ имеет место режим перекачивания шаров. В этом случае шары поднимаются вместе со стенкой барабана, а затем скатываются по стенке. В центре образуется застойная зона, где шары практически не двигаются. Повышение скорости вращения до $n = 0,4-0,6 n_{кр}$ интенсифицирует движение шаров и сужают до минимума застойную зону. Этот интервал скорости вращения барабана обеспечивает наибольший эффект

истирания материала. Он применяется обычно при получении тонких порошков с микронным размером частиц. Дальнейшее повышение скорости вращения барабана изменяет режим движения шаров. При $n = 0,75-0,85 n_{кр}$ наступает «водопадный» режим, когда шары не скачываются, а падают. Такой режим целесообразно применять при получении крупных порошков из хрупких материалов. При $n > n_{кр}$ шары прижимаются к поверхности барабана и перемещаются с небольшой скоростью. Этот режим редко применяется на практике.

Большое влияние на процесс измельчения материала в шаровых мельницах оказывает размер шаров, их масса и отношение этой массы к массе измельчаемого материала. По приближенным оценкам диаметр шара не должен превышать 5 – 6 % от внутреннего диаметра барабана мельницы. Эмпирически определены параметры загрузки барабана шарами и исходным материалом. Обычно в барабан загружают 1,7 – 1,9 кг стальных шаров на 1 л его объема. При этом коэффициент заполнения барабана шарами (ϕ) не должен превышать 0,4 – 0,5. При $\phi > 0,5$ шары чаще сталкиваются друг с другом, что снижает эффективность измельчения. При $\phi < 0,4$ снижается производительность мельницы. Объем загружаемого в мельницу материала не должен превышать объема пустот между шарами. Если материала будет больше, то его часть, не вмещающаяся в зазоры, измельчается не эффективно и мешает свободному падению шаров. Обычно соотношения между массами шаров и измельчаемого материала $\beta = 2,5 – 3,5$. Если плотность шаров близка к плотности материала, например при измельчении чугунной стружки стальными шарами, то $\beta = 5 – 6$. При интенсивном измельчении это соотношение увеличивают до $\beta = 6 – 12$. Длительность размола колеблется от нескольких часов до нескольких суток. По мере увеличения времени размола средний размер частиц уменьшается сначала по крутой, а затем по пологой кривой. Чем дольше длится размол, тем меньше отклонение размера частиц от среднего, поэтому иногда приходится увеличивать время размола для выравнивания частиц по размеру.

В США при измельчении материала в шаровых мельницах применяют следующие рекомендации:

- размер шара должен быть примерно в 30 раз больше диаметра частиц измельчаемого порошка;
- объем шаров должен составлять примерно 1/2 объема барабана;
- объем измельчаемого материала должен быть около 1/4 объема барабана.

Для расчета времени измельчения за рубежом применяют формулу:

$$E = c (1/d_2^2 - 1/d_1^2), \quad (1.3)$$

где E – энергия (работа разрушения); c – константа, зависящая от разрушаемого материала, конструкции мельницы и условий измельчения; d_1 и d_2 – начальный и конечный средний диаметр порошковых частиц. Рассмотрим пример конкретного расчета по формуле (1.3). Чугунную стружку с исходным средним размером частиц 300 мкм надо измельчить до среднего размера 75 мкм. Требуется определить время, необходимое для размола стружки. Для решения задачи сначала проводят экспериментальное измельчение стружки при заведомо малом времени размола с определением среднего размера частиц. Например, чугунную стружку с размером 300 мкм мелют 8 ч. После размола получили порошок со средним размером частиц 110 мкм. Поскольку мощность мельницы величина постоянная, то можно решить задачу по соотношению энергий, затраченных на двух, сопоставляемых этапах работы. Пусть E_1 – энергия, затраченная на измельчение стружки с размера 300 до размера 110 мкм, а E_2 – энергия, затраченная на дробление стружки с размера 110 до размера 75 мкм. Тогда отношение этих энергий составит: $E_2 / E_1 = (1/75^2 - 1/110^2) / (1/110^2 - 1/300^2) = 1,33$. Следовательно, для доизмельчения стружки от 110 до 75 мкм потребуется: $8 \cdot 1,33 \approx 10,6$ ч. Общее время измельчения стружки с 300 до 75 мкм составит: $8 + 10,6 = 18,6$ ч. Из сопоставления энергий E_1 и E_2 видно, что по мере измельчения материала требуется все

больше энергии на приращение поверхности. При измельчении частиц от 300 до 110 мкм удельная поверхность порошка возросла в 7,4 раза и на это затрачена энергия E_1 . При доизмельчении порошка от 110 до 75 мкм понадобилось энергии в 1,33 раза больше, но удельная поверхность порошка возросла при этом только в 2,15 раза.

Длительность размола на практике колеблется от нескольких часов до нескольких суток. Для интенсификации размола его часто проводят в жидкой среде, которая вызывает адсорбционное понижение прочности измельчаемого материала (эффект Ребиндера). Молекулы жидкости адсорбируются на поверхности измельчаемого материала, что уменьшает поверхностную энергию и снижает прочность. Кроме того, жидкость, проникая в микропоры и трещины частиц, создает в них капиллярное давление, способствующее разрушению частиц. Жидкость уменьшает коэффициент трения между шарами и частицами, что облегчает их перемещение относительно друг друга. Жидкая среда исключает пыление материала, препятствует агломерации дисперсных частиц и их окислению. Предельно мелкий размер частиц, получаемый при тонком механическом измельчении менее 100 нм. В литературе имеются сведения о получении порошков железа с размером частиц 10 – 20 нм и порошков оксидов вольфрама и молибдена размером 5 нм.

Наиболее интенсивное измельчение исходного материала достигается в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ). В ПЦМ, схема которой показана на рис. 1.5, электродвигатель через клиноременную передачу вращает корпус-шквив, на периферии которого в обоймах закреплены барабаны, способные вращаться вокруг своей оси. Центры этих барабанов при вращении шкива получают ускорение 20-35g. При вращении барабана вокруг оси шкива шары располагаются в виде сегмента, форма и положение которого во времени не меняется. Массив шаров движется с барабаном, а каждый шар движется по окружности, центром которой является ось барабана.

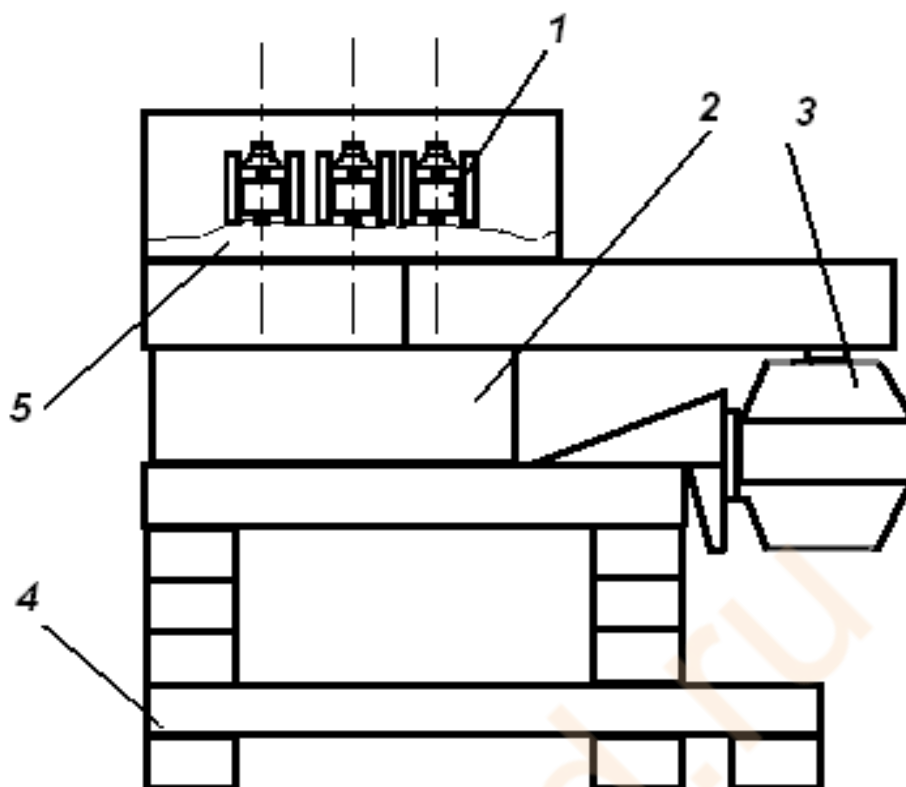


Рис. 1.5. Планетарная центробежная мельница: 1 – корпус – шкив с обоймами; 2 – основание; 3 – электродвигатель; 4 – кожух; 5 – подставка

По достижении «зоны отрыва» шары начинают перекачиваться в сегменте и вращаться вокруг собственных центров тяжести, что обеспечивает интенсивное истирание материала. «Отрыв» шаров в ПМЦ наблюдается при выполнении следующего неравенства:

$$R\Omega^2 > r\omega^2 + g, \quad (1.4)$$

где R – расстояние от оси корпуса-шкива до оси рабочего барабана; r – радиус рабочего барабана; Ω – угловая скорость вращения корпуса – шкива;

ω – угловая скорость вращения рабочего барабана; g – ускорение силы тяжести.

Наиболее интенсивное измельчение достигается при противоположном вращении корпуса-шкива и рабочих барабанов. В этом случае

$$R/r = (1 - k^2), \quad (1.5)$$

где k – передаточное отношение.

С теоретических позиций в ПМЦ можно неограниченно ускорять процесс размола, подбирая соответствующие значения R , r и k . Однако на практике, для определенной конструкции мельницы, параметры R и r остаются постоянными величинами, и процесс измельчения обрабатываемого материала регулируется выбором оптимального значения передаточного отношения (k). Следует иметь в виду, что измельчение в ПМЦ сопровождается значительным намолотом примесей в обрабатываемый материал. Это вызвано интенсивным износом размольных тел и стенок барабанов, что является существенным недостатком процесса.

Для быстрого и тонкого измельчения твердых сплавов, карбидов и других, преимущественно, тугоплавких соединений широко применяются вибрационные шаровые мельницы. Принципиальная схема вибрационной мельницы показана на рис. 1.6.

Электродвигатель 1 через эластичную муфту 2 приводит во вращение дебалансный вал 5, что вызывает круговые колебания корпуса 3. Амплитуда колебаний 2 – 4 мм, частота 1000 – 3000 1/мин. Корпус мельницы опирается на пружины 6, амортизирующие действие инерционных сил. Загрузка мельницы, состоящая из измельчаемого материала и шаров, получает частые импульсы от стенок корпуса мельницы. Шары подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам корпуса. Во всех зонах корпуса на измельчаемые частицы действуют в разных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. В отличие от падающих шаров вращающейся мельницы в вибромельнице импульс единичного шара невелик, но большое число шаров и высокая частота вибрации корпуса обеспечивают интенсивное измельчение материала.

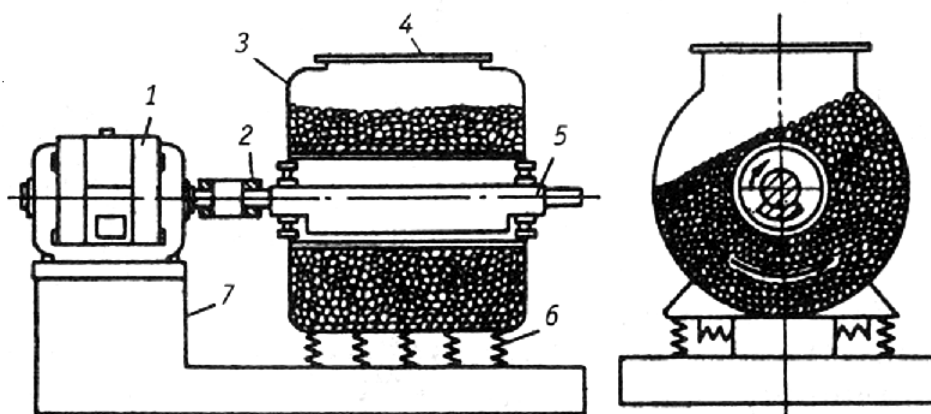


Рис. 1.6. Вибрационная мельница: 1 – электродвигатель; 2 – упругая соединительная муфта; 3 – стальной корпус; 4 – загрузочный люк; 5 – вал с дебалансами; 6 – спиральные пружины; 7 – неподвижная рама

Суммарное число импульсов I сообщаемых шарам в единицу времени составляет:

$$I = V k \varphi n z b, \quad (1.6)$$

где V – объем корпуса мельницы; k – количество размольных шаров в единице объема; φ – коэффициент заполнения корпуса шарами; n – частота вращения дебалансного вала; z – число импульсов, сообщаемых каждому шару со стороны корпуса мельницы за один оборот вала; b – коэффициент, учитывающий дополнительное число импульсов, сообщаемых шару его соседями. Если принять $k = 1250$ шт/дм³; $\varphi = 0,8$; $n = 1500$ об/мин; $z = 1$, $b = 1$, то число импульсов в корпусе мельницы объемом 200 дм³ составит:

$$I = 200 \cdot 1250 \cdot 0,8 \cdot 1500 = 3 \cdot 10^8 \text{ 1/мин.}$$

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

Конструкции вибрмельниц различаются по технологическим и конструктивным признакам. По технологическим признакам различают мельницы сухого и мокрого помола. По конструктивным признакам мельницы различаются формой корпуса, конструкцией опор, системой загрузки и выгрузки материала и др. Технологические параметры виброразмола обычно устанавливают эмпирическим путем с учетом свойств измельчаемого материала и требуемой дисперсности порошка.

Механическое легирование

За рубежом разработаны высокоскоростные шаровые вращающиеся мельницы с лопастями внутри барабана. При вращении барабана со скоростью $n > n_{кр}$ шары прижаты к внутренней поверхности барабана, а лопасти перемешивают их и возвращают в рабочую зону. Такая мельница применяется, в частности, для получения композитных порошков методом механического легирования. В этом методе совмещается размол двух металлов. При механическом легировании отношение массы шаров к массе смеси порошков составляет более 6/1. Процесс измельчения условно делится на пять стадий:

- расплющивание и размол отдельных частиц (10 – 12 мин);
- холодное соединение разнородных материалов с образованием «склепанных частиц» с характерной, слоистой структурой (12 – 30 мин);
- разрушение «склепанных» частиц и превращение их в более мелкие композитные частицы (30-60 мин);
- нарушение параллельности в строении композитных частиц (60 – 100 мин);
- повышение внутренней гомогенности частиц, истончение разнородных компонентов и увеличение их числа (более 100 мин).

Механическое легирование – перспективный метод получения порошков дисперсно-упрочняемых материалов, или композиций,

компоненты которых обладают малой взаимной растворимостью или сильно различаются по температуре плавления.

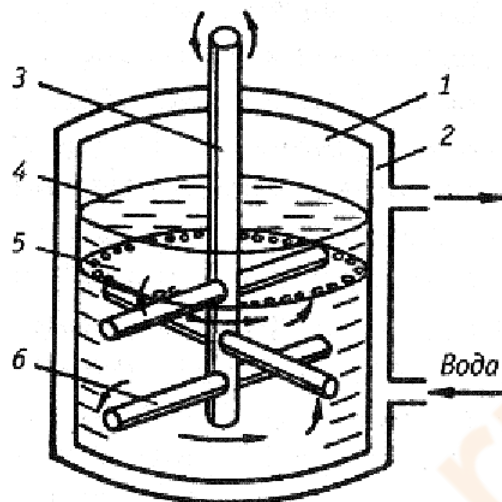


Рис. 1.7. Схема вертикального атритора: 1 – корпус; 2 – рубашка водяного охлаждения; 3 – вал мешалки; 4 – измельчаемый материал; 5 – размольные шары; 6 – лопасти мешалки

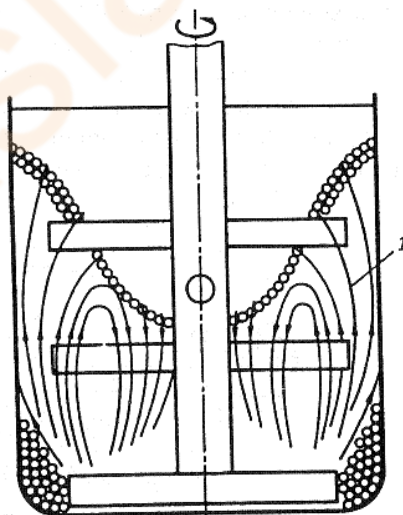


Рис. 1.8. Схема движения шаров в атриторе
Для интенсивного измельчения материалов и механического легирования применяются также атриторы, которые представляют со-

бой современную разновидность шаровых мельниц. Схематичное изображение атритора показано на рис. 1.7. Этот аппарат состоит из неподвижного вертикального барабана, внутри которого со скоростью ≥ 100 1/мин вращается лопастная мешалка. На лопастях мешалки закреплены дополнительные гребки-направляющие с наклоном по отношению к горизонту. Вращение мешалки приводит в движение шары, которые эстафетно передают один другому импульс движения. Шары перемещаются в атриторе по сложной траектории (рис. 1.8) с разными скоростями.

Произвольное турбулентное движение каждого шара и конвективное движение массы шаров повышает интенсивность измельчения и обеспечивает получение порошков с более равномерным распределением по размерам. В несколько раз сокращается время размолла по сравнению с обычной шаровой мельницей.

При механическом легировании чаще всего применяют стальные шары диаметром 4 – 10 мм с отношением массы шаров атритора к массе порошков от 12/1 до 40/1. Продолжительность процесса 10 ч и более. В последние годы за рубежом появились атриторы с горизонтальной осью вращения, которые называют симолойерами.

Измельчение в вихревых и струйных мельницах

Схема вихревой мельницы приведена на рис. 1.9.

В рабочей камере мельницы вращаются пропеллеры-била в противоположных направлениях со скоростью около 3000 1/мин, создавая вихревой поток. Измельчаемый материал в виде обрезков проволоки или крупного порошка поступает из бункера в вихревой поток, где частицы материала сталкиваются друг с другом и самоизмельчаются. В камеру мельницы насосом нагнетается газ (воздух, азот), поток которого направляет измельченные частицы в приемную камеру.

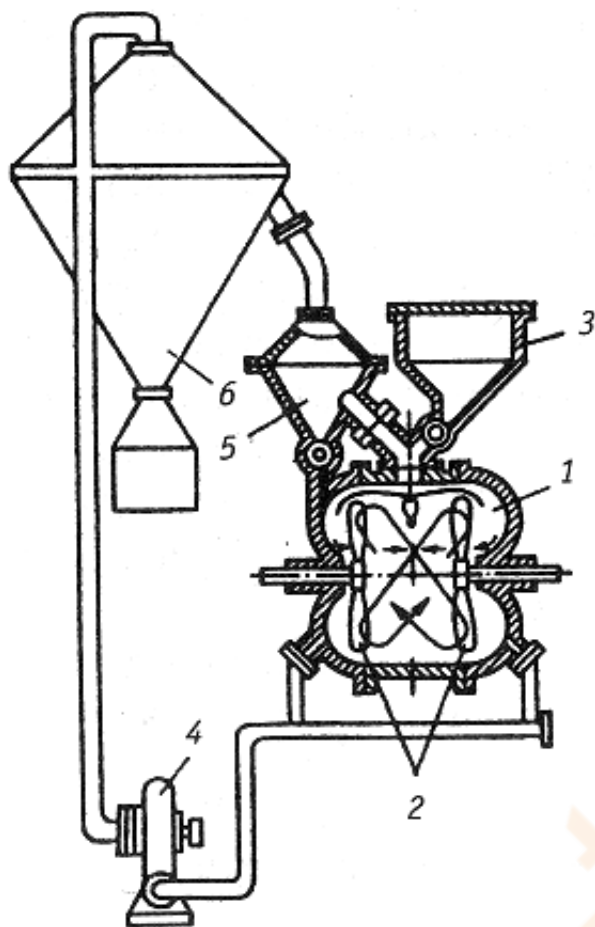


Рис. 1.9. Вихревая мельница:

- 1 – рабочая камера;
- 2 – пропеллеры;
- 3 – бункер;
- 4 – насос;
- 5 – приемная камера;
- 6 – отсадочная камера

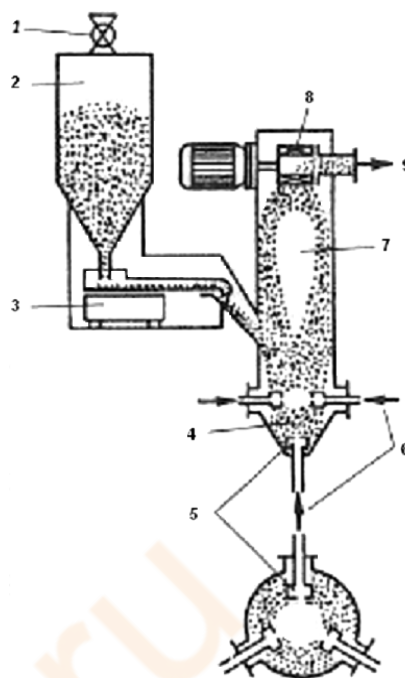


Рис. 1.10. Струйная мельница:

- 1 – впускной вентиль;
- 2 – бункер;
- 3 – дозатор;
- 4 – псевдосжиженный слой материала;
- 5 – форсунки;
- 6 – ввод газа;
- 7 – камера измельчения;
- 8 – сепаратор;
- 9 – патрубок для вывода измельченного материала и газа

Скорость газового потока регулируют таким образом, чтобы захватить частицы требуемого размера. Обычно это частицы от 50 до 350 мкм. Более крупные частицы оседают на дне камеры и вновь на-

правляются для повторного измельчения. Форма частиц может быть осколочной, чешуйчатой или округлой. Часто на поверхности расплюснутых частиц образуются характерные углубления, напоминающие по форме тарелку. Такие частицы называют тарельчатыми. При вихревом измельчении могут формироваться и дисперсные порошки с пирофорными свойствами, склонные к самовозгоранию. Для предотвращения самовозгорания в рабочую камеру вводят инертный, или нейтральный газ, содержащий до 5 % кислорода. Это обеспечивает создание на поверхности частиц порошка тонкой оксидной пленки, которая устраняет пирофорность.

Часовая производительность вихревых мельниц мощностью 30 кВт составляет 7-15 кг/ч.

Более производительны близкие по принципу работы струйные мельницы, обеспечивающие сверхтонкое измельчение материала. Схема струйной мельницы показана на рис. 1.10.

В рабочую камеру мельницы из трех-четырех форсунок вводят сжатый газ (азот, воздух, перегретый пар) со звуковой и даже сверхзвуковой скоростью. Измельчаемый материал, обрабатываемый газовыми струями, находится в псевдосжиженном состоянии (в кипящем слое). Вихревое движение и многократное соударение частиц приводит к их интенсивному истиранию и самоизмельчению до размера 1-5 мкм. Измельчаемые частицы практически не контактируют со стенками камеры, что предотвращает как износ стенок, так и загрязнение порошка. Из зоны размола дисперсные частицы выводятся направленным вверх газовым потоком и попадают на диск сепаратора. Более крупные частицы (крупнее заданных) сбрасываются сепараторным диском обратно в зону измельчения.

Измельчение металлов резанием

Измельчение металлов резанием это слишком дорогой метод, поэтому он применяется в ограниченном масштабе для получения порошков из металлов с повышенным химическим сродством к кисло-

роду. Например, порошки магния получают с помощью кратц-машины, которая снабжена специальной лентой со стальными щетками. Пластины магния подают в машину, где она прижимается к щеткам ленты. Пластина получает возвратно-поступательное движение. Щетки ленты царапают металл, в результате чего образуются сравнительно крупные частицы магния. Крупность порошка можно регулировать числом и толщиной зубьев щетки, а также скоростью подачи ленты. Минимальный размер частиц – 220 мкм. При необходимости получить более дисперсный порошок, его доизмельчают в шаровой мельнице, в среде углекислого газа.

Более производительным является способ получения порошка магния фрезерованием. Литые заготовки фрезеруют при больших скоростях резания (30 – 40 м/с) и получают частицы размером 90 мкм и более. Образующийся порошок отсасывается в циклон и через шлюзовый затвор поступает на вибрационный грохот для разделения на фракции. Мелкие порошки, не осевшие в циклоне, улавливаются фильтром, брикетируются и переплавляются.

Измельчение ультразвуком

Ультразвуком называют упругие колебания и волны, частота которых превышает 15 – 20 кГц. Низкочастотные УЗК 15 – 100 кГц; средние частоты 100 кГц – 10 МГц; высокие частоты – 10 МГц – 1 ГГц и гиперзвук > 1 ГГц. Упругие колебания при распространении в газе, жидкости или твердом теле создают звуковую волну, которая образует сгущения и разрежения, соответствующие частоте колебаний. Движение частиц с ускорением приводит к возникновению избыточного, по отношению к атмосферному, давления звуковой волны. В жидкой среде УЗК определенной мощности нарушают сплошность среды и в ней появляются разрывы в виде полостей (коверн), которые в фазе разрежения растягиваются, а в фазе сжатия сжимаются. Подобный процесс пульсации полостей, заполненных газом или паром, называют кавитацией. Реальные жидкости разрываются даже при не-

больших давлениях, близких к давлению упругости их паров. Это вызвано наличием в жидкостях газовых пузырьков и твердых частиц размером от десятых долей до нескольких микрон. Такие пузырьки и частицы являются зародышами кавитации.

Механизм ультразвукового измельчения материала включает в себя:

- кавитационное разрушение частиц за счет энергии, освобождающейся в фазе сжатия, при захлопывании кавитационных пузырьков;

- гидроабразивное разрушение, возникающее вследствие взаимодействия частиц в кавитационных потоках.

Кавитационное разрушение объясняется образованием на поверхности частицы в местах концентрации напряжений (микротрещины, неровности поверхности и т. п.) кавитационных пузырьков, пульсация которых приводит к заполнению концентраторов напряжений жидкостью и захлопыванию самих пузырьков. В момент захлопывания пузырька возникает ударная волна, если пузырек больше частицы, или микроструя, если пузырек меньше частицы. Ударные волны и микроструи создают на поверхности частицы растягивающие напряжения порядка $10^2 - 10^3$ МПа. Таких напряжений вполне достаточно для разрушения твердых частиц, прочность которых понижена из-за наличия разного рода дефектов.

Гидроабразивное разрушение твердых частиц вызвано их соударением при движении в жидкости под воздействием кавитационных потоков. Средняя скорость акустических макропотоков в жидкости невелика и составляет 1 – 1,5 м/с. В то же время скорость микропотоков, возникающих при вторичном расширении кавитационной полосы достигает 1500 – 2000 м/с. Возможны даже сверхзвуковые скорости порядка 10^4 м/с.

Эффективность ультразвукового измельчения зависит от структурно-морфологического состояния частиц материала, прочностных характеристик, параметров ультразвука, длительности процесса и

свойств жидкой среды. Наиболее эффективной жидкой средой является вода, поскольку у органических растворителей (спирт, ацетон, бензин, четыреххлористый углерод и др.) упругость паров выше, чем у воды. С повышением упругости пара резко снижается микроударное действие кавитации. Повышение поверхностного натяжения жидкости также снижает эффективность кавитации из-за ухудшения смачиваемости. Соответственно поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижающие коэффициент поверхностного натяжения, усиливают процесс кавитации. Повышение температуры жидкости оказывает двойное воздействие на процесс кавитации. С одной стороны повышение температуры снижает растворимость газов и увеличивает число зародышей кавитации, с другой стороны повышение температуры повышает упругость пара в кавитационной полости и этим снижает кинетическую энергию при захлопывании кавитационного пузырька. Поэтому существует оптимальная область температур для разных жидкостей. Для воды и водных растворов 35 – 50 °С (средняя упругость пара); для органических жидкостей (спирт, ацетон, бензин) 15 – 25°С (высокая упругость пара); глицерин 80 – 85 °С (низкая упругость пара).

Объемная концентрация твердых частиц в жидкости (т/ж) обычно выбирается в пределах соотношений от 1/8 до 1/20. Чем концентрированнее суспензия, тем крупнее порошок. Длительность измельчения обычно составляет от 5 до 60 минут. Увеличение времени обработки приводит к образованию агрегатов из частиц.

Ультразвуковые установки для измельчения обычно имеют вертикальное расположение рабочей ванны в форме цилиндра или конуса. Дно и стенки ванны снабжены магнитострикционными преобразователями энергии. Наиболее распространены установки с ванной цилиндрической формы УЗВД-6. Корпус установки выполнен из нержавеющей стали, ее дно является излучателем УЗК. Порошки, получаемые с помощью ультразвука, отличаются повышенной чистотой и дисперсностью. Частицы порошка имеют округлую форму.

Контрольные вопросы

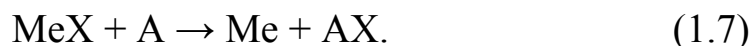
1. Для каких металлов и сплавов целесообразно механическое измельчение в твердом состоянии?
2. Каков принцип работы шаровой вращающейся мельницы?
3. Что такое критическая скорость вращения барабана и как влияет скорость его вращения на процесс измельчения материала?
4. Каковы принципиальные особенности измельчения в атриторах и планетарных мельницах?
5. В чем преимущество шаровой вибрационной мельницы перед вращающейся?
6. Что представляет собой механическое легирование?
7. Каков механизм ультразвукового измельчения твердых веществ в жидкости?

1.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Практически все металлические порошки могут быть получены методами восстановления химических соединений. Эти методы по своей природе являются физико-химическими, поскольку связаны с изменением химического состава исходного сырья в результате глубоких физико-химических превращений. В качестве исходного сырья при восстановлении используются обогащенные рудные концентраты и отходы производства, например прокатная окалина. Наибольшее распространение в промышленной практике получили методы восстановления оксидов и галогенидов с применением в качестве восстановителей водорода, углерода и химически активных металлов.

Физико-химические основы восстановления

В общем виде реакция восстановления металла Me из его соединения MeX с применением восстановителя A может быть представлена следующим образом:



Реакция (1.7) идет в сторону получения металла Me только в том случае, если при данной температуре и давлении изменение изобарно-изотермического потенциала данной реакции имеет отрицательную величину. Восстановителем может быть только то вещество, которое при температуре реакции обладает более высоким химическим сродством к кислороду, или другим неметаллическим элементам (хлор, фтор), входящим в состав восстанавливаемого соединения. Химическое сродство элементов в данном соединении определяется изменением изобарно-изотермического потенциала ΔG°_T , которым сопровождается образование химического соединения из элементов.

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{\text{XA}} - \Delta G^{\circ}_{\text{MeA}} = -RT \ln K_p, \quad (1.8)$$

где $\Delta G^{\circ}_{\text{XA}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{MeA}}$ – стандартные свободные энергии образования соединений XA и MeA при абсолютной температуре восстановления T; K_p – константа равновесия реакции; R – газовая постоянная.

Например, при восстановлении оксидов сопоставляются изобарно-изотермические потенциалы образования двух реакций: $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$ и $2\text{X} + \text{O}_2 = 2\text{XO}$. Реакция восстановления (1.7) пойдет в сторону образования металла, если ΔG°_T для образования оксида XO меньше (по модулю больше) чем ΔG°_T для оксида MeO. На рис. 1.11 приведена зависимость энергии образования оксидов от температуры.

Одним из наиболее распространенных и эффективных восстановителей, в том числе для термодинамически прочных оксидов, является углерод, поскольку с повышением температуры его сродство к

кислороду (при образовании CO) возрастает, тогда, как сродство металлов к кислороду с повышением температуры уменьшается. Соответственно можно подобрать достаточно высокую температуру, при которой сродство углерода к кислороду в монооксиде углерода будет выше сродства к кислороду восстанавливаемого металла.

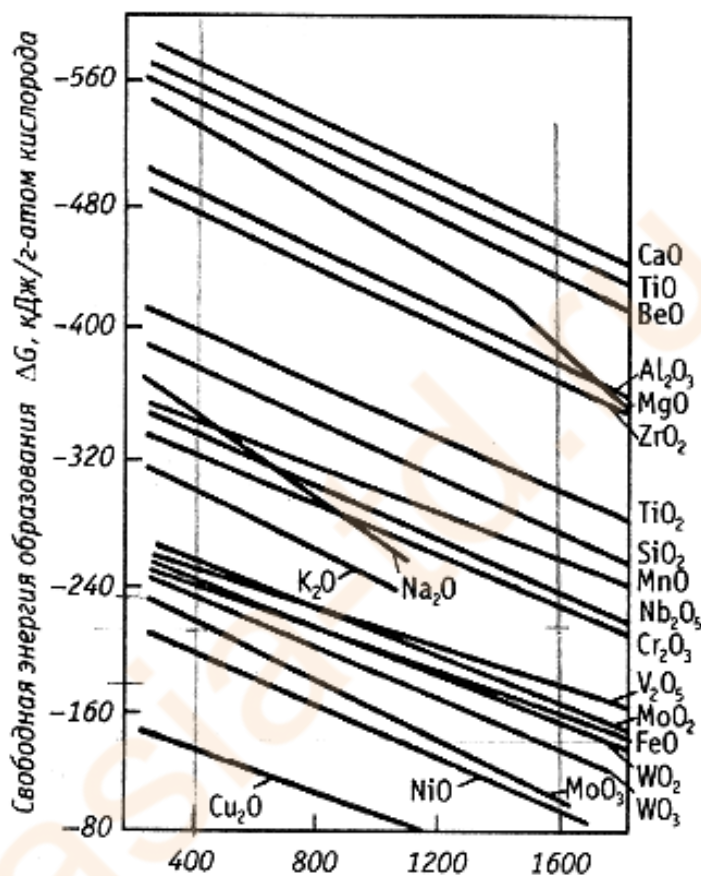


Рис. 1.11. Свободная энергия образования оксидов

Оксиды меди, железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама обладают сравнительно небольшой термодинамической прочностью и, вполне приемлемым восстановителем для этих оксидов является водород. Когда в реакции участвуют газы, например при восстановлении твердых оксидов водородом ($MeO + H_2 = Me + H_2O$), развитие и направление реакции определяется не только температурой, но и отношением парциальных давлений газообразных реагентов. В том

случае, когда число участвующих в реакции молекул газавосстановителя и газа-продукта реакции неравно, равновесие изменяется не только с температурой, но и с изменением общего давления в системе. Уменьшение давления сдвигает равновесие в сторону увеличения общего объема газообразных продуктов. Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением $\ln K_p = -\Delta H^\circ/RT + C$, где ΔH° – изменение теплосодержания реагирующих веществ при стандартных условиях; C – константа.

Термодинамические свойства веществ, участвующих в реакции и температурная зависимость константы равновесия определяют только возможность протекания реакции в нужном направлении. Реальные условия осуществления процесса восстановления металлов определяются кинетическими факторами. Большое влияние на кинетику процесса восстановления оказывают поверхностные явления, такие как адсорбция, хемосорбция, химические взаимодействия в адсорбированных слоях, каталитическое действие развитых контактных поверхностей, десорбция газообразных продуктов реакции, диффузионные процессы и др.

Адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления оксидов металлов газообразными восстановителями (водород, монооксид углерода и др.) содержит следующую последовательность актов гетерогенной реакции:

- адсорбция газа-восстановителя на поверхности оксида;
- отдача электронов атомов адсорбированного восстановителя в решетку оксида с образованием положительных ионов восстановителя ($H_2 - 2e = 2H^+$);
- отрыв от поверхности оксида анионов кислорода;
- образование и десорбция молекул H_2O или CO_2 .

Суммарный процесс восстановления обычно лимитируется диффузией газов, как восстановителя, так и продуктов реакции через слой образовавшегося металла и исходного оксида. В свою очередь скорость диффузии зависит от температуры и газопроницаемости

среды. На скорость процесса восстановления оксидов газообразными восстановителями сильно влияет концентрация в зоне реакции паров воды и углекислого газа, которые адсорбируются на поверхности оксидов и замедляют развитие реакции.

Для выявления или уточнения механизма реакции восстановления исследуют влияние температуры на изменение скорости реакции, которое выражается уравнением Аррениуса $\ln k = - E/RT + \ln c$, где k – константа скорости реакции; E – энергия активации. На графике уравнение Аррениуса представляет собой прямую. Отклонение от прямолинейной зависимости указывает на изменение механизма процесса. Величина энергии активации позволяет судить о преобладании той, или иной составляющей этого механизма (химической, диффузионной и др.).

Порошки железа из оксидного сырья

Железный порошок является одним из основных материалов для производства порошковых изделий, однако до настоящего времени стоимость этого порошка превышает цену стального проката. Это обстоятельство ограничивает широкое применение порошковых изделий в промышленности и стимулирует разработку технологий много-тоннажного производства дешевого железного порошка различных марок, отличающихся по фракционному составу, содержанию примесей, технологическим свойствам в зависимости от назначения порошка для различных областей применения.

Наиболее дешевым сырьем для производства железного порошка является прокатная окалина, образующаяся на металлургических заводах при нагреве и охлаждении стальных и чугуновых слитков, отливок и других полуфабрикатов. Окалина состоит из смеси Fe_3O_4 и небольшого количества Fe_2O_3 при общем содержании железа около 72 %. Другим крупным и дешевым источником сырья для производства железного порошка являются природные железные руды в виде обогащенного концентрата, содержащего более 70 % железа.

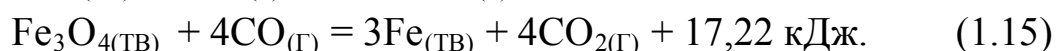
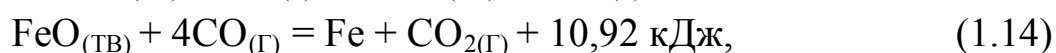
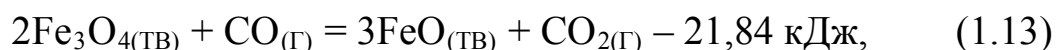
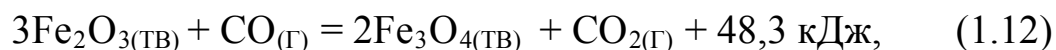
В промышленных масштабах железный порошок из оксидного сырья получают с применением разных восстановителей: углерода, водорода, конвертированного природного газа ($3\text{H}_2 + \text{CO}$) и др.

Восстановление оксидов железа углеродом

На практике восстановление оксидов проводят при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Непосредственное взаимодействие твердых оксидов с твердым углеродом развивается слабо в связи малой поверхностью соприкосновения твердых веществ. Поэтому термин «восстановление углеродом» не вполне соответствует сущности процесса. При наличии твердого углерода в реакционном пространстве одновременно протекают следующие реакции:



Существуют три оксида железа. Наиболее богат железом гематит (Fe_2O_3), за ним следует магнетит (Fe_3O_4) и вюстит (FeO). Вюстит представляет собой оксид, содержащий больше кислорода, чем это должно быть по формуле FeO , поэтому он фактически является твердым раствором $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ и часто обозначается как Fe_xO при $x < 1$. Фактически оксиды железа восстанавливается монооксидом углерода. Соответствующие реакции имеют вид:



Рассмотрим в качестве примера практику восстановления прокатной окалины твердым углеродом на Сулинском металлургическом заводе. Сырьем служит чистая окалина проката низкоуглеродистых

сталей, восстановителем термоштыб (отход производства антрацита). Для связывания серы, содержащейся в термоштыбе, в шихту также вводят известняк (CaCO_3). Оксидное сырье и восстановительную смесь термоштыба с известняком засыпают несмешивающимися вертикальными концентрическими слоями в тигли из карбида кремния диаметром 350 и высотой 1500 мм. Примерный состав шихты в тигле: оксидное сырье 60 – 70 %; термоштыб 25 – 33 %; известняк 6 – 7 %. Масса шихты в тигле примерно 320 кг.

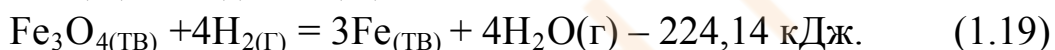
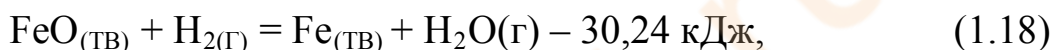
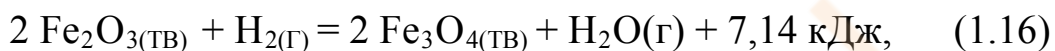
Тигли закрывают крышками и по 16 шт. загружают на вагонетки, которые продвигают толкателями вдоль горизонтальной туннельной печи, обогреваемой природным газом. Расход газа 300-480 м³/ч. Общая длина туннеля составляет около 140 м, размер в поперечном сечении ~ 3,3 м. Протяженность зоны нагрева 30 м, зоны выдержки 66 м и зоны охлаждения 36 м. В горячей зоне печи температура 1180 – 1200 °С (внутри тигля температура на 100 – 150 °С ниже). В этой зоне вагонетки с тиглями находятся 40-50 ч. Общая продолжительность пребывания тиглей в печи около 130 ч. После охлаждения тигли без крышек подвергают обезуглероживающему отжигу, который проводят в туннельной печи при 770-800 °С в течение 44 ч. При этом основная часть избыточного углерода, содержащегося в восстановленном железе, взаимодействует с кислородом атмосферы и удаляется в виде газовой смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$. Из остывших тиглей извлекают восстановленное железо в виде губчатых пористых труб. Трубы механическим способом очищают от термоштыба, разрезают на куски, дробят и измельчают в несколько стадий с классификацией на фракции требуемой крупности. Каждая из фракций порошка проходит магнитную сепарацию для удаления неметаллических включений. С целью рафинирования порошков по углероду и кислороду и снятию наклепа (для повышения качества) применяют восстановительный водородный отжиг в конвейерных печах при 800-900°С. После отжига спеки дробят, измельчают, рассеивают и усредняют по химическому и гранулометрическому составу в соответствии с требованиями

ГОСТ 9849 – 86. Готовые порошки упаковывают в мешки из полиэтиленовой пленки (25 кг в мешок).

Восстановление оксидов железа водородом

Процесс восстановления Fe_2O_3 до Fe происходит по трехступенчатой схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (при температуре выше 572°C), или по двух- ступенчатой схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ (при температуре ниже 572°C), что соответствует принципу последовательности восстановления А.А. Байкова.

Ниже приводятся соответствующие реакции восстановления:



Реакция (1.16) – экзотермична, остальные реакции – эндотермичны. Восстановление оксидов железа водородом сравнительно дорогой процесс, поэтому его используют преимущественно при получении железного порошка высокой чистоты. Чистый водород получают в промышленных масштабах электролизом воды. Менее чистый, но более дешевый водород можно получить конверсией природного газа, или (в смеси с азотом) диссоциацией аммиака. В промышленной практике водород используют не только для первичного восстановления прокатной окалины или рудного концентрата, но и для восстановительного отжига (довосстановления) железного порошка, полученного более дешевыми способами – восстановлением углеродом, или распылением расплава.

Наиболее распространен способ восстановления оксидов водородом в муфельных или трубчатых печах с внешним обогревом. Оксиды загружаются в поддоны или лодочки, которые непрерывно продвигаются через горячую зону печи. Водород подается со стороны холодной зоны по принципу противотока, чем достигается наиболее

полное восстановление. Температура восстановления 700-1000 °С, время восстановления от 30 мин до нескольких часов, в зависимости от размера частиц и толщины слоя оксида, температуры, давления и влажности водорода и др. Существенным недостатком восстановления оксидов железа водородом в муфельных и трубчатых печах является низкая производительность печей, поскольку для равномерного восстановления требуется небольшой по толщине слой шихты. Процесс нельзя ускорить повышением температуры сверх 1000 °С, из-за спекания порошка в прочные брикеты, которые трудно измельчать.

В промышленном масштабе оксиды железа или окалину обычно восстанавливают генераторным или другим газом, содержащим помимо водорода монооксид углерода.

При работе с водородом необходимо соблюдать меры, предотвращающие возможность образования взрывчатой (гремучей) смеси водорода с воздухом. Холодная печь должна быть предварительно продута водородом до полного вытеснения из нее воздуха. Для проверки отсутствия в печи гремучей смеси набирают в пробирку пробу газа, выходящего из печи. Пробирку вносят в печь в вертикальном положении вверх дном. Затем пробирку, в стороне от печи, подносят к пламени горелки или спички. Хлопок указывает на наличие гремучей смеси в пробирке, а постепенное, спокойное сгорание водорода в пробирке указывает на отсутствие в печи горючей смеси. Трубопроводы, муфты, переходники, краны, подводящие водород, необходимо периодически проверять на отсутствие течи (например, смачиванием мыльной водой). Над местами возможного выделения водорода (загрузочные и разгрузочные дверцы и люки печей и др.) следует располагать вытяжные зонты. В самых верхних точках производственных помещений (под потолком) необходимо располагать выходные вентиляционные каналы.

Кроме рассмотренных выше способов восстановления оксидов, на практике применяются некоторые усовершенствованные модификации этих способов. В частности, достаточно широко применяется

комбинированный способ восстановления оксидов железа природным конвертированным газом. Так как метан, содержащийся в природном газе, не является активным восстановителем, природный газ конвертируют, обрабатывая его водяным паром. В результате получают газовую смесь, состоящую из водорода (75 %) и СО (25 %), стоимость которой в несколько раз ниже стоимости водорода.

С целью повышения производительности печей разработан способ восстановления оксидов сажистым железом. Сажистое железо, содержащее 20-40 % углерода, можно получить либо разложением природного газа на поверхности и в порах железной губки, либо обработкой окалины или магнетитового концентрата неконвертированным природным газом. В сажистом железе дисперсные, разветвленные частицы сажи прочно сцеплены с поверхностью частиц железа. Лабораторные исследования и производственные опыты показали, что использование сажистого железа ускоряет процесс восстановления, повышает производительность печи и позволяет на 100 – 200 °С снизить температуру процесса. Вероятно, эти эффекты объясняются весьма высокой активностью частиц сажи, ускоряющей процесс регенерации монооксида углерода и водорода, если последний входит в состав восстановительного газа.

Для повышения чистоты железных порошков разработан и опробован содовый способ восстановления окалины или суперконцентрата. При этом способе в шихту добавляют 10-20 % соды (Na_2CO_3). Сода взаимодействует с содержащимися в шихте примесями SiO_2 , Al_2O_3 и др. В результате образуются растворимые силикаты, алюминаты и др., которые можно отмыть при обработке водой восстановленного и измельченного железа. Кроме того, сода ускоряет процесс газификации углерода и процесс восстановления за счет взаимодействия ионов натрия с поверхностью оксида. По технологии разработчика (Ереванский политехнический институт) мокрое измельчение восстановленного в присутствии соды продукта, сочетается с мокрой магнитной сепарацией, что позволяет отделить не только раствори-

мые, но и другие нерастворимые неметаллические примеси. Восстановленный и измельченный продукт содержит 99,8-99,9 % железа.

Хлоридный способ получения порошков железа

Сущность способа в растворении исходного железосодержащего материала (обрезь проката, листовые отходы и т. п.) в соляной кислоте и последующем восстановлении хлорида железа водородом. В основе процесса лежит реакция: $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 - 87,6 \text{ кДж}$. В первой фазе эта реакция протекает слева направо (растворение железа), а во второй фазе справа налево (восстановление хлорида железа).

В герметичный реактор с кислотостойкой футеровкой загружают стальной или чугунный скрап и заливают 15-20 % раствор соляной кислоты. Выделяющийся при растворении железа водород пропускают через очистители, в которых улавливают кислотные примеси (HCl и H_2S). После сушки водород поступает в восстановительную печь. Раствор хлорида железа сливают в отстойник и через фильтр направляют в упариватель. Затем насыщенный горячий раствор сливают в кристаллизатор, где при охлаждении выпадают кристаллы $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Примеси, содержащиеся в исходном сырье, остаются в отвальном кеке после фильтрования раствора. Кристаллы хлорида обезвоживают на центрифуге и в сушильной камере, брикетируют на прессе и направляют в восстановительную печь. Восстановление хлорида ведут подогретым водородом при 600-650 °С в шахтной печи периодического действия. Пористую, слабо спеченную массу кристаллического железа, являющуюся продуктом восстановления, измельчают в молотковой или вихревой мельнице в мелкозернистый порошок. Содержание кислорода в порошке около 0,1 %; углерода – не более 0,015 %; хлора – не более 0,005 %; кремния – не более 0,006 %. Поскольку восстановление протекает при низкой температуре, порошок получается мелкозернистым и отличается хорошей прессуемостью, что позволяет его прокатывать в беспористые листы.

Металлотермическое восстановление

При металлотермическом восстановлении металлов из химических соединений в качестве восстановителя используется металл с более высоким химическим сродством к неметаллическому элементу химического соединения, чем восстанавливаемый металл. Метод металлотермического восстановления широко применяется для производства редких металлов (титан, цирконий, ниобий, тантал, бериллий и др.), легких металлов (рубидий, цезий, магний, барий), ферросплавов, сплавов на основе алюминия и др. Впервые метод металлотермии был реализован Н.Н. Бекетовым при вытеснении магнием алюминия из криолита.

В общем виде металлотермическое восстановление описывается реакцией:



где MeX – восстанавливаемое соединение; Me* - металл восстановитель; Q – тепловой эффект реакции.

Анализ зависимостей свободной энергии образования оксидов и галоидных солей от температуры показывает, что наибольшей убылью свободной энергии сопровождается образование соединений кальция, магния, алюминия, натрия. Эти элементы обычно используют для металлотермических реакций взаимодействия. При выборе конкретного восстановителя руководствуются следующими требованиями:

- восстановитель должен обеспечивать наиболее полное восстановление при возможно меньшем подводе тепла извне;
- образующийся шлак, а также избыток восстановителя должны легко отделяться от получаемого металла;
- восстановитель должен быть высокой чистоты, чтобы не загрязнять восстанавливаемый металл примесями;
- восстановитель не должен растворяться в восстанавливаемом металле и образовывать с ним устойчивых химических соединений;

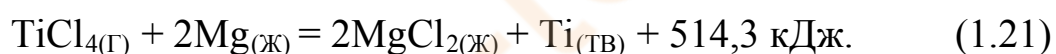
- восстановитель должен быть относительно дешевым и не дефицитным.

Рассмотрим в качестве примера процесс металлотермического восстановления оксидов и хлоридов титана. Титан отличается высоким химическим сродством к кислороду, поэтому для полного восстановления диоксида титана приходится применять кальций. Более дешевый металл-восстановитель - магний способен восстанавливать титан лишь частично (до TiO). Восстановление диоксида титана кальцием проходит по суммарной реакции: $TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO = 360 \text{ кДж}$. Для более полного восстановления в шихту вводят избыток кальция (25 – 10 %) по сравнению со стехиометрическим составом. Тепловой эффект реакции невелик, поэтому необходим внешний подогрев. Процесс проводят при 1000-1100°C. При этих температурах жидкий кальций обеспечивает хороший контакт с частицами диоксида. Оксид кальция, образующийся во время реакции вместе с кристаллами титана, препятствует их росту, поэтому полученный титановый порошок отличается высокой дисперсностью (размер зерен 2 – 3 мкм). Такой дисперсный порошок окисляется при отмывке водой. Для предотвращения окисления в исходную шихту обычно добавляют хлористый кальций с температурой плавления 782 °С. Хлористый кальций расплавляется и растворяет оксид кальция, переводя его в расплав. Этим достигается укрупнение титанового порошка до размера зерен 10 – 15 мкм, что, в конечном счете, значительно уменьшает степень его окисления. Титан, полученный кальциетермическим методом, имеет следующий химический состав, (% масс.): Ti 98,5 – 99,0; N₂ 0,03 – 15; O₂ 0,2 – 0,3; H₂ 0,01 – 0,03; Si 0,1 – 0,2; C 0,01 – 0,05; Fe 0,10 – 0,25; Al 0,05 – 0,15; Ca 0,1 – 0,3; Cu 0,01 – 0,1; Mg < 0,03.

Шихту в реторту загружают в виде предварительно спрессованных брикетов, что увеличивает вместимость реторты. Для нагрева обычно используют тигельные печи с силитовыми нагревателями. После выдержки при температуре 1000 – 1100 °С в течение 1ч реторту

выгружают из печи, охлаждают и вынимают из нее застывший сплав с вкраплениями металла. Затем сплав измельчают и обрабатывают холодной водой (с избытком воды) для предотвращения сильного разогрева при гашении оксида кальция. Полученный порошок промывают разбавленной уксусной (соляной, азотной) кислотой до полного растворения избытка металлического и хлористого кальция. После отмывки порошок титана сушат в вакуумном шкафу при 40 – 50 °С. Существует также двухстадийный комбинированный процесс производства титанового порошка: на первой стадии диоксид титана восстанавливается магнием до TiO, а на второй стадии TiO восстанавливается кальцием. При этом снижается расход более дорогого кальция.

Среди различных способов металлотермического производства титанового порошка наиболее экономичным является восстановление тетрахлорида титана магнием (метод Кролля). Реакция восстановления интенсивно протекает при 800 – 900 °С:



Восстановление тетрахлорида титана магнием осуществляют в герметичных стальных аппаратах, заполненных аргоном или гелием. После тщательной очистки аппарата в него загружают слитки магния, откачивают воздух и заполняют инертным газом. Затем медленно разогревают тигель до полного расплавления магния, после чего через впускную трубку в крышке вводят тетрахлорид титана при строгом контроле скорости его подачи. Контроль необходим из-за большого выделения тепла при взаимодействии тетрахлорида титана с магнием. Накапливающийся в тигле хлористый магний периодически выпускается через летку в нижней части тигля. Полученный продукт реакции удаляют из тигля и направляют на обработку в разбавленной соляной кислоте для удаления остатков магния, а затем на отмывку в воде для растворения хлористого магния. Обработанный продукт подвергают мокрому измельчению в шаровых мельницах, после чего его опять

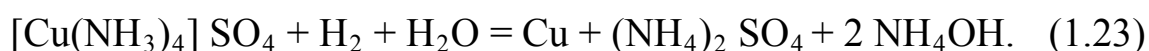
обрабатывают раствором соляной кислоты от железа, натертого при размоле. Полученный описанным методом порошок содержит, %: Mg 0,4 – 0,5; Cl 0,01 – 0,15; Fe ~ 0,1; H₂ ~ 0,1; O₂ 0,05 – 0,10; титан – остальное.

Восстановление химических соединений металлов из растворов

Автоклавный способ

Этим способом получают порошки меди, никеля и кобальта. Сущность способа заключается в вытеснении металла из его соединения водородом под давлением. Исходным сырьем обычно являются рудные концентраты, или скрап, например медно-цинковый. Такой материал обрабатывают серной кислотой, или подвергают окислительному аммиачно-карбонатному выщелачиванию. Полученный раствор сульфата, или аммиачной соли меди очищают от примесей и в автоклаве под давлением восстанавливают водородом. Реакция восстановления катиона металла $Me^{z+} + (z/2)H_2 \rightarrow Me^0 + zH^+$ возможна только в том случае, если в ряду электроотрицательности потенциал водорода меньше потенциала восстанавливаемого металла. Имеется возможность снижать потенциал водорода, повышая давление или рН раствора, причем повышение рН значительно эффективнее.

При получении медного порошка в качестве исходных растворов используют раствор сульфата меди или медно-аммиачной комплексной соли:



Согласно термодинамическим расчетам медь, никель, кобальт и некоторые другие металлы можно восстановить водородом из растворов при температуре 25 °С и давлении водорода 0,1 МПа. Однако скорость осаждения металлов при этих параметрах очень мала, поэтому

на практике применяют более высокие значения температуры и давления. Например, восстановление меди проводят при суммарном давлении газа в автоклаве 2,5 – 3,5 МПа (парциальное давление водорода 1,5-2,5 МПа) и температуре от 140 до 200 °С. Извлечение меди в осадок составляет около 99 %. Получаемые порошки меди имеют размер частиц от 2-3 до 15-20 мкм, размер частиц в указанных пределах регулируют, вводя в раствор мелкие порошки меди, или частицы полиакриламида (0,1-0,5 г на 1 л раствора). Форма частиц самая разнообразная: дендритная, губчатая, округлая. Соответственно насыпная плотность порошков колеблется в значительных пределах от 0,5 до 3,8 г/см³. Химическая чистота автоклавных порошков высокая (99,7-99,9 % Cu, ≤ % 0,1O₂, ≤ 0,01 % Fe). Следует отметить, что себестоимость медных порошков, полученных автоклавным способом, примерно в 2 раза меньше себестоимости электролитических порошков.

Получение порошков цементацией

Процесс, основанный на реакции вытеснения из раствора одного металла другим, называют цементацией. Если расположить нормальные электродные потенциалы металлов в порядке их возрастания, будет получен так называемый ряд напряжений. Каждый металл, расположенный выше в этом ряду (более благородный), способен вытеснить из раствора соли все нижестоящие металлы (менее благородные), при этом сам вытесняющий металл переходит в раствор. Например, если в раствор сернокислой меди погрузить цинковую пластинку, то на ней начнет выделяться медь, а цинк будет переходить в раствор: $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$.

Растворение и осаждение металлов из растворов солей регулируется противоположно действующими силами – электролитической упругостью растворения и осмотическим давлением ионов раствора. Так, растворение цинка и осаждение меди в системе «цинк-раствор его ионов» и «медь-раствор ее ионов» протекает под действием разности величин осмотического давления и электролитической упруго-

сти растворения. Эта разность создает электроотрицательный или электроположительный потенциал. У цинка электролитическая упругость значительно больше величины осмотического давления и значение разницы будет отрицательным, следовательно, цинк имеет электроотрицательный потенциал. У меди, наоборот, величина упругости растворения меньше величины осмотического давления, разность положительная и медь имеет электроположительный потенциал. По мере развития реакции замещения меди цинком концентрация ионов цинка в растворе будет возрастать, а концентрация ионов меди уменьшаться. Соответственно электроотрицательный потенциал цинка будет уменьшаться (из-за увеличения осмотического давления ионов), а электроположительный потенциал меди также будет уменьшаться. Когда оба электродных потенциала сравняются по величине и знаку, реакция прекратится.

Скорость реакции замещения определяется разностью потенциалов электродов. Чем меньше эта разность, тем меньше скорость реакции. Поэтому на практике для цементации подбирают такие пары, у которых разность потенциалов была бы возможно большей. На ход реакции цементации оказывают влияние и другие факторы. В частности, цементирующий металл должен образовывать растворимое соединение с анионом замещаемого металла. В противном случае процесс не пойдет. Например, железо не может замещать медь в аммиачных растворах, поскольку оно не образует растворимых комплексных соединений с аммиаком. В результате железо не переходит в раствор, а образует $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для ускорения реакции цементирующий металл должен быть в избытке. При цементации может происходить осаждение на цементирующем металле замещенного металла. Например, при цементации меди железом, поверхность железной пластины покрывается выделившейся медью и реакция замедляется. Для предотвращения этого явления повышают скорость циркуляции раствора или очищают железную пластину, например встряхиванием.

Цементация как самостоятельный метод производства порошков не получила большого практического значения, но достаточно широко применяется в гидрометаллургии, особенно для выделения меди из растворов, в которых содержится много примесей и мало меди. Иногда цементацию применяют для изготовления порошка свинца. Осаждение порошка проводят из раствора хлористых солей цинком.

Восстановление газообразных химических соединений металлов

Получение порошков в кипящем слое

Этот способ применяется для получения порошков высокой чистоты из низкипящих фторидов или хлоридов тугоплавких металлов. В основе способа лежит химическая реакция:



где М – металл (вольфрам, молибден, тантал, ниобий, рений и др.); Г – хлор или фтор. На рис. 1.12 приведена принципиальная схема установки для восстановления газообразных химических соединений металлов в кипящем слое.

В нижней части реактора расположена металлическая сетка из материала, стойкого к реагентам. Вместо такой сетки может применяться слой мелких осколков одноименного тугоплавкого металла, или пористая подина, спеченная из крупных порошков этого металла. На сетку (подину) через трубку подают в виде «затравки» мелкий порошок металла, который предварительно получают механическим измельчением крупных порошков. Затем под подину вводят водород или смесь водорода с инертным газом, например с аргоном. Скорость газа регулируют таким образом, чтобы порошок оказался в псевдооживленном состоянии. После этого реактор разогревают до нужной температуры. Из испарителя в нижнюю часть реактора подают пары галогенида металла. Скорость подачи паров из испарителя в реактор регулируют пропусканьем смеси аргона с водородом через испари-

ТЕЛЬ.

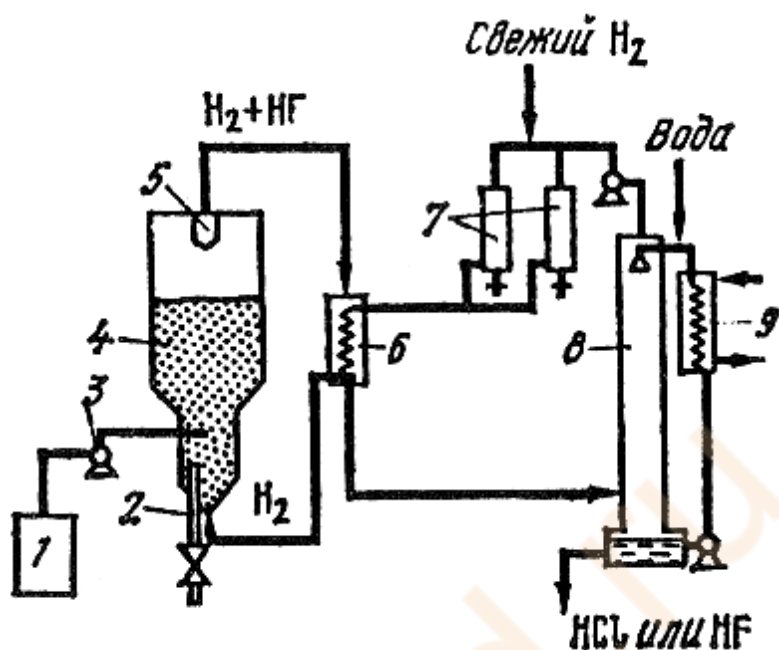


Рис. 1.12. Схема установки для восстановления галогенидов водородом в кипящем слое: 1 – испаритель галогенида; 2 – трубка для выгрузки порошка металла; 3 – насос; 4 – реактор кипящего слоя; 5 – фильтр; 6 – теплообменник; 7 – осушительные колонки; 8 – скруббер; 9 – холодильник

Реакция восстановления галогенида металла обычно проходит на поверхности частиц «затравки», а также в объеме реактора, заполненного газом. Образующиеся крупнозернистые металлические гранулы периодически или непрерывно выгружают через специальный патрубок. Помимо порошка в реакторе образуется хлористый или фтористый водород, который улавливается в адсорбере. Отходящая смесь водорода и аргона проходит осушку и разделяется пропусканием через нагретую титановую губку, которая поглощает водород. Аргон возвращается в систему, а титановую губку дегидрируют, выделяя из нее чистый водород. Этим обеспечивается регенерация всех отходящих газов.

Важным технологическим параметром процесса является тем-

пература в испарителе, от которой в сильной степени зависит степень осаждения металла на частицы порошка. Температуру процесса устанавливают, исходя из температурной зависимости давления паров данного галогенида. Например, при восстановлении пентахлорида молибдена (MoCl_5) поддерживают температуру в испарителе 200 – 300 °С, учитывая, что температура плавления MoCl_5 194 °С, а температура кипения 268 °С. Удобно работать с фторидами тугоплавких металлов, у которых низкая температура плавления и кипения. У гексафторида молибдена (MoF_6) температура плавления 17,5 °С, а кипения 35 °С. Эти же температуры у гексафторида вольфрама 3 °С и 17,1 °С соответственно. Температуру в испарителе поддерживают на 10 – 15 °С выше температуры плавления гексафторида.

При восстановлении соединений молибдена и вольфрама обычно используют исходные порошки с размером частиц 20 – 60 мкм. Более мелкие порошки не годятся, поскольку их трудно перевести в псевдосжиженное состояние из-за уноса потоком газа. При восстановлении пентахлорида или гексафторида молибдена достигается степень осаждения на порошок около 85 % при общей степени восстановления до 98 %. При восстановлении вольфрама степень осаждения на порошок достигает 96 – 97 %.

Получение порошка в плазме

Плазмохимические способы применяют для получения высокодисперсных порошков металлов или их соединений (карбиды, нитриды и др.). Восстановителем служит водород или конвертированный природный газ, получаемый газовой конверсией. Такой газ обладает высокой температурой и не содержит окислителей.

Низкотемпературная плазма (4000 – 10000 °С) создается в плазмотроне электрической дугой, через которую пропускают газ или смесь газов. Поскольку температура плазмы всегда выше температуры кипения восстанавливаемого исходного соединения, в плазмохимическом реакторе происходит взаимодействие паров этого соединения с компонентами плазмы. В результате образуется целевой про-

дукт в парообразном состоянии, который затем превращается в твердую дисперсную фазу путем конденсации и кристаллизации.

Например, порошок металлического вольфрама можно получить, обрабатывая WO_3 в аргоно-водородной плазме при 4000 – 5000 °С со средним размером частиц около 50 нм и удельной поверхностью 6 – 8 м²/г. В случае использования конвертированного газа, состоящего из СО и водорода, обеспечивается полное восстановление кислородных соединений вольфрама до металла при двукратном и более избытке восстановителя. Для пассивации образующихся высокодисперсных порошков вольфрама и удаления оксидов, образующихся при охлаждении порошка, применяют отжиг в атмосфере осушенного водорода при 700 – 1000 °С.

Контрольные вопросы:

1. Термодинамика и кинетика процессов восстановления химических соединений.
2. Какие вы знаете восстановители? Какие основные требования к ним.
3. Способы производства порошков железа из оксидного сырья.
4. Как бы вы определили преимущества и недостатки хлоридного способа производства железных порошков?
5. В чем сущность металлотермического восстановления химических соединений?
6. Производство порошков титана металлотермическим методом восстановления.
7. В чем сущность автоклавного способа получения порошков?
8. Как получают порошки способом цементации?
9. Получение порошков из газообразных химических соединений металлов.
10. Получение порошков плазмохимическим способом.

1.5. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Общие положения

Электролитическое получение порошков представляет собой выделение металла разложением водных растворов или бескислородных расплавленных солей путем пропусканием через них постоянного электрического тока. Используемые при электролизе растворы и расплавы солей называют электролитами. Электролиты являются проводниками второго рода, передача электричества в них осуществляется движением положительных и отрицательных ионов, образующихся за счет диссоциации молекул электролита. Процесс электрохимического превращения происходит непосредственно на границе электрод - электролит. Источник электрического тока играет роль своеобразного насоса, «перекачивающего» электроны с одного полюса цепи на другой. В результате такой «перекачки» на катоде образуется избыток отрицательно заряженных электронов, и он приобретает отрицательный заряд, соответственно другой электрод (анод), лишившийся электронов, приобретает положительный заряд.

Источником ионов выделяемого металла служит анод, содержащий этот металл, и электролит, в состав которого входит раствор или расплав соединения соответствующего металла. При отсутствии электрического тока ионы в электролите движутся хаотически. Внешнее электрическое поле, наложенное на электролит, создает упорядоченное движение ионов: положительно заряженные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательно заряженные (анионы) - к аноду. Чем выше напряжение, приложенное к электродам, тем больше скорость ионов. В соответствии с величиной напряжения, требуемого для выделения металла на катоде, металлы располагаются в определенной последовательности, образуя ряд напряжений, например цинк, железо, олово, медь, серебро, золото. Чем левее в этом ряду находится металл, тем он более электроотрицателен и требует большего напряжения на катоде для его выделения. Чем больше сродство металла

к кислороду, тем труднее его выделить из водных растворов. Поэтому алюминий, магний, цирконий, титан и другие, химически активные металлы выделяют из расплавов солей, а не из водных растворов.

Количество катодного осадка при электролитическом выделении прямо пропорционально силе тока, времени его прохождения через электролит и электрохимическому эквиваленту металла (закон Фарадея). Однако реальное количество осадка, получаемое на практике всегда меньше расчетного. Это связано с совместным разрядом на катоде ионов нескольких элементов и с утечкой тока, из-за несовершенной электроизоляции. Для оценки степени несовпадения расчетных и практически получаемых количеств осадка используют показатель A , называемый выходом по току, %:

$$A = (q_p/q_r) \cdot 100, \quad (1.25)$$

где q_p – масса вещества, реально выделившегося вещества; q_r – расчетная масса вещества, которая должна выделиться в соответствии с законом Фарадея.

Например, при производстве электролизом меди за сутки было получено 235 кг (q_p) порошка. Электролиз проводился при силе тока 10000 А. Электрохимический эквивалент меди 1,1858 г/(А·ч). Соответствующее расчетное количество меди должно составить:

$$q_r = 1,1858 \cdot 10000 \cdot 24 = 284,6 \text{ кг.}$$

$$\text{Выход по току: } A = (235/284,6) \cdot 100 = 82,5 \text{ \%}.$$

Для питания электролизеров служат специальные электроподстанции, оборудованные преобразователями переменного тока в постоянный. Преобразователями служат мотор-генераторы, ртутные преобразователи, кремниевые или германиевые выпрямители. Переменный ток промышленной частоты 50 Гц и напряжением 10000 В преобразуется в постоянный ток силой до 25000 А при напряжении 425 В.

Сила тока на рабочей поверхности электролизера – основной

параметр, определяющий производительность электролиза. Сила тока, отнесенная к суммарной поверхности катодов и анодов, определяет катодную и анодную плотность тока. Катодная и анодная плотность тока обычно не совпадают, поскольку различаются рабочие поверхности катодов и анодов. Повышение плотности тока увеличивает число ионов, разряжающихся на катоде и соответственно повышает производительность, однако чрезмерная катодная плотность тока сопровождается выделением на катоде побочных элементов и снижает выход по току. Неприемлема и излишняя анодная плотность тока, поскольку при этом может возникнуть, так называемый «анодный эффект». Этот эффект представляет собой ухудшение смачиваемости анода электролитом в результате искрения и образования газовой прослойки. Это приводит к прекращению выделения металла на катоде. Анодный эффект может иметь место как при электролизе водных растворов, так и при электролизе расплавов. В целом, электролиз, по сравнению с другими способами производства порошков, отличается универсальностью и обеспечивает возможность получения порошков с высоким уровнем чистоты и хорошими технологическими свойствами. Существенными недостатками электролиза являются высокая энергоемкость и сравнительно низкая производительность.

Электролиз водных растворов

В настоящее время в промышленном масштабе способом электролиза водных растворов производят порошки меди, железа, хрома, никеля, кобальта, цинка, кадмия, свинца, олова, сурьмы, серебра и некоторых редких металлов и их сплавов. В зависимости от условий электролиза, пригодные для производства порошков катодные осадки, обычно подразделяют на три группы.

1. Твердые, хрупкие, плотные осадки никеля, кобальта, железа, хрома, образуются в тех случаях, когда электролиз проводят при незначительных концентрациях водородных ионов, повышенных содержаниях ионов выделяемого металла и низких плотностях тока.

2. *Губчатые мягкие осадки* представляют собой скопления отдельных мелких кристаллов, легко поддающихся растиранию. Такие осадки получают при сравнительно низкой плотности тока, повышенной кислотности раствора и уменьшенной концентрации в электролите катионов выделяемого металла.

3. *Рыхлые, или черные осадки* являются высокодисперсными порошками, которые получают в готовом виде непосредственно в процессе электролиза. Получению таких порошков способствуют высокая плотность тока, повышенная кислотность электролита и наличие в нем некоторых примесей, или осаждаемого металла в составе комплексного аниона.

На рис. 1.13 в качестве типового примера, приведена технологическая схема производства медного порошка электролизом кислого раствора сернокислой меди. Аноды представляют собой плиты катодной меди размером 880x980x10 мм. Электролитом является сернокислый раствор сульфата меди CuSO_4 . При диссоциации веществ, составляющих электролит, образуются катионы меди Cu^{2+} и водорода H^+ , а также анионы SO_4^{2-} и OH^- . Катоды могут быть пластинчатого или стержневого типа. Пластинчатые катоды представляют собой листы катодной меди размером 830x930x(3-4) мм, а стержневые катоды – медные трубки диаметром 12-16 мм с толщиной стенки 3 мм. Анодов в ванне электролизера всегда на один больше, чем катодов (например, 12 листовых катодов и 13 анодов), так что крайними всегда являются аноды, а вся поверхность любого из катодов является рабочей. Расстояние между центрами одноименных электродов примерно 150 мм.

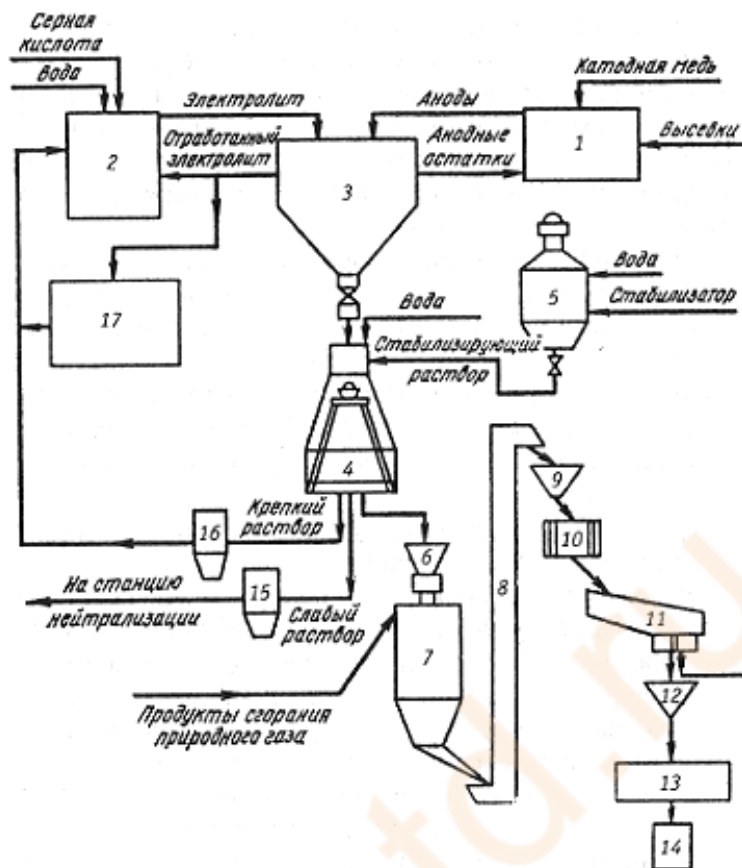


Рис. 1.13. Технологическая схема получения электролитического медного порошка: 1 – плавильное устройство; 2 – узел корректировки электролита; 3 – электролиз; 4 – промывка, стабилизация и обезвоживание порошка; 5 – приготовление стабилизирующего раствора; 6,9,12 – бункеры-накопители порошка; 7 – сушилка; 8 – элеватор; 10 – дробилка; 11 – классификатор; 13 – смеситель; 14 – узел упаковки готовой продукции; 15,16 – ловушки для порошка; 17 – узел регенерации электролита

Типовой состав электролита и режим электролиза:

- катодная плотность тока, А/см² 1800-3250;
- концентрация ионов меди, г/л 10-16;
- концентрация серной кислоты, г/л 125-180;
- температура электролита, °С 48-55;
- циркуляция электролита, л/мин 40-60;
- напряжение на ванне, В 1,3-1,7.

Конструкция ванн для электролиза обычно ящичного или бункерного типа с деревянным, железобетонным или металлическим каркасом, футерованным кислотостойким материалом (винипласт, сурьмянистый свинец, пластмассы). Емкость ванн 2-5 м³. Ванны в электрическую цепь включают последовательно, а электроды в них – параллельно. Соответственно одинаковы силы тока (8000 – 12500 А) в каждой из 17 – 24-х ванн серии и напряжение между электродами, такое же, как напряжение на ванне. Медный порошок снимают с катода специальными скребками из нержавеющей стали через каждые 1 – 2 ч работы ванны.

Выравнивание концентрации ионов в объеме электролита осуществляется системой замкнутой рециркуляции, при которой за 1 ч происходит примерно десятикратный обмен электролита. Одновременно с циркуляцией осуществляют регенерацию электролита, поскольку при электролизе происходит существенное изменение его состава – электролит обогащается медью. Регенерация обеспечивается включением в сблокированную систему специальных регенеративных ванн с нерастворимыми свинцовыми анодами. Необходимое число таких ванн в системе определяется в зависимости от прироста концентрации меди в электролите и некоторых других факторов. Обычно это пятая, шестая или седьмая ванна в серии. В регенеративных ваннах выделение меди на катоде уменьшает концентрацию ее катионов в электролите, а на аноде образуется кислород и происходит регенерация серной кислоты. По мере накопления примесей часть электролита выводят из системы циркуляции, а вместо него вводят свежий электролит.

Счищенный с катодов медный порошок периодически выгружают из ванны без ее отключения. Выгрузка порошка осуществляется специальной гидровакуумной системой. Механически захваченный с порошком электролит отмывают горячей водой в специальных промывателях, в которых вода фильтруется через слой порошка, находящегося на сетчатом днище из нержавеющей стали. Расход воды –

10 м³ на 1 т порошка. После обработки горячей водой проводят стабилизацию порошка, промывая его раствором хозяйственного мыла или мылонафта (400 г мыла на 1 м³ воды), для создания гидрофобной пленки, защищающей порошок от коррозии. Расход стабилизирующего раствора 6 м³ на 1 т порошка. Избыток стабилизатора удаляют промывкой порошка в холодной воде.

После промывки порошок обезвоживают и сушат. Наиболее эффективно обезвоживание в центрифугах. Содержание влаги после центрифугирования снижается до 8-10 %. Обезвоженный порошок сушат в специальных вращающихся барабанах воздухом при 100 °С или в кипящем слое продуктами конверсии природного газа. Высушенный порошок измельчают в мельницах непрерывного действия с устройством для отсева порошка на фракции. После просева, путем смешивания порошка одной марки, формируются отдельные партии порошка массой около 1т. Затем порошок затаривают в стальные барабаны массой по 75 – 80 кг.

По ГОСТ 4960-75 предусмотрено изготовление электролитического порошка меди шести марок: ПМ-порошок нестабилизированный; ПМС-А, ПМС-1, ПМС-В – порошок стабилизированный, ПМС-К – порошок стабилизированный конопаточный, ПМС-Н – порошок стабилизированный низкодисперсный. Порошки различаются по содержанию примесей и гранулометрическому составу. Влажность порошка – менее 0,05 %. Содержание сернокислых соединений металлов – менее 0,01 % и прокаленного осадка после обработки азотной кислотой – менее 0,05 %. В табл. 1.3 и 1.4 приводится химический и гранулометрический состав медных порошков.

Таблица 1.3

**Химический состав (%) и насыпная плотность (г/см³)
медных порошков**

Марка	Насыпная плотность	Медь, не менее	Примеси, не более	
			железо	кислород
ПМС – В	2,4 – 2,7	99,5	0,018	0,10
ПМ	1,25 – 2,0	99,5	0,018	0,30

Марка	Насыпная плотность	Медь, не менее	Примеси, не более	
			железо	кислород
ПМС – 1	1,25 – 1,9	99,5	0,018	0,20
ПМС – А	1,3 – 1,5	99,5	0,018	0,30
ПМС – К, ПМС – Н	2,5 – 3,5	99,5	0,06	0,50

Примечание: У всех марок, % (не более): 0,005 Sb, 0,05 Pb, 0,003 As

Таблица 1.4

Гранулометрический состав медных порошков

Марка	d, мм	Проход (%) через сито с ячейкой, мм						Остаток на сите, %
		0,45	0,224	0,18	0,10	0,071	0,045	
ПМ, ПМС – 1	0,1	–	–	–	99,5	90	65–80	0,5
ПМС – К	0,45	90	–	<10	–	–	–	10
ПМС – Н	0,224	–	95	–	–	–	–	5
ПМС–В, ПМС – А	0,140	–	–	5–15	35–45	25–35	10–25	–

Электролиз расплавленных сред

При электролизе из расплава электролитами обычно являются хлориды, реже применяются фторидные или хлоридно-фторидные электролиты. Электролизеры работают в инертной газовой атмосфере (чаще всего в аргоне), или под вакуумом. Структура катодных осадков, также как и при электролизе водных растворов, зависит от условий их осаждения. Наиболее значительное влияние на характеристики осадка оказывает состав и степень чистоты электролита, а также материал и состояние поверхности катода. Даже ничтожные следы влаги приводят к формированию на катоде губчатых осадков, а наличие в электролите небольших примесей железа или марганца способствует выделению металла в виде черного порошка.

Электролиз расплавленных солей при относительно низких температурах обеспечивает получение рыхлых порошкообразных осадков титана, циркония, ниобия, ванадия, тантала, тория и других металлов и сплавов. Это является существенным преимуществом про-

цесса. Однако электролиз в расплавленных средах имеет и свои проблемы. Прежде всего, это трудность извлечения рыхлых осадков из ванн и отделения их от электролита. Разложение электролита влагой воздуха приводит к появлению в осадках примесей более электроотрицательных металлов. Для удаления остаточного электролита из порошкового осадка его подвергают отгонке нагреванием или центрифугированием и отмыванием.

Важной характеристикой процесса электролиза расплавленных сред является выход по току. На выход по току влияют состав и температура электролита, плотность тока, расстояние между электродами и некоторые другие факторы. Наиболее сильное влияние на выход по току оказывает состав электролита. Растворимость выделяемого металла в электролите является основной причиной отклонения выхода по току от теоретической расчетной величины. Растворимость металла можно понизить добавкой в электролит солей с более электроотрицательными катионами по сравнению с выделяемым металлом

Выход по току снижается с повышением температуры электролита. Это происходит потому, что с увеличением температуры растет интенсивность химического взаимодействия выделяемого металла с электролитом. Образующиеся продукты реакции представляют собой соединения металлов пониженной валентности, обладающие повышенной упругостью паров, что и приводит к потерям металла. Кроме того, повышение температуры электролита ускоряет его циркуляцию, в результате чего увеличивается унос растворенных металлов в анодное пространство. Снижение температуры электролита повышает выход по току, но только до определенного предела. Чрезмерное снижение температуры повышает вязкость электролита и механические потери металла, что, в конечном счете, приводит к снижению выхода по току. Для снижения температуры электролита, без повышения его вязкости, вводят добавки солей (хлористые и фтористые соединения щелочных и щелочноземельных металлов), снижающих температуру плавления электролита.

Выход по току зависит также от плотности тока. Хотя с повышением плотности тока выход по току растет, слишком высокая плотность тока недопустима. Дело в том, что чрезмерно высокая плотность тока часто приводит, как это уже отмечалось, к возникновению анодного эффекта. При электролизе расплавленных сред анодный эффект возникает по тому же механизму, что и при электролизе водных растворов, с той разницей, что газовая прослойка на аноде образуется не кислородом, а хлором или фтором. Для предотвращения анодного эффекта рекомендуется вводить в электролит поверхностно-активные вещества, например хлориды щелочных металлов или растворимых оксидов, которые хорошо смачивают анод. Это приводит к повышению критической силы тока, вызывающей анодный эффект. Слишком высокая плотность тока также увеличивает падение напряжения в слое электролита и повышает расход электроэнергии, что соответственно снижает выход по току.

Межэлектродное расстояние оказывает влияние на выход по току следующим образом. При увеличении этого расстояния перенос растворенного металла от катода к аноду диффузией, конвекцией и циркуляцией затрудняется вследствие удлинения пути, уменьшения градиента концентрации растворенного металла в межэлектродном пространстве и уменьшения скорости электролита, все это уменьшает потери металла и увеличивает выход по току. Чрезмерное увеличение межэлектродного расстояния снижает выход по току в связи с ростом затрат электроэнергии. Уменьшение межэлектродного расстояния по сравнению с оптимальной величиной увеличивается расход растворенного металла у анода и выход по току падает вплоть до нуля при сильном сближении электродов.

Производство порошка тантала может рассматриваться как типовой пример электролиза расплавленных сред. При этом производстве электролитом обычно служит оксифторидный или оксифторидно-хлоридный солевой расплав, состоящий из фтортанталата калия (K_2TaF_7), хлористого (фтористого) натрия или калия, в котором рас-

творен пентаоксид тантала. Хлористый (фтористый) натрий или калий с пентаоксидом тантала вводят в расплав потому, что при электролизе одного расплавленного фторотанталата возникает непрерывный анодный эффект. Введение в расплав хлоридов и фторидов калия и натрия обеспечивает легкоплавкость, жидкотекучесть и хорошую электропроводность электролита, а пентаоксид тантала улучшает смачивание графитового анода. Применение графитового анода в сочетании с перечисленными добавками обеспечивает значительное снижение напряжения разложения электролита и предотвращает анодный эффект. Для изготовления катода применяют молибден, никель, нихром, сталь, чугун. При электролитическом способе производства танталовых порошков применяют электролизеры двух типов. Первый тип электролизера имеет графитовый анод в форме тигля, а катод в виде стержня, который опускается в центр тигля. Второй тип электролизера состоит из металлического тигля – катода и анода в виде графитового стержня или полый перфорированной трубки в центре металлического тигля. Второй вариант конструкции электролизера считается более предпочтительным, в нем Ta_2O_5 подают в ванну через полый анод с помощью автоматического питателя. Газы отсасываются через отверстие в боковой стенке. Электролиз проводят при напряжении 2,5 – 7 В и плотности тока на катоде 3000 – 5000 А/м² и на аноде 12000 – 16000 А/м². Тантал в форме дендритов осаждается на дне и стенках тигля. При заполнении катодным осадком 2/3 тигля процесс прекращают, поднимают анод и электролит вместе с катодным осадком охлаждают. Частицы танталового порошка размером 30 – 120 мкм оказываются вкрапленными в застывший электролит, что защищает их от окисления при остывании. Далее, для выделения танталового порошка застывший электролит измельчают в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. При такой обработке танталовый порошок и сухая смесь составных частей электролита разделяются. Основная часть сухой смеси направляется для повторной загрузки в ванну, а порошок тантала подвергается

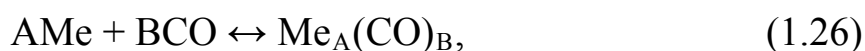
ется очистке. Порошок тантала отмывают от оставшегося электролита на концентрационных столах струями воды. Затем порошок обрабатывают в фарфоровых реакторах горячей смесью соляной и азотной кислот с целью отмывки примесей молибдена и железа. В смеси указанных кислот сам тантал не растворяется. Отмытый от примесей порошок промывают в воде для удаления остатка кислот, а затем высушивают.

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит сущность получения металлических порошков электролизом водных растворов?
2. Какие осадки выделяются при электролизе водных растворов?
3. При каких условиях получают плотные и рыхлые осадки?
4. Для каких металлов получение порошков электролизом водных растворов имеет наибольшее промышленное значение?
5. Технология производства медного порошка электролизом водных растворов.
6. Что такое выход по току и почему на практике количество металла, выделенного на катоде, всегда меньше расчетного?
7. Порошки каких металлов предпочтительно получать электролизом расплавленных сред?
8. Какие факторы и как влияют на характер осадков, образующихся при электролизе расплавленных сред?
9. В чем сущность анодного дефекта и как с ним бороться?
10. Технология производства порошка тантала электролизом расплавленных сред.

1.6. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНИЛОВ

Термическая диссоциации карбониллов основывается на двухфазном процессе, который можно описать обратимой реакцией:



В первой фазе процесса происходит синтез карбонила металла. Реакция протекает слева направо. Во второй фазе имеет место разложение или термическая диссоциация карбонила, и реакция идет справа налево.

В первой фазе сначала происходит физическая адсорбция газообразных молекул СО на поверхности металла. Постепенно в адсорбированном слое появляются молекулы карбонильного соединения, которые ограничивают последующий доступ молекул СО к поверхности металла. В результате процесс дальнейшего образования карбонила будет определяться диффузией СО из газовой фазы к поверхности металла и молекул образующегося карбонила из твердого тела в газовую фазу. Диффузия СО вглубь металла идет сплошным фронтом параллельным внешней поверхности твердого тела. Это позволяет считать, что скорость реакции образования карбонила превосходит скорость диффузии, которая и лимитирует общий ход процесса в первой его фазе. Большое влияние на образование карбонила оказывают температура и вещества, ускоряющие или тормозящие процесс.

Во второй фазе термическая диссоциация карбониллов начинается при сравнительно низких температурах. Например, пары карбонила никеля начинают разлагаться при температуре ниже его температуры кипения (43 °С). Распад молекул карбонила сначала приводит к появлению атомов металла и газообразных молекул СО. Затем происходит кристаллизация парообразного металла, состоящая из двух стадий: образование зародышей (центров) кристаллизации и формирование из них кристаллов-металлических частиц. На число образующихся зародышей в единице объема и скорость их роста влияют многие факторы: температура, давление, концентрация паров металла и др. Понижение температуры, снижение концентрации пара металла и повышение давления уменьшает число образующихся зародышей. Условия роста зародышей отличаются от условий их зарождения. При формировании кристаллов сначала происходит адсорбция паров металла на поверхность зародыша. Адсорбированный атом сохраняет

подвижность в двух направлениях. Чем выше температура поверхности зародыша, тем выше подвижность атома и тем быстрее он достигнет свободного узла кристаллической решетки.

Средний размер частичек карбонильного порошка зависит от температуры, длины горячей зоны, скорости газового потока, концентрации паров металла и зародышей, а также от исходной массы самой частички. По мере укрупнения частички сказывается ее сила тяжести, направленная сверху вниз. Можно предположить, что частицы, достигшие определенной массы, далее почти не увеличиваются в размере, поскольку, двигаясь в режиме свободного падения, быстро уходят из реакционной зоны. Карбонильный метод получил достаточно широкое промышленное развитие при производстве порошков железа и никеля. В 1930-е годы в Германии разработана промышленная технология производства карбонильных порошков никеля и железа. Принципиальная схема этого процесса для производства порошка никеля показана на рис. 1.14. В качестве исходного сырья используют никелевый фаянштейн. Исходный материал загружают в колонну синтеза, которая представляет собой цилиндр $\varnothing 0,7-1,2$ м, высотой 9-12 м, толщина стенки 0,1-0,15 м. Цилиндр вмещает 18-20 т исходного материала. Реакционный газ, содержащий 95 % CO и 5 % H₂, в подогретом состоянии, подают в этот же цилиндр снизу. Начальное давление газа 5-10 МПа. По мере обеднения фаянштейна никелем давление и температуру газа повышают. Реакционный газ, поднимаясь вверх по колонне, постепенно обогащается карбонилем и отводится в холодильник, где происходит конденсация карбонила.

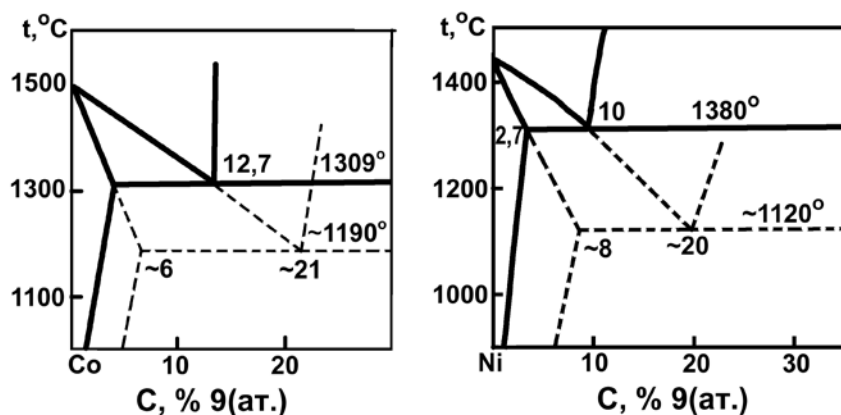


Рис. 1.14. Диаграммы состояния сплавов Co-C(а) и Ni-C (б):
сплошные линии – стабильное равновесие;
пунктирные линии – метастабильное равновесие

Монооксид углерода (СО) циркуляционным насосом возвращают в колонну синтеза, куда периодически добавляют и свежие порции газа. Из холодильника карбонил поступает в сборники, где давление постепенно уменьшается до 0,5 МПа. Затем для удаления примесей карбонил подвергают дистилляции в ректификационной колонне. Дистилляция карбонила происходит в колонны разложения, куда газообразный карбонил поступает из испарителя. Эти колонны представляют собой цилиндрические реакторы высотой 2,5-3 и диаметром 1 м. Температура в реакторах 200-250 °С.

По ГОСТ 9722-97 производится никелевый порошок следующих марок: ПНК-У (NI \geq 99,9 %); ПНК-0 (NI \geq 99,90 %); ПНК-1 (NI \geq 99,70 %); и ПНК-2 (NI \geq 99,70 %); По насыпной плотности порошка разделяется на три группы: Т – тяжелый; Л – легкий, К – крупнозернистый. Каждая из этих групп подразделяется на подгруппы: Т – 1,2,3,4; Л – 5,6,7,8; К – 9,10. Пример полного обозначения марки никелевого порошка: ПНК-0Т1. Насыпная плотность для порошка для подгрупп с 1 по 8 уменьшается с 3,0-3,5 г/см³ до 0,45-0,60 г/см³, для подгруппы 9 – 1,3-1,7 г/см³ и для подгруппы 10 – \geq 1,20 г/см³. Размер частиц порошка группы Т и Л должен быть менее 20 мкм, для порошка группы К от 45 до 100 мкм, в зависимости от подгруппы.

На рис. 1.15. показан внешний вид никелевого карбонильного порошка.

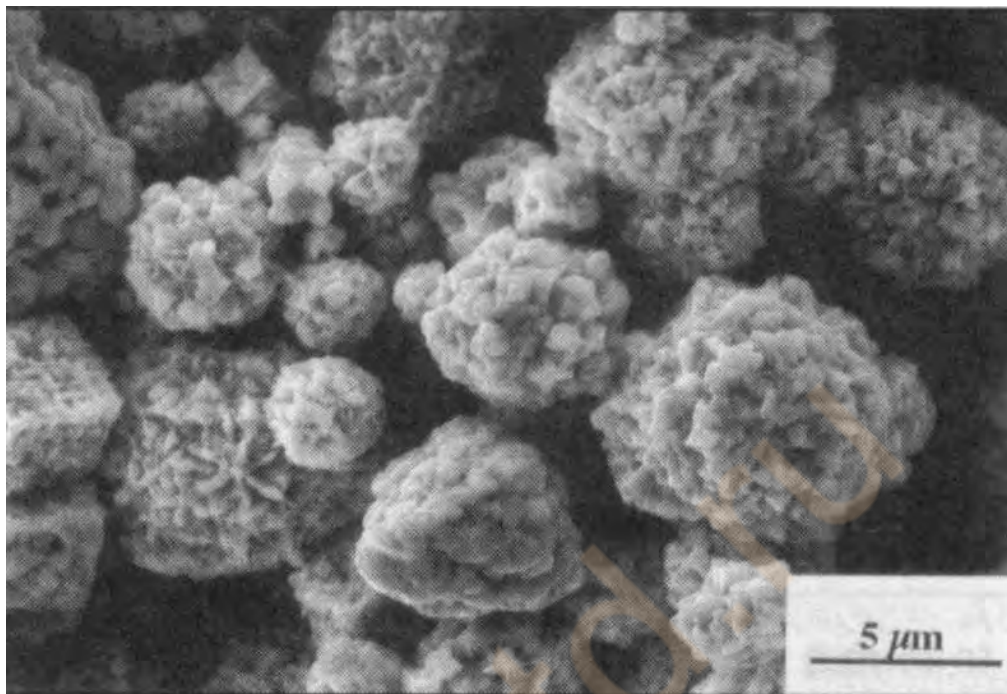


Рис. 1.15. Порошок карбонильного никеля

При производстве железных порошков в качестве исходного сырья применяют губчатое железо, железный штейн, некоторые руды железа и железосодержащие отходы в виде скрапа и стружки. Основные технологические приемы синтеза и разложения карбониллов железа во многом подобны рассмотренным выше для порошков никеля.

Карбонильный способ получения порошков вольфрама и молибдена основан на термическом разложении в токе несущих газов (водорода, азота и др.) соответствующих карбониллов $W(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ при атмосферном давлении и температуре 350-1000 °С.

Зарубежные исследователи полагают, что метод термической диссоциации карбониллов перспективен также для производства порошков меди, хрома, платины, родия, золота, кобальта, но вместе с тем отмечают, что развитие этого метода сдерживается его высокой энергоемкостью и токсичностью.

1.7. ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ

Сущность способа в насыщении порошка или губки (основа сплава) легирующими элементами из засыпок. В состав засыпки входят порошок легирующего металла (или металлов), хлористый аммоний, глинозем или кремнезем. Этим методом получают порошки сталей и других сплавов. Практически на дно контейнера помещают слой засыпки, например, 47,5 % легирующего металла + 47,5 Al₂O₃ + 5 % NH₄Cl, уплотняют ее и сверху засыпают слой металлического порошка, подвергаемого насыщению. Поверх этого слоя помещают еще один слой засыпки, закрывают контейнер крышкой и нагревают. Выдержка контейнера при заданной температуре обеспечивает диффузионное насыщение основы сплава легирующими элементами из засыпки. Существенными недостатками такого метода являются неравномерное распределение легирующих элементов в сплаве и трудности регулирования состава получаемого порошка. Кроме того, недостаточно полно используются легированные металлы из засыпки.

Отмеченные недостатки устраняются при термодиффузионном насыщении из точечных источников. При насыщении из точечных источников приготавливается смесь из порошков металла-основы и легирующего металла. К смеси добавляют обычно NH₄Cl для образования при нагреве галогенида легирующего элемента. После нагрева и выдержки образуется порошковая губка заданного состава, которую размалывают, отмывают в воде или отжигают в водороде для удаления остатков галоидных соединений.

Способ термодиффузионного насыщения из точечных источников используют для получения порошков сталей 40X, X5, X13, Г13, X18H9T и др. При получении порошков коррозионно-стойких сталей, легированных хромом и никелем, сначала получают порошки сплава Fe-Ni. Прокатную окалину с содержанием железа около 75 % с размером частиц ≤ 0,1 мм смешивают с углекислым никелем и сажой. Шихту нагревают при 1100 °С в течение 4 ч в водороде или конверти-

рованном природном газе. Полученную губку с содержанием никеля до 25 % размалывают. Порошок железноникелевого сплава диффузионно насыщают хромом. Температура процесса насыщения 1100 °С, выдержка – 5 ч. Составы шихт и химический состав порошков коррозионностойких сталей приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Составы шихт и порошков коррозионностойких сталей

Марка порошка	Состав исходной шихты, %				Состав порошка, %		
	Порошок Fe-Ni	Cr	NH ₄ Cl	NH ₄ HCO ₃	Cr	Ni	C
X18H9	76 (10,5 % Ni)	24	3	12	18,1	9,0	0,11
X18H15	76 (17,3 % Ni)	24	3	12	19,9	16,4	0,10
X23H18	70 (22 % Ni)	30	3	12	24,6	17,7	0,17

1.8. МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

Этот способ получения порошков основан на растворении межкристаллитных прослоек в специально подобранных растворах. Например, отходы литой хромоникелевой стали подвергают термической обработке (закалка с 1150-1200°С и отпуск при 500-750 °С). Такая термическая обработка приводит к выделению по границам зерен карбидов хрома и соответствующему снижению концентрации хрома в приграничных слоях металла. Затем отходы помещают в водный раствор, содержащий 10 – 11 % CuSO₄ и 10 % H₂SO₄. Периферийные слои зерна, обедненные хромом, становятся анодом по отношению к центральной части зерна, богатой хромом. В результате возникновения гальванических микроэлементов активируется процесс растворения межкристаллитного вещества. На образовавшихся частицах (отдельных зернах металла) оседает медь из раствора, которую отмывают в азотной кислоте. Полученные порошки применяют для изготовления фильтров и конструкционных деталей.

Следует отметить, что межкристаллитная коррозия является одним из наиболее старых промышленных способов производства по-

рошков и в настоящее время находит ограниченное применение в связи с разработкой более производительных и экономичных технологий, например технологии распыления металлических расплавов.

1.9. ИСПАРЕНИЕ – КОНДЕНСАЦИЯ

Способ основан на переводе компактного металла в парообразное состояние (испарение), и последующем осаждении паров металла на холодную поверхность (конденсация). Над любой, особенно нагретой, поверхностью вещества существует равновесное давление паров этого вещества. При равновесном давлении скорость испарения вещества с поверхности равна скорости конденсации паров вещества на ней. Если нарушить равновесие, введя, например, дополнительно более холодную поверхность, то будет происходить непрерывное испарение вещества с более нагретой поверхности и конденсация паров на холодной поверхности. Скорость такого процесса будет определяться упругостью паров испаряющегося вещества, концентрацией паров этого вещества вблизи холодной поверхности и давлением других газов или паров веществ в окружающем пространстве.

Для конденсации металлического пара в виде дисперсных частиц твердой фазы необходимо обеспечить выполнение двух условий. Во-первых, степень пресыщения металлического пара должна в сто и более раз превышать пороговые значения конденсации пара данного металла. Это условие обеспечивает одновременное и множественное возникновение зародышей центров конденсированной фазы. Во-вторых, в конденсирующиеся металлические пары необходимо ввести нейтральный газ, препятствующий коагуляции частиц. Как первое, так и второе условие сохраняют дисперсное состояние твердой фазы.

Принято различать гетерофазный и гомофазный процессы конденсации металлического пара. Гетерофазный процесс представляет собой зарождение и рост кристаллических частиц на макроскопических дефектах холодной поверхности. Вначале на этой поверхности (подложке) образуется пленка. Затем из этой пленки по нормали к ней

растут островки кристаллов, приобретающие по мере роста очертания пирамид и призм. Гомофазный процесс возникает в сильно пересыщенном паре путем коагуляционного слияния зародышей в газовой фазе. Температура газовой среды сильно влияет на форму и структуру частиц. Если температура газа выше $0,7 T_{пл}$ металла, частицы образуются по механизму «пар-жидкость-твердое» и приобретают сферическую форму. При температурах ниже $0,7 T_{пл}$ реализуется механизм «пар-кристалл» и частицы кристаллизуются в виде призм, пирамид и сложных изометрических кристаллов.

В промышленных условиях чаще всего применяют смешанный процесс конденсации металлического пара, когда новая фаза появляется гомофазно в объеме зоны конденсации, а рост частиц происходит гетерофазно на холодной поверхности. Таким способом в промышленных условиях производят порошки металлов с высоким давлением паров при сравнительно низких температурах (магний, цинк, бериллий, кадмий, алюминий и др.). Размер порошковых частиц колеблется от 0,1 до 10 – 20 мкм.

Например, порошок алюминия получают в герметичной установке в инертном газе (аргон, гелий) или в вакууме. Металл расплавляют в тигле и перегревают до 1200-1500 °С. Пары алюминия конденсируют на холодных стенках установки, откуда они сыплются в бункер. Размер частиц около 30 нм, насыпная плотность порошка 0,08 г /см³. Цвет порошка черный. Столь мелкий порошок отличается высокой пирофорностью.

В институте металлургии Уральского отделения РАН создана установка «Туман» для получения высокодисперсных порошков способом «испарение-конденсация». В охлаждаемом водой горизонтальном корпусе установки размещается резистивный испаритель мощностью до 50 кВт. Конденсация паров металла происходит по смешанному процессу – зарождение центров в объеме, а осаждение на стенках корпуса, откуда порошок сыпается в бункера. Установка и имеющиеся ее модификации работают в периодическом и непрерыв-

ном режиме, при разрежении или атмосферном давлении нейтрального газа, например азота. Установка пригодна для получения различных металлических порошков с производительностью до 40 кг/ч.

Использование плазменного, электронно-лучевого или лазерного нагрева позволяет перевести в газообразное состояние практически любой металл. В мировой практике чаще применяют плазменный источник нагрева, с температурой плазмы 4000-10000 °С, для получения в больших количествах ультрадисперсных частиц с размерами от 10 до 100 нм и удельной поверхностью 10 м²/г и более (нанопорошки). Диспергируемые металлы, сплавы, тугоплавкие соединения подают в плазменный факел в виде порошков или расходуемого электрода. Плазмообразующими газами служат водород, азот, аргон или их смеси. Конденсация частиц может проходить при разном, регулируемом давлении газовой фазы. В отдельных случаях применяют подложки (для осаждения частиц), охлаждаемые до сверхнизких температур порядка 77 К. Скорость охлаждения порошковых частиц варьируется в широких пределах и может достигать 10⁸ К/с.

1.10. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлоподобные соединения разных металлов с углеродом (карбиды), кислородом (оксиды), азотом (нитриды), бором (бориды), кремнием (силициды), водородом (гидриды) обычно обладают высокой температурой плавления, а также высокими характеристиками твердости, упругости, химической стойкости, способностью к сверхпроводимости. Наибольшее значение для техники имеют соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W) с перечисленными металлоидами. Для производства металлоподобных тугоплавких соединений обычно применяют восстановительные процессы и прямой синтез из элементов, в том числе самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и золь-гель процесс.

1.10.1. Восстановительные процессы и прямой синтез из элементов

Получение карбидов. Наиболее распространенным способом получения карбидов является науглероживание порошков оксидов металлов, или чистых металлов твердым углеродом. К порошку оксида металла или чистого металла добавляют углерод, обычно в виде сажи. Карбидизацию проводят в графито-трубчатых печах сопротивления в защитной газовой атмосфере (аргон, водород) или в вакууме. Температура процесса должна быть ниже температуры плавления исходного компонента и получаемого карбида. В табл. 1.6 приведены реакции образования некоторых карбидов.

Таблица 1.6

Реакции образования некоторых карбидов

Реакции	Температура, К
$\text{TiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO}$	1700 – 2000
$\text{ZrO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{ZrC} + 2\text{CO}$	2000 – 2200
$\text{V}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{VC} + 3\text{CO}$	1200 – 1800
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 7\text{C} \rightarrow 2\text{NbC} + 5\text{CO}$	1300 – 2000
$3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO}$	1000 – 1800

При проведении процесса в вакууме температура реакции восстановления снижается, например для TiC она составит 1400-1500 К. В вакууме происходит быстрый нагрев шихты (1,5 ч) и сокращается выдержка до 1 – 4 ч. Скорость реакций в вакууме возрастает за счет удаления из реакционного пространства газов. Это соответственно повышает чистоту получаемых карбидов по газовым примесям.

Получение боридов. Наиболее распространен борокарбидный способ, при котором металл (или его оксид, карбид, гидрид, нитрид, сульфид) взаимодействует с карбидом бора. Если в качестве исходно-

го компонента используется оксид металла, то боросодержащим компонентом служит только карбид бора. Процесс протекает по реакции $4MeO + B_4C + 3C \rightarrow 4MeB + 4CO$ в вакууме при $1500 - 1800$ °С. Если исходным компонентом является бескислородное соединение металла, то в шихту дополнительно вводят борный ангидрид (B_2O_3) для удаления углерода, связанного с B_4C . В этом случае, из-за высокой летучести борного ангидрида, процесс приходится проводить при атмосферном давлении в графито-трубчатых печах. Из-за высокой температуры процесса ($1900 - 2000$ °С) происходит неполное удаление углерода или даже науглероживание продукта до его содержания $0,5 - 2$ %.

Получение нитридов. Наиболее хорошо разработан способ непосредственного азотирования металлов по реакции $Me + N \rightarrow MeN$. Температура азотирования $1100 - 1200$ °С, выдержка $1 - 2$ ч. Необходимо применять меры по предотвращению окисления исходных металлических порошков с высоким сродством к кислороду. В частности, требуется тщательная очистка азота от кислорода.

Получение гидридов. Основной способ – прямой синтез из элементов. Например, гидрид титана TiH_2 получают наводороживанием титановой губки при 900 °С. После гидрирования полученный продукт измельчают. Гидриды циркония получают обработкой порошка циркония в водороде при $400 - 800$ °С.

Получение силицидов. Наиболее распространен способ взаимодействия оксидов металлов с SiO_2 и углеродом в дуговых электропечах при высоких температурах: $MeO + SiO_2 + C \rightarrow MeSi + CO$. Кроме того, применяются и другие способы:

- спекание металла с кремнием в электродуговых печах, графито-трубчатых печах сопротивления и индукционных печах в аргоне или вакууме;

- восстановление оксидов металлов кремнием при температурах $1350 - 1600$ °С;

- алюмотермия, при которой восстанавливают оксид металла

алюминием в присутствии измельченного кварца.

В табл. 1.7 приведены значения температуры плавления и микротвердость для некоторых карбидов, боридов и силицидов.

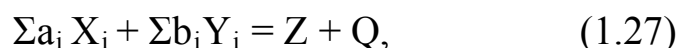
Таблица 1.7

Температура плавления и микротвердость некоторых карбидов, боридов и силицидов

Металл	Температура плавления, °С				Микротвердость, МПа		
	металла	борида	карбида	нитрида	борида	карбида	нитрида
Ti	1668	2980	3150	2950	32370	24230	19560
V	1920	2400	2810	2180	27470	20540	15000
Zr	1852	3040	3530	2980	34000	28960	15000
Nb	2470	3000	3480	2200	25510	19240	14000
Mo	2620	2100	2690	–	23050	14790	–
W	3380	2370	2720	–	26120	17460	–

1.10.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) основан на явлении распространения фронта горения в порошках некоторых химических элементов, в результате сильной экзотермичности при взаимодействии этих элементов с бором, углеродом, азотом, кремнием и другими металлоидами. Обобщенная химическая схема процесса может быть представлена следующим образом:



где X – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и другие металлы; Y – B, C, N, Si,

и другие элементы; Z – бориды, карбиды, нитриды, силициды и другие соединения металлов, а также твердые растворы или интерметаллиды; Q – тепловой эффект. Элементы «X» обычно применяют в виде порошков, «Y» - в порошкообразном, газообразном или жидком состояниях. Получаемый продукт «Z» является тугоплавким соединением и обычно находится в твердом состоянии. В зависимости от ведущей реакции горения и агрегатного состояния реагентов все СВС - системы делят на четыре класса: безгазовые, фильтрационные, газо выделяющие и металлотермические.

В безгазовых системах исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в твердом или жидком состояниях. Возможно незначительное газовыделение, вызванное очисткой от примесей. Синтез проводят в вакууме или в инертном газе. Состав продуктов горения практически не зависит от атмосферы процесса.

Фильтрационный синтез протекает в гибридной системе металл-газ, при этом состав продуктов горения, а также параметры процесса сильно зависят от давления и состава газовой фазы. На доставку (фильтрацию) газа в зону горения существенно влияют габариты и пористость сбрикетированного металлического порошка.

Газовыделяющими являются системы с легколетучими компонентами – серой, селеном, фосфором и сжиженным газом (жидким азотом). В этом случае синтез проводят в герметичных емкостях, полностью заполненных исходными твердыми компонентами для того, чтобы при испарении образующийся газ не покидал реакционный объем, а оставался в порах.

Металлотермические системы характерны тем, что горение имеет две принципиально различные химические стадии: восстановление оксидов и последующее взаимодействие продуктов восстановления между собой и со специальными добавками, вводимыми в шихту. Восстановителями в этих системах могут быть магний или алюминий.

Схема СВС процесса показана на рис. 1.16.

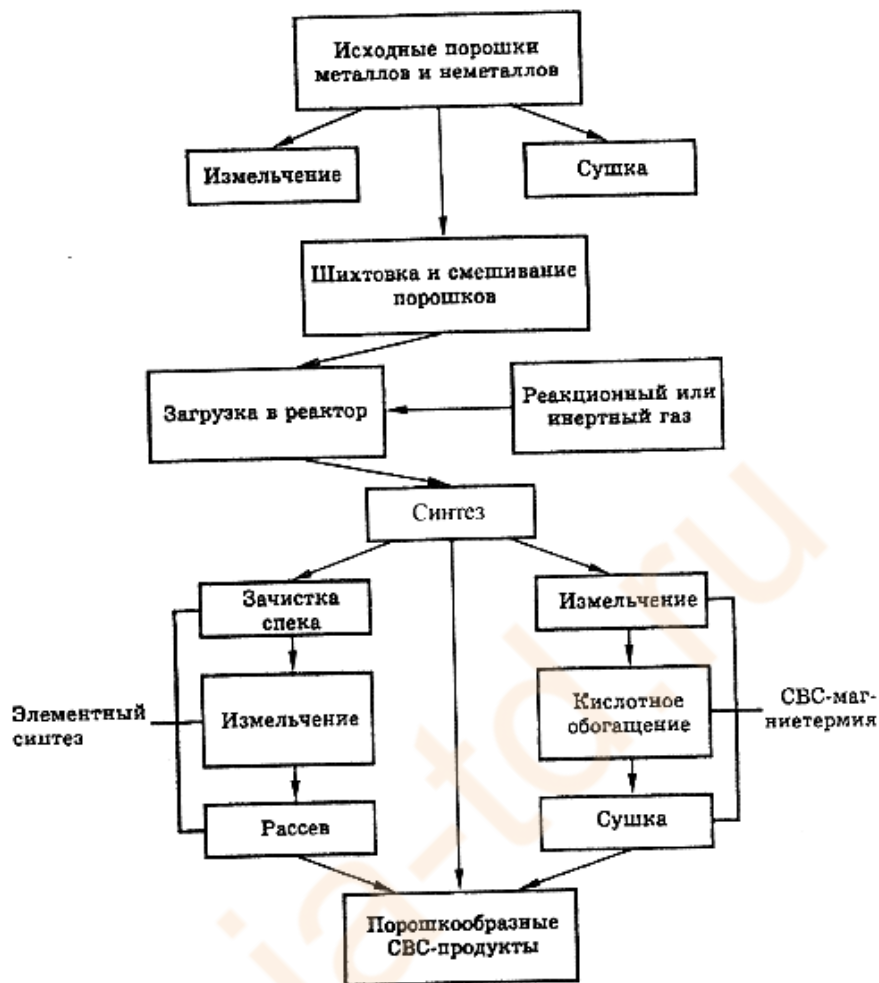


Рис. 1.16. Схема СВС – технологии получения порошка

Синтез проводится в реакторе (рис. 1.17). Реакционная зона реактора имеет обычно объем от 1 до 30 л. Внутреннее устройство реактора зависит от типа синтезируемого продукта. При синтезе карбидов, боридов или силицидов внутреннюю поверхность реактора футеруют графитом. При синтезе нитридов и гидридов реактор оснащают специальным устройством для подачи реагирующего газа в зону реакции. После загрузки шихты реактор закрывают и, в зависимости от специфики процесса, вакуумируют, или заполняют инертным газом. Инициирование начала процесса осуществляют с пульта управления подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую

спираль, касающуюся исходной шихты. В начале синтеза возникает яркое свечение фронта горения, поскольку температура процесса составляет, в зависимости от системы, 1500-4000 °С. Светящаяся зона распространяется вглубь шихты со скоростью 0,005 – 0,15 м/с.

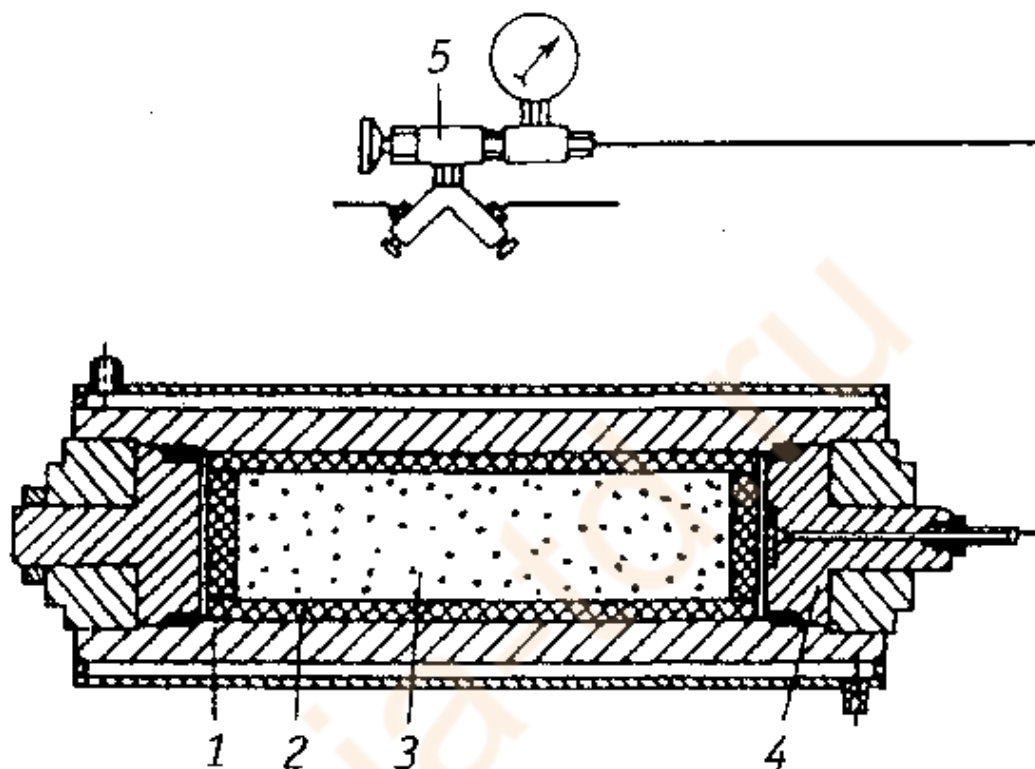


Рис. 1.17. Схема СВС - реактора: 1 – корпус; 2 – графитовая футеровка; 3 – реакционная шихта; 4 – грибовый затвор; 5 – газораспределительный узел

Степень превращения исходных продуктов при СВС зависит от термодинамических и кинетических ограничений. Изменяя дисперсность реагентов, размер и плотность порошкового тела, теплоотдачу с поверхности и температуру горения, можно в широких пределах регулировать процесс СВС. В результате получают однофазные соединения с уровнем чистоты не ниже чистоты исходных реагентов. Высокое качество получаемых продуктов, простота аппаратного оформления, высокие скорости синтеза, минимальные энергозатраты обеспечивают расширение промышленного применения СВС.

1.10.3. Золь-гель процесс

В основе этого процесса лежит образование гидроксидов металлов при химическом превращении высокодисперсных систем – золь в рыхлые аморфные структуры – гели. Золи представляют собой системы, в которых частицы высокодисперсной твердой фазы участвуют в броуновском движении и, благодаря этому, находятся во взвешенном состоянии. Различают гидрозоль, органозоль и аэрозоль, у которых дисперсионная среда соответственно вода, органическая жидкость или газ. Золи способны коагулировать, т. е. образовывать крупные агрегаты частиц в виде структурированных систем, например гелей. Коагуляция происходит при удалении лишней воды из системы, что достигается повышением температуры, воздействием электромагнитных полей, жестких излучений, механическими или химическими воздействиями.

Процессы в водных средах происходят в такой последовательности: гидролиз → полимеризация → нуклеация → рост. Процесс нуклеации представляет собой образование статистических зародышей критического размера.

Золь-гель процессы разделяют на коллоидные и полимеризационные. В коллоидных системах образование гелей происходит в растворах, содержащих золь одного или более компонентов. Полимеризационный процесс формирует непрерывную полимерную структуру геля, который может содержать катионы различной природы. Размер и распределение частиц порошка зависят от процессов нуклеации и последующего их роста. Для достижения монодисперсности порошков необходимо регулировать концентрации исходных компонентов и растворителя на стадии нуклеации. Изменением концентрации раствора, можно регулировать форму частиц синтезируемого порошка.

Золь-гель процессом изготавливают порошки оксидов титана, циркония, гафния, вольфрама, алюминия и других металлов. Эти порошки обладают высокой степенью дисперсности, соответственно большой удельной поверхностью и активны при спекании. Золь-гель

процесс позволяет получать и нанопорошки.

1.11. РАСПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Промышленное производство распыленных порошков началось в середине прошлого века. Уже в 1959 г. в США и Канаде объем производства железных порошков составил 6 тыс.т., в ФРГ 2,2 тыс.т. и в Англии 0,5 тыс.т. В настоящее время в мире производится около 500 тыс.т. распыленных металлических порошков. Кроме порошков железа, различными способами распыления производят порошки алюминия, меди, свинца, цинка, титана, циркония, молибдена, вольфрама, а также сплавов на основе перечисленных и других металлов. Важно подчеркнуть, что технологии распыления особенно эффективны при получении порошков высоколегированных и многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивают высокую степень однородности химического состава и дисперсное строение литого металла. Методы распыления различаются по виду источников нагрева металла (индукционный, электродуговой, электронный, лазерный, плазменный и др.), по типу силового воздействия на распыляемый расплав (энергия потоков газа, жидкости, механическое воздействие центробежных сил и др.), а также по типу среды, в которой протекает процесс распыления (восстановительная, окислительная, инертная, вакуум).

1.11.1. Разрушение струи жидкости

Жидкое состояние, являясь промежуточным между твердым и газообразным состояниями, обладает отдельными свойствами, как твердых тел, так и газов. Жидкости изотропны и текучи как газы, но их плотность, сжимаемость и теплоемкость близки к аналогичным свойствам твердых тел. Как и твердые тела, жидкости занимают в пространстве определенный объем. Детальное обоснование близости жидкостей и твердых тел вблизи температуры затвердевания было впервые проведено Я.И. Френкелем. Опираясь на представление о

квазикристаллическом строении жидкостей, он получил качественное описание теплового движения атомов и молекул в жидкостях и на основе решеточной модели объяснил диффузию и вязкость жидкостей, процессы плавления и кристаллизации. Структура жидкости в решеточной модели рассматривается как сильно искаженная, расшатанная и неупорядоченная структура твердого тела с разрывами (дырками) между атомами. Такие разрывы мгновенно возникают и мгновенно залечиваются, но они всегда, в любой момент времени, существуют в объеме жидкости. Сумма всех разрывов создает дополнительный объем жидкости по отношению к объему твердого тела.

Наиболее важными свойствами металлических расплавов, во многом определяющими процесс их распыления, являются вязкость и поверхностное натяжение. Вязкостью называют свойство жидкости, характеризующее сопротивление сдвигу. Вязкость жидкости или обратное ей свойство текучести обусловлена наличием дополнительного объема у жидкости по отношению к объему твердого тела. Зависимость вязкости жидкости от ее свободного объема описывается простой эмпирической формулой

$$\nu = B/V - V_0, \quad (1.28)$$

где ν - коэффициент кинематической вязкости; B – константа, V_0 – минимальный удельный объем жидкости, близкий к объему твердого тела; V – удельный объем реальной жидкости.

Иногда вязкость жидкости характеризуют коэффициентом динамической вязкости. Между коэффициентами кинематической и динамической вязкости существует зависимость

$$\nu = \eta / \gamma_{ж}, \quad (1.29)$$

где η – коэффициент динамической вязкости; $\gamma_{ж}$ – плотность жидкости.

Вязкость жидких металлов существенно зависит от температуры, с ростом температуры вязкость уменьшается.

Поверхностное натяжение жидкости - это работа образования физической поверхности раздела фаз, отнесенная к единице поверхности. Для дисперсных систем, образующихся при распылении, поверхностная энергия может составить значительную часть молекулярно-кинетической энергии вещества.

Процесс диспергирования жидкости приводит к образованию множества новых поверхностей раздела, причем часть молекул из объема жидкости переходит в ее поверхностные слои с более высокой энергией. При этом затрачивается работа на преодоление межмолекулярных сил

$$\Delta A = \sigma \Delta S, \quad (1.30)$$

где σ - свободная энергия единицы поверхности раздела или поверхностное натяжение; ΔS - вновь образовавшаяся поверхность.

При плавлении, распылении и охлаждении расплав взаимодействует с газами и жидкостями. Схема взаимодействия с газами включает в себя физическую адсорбцию газа на поверхность расплава, хемосорбцию газа в расплаве с образованием на поверхности расплава тонких пленок оксидов, нитридов и др. и диффузию атомов газа в глубь расплава с образованием химических соединений. Наиболее важными являются процессы взаимодействия расплава с кислородом азотом и водородом. При взаимодействии с кислородом на поверхности расплава мгновенно образуются оксидные пленки с кристаллической или аморфной структурой. Интенсивность взаимодействия зависит от химического состава расплава и газовой среды, а также от размера жидких капель, их реакционной поверхности. При распылении расплавов, легированных титаном, алюминием, хромом, ванадием и другими химически активными элементами, которые создают трудно восстанавливаемые оксиды, целесообразно применять в качестве энерго-

носителей инертные газы, не содержащие кислорода.

Азот образует в расплавах нитриды, поэтому порошки металлов, в которых азот хорошо растворяется (железо, хром, ванадий, молибден, титан и др.) отличаются повышенной твердостью и более низкой пластичностью.

Водород образует гидриды с молибденом, титаном, цирконием, танталом, рением и некоторыми другими металлами. При снижении температуры растворенный водород обычно выделяется из металла, что может приводить к образованию пористости распыленных порошков и изделий.

Любая струя жидкости, самопроизвольно вытекающая из сосуда, даже без видимого воздействия на нее внешней среды, испытывает действие малых возмущений, которые порождают пульсацию жидкости в струе. Причинами таких возмущений могут быть шероховатость стенок канала, через который течет струя, искажение формы выходного отверстия и др. Множество малых возмущений порождают в струе волновой характер перемещения жидкости с растущей амплитудой колебания волны, скорость роста которой имеет максимум. Эта волна и образует будущую каплю, размер которой определится длиной волны. Оптимальная длина волны ($\lambda_{\text{опт}}$) определяется радиусом сопла истечения жидкости (R_0)

$$\lambda_{\text{опт}} = 4,5 R_0. \quad (1.31)$$

Схема распада струй, в зависимости от скорости их истечения, показана на рис. 1.18. При относительно малой скорости истечения струи (< 25 м/с), характер и степень деформации струи определяются только осесимметричными колебаниями, амплитуда которых возрастает по мере удаления от выходного отверстия. Распад струи сопровождается образованием однородных по размеру крупных капель. При увеличении скорости истечения до 25 - 100 м/с возникают осесимметричные колебания, искривляющие струю, из-за повышенного

влияния воздушной атмосферы. Зона начала разрушения струи смещается ближе к выходному отверстию. Дальнейшее повышение скорости истечения (> 100 м/с) приводит к возникновению режима объемного распыления, причем зона разрушения сдвигается непосредственно к срезу сопла, образуя факел из распыленных капель жидкости неоднородных по размеру.

Распад струи жидкости газовым потоком представляет собой сложный физический процесс, в котором определяющую роль играют аэродинамические силы, величина которых зависит не только от скорости движения распыляющего газа, но и от его плотности. Этим силам противостоят силы поверхностного натяжения и вязкость расплава. Распад струи расплава под воздействием газового потока описывают критериальным уравнением:

$$d/D = \varphi (W_E, L_P, M, N), \quad (1.32)$$

где d – средний диаметр капель расплава; D – диаметр струи расплава; W_E – критерий Вебера, определяющий соотношение сил инерции и сил поверхностного натяжения; L – критерий Лапласа, характеризующий соотношение сил вязкости и поверхностного натяжения расплава; M и N – критерии, характеризующие соответственно соотношение плотности газа (энергоносителя) и расплава и вязкости газа и расплава. Указанные критерии представляют собой: $W_E = V_{\Gamma}^2 \gamma_{\Gamma} D_o / \sigma$; $L_P = \eta_{\text{ж}}^2 / (\sigma \gamma_{\text{ж}} D_o)$; $M = V_{\Gamma}^2 \gamma_{\Gamma} / V_{\text{ж}}^2 \gamma_{\text{ж}}$; $N = \eta_{\Gamma} / \eta_{\text{ж}}$, где V_{Γ} и $V_{\text{ж}}$ – соответственно скорости газа и расплава; γ_{Γ} , $\gamma_{\text{ж}}$ – плотности газа и расплава соответственно; η_{Γ} , $\eta_{\text{ж}}$ – вязкости газа и расплава соответственно; σ – поверхностное натяжение расплава; D_o – диаметр первоначальной пряди (крупной капли).

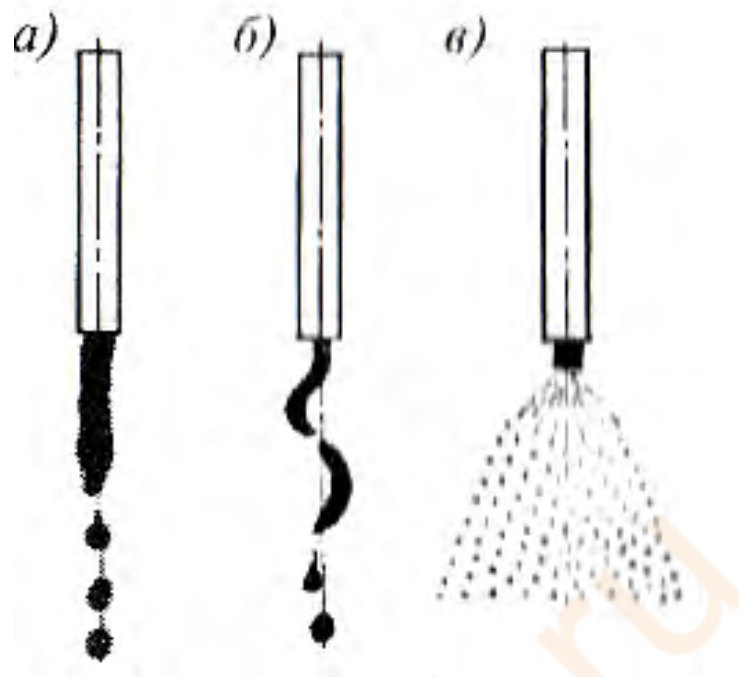


Рис. 1.18. Схема распада струй в зависимости от скорости их истечения (W):
 а - $W < 25$ м/с; б - $W = 25-100$ м/с; в - $W > 100$ м/с

Диспергирование струи начинается при некоторой критической (для данной струи) скорости газового потока. Исследование процесса распыления с помощью высокоскоростной киносъемки позволило выявить три структурные зоны в очаге распыления. Первая зона представляет собой сплошную, не распавшуюся часть струи после выхода ее из канала. Длина этой зоны колеблется от 1 до 10 мм и зависит от удаления фокуса распыления от выходного среза сопла газовой форсунки. Вторая зона соответствует началу разрушения струи, которая расслаивается в этой зоне на отдельные нити, пряди и крупные капли преимущественно цилиндрической формы. Протяженность второй зоны, которая по существу является первичной зоной дробления струи, составляет 10 - 20 мм. Вследствие большой разницы в относительных скоростях перемещения газа и металла струи, газ-энергоноситель начинает проникать в массу металла, создавая в ней

объемы с высокими напряжениями сжатия. При выходе частично диспергированных объемов из зоны максимальных напряжений сжатия, они как бы взрываются, образуя поток дисперсных капель различного размера и формы. Процесс вторичного дробления прядей, нитей и крупных капель на частицы конечных размеров завершается в третьей зоне. Условием дробления является превышение скоростного напора потока газа над силами поверхностного натяжения в капле

$$\gamma_{\Gamma} V_{\Gamma}/2 > \sigma d. \quad (1.33)$$

Средний размер частиц, образующихся в результате распыления струи расплава газовым потоком, оценивается эмпирической формулой:

$$d_{\text{ср}} = K(\sigma/\gamma_{\text{ж}})^{0,22}(\eta_{\text{ж}}/\gamma_{\text{ж}})^{0,57} / V_{\Gamma}, \quad (1.34)$$

где K - константа, определяемая геометрией сопла.

Очевидно, что основными факторами, определяющими дисперсность порошка при газовом распылении, являются энергия газового потока, вязкость и поверхностное натяжение расплава.

Расчеты, выполненные по формуле (1.34), показывают, что при распылении стали и значении исходных данных $K = 600$; $\sigma = 1,83$ Н/м; $\gamma_{\text{ж}} = 7000$ кг/м³; $\eta = 0,0054$ Па·с; $V_{\Gamma} = 100$; 300; 400 м/с средний размер частиц составит $d = 300$; 100 и 70 мкм соответственно.

По структуре зона распыления, или как ее еще называют факел распыления, представляет собой трехфазную непрерывно пульсирующую смесь газа и металла, находящегося в жидком и затвердевшем состояниях. Скорость перемещения капель расплава сначала резко возрастает, а затем, по мере удаления от фокуса распыления, падает. Ускорение капель в газовом потоке зависит от их размера и уменьшается с увеличением размера. Скорость газового потока по направлению от среза сопла непрерывно снижается.

Процесс распыления расплава водой отличается от газового распыления, прежде всего, более высокой плотностью энергоносителя, (вода примерно в 1000 раз плотнее газа) и наличием большого количества паров воды в зоне распыления. Высокая плотность воды позволяет обеспечить увеличение импульса движения и кинетической энергии, упрощает проблему диспергирования и создает возможность получения более мелких фракций порошка. При контакте высокотемпературного расплава с водой происходит интенсивное парообразование как вокруг струи металла, так и вокруг каждой капли. Уже при температуре расплава 560 - 600°C в зоне контакта воды с расплавом возникает режим пленочного кипения, при котором происходит кипение локальных объемов воды на поверхности контакта при сохранении в основной массе воды исходного агрегатного состояния. Образующийся перегретый и сжатый пар активно включается в процесс диспергирования. Таким образом, процесс разрушения струи и диспергирования капель расплава происходит при комбинированном воздействии на расплав высокоэнергетических потоков воды и пара.

При взаимодействии капель воды с расплавом, капли мгновенно превращаются в пар и в зависимости от угла встречи с расплавом “выбивают” из него капли жидкого металла различной формы. Наиболее эффективное диспергирование расплава реализуется по механизму взрыва при соударении капель воды с каплями расплава.

Размер образующихся частиц, при распылении расплава водой, определяется по зависимости

$$d = K_1 \ln P / V_B \sin \alpha, \quad (1.35)$$

где K_1 - константа, определяемая свойствами расплава и конструкцией распылительных форсунок; P - давление воды; V_B - скорость потока воды; α - угол атаки водяной струи.

1.11.2. Скорость охлаждения расплава при распылении

В общем случае теплообмен расплава с окружающей средой осуществляется теплопроводностью, конвекцией и излучением. Теплопроводность и конвекция обычно объединяются в понятие теплообмена соприкосновением. Такой вид теплообмена описывается уравнением Ньютона:

$$q = \alpha(T_{\text{п}} - T_{\text{с}}), \quad (1.36)$$

где q – удельный тепловой поток с поверхности расплава; α – коэффициент теплоотдачи; $T_{\text{п}}$ и $T_{\text{с}}$ – абсолютные температуры поверхности расплава и окружающей среды соответственно.

Теплообмен излучением описывается уравнением Стефана-Больцмана:

$$q = C_0(T_{\text{п}}/100)^4, \quad (1.37)$$

где C_0 – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела ($C_0=5,7 \text{ Вт/м}^2\text{К}^4$).

Для реального серого тела, например, капли расплава, движущейся в вакуумной камере, уравнение для удельного потока принимает вид:

$$q = \varepsilon C_0[(T_{\text{п}}/100)^4 - (T_{\text{с}}/100)^4], \quad (1.38)$$

где ε – степень черноты реального тела; $T_{\text{с}}$ – абсолютная температура стенки вакуумной камеры.

В общем виде уравнение теплового баланса для охлаждающейся капли расплава можно представить следующим образом:

$$dq = F \{ \alpha(T_{\text{п}} - T_{\text{с}}) + \varepsilon C_0[(T_{\text{п}}/100)^4 - (T_{\text{с}}/100)^4] \} d\tau = mc_p dT, \quad (1.39)$$

где F – поверхность капли; m – масса капли, c_p – удельная теплоемкость расплава; $d\tau$ – время охлаждения капли на величину dT .

Для сферической капли диаметром d скорость охлаждения составит:

$$dT/d\tau = \frac{6}{d\gamma_p c_p} \{ \alpha(T_{\text{п}} - T_c) + \varepsilon C_0 [(T_{\text{п}}/100)^4 - (T_c/100)^4] \}. \quad (1.40)$$

В фигурных скобках формул (1.39) и (1.40) первое слагаемое характеризует долю теплового потока, отводимого от расплава теплопроводностью и конвекцией, а второе слагаемое – долю излучаемого тепла. При распылении и затвердевании сплавов в вещественной среде (газ, жидкость) вклад лучистого теплообмена мал и им обычно пренебрегают.

Среднюю скорость охлаждения капель металлического расплава для типичного случая распыления в вещественной среде можно представить в общем виде:

$$V_{\text{охл}} = k \cdot \frac{\alpha}{d}, \quad (1.41)$$

где k – константа для данного расплава.

Очевидно, что скорость охлаждения расплава будет тем выше, чем меньше капля расплава и больше коэффициент теплоотдачи с ее поверхности.

Величина коэффициента α обычно находится по формулам общей теории теплообмена с использованием критериев подобия. В условиях вынужденного движения газа или жидкости (вынужденная конвекция) интенсивность теплообмена характеризуется критерием Нуссельта:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda_c}, \quad (1.42)$$

где d – характерный размер тела, в данном случае размер капли расплава; λ_c – коэффициент теплопроводности окружающей среды.

В свою очередь критерий Нуссельта является функцией критериев Рейнольдса и Прандтля:

$$Nu = 0,023Re^{0.8}Pr^{0.4}. \quad (1.43)$$

Критерий Рейнольдса определяет гидромеханическое подобие течения среды

$$Re = \frac{Wd}{\nu}, \quad (1.44)$$

где W – относительная скорость движения среды (газа или жидкости);
 ν – коэффициент кинематической вязкости среды.

Критерий Прандтля является теплофизической характеристикой

$$Pr = \frac{\nu}{a}, \quad (1.45)$$

где a – коэффициент температуропроводности среды.

$$a = \frac{\lambda_c}{c_c \cdot \gamma_c}, \quad (1.46)$$

где λ_c , c_c , γ_c – коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность среды, соответственно.

При теплообмене в газе формула (1.43) упрощается, поскольку для двухатомных газов $Pr = 0,72$ и критерий Нуссельта будет зависеть только от изменения критерия Рейнольдса. При малых значениях критерия Рейнольдса ($Re < 150$) критерий Нуссельта определяют по формуле:

$$Nu = 2 + 0,16 Re^{1/2}. \quad (1.47)$$

При значениях $Re > 150$ используют другую формулу:

$$Nu = 0,62 Re^{1/2}. \quad (1.48)$$

В качестве примера, выполним расчет средней скорости охлаждения каплей расплава инструментальной стали при распылении высокоскоростным потоком азота. Для расчета примем следующие, близкие к практике распыления, исходные данные:

- размер каплей расплава – 100 мкм ($1 \cdot 10^{-4}$ м); абсолютные температуры расплава $T_{\text{п}}$ и окружающей среды $T_{\text{с}}$ – 1800К и 300К, соответственно;

- скорость газа – 100 м/с;

- коэффициент кинематической вязкости газа, $\nu = 7,9 \cdot 10^{-5}$ м²/с;

- коэффициент теплопроводности газа, $\lambda_{\text{с}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К);

- плотность расплава стали, $\gamma_{\text{ж}} = 7 \cdot 10^3$ кг/м³;

- теплоемкость расплава стали, $c_p \cong 840$ Дж/(кг·К).

По формуле (1.44) определяем критерий Рейнольдса:

$$Re = 100 \cdot 1 \cdot 10^{-4} / 7,9 \cdot 10^{-5} = 126,6$$

По формуле (1.47) определяем критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,62 \cdot 126,6^{1/2} \approx 6,98$$

Определим коэффициент теплоотдачи, используя формулу (1.42):

$$\alpha = Nu \cdot \lambda_{\text{с}} / d = 6,98 \cdot 2,6 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-4} \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

С учетом (1.40) и пренебрегая излучением, получим среднюю скорость охлаждения:

$$V_{\text{охл}} = 6 \cdot 1,5 \cdot 10^3 (1800-300) / 1 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \cdot 10^3 \cdot 840 \approx 2,3 \cdot 10^4 \text{ К/с.}$$

1.11.3. Формообразование распыленных частиц

В отделенных от струи расплава жидких каплях сохраняются пульсирующие волновые колебания. В случае усиления пульсации за счет аэродинамических сил взаимодействия с окружающей средой процесс деления каплей продолжается. При затухании пульсации силы поверхностного натяжения стремятся придать капле сферическую форму. Период колебаний капли и время их затухания зависят от вяз-

кости расплава и поверхностного натяжения. Очевидно, что время, необходимое для сфероидизации ($\tau_{\text{сф}}$) жидкой капли размером d должно быть меньше времени ее затвердевания:

$$\tau_{\text{сф}} < (\tau_1 + \tau_2), \quad (1.49)$$

где τ_1 – время охлаждения капли до температуры затвердевания T_3 ; τ_2 – время затвердевания с выделением скрытой теплоты затвердевания.

Значения τ_1 , τ_2 и $\tau_{\text{сф}}$ могут быть рассчитаны по формулам:

$$\tau_1 = d c_p \gamma_{\text{ж}} \cdot \ln [(T_{\text{п}} - T_{\text{с}}) / (T_3 - T_{\text{с}})] / 6\alpha, \quad (1.50)$$

$$\tau_2 = \frac{mL}{qF}, \quad (1.51)$$

$$\tau_{\text{сф}} = \frac{0,82 \cdot d \cdot \eta}{\sigma}. \quad (1.52)$$

Рассчитаем значения τ_1 , τ_2 и $\tau_{\text{сф}}$ для случая распыления стали при следующих значениях исходных данных:

- температура затвердевания расплава, $T_3 = 1600$ К;
- коэффициент динамической вязкости, $\eta = 0,0054$ Па·с;
- поверхностное натяжение расплава, $\sigma = 1,83$ Н/м;
- скрытая теплота затвердевания, $L = 2,6 \cdot 10^5$ Дж/кг;
- поверхность капли, $F = 3,14 \cdot 10^{-8}$ м²;
- масса капли, $m = 3,66 \cdot 10^{-9}$ кг.

Остальные исходные данные те же, что и в предыдущем расчете скорости охлаждения капель расплава.

В соответствии с (1.50):

$$\tau_1 = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 840 \cdot 7 \cdot 10^3}{6 \cdot 5 \cdot 10^3} \cdot \ln \left(\frac{1800 - 300}{1600 - 300} \right) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ с} .$$

Для расчета τ_2 предварительно определим величину теплового потока: $q = \alpha(T_{\text{п}} - T_{\text{с}}) = 1,5 \cdot 10^3 \cdot 1500 \approx 2,25 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$.

Подставив численные значения в (1.51), получим:

$$\tau_2 = 3,66 \cdot 10^{-9} \cdot 2,6 \cdot 10^5 / 2,25 \cdot 10^6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-8} \approx 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ с.}$$

Суммарное время полного затвердевания капли:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \approx 2,7 \cdot 10^{-3} + 1,35 \cdot 10^{-2} \approx 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ с.}$$

Время сфероидизации капли в соответствии с (1.52):

$$\tau_{\text{сф}} = 0,82 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 5,4 \cdot 10^{-3} / 1,83 \approx 2,43 \cdot 10^{-7} \text{ с.}$$

Очевидно, что $\tau_{\text{сф}} \ll (\tau_1 + \tau_2)$, следовательно, капля успеет сфероидизироваться до полного затвердевания. Однако такой вывод справедлив для условий распыления расплава в газовой атмосфере без существенного окисления капель. Взаимодействие капель расплава с кислородом, как уже отмечалось, приводит к образованию оксидных пленок на поверхности, причем пленка из тугоплавких оксидов сдерживает процесс сфероидизации и в этом случае форма порошковых частиц может отличаться от сферической. При распылении струи расплава потоком воды, капли, в связи с более интенсивным охлаждением, часто сохраняют неправильную форму. Время сфероидизации капель возрастает с увеличением вязкости расплава и уменьшением сил поверхностного натяжения. Вводя в расплав различные добавки, изменяющие его свойства, можно, в определенной мере, регулировать форму частиц. В частности, введение в расплав железа небольших добавок алюминия, цинка, марганца, лития, титана, кальция и магния (от 0,05 до 2 % по массе) сопровождается уменьшением поверхностного натяжения расплава и способствует получению распыленных порошков неправильной формы.

1.11.4. Кристаллизация распыленных частиц

Еще в 1878 г. Д.К. Чернов, исследуя структуру литой стали, отметил, что кристаллизация металла состоит из двух элементарных процессов. Первый представляет собой зарождение мельчайших кри-

сталлических частиц, а второй - рост этих частиц. Систематические исследования процесса образования центров кристаллизации и их роста вначале на прозрачных органических жидкостях, а затем и на металлах были выполнены Г. Тамманом. В результате была сформирована теория самопроизвольной или гомогенной кристаллизации, суть которой сводится к следующему. В металлических расплавах при температуре несколько ниже, чем температура равновесной кристаллизации, под воздействием флуктуаций энергии возникают упорядоченные агрегаты атомов – кластеры, способные при дальнейшем понижении температуры самопроизвольно стать твердой частицей - центром кристаллизации. Часть таких центров продолжает рост с определенной скоростью. Число центров кристаллизации (ЧЦ), возникающих в единицу времени, и линейная скорость их роста, скорость кристаллизации (СК), определяются величиной переохлаждения (ΔT):

$$\Delta T = T_p - T_\phi, \quad (1.53)$$

где T_p - равновесная температура кристаллизации; T_ϕ - фактическая температура кристаллизации.

Графически изменение параметров кристаллизации ЧЦ и СК в зависимости от величины переохлаждения показано на рис. 1.19. При равновесной температуре кристаллизации, когда $\Delta T = 0$, значения ЧЦ и СК также равны нулю. С появлением и по мере увеличения переохлаждения значения ЧЦ и СК возрастают, проходят через максимум и снижаются до нуля. Рост величин ЧЦ и СК объясняется тем, что с увеличением переохлаждения возрастает разность свободных энергий жидкого и твердого состояний.



Рис. 1.19. Параметры кристаллизации в зависимости от степени переохлаждения

Последующее уменьшение ЧЦ и СК при больших переохлаждениях связано с повышением вязкости и уменьшением диффузионной подвижности атомов. При очень большом переохлаждении подвижность атомов может стать настолько низкой, что они не смогут сформировать правильную кристаллическую решетку и расплав затвердеет в аморфном, стеклообразном состоянии.

Следует иметь в виду, что далеко не все образующиеся в расплаве зародыши способны к дальнейшему росту. Изменение термодинамического потенциала системы при образовании зародыша радиусом r в изотермических условиях описывается формулой:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma_{\text{ж}} (\varphi_2 - \varphi_1) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.54)$$

где φ_1, φ_2 — термодинамические потенциалы жидкой и твердой фаз σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Первый член формулы (1.54) представляет изменение объемной энергии, а второй – поверхностной. Термодинамический потенциал жидкой и твердой фаз в условиях равновесия одинаков $\varphi_1 = \varphi_2$. С появлением переохлаждения, когда температура расплава ниже равновесной температуры кристаллизации, твердая фаза становится более устойчивой ($\varphi_2 < \varphi_1$). Величина переохлаждения тем больше, чем больше разность ($\varphi_1 - \varphi_2$). Поскольку второй член уравнения (1.54) всегда имеет положительное значение, то образование зародышей может происходить только в переохлажденной жидкости и в том случае, когда изменение свободной энергии фаз перекроет по величине значение поверхностной энергии, затраченной на образование поверхности раздела.

Способными к росту могут быть зародыши, размер которых больше некоторой критической величины r_k . Критический размер зародыша соответствует максимуму кривой и может быть определен из условия:

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 4\pi r_k^2 \gamma_{ж} (\varphi_2 - \varphi_1) + 8\pi r_0 \sigma = 0. \quad (1.55)$$

В соответствии с (1.55) критический размер зародыша определится равенством:

$$r_k = \frac{2\sigma}{\gamma_{ж}} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1.56)$$

Изложенные представления о гомогенном зарождении центров кристаллизации неоднократно подвергались критике. Еще в работах А.А. Бочвара, К.П. Бунина и других отмечалось, что реальные технические расплавы содержат нерастворимые взвешенные частицы, которые могут служить готовыми центрами кристаллизации при минимальных переохлаждениях. При наличии таких частиц в расплаве не

может развиваться глубокое переохлаждение, следовательно, сам процесс кристаллизации является не гомогенным, а гетерогенным.

Автором исследовалась структура литого молибдена, образцы которого были получены в различных условиях охлаждения. На рис. 1.20а демонстрируется фотография макроструктуры слитка, выплавленного электродуговым способом в медном охлаждаемом водой кристаллизаторе.

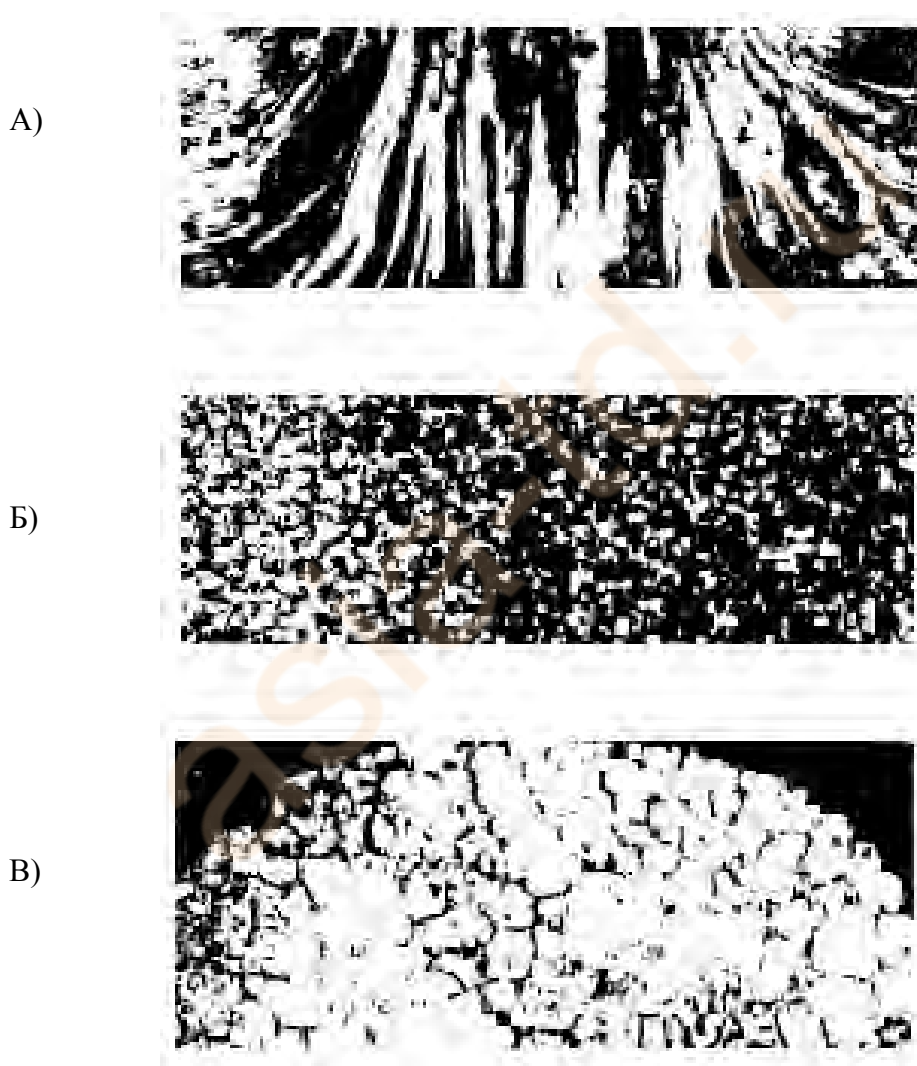


Рис. 1.20. Макро и микроструктура литого молибдена:
а – слиток с столбчатой структурой, $V_{\text{охл}} < 1 \text{ К/с}$;
б – слиток с равноосной структурой, $V_{\text{охл}} \approx 1 \text{ К/с}$;
в – гранула, $V_{\text{охл}} \approx 10^4 \text{ К/с}$, $\times 350$

Слиток затвердевает при мощном тепловом воздействии электрической дуги на лунку расплава. При этом способе плавки первые кристаллы появляются в начальный период на поверхности затравки и стенках кристаллизатора, которые служат готовой поверхностью раздела. Последующий рост возникших кристаллов происходит вглубь расплава в направлении, обратном градиенту температуры. Перед фронтом кристаллизации возникает минимальная по величине и протяженности зона термического переохлаждения, достаточного для роста кристаллов и недостаточного для возникновения новых центров кристаллизации. Поперечный размер столбчатых кристаллов определяется числом центров кристаллизации, возникших в первоначальный момент плавки при формировании жидкой лунки расплава. Чем выше температура перегрева расплава и меньше содержание в нем растворимых примесей, тем меньше возникает кристаллов и соответственно больше их поперечный размер.

При заливке молибденового расплава в медную изложницу резко меняется характер его кристаллизации (рис. 1.20б). Центры кристаллизации, очевидно, возникают во всем объеме расплава, причем размер зерна одинаков в центре слитка и у его поверхности. Расчетная скорость охлаждения слитка \varnothing 60 мм при массе 5 кг составила $7 \cdot 10^2$ К/с.

На рис. 1.20в иллюстрируется микроструктура молибденовой гранулы \varnothing 0,5 мм. Расплав распрыскивали центробежным способом в вакууме. Расчетная скорость охлаждения $\sim 10^4$ К/с. Характер структуры гранулы такой же как у слитка, залитого в изложницу. Важно то, что в момент кристаллизации молибденовая капля не имела контакта с вещественной средой, следовательно, можно полагать, что в данном случае имела место только гомогенная объемная кристаллизация. В пользу этого предположения говорит и то, что в жидком молибдене, температура которого с учетом перегрева составляет около 3000°C , вряд ли могут быть нерастворимые примеси, способные играть роль центров кристаллизации. При объемной кристаллизации должно вы-

полняться условие:

$$\frac{\Delta T \cdot c_p}{L} \approx 1, \quad (1.57)$$

где c_p и L – удельная теплоемкость и скрытая теплота затвердевания расплава.

Принимая известные для молибдена значения $c_p = 435$ Дж/кг·°С и $L = 290 \cdot 10^3$ Дж/кг можно приближенно оценить величину переохлаждения $\Delta T \approx 667^\circ\text{C}$.

Более поздние исследования других авторов показали, что в мелких каплях расплава могут развиваться еще более значительные переохлаждения. В табл. 1.8 представлены значения глубины переохлаждения для различных металлов в каплях диаметром 10 – 15 мкм.

Таблица 1.8

Величина переохлаждения у разных металлов

Металл	$T_{пл}, \text{K}$	$T_{кр}, \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$
Олово	504,9	391	113,9
Гадолиний	570,5	349	221,5
Свинец	600,4	353	247,4
Висмут	544	363	181
Алюминий	933	403	530
Серебро	1234	500	734
Золото	1336	503	833
Марганец	1617	581	1036
Никель	1726	592	1134
Кобальт	1768	603	1165
Железо	1807	568	1239
Палладий	1825	605	1220
Платина	2042	643	1399

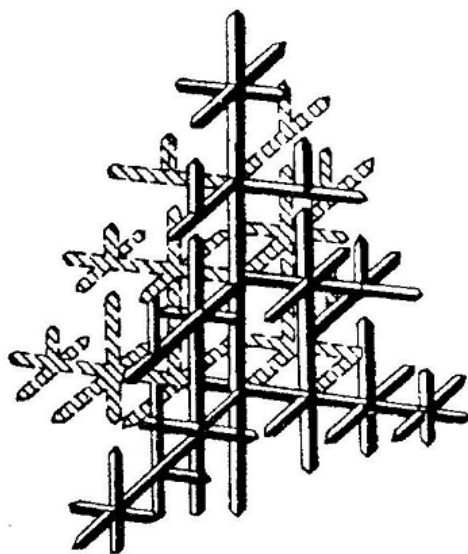


Рис. 1.21. Сема дендрита

Таким образом, механизм кристаллизации металлических расплавов при высоких скоростях охлаждения принципиально отличается тем, что в малых объемах расплава достигается высокая степень переохлаждения. Следствием этого является развитие объемной кристаллизации, которая у чистых металлов может быть гомогенной. Центры кристаллизации с размером больше критического способны к дальнейшему росту.

Для металлов и сплавов наиболее типична дендритная форма роста, впервые описанная еще в 1868 г. Д.К. Черновым. На рис. 1.21 показан эскиз Д.К. Чернова, поясняющий схему строения дендрита. Обычно дендрит состоит из ствола (ось первого порядка), от которого идут ветви – оси второго и последующих порядков. Дендритный рост протекает в определенных кристаллографических направлениях с ответвлениями через одинаковые промежутки. В структурах с решетками гранецентрированного и объемно-центрированного кубов дендритный рост идет в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Экспериментально установлено, что дендритный рост наблюдается только в переохлажденном расплаве. Скорость роста определяется степенью переохлаждения. Задача теоретического определения ско-

рости роста в функции степени переохлаждения еще не получила обоснованного решения. Исходя из экспериментальных данных, полагают, что эта зависимость приближенно может рассматриваться в виде $V \sim (\Delta T)^2$.

Многие исследователи полагают, что при некоторой критической степени переохлаждения наблюдается лавинообразное увеличение числа центров кристаллизации, способных к дальнейшему росту. Зарождение все новых и новых кристаллов может прервать дендритный рост.

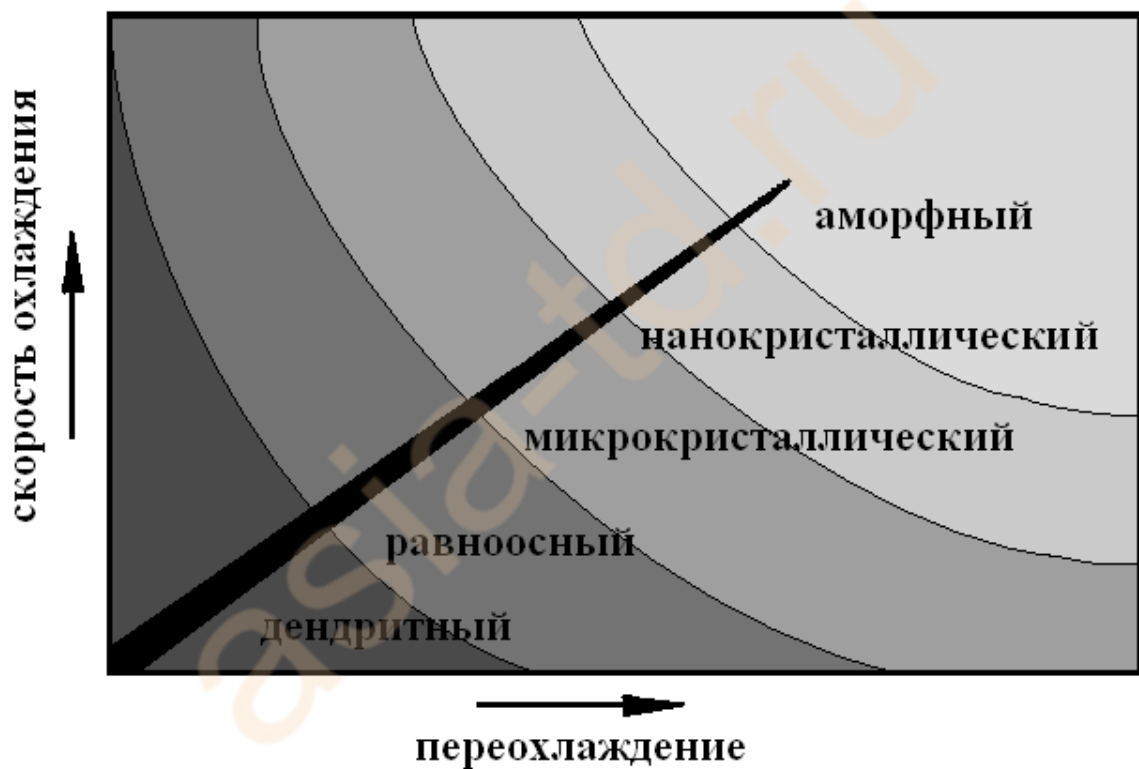


Рис. 1.22. Трансформация структур

По последним зарубежным данным, с ростом степени переохлаждения и температурного градиента перед фронтом кристаллизации, наблюдается трансформация структуры быстро затвердевающего сплава от дендритной к равноосной, микросталлической, нанокристаллической и далее к аморфному состоянию (рис. 1.22).

1.11.5. Аморфизация расплава

На рис. 1.23 иллюстрируется идеализированная ТТТ-диаграмма (Time-Temperature-Transaction), поясняющая особенности затвердевания легированных металлических расплавов в зависимости от скорости охлаждения.

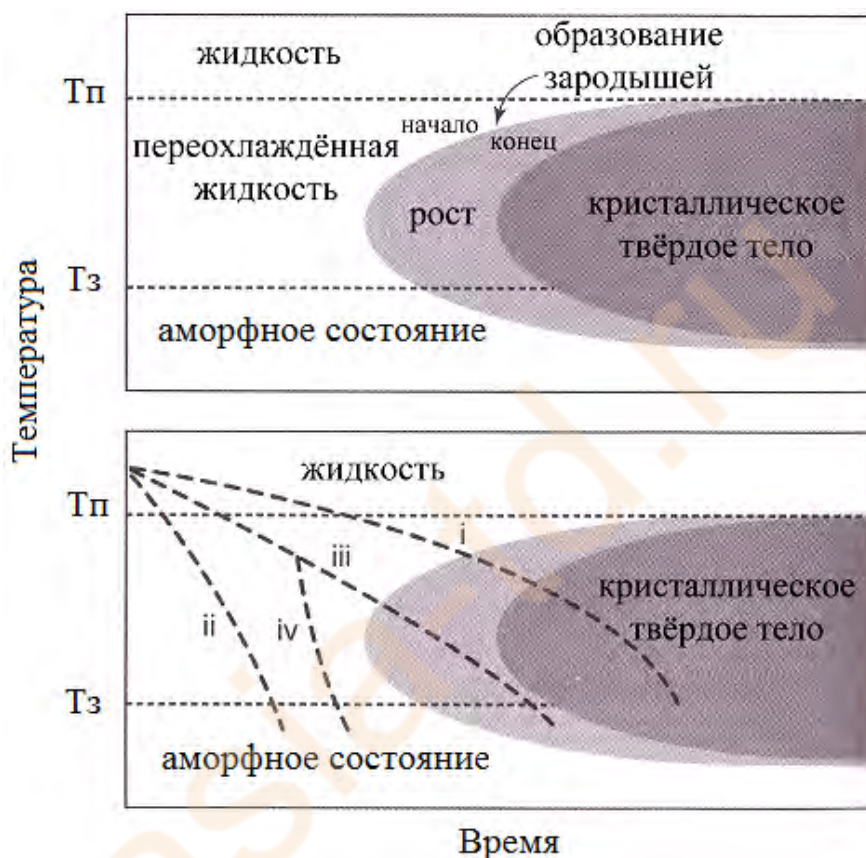


Рис. 1.23. ТТТ-диаграмма: 1 – умеренная скорость охлаждения;
2 – очень высокая скорость охлаждения;
3 – промежуточная скорость охлаждения

По вертикальной оси отложена температура, по горизонтальной – время. Выше некоторой температуры плавления - $T_{\text{п}}$ жидкая фаза (расплав) стабильна. Ниже этой температуры жидкость переохлаждается и становится нестабильной, поскольку появляется возможность зарождения и роста центров кристаллизации. Однако при резком охлаждении может возникнуть прекращение движения атомов в сильно переохлажденной жидкости и при температуре ниже T_3 сформирует-

ся аморфная твердая фаза. Для многих сплавов температура начала аморфизации - T_3 лежит в пределах от 400 до 500 °С. Большинство традиционных слитков и отливок охлаждаются медленно в соответствии с кривой 1 на рис. 1.23. За время охлаждения возникают и растут центры кристаллизации, формируя кристаллическую структуру сплава в твердом состоянии. При очень высокой скорости охлаждения (кривая 2) образуется аморфная твердая фаза. Представляет также интерес промежуточная скорость охлаждения (кривая 3). Для этого случая возможен смешанный вариант затвердевания с наличием как кристаллической, так и аморфной структуры. Такой вариант имеет место в том случае, когда начавшийся процесс кристаллизации не успевает завершиться за время охлаждения до температуры T_3 . Смешанный вариант затвердевания с формированием мелких аморфных частиц поясняется упрощенной схемой, представленной на рис. 1.24.

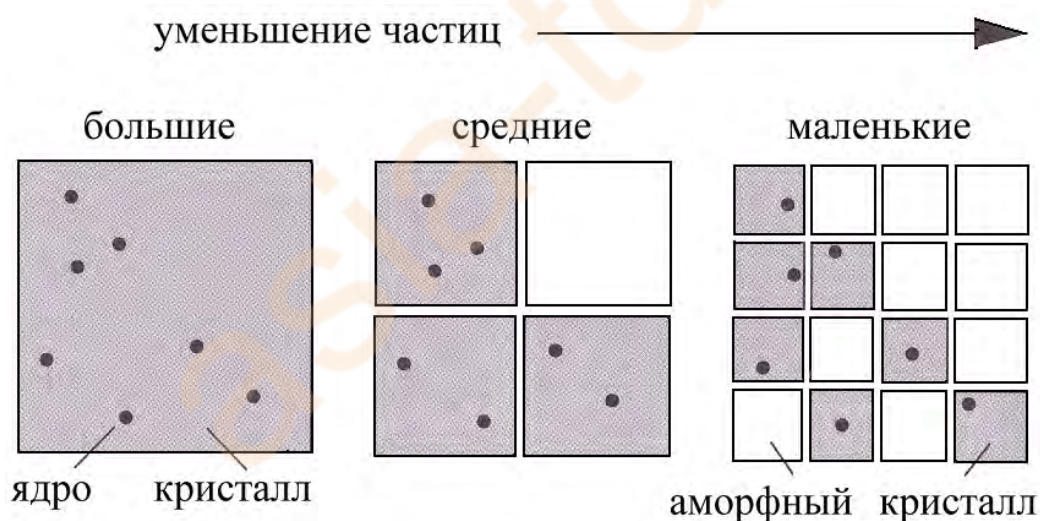


Рис. 1.24. Схема формирования мелких аморфных частиц

Слева на этом рисунке изображена крупная капля расплава, содержащая в объеме 7 центров кристаллизации, способных к последующему росту. В середине эта же капля разделена на 4 части, одна из которых не содержит центров кристаллизации. Эта частица затвердеет аморфной. Справа на рисунке исходная частица разделена на

16 частей, 9 из которых станут аморфными. На рис. 1.25. представлена реальная зависимость числа аморфных частиц высоколегированного никелевого сплава от размера частиц и интенсивности охлаждения в газовой среде (аргон, гелий).

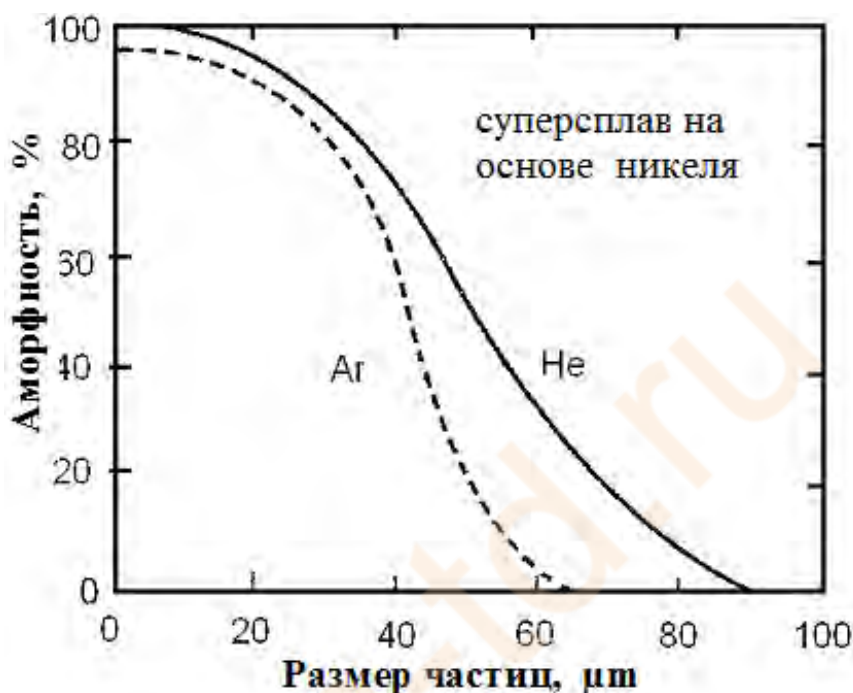


Рис. 1.25. Зависимость числа аморфных частиц сплава никеля от размера частиц и интенсивности охлаждения в газовой среде

Переход металлического расплава в аморфное, или как его еще называют, стеклообразное состояние является сложным процессом и зависит от многих факторов. В принципе, все вещества можно получить в аморфном состоянии, но для чистых металлов требуются столь высокие скорости охлаждения, которые пока не могут быть обеспечены современными техническими средствами. В то же время высоколегированные сплавы, в том числе эвтектические сплавы металлов с металлоидами (B, C, Si, P) затвердевают в аморфном состоянии при более низких скоростях охлаждения. В табл. 1.9 приведены критические скорости охлаждения при аморфизации расплавов никеля и некоторых сплавов.

**Критические скорости охлаждения при
аморфизации некоторых расплавов**

Химический состав расплава	Критическая скорость охлаждения, К/с
Ni	10^9
Fe ₈₃ B ₁₇	10^6
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	$3 \cdot 10^5$
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	$5 \cdot 10^4$
Ni ₆₂ Nb ₃₈	$2 \cdot 10^3$
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	10^3
Pd ₄₀ Ni ₂₀ P ₂₀	$2 \cdot 10^2$
Zr ₄₁ Be ₂₃ Ti ₁₃	3
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀	10^{-3}

На рис. 1.26 показана область аморфных составов в системе двойных сплавов Pd-Si.

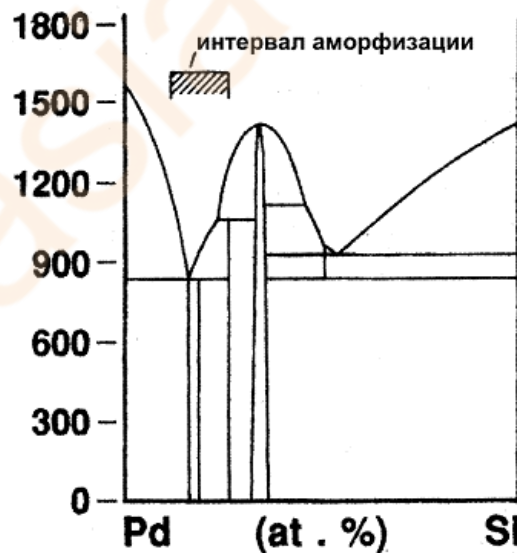


Рис. 1.26. Область аморфных составов в системе Pd-Si

В этой системе имеется классическая глубокая эвтектика. Об-

ласть аморфизации лежит вблизи эвтектического состава. Температура аморфизации составляет 400 – 500°С и мало зависит от химического состава сплава. В то же время полагают, что для облегчения аморфизации разность температур между температурой равновесной кристаллизации и температурой аморфизации должна быть по возможности минимальной. Очевидно, что это условие наилучшим образом обеспечивается в сплавах с глубокой эвтектикой, которая типична для систем металл-металлоид.

Легирование переходных металлов металлоидами способствует аморфизации расплава еще и потому, что в системах металл-металлоид существенно различаются размеры атомов, как это показано в табл. 1.10. Возникновение прочной связи между атомами металлов и металлоидов, чему способствует различие в их размерах, препятствует формированию кристаллической решетки в быстро охлаждающемся расплаве.

Таблица 1.10

Атомные радиусы переходных металлов и металлоидов

Переходные металлы		М е т а л л о и д ы	
Элемент	Радиус, нм	Элемент	Радиус, нм
Марганец	9,1	Бор	2,0
Железо	8,7	Углерод	2,0
Кобальт	8,2	Кремний	3,9
Никель	7,8	Фосфор	4,4

Аморфное состояние является структурно метастабильным и неустойчивым. При нагреве аморфных сплавов выше некоторой температуры $T_{кр}$ (температура кристаллизации) происходит переход сплава в стабильное кристаллическое состояние. Обычно температура $T_{кр}$ на несколько десятков градусов превышает температуру аморфизации. Процесс перехода аморфной структуры в кристаллическую зависит от природы кристаллизующейся фазы. Как правило, такой пе-

реход проходит через ряд метастабильных состояний. Наиболее подробно исследован процесс перехода в сплаве $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. При повышении температуры в этом сплаве происходит следующая последовательность превращений:

- некоторое упорядочение в расположении аморфной фазы и образование сильно пересыщенного твердого раствора;
- появление внутри аморфной матрицы небольших кристаллов палладия с гцк-структурой метастабильной фазы – (МФ – 1);
- образование сложной упорядоченной метастабильной фазы (МФ – 2);
- распад метастабильной фазы МФ – 2 на смесь равновесных фаз и их укрупнение.

Примерно такая же последовательность превращений имеет место и в других аморфных сплавах ($\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и др.). У всех этих сплавов на второй стадии превращения образуются кристаллики размером 10 – 50 нм со структурой низкотемпературной модификации основного компонента (МФ-1).

Значительный интерес вызывают низкотемпературные превращения в аморфных сплавах, подвергнутых длительному отжигу при температуре ниже $T_{\text{кр}}$. В этом случае аморфная структура трансформируется в нано-кристаллическую фазу с размером частиц 5 – 10 нм. В отличие от метастабильной фазы МФ-1, нанокристаллическая фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор, состав которого соответствует составу исходной матрицы. Предполагается, что механизм образования твердорастворной нанокристаллической фазы отличается от классического механизма зарождения и роста кристаллов, поскольку происходит без диффузии атомов на значительные расстояния.

Схематичное изображение нанокристаллической и аморфной структуры показано на рис. 1.27.

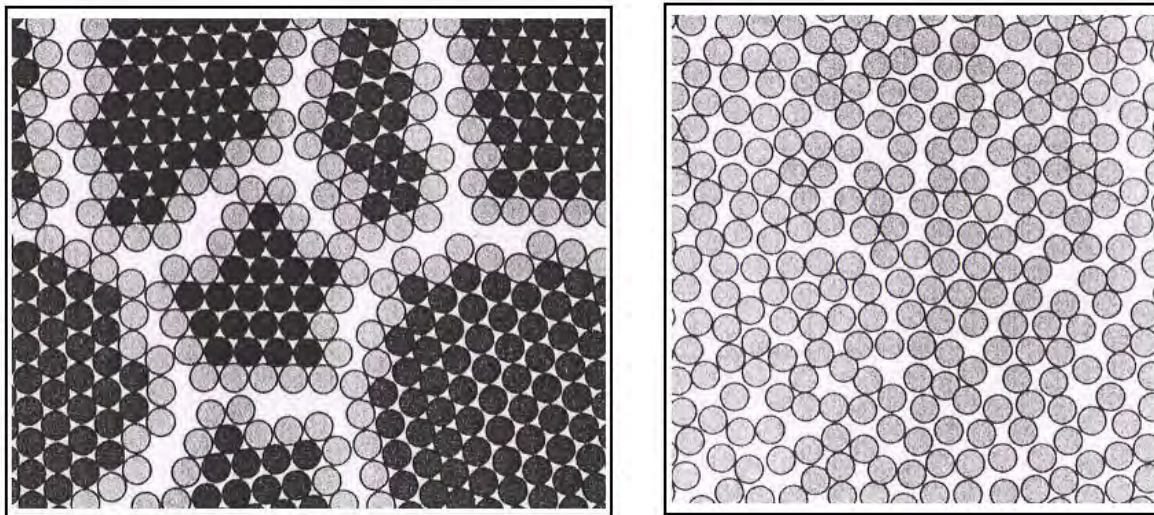


Рис. 1.27. Схема нанокристаллической и аморфной структуры

1.11.6. Микроструктура распыленных частиц технических сплавов

Автор с сотрудниками исследовали микроструктуру распыленных частиц быстрорежущей стали в широком диапазоне скоростей охлаждения.

На рис. 1.28 представлены типичные образцы микроструктур.

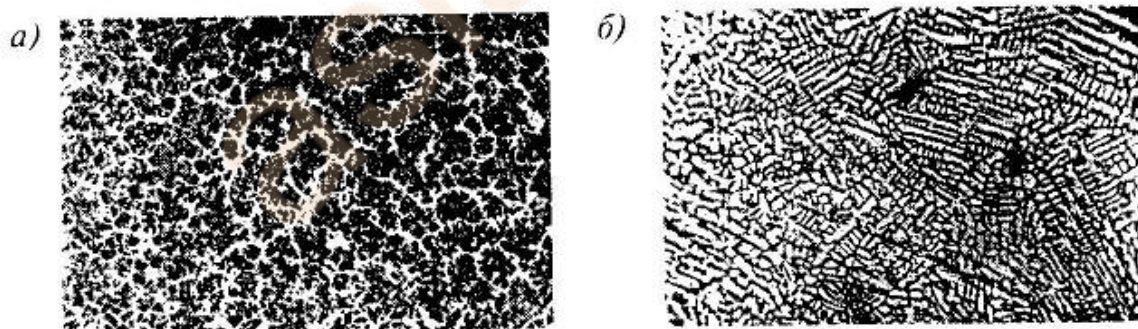


Рис. 1.28. Микроструктура порошка быстрорежущей стали, $\times 250$:
а – дендритная; б – равноосная

Выявляются две формы структурных образований – дендритная и равноосная. На некоторых исследованных образцах можно наблюдать смешанную структуру из дендритов и равноосных зерен. Денд-

ритные формы преобладают у порошковых частиц, затвердевавших со скоростями охлаждения $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ К/с. Повышение скорости охлаждения до 10^5 К/с и выше приводит к образованию равноосной микроструктуры.

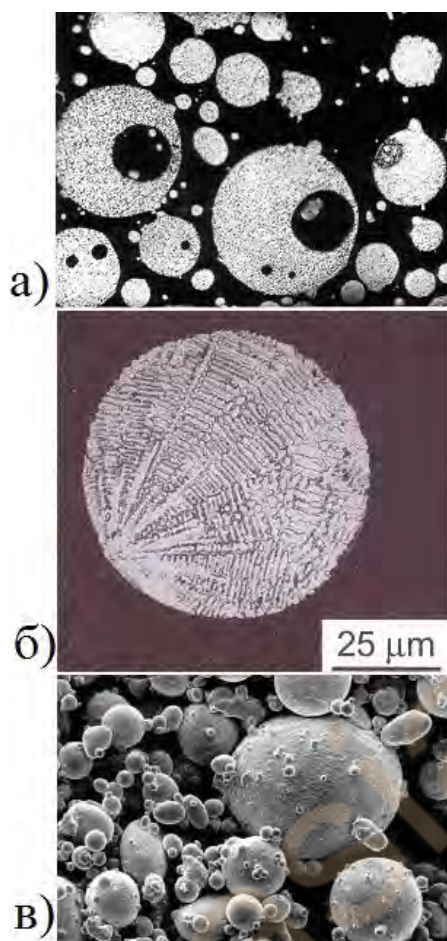


Рис. 1.29. Дефекты порошковых частиц, х 250: а – газовые раковины; б - крупный дендрит; в – сателлиты

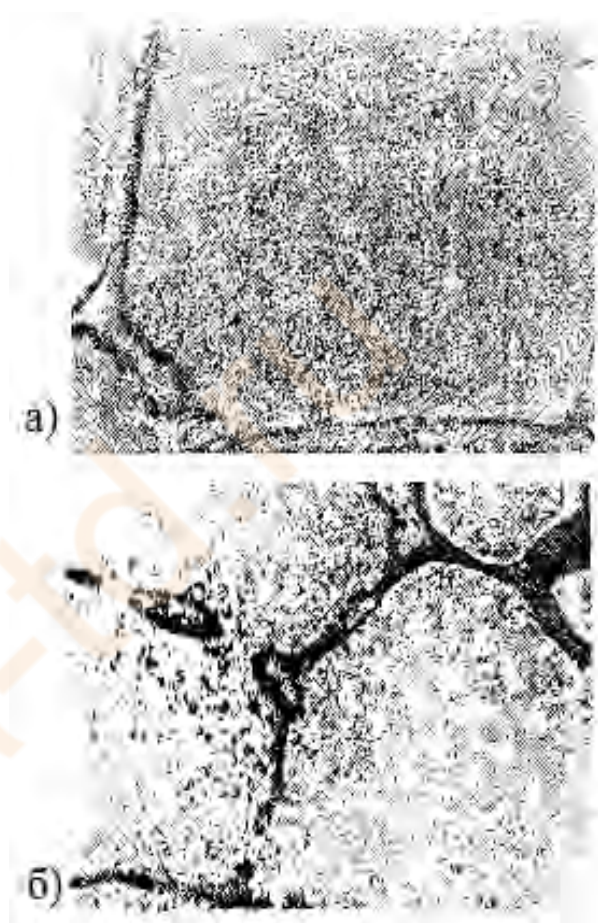


Рис. 1.30. Микроструктура алюминиевого сплава Д16: а – гранула, х 12000; б – слиток, х 100

Существенное влияние на формирование и микроструктуру распыленных газом частиц оказывает турбулентность газового потока в зоне распыления, где одновременно сосуществуют мелкие уже затвердевшие частицы и более крупные капли расплава. Мелкие твердые частицы двигаются в потоке газа с повышенной скоростью и час-

то сталкиваются с еще не затвердевшими каплями расплава, что приводит к появлению дефектных частиц (рис. 1.29). В структуре крупных частиц образуются газовые поры, внутри которых расположены очень мелкие сферические частицы, внедрившиеся в жидкую каплю (рис. 1.29а). В некоторых случаях, внедрившаяся в каплю мелкая частица становится центром зарождения крупного дендрита (рис. 1.29б). Определенная часть мелких частиц приваривается к крупным частицам, в форме «сателлитов» (рис. 1.29в). Описанные дефекты порождают различные виды микронеоднородности структуры, которые могут негативно влиять на свойства порошковых изделий.

В литературе имеются сведения о микроструктуре алюминиевых гранул, скорость охлаждения которых была в диапазоне 10^3 - 10^5 К/с. Микроструктура матрицы (твердый раствор) всегда имеет дендритную форму. Если первичными при затвердевании гранул являются дендриты α – фазы, то частицы вторых фаз, образующихся в объемах, ограниченных ветвями дендритов, особенно дисперсны. Размер частиц вторых фаз, для случая эвтектической кристаллизации, составляет сотые или десятые доли микрометра. На рис. 1.30 показана микроструктура алюминиевого сплава Д16. Сопоставляется микроструктура гранулы при увеличении $\times 12000$ (электронный микроскоп) и обычная микроструктура слитка при увеличении $\times 100$. Очевидно, что в распыленных порошках размер частиц второй фазы примерно в 100 раз меньше, чем в слитках. К настоящему времени накоплено много экспериментальных данных о связи дендритного параметра (или диаметра равноосного зерна) со скоростью охлаждения расплава. Эта зависимость имеет вид:

$$d_n = K / V^m, \quad (1.58)$$

где d_n – дендритный параметр (размер зерна); V – скорость охлаждения; K и m – постоянные для данного сплава и способа распыления. По данным разных исследователей показатель степени m изменяется

от 0,3 до 0,5. По нашим экспериментальным данным размер дендритного параметра в распыленных газом порошках быстрорежущей стали составляет 2 – 3 мкм при размере порошковых частиц 70 – 100 мкм.

Отметим в итоге, что одним из основных эффектов быстрого затвердевания является получение высокодисперсной литой структуры металлических сплавов. Типичный размер зерна у подобных структур $d \leq 5$ мкм при субмикронных размерах частиц вторых фаз.

1.11.7. Технология газового распыления

В качестве примера приведена аппаратурно-технологическая схема получения порошков железа распылением расплава воздухом.

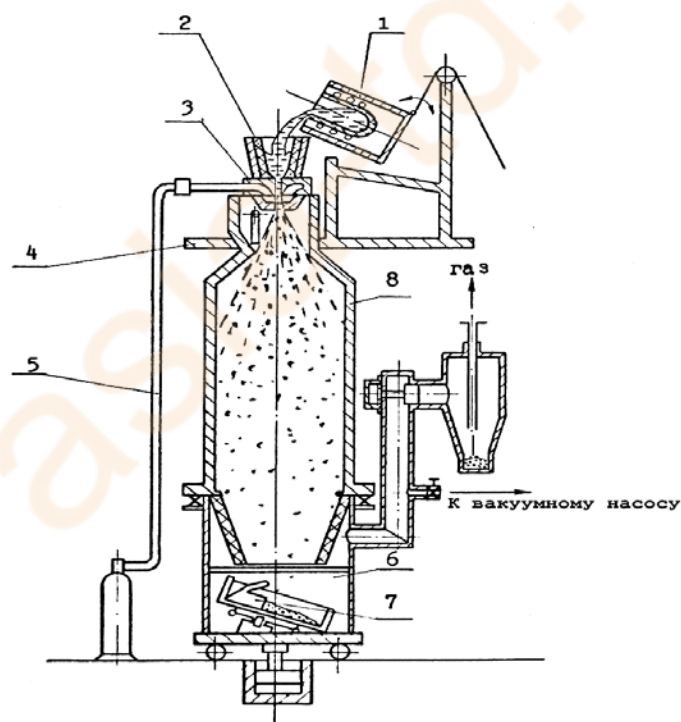


Рис. 1.31. Установка газового распыления: 1 – индукционная печь; 2 – литейная воронка; 3 – форсунка; 4 – рабочая площадка; 5 – газопровод; 6 – сборник порошка; 7 – устройство перемешивания; 8 – камера распыления

Расплав чугуна получают в вагранке, из которой через разливочную емкость жидкий металл поступает в камеру распыления. Распыление проводят при температуре около 1500 °С воздухом, который подается через плоскую щелевую форсунку при давлении 4 – 5 МПа и расходе 70 – 80 м³/мин. Скорость распыления примерно 200 кг/мин. Образующиеся капли расплава падают в водяную ванну и после охлаждения в виде пульпы подаются насосом в систему обезвоживания и сушки порошка. Высушенный порошок-сырец обычно содержит 3 – 3,5 % углерода и 5 – 5,5 % кислорода. Далее порошок восстанавливают в водороде при 1000 – 1050 °С в печи с шагающим подом, а затем дробят и измельчают с выводом годной фракции. Восстановленный порошок содержит около 0,1 % углерода и менее 1 % кислорода.

Существуют и другие технологические схемы распыления чугуна воздухом, отличающиеся составом оборудования. Например, вместо вагранки применяют индукционные или электродуговые печи.

На рис. 1.31 показана схема одной из первых экспериментальных отечественных установок газового распыления конструкции ЦНИИМ.

Установка предназначена для получения опытных партий порошка из легированных сталей и сплавов. Плавка металла осуществляют в открытой индукционной печи с емкостью тигля 60 кг (по стали). За время плавления металла камеру установки вакуумируют и заполняют азотом. Одновременно разогревают газовой горелкой металлоприемник до температуры 1000 – 1100 °С. По завершению плавки и подготовительных операций металлический расплав заливают в металлоприемник, из которого через калиброванную кварцевую трубку с внутренним диаметром ~ 6 мм расплав поступает в камеру установки и распыляется потоком азота особой чистоты (содержание кислорода в азоте не более 0,003 % по массе). Газовый поток формируется пневматической кольцевой форсункой, куда азот поступает под давлением 1,0 – 1,2 МПа. Температура перегрева металла над точкой плавления 150 – 200 °С, например расплав быстрорежущей стали пе-

ред заливкой имеет температуру $\sim 1600^{\circ}\text{C}$, расход металла при распылении 20 – 25 кг/мин. Затвердевание капель расплава происходит за время их падения в камере печи, а дальнейшее охлаждение в сборнике порошка. Отличительной особенностью установки является ее компактность. Высота камеры установки 5,2 м, что позволяет разместить ее в обычном производственном помещении. При малой высоте камеры требуются дополнительные меры для охлаждения порошка. В малогабаритной установке конструкции ЦНИИМ эта задача решена путем применения охлаждаемого водой сборника со специальным устройством для перемешивания порошка. В этой установке на протяжении многих лет получали порошки инструментальных сталей. В опытном порядке изготавливали также порошки нержавеющей, конструкционных сталей, сплавов на основе олова, алюминия, меди, никеля и кобальта. Порошки имеют сферическую форму с размером частиц от 50 до 150 мкм.

Рассмотрим более подробно конструкцию оборудования и промышленный процесс производства порошков инструментальных сталей, освоенный в ПО «Ижсталь», на базе установки, спроектированной ВНИИМЕТМАШ и институтом УкрНИИ Спецсталь (рис. 1.32). Установка включает в себя плавильное оборудование, камеру распыления, систему газового питания и рециркуляции, систему водоохлаждения, контрольно-измерительную аппаратуру и аппаратуру управления.

Плавильное оборудование состоит из двух специализированных плазменных печей. Печи снабжены футерованными крышками, позволяющими производить выплавку и разливку металла в защитной атмосфере плазмообразующего газа и уменьшающими тепловые потери металла при сливе его в металлоприемник. Печи установлены на подвижной платформе, что позволяет вести плавку на расстоянии 3 м от камеры распыления. Этим обеспечивается удобство и безопасность работы.

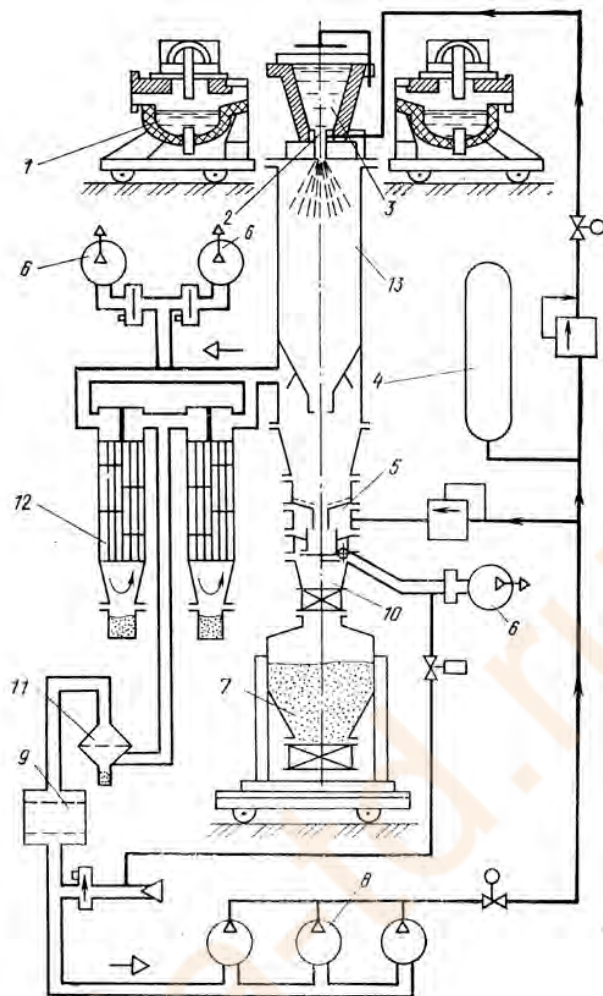


Рис. 1.32. Схема промышленной установки газового распыления:

- 1 – плавильная печь; 2 – форсунка; 3 – разливочный ковш;
- 4 – буферный баллон; 5 – устройство охлаждения порошка;
- 6 – вакуумный насос; 7 – сборник порошка; 8 – компрессор;
- 9 – фильтр тонкой очистки газа; 10 – шлюзовая камера;
- 11 – фильтр грубой очистки газа; 12 – теплообменник;
- 13 – камера распыления

Камера распыления является основным агрегатом установки. В ней осуществляются процессы разливки металла, формирование металлической струи и ее распыление высокоскоростным газовым потоком, затвердевание распыленных частиц, их охлаждение и сбор. Камера распыления представляет собой конструкцию, состоящую из двустенных водоохлаждаемых обечаек, выполнена из нержавеющей стали. На верхней крышке камеры распыления смонтированы верх-

ний герметизирующий клапан и форсуночное устройство, в центральной горловине крышки установлен металлоприемник.

Клапан герметизирует камеру в периоды между распылениями и создает возможность обслуживания форсунки и металлоприемника без разгерметизации камеры. Форсунка монтируется в ступенчатом держателе. Через полость, образуемую ступенями держателя и выточками фланца, проходит тракт подачи распыливающего газа.

Металлоприемник установлен по оси форсуночного устройства. В центральной части дна металлоприемника располагается дозатор с калиброванным отверстием, через которое расплав подается в форсунку. При подготовке к приему металла металлоприемник нагревается газовой горелкой до 1300°C. Для уменьшения потерь тепла металлоприемник оборудован поворотной футерованной крышкой.

Узел охлаждения установки обеспечивает двухстадийное охлаждение порошка. Он состоит из двух смонтированных в корпусе и обращенных друг к другу основаниями конусов. Верхний конус образует с корпусом концентрическую щель, куда поступает и равномерно распределяется по периферии распыленный порошок. Навстречу порошку поступает азот, в противотоке которого осуществляется первая стадия охлаждения частиц. Нижний конус узла охлаждения выполнен из тканной металлической сетки. Под сетку подается холодный азот и перемещающийся по сетке порошок проходит вторую стадию принудительного охлаждения. Под узлом вторичного охлаждения смонтирована шлюзовая камера, предназначенная для смены порошкосборника без разгерметизации камеры распыления. Порошкосборник имеет герметизированный корпус с двумя горловинами, на которых установлены вакуумные затворы. Благодаря этому, порошок в сборнике может храниться или передаваться дальше в вакуумированном состоянии, или под защитой инертного газа, без сообщения с атмосферой.

В качестве теплообменников в системе охлаждения газа установлены два вертикальных кожухотрубчатых холодильника с сум-

марной поверхностью охлаждения 90 м². Охлаждаемый газ подается по трубам холодильника, а охлаждающая вода – по межтрубному пространству.

Для очистки отработанного газа от металлических частиц предусмотрены фильтры грубой и тонкой очистки. Фильтр грубой очистки представляет собой «гармошку» колец из пористой нержавеющей стали толщиной 0,8 мм. Фильтрующая поверхность – 15,6 м². Номинальная пропускная способность фильтра 2500 м³ /ч, тонкость фильтрации 99 % частиц размером более 5 мкм. Фильтр тонкой очистки со стандартным фильтрующим элементом обеспечивает тонкость фильтрации 99,99 % частиц более 0,1 мкм.

Все подсистемы распылительной установки связаны между собой схемой электроуправления, что позволяет вести процесс в полуавтоматическом режиме. В частности, подача газа на распыление осуществляется автоматически по сигналам от радиационного пирометра, сфокусированного на выходной конец металлопровода форсунки.

Техническая характеристика установки МРС(Г) – 3800:

Число плавильных печей.....	2
Емкость плавильного тигля (по стали), кг.....	600
Максимальная температура расплава, °С.....	1800
Время расплавления и перегрева металла до 1650°С, мин.....	40
Установленная мощность плавильного агрегата, кВт.....	1054
Время слива металла из печи, мин.....	3
Масса плавильного агрегата, т.....	30
Рабочий газ при распылении.....	азот
Давление рабочего газа перед форсуночным устройством, МПа ≤	2
Расход газа на распыление, м ³ /мин.....	18-24
Расход газа на охлаждение порошка, м ³ /мин.....	12-18
Производительность (по стали), кг/мин.....	30-40
Емкость металлоприемника (по стали), кг.....	700
Внутренний диаметр камеры распыления, мм.....	2100

Расстояние свободного полета частиц, мм.....	7000
Емкость порошкосборника (по порошку стали), кг.....	1250
Размеры установки, мм	15000×15000×15000
Масса установки (без плавильных печей), т	120

Установка МРС(г) – 3800 предназначена для промышленного производства порошков инструментальных сталей и сплавов, магнитных и наплавочных материалов, технического железа, а также цветных металлов и сплавов.

Важным конструктивным узлом установок газового распыления металлических расплавов является пневматическая форсунка. Пневматические форсунки можно разделить на две группы. К первой относятся форсунки, работающие на горячем дутье, температура которого на 100-200°С выше температуры плавления распыляемого металла. Эти форсунки обычно применяются при распылении легкоплавких металлов – свинца, олова, цинка, алюминия. Ко второй группе относятся форсунки, работающие на холодном дутье. Они применяются для распыления расплавов с более высокой температурой плавления – меди, железа, никеля и их сплавов. Основные требования, предъявляемые к конструкции распылительного узла, формулируются следующим образом:

- зона распыления должна иметь достаточную протяженность и быть максимально приближена к форсунке;
- наружная граница металлогазового факела должна совпадать с наружной границей газового потока;
- коагуляция капель в зоне распыления должна быть минимальной;
- распыление не должно сопровождаться набрызгиванием металла на нижнюю часть форсунки;

На рис. 1.33 показана схема форсунки, работающей на горячем дутье.

Горячий газ тангенциально подается в газовую камеру форсунки, которая оканчивается сужающейся частью сопла. По мере движе-

ния в камере газ разгоняется и в критическом сечении достигает звуковой скорости. Сопло рассчитано и выполнено так, что при дальнейшем перемещении газа по расширяющейся части скорость газа продолжает расти. Проходя кромку внутренней короткой стенки сопла, газовый поток оказывает эжектирующее воздействие на струю расплава, вытекающую из сливного отверстия. На срезе внутренней кромки сопла давление становится меньше атмосферного, и расплав внедряется в газовый поток. Первичные крупные пряди расплава взаимодействуют с газом непосредственно на срезе сопла, где разрушающее воздействие газового потока максимально.

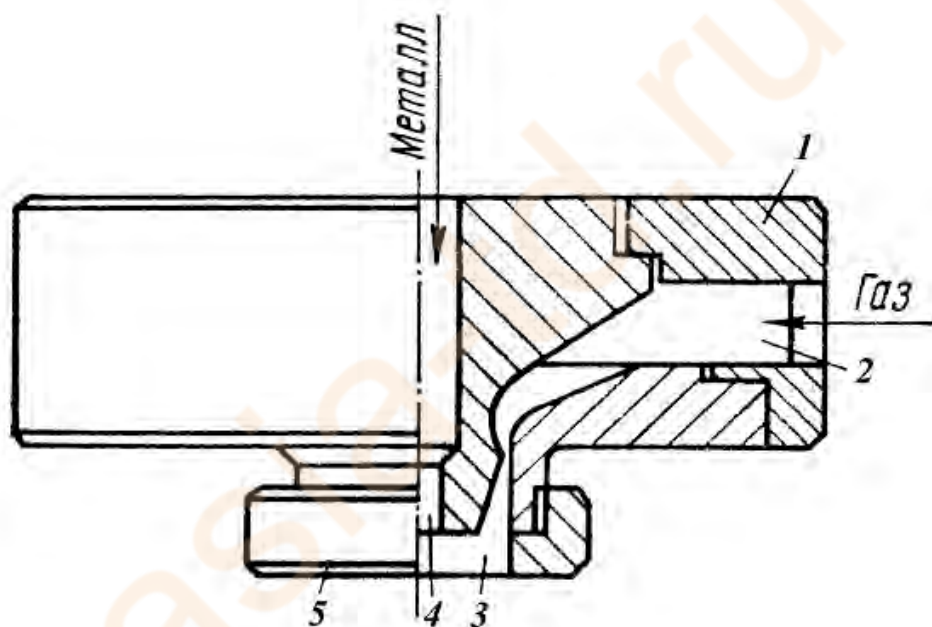


Рис. 1.33. Форсунка, работающая на горячем дутье: 1 – корпус; 2 – газовая камера; 3 – сопло Лавали; 4 – канал для расплава; 5 – удлинитель сопла

Конструкции форсунок, подобные той, что приведена на рис. 1.33, при распылении олова обеспечивают производительность до 200 кг/ч. Температура распыливающего газа (воздуха) 500 – 600 °С, давление 0,4 МПа. Размер порошковых частиц менее 63 мкм, причем выход фракции с размером менее 45 мкм составляет более 90 %.

На горячем дутье работают также форсунки эжекционного типа (рис. 1.34). Принцип действия этих форсунок основан на эжекции струи расплава с последующим ее дроблением.

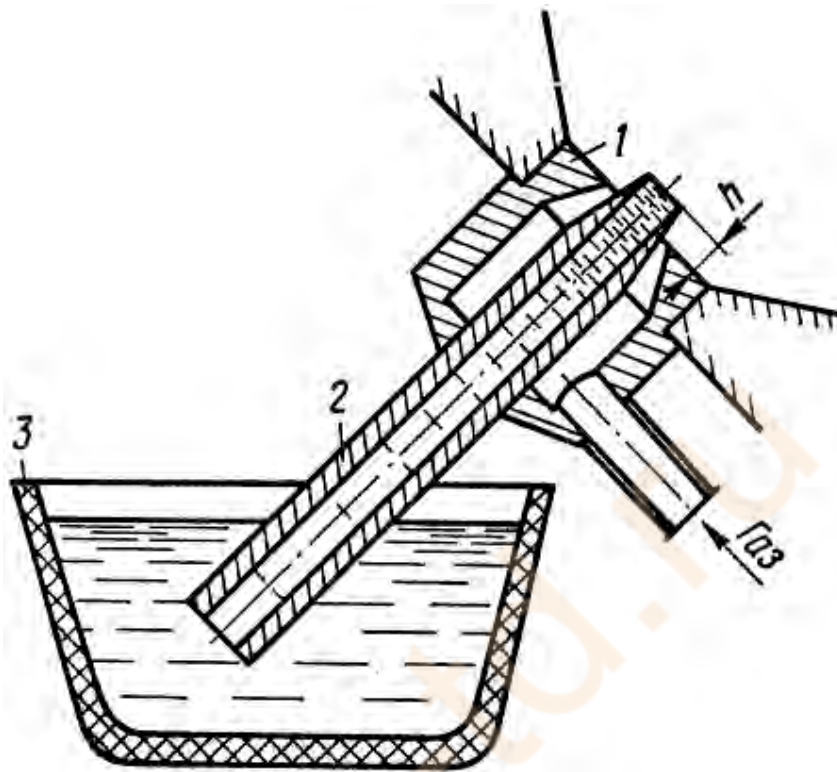


Рис. 1.34. Эжекционная форсунка: 1 – кольцевое газовое сопло; 2 – металлопровод; 3 – ванна с расплавом

Газовый поток из кольцевого сопла 1 создает на срезе трубки 2 разрежение, под влиянием которого расплав по каналу трубки поступает в зону распыления и дробится на капли. Величина разрежения зависит от давления распыливающего газа в камере форсунки, температуры газа, площадей сечения газового сопла и отверстия трубки, а также от других менее значимых факторов. При дозвуковых скоростях потока определяющее влияние на величину разрежения оказывает давление распыливающего газа, т. е. его скорость на срезе сливной трубки. При сверхзвуковом истечении газа величина разрежения определяется плотностью газа.

Типичная конструкция форсунки, работающей на холодном дутье, показана на рис. 1.35.

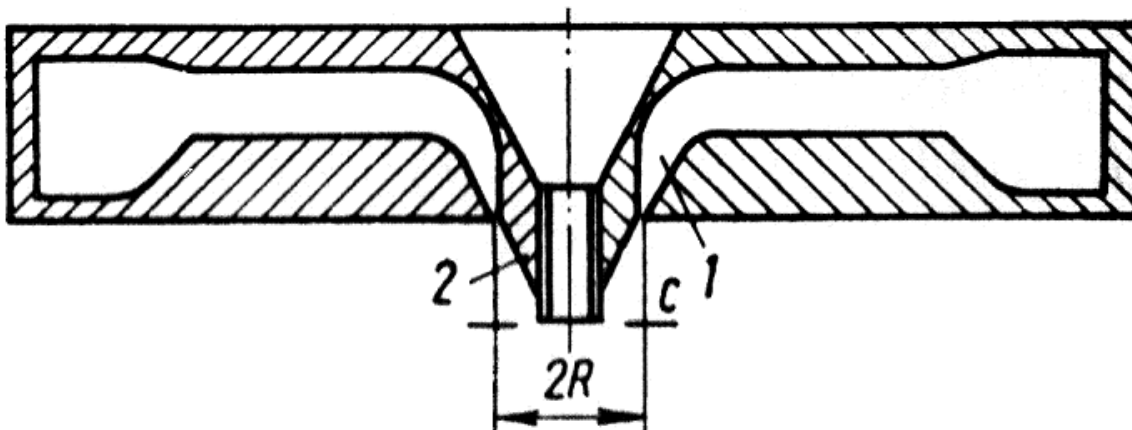


Рис. 1.35. Форсунка со сверхзвуковым соплом, работающая на холодном дутье: 1 – диффузор внутренней камеры; 2 – центральное тело сопла

Струя металла по сливному отверстию вводится в зону дробления в области сечения С. Сверхзвуковой поток газа имеет форму цилиндра и в сечении С представляет собой кольцо с радиусом R . В этом сечении поток имеет максимальную скорость и минимальный объем. Это обеспечивает эффективное использование энергии потока при распылении. Струя дробится до капель конечного размера в непосредственной близости от среза газового сопла, т.е. при высокой скорости газового потока. К недостаткам форсунок этого типа надо отнести налипание брызг металла на торец форсунки, оплавление и деформацию кварцевой трубки, через которую расплав подается в зону дробления. Это может приводить к нарушению процесса распыления. Кроме того, наблюдаются случаи затвердевания расплава в трубке, когда металлоприемник имеет температуру ниже 1000°C перед заливкой расплава, или температура перегрева расплава недостаточно высока. При работе с описанной форсункой приходится производить демонтаж и новую сборку распылительного узла после каждой плавки.

Отмеченные недостатки устраняются в конструкции бесконтактной форсунки, схема которой приведена на рис. 1.36.

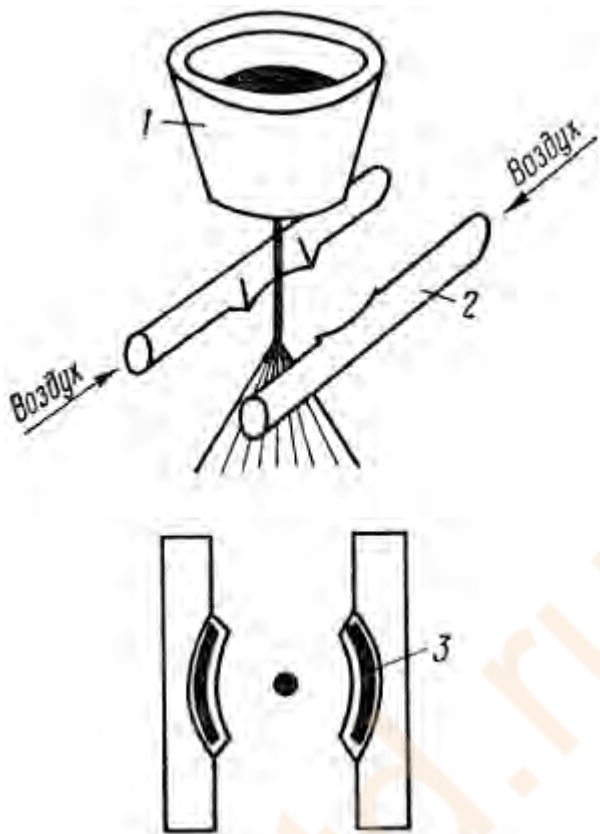


Рис. 1.36. Бесконтактная форсунка с дуговыми соплами:
1 – металлоприемник; 2 – газовая камера; 3 – дуговые сопла

Форсунка работает по принципу дробления свободно истекающей струи расплава двумя отдельными газовыми потоками. При такой схеме в зоне распыления не возникает разрежения, а, следовательно, исключается набрызгивание капель металла на форсунку. Обеспечивается также простота наладки распылительного узла.

Для получения порошков из сплавов, содержащих металлы с высоким химическим средством к кислороду (жаропрочные никелевые сплавы и др.) применяют установки газового распыления, оборудованные вакуумной плавильной камерой, а иногда и камерой, заполненной инертным газом, в котором производят выгрузку, рассев и упаковку порошка. Такую камеру называют чистой комнатой. Типичные параметры газового распыления жаропрочного никелевого сплава приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Технологические параметры газового распыления
никелевого сплава**

Технологические параметры	Численные значения
Температура плавления, °С	1400
Температура распыляемого расплава, °С	1550
Газ – распылитель	аргон
Давление газа на входе в форсунку, МПа	2
Расход газа, м ³ /мин	8
Скорость газа на выходе из сопла, м/с	100
Угол атаки газом струи расплава, градус	40
Производительность распыления, кг/мин	20
Средний размер частиц порошка, мкм	120

Для производства распыленных порошков преимущественно из легкоплавких металлов и сплавов применяют установки с горизонтальным подводом газового потока. В последнее время за рубежом установки горизонтального типа стали применять и для производства стальных порошков. Горизонтальная конструкция камеры распыления снижает стоимость производственных помещений и затраты на монтаж и эксплуатацию оборудования.

1.11.8. Технология распыления расплава потоком жидкости

Применение жидких энергоносителей (вода, масло и др.) для распыления металлических расплавов обусловлено как техническими, так и экономическими соображениями. Например, при распылении расплава водой высокого давления формируются частицы несферической формы с развитой поверхностью. Порошки с такой формой частиц характеризуются хорошей прессуемостью при комнатной температуре. Жидкие энергоносители позволяют изменять исходный состав расплава, осуществляя, например, его обезуглероживание при распылении чугуна водой, или науглероживание при распылении углеводо-

родными жидкостями, которые одновременно защищают распыленные частицы от окисления. Важным техническим преимуществом жидкоструйных распылителей является то, что струя жидкости сохраняет свою скорость, давление и разрушающую способность на более протяженном участке (по сравнению с газовым потоком), что делает жидкоструйный распылитель более стабильным и эффективным в работе. Важнейшее экономическое преимущество процесса водного распыления – низкая стоимость энергоносителя и высокая производительность. По этой причине процесс распыления водой является одним из основных способов промышленного производства порошков чистого железа и легированных сталей, ежегодный объем выпуска которых исчисляется сотнями тысяч тонн.

На рис. 1.37 показана схема установки распыления расплавов водой.

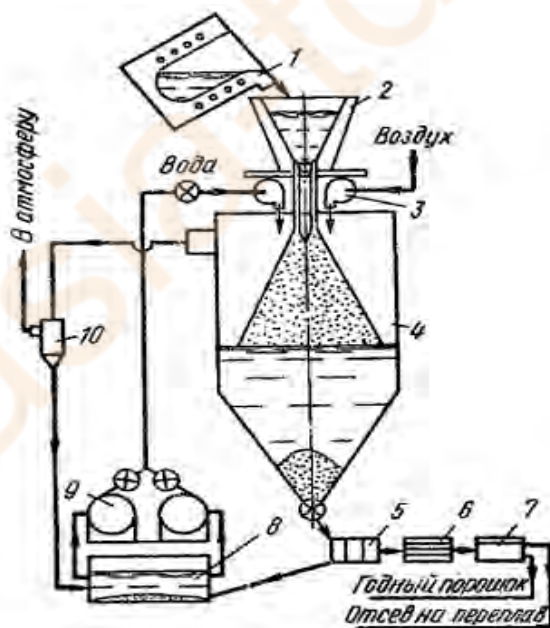


Рис. 1.37. Схема установки распыления расплава водой:
 1 – индукционная печь; 2 – металлоприемник; 3 – форсунка;
 4 – камера; 5 – гидроциклон; 6 – центрифуга; 7 – сушилка;
 8 – бак-отстойник; 9 – насос высокого давления; 10 – циклон

Цилиндрическая камера распыления обычно имеет высоту около 5 м при диаметре ~ 2 м. В нижней части камеры имеется приемник порошка, оканчивающийся выпускным отверстием с запорным вентилем. В верхней части камеры располагают люки для наблюдения за процессом распыления и устройство для орошения водой стенок камеры. На верхней крышке камеры установлен металлоприемник, подогреваемый газовыми горелками. Под металлоприемником на крышке камеры смонтировано форсуночное устройство, обычно включающее несколько гидравлических форсунок. Установка оборудована насосом высокого давления, баком-отстойником, гидроциклоном, центрифугой и сушилкой. Расплав стали получают в электродуговой печи. Распыление проводят при температуре металла 1650 – 1680 °С водой, подаваемой через щелевую форсунку при давлении 8 – 10 МПа. Остальные технологические операции аналогичны ранее описанным при газовом распылении.

При выборе и конструировании гидравлических форсунок обычно используют схему дробления свободно истекающей струи расплава отдельными струями воды, расположенными симметрично по отношению к струе расплава. На рис. 1.38 показана схема распыления расплава двухкамерной гидравлической форсункой, а на рис. 1.39 конструкция соплового насадка. Форсунка представляет собой две симметрично расположенные относительно струи расплава камеры с сопловыми насадками. Такая конструкция позволяет легко регулировать угол наклона струй воды к струе расплава и расстояние между камерами. Давление воды в камере форсунки P и ее расход Q определяются по формулам:

$$P = W_B^2 / 2\varphi_1 g, \quad (1.59)$$

$$Q = \varphi_2 F_{кр} \sqrt{2gP}, \quad (1.60)$$

где φ_1 – коэффициент скорости истечения; φ_2 – коэффициент расхода; $F_{кр}$ – площадь сопла в критическом сечении; g – ускорение силы тяжести.

Коэффициенты φ_1 и φ_2 определяются геометрией сопла.

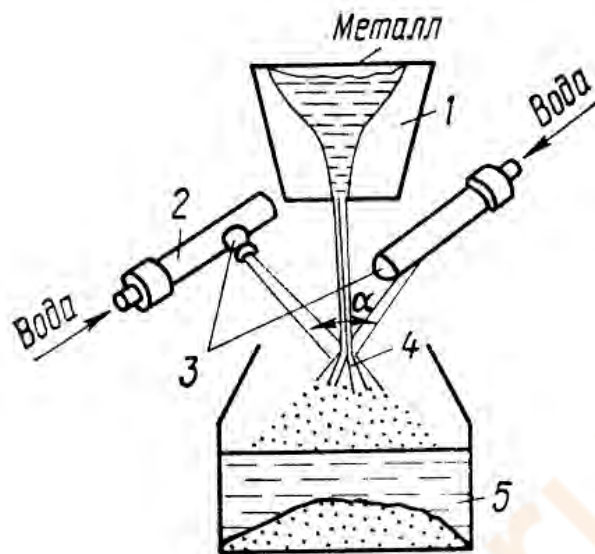


Рис. 1.38. Схема распыления расплава двухкамерной форсункой:
1 – металлоприемник; 2 – кольца форсунки; 3 – насадок с соплом;
4 – зона распыления; 5 – приемник порошка

Длина начального участка струи l_H , на котором скорость струи сохраняет приемлемое значение (больше некоторой критической величины), определяется по формуле:

$$l_H = d_o (100 - 2,5 \cdot 10^{-5} Re), \text{ м} \quad (1.61)$$

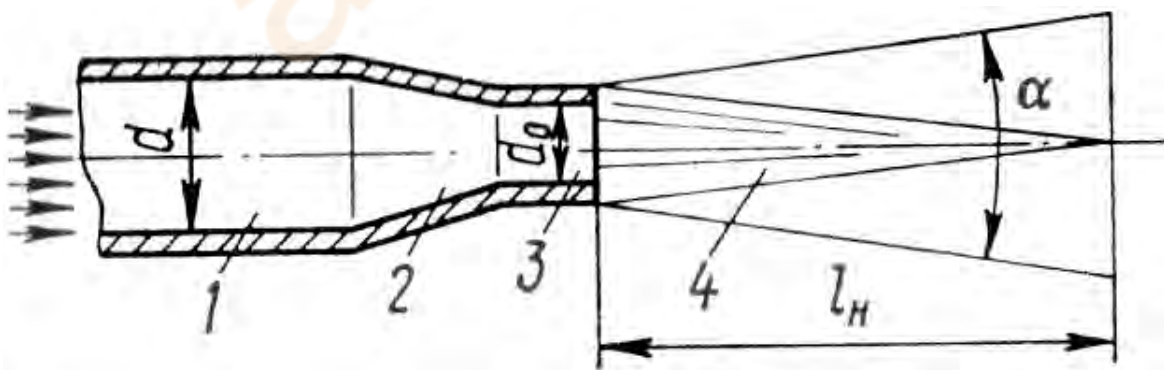


Рис. 1.39. Схема сопловой насадки гидравлической форсунки:
1 – подводящий канал; 2 – переходной участок;
3 – выходная часть насадки; 4 – начальный участок струи

У промышленных распылительных установок форсуночные узлы состоят из 6 – 8 форсунок. В СССР способ получения порошков распылением расплавов водой был разработан Институтом проблем материаловедения АН УССР в 1976 г. и внедрен в производство НПО «Тулачермет». В 1985 г. на Сулинском металлургическом заводе (СМЗ) пущен в эксплуатацию цех по производству железных порошков, распыленных водой высокого давления. Расплав получают в дуговой электросталеплавильной печи емкостью 25 т. и при температуре 1680-1690 °С выпускают в нагретый до 700 – 800 °С разливочный двухстопорный ковш. Распыляют расплав при давлении 9 – 2 МПа с помощью форсунки кольцевого щелевого типа. Порошок-сырец обезвоживают в три стадии (сгущение, фильтрование и сушка), а затем в печах с шагающими балками отжигают на поддонах при 1050 °С в диссоциированном аммиаке или водороде. Образовавшийся спек выбивают из поддонов, дробят в валковых дробилках и доизмельчают в молотковых мельницах. Полученный порошок классифицируют на виброгрохотах, проводят усреднение в двухконусном смесителе и передают на автоматизированную упаковочную линию. Упаковочная машина изготавливает мешки из полиэтиленовой пленки, заполняет их порошком (по 25 кг.) и устанавливает мешки на поддоны (по 40 шт. на поддон).

За рубежом фирмы “Powdrex Ltd” (Великобритания), “Mannesman Pulvermetall” (Германия), “Hoganes” (Швеция) и др. специализируются на производстве железных и стальных порошков способом распыления расплава водой высокого давления. Для предотвращения чрезмерного окисления порошка в процессе распыления японская фирма «Сумитомо Металз» производит порошки инструментальных сталей, распыляя расплав не водой, а минеральным маслом. Содержание кислорода в порошках, распыленных маслом, обычно не превышает 0,1 %.

В качестве примера в табл. 1.9 приводятся технологические параметры распыления расплава нержавеющей стали водой (зарубеж-

ные данные).

Таблица 1.9

Технологические параметры распыления водой расплава нержавеющей стали

Технологические параметры	Численные значения
Температура плавления, °С	1365
Температура расплава, °С	1510
Диаметр струи металла, мм	6
Расход расплава (производительность), кг/мин	22
Число гидравлических форсунок, ед.	8
Угол атаки водяных струй, градус	38
Давление воды на входе, МПа	9
Расход воды, л/мин	200
Скорость воды на выходе, м/с	110
Средний размер частиц порошка, мкм	60

1.11.9. Технология центробежного распыления

Применение центробежных сил для распыления металлических расплавов привлекательно тем, что процесс можно проводить в вакууме или в инертной безобменной атмосфере без участия энергоносителей. Это позволяет получать более чистые порошки, а в ряде случаев и удешевляет процесс. Существуют две принципиальные схемы центробежного распыления (рис. 1.40). Первая из этих схем реализуется при оплавлении торца быстро вращающейся заготовки. Источником нагрева может служить электрическая дуга, плазменная струя или электронный луч. По этой схеме формирование расплава и его распыление совмещены и происходят одновременно.

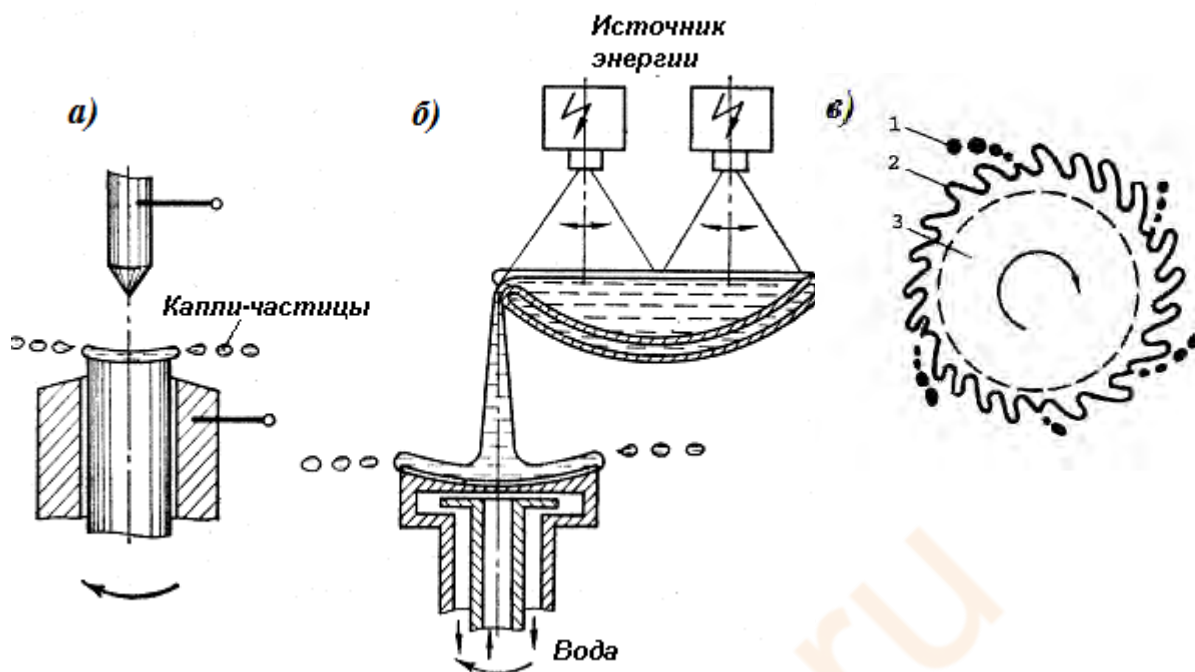


Рис. 1.40. Центробежное распыление расплава: а – метод вращающегося электрода; б – метод заливки на вращающийся распылитель; в – формирование капель (1 – частицы; 2 – тороидальный валик; 3 – вращающийся распылитель)

Расплавляемый на торце заготовки металл под действием центробежных сил перемещается к периферии торца, образуя по его периметру тороидальный валик, удерживаемый силами поверхностного натяжения. Толщина пленки расплава на торце оплавленной заготовки определяется уравнением:

$$\delta = \left(\frac{6G\eta}{\pi\omega^2 D^2 \gamma_{ж}^2} \right)^{1/3}, \quad (1.62)$$

где G – удельный расход расплава; ω – угловая скорость вращения электрода; D – диаметр вращающегося электрода.

По мере накопления металла в валике центробежные силы, действующие на расплав, возрастают и в какой то момент превосходят силы поверхностного натяжения. Происходит распыление металла, причем в зависимости от расхода расплава режим образования капель меняется. При малом расходе отдельные капли расплава срываются

непосредственно с кромки вращающейся заготовки.

Вторая схема центробежного распыления принципиально отличается от первой тем, что процессы плавления и распыления металла разделены. Металл расплавляют как при производстве слитков и фасонных отливок в тигле, а затем сливают образующийся расплав через калиброванное отверстие на быстро вращающийся распылитель. В качестве распылителя применяют диски, в том числе диски с лопатками, стаканы или чаши различной формы, в том числе стаканы с отверстиями для выброса струй расплава в окружающую среду. Такая схема центробежного распыления обеспечивает значительное повышение производительности процесса в сравнении со схемой вращающейся оплавленной заготовки.

При большом расходе расплава вокруг распылителя образуется тонкая круговая пленка, не связанная с кромкой распылителя. Такая пленка разрушается силами поверхностного натяжения на отдельные пряди или крупные капли, которые могут дополнительно распадаться на капли меньших размеров. Очевидно, что жидкая капля отрывается от кромки распылителя в тот момент, когда центробежная сила превысит силу поверхностного натяжения:

$$\frac{m\omega^2 D_p}{2} > \sigma \pi d, \quad (1.63)$$

где m – масса сферической частицы-капли; D_p – диаметр распылителя.

С учетом (1.63) уравнение для оценки среднего размера капель, образующихся при центробежном распылении, можно представить в виде:

$$d_k = \frac{k}{\omega} \left(\frac{\sigma}{D_p \gamma_{ж}} \right)^{0,5} \quad (1.64)$$

где k – эмпирический коэффициент, учитывающий условия формирования капли в момент ее отрыва от кромки распылителя.

Методы центробежного распыления расплава обеспечивают

возможность легкого регулирования среднего размера частиц изменением скорости вращения распылителя. Для этих методов типичен узкий фракционный состав порошка и сферическая форма частиц. Недостатком методов центробежного распыления является ограниченная возможность получения порошков мелких фракций, поскольку с повышением числа оборотов распылителя увеличивается вибрация движущихся элементов и всей распылительной установки. В условиях вибрации эффективность воздействия центробежных сил на процесс диспергирования расплава снижается.

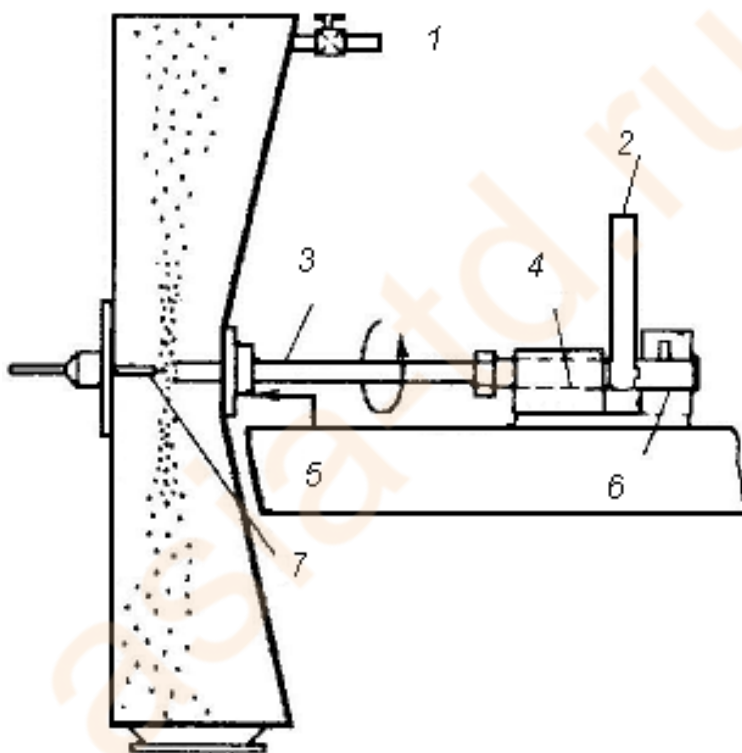


Рис. 1.41. Схема установки центробежного распыления с вращающимся электродом: 1 – вакуум, инертный газ; 2 – приводной ремень; 3 – вращающийся электрод; 4 – шпиндель; 5 – вакуумное уплотнение на вводе электрода; 6 – контактные щетки; 7 – вольфрамовый охлаждаемый катод; 8 – люк для выгрузки порошка

При производстве порошков из титановых, никелевых и некоторых других сплавов часто применяют различные модификации спо-

соба центробежного распыления с вращающимся электродом. В США получил распространение процесс вращающегося электрода, который называют методом ВЭП. На рис. 1.41 показано конструктивное оформление этого метода в установке с длинным электродом. Плавка осуществляется электрической дугой в цилиндрической камере, заполненной гелием. Диаметр камеры выбирается с таким расчетом, чтобы капли расплава во время полета успели затвердеть до того, как они соприкоснутся со стенками камеры. Теплофизические расчеты показывают, что до полного затвердевания капли титана диаметром 0,5 мм длина траектории ее движения в вакууме составит около 13 м. Наличие гелия, при давлении немного выше атмосферного, резко повышает интенсивность охлаждения распыленных частиц, что позволяет вести распыление в камерах диаметром 2 – 3 м. В качестве расходимых электродов (анодов) используют цилиндрические заготовки диаметром от 60 до 90 мм разной длины. В установках с длинным электродом электрод длиной ~ 1830 мм закрепляется в патроне снаружи камеры и вводится в камеру через вакуумное уплотнение. Существуют установки и с коротким электродом. В этих установках патрон для крепления электрода расположен в камере, и электроды длиной до 250 мм загружаются в камеру до начала процесса. Скорость вращения электродов обычно составляет от 10000 до 20000 об/мин.

Основным недостатком метода ВЭП является его низкая производительность, особенно в установках с коротким электродом. Установки с длинным электродом более производительны, однако для них требуется особо тщательная подготовка электродов. Малейшая кривизна и дисбаланс длинных электродов недопустимы при высокой скорости вращения. Требуется также особо чистая поверхность у длинных электродов, поскольку неровность поверхности выводят из строя вакуумное уплотнение на входе электрода в камеру. К недостаткам метода ВЭП надо отнести и то, что он не обеспечивает высокую чистоту порошка по посторонним включениям, особенно частицам вольфрама, образующимся в результате эрозии вольфрамового

электрода.

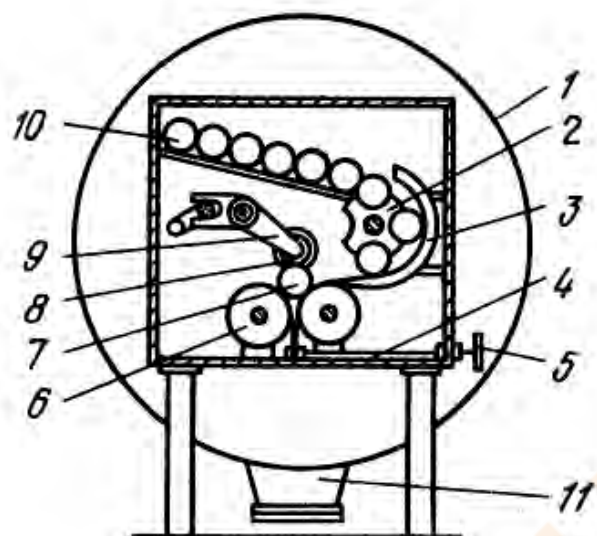


Рис. 1.42. Схема установки ВГУ-2: 1 – корпус; 2, 3 – механизм подачи заготовок; 4 – станина; 5 – регулятор зазора; 6 – опорные валки; 7 – вращающаяся распыляемая заготовка; 8 – ведущий ролик; 9 – толкатель; 10 – магазин заготовок; 11 – бункер для выгрузки порошка

Более эффективным является отечественный метод центробежного распыления по схеме бесцентрового вращения заготовки в установке ВГУ-2. На рис. 1.42 приведена схема установки. Основной идеей этого метода является использование принципа гироскопа – способности быстро вращающегося тела сохранять свое положение в пространстве. В этом случае отпадает необходимость в жестком закреплении электрода, как это имеет место в американских установках метода ВЭП. Свободно лежащая на приводных валках заготовка – электрод тем устойчивее, чем выше скорость ее вращения. Даже при наличии небольших неровностей на поверхности электрода и вызванного этим несовпадения геометрического и фактического центров тяжести, вращающийся электрод сам "находит" равновесное положение в пространстве. При высокой скорости вращения электрод как бы парит в пространстве между опорными валками, соприкасаясь с ними в

отдельных точках.

Установка ВГУ-2 снабжена магазинным устройством, вмещающим 10 электродов. По ходу процесса возможно проведение сварки следующего электрода с огарком предыдущего, чем обеспечивается практически безотходное производство. Наличие разницы в диаметрах электрода и опорных валков, скорость вращения которых значительно ниже, чем у электрода, снижает нагрузку на подшипники. Эта же конструктивная особенность установки ВГУ-2 позволяет, при необходимости, существенно увеличить скорость вращения электродов для получения более мелких фракций порошка. Наличие шлюзовых устройств обеспечивает загрузку электродов и выгрузку порошка без разгерметизации установки. Это дает большую экономию в расходе гелия и повышает степень чистоты порошка по кислороду и азоту. Наконец, возможность снизить требования к качеству поверхности и точности размеров расходующих электродов существенно удешевляет процесс.

Основные технические характеристики установки ВГУ-2:

- размер электродов – диаметр 50 – 75 мм, длина до 500 мм;
- размер камеры распыления – диаметр 2000 мм, ширина 250 мм;
- источник нагрева – плазмотрон постоянного тока с независимой дугой, сила тока 1200 А при напряжении 35 В;
- число оборотов электрода – до 15 тыс. об/мин с плавной регулировкой;
- размер приводных (опорных) валков – диаметр 150 мм, длина 800 мм;
- двигатель для валков – мотор постоянного тока мощностью 6 кВт;
- двигатель для продольного перемещения электрода – мотор постоянного тока мощностью 0,7 кВт;
- производительность – 80 кг порошка за смену;
- крупность порошка 100 ... 500 мкм в зависимости от числа оборотов электрода.

Разрабатываются и более производительные технологии центробежного распыления, к числу которых можно отнести француз-

ский метод ПВВ. Поэтому методу вертикально расположенный слиток вращается со скоростью 1000 – 4500 об/мин в вакуумной камере при глубине вакуума $\sim 10^{-3}$ Па. С верхнего торца слиток оплавляется электронной пушкой. Диаметр камеры ~ 2 м, диаметр слитка 100 мм, длина 500 мм. Мощность электронной пушки 150 кВт. Распыленные частицы не успевают затвердеть за время полета, поэтому у стенок камеры размещены специальные водоохлаждаемые экраны с покрытиями, которые поглощают кинетическую энергию удара капель при сохранении их сферической формы. Отраженные от экранов частицы падают в кольцеобразный накопительный бункер. Производительность установки до 100 т порошка в год. Покрытия экранов под действием ударов капель постепенно разрушаются, загрязняя получаемый порошок примесями, в том числе углеродом и кислородом. Кроме того, в порошке, получаемом методом ПВВ, часто наблюдаются скорлупчатые частицы, что наряду с примесями, попадающими в порошок, является существенным недостатком метода. Из-за сравнительно низкой скорости вращения слитка, методом ПВВ нельзя получать мелкие порошки (100 мкм и меньше). Существуют ограничения и по химическому составу получаемых порошков, поскольку при электронно-лучевой плавке в вакууме происходит интенсивное испарение компонентов сплава, обладающих высоким давлением насыщенного пара. Более производительная установка центробежного распыления (производительность 30 кг/ч) разработана в Германии фирмой «Крупп». Как и французская установка, она имеет вертикально расположенный слиток, вращающийся со скоростью до 7500 об/мин. Плавка ведется в вакууме с помощью двух электронных пушек. Главным отличием этой установки от французской является непрерывность в работе, что обеспечивается наличием специального устройства, с помощью которого в установку вводятся слитки для распыления в непрерывном режиме работы.

В Англии разработан метод ЦЛД (центробежное литье дроби), который позволяет получать сферические или чешуйчатые частицы

порошка с размерами от 100 до 1500 мкм. Процесс пригоден для широкой номенклатуры материалов, включая сплавы на основе железа, никеля, кобальта, титана, тугоплавких металлов. Материал в виде расходоуемого электрода (катод) подается сверху в вакуумную камеру и расплавляется дугой, возбуждаемой между электродом и вращающимся тиглем. Тигель из меди с водяным охлаждением может вращаться со скоростью от 500 до 4000 об/мин. Стекающий с электрода в тигель расплав под действием центробежной силы выбрасывается из тигля в виде микрокапель.

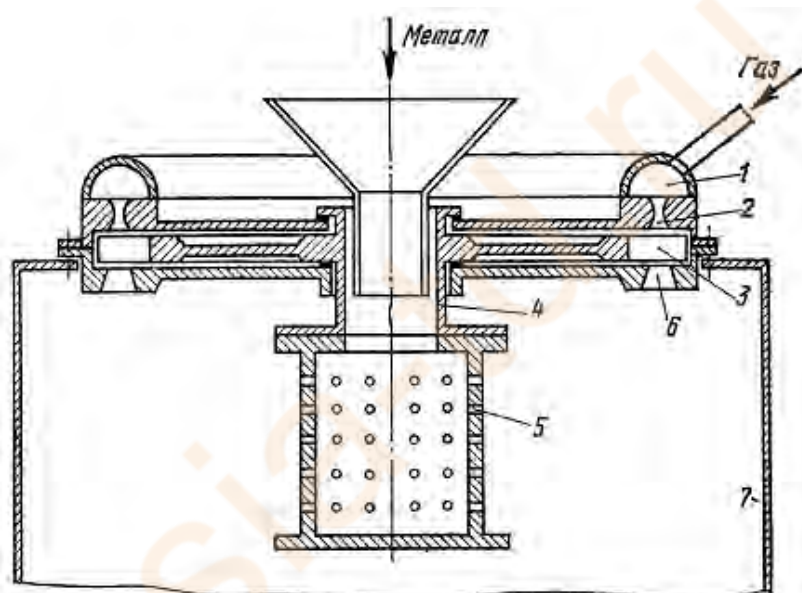


Рис. 1.43. Устройство с вращающимся перфорированным стаканом:
 1 – газовый канал; 2 – сопло на входе; 3 – диск турбины; 4 – вал;
 5 – перфорированный стакан; 6 – сопло на выходе;
 7 – камера охлаждения

Распыление ведут в атмосфере нейтрального газа, чтобы уменьшить длину траектории микрокапли до ее затвердевания. Достоинством процесса ЦЛД является простота оборудования и сравнительно высокая производительность (~ 1 кг/мин). Недостатками метода являются крупный размер частиц из-за низкой скорости вращения тигля и неоднородность получаемого порошка по форме и размерам

частиц. Частицы правильной сферической формы составляют 25 – 30 %, а остальные частицы имеют неправильную форму, в виде игл и пластин.

Для получения порошков из легкоплавких, например, алюминиевых сплавов, иногда применяют центробежные установки с перфорированным стаканом. Пример такой установки показан на рис. 1.43. В этой установке газ под давлением ~ 1 МПа из распределительного кольца 1 через сопла 2 поступает на лопатки турбинного диска 3, который через фланец 4 передает вращение перфорированному стакану 5. Расплав, заливаемый в стакан 5, диспергируется при истечении из отверстий сначала центробежными силами, а затем газовым потоком через сопла 6. Перфорированный цилиндр вращается со скоростью до 4600 об/мин. Размер частиц определяется не только скоростью вращения стакана, но и размером отверстий в цилиндре. Тонкие порошки с размером частиц менее 50 мкм образуются при размерах отверстий 0,7 – 0,8 мм, крупные порошки (более 160 мкм) – при размере отверстий 1,5 - 1,6 мм.

Крупные порошки алюминия и магния получают методом вращающейся тарелки, внутренняя поверхность которой имеет форму параболоида вращения. Тарелка нагрета до температуры, превышающей точку плавления металла для образования на ней пленки жидкого металла. Распыление проводят в среде защитного газа. Размер частиц магниевого порошка колеблется от 70 до 450 мкм.

Автором с сотрудниками разработан способ центробежного распыления металлических расплавов с затвердеванием частиц в жидкости. На рис. 1.44 показана схема установки для распыления расплава этим способом. Процесс осуществляется следующим образом. В сборник порошка заливается охлаждающая жидкость (вода или минеральное масло) в объеме 100 л. Камера установки герметизируется, для чего в донной части литейной воронки устанавливается проплавленная прокладка из фольги или тонкой жести. Материал прокладки тот же, что и распыляемый расплав. Затем камера вакуумируется и,

при необходимости, заполняется инертным газом. Перед распылением литейная воронка нагревается газовой горелкой до 1000 – 1100 °С. После завершения подготовительных операций включаются приводы вращения стакана-распылителя и сборника порошка, и жидкий металл заливается в литейную воронку.

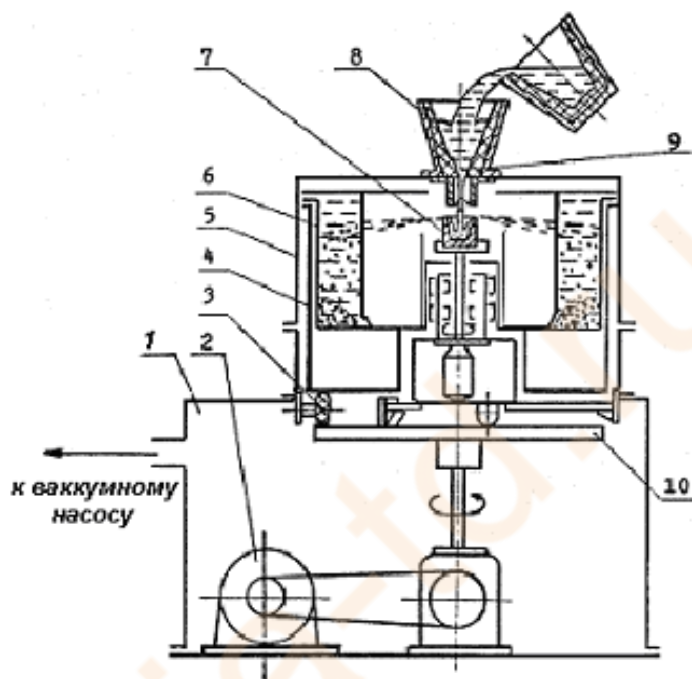


Рис. 1.44. Опытная установка центробежного распыления:
 1 – вакуумная камера; 2 – электропривод центробежного стола;
 3 – ролик; 4 – бак; 5 – защитный кожух; 6 – сборник порошка с охлаждающей жидкостью; 7 – стакан-распылитель с автономным электроприводом; 8 - литейная воронка; 9 – металлопровод;
 10 – центробежный стол

После проплавления прокладки струя расплава попадает в стакан, а распыленные частицы в сборник с охлаждающей жидкостью. Эксперименты показали, объем жидкости должен выбираться с таким расчетом, чтобы толщина слоя жидкости во вращающемся сборнике порошка была не менее 100 мм. При меньшей толщине слоя крупные капли не успевают затвердеть и образуют на стенке сборника настыли. В экспериментальной установке получали порошки инструмен-

талей и конструкционных сталей, чугунов, медных и алюминиевых сплавов. В качестве охлаждающих жидкостей применяли воду и вакуумное масло с низкой упругостью пара. При использовании такого масла процесс распыления можно вести в вакууме. В тех случаях, когда охлаждающей жидкостью была вода, камеру установки после вакуумирования заполняли азотом. Объем воды в количестве 100 л позволяет получить за одну плавку 20 кг стального порошка (без кипения воды). Средний размер частиц порошка при скорости вращения стакана-распылителя 3000 об/мин составил 400 мкм.

В военно-морской исследовательской лаборатории США разработан двухстадийный метод распыления расплава на быстро вращающемся диске-мишени, кромка которого покрыта масляной пленкой.

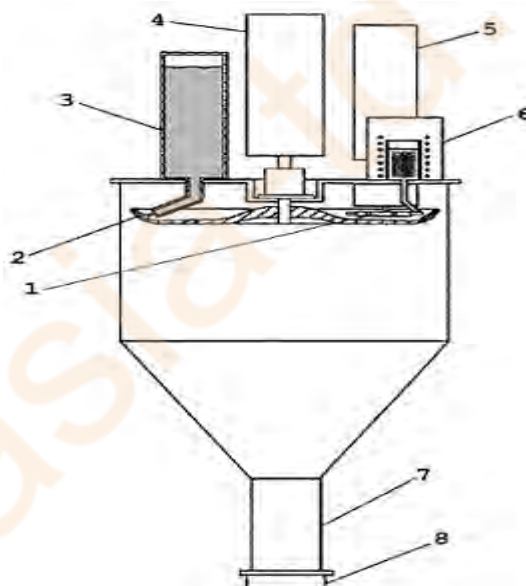


Рис. 1.45. Схема распыления расплава на диске с масляной пленкой:

1 – крыльчатка; 2 – подача масла; 3 – резервуар с маслом;

4,5 – электроприводы; 6 – плавильная печь;

7 – сборник порошка; 8 – дозатор

Опытная установка (рис. 1.45) состоит из вакуумной камеры, на верхней крышке которой смонтирована индукционная плавильная печь и резервуар для масла. В распылительном процессе используется

масло для вакуумных насосов с низкой упругостью паров. Внутри камеры смонтирован диск диаметром 840 мм с отбортованной кромкой. У края диска, с внутренней стороны его кромки, размещается крыльчатка с лопатками, которая может вращаться как по часовой, так и против часовой стрелки. Скорость вращения диска до 7000 об/мин, максимальная скорость вращения крыльчатки 8000 об/мин. Жидкий металл поступает из печи по каналу с электроподогревом и направляется на лопатки крыльчатки, где происходит первая стадия дробления расплава. Образующиеся капли расплава отбрасываются лопатками на кромку диска. На поверхности диска все время присутствует масляная пленка толщиной $\sim 0,5$ мм. При ударе капли о поверхность масляной пленки, скорость которой составляет ~ 300 м/с, происходит вторая, особенно эффективная стадия дробления. Масло подается не только на диск, но и на крыльчатку для того, чтобы предотвратить налипание металла на лопатки и обеспечить их охлаждение. В опытной установке получали порошки олова со средним размером частиц 24 мкм, а также порошки эвтектического сплава Al – Cu.

1.11.10. Технология получения порошков-чешуек, нитей и лент

Возможность существенного повышения скорости охлаждения металлического расплава при затвердевании тонких чешуек, нитей и лент на твердом холодном экране стимулировала разработку соответствующих методов и технологий. Одна из первых лабораторных установок для получения тонких металлических пленок при сверхвысоких скоростях охлаждения была создана отечественными учеными И. С. Мирошниченко и И. В. Салли еще в 50-х годах прошлого века. После расплавления небольшой порции металла, он сбрасывается в зазор между полированными медными пластинами, которые захлопываются с помощью пружин, мгновенно расплющивая расплав. Образующаяся пленка затвердевает со скоростью охлаждения 10^7 – 10^8 К/с. В 1960 г. П. Дювец с сотрудниками в Калифорнийском университете

методом выстреливания капли расплава на медную подложку, получил первые образцы аморфного металлического сплава. Исследования тонких пленок показали перспективность сверхбыстрого затвердевания и послужили стимулом для разработки промышленных технологий.

Простейшая технология газового распыления с затвердеванием капель расплава на цилиндрическом водоохлаждаемом экране разработана автором с сотрудниками. В камере распыления размещен экран, представляющий собой цилиндрическую трубу, установленную соответственно с направлением подачи жидкого металла в распылительную камеру. Металлический расплав поступает из литейной воронки и диспергируется струей азота, направляемого из форсунки. В результате формируется конусообразный металлогазовый факел, образующие которого составляют с вертикальной стенкой экрана некоторый угол. Изменяя этот угол, можно регулировать процесс таким образом, чтобы до 50 % объема распыленных частиц в жидком состоянии попадали на стенку экрана, образуя при затвердевании пленки в формы чешуек. Чешуйки потоком газа сдуваются со стенки экрана и вместе со сферическими частицами, образующимися в центральной зоне металлогазового факела, попадают в сборник порошка. Последующее разделение чешуйчатых и сферических порошков производится рассевом на сите. По описанной технологической схеме производили опытно-промышленные партии сферических и чешуйчатых порошков массой до 40 кг за одну плавку из быстрорежущих сталей и других сплавов. Чешуйки подвергали размолу в конусно-инерционной дробилке для последующего изготовления заготовок и деталей методами холодного прессования и спекания. Толщина чешуйки и, соответственно, типичный размер порошковых частиц колеблются в пределах от 20 до 150 мкм.

Канадские фирмы разработали способ плазменного распыления для получения тонких порошков из титана и других химически активных металлов и сплавов. В вакуумной камере размещены три

плазмотрона под углом $20 - 40^\circ$ к вертикали. Распыляемый металл или сплав в виде проволоки поступает в зону плавления. В качестве плазмообразующего газа используется аргон. Расплавление и распыление металла происходит одновременно при воздействии высокотемпературных потоков плазмы. Получены порошки сферической формы из титана и его сплавов, а также порошки жаропрочных никелевых сплавов. Средний размер частиц в пределах от 40 до 90 мкм.

Технологические схемы получения из расплава тонких нитей иллюстрируются на рис. 1.46. Основным требованием при непрерывном изготовлении нитей является необходимость фиксирования расплава в заданной форме вплоть до момента его затвердевания.

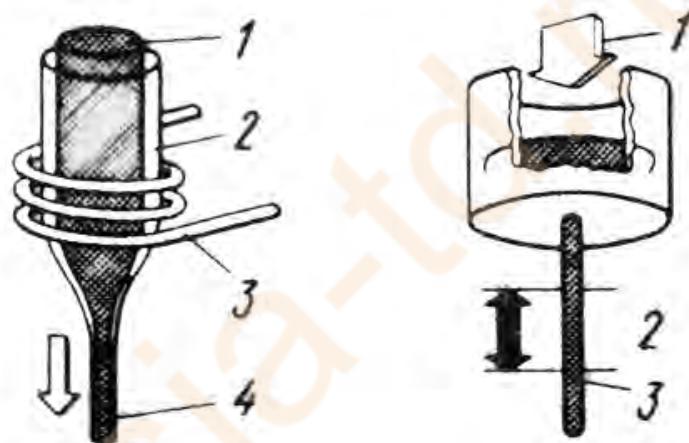


Рис. 1.46. Схемы устройств для получения тонких нитей:
 а – вытяжка расплава в стеклянной оболочке (1 – исходный металлический материал; 2 – стеклянная трубка; 3 – индуктор; 4 – волокно в оболочке);
 б – экструзия расплава в стабилизирующую среду (1 – давление; 2 – область стабилизации; 3 – проволока в твердом состоянии)

Это достигается путем протяжки расплава с оболочкой из вязкого оксидного стекла через соответствующий источник нагрева, в качестве которого обычно используют индуктор. В результате получают тонкое волокно, заключенное в капиллярную оболочку из стекла. Другой метод изготовления нитей заключается в выдавливании (экс-

трузии) расплава через калиброванное отверстие в стабилизирующую среду. Стабилизирующая среда обеспечивает затвердевание нити или образование на ее поверхности оболочки в результате химической реакции расплава со средой, например, при окислении. В качестве стабилизирующей среды может использоваться закалочная жидкость,двигающаяся синхронно с образующейся нитью. Описанными методами получают нити из разных металлов, в том числе из алюминия, серебра, стали и др.

Технологические схемы получения лент представлены на рис. 1.47.

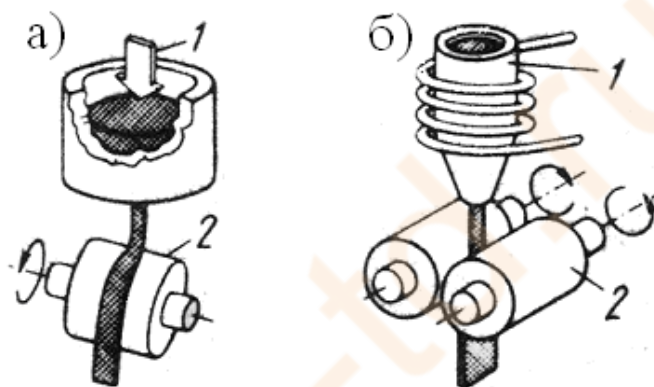


Рис. 1.47. Схемы устройств для получения ленты: а – спиннингование расплава (1 – давление; 2 – водоохлаждаемый барабан); б – прокатка расплава (1 – тигель с расплавом; 2 – валки)

Наибольшее распространение получил метод спиннингования расплава. Расплав под давлением газа подается через калиброванное сопло на вращающийся водоохлаждаемый барабан. Таким способом получают непрерывные металлические ленты. Имеются и другие модификации этого способа, в частности с подачей расплава на внутреннюю поверхность диска или барабана. В этом случае центробежные силы способствуют лучшему контакту между расплавом и холодной подложкой. Применяют также схемы с вращением барабана или диска относительно вертикальной оси. Диаметр вращающихся барабанов и дисков обычно составляет от 100 до 400 мм, линейная скорость формирования ленты 30-70 м/с. Разливку металла и форми-

рование ленты чаще осуществляют на воздухе, но имеются сообщения и об устройствах, работающих в вакууме. Вакуум способствует образованию более однородных по толщине лент за счет устранения аэродинамических возмущений и позволяет уменьшить толщину ленты. Типичная толщина лент, полученных способом спиннингования, составляет 10 – 30 мкм при ширине 20 – 100 мм. Скорость охлаждения расплава $10^6 - 10^7$ К/с.

Другим способом получения лент является прокатка расплава в валках. Этот способ во многом подобен известному промышленному процессу прокатки тонкой полосы с непрерывной заливкой расплава в зазор между валками. В промышленности прокаткой из расплава получают полосы из алюминиевых и других сплавов толщиной до 6 мм.

Тонкие ленты микронной толщины получают из небольших порций расплава, которые свободным падением или под газовым давлением подают в зазор между валками. Типичный диаметр валков ~ 50 мм, скорость вращения до 5000 об/мин. После попадания расплава в валки, контакт расплава с валками имеет место на протяжении очень короткого отрезка времени. При выходе ленты из валков контакт нарушается, лента направляется в сосуд с жидким азотом для предотвращения распада метастабильных фаз, однако скорость охлаждения ленты снижается, что является недостатком этого способа. Способ прокатки расплава наиболее широко применяется в Японии и США. Он перспективен для промышленного производства гладкой ленты и листа из расплава, несмотря на сравнительно низкую скорость охлаждения ($\sim 10^5$ К/с) из-за кратковременного контакта расплава с валками. Уже существуют промышленные установки для получения ленты шириной 300 мм и более.

Промышленное применение находит также механическое измельчение тонких лент для получения аморфных и микрокристаллических порошков. Например, фирма "Элайд – Сигнал" (США) использует опытно-промышленную установку для получения способом спиннингования ленты из алюминиевых сплавов, которая затем раз-

малывается в порошок. Производительность установки 112 т/год.

ГЛАВА 2. СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И МЕТОДЫ ИХ КОНТРОЛЯ

Свойства порошка определяются не только физической природой исходного металла, но также размером и формой частиц, содержанием примесей и способом производства. Различают химические, физические и технологические свойства порошков. Химические свойства это пирофорность и токсичность порошков, содержание в них основного металла, легирующих добавок и примесей. К физическим свойствам относят форму и размер частиц, их распределение по размерам, удельную поверхность, истинную плотность и микротвердость частиц. Технологические свойства включают в себя насыпную плотность и плотность утряски, текучесть, уплотняемость, прессуемость и формуемость порошка. Порошки с одинаковым химическим составом могут существенно различаться по физическим характеристикам и технологическим свойствам. В зависимости от свойств порошка выбираются условия его дальнейшей обработки, которые

наряду со свойствами порошка определяют свойства конечных изделий. Возможность получения широкой гаммы порошков с различными свойствами придает особую гибкость и универсальность порошковым технологиям при создании на их основе новых материалов.

2.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химический состав порошка зависит от физической природы металла, степени чистоты исходных материалов и способа производства. Содержание основного металла или сумма компонентов сплава обычно составляет более 98 %. В отдельных случаях применяются более чистые порошки, например при производстве порошковых изделий с особыми свойствами из тугоплавких металлов и сплавов. Ос-

новными примесями в порошках являются газы – кислород, азот, водород и др., которые находятся в адсорбированном виде на поверхности порошка и внутри самих частиц. Внутри частиц газы попадают в процессе изготовления порошка или при его последующей обработке. Например, в распыленных порошках содержатся механически захваченные газы, в электролитических порошках обычно содержится водород, выделяющийся на катоде вместе с осаждаемым металлом. Растворенные газы повышают хрупкость частиц порошка и затрудняют его формование. С учетом этого, в ряде случаев, особенно при работе с высокодисперсными порошками, предусматривают обработку их в вакууме, что резко снижает содержание в порошках газов. Газосодержание порошков определяют химическим анализом, основанном на нагреве и плавлении анализируемых проб в вакууме.

Влажность порошка определяют высушиванием навески до постоянной массы. Навеску порошка массой 10 г засыпают в предварительно высушенный стаканчик, закрывают его крышкой и взвешивают. Затем стаканчик с порошком помещают в сушильный шкаф, где выдерживают его два часа при 100-105 °С, охлаждают и снова взвешивают. Затем сушку повторяют с выдержкой 0,5 ч. Содержание влаги определяют по формуле

$$X = [(m_2 - m_3) / m_1] \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_1 , m_2 , m_3 – соответственно навеска порошка, масса стаканчика с порошком до и после испытания. Погрешность взвешивания не должна превышать 0,002 г.

Важными химическими характеристиками порошков являются воспламеняемость, взрываемость и токсичность. Воспламеняемость или пожароопасность порошка это его способность к самовозгоранию при соприкосновении с окружающей средой. Пожароопасность металла в сильной степени зависит от дисперсности его частиц. В компактном литом, или деформированном состоянии только немногие

металлы, например магний, гафний, цирконий, титан способны к самовозгоранию, тогда как в порошкообразном состоянии пожароопасными становятся многие металлы. Воспламеняемость металлического порошка зависит также от того в насыпном, или взвешенном состоянии он находится. Во взвешенном состоянии аэрозоля способность порошка к самовозгоранию резко возрастает. Порошковые аэрозоли при сверхвысокой скорости взаимодействия с кислородом могут взрываться. Металлические порошки в засыпке (аэрогели) не взрываются. Показателем взрываемости порошка может служить температура воспламенения, при которой происходит возникновение пламени во всем объеме аэрозоля. Практически для оценки степени опасности работы с металлическими порошками достаточно определить для каждого из них температуру воспламенения и нижний концентрационный предел взрываемости (НКПВ), представляющий максимальную концентрацию порошка в газе, при которой процесс горения в аэрозоле самостоятельно еще не распространяется. Например, порошок титана с размером частиц 10-40 мкм в виде аэрогеля (в слое) имеет температуру воспламенения 397 °С и температуру самовоспламенения 510 °С. Этот же порошок в виде аэрозоля воспламеняется при 330 °С, а при НКПВ более 25 г/см³ может взорваться.

Существуют специальные установки для исследования и контроля температуры воспламенения порошка в состоянии аэрогеля и аэрозоля, а также для определения НКПВ. В качестве примера на рис. 2.1 показана схема установки МИСиС. Установка снабжена взрывной камерой 1, в которую введены электроды 5 и изогнутая трубка 6 для подачи распыливающего воздуха. Навеску порошка помещают в чашку 4. Пневматическое импульсное распыление порошка при открывании электромагнитного клапана 7 создает облако аэрозоля. Зажигание производят индукционным электроискровым разрядом. В камере имеются боковые пробки 2, которые предохраняют камеру от разрушения при взрыве, а также служат для ввода датчиков давле-

ния.

Для предотвращения самовозгорания и взрыва дисперсных порошков применяют контролируемое окисление поверхности порошка и другие покрытия. Одновременно исключают возможность искрения и неконтролируемого нагрева.

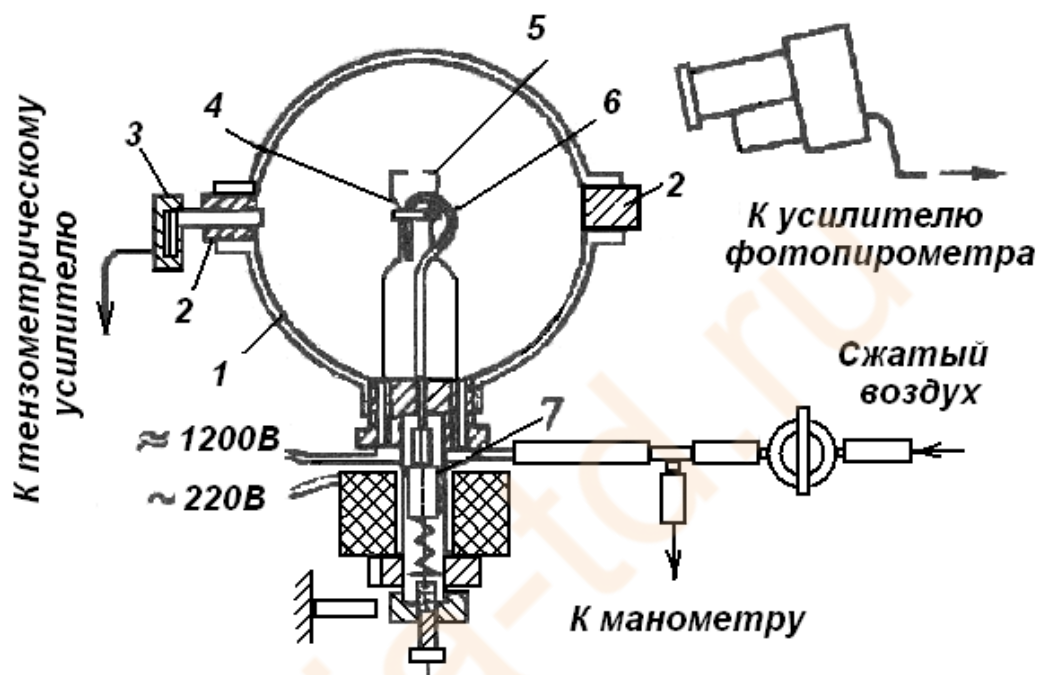


Рис. 2.1. Установка для исследования воспламеняемости аэрозолей металлов

Пример. Предварительное окисление алюминиевого порошка сводит к минимуму вероятность возгорания при работе с порошком. Для сферического порошка с размером частиц 28 мкм содержание оксида должно быть 0,4 % (масс). Полагая, что оксидная пленка имеет одинаковую толщину можно сделать следующий расчет: 0.004 (вес оксидной фракции) = $V_o \rho_o / V_m \rho_m$, где V_o – объем оксидной пленки; ρ_o – плотность оксида (3,96 г/см³); V_m – объем порошковой частицы; ρ_m – плотность металла частицы (2,7 г/см³). Объем частицы составляет $1,15 \cdot 10^{-14}$ м³, а объем оксидной пленки $3,1 \cdot 10^{-17}$ м³. Толщина оксидной пленки - 15 нм. Столь тонкая пленка способна предотвратить

воспламенение дисперсного алюминиевого порошка.

Часто упускают из виду опасность, которая может возникнуть при смешивании порошков в результате бурной химической реакции с выделением тепла. Например, при смешивании титана и графита (производство карбида титана) температура в зоне реакции за несколько секунд может превысить 1000 °С. Вот примеры еще нескольких экзотермических систем: Ni-Al; Ni-Si; Ti-Al; Zr-C; Mo-Si; Pt-Zr и Fe-Al. Эти экзотермические реакции в твердой фазе не генерируют взрывную волну, но создают определенные проблемы.

Попадание металлических порошков в организм человека может привести к профессиональным заболеваниям. Частицы размером более 10 мкм задерживаются мембранами, однако частицы менее 10 мкм могут попадать в легкие и растворяться в организме человека. Специфика воздействия растворенных частиц на человека зависит от химической природы частиц. Наибольшее внимание следует уделять токсичным материалам. Контакт с таким порошковым материалом как свинец должен быть минимальным. Даже если материал в макрообъеме не токсичен, мелкие частицы, попавшие в легкие, могут вызывать раздражение и воспаление, поэтому следует обращать особое внимание на состояние воздушной среды в производственных помещениях. Наноразмерные порошки представляют особую опасность для здоровья, так как они способствуют быстрому росту клеток живого организма, что может привести к легочным заболеваниям. Максимально допустимая доза для содержания многих токсичных материалов в воздушной среде ниже 10^{-4} г/см³. Объем одного человеческого вдоха около 500 см³, поэтому работающий даже в чистой комнате, где обеспечивается это условие, вдыхает в себя несколько частиц в минуту.

В производственных цехах и участках, где проводится работа с металлическими порошками, количество пыли должно быть ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). В табл. 2.1 приведены

сведения о ПДК и биологическом воздействии на организм человека некоторых металлических аэрозолей.

Таблица 2.1

Характеристика металлических аэрозолей

Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Воздействие на организм человека
Алюминий и его сплавы	2	IV	Умеренное фиброгенное и слабое общетоксичное воздействие
Оксид алюминия	6	IV	Умеренное фиброгенное и слабое общетоксичное воздействие
Бериллий и его соединения	0,001	I	Высокотоксичен
Оксид ванадия (дым)	0,1	I	Сильно токсичен
Железо и его оксиды	4	III	Слабая токсичность. Возможны пневмо заболевания
Вольфрам, карбид вольфрама	6	IV	
Кобальт и его оксиды	0,5	II	Токсичен
Медь и ее оксиды	0,5/1	II	Токсична (заболевания органов дыхания, сердца, кишечника)
Молибден	3/0,5	III	Слабая токсичность.
Никель	0,05	I	Сильно токсичен (острые и хронические заболевания легких)
Свинец	0,01/ 0,005	I	Сильно токсичен (острые и хронические отравления)
Титан	10	IV	Слабо выраженная токсичность
Оксид цинка	0,5	II	Токсичен, вызывает лихорадку
Сульфид цинка	5	III	Слабая токсичность.
Цирконий	6	III	Слабая токсичность.

Примечание: В числителе – максимальное значение, в знаменателе – среднемесячное значение ПДК

Контрольные вопросы:

1. Что понимают под химическими свойствами порошков?
2. Какие факторы влияют на газосодержание порошков?
3. Пожароопасность и взрываемость порошков.
4. Назовите наиболее токсичные металлические порошки.

2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Форма и размер частиц

Форма частиц металлических порошков, прежде всего, определяется способом их производства. Например, при распылении расплава образуются порошки сферической или округлой формы. Пористые, губчатые порошки образуются в результате восстановления твердых оксидов или солей. Дендритная форма частиц типична для порошков, изготовленных электролизом. При измельчении твердых материалов в дробилках и шаровых мельницах образуются порошки осколочной формы. Порошки тарельчатой формы образуются при измельчении материала в вихревых мельницах. Для выявления формы частиц порошка применяют оптические и электронные микроскопы. На рис. 2.2 иллюстрируются электронные микрофотографии порошков, полученных различными способами производства.

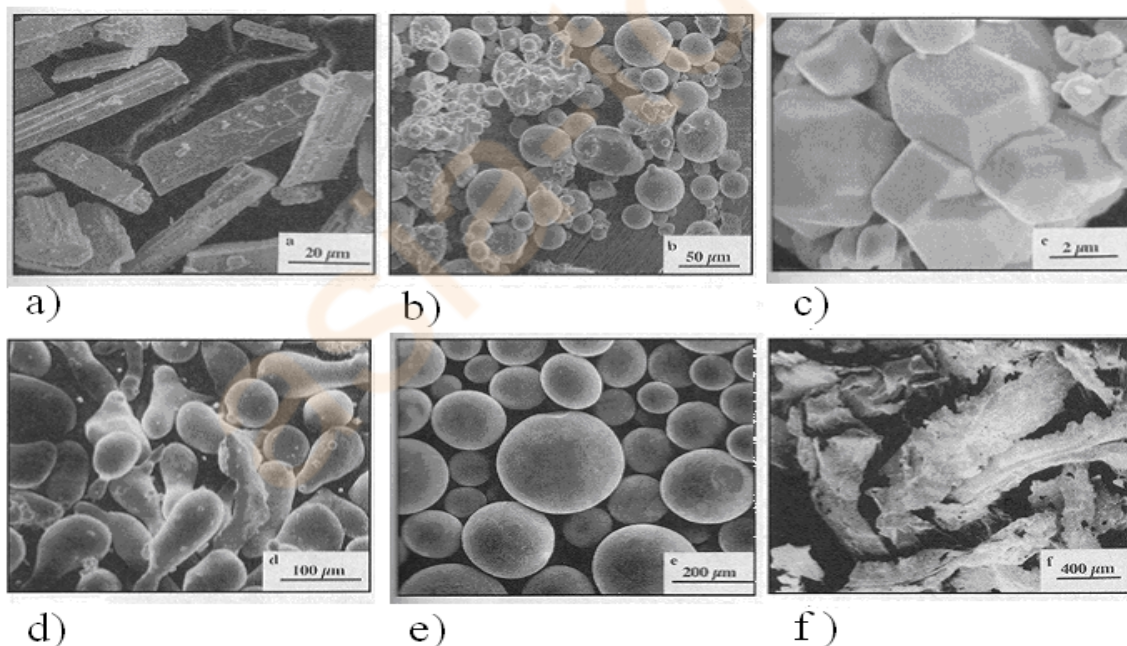


Рис. 2.2. Микрофотографии металлических порошков, полученных различными способами:

- a) теллур, механическое измельчение;
- b) сталь, распыление аргоном;
- c) вольфрам, восстановление оксидов газом;
- d) олово, распыление воздухом;
- e) сталь, центробежное распыление;
- f) олово, затвердевание капель расплава на холодном экране

Многие свойства порошковых материалов, в том числе однородность, плотность, прочность и др. зависят от формы частиц порошка. Для характеристики формы частиц чаще всего применяют два фактора формы: фактор неравноосности (Φ_n) и фактор развития поверхности (Φ_p). Фактор неравноосности представляет собой отношение максимального и минимального размера частиц по взаимно перпендикулярным направлениям ($\Phi_n = l_{\max} / l_{\min}$). Фактор развития поверхности – отношение квадрата наблюдаемого периметра частицы P к ее площади S ($\Phi_p = P^2 / S$).

По размеру частиц порошки условно делятся на следующие группы: размер частиц менее 0,1 мкм – нанопорошки; (0,01 – 0,1) мкм – ультрадисперсные; (0,1 – 10) мкм – высокодисперсные; (10 – 40) мкм – мелкие; (40 – 250) – средние; (250 – 1000) мкм – крупные порошки. Отдельная порция порошка всегда содержит различные по размерам частицы. Принято выделять близкие по размерам фракции порошка. Отдельная фракция порошка это диапазон размеров частиц между их верхним и нижним значениями. Обычно размер и характер распределения частиц некоторой массы порошка характеризуют гранулометрическим составом. Гранулометрический состав, или как его еще называют фракционный состав, это совокупность фракций порошка, выраженных в процентах от общей массы. Для определения гранулометрического состава используют различные методы анализа, выбор которых определяется размером частиц.

Ситовой анализ. Если размер частиц более 40 мкм, то гранулометрический состав порошков определяют обычно методом ситового анализа. Навеску порошка массой 100 г (при насыпной плотности более 1,5 г/см³) просеивают через набор сит. При меньшей плотности можно уменьшить массу навески до 50 г. Стандартные сита должны быть круглыми с диаметром обечайки 200 мм, глубиной от 25 до 50 мм. Набор сухих и чистых сит устанавливается на специальное устройство (рис. 2.3).

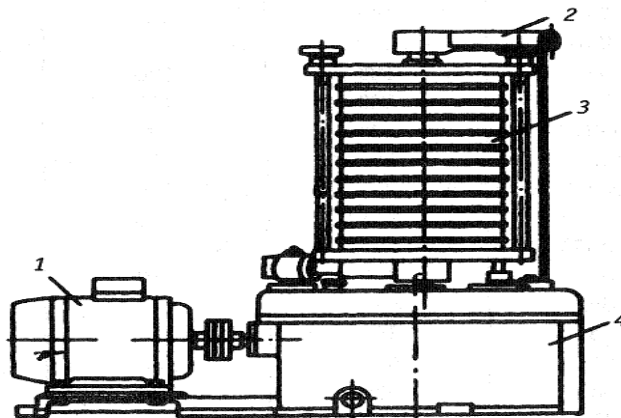


Рис. 2.3. Устройство для отсева порошков на фракции (ситовой анализатор): 1 – электродвигатель; 2 – кулиса; 3 – набор сит; 4 – корпус

Наверху располагается сетка с наиболее крупными отверстиями, внизу набор сит завершается сеткой с минимальными отверстиями и поддоном.

Устройство для отсева совершает вращательное движение в горизонтальной плоскости со скоростью 300 об/мин при одновременном встряхивании с частотой 180 1/мин, что обеспечивает эффективное рассеивание порошков. Для ситового анализа применяют провололочные сетки с квадратными отверстиями в соответствии с ГОСТ 6613-86 (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2

Провололочные сетки для ситового анализа порошков

Номер сетки	Размер стороны отверстия, мкм	Диаметр проволоки, мкм	Количество отверст. на линейном дюйме (число меш)
004	40	30	363
005	50	36	295
0063	63	40	247
0071	71	50	210
008	80	50	195
01	100	60	154
0125	125	80	124
016	160	100	98

Номер сетки	Размер стороны отверстия, мкм	Диаметр про-волоки, мкм	Количество отверст. на линейном дюйме (число меш)
018	180	120	85
025	250	120	69
0315	315	160	53
045	450	200	39
063	630	300	27
08	800	300	23
09	900	400	20
1	1000	400	18

После отсева каждую фракцию порошка, находящуюся на сетке, высыплют из сит и взвешивают. Сумма всех фракций должна составлять $\geq 98\%$ от массы анализируемой пробы. Относительное содержание каждой из фракций X , % вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле $X = (G_{\text{ф}} / G) 100$, где $G_{\text{ф}}$ – масса данной фракции порошка; G – масса пробы.

Результаты ситового анализа записывают определенным образом. Например, фракция порошка, прошедшая через сетку 018, но оставшаяся на сетке 016 обозначается как – 018...+016 или – 180...+ 160 мкм. В этом случае средний размер частиц в этой фракции определяется как среднее арифметическое $d_{\text{ср}} = (180+160) / 2 = 170$ мкм. Ситовый анализ, благодаря своей простоте и экономичности, является основным методом контроля гранулометрического состава порошка. Недостатками этого метода является невозможность анализа мелких порошков (< 40 мкм) и искажения результатов при анализе неизометричных (тарельчатых, дендритных, иглообразных) частиц.

Микроскопический анализ. Этот вид анализа проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 23402-78 для определения размера сферических или округлых частиц в диапазоне от 1 до 100 мкм. Измерение и подсчет количества частиц проводят визуально или автоматически. За размер частицы принимают ее максимальную хорду в го-

ризонгальном или вертикальном направлениях. Увеличение микроскопа выбирают таким, чтобы измеряемые частицы имели размер не менее 1 мм. В поле шлифа должно быть не более 150 частиц, причем расстояние между ними должно быть по возможности не меньше размера самой частицы. Количество измеренных частиц должно быть не менее 625. Это условие уменьшает ошибку измерения до $\leq 2\%$.

Для определения размера частиц в интервале 0,001-10 мкм применяют методы электронной микроскопии. Наиболее часто применяют растровые электронные микроскопы (РЭМ), формирующие изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом. В отдельных случаях, при исследовании нанопорошков применяют просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) с особо высокой разрешающей способностью. В табл. 2.3 сопоставляются характеристики микроскопов разных типов.

Таблица 2.3

Сравнительная характеристика микроскопов

Характеристики	Оптический	РЭМ	ПЭМ
Разрешение: - рабочее.....	5 мкм	0,2 мкм	0,01 мкм
- при высокой квалификации оператора.....	0,2 мкм	0,01 мкм	0,001 мкм
Глубина фокуса	Малая	Высокая	Умеренная
Приготовление образца	Простое	Простое	Сложное
Стоимость исследования	Низкая	Умеренная	Высокая

Седиментационный анализ. В основе этого метода разделения частиц по размерам лежит разная скорость оседания крупных и мелких частиц в вязкой среде. По закону Стокса для частиц радиусом r и плотностью $\gamma_{п}$, помещенных в жидкость с плотностью $\gamma_{ж}$ и вязкостью

η , скорость оседания составляет

$$v = [2 (\gamma_{\text{п}} - \gamma_{\text{ж}}) g r^2] / 9 \eta \text{ или } v = r^2 / K^2, \quad (2.2)$$

где $K^2 = 9 \eta / [2 (\gamma_{\text{п}} - \gamma_{\text{ж}}) g]$, поскольку величины $\gamma_{\text{п}}$, $\gamma_{\text{ж}}$, g , и η – постоянны для конкретных условий анализа. Зная скорость v , можно рассчитать размер частицы:

$$r = \{9 \eta v / [2 (\gamma_{\text{п}} - \gamma_{\text{ж}}) g]\}^{1/2} \text{ или } r = K v^{1/2} \quad (2.3)$$

Уравнения (2.2) и (2.3) справедливы при равноосной форме частиц и их равномерном движении в жидкости.

На практике применяются весовой метод седиментации и метод фотоседиментации для определения гранулометрического состава металлических порошков со сферической или полиэдрической формой частиц размером от 0,5 до 40 мкм.

При весовой седиментации скорость оседания частиц определяется по массе накапливающегося осадка порошка. Для этого в процессе анализа непрерывно, или периодически через определенные промежутки времени, взвешивают осадок и определяют зависимость массы осадка от времени оседания. Дисперсионная жидкость, в которой происходит оседание частиц, должна образовывать с порошком устойчивые суспензии, быть инертной к частицам и хорошо их смачивать. Плотность и вязкость жидкости должны обеспечивать условия ламинарного движения, в том числе и для наиболее крупных частиц. Продолжительность всего анализа не должна превышать 6 часов. В качестве дисперсионных жидкостей обычно применяют этиловый, бутиловый и метиловый спирты, растворы масла в ацетоне, растворы глицерина в воде или этиловом спирте, растворы толуола в машинном или веретенном масле, циклогексан и др. Схема устройства для седиментационного анализа показана на рис. 2.4.

При фотоседиментационном анализе скорость оседания частиц определяют по изменению оптической плотности суспензии порошка.

На рис. 2.5 показана схема фотоседиментационного анализа.

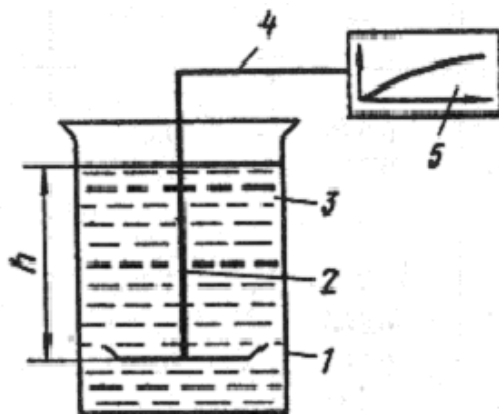


Рис. 2.4. Схема устройства для седиментационного анализа: 1 – стеклянная кювета; 2 – стержень с чашкой весов; 3 – дисперсионная

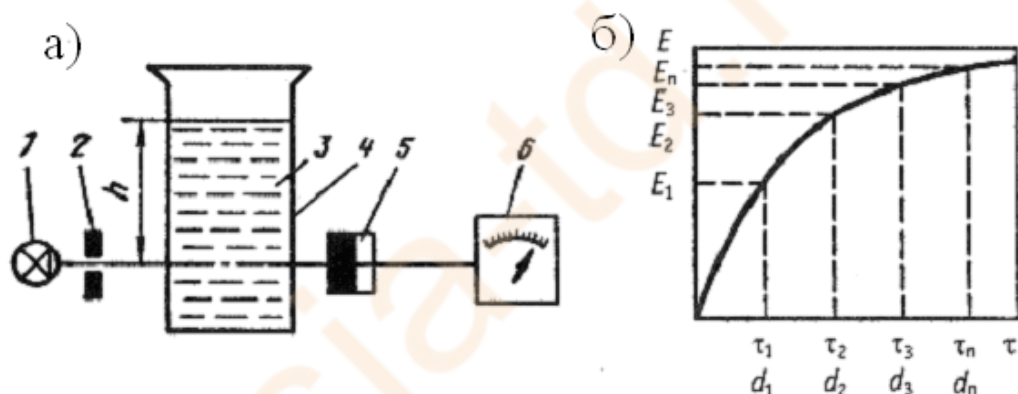


Рис. 2.5. Фотоседиментационный метод: а) схема метода; б) график изменения э.д.с. в зависимости от времени 1 – источник тока; 2 – диафрагма; 3 – порошковая суспензия; 4 – стеклянная кювета; 5 – фотоэлемент; 6 – потенциометр

Оптическая плотность суспензии порошка непрерывно фиксируется по фотоэлектродвижущей силе или фототоку, возникающему в фотоэлементе от светового потока, проходящего через суспензию. По полученной зависимости рассчитывают массовую долю частиц разных размеров. Изменение интенсивности света при прохождении его через суспензию описывается законом Бугера-Ламберта-Бэра: $I_0/I_\tau = e^{-xcl}$, где I_0 – интенсивность света, прошедшего через слой сус-

пензии толщиной l ; I_t – интенсивность падающего света, прошедшего через чистую дисперсионную жидкость; c – концентрация суспензии или количество частиц в ней; x – коэффициент, пропорциональный удельной поверхности частиц (коэффициент светопоглощения). На принципе весовой седиментации работает пипеточная центрифуга «Анализетте-21» (Германия), позволяющая анализировать порошки с размером частиц 0,05-10 мкм за 0,5 – 2 часа.

Для оценки оптической плотности суспензии применяют также рентгеновские и лазерные лучи. Французский высокопроизводительный прибор «Седиграф-5000» работает по принципу поглощения рентгеновских лучей. Он позволяет за несколько минут получить кривую распределения частиц по размерам в интервале 0,1-100 мкм. Лазерный прибор «Анализетте-22» (Германия) оценивает распределение частиц по размерам за 1-3 мин в диапазоне 1 – 1000 мкм. Классификация порошка в газовом потоке. Схема прибора (элютриатора) для воздушной классификации порошка показана на рис. 2.6.

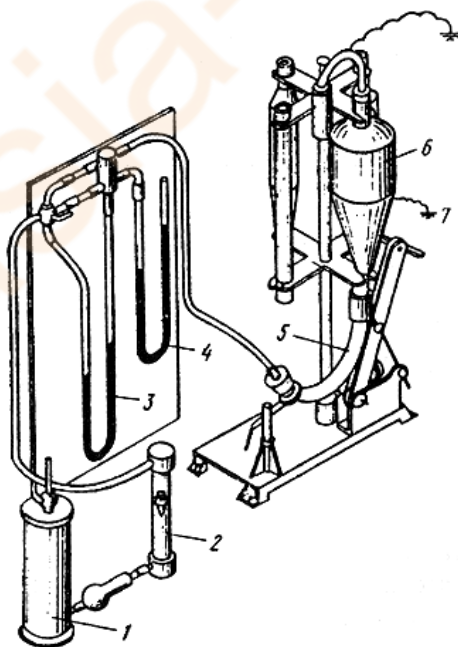


Рис. 2.6. Воздушный классификатор порошка: 1 – осушитель; 2 – ротаметр; 3 – измеритель скорости газа; 4 – манометр; 5 – трубка с порошком; 6 – камера; 7 – заземление

Поток воздуха с некоторой скоростью v захватывает навеску порошка, расположенную в трубке 5 и транспортирует порошок в камеру 6. В соответствии с законом Стокса скорость потока должна составлять $v = 29,9 \cdot 10^{-4} \gamma_n d^2$, где d – максимальный размер частиц порошка. В камере 6, сечение которой больше, чем у трубки 5, поток теряет скорость и крупные частицы выпадают в сборник. Более мелкие частицы проходят с потоком через камеру 6 и могут быть выделены по фракциям в системе последовательно соединенных камер с разным соотношением диаметров, например, 1:2:4:8 и т. д. Разработаны более совершенные воздушно-центробежные классификаторы, у которых сочетается газодинамическое и центробежное воздействие на порошок. Например, воздушно-центробежный классификатор ВЦК-4 может разделять порошки с размером частиц от 5 до 200 мкм, причем в диапазоне размеров 5-100 мкм шаг деления составляет 5-10 мкм, а в интервале 100-200 мкм от 10 до 20 мкм. Производительность воздушных классификаторов от 6 до 1000 кг/ч при расходе воздуха 0,8-1,5 м³/кг порошка.

Кондуктометрический анализ. Сущность метода в регистрации электрических импульсов при прохождении частиц порошка через узкий короткий канал. На рис. 2.7 приведена схема кондуктометрического датчика для измерения размера частиц. В стакан 1 помещают электропроводящую порошковую суспензию 12. При открывании крана 2 с помощью насоса 3 в сосуд 4 втягивается эмульсия из пробирки 8. При этом уровень ртути в левом канале манометра 5 принудительно опускается ниже контактов 6 и 7. При закрывании крана 2 ртуть, восстанавливая уровень сообщающихся сосудов, создает разряжение в пробирке 8, из-за чего суспензия из стакана 1 засасывается в пробирку 8 через калиброванный короткий микроканал 9. При прохождении по этому каналу частиц порошка сопротивление на участке между электродами 10 и 11 резко меняется и в цепи нагрузки возникает импульс напряжения, который фиксируется специальной аппаратурой. При замыкании контакта 7 включается счетчик прибора,

а при замыкании контакта 6 счетчик выключается. Наиболее ответственным элементом прибора является микроканал с диаметром отверстия 2-10 мкм. Кондуктометрический метод позволяет фиксировать частицы, размер которых находится в пределах 0,02-0,5 от диаметра микроканала.

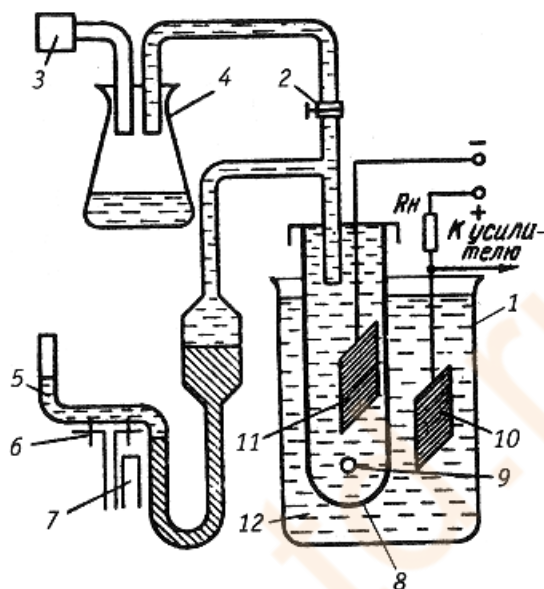


Рис. 2.7. Схема кондуктометрического датчика: 1 – стакан; 2 – кран; 3 – насос; 4 – колба; 5 – манометр; 6, 7 – контакты; 8 – пробирка; 9 – микроканал; 10, 11 – электроды; 12 – порошковая суспензия

Лазерный и рентгеновский методы. Лазерный метод основан на явлении рассеивания когерентного монохроматического лазерного луча частицами порошка. Чем мельче частицы, тем больше величина углового рассеяния лазерных лучей. Лазерным методом анализируется порошок с размером частиц от 2 до 170 мкм. Продолжительность анализа 2 мин.

Рентгеновский метод основан на анализе рассеяния рентгеновских лучей, проходящих через среду со взвешенными в ней частицами. Метод определения малых углов рассеяния узкого параллельного пучка рентгеновских лучей позволяет определять размер частиц в диапазоне 2-100 нм.

Графическое представление результатов анализа. Анализ дисперсности металлических порошков часто представляют в графической форме. По оси абсцисс откладывают размер частиц, а по оси ординат их процентное содержание. Данные по содержанию различных фракций порошка можно представить в виде частной или кумулятивной (интегральной) кривой (рис. 2.8). При построении кумулятивной кривой содержание каждой последующей по величине фракции прибавляют к содержанию предыдущей, и каждая точка кривой соответствует общему содержанию частиц больших (суммарная по плюсу) или меньших (суммарная по минусу) данного размера.

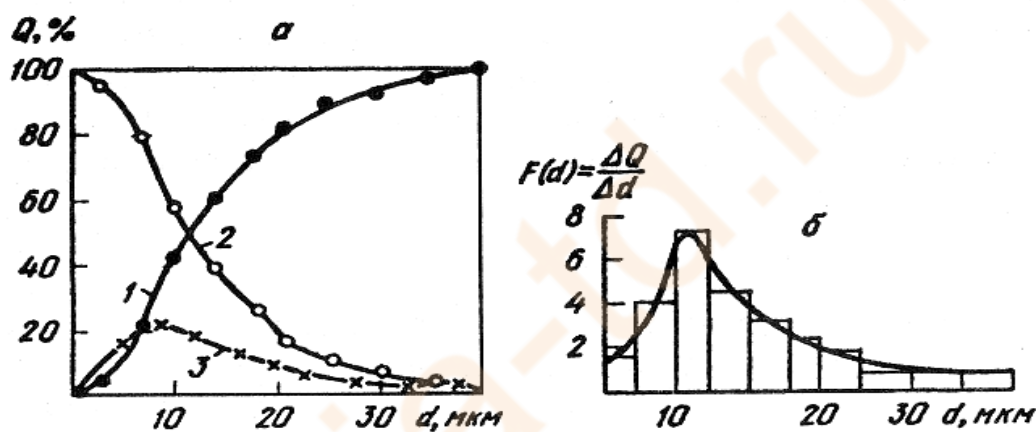


Рис. 2.8. Распределение частиц порошка по размерам:

а) кумулятивные и частная кривые распределения:

1 – кумулятивная кривая по минусу;

2 – кумулятивная кривая по плюсу;

3 – частная кривая распределения;

б) дифференциальная кривая распределения

Дифференциальная кривая строится в виде группы прямоугольников. Основание каждого прямоугольника равно интервалу размеров частиц данной фракции, а его высота – содержанию фракции, отношению к интервалу размеров частиц данной фракции. Если интервал размеров частиц в пределах каждой фракции будет одинаков, то дифференциальная и частная кривая совпадут.

Удельная поверхность

Сумма наружных поверхностей всех частиц, составляющих единицу массы данного порошка, является его удельной поверхностью. В большинстве случаев удельная поверхность металлических порошков лежит в пределах от 0,01 до 1 м²/г, но для некоторых порошков она может достигать 20 м²/г и более. Удельная поверхность возрастает с уменьшением размера частиц, усложнением их формы и увеличением шероховатости поверхности. Для определения удельной поверхности порошка используют методы измерения его газопроницаемости и адсорбции.

Методы измерения газопроницаемости. Эти методы основаны на фильтрации потока газа через слой порошка с известной относительной плотностью. Скорость фильтрации газа через пористый слой порошкового материала обратно пропорциональна квадрату удельной поверхности порошка. Фильтрация газа может проходить в вязком или молекулярном режиме. Вязкий режим имеет место при просасывании газа через слой порошка при давлении, близком к атмосферному. На принципе фильтрации газа в режиме вязкого течения работают различные приборы, в том числе прибор Товарова. Схема прибора Товарова показана на рис. 2.9.

Пробу порошка 3 помещают в гильзу 1 и уплотняют плунжером 2 до слоя, фиксируемой высоты h . С помощью склянки Мариотта 4, из которой через кран 5 в стакан 6 вытекает вода, в установке создается постоянный уровень разрежения. Под действием перепада давления Δp , фиксируемого манометром 7, через слой порошка просасывается воздух. Удельную поверхность порошка рассчитывают по формуле:

$$S_{уд} = \{14\varepsilon^{1,5} / [\gamma_{п} (1 - \varepsilon)]\} [F \cdot \Delta p \tau / h \mu V]^{1/2},$$

(2.4)

где F – площадь сечения гильзы с порошком; μ – вязкость воздуха; V – объем воздуха, прошедшего через слой порошка h за время τ ; $\gamma_{\text{п}}$ – плотность материала частиц порошка; $\varepsilon = (W \gamma_{\text{п}} - m) / W \gamma_{\text{п}}$ – коэффициент пористости порошка массой m в слое объемом W .

Прибор Товарава определяет удельные поверхности порошков в диапазоне $0,3 - 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

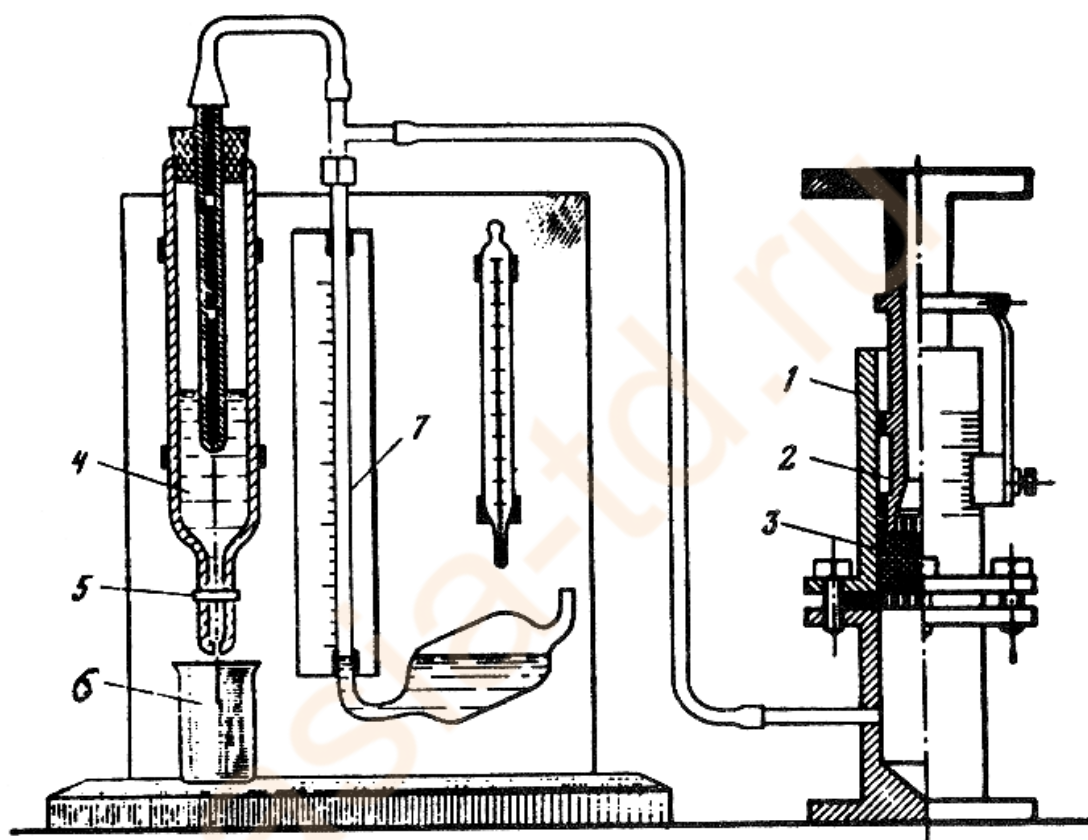


Рис. 2.9. Схема прибора Товарава: 1 – гильза; 2 – плунжер; 3 – проба порошка; 4 – склянка Мариотта; 5 – кран; 6 – стакан; 7 – манометр

Методы, основанные на фильтрации газа в режиме вязкого течения, фиксируют только внешнюю геометрическую поверхность частиц с размером более 10 мкм. При этом сложный поверхностный рельеф частиц не учитывается. Более точные результаты оценки удельной поверхности можно получить при просасывании газа в молекулярном режиме, когда длина свободного пробега молекул газа

превышает размеры внутренних и тупиковых поровых каналов порошке. На принципе молекулярного режима работает прибор Дерягина (рис. 2.10). Пробу порошка определенной массы помещают между пористыми фильтрами и уплотняют до фиксируемой плотности и толщины. Затем откачивают систему до остаточного давления примерно 1 Па, после чего часть прибора с пробой порошка 14 отсекают от остальных линий перекрытием кранов 3,4 и 10. Затем баллон 2 заполняют газом. Перед началом измерений кран 1 закрывают и открывают краны 3 и 13, отмечая этот момент как исходную точку отсчета времени. Давление в сообщающейся системе (баллон 2 – проба 14) выравнивается и процесс его роста за время τ до давления p фиксируется вакуумметром 11. Газ до установления стационарного потока за время τ_3 проникает в микрополости слоя порошка. Удельную поверхность рассчитывают по формуле:

$$S_{уд} = \{144 \varepsilon \tau_3 / [13(1 - \varepsilon)h^2]\} [2RT / (\pi M)]^{1/2}, \quad (2.5)$$

где τ_3 – время запаздывания, соответствующее нестационарной стадии процесса фильтрации газа; h – толщина слоя уплотненного порошка; M – молекулярная масса газа.

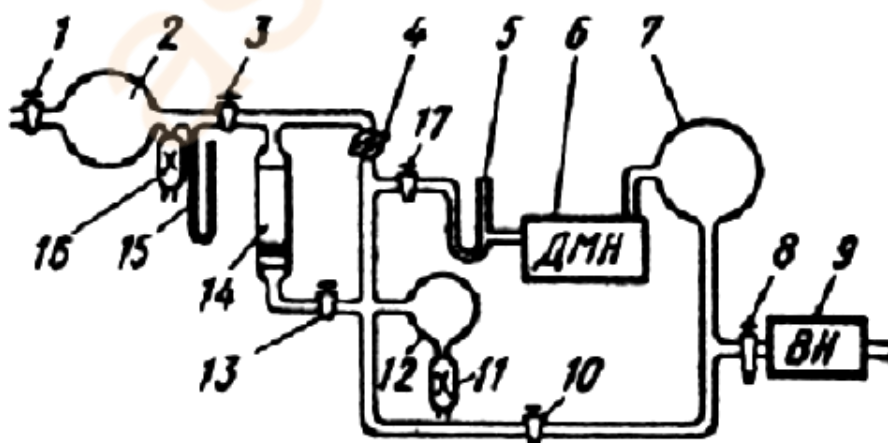


Рис. 2.10. Схема прибора Дерягина: 1, 3, 4, 8, 11, 13, 17 – краны; 2,7, 12 – баллоны; 5 – вымораживающая ловушка; 6,9 – вакуумные насосы;

11, 16 – вакуумметры; 14 – трубка с анализируемым порошком;
15 – манометр

Адсорбционные методы. В основе этих методов лежит определение количества вещества адсорбированного на поверхности частиц в виде плотного мономолекулярного слоя. Зная массу адсорбированного вещества и площадь, занимаемую каждой молекулой, можно легко рассчитать площадь мономолекулярного слоя адсорбента, что будет соответствовать площади поверхности исследуемой навески порошка. Адсорбционные методы подразделяются на статические (манометрические, гравиметрические) и динамические, которые называют еще хроматографическими. Среди статических методов наиболее распространен метод БЭТ, названный по начальным буквам фамилий американских ученых Бранауэра, Эммета и Теллера. Они предложили в качестве адсорбента азот, который в жидком виде адсорбируют на поверхности порошка при температуре минус 196 °С. Типичная кривая адсорбции газа приведена на рис. 2.11. Общий объем газа V , адсорбированный поверхностью твердых частиц, определяют по формуле БЭТ:

$$V = V_m \frac{cp}{\{(p_s - p) [1 + (c - 1) p/p_s]\}}, \quad (2.6)$$

где c – константа; V_m – объем газа - адсорбата в виде монослоя, p – реальное давление газа; p_s - давление насыщенного газа. В линейной форме выражение (2.6) может быть записано таким образом:

$$p/[V(p_s - p)] = 1/c \cdot V_m + [(c - 1)/c V_m] p/p_s. \quad (2.7)$$

Графическая зависимость $p/[V(p_s - p)]$ от p/p_s имеет вид прямой линии с углом наклона $(c - 1)/c V_m$, отсекающей от оси ординат отрезок $1/c \cdot V_m$ (рис. 2.11а). Так как $c > 1$, угол наклона прямой равен $1/V_m$. Полученную зависимость, определяющую V_m , можно использовать для анализа изотерм, снятых при отношении p/p_s в пределах

0,05-0,35.

Из рассчитанного объема газа V_m , см^3 , адсорбированного в виде монослоя, рассчитывают поверхность частиц по формуле:

$$S = (V_m/V_\mu) N_a \sigma, \quad (2.8)$$

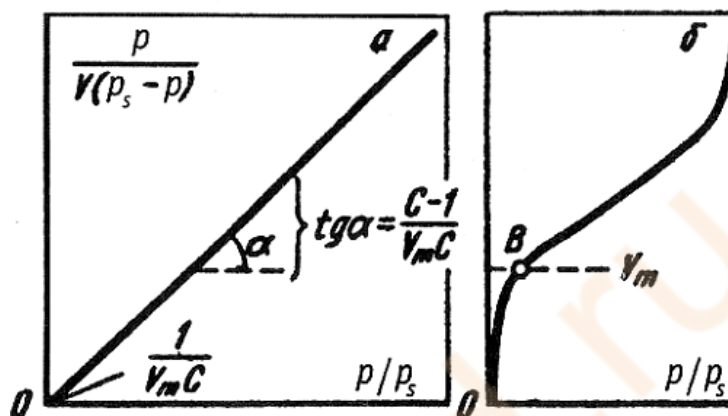


Рис. 2.11. Графическое решение уравнения БЭТ (а) и типовая изотерма адсорбции газа (б)

где $V_\mu = 22414 \text{ см}^3/\text{моль}$ – молекулярный объем одной грамм-молекулы газа; $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро; σ – площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой газа. Окончательно, удельная поверхность порошка $S_{\text{уд}} = S/m$, где m – масса анализируемой пробы порошка.

Объем, занимаемый монослоем адсорбированного газа можно определить и графически. Точка В перегиба кривой в прямолинейный участок (рис. 2.11б) на изотерме адсорбции соответствует моменту окончания заполнения монослоя молекулами газа. При температуре минус $196 \text{ }^\circ\text{C}$ адсорбированная молекула азота занимает $0,162 \text{ нм}^2$. Схема адсорбционной установки приведена на рис. 2.12. Навеску порошка помещают в ампулу 1, ампулу с порошком вакуумируют, открытием кранов 2 и 5. Затем заполняют газом объем капсулы 1 с целью определить объем пространства над адсорбентом в ампуле и тру-

бопроводе до крана 2. Вторично откачивают систему и, закрыв кран 2, заполняют через кран 5 резервуар 3, емкость которого известна. При заполнении фиксируют давление газа манометром 4 и по давлению рассчитывают количество введенного газа. Затем ампулу с порошком охлаждают погружением в жидкий азот и, открыв кран 2, заполняют пространство над порошком газообразным азотом, поступающим из резервуара 3. После установления равновесия в системе адсорбент (порошок) – газ адсорбят (азот), что фиксируется манометром 4, вычисляют объем азота, адсорбированного порошком, как разность между объемом введенного газа в резервуар и остаточным объемом газа в этом резервуаре. Измерения повторяют несколько раз при возрастающих давлениях газа и строят изотерму адсорбции, по которой рассчитывают удельную поверхность порошка. Примерами современных скоростных анализаторов удельной поверхности являются французские модели 2200 и 2205, а также австрийская модель Флоусорб П2300.

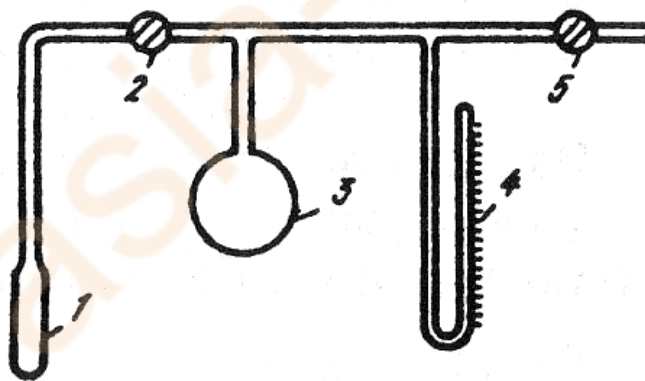


Рис. 2.12. Схема адсорбционной установки для определения удельной поверхности порошка по методу БЭТ: 1-ампула, 2,5-краны; 3-резервуар с фиксированной емкостью; 4-манометр

Более производительными являются динамические методы газовой хроматографии, основанные на различной адсорбции компонентов газовой смеси поверхностью анализируемого порошка. Наиболее широко используется динамический метод тепловой десорбции газа.

Сущность этого метода заключается в измерении количества аргона, адсорбированного на поверхности порошка из аргоно-гелиевой смеси.

Плотность

Плотность частицы порошка зависит не только от физической природы ее материала, но и от внутренней макро- и микроструктуры, наличия оксидов, нитридов и других примесей. У порошков сплавов плотность частиц зависит также от равномерности распределения легирующих элементов.

Истинную плотность частиц называют пикнометрической плотностью. Ее определяют при помощи мерных сосудов – пикнометров. У каждого пикнометра имеется калибровочная метка, ограничивающая его постоянный объем $V_{\text{пикн}}$. При определении пикнометрической плотности порошка высушенный пикнометр взвешивают (M -масса пикнометра), заполняют на 0,5-0,7 объема исследуемым порошком и снова взвешивают, фиксируя массу пикнометра с порошком (M_1). Затем в пикнометр заливают пикнометрическую жидкость до заполнения его на 0,75-0,8 объема, тщательно взбалтывают и доливают пикнометрическую жидкость до калибровочной метки пикнометра. Далее взвешивают пикнометр с порошком и жидкостью (M_2) и рассчитывают объем жидкости в пикнометре $V_{\text{ж}}$:

$$V_{\text{ж}} = (M_2 - M_1) / \gamma_{\text{ж}},$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ - плотность пикнометрической жидкости. Окончательно пикнометрическую плотность частиц порошка определяют по формуле:

$$\gamma_{\text{пикн}} = (M_1 - M) / (V_{\text{пикн}} - V_{\text{ж}}). \quad (2.9)$$

Пикнометрическая жидкость должна хорошо смачивать порошок и не взаимодействовать с ним. Размер молекул жидкости должен быть по возможности минимальным, чтобы полностью заполнялись мельчайшие поры и трещины порошковых частиц. Перечисленным требованиям отвечают керосин, спирты, бензол, ацетон, которые

обычно и применяются в качестве пикнометрических жидкостей.

Микротвердость

Микротвердость частиц служит косвенной оценкой их деформируемости и пластичности. Эти характеристики порошковых частиц во многом определяют прессуемость порошка, прочность прессованных заготовок, стойкость пресс-форм и требуемые силовые параметры прессового оборудования.

Определение микротвердости осуществляется вдавливанием в шлифованную поверхность частицы алмазной пирамидки с углом при вершине 136° . Нагрузка на пирамидку регулируется в интервале 0,5-200 г. О микротвердости частицы судят по размеру диагонали отпечатка на поверхности шлифа. Шлиф для определения микротвердости готовят следующим образом. Исследуемый порошок смешивают с бакелитом. Смесь прессуют при давлении 100-200 МПа в небольшой брикет, который затем нагревают до $100-140^\circ\text{C}$ для полимеризации бакелита. Затем брикет с одной стороны шлифуют и полируют. Для замера микротвердости применяют приборы типа ПМТ-3.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные (типичные) формы частиц порошка.
2. Каков размер частиц наиболее употребляемых металлических порошков?
2. Что такое гранулометрический состав порошка, и какие Вы знаете методы его определения?
3. Ситовый анализ размера частиц порошка.
4. Седиментационный анализ размера частиц порошка.
5. Микроскопический анализ размера частиц порошка.
6. Какой понадобится Вам микроскоп для исследования нанопорошков?
7. Методы определения удельной поверхности порошка. Крат-

кая характеристика их сущности.

2.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Насыпная плотность и плотность утряски

Насыпная плотность это масса единицы объема порошка при свободной насыпке ($\gamma_{\text{нас}}$, г/см³). Величина насыпной плотности зависит от природы порошка и его угла естественного откоса (рис. 2.13). Этот угол для металлических порошков лежит в пределах от 25 до 70° и зависит от плотности укладки частиц при свободном заполнении какого-то объема.

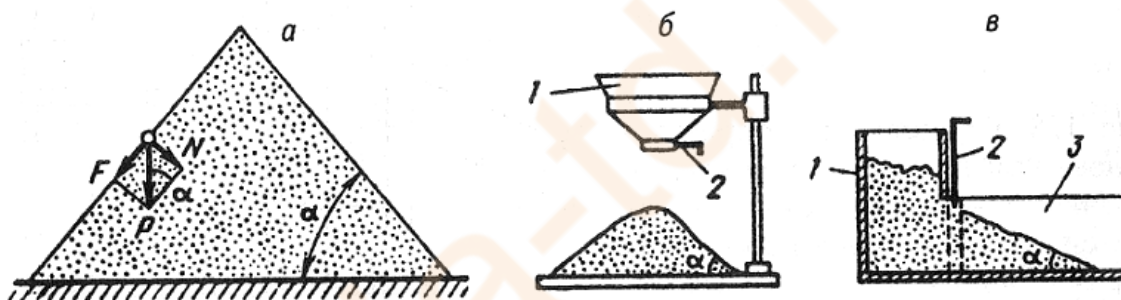


Рис. 2.13. Схема (а) образования угла естественного откоса и приборы (б, в) для его определения: 1 – корпус; 2 – шибер; 3 – прозрачная стенка с угломером

Насыпная плотность тем больше, чем выше пикнометрическая плотность и крупнее частицы порошка, а также чем изометричнее их форма. Выступы и неровности на поверхности частиц повышают межчастичное трение и затрудняют их перемещение относительно друг друга, что также снижает насыпную плотность. Гранулометрический состав двояко влияет на насыпную плотность. Увеличение содержания более дисперсных частиц, как правило, ее снижает, однако при определенном соотношении крупных и мелких частиц, когда мелкие частицы заполняют пустоты между крупными, насыпная

плотность возрастает. В последнем случае крупные частицы должны в 7-10 раз быть больше мелких частиц. Насыпная плотность определяет габариты засыпной полости формирующего инструмента, обычно высоту матрицы пресс-формы, и поэтому является одной из важнейших характеристик порошка.

Насыпную плотность определяют по ГОСТ 19440-94 на волюмометре (рис. 2.14а), который представляет собой канал прямоугольного сечения с наклонными перегородками. Предварительно высушенный порошок засыпается через верхнюю воронку и, равномерно разрыхляясь, заполняет мерную емкость с объемом 25 см^3 . Излишек порошка (горку над меркой) удаляют стеклянной пластинкой или ребром немагнитной линейки. Затем пробу порошка взвешивают и рассчитывают насыпную плотность по отношению массы порошка к мерному объему. Насыпную плотность порошков с хорошей текучестью можно определять прямой засыпкой их в мерную емкость через воронку с выходным отверстием 5 мм (рис. 2.14б).

Плотностью утряски называют отношение массы порошка к его объему после утряски его по определенной программе. Метод определения этой характеристики регламентируется ГОСТ 25279-82. Высушенный порошок массой 50 – 100 г помещают в стеклянный мерный цилиндр объемом $25 - 100 \text{ см}^3$ (рис. 2.15), на который накладывают осевую вибрацию с частотой 100 – 300 ударов в минуту при амплитуде встряхивания 3 мм. Вибрацию продолжают до прекращения изменения объема порошка. Плотность утряски рассчитывают как отношение массы порошка к его объему после утряски. Плотность утряски может возрасти на 20-50 % по отношению к насыпной плотности. Максимальная плотность утряски достигается для порошков сферической формы с минимальной шероховатостью поверхности.

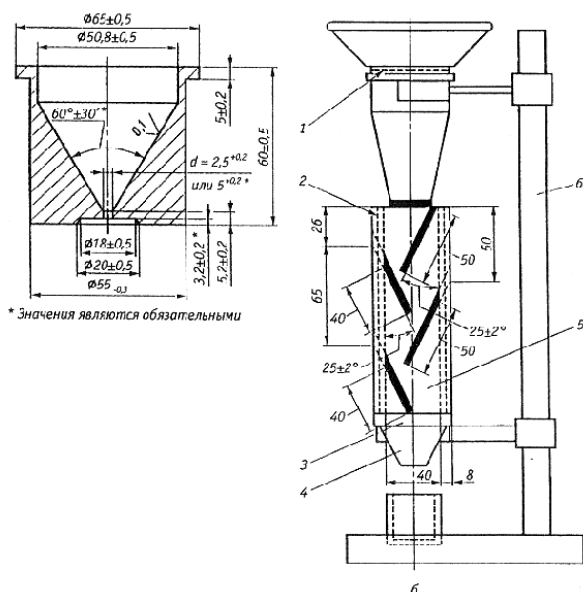


Рис. 2.14. Приборы для определения насыпной плотности порошка:

а – волюмометр (1 – приемная воронка; 2 – малая воронка; 3 – съемная крышка; 4 – опорная стенка; 5 – отбойные пластины; 6 – направляющая воронка; 7 – стакан);

Б – воронка (1 – штатив; 2 – воронка; 3 – стакан)

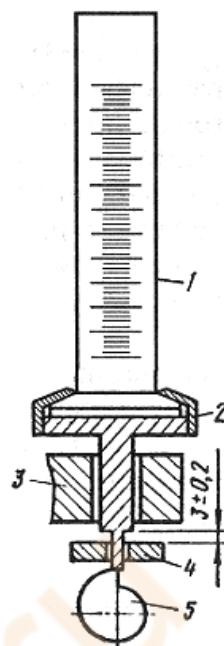


Рис. 2.15. Прибор для определения плотности утряски порошка:

1 – мерный цилиндр;

2 – держатель;

3 – направляющая втулка;

4 – опорная пластина;

5 – кулачок

Текучесть

Текучестью порошка называют его способность перемещаться под действием силы тяжести. Текучесть определяют по ГОСТ 20899-75 как время истечения в секундах навески порошка массой 50 г через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм (рис. 2.16). Текучесть порошка зависит от пикнометрической плотности, гранулометрического состава, формы и состояния поверхности частиц и т. д. Эта характеристика учитывается при определении производительности автоматических прессов, поскольку она определяет время заполнения пресс-формы порошком. Текучесть ухудшается при

увлажнении порошка, увеличении его удельной поверхности и доли мелких фракций. Окисление поверхности порошка обычно улучшает текучесть в связи с уменьшением коэффициента межчастичного трения.

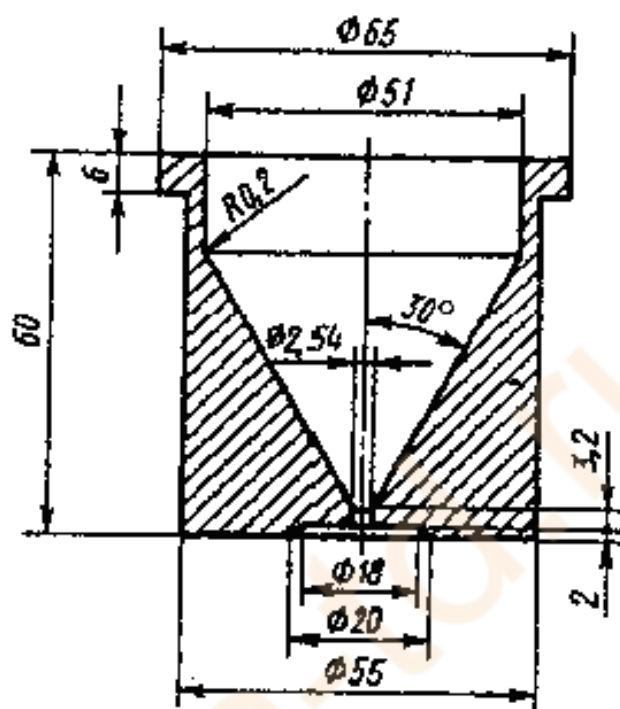


Рис. 2.16. Воронка для определения текучести порошка

Уплотняемость, прессуемость и формуемость

Уплотняемость металлического порошка это его способность к уменьшению занимаемого объема под воздействием давления. По ГОСТ 25280-82 эта характеристика оценивается по плотности прессовок, изготовленных при давлении прессования 200, 400, 500, 600, 700 и 800 МПа в цилиндрической пресс-форме. Массу навески порошка вычисляют по формуле $M = 0,79 d^3 \gamma_n$, где M – масса навески, г; d – диаметр отверстия матрицы пресс-формы, см; γ_n – пикнометрическая плотность частиц, г/см³.

Конструкция пресс-формы и последовательность выполнения операций при определении уплотняемости порошка приведены на рис. 2.17.

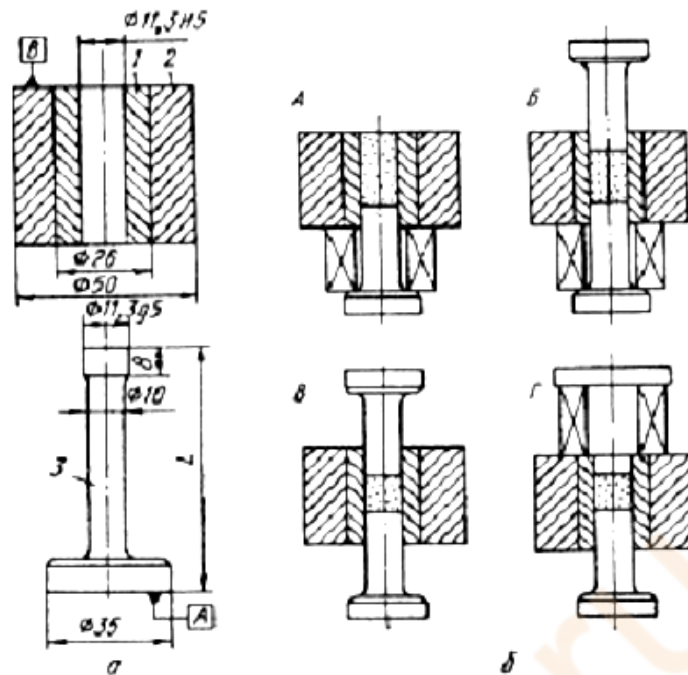


Рис. 2.17. Приспособление для определения уплотняемости (а) и схема получения образцов (б): 1 – матрица; 2 – обойма; 3 – пуансон верхний или нижний; А – заполнение пресс-формы порошком; Б, В – прессование порошка; Г – выталкивание образца

Перед засыпкой порошка стенки матрицы смазывают раствором стеарата цинка (раствор цинковой соли стеариновой кислоты в ацетоне). Данные по уплотняемости порошка представляют в виде таблицы или графика зависимости плотности прессовок от давления прессования. Прессуемость металлического порошка есть его способность образовывать под воздействием давления тело, имеющее заданные размеры, форму и плотность. Эта характеристика дает качественную оценку порошка.

Формуемость металлического порошка это его способность сохранять приданную ему под воздействием давления форму в заданном интервале значений пористости. Формуемость определяется по ГОСТ 25280-82 путем прессования навески и последующего установления интервала пористости, при которой прессовки, извлеченные из пресс-формы, не осыпаются и не имеют расслоений и трещин. Навеска массой $m = 2,5 \gamma_{п}$ прессуется в разборной пресс-форме (рис. 2.18).

Профиль верхнего пуансона 1 (рис. 2.18а) выполнен таким образом, что давление на порошок в пресс-форме распределяется неравномерно. Это позволяет получить образец с переменной по длине плотностью. Зону низкой формуемости, по длине исследуемой прессовки, определяют в результате осмотра основания и боковых поверхностей прессовки с измерением места ее расположения. Осмотр проводится с помощью лупы. Далее по графику (рис. 2.18б), по оси абсцисс которого отложено расстояние, соответствующее длине прессовки, определяется значения пористости, при которой прессовка не осыпается (Π_1) и значения пористости, при которой нет расслоений и трещин (Π_2). Минимальное (γ_1) и максимальное (γ_2) значения плотности, соответствующие пористостям Π_1 и Π_2 , определяются по формулам: $\gamma_1 = (1 - \Pi_1)$ и $\gamma_2 = (1 - \Pi_2)$. Полученные значения плотности прессовок, при которых обеспечивается достаточно хорошая формуемость порошка, используют для определения (по характеристикам уплотняемости) диапазона давлений, необходимых для прессования данного порошка.

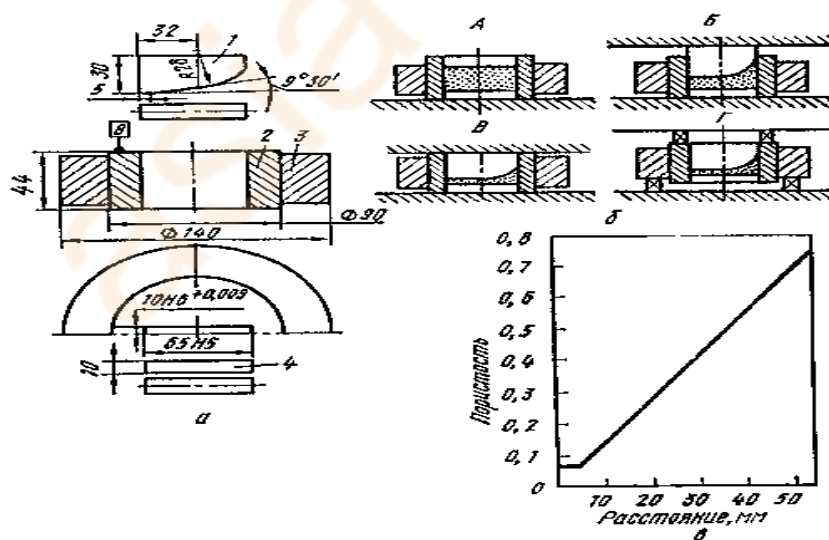


Рис. 2.18. Приспособление для определения формуемости порошка (а), схема получения образцов (б) и диаграмма для нахождения значений пористости (в): 1 – пуансон верхний; 2 – матрица; 3 – обойма; 4 – пуансон нижний; А – заполнение порошком; Б, В – прессование порошка; Г – выталкивание образца

2.4. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Отбор и подготовка представительной пробы должны проводиться в соответствии с ГОСТ 23148-78. От контролируемой партии порошка отбирается *общая* проба, представляющая собой совокупность всех взятых разовых проб. Разовая проба это количество металлического порошка, отобранное при однократном взятии пробы из единичной упаковки. Масса представительной пробы должна быть достаточна для приготовления из нее всех проб, необходимых для испытаний, и некоторого резерва на случай повторных или арбитражных испытаний.

Отбор разовых проб производят с помощью щупов различных типов (рис. 2.19). Для порошков с высокой текучестью применяют щупы в виде вставленных одна в другую трубок (рис. 2.19а).

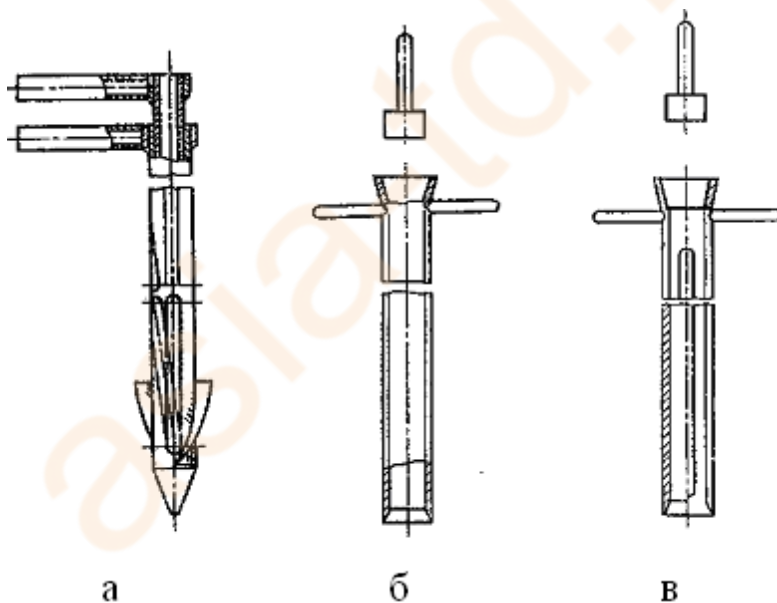


Рис. 2.19. Щупы для отбора проб: а – для порошка с хорошей текучестью; б – для порошка с плохой текучестью; в – для порошка с очень плохой текучестью

Наружная трубка имеет закрытый торец и щелеобразную шлицу по всей длине погружаемой в порошок части щупа. Внутренняя трубка также имеет одну или несколько шлиц, расположенных таким образом, чтобы при вращении трубок в разные стороны шлицы то от-

крывались, то закрывались. Щуп вводят в емкость с порошком до самого днища упаковки при закрытых шлицах. Затем шлицы открывают поворотом наружной трубки до совмещения шлифов, а после заполнения порошком пространства между трубками, вновь закрывают шлицы. Далее щуп извлекают из емкости с порошком и его содержимое – разовую пробу высыпают в сборник для общей пробы.

Щупы для отбора порошков с плохой текучестью представляют собой трубки определенного диаметра с открытым торцом (рис. 2.19б, в). Диаметр трубки подбирается так, чтобы порошок, вдавившийся в трубку, при ее погружении остался бы в ней при извлечении трубки из емкости.

Точки отбора разовых проб должны отстоять от борта упаковки не ближе чем на $1/3$ радиуса окружности, вписанной в упаковку. Иногда разовые пробы берутся от непрерывного потока частиц порошка. В этих случаях применяют механический пробоотборник, пересекая им поток порошка через определенные промежутки времени. Интервал между отсечками разовых проб (t , мин) определяют по формуле $t = 60 m/n$, где m – масса исследуемой партии порошка, кг; φ – расход потока порошка, кг/ч; n – число разовых проб.

Представительную пробу готовят из общей пробы перемешиванием в конусном смесителе, или последовательно пересыпая порошок не менее 10 раз, или 4 раза просеивая порошок через сито с размером ячеек в 2 – 3 раза больше максимального размера частиц порошка. После перемешивания пробы обычно сокращают квартованием или с помощью желобчатого (рис. 2.20) или вращающегося делителя (рис. 2.21).

При квартовании порошок насыпают на чистую плиту конусом, нажимают пластинкой, уплотняя порошок до $1/4$ от высоты первоначального конуса. Затем с помощью крестовины с перпендикулярными ребрами разделяют порошок на 4 примерно равные части. Для взятия пробы обычно используют порошок из двух противоположных секто-

ров крестовины. Операцию квартования при необходимости повторяют.

Желобчатый делитель целесообразно применять для порошков с хорошей текучестью. Предварительно смешанную пробу равномерно сверху насыпают на приемную плоскость делителя. Для испытаний используют порошок из одного сборника правого или левого. Если требуется уменьшить массу пробы, операцию деления повторяют.

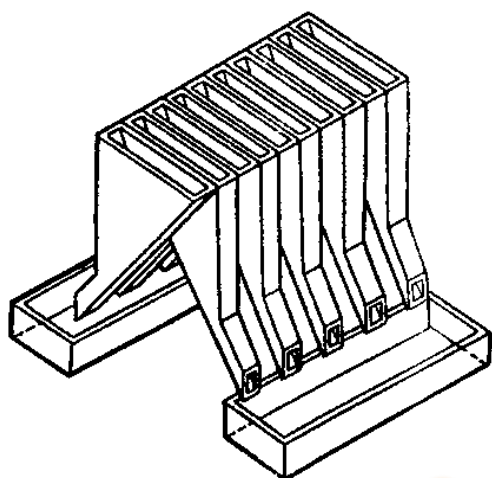


Рис. 2.20. Схема желобчатого делителя

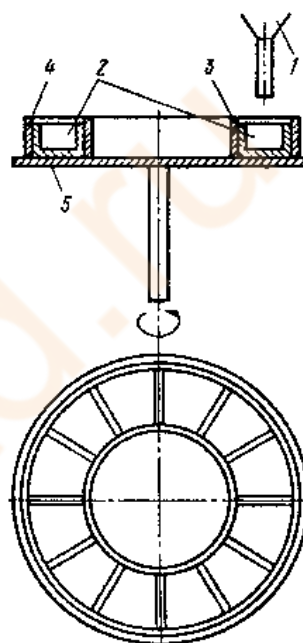


Рис. 2.21. Схема вращающегося делителя:
1 – засыпная воронка;
2 – сборники;
3, 4 – ограничительные цилиндры; 5 – вращающийся диск

При сокращении пробы с помощью вращающегося делителя порошок засыпают через воронку в сборники делителя. При этом скорости вращения диска и засыпки порошка должны обеспечить одинаковую массу порошка в каждом сборнике. При необходимости операцию сокращения пробы повторяют.

Рекомендуется во всех случаях подготовленную представительную пробу делить на две примерно равные части. Одна из этих частей направляется на испытания, а вторая хранится на случай арбитражных анализов при разногласиях в оценке качества порошка.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите технологические свойства порошка.
2. Что такое насыпная плотность и плотность утряски порошка?
3. Как определить текучесть порошка?
4. Уплотняемость, прессуемость и формуемость порошков.
5. Назовите приборы для исследования технологических свойств порошков.
6. Каков порядок отбора проб для исследования свойств порошков?
7. В чем различие между общей и разовой пробами порошка?
8. Какие применяют щупы для отбора проб порошка?
9. Как провести сокращение массы представительной пробы порошка?

ГЛАВА 3. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКОВ

Формование металлического порошка представляет собой технологическую операцию, в результате которой металлический порошок образует тело, имеющее заданные форму, размеры и плотность. Такое порошковое тело называют формовкой. Одной из наиболее распространенных операций формования является прессование порошков в формах. Полученные прессованием формовки часто называют прессовками. В процессе формования под воздействием давления или вибрации происходит консолидация порошковых частиц, в результате которой и формируется требуемая заготовка.

3.1. ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ К ФОРМОВАНИЮ

Основными операциями при подготовке порошков к формованию являются отжиг, классификация и смешивание. Эти дополнительные операции перед формованием порошков вводятся, прежде всего, потому, что при производстве порошков на специализированных предприятиях невозможно учесть многообразные требования различных потребителей к порошку. Почти всегда у потребителей возникает необходимость в специальных подготовительных операциях для придания порошку определенных химических и физических характеристик, обеспечивающих нужные конечные свойства продукции.

Отжиг

Этот вид тепловой обработки применяется для решения разных задач, в том числе: для повышения однородности химического состава частиц; восстановления оксидов, оставшихся при получении порошка или вновь образовавшихся при окислении; для снятия наклепа с целью повысить пластичность частиц и, соответственно, улучшить прессуемость и формуемость заготовок. В некоторых случаях отжиг проводят для дегазации порошка, уменьшения его пирофорности за

счет укрупнения частиц и с другими целями.

Нагрев порошка проводят в защитной среде (вакуум, инертный газ, восстановительная среда) при температуре $0,4-0,6 T_{пл}$ металла порошка. Чаще всего отжигают порошки, полученные механическим измельчением твердых материалов, распылением расплавов, электролизом и разложением карбониллов. Такие порошки наиболее наклепаны, содержат много оксидов и растворенных газов. Восстановленные порошки отжигают только тогда, когда требуется повысить чистоту порошка или укрупнить мелкие частицы.

Отжиг проводят в проходных печах. Для более полной очистки порошков от разных примесей часто применяют атмосферы с галогенсодержащими добавками. Так, например, при отжиге железного порошка в восстановительную атмосферу из водорода дополнительно вводят хлористый водород, что позволяет снизить содержание в порошке кремния и марганца. Наличие хлористого водорода способствует образованию легко испаряющихся хлоридов этих металлов.

Классификация

Классификация или рассев порошка на фракции, которые используются либо непосредственно для формования, либо для составления смесей с заданным соотношением размеров частиц. Некоторые фракции могут оказаться непригодными для прямого использования, и могут потребовать дополнительной обработки, например измельчения или, наоборот, укрупнения.

Для классификации порошков чаще всего применяют различные типы сит, основными из которых являются механические сита с электромагнитным или рычажным вибратором. Сетки сит аналогичны тем, которые применяют в ситовом анализе. На рис. 3.1 показано, в качестве примера, трехдечное вибросито, содержащее набор обечаек с рассеивающими поверхностями. Загрузочный и разгрузочный патрубки снабжены резиновыми манжетами для герметичной стыковки.

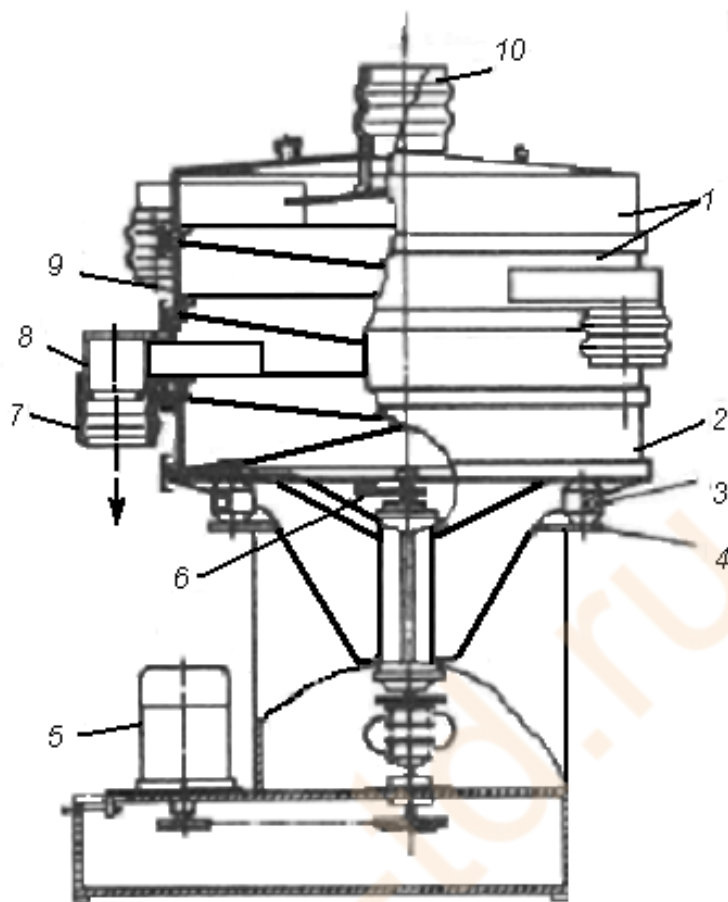


Рис. 3.1. Вибросито СВЗ 0,9: 1 – цилиндрическая обечайка; 2 – нижняя обечайка; 3 – упругие связи; 4 – рама; 5 – двигатель; 6 – вал вибровозбудителя; 7 – манжеты; 8 - разгрузочный патрубок; 9 – рассеивающие поверхности; 10 – загрузочный патрубок

Вибросито выполнено пыленепроницаемым и имеет приспособления для отбора проб из потока порошка в разгрузочных патрубках. Площадь каждого из просеивающих сеток равна $0,56 \text{ м}^2$ при наружном диаметре обечаек 900 мм. Частота и амплитуда колебания дек регулируется. Рассев порошка можно вести на четыре фракции. Вибросито укомплектовано просеивающими сетками с размером ячеек 1; 0,315; 0,16; 0,1 и 0,05 мм. Эффективность разделения на фракции зависит от природы материала порошка, формы и размера его частиц. При необходимости очистить порошок от магнитных примесей, виб-

росита используют совместно с электромагнитными сепараторами. В практике ПМ иногда применяют протирочные сита в тех случаях, когда свободный просев порошка затруднен или протекает медленно. В этих ситах имеется специальное устройство, которое с небольшим усилием давит на порошок и ускоряет его проход через сетку.

Классификацию порошков с размером частиц менее 40 мкм проводят в воздушных классификаторах по принципу осаждения более крупных частиц из несущего газового потока под действием силы тяжести. Эффективными классификаторами являются циклоны-сепараторы. В корпус циклона тангенциально (по касательной к окружности) вводится газовый поток с частицами порошка, который приобретает вращательное движение. Каждая частица находится под действием силы тяжести, центробежной силы и давления газового потока. В результате частицы движутся по спирали и, достигнув стенки корпуса, перемещаются по его конусу к выпускному патрубку. Мелкие частицы, оставшиеся в газовом потоке, направляются в следующий циклон, где процесс повторяется при меньшей скорости газового потока. Изменение скорости потока позволяет регулировать работу таких сепараторов.

В некоторых случаях классификацию порошка проводят в жидкой среде с использованием тех же принципов гравитационного или центробежного разделения частиц. Схема гидравлического классификатора приведена на рис. 3.2.

Порошковая пульпа поступает через патрубок 5 в чан 1. Снизу по трубе 8 в чан подают воду для создания взвешенного слоя оседающих частиц. Крупные частицы из нижней части чана удаляются сифонами 6, работа которых регулируется клапанами 3 и пьезометрическими трубками 2. В начальный момент сифоны 6 приводятся в действие водой, подаваемой через трубки 4. Слив с тонкой фракцией порошка стекает в желоб 7. Полная разгрузка чана производится через штуцеры 9.

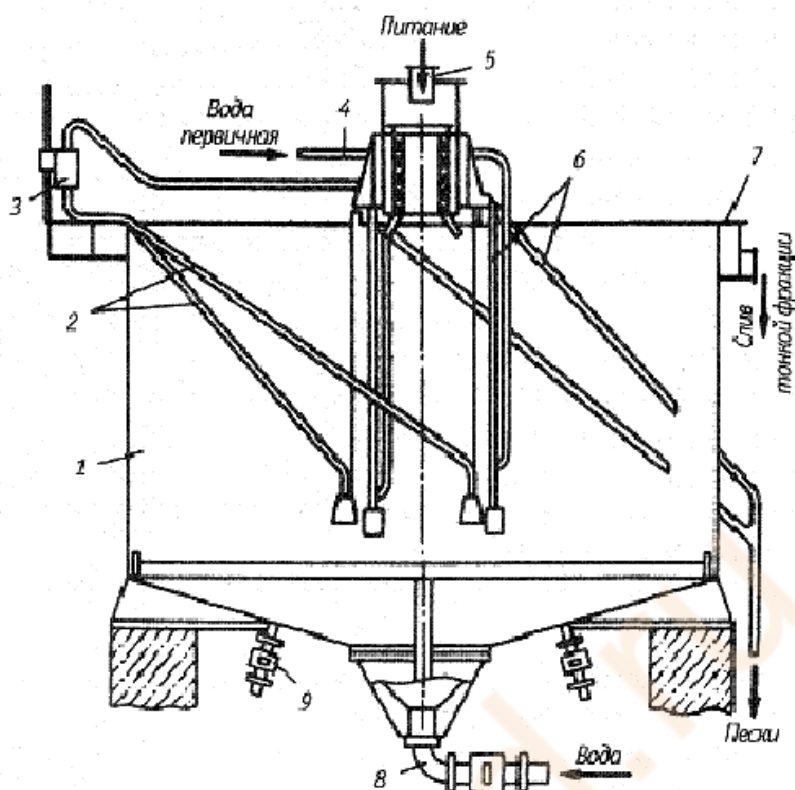


Рис. 3.2. Схема гидравлического классификатора: 1 – чан; 2 – пьезометрические трубки; 3 – клапан; 4,8 – трубы для подачи воды; 5 – патрубок; 6 – сифоны; 7 – желоб; 9 – штуцеры

Приготовление смесей

Одной из важнейших операций при изготовлении порошковых изделий является приготовление смесей. Задача смешивания – превращение совокупности частиц при их начальном произвольном распределении в макрооднородную, гомогенную смесь. В первоначальную совокупность частиц могут входить порошки разного химического состава или разного гранулометрического состава (одного химического состава), а также их разнообразные смеси, в том числе с неметаллическими добавками. Результат и скорость смешивания зависят от формы и величины частиц, гранулометрического состава, числа смешиваемых компонентов, соотношения их плотностей, межчастичного коэффициента трения, способности частиц к агрегации. Кроме

того, эффективность смешивания зависит от траектории перемещения частиц и изменения гранулометрического состава в результате раздавливания и истирания частиц при смешивании. Эти факторы определяются конструкцией смесителя.

Смешивание - случайный процесс, поэтому соотношение компонентов в отдельных небольших объемах в различные моменты времени является случайной величиной. В конечный момент смешивания желательно получить такое состояние смеси, при котором все смешиваемые компоненты имели бы равную вероятность нахождения в любом макрообъеме смеси. В учебниках и специальной литературе содержатся формулы для расчета вероятностных характеристик процесса смешивания, однако на практике реальная продолжительность смешивания определяется опытным путем. Практический опыт показывает, что реальная длительность смешивания не должна превышать нескольких часов. Излишнее время смешивания может быть вредным, если при этом происходят нежелательное взаимодействие между компонентами или чрезмерное переизмельчение и окисление порошка. Обычно за оптимальное время смешивания принимают время, при котором 95 % и более проб содержат определяемый компонент в заданном объеме.

Если смешивается большое количество одного компонента с малым количеством другого, то вероятность достижения гомогенного состава смеси уменьшается. В таком случае для достижения более однородного состава рекомендуется применять многоступенчатое смешивание компонент. Сначала компонента, которой мало, смешивается с некоторой частью основной компоненты, а затем полученная смесь смешивается с остатком основной компоненты.

Наиболее распространено механическое смешивание в шаровых мельницах и смесителях различного типа. При смешивании в шаровой вращающейся мельнице качество смеси определяется скоростью вращения барабана, соотношением массы размольных тел и шихты,

размерами размольных тел и степенью заполнения ими барабана. Лучшие результаты достигаются при скорости вращения, составляющей 20-40 % от критической, соотношении шихты и шаров по массе 1:1 и диаметре шаров 10 – 15 мм.

В тех случаях, когда измельчение при смешивании нежелательно, используют барабанные, шнековые, лопастные, центробежные, планетарные, конусные смесители и установки непрерывного действия (УНС). Широко применяются двухконусные смесители (рис. 3.3) вместимостью от 200 до 2500 л и производительностью от 50 до 1500 кг/ч при длительности рабочего цикла 1 – 2 ч. Смешивание в шнековых и лопастных смесителях проводят при приготовлении пастообразных смесей или смесей с добавками различных пластифицирующих веществ, улучшающих процесс формования (раствор каучука в бензине, парафин, стеарат цинка и т. п.).

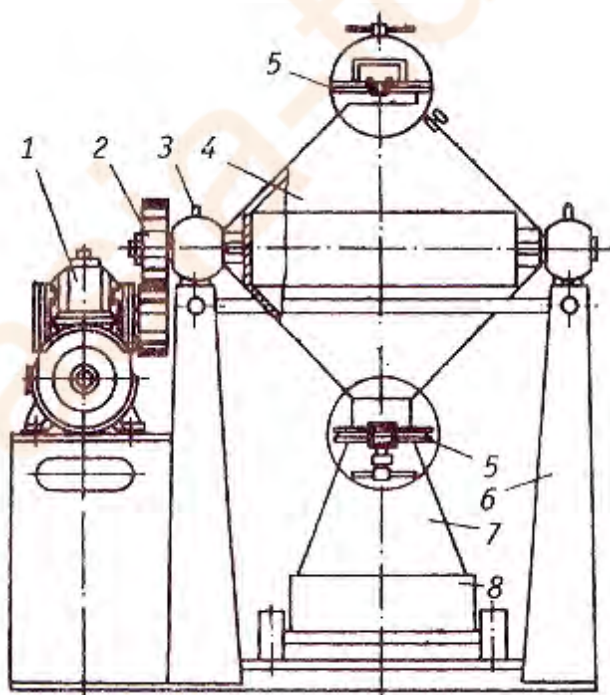


Рис. 3.3. Двухконусный смеситель: 1 – редуктор; 2 – передача; 3 – подшипник; 4 – корпус; 5 – крышка люка; 6 – стойка; 7 – разгрузочный бункер; 8 – тележка для выгружаемого порошка

В нашей стране и за рубежом применяется высокопроизводительный смеситель «Турбула» емкостью 400 л. Рабочий сосуд смесителя вращается в трех плоскостях одновременно, создавая вихревое кружение находящихся в нем компонентов. Это создает попеременное ускорение и замедление частиц порошка, что способствует быстрому и качественному перемешиванию. Обычно перемешивание 300-500 кг шихты длится 5-10 мин.

В жидкой среде смешивание происходит гораздо интенсивнее, чем в газовой. Это объясняется более высокой подвижностью частиц в жидкости и уменьшением силы электрического притяжения между частицами. Кроме того, в тонких щелях частиц капиллярные силы создают повышенное давление, которое разъединяет соединенные в агрегаты частицы. Жидкость препятствует пылению, что также способствует процессу получения однородной смеси. Тем не менее, применение мокрого смешивания не всегда оправдано как по экономическим, так и по техническим соображениям. Например, использование воды как среды при смешивании влечет за собой возможное дополнительное окисление порошка и потребность в проведении дополнительного восстановительного отжига. Использование вместо воды спирта значительно удорожает технологию.

В отдельных случаях, например при получении дисперсно-упрочненных материалов, применяют химические методы смешивания. Одним из таких методов является смешивание растворов солей соответствующих металлов с последующей кристаллизацией упариванием объединенного раствора. Химическое смешивание обеспечивает высокую равномерность распределения компонентов, однако широкого распространения не получило по причине того, что зачастую не удастся подобрать соответствующие растворы соединений требуемых металлов. Кроме того, химическое смешивание делает обязательным применение сушки, что усложняет и удорожает технологию.

Результаты смешивания контролируют по физико-технологическим свойствам шихты и химическим анализом проб.

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные операции подготовки порошков к формованию.
2. Для чего проводится отжиг порошков?
3. Классификация порошков и применяемое оборудование.
4. Для чего смешивают порошки, и какие компоненты входят в состав смесей?
5. Какие факторы влияют на гомогенность смеси?
6. Назовите основные типы смесителей и охарактеризуйте принципы их работы.
7. Химический метод смешивания порошков.

3.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОРОШКА

За рубежом, в частности, в США, исключительное внимание уделяется предварительной обработке порошка перед формованием, поскольку от качества порошковой смеси, прежде всего, зависят конечные свойства порошковых изделий.

Общие положения

Часто возникает необходимость в предварительной обработке порошка для придания порошку специальных свойств, улучшающих его характеристики и поведение при формовании и спекании. Предварительная обработка порошка может включать в себя различные операции. Классификация порошка с помощью ситового отсева или воздушной сепарации позволяет выделить нужные фракции порошка. При изготовлении высококачественной продукции классификация применяется для удаления вредных примесей, которые обычно концентрируются в наиболее мелких частицах. Соответственно, удаление

мелких частиц из порошка, повышает его чистоту. Классификация необходима для выделения фракций порошка с требуемым размером частиц при производстве фильтров и ограничителей потоков газа и жидкости.

Перемешивание и смешивание являются основными операциями предварительной обработки порошка. Под перемешиванием понимается усреднение порошка одного химического состава, смешивание представляет собой получение гомогенной смеси из двух и более компонент. Порошки одного состава необходимо перемешивать особенно после транспортных операций, поскольку вибрация, сопутствующая транспортировке, разделяет мелкие и крупные частицы. Смешивание порошков и получение гомогенной порошковой массы необходимо при получении сплавов и однородном распределении различных добавок. Например, распыленные порошки оловянистой бронзы имеют более высокую твердость, чем порошки меди и олова, поэтому выгоднее прессовать смесь медных и оловянных порошков, что значительно уменьшит износ пресс-форм. Но для этого необходимо предварительно получить гомогенную смесь из порошков меди и олова, поскольку формирование бронзы будет происходить в процессе спекания, и уровень свойств спеченных изделий будет в сильной степени зависеть от однородности химического состава. Другим примером может служить технология инжекционного формования, когда связующая фаза вводится в порошок для придания ему необходимой формы. Эта фаза должна быть равномерно распределена в объеме порошка, без чего невозможно получить качественное изделие. Аналогичным образом органические смазки смешиваются с порошком для уменьшения трения и повышения срока службы пресс-форм. При формовании твердых порошков (оксиды, карбиды, интерметаллиды) в порошок вводят добавки (пластификаторы), повышающие прочность порошковой прессовки. Иногда применяется дополнительная обработка порошка в атриторах, например, при механическом

легировании, когда требуется соединение разнородных частиц. Атриторная обработка применяется также с целью разрушить агломераты из порошковых частиц (деагломерация), в тех случаях, когда для последующих операций требуются мелкие дискретные частицы. И, наоборот, часто возникает необходимость превратить мелкие частицы в гранулы для уменьшения межчастичного трения и улучшения текучести при работе на прессах-автоматах.

Агломерация и деагломерация

Дисперсные частицы создают проблему агломерации. Агломерация порошков инициируется конденсацией жидкости или нагревом и создает затруднения при засыпке порошка, смешивании, формовании и спекании. Возможна даже холодная сварка порошковых частиц при измельчении и смешивании. Агломерация возникает в результате сильного развития поверхности и сил межмолекулярного взаимодействия. Например, Ван-дер-Ваальсовские силы, действующие на малые расстояния, способствуют схватыванию частиц размером 50 нм и менее. Эти силы создают когезивную прочность сцепления частиц, причем когезивная прочность повышается с увеличением относительной плотности. Для крупных частиц эта сила мала и такой порошок обладает хорошей текучестью. Агломерация часто вызвана влажностью порошков. Агломерация, вызванная влагой, представляет собой серьезную проблему для порошков с размером частиц менее 100 мкм. Если размер частиц порошка менее 1 мкм, то такие порошки агломерируются даже в сухом состоянии. Наличие сил сцепления частиц порошка можно определить по величине угла естественного откоса. Это угол, между образующей конуса и горизонталью при свободной засыпке порошка на горизонтальную плоскость. У мелких частиц неправильной формы углы откоса больше, чем у крупных сферических частиц. Для крупных сферических частиц угол откоса около 30° . Вообще для свободно текущих порошков угол откоса не превышает 38° .

Когда угол откоса достигает 45° , это свидетельствует о наличии когезии в массе порошка.

Деагломерация представляет собой комбинацию сушки, измельчения и поверхностной обработки порошка. Обычно деагломерация порошка осуществляется легким измельчением шарами в сухой атмосфере, желательное ударное воздействие шаров, но без дополнительного измельчения исходных частиц, образующих агломераты. Деагломерацию мелких частиц производят созданием между частицами отталкивающих сил. Для этого на поверхность частиц наносят тонкие молекулярные покрытия. Материал покрытий - разбавленные моющие средства (мыльные растворы), а в некоторых случаях – глицерин, стеариновая и олеиновая кислоты и др.

Модификация частиц

Если отсутствует влага, течение порошка при засыпке определяет форма его частиц. Трение между частицами сильно зависит от шероховатости поверхности частиц. Чем больше поверхность порошка, грубее поверхность его частиц и больше отклонение от правильной формы, тем ниже плотность упаковки порошка, больше угол естественного откоса и хуже текучесть порошка. Для повышения плотности упаковки и деагломерации порошка следует, прежде всего, сгладить поверхность и сфероидизировать форму порошковых частиц. Одним из методов сглаживания поверхности является отжиг порошка. На поверхности порошковых частиц обычно концентрируются оксиды и другие вредные примеси. Для очистки порошка от этих примесей проводят отжиг порошка в восстановительной атмосфере, содержащей водород, диссоциированный аммиак или монооксид углерода. Отжиг проводится при температуре около 0,5 температуры плавления металла порошка.

В тех случаях, когда надо удалить из порошка посторонние частицы, порошок чистят методами воздушной классификации, магнит-

ной и электростатической сепарации. Воздушная классификация наиболее эффективна тогда, когда надо удалить мелкие частицы, которые содержат особенно много примесей. Подобная очистка применяется для повышения усталостной прочности изделий из жаропрочных сплавов, изготавливаемых из распыленных порошков. Для распыленных газом порошков иногда необходимо провести вакуумную дегазацию, чтобы удалить абсорбированные при дегазации газы. Поверхность порошка может быть очищена химическим травлением, ультразвуком или ударным воздействием шаров (наклепом) во вращающейся мельнице. Химическая обработка не получила широкого применения. Ультразвуковая обработка эффективна для удаления поверхностных пленок у более мягких (рыхлых) порошков. Кавитация удаляет примеси с поверхности на глубину примерно 10 мкм. Удары при измельчении порошков скалывают поверхностные примеси. Подобные методы очистки изменяют топографию поверхности, форму частиц и их поведение при засыпке и упаковке.

Упаковка частиц

Характер упаковки частиц порошка является его важной характеристикой, поскольку во многом определяет заполнение форм, содержание связующих добавок и усадку при спекании. Для порошков типичны беспорядочные структуры упаковки. У однородных по размеру сферических частиц засыпанных в контейнер, относительная плотность изменяется от 0,6 (свободная засыпка) до 0,64 (засыпка с вибрацией). Это соответствует координационному числу 6 – 7 (число контактов частицы с соседями). Для частиц неправильной формы относительная плотность упаковки около 0,3 и даже ниже для очень мелких порошков неправильной формы. При такой относительной плотности координационное число лежит в пределах 2 – 4.

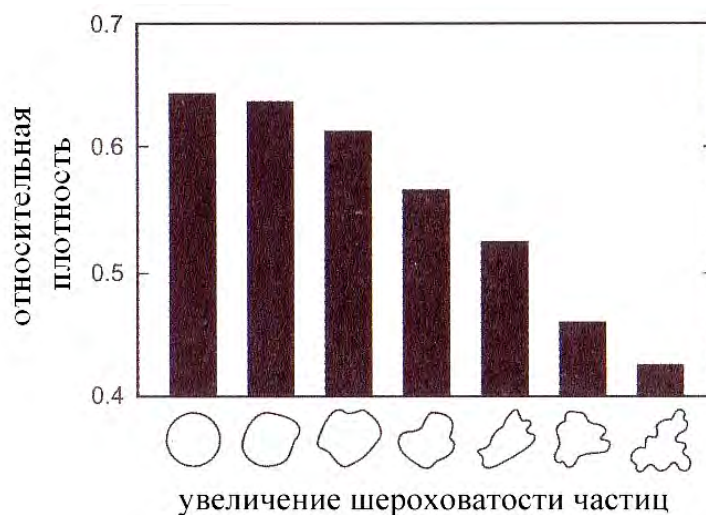


Рис. 3.4. Влияние формы частиц на плотность упаковки порошка

Низкая плотность упаковки свидетельствует о значительном межчастичном трении. Чем более развита поверхность порошка и больше отклонения от правильной формы частиц, тем ниже плотность упаковки. На рис. 3.4 показана относительная плотность упаковки для порошков с различной формой частиц. Плотность упаковки растет по мере сглаживания поверхности частиц и приближения к округлой равноосной форме. Интересно отметить, что максимальная плотность упаковки у частиц слегка отличных по форме от сферы. Понятно, например, что кубики в определенном порядке могут быть упакованы с плотностью около 100 %.

Для более плотной упаковки можно подобрать соответствующий фракционный состав порошка. Бимодальное распределение частиц по размерам обеспечивает более высокую плотность упаковки по сравнению с обычным нормальным распределением. Прибавляя к крупным частицам мелкие, мы увеличиваем плотность засыпки до некоторой максимальной величины.

Для двух сильно различающихся по размерам порошков плотность упаковки крупных частиц составит $f_L = 0,64$, а максимальная плотность $f^* = 0,734$. Максимальная ожидаемая плотность при соот-

ветствующем подборе размеров частиц составит 0,87. Соотношение размеров частиц 7:1 соответствует размеру пор между крупными частицами в бимодальной смеси. Дальнейшее развитие идеи увеличения плотности упаковки приводит к тримодальному распределению частиц по размерам 49:7:1. По мере увеличения числа фракций в порошковой смеси возрастают практические проблемы, и снижается выгода от более плотной упаковки. Целесообразность применения бимодальной порошковой смеси сомнений не вызывает, однако смеси, состоящие из большего числа фракций, могут оказаться не приемлемыми для практики. Вообще широкое распределение частиц по размерам обеспечивает высокую плотность упаковки, так как мелкие частицы заполняют пустоты между крупными. Практика показывает, что в этом случае плотность упаковки может достигать 87 %, но получить максимальную плотность упаковки трудно, из-за неоднородного распределения частиц в реальном порошке.

Концепция фильтруемости

Фильтруемость рассматривается как наличие постоянных проходов (каналов) в порошковом слое. Она подобна электропроводимости смеси частиц из проводников и изоляторов. Проводимость в такой смеси появится при некоторой достаточно высокой концентрации частиц-проводников. Если частицы проводников и изоляторов имеют сферическую форму и одинаковый размер, то критическая концентрация частиц-проводников, при которой смесь станет электропроводной, составит 25-28 % для свободно засыпанного порошка и 18 % для уплотненного брикета. Это можно считать фильтрационным порогом. Важно понимать, что небольшие изменения в порошковой смеси - добавление последней порции порошка, производит принципиальное изменение свойств этой смеси. При изменении соотношения размеров порошков, составляющих смесь, меняется численное значение фильтрационного порога. Концепция фильтруемости имеет прак-

тическое значение. Например, при синтезе интерметаллида Ni_3Al из смеси порошков никеля и алюминия плотный брикет формируется только тогда, когда порошок алюминия значительно мельче, чем порошок никеля и в прессованном брикете при низкой концентрации алюминия имеет место порог фильтруемости. Подобное правило распространяется и на композиции металл-полимер, металл-керамика, где нужна электропроводность.

Добавки в порошок

При предварительной обработке порошка широко применяются различного рода добавки, в том числе:

- растворители и дисперсанты, например вода, полиакрилат аммония - используется как диспергирующие добавки;

- пластификаторы, например глицерин - используется для снижения вязкости смеси;

- поверхностно-активные жидкости, например, стеариновая кислота, используется для улучшения смачиваемости поверхности частиц связующей добавкой;

- сгустители, например резиновый клей, - используется для повышения вязкости в системе порошок-связка;

- связующие добавки, например парафин, - используется для обеспечения прочности порошковой прессовки;

- смазки, например стеарат цинка, - используется для снижения трения при контакте порошка с прессовой оснасткой.

Некоторые добавки совмещают разные функции. Из большого разнообразия добавок можно выделить две основные категории: смазки, снижающие коэффициент трения, чтобы свести к минимуму износ инструмента и связующие добавки для обеспечения прочности порошковых прессовок и формовок в «сыром» состоянии, до спекания.

Трение между порошком и формирующим инструментом является

серьезной проблемой. Чем интенсивнее трение, тем меньше срок службы инструмента, и больше в порошковом изделии продуктов износа и дефектов. Есть два способа применения смазки - нанесение смазки на поверхность формы и введение смазки в порошок. Смазка поверхности форм кажется более предпочтительной, но на практике этот способ трудно осуществить в автоматизированном производстве. Поэтому чаще смазку вводят в порошок перед прессованием. При формовании смазка создает вязкую пленку на стенках инструмента и этим снижает коэффициент трения. Применение в качестве смазки масел с низкой вязкостью не эффективно, потому что при высоком давлении смазка выдавливается с поверхности трения. Обычно в качестве смазки применяют порошки стеарата в количестве 0,4-1,5 %. Например, стеарат цинка ($C_{18}H_{35}OZn$) содержит 14 % оксида цинка, размягчается при 100 °С и плавится при 120 °С. Смазка представляет собой мелкие частицы, полученные механическим измельчением или распылением из жидкого состояния. Повышение концентрации смазки резко уменьшает давление выталкивания. Соответственно уменьшается износ пресс-форм. На практике количество смазки выбирается с учетом межчастичного трения, требуемой плотности и прочности прессовок, а также давления выталкивания. С повышением твердости порошка и наличия в нем керамических частиц возрастает абразивное воздействие на стенки формы. В этом случае концентрация смазки повышается.

Связующие добавки, вводимые в порошок, - это клеи, которые обеспечивают прочность прессовок в сыром состоянии. Для твердых частиц роль клеящей связки особенно важна. В качестве связующих часто применяются воскообразные полимеры, поскольку они недорогие и легко удаляются термическим пиролизом. Связующие должны легко диспергироваться, обладать оптимальной вязкостью и достаточной адгезией к порошку, а также обеспечивать высокую прочность прессовок. Типичными связующими являются: полиакрилат и стеарат

аммония, глицерин, парафин, воск, полипропилен, борная кислота и др.

Мелкие порошки часто подвергают агломерации для придания им сферической формы с целью обеспечить быстрое и однородное заполнение форм. Такая обработка порошка особенно важна для условий массового высокопроизводительного производства. Для получения сферических агломератов применяют струйный метод и электростатическую агломерацию. Окончательные продукты имеют вид округлых и сферообразных частиц разных размеров. Различные полимеры и воски используются для агломерации, в том числе поливиниловый спирт, полиэтилен-гликоль, парафиновый воск или воднорастворимые парафины. Когда растворитель испаряется, мелкие частицы схватываются, образуя агломерат.

Для улучшения текучести и формования мелких частиц с развитой поверхностью кроме агломерации применяются также дисперсанты - полимерные жидкости, наносимые на поверхность порошковых частиц. Они снижают силы межчастичного взаимодействия. Ультразвуковая обработка порошков одно из эффективных средств создания дисперсантов на поверхности. Простой способ нанесения полимерных покрытий — это добавка полимера к частицам при их формировании.

Пример расчета массы добавки. Финальная относительная плотность медного порошкового компакта f определяется количеством смазки, которое можно добавить к порошку. Объем смазки зависит от ее массовой доли M_c и теоретической плотности порошка ρ_n и смазки ρ_c . Расчет M_c проводится по формуле: $M_c = (1 - f) \rho_c / \rho_c (1 - f) + f \rho_n$. Если плотность стеарата цинка $1,09 \text{ г/см}^3$, плотность медного порошка $8,9 \text{ г/см}^3$ и относительная плотность компакта $0,85$ от теоретической, то для заполнения всех пор в порошковом компакте надо добавить в смесь $2,1 \%$ (масс.) стеарата цинка.

$$M_c = (1 - 0,85) \cdot 1,09 / 1,09 \cdot (1 - 0,85) + 0,85 \cdot 8,9 = 0,021 \text{ или } 2,1\% \text{ (масс.)}$$

Порошковые покрытия

Композитные порошки с покрытиями сравнительно широко применяются, например, для производства высококачественных сталей. В этом случае смешивается мягкий (пластичный) железный порошок и мелкие (4 – 7 мкм) чешуйки графита. Из-за низкой плотности и дисперсности графитовые частицы плохо смешиваются с порошком. Чтобы предотвратить сегрегацию, которая может ухудшить свойства конечного продукта, частицы графита вводят в связующую добавку с полимерным растворителем. Растворитель испаряется, а покрытие остается на поверхности порошковых частиц. Одной из причин применения порошков с покрытиями является борьба с порошковой пылью. Крупные частицы порошка при засыпке обладают планирующей траекторией падения, тогда как мелкие частицы формируют клубы пыли. Как уже отмечалось, металлическая порошковая пыль вредна для здоровья человека и может быть причиной пожара и даже взрыва. Покрытия, добавляемые к порошку, сцепляют мелкие частицы с крупными и предотвращают образование пыли. Порошковые покрытия обычно имеют полимерную связующую основу, но иногда частичным спеканием создаются и более прочные диффузионные связи. Для соединения мягких и твердых порошковых частиц используются механические методы и технологии. Например, при производстве твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтом, мягкий (пластичный) кобальт «намазывается» при измельчении на твердые частицы карбида вольфрама. Аттриторы и вибромельницы применяются для внедрения пластичных мягких частиц в твердые или, наоборот, для имплантации мелких твердых частиц в более крупные пластичные частицы.

Применяется также нанесение защитных слоев, представляющих собой упрочняющую фазу из боридов, карбидов или нитридов. Другим примером может служить покрытие иттрия из паровой фазы на частицы и волокна упрочняющих фаз для предотвращения хими-

ческого взаимодействия при горячей консолидации композитов с металлической матрицей. Испарительная технология применяется также для нанесения никеля на частицы графита.

Один из основных методов нанесения покрытий на порошки является технология псевдосжиженного слоя. Порошок находится во взвешенном состоянии под воздействием потока горячего газа, содержащего пары покрытия. Для нанесения покрытий применяется также технология электрохимического осаждения одного металла на поверхность другого, для последующего легирования в процессе спекания. Примерами таких процессов могут быть нанесение меди на вольфрам, никеля на графит, меди на железо.

Смешивание и перемешивание

Главная причина, побуждающая перемешивать порошки, – это сегрегация при транспортировке порошка под воздействием вибрации. Как показано на рис. 3.5 вибрация способствует «всплыванию» крупных частиц.

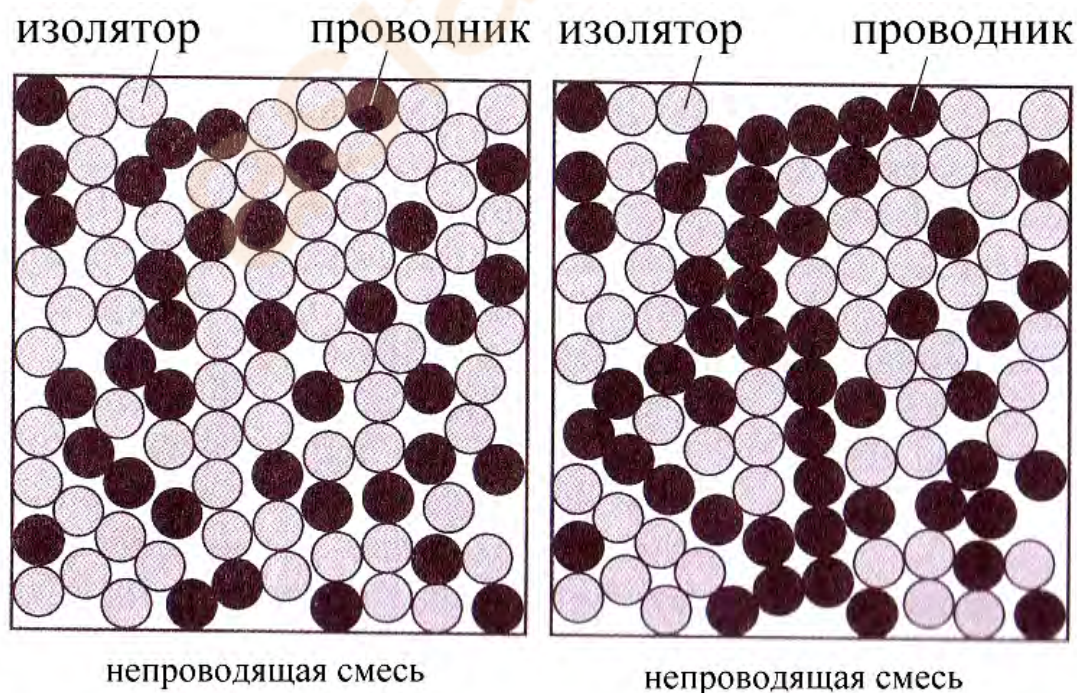


Рис. 3.5. Размерная сегрегация при вибрации порошка

Подобная размерная сегрегация нарушает нормальное течение последующих процессов формования и спекания. Существует три разновидности сегрегации: по размерам частиц; по плотности и по форме, причем размерная сегрегация доминирует. Очевидно, что сегрегация будет интенсивно развиваться, если мелкие частицы проходят через пустоты между крупными частицами.

К переменным факторам процессов смешивания и перемешивания относятся: природа материала; размер порошковых частиц, относительный объем порошка в смесителе, скорость и время смешивания; наличие усилий сдвига. Дополнительные факторы, влияющие на эти процессы, например влажность, вносит окружающая среда. Для предотвращения сегрегации рекомендуется:

- повторное перемешивание порошка после его транспортировки;
- предотвращение вибрации сухого порошка;
- не производить свободную засыпку сухого порошка при наличии размерной сегрегации;
- исключить, по возможности, воздействие усилий сдвига на порошковую смесь со связующими добавками.

В практике порошковой металлургии обычно применяют сухое и мокрое смешивание.

Сухое смешивание

В основе технологии смешивания порошков лежат три процесса: диффузия; конвекция и сдвиг (рис. 3.6). Диффузионный процесс типичен для вращающегося барабана, конвективный - для шнекового смесителя и сдвиг – для лопастного смесителя.

Двухконусный смеситель обычно обеспечивает лучшую комбинацию производительности, стоимости и эффективности при сухом смешивании. Конструкция смесителя определяет эффективность смешивания. Отражательные перегородки и вращающиеся с большой

скоростью лопасти повышают интенсивность смешивания во внутренних слоях объема порошка. По мере увеличения объема порошка в смесителе движение порошка затрудняется, поэтому оптимальным считается заполнение объема смесителя порошком на 20-40 %. Скорость вращения также оказывает значительное влияние на эффективность смешивания. Наилучшие условия смешивания, когда достигается баланс центробежных и гравитационных сил. Оптимальная скорость вращения смесителя N_0 (об/мин) рассчитывается по формуле:

$$N_0 = 32/D^{1/2}, \quad (3.4)$$

где D – внешний диаметр барабана смесителя (м). При диаметре барабана 1 м оптимальная скорость вращения барабана 32 об/мин.

Скорость смешивания во времени сначала быстро возрастает, а затем асимптотически стремится к некоторой постоянной величине, при которой скорости смешивания и сегрегации становятся равными. Дальнейшее продолжение смешивания нежелательно, особенно для порошков, склонных к сегрегации. Имеются и другие негативные аспекты длительного смешивания. Металлические порошки при смешивании наклепываются, что затрудняет их последующее прессование. Порошки керамики дополнительно измельчаются. Смешивание часто приводит к дополнительному загрязнению порошка, особенно для хрупких частиц.

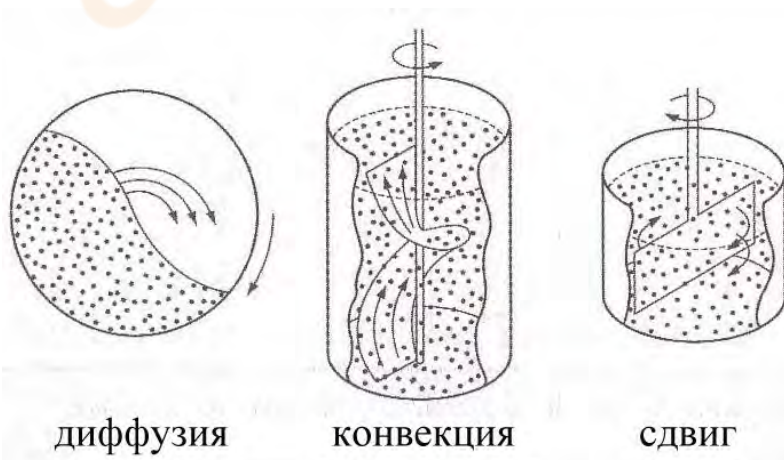


Рис. 3.6. Механизмы смешивания порошка

Смешивание с жидкими добавками

Надлежащее качество смеси необходимо обеспечить сразу же, поскольку при дальнейшей работе с шихтой уже не будет возможности откорректировать ее состав. По объему жидкой добавки должно хватать для заполнения всех пустот в промежутках между частицами. Очевидно, что смесь порошка и жидкой добавки должна быть однородной по составу, но есть определенные трудности на пути создания гомогенной смеси, особенно на микроскопическом уровне. Обычные смесители, применяемые при сухом смешивании, непригодны для приготовления порошковых смесей с жидкими добавками. Высокая вязкость связующих жидкостей требует применения значительных сдвиговых усилий при смешивании.

Для смешивания порошка с жидкими добавками применяют смесители периодического и непрерывного действия. В смесителе периодического действия имеется камера, в которую загружается порошок и жидкая добавка, причем нагрев смеси происходит за счет интенсивного движения массы при ее перемешивании. Смесители могут быть как с вертикальной, так и с горизонтальной осью вращения мешалок. Конфигурация мешалок может быть рамочного типа или с Z – образными лопастями. Типичный объем камеры вмещает 50 кг смеси. В смесителях непрерывного действия порошок и добавка поступают в нагреваемый баллон, где добавка (обычно полимерная связка) плавится при смешивании. Схема наиболее эффективного смесителя, работающего по принципу экструдера с двумя шнеками, вращающимися в разные стороны, приведена на рис. 3.7. Производительность смесителей непрерывного действия зависит от диаметра баллона (корпуса) и может составлять от нескольких килограмм до нескольких тонн в час.

В смеси порошка с добавкой могут быть два вида неоднородности: отделение добавки от порошка и сегрегация различных по размерам частиц в объеме смеси. Сегрегация частиц по размерам приводит

к неконтролируемому изменению плотности и ухудшению качества финишной продукции. Мелкие порошковые частицы неправильной формы требуют более длительного смешивания для получения гомогенной смеси. Однако в некоторых случаях, при повышенной склонности к агломерации, не удастся гомогенизировать смесь изменением времени смешивания. Для решения проблемы приходится наносить на поверхность порошка покрытия из полярных молекул, что уменьшает агломерацию и улучшает упаковку частиц порошка. Это рекомендуется делать, прежде всего, для порошков с субмикронным размером частиц.

двухвинтовой экструдер

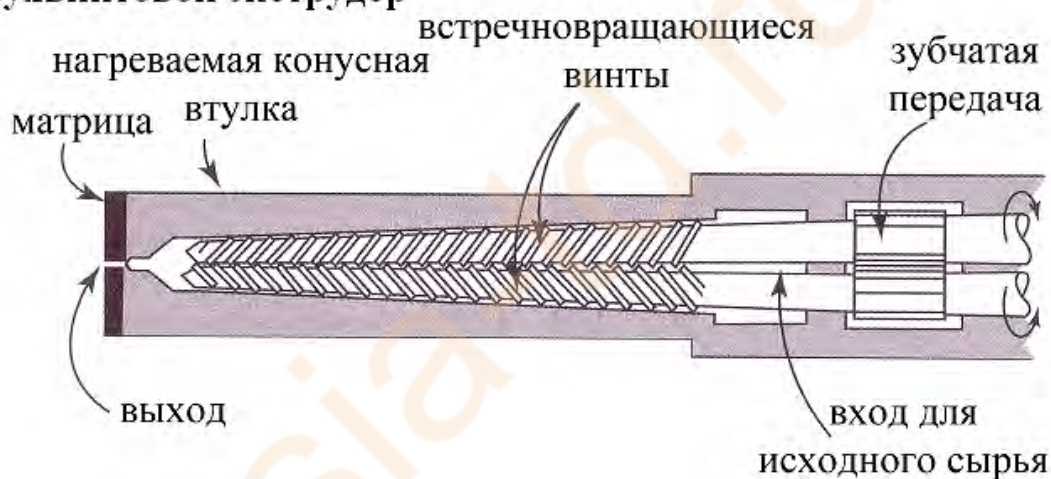


Рис. 3.7. Смеситель-экструдер: 1 - матрица; 2 - обогреваемый корпус; 3 - шнеки с противоположным вращением; 4 - привод; 5 - ввод порошка и добавок; 6 - выход смеси

Смешивание с термопластическими добавками следует проводить при некоторой оптимальной температуре, обеспечивающей требуемую вязкость добавки. Излишне высокая температура снижает вязкость, что приводит к отделению добавки от порошка. Контроль и поддержание температуры на заданном уровне должны быть достаточно точными для того, чтобы процесс смешивания был стабильным. На выходе из смесителя обычно получают гранулы (таблетки), пригодные для последующего формования. Особо высокие требова-

ния к гомогенности смесей при инъекционном формовании. Например, смесь для производства деталей из нержавеющей стали должна обладать следующими свойствами: содержание порошка – 67 % (объем.); плотность смеси – 5,6 г/см³; вязкость при 130°C – 87 Па·с; прочность при комнатной температуре – 20 МПа.

Пример определения теоретической плотности порошковой смеси

При определении теоретической плотности смеси двух порошков или порошка со связующей добавкой иногда допускаются ошибки. Возьмем два материала А и В с массой M_A и M_B , соответственно. Теоретическая плотность этих материалов ρ_A и ρ_B . Объем каждого материала равен частному от деления массы на плотность: $V_A = M_A / \rho_A$ и $V_B = M_B / \rho_B$. Плотность смеси можно получить делением общей массы на общий объем. Общая масса $M_T = M_A + M_B$ и общий объем $V_T = V_A + V_B$. Тогда $\rho_T = M_T / V_T$.

Рассмотрим конкретный пример. Пусть наша смесь состоит из железного порошка Fe – 99 % и стеарата цинка – 1 % (% по массе). Плотность железа $\rho_A = 7,86$ г/см³ и стеарата $\rho_B = 1,09$ г/см³. Примем $M_A = 99$ г, $M_B = 1$ г. Тогда $V_A = M_A / \rho_A = 99 / 7,86 = 12,595$ см³ и $V_B = M_B / \rho_B = 1 / 1,09 = 0,917$ см³. $M_T = 99 + 1 = 100$ г; $V_T = 12,595 + 0,917 = 13,512$ г. Теоретическая плотность смеси $\rho_T = 100 / 13,512 = 7,40$ г/см³. Обычно расчет упрощают ($0,99 \cdot 7,86 + 0,01 \cdot 1,09 = 7,79$ г/см³) и этим допускают существенную ошибку, поскольку правильный результат - 7.40 г/см³.

Оценка гомогенности смеси

Гомогенность смеси оценивается по флуктуациям состава от точки к точке. Определение состава производится измерениями плотности, теплоемкости, электропроводности, вязкости, а иногда даже по изменению цвета (цветная дефектоскопия). Качество смеси опреде-

ляют и сравнением с аттестованными образцами. На рис.3.8 показаны три уровня гомогенности: начальный с полномасштабной сегрегацией; промежуточный с агломерированной смесью и идеальный после диспергирования агломератов.

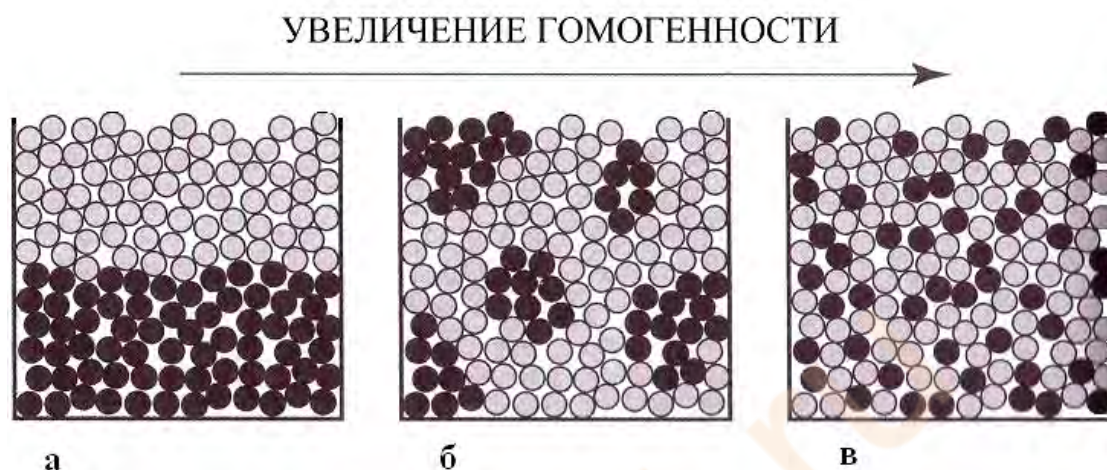


Рис. 3.8. Уровни гомогенности порошковой смеси: а – сегрегация по слоям; б – сегрегация с агломератами; в - гомогенная смесь

Коэффициент гомогенности смеси M определяют по формуле:

$$M = \frac{S_0^2 - S^2}{S_0^2 - S_1^2}, \quad (3.5)$$

где S_0^2 – среднеквадратичное отклонение по концентрации для начальной структуры смеси до смешивания; S^2 – отклонение по концентрации у аттестованных образцов; S_1^2 – отклонение по концентрации у исследуемого образца после смешивания. Коэффициент M изменяется от 0 до 1, причем единица соответствует идеальной структуре. При нескольких параллельных образцах в выборке, среднеквадратичные отклонения определяют по стандартным статистическим правилам. Точность определения пропорциональна корню квадратному из числа образцов. Первоначальная смесь (до смешивания) рассматривается как полностью сегрегированная система, в которой исходное отклонение концентрации определяется по формуле:

$$S_0^2 = X_p (1 - X_p) \quad (3.6)$$

где X_p – относительная концентрация порошка в смеси. Финальное отклонение по концентрации после полного смешивания должно стремиться к нулю. ($S_1^2 = 0$). Соответственно $M = 1 - S^2 / S_0^2$.

При смешивании сначала, под действием усилий сдвига, разрушаются крупные кластеры частиц и гомогенность смеси быстро возрастает. По мере продолжения смешивания жидкая добавка становится дисперснее, а кластеры мельче. Эмпирический коэффициент гомогенности M связан со временем перемешивания t следующим соотношением

$$M = M_0 + \exp(K t + C), \quad (3.7)$$

где M_0 – начальная гомогенность смеси; K , C – константы.

Сегрегация, протекающая в процессе смешивания, приводит к устойчивой определенной степени гомогенности, которая ниже идеальной. Максимальная гомогенность достигается при равенстве скоростей смешивания и сегрегации.

Грануляция

Мелкие твердые частицы, например керамика (Al_2O_3 и др.), интерметаллиды ($NiAl$ и др.), тугоплавкие металлы и соединения (Mo , WC , TiB_2 и др.) не обладают достаточной текучестью и имеют низкую насыпную плотность. Это создает большие затруднения при прессовании таких порошков. Для решения этой проблемы мелкие частицы агломерируют. Порошок смешивают с органикой и после испарения летучей компоненты получают тестообразную смесь.

Как показано на рис. 3.9 тестообразная масса (шликер) распыляется с нагревом в камере, где под действием сил поверхностного натяжения распыленные капли формируются в сферические агломераты (рис. 3.10). После сушки типичные агломерированные частицы

имеют размер около 200 мкм.

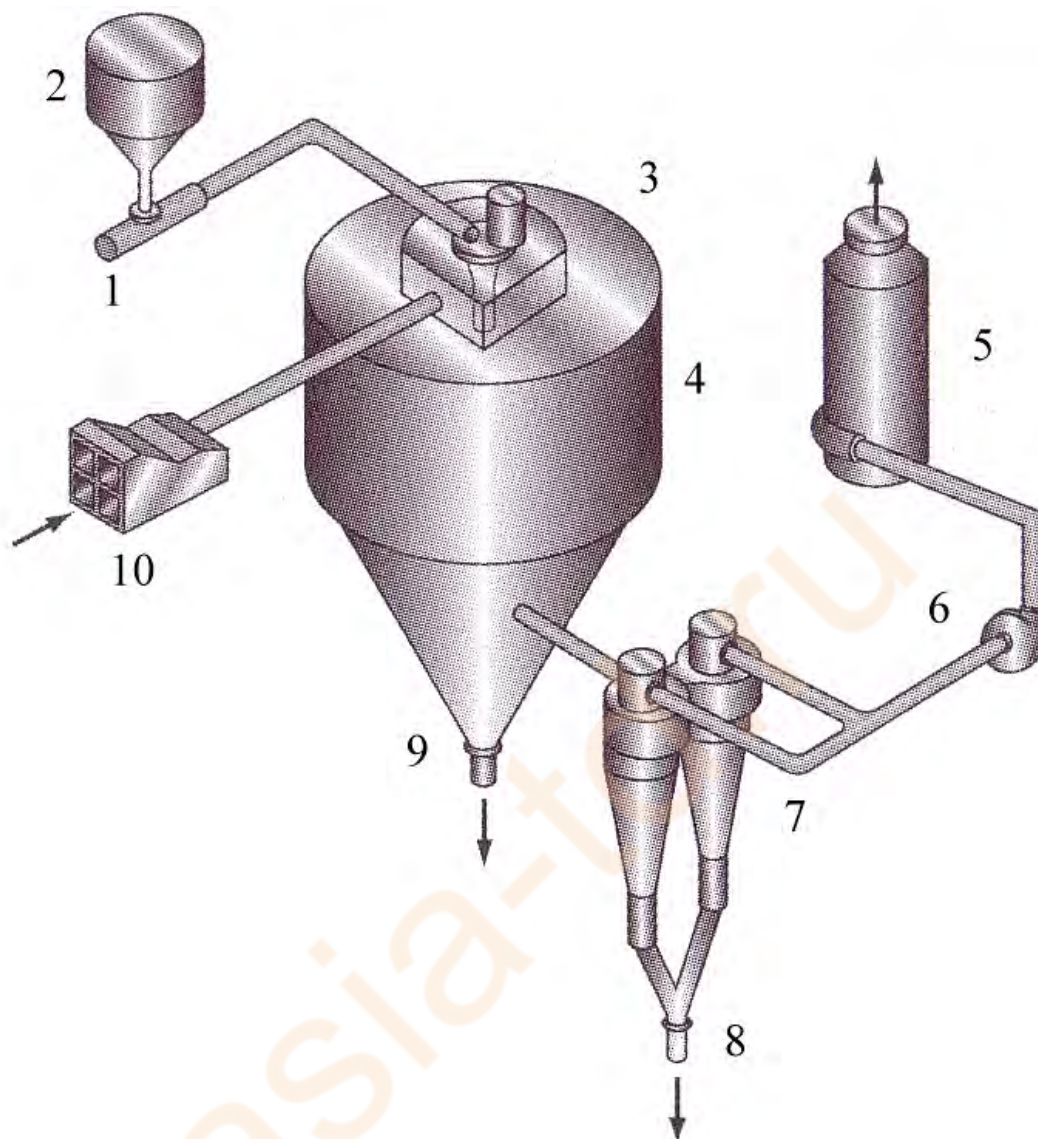


Рис. 3.9. Схема распылительной системы для грануляции дисперсных порошков:
1 – шликер; 2 – насос; 3 – распылитель;
4 – влажный скруббер;
5 – выхлоп; 6 – циклоны; 7 – разгрузка

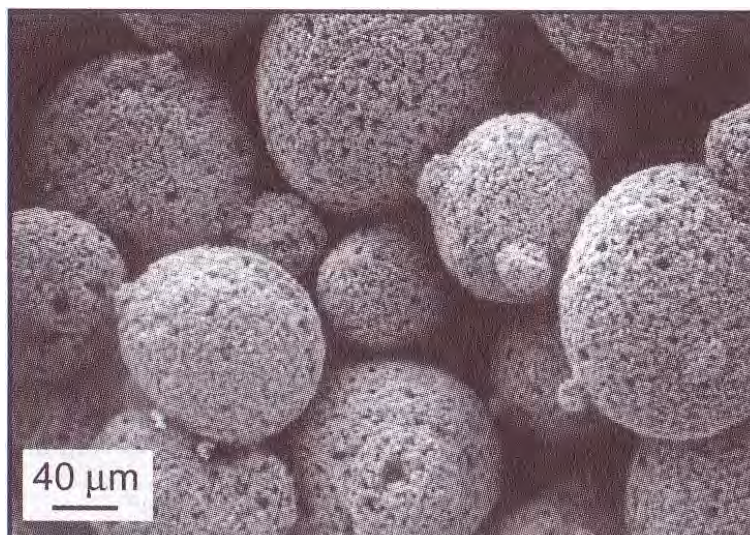


Рис. 3.10. Агломерированные частицы твердого сплава (WC+Co)

3.3. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКА В ПРЕСС-ФОРМАХ

3.3.1. Общие положения

Схема простейшей пресс-формы приведена на рис. 3.11.

При заполнении формы порошком, даже до приложения давления, поверхностные слои порошковых частиц испытывают контактную нагрузку, причем эта нагрузка может быть значительной в силу малости начальных поверхностей соприкосновения. Сущность процесса прессования порошка заключается в уменьшении его начального объема обжатием. Объем порошкового тела при прессовании уменьшается в результате заполнения пустот между частицами за счет их смещения и пластической деформации. На рис. 3.12 показана модель процесса прессования с помощью круглых резиновых шайб. При свободной засыпке между шайбами сохраняются пустоты, образованные арочным эффектом. Приложение некоторого давления приводит к заполнению пустот без деформации самих шайб. Дальнейшее повышение давления приведет к деформации частиц в случае пластичного исходного материала. Если материал хрупок, то деформация проявляется в разрушении и дроблении выступов частиц.

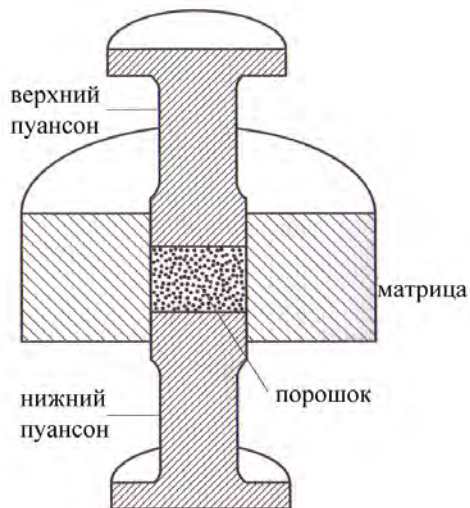


Рис. 3.11. Схема простейшей пресс-формы: 1 – пуансон верхний; 2 – матрица; 3 – прессуемый порошок, 4 – пуансон нижний

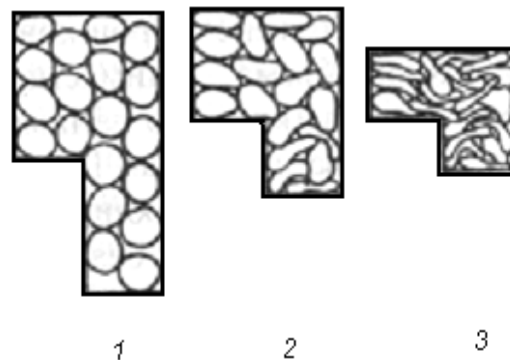


Рис. 3.12. Последовательные стадии прессования (1-3) порошков пластичных металлов

Прессование порошка начинается с перегруппировки частиц при небольших давлениях (меньше, чем 0,03 МПа). Пластичные частицы деформируются при давлениях порядка 100 МПа и уже заметно меняют свою форму. Более твердые, но пластичные частицы прессуются при очень высоких давлениях (1000 МПа). Такие давления требуются для легированных порошков с высокой прочностью и твердостью (нержавеющие и инструментальные стали, магнитные сплавы, композиционные материалы). При прессовании твердые и хрупкие частицы обычно дополнительно фрагментируются (измельчаются). Чем мельче частицы, тем они тверже из-за упрочнения при прессовании и соответственно, тем большие давления требуются для их уплотнения.

Идеализированная кривая уплотнения пластичных порошков показана на рис. 3.13. На кривой имеется три характерных участка. На первой стадии процесса наблюдается наиболее интенсивное уплотнение, связанное с перераспределением и более плотной упаковкой частиц. Вторая стадия процесса характерна тем, что максимально плотно

упакованные частицы оказывают определенное сопротивление сжатию, давление прессования возрастает, а плотность некоторое время не увеличивается. Наконец, когда давление прессования превысит сопротивление частиц порошка сжатию, начнется их пластическая деформация, и плотность будет возрастать.



Рис. 3.13. Идеализированная кривая процесса уплотнения порошков пластичных металлов

На практике происходит взаимное наложение указанных стадий уплотнения, протекающих одновременно, поэтому на реальной кривой уплотнения обычно нет явно выраженного горизонтального участка. Можно считать, что на первой стадии уплотнения происходит преимущественно перемещение частиц, а на последней стадии преимущественно деформация. Чем пластичнее порошок, тем при более низких давлениях начнется уплотнение за счет деформации частиц.

В объеме прессовки всегда наблюдается неоднородная плотность, которая объясняется наличием внешнего трения порошка о поверхность элементов пресс-формы и затратой усилий прессования на его преодоление. Обращает на себя внимание повышенная плотность

центральной зоны брикета. Это связано с выдавливанием порошка из углов полости матрицы в направлении результирующей сил трения порошка о стенки матрицы и торцовую поверхность пуансона. Повышение плотности средней части брикета также связано с формой и направлением очага деформации при приложении давления к порошку.

При двустороннем прессовании, когда давление прикладывается одновременно сверху и снизу, более плотными являются верхняя и нижняя части брикета. В середине брикета образуется зона пониженной плотности (нейтральная зона). Неоднородная плотность брикета является существенным недостатком процесса формования порошков в пресс-формах, поскольку может привести к искажению формы и размеров брикетов после спекания.

Размер частиц порошка – важный фактор, оказывающий влияние на плотность. Чем мельче частицы, тем меньше плотность упаковки и тем быстрее растёт сопротивление частиц уплотнению, что затрудняет их прессование. В качестве примера можно привести следующие экспериментальные данные, полученные при прессовании алюминиевого порошка при давлении 175 МПа: частицы 3 мкм – плотность 84 %; частицы 20 мкм – плотность 92 %; частицы 95 мкм – плотность 94 %. Некоторые нанопорошки прессуются при давлениях до 4,5 ГПа, при этом относительная плотность не превышает 5-6 % от теоретической.

Трудно прессуются пористые (губчатые) порошки, т. к. мелкие внутренние поры сопротивляются уплотнению. Например, округлый, плотный порошок железа, полученный распылением водой, при давлении 700 МПа даёт плотность 90 %, тогда как губчатый восстановленный железный порошок, прессованный при таком же давлении имеет плотность 84 %. Мелкие и пористые порошки после прессования проявляют более высокую склонность к упругому последдействию, что часто приводит к появлению расслоений и трещин.

Зависимость плотности брикетов от давления прессования

Влияние давления на плотность прессовки детально изучал М.Ю. Бальшин, установивший следующие зависимости:

$$\lg p = -L(\beta - 1) + \lg p_{\max}, \quad (3.8)$$

$$\lg p = m \lg \beta + \lg p_{\max}, \quad (3.9)$$

$$\lg p = m \lg v + \lg p_{\max}, \quad (3.10)$$

где p – приложенное давление прессования; p_{\max} – давление прессования, необходимое для получения прессовки с плотностью 100 %; β – относительный объем прессовки, v – относительная плотность прессовки; L – фактор прессования; m – показатель прессования. L и m являются постоянными величинами для данного порошка и определяются природой прессуемого материала.

На рис. 3.14 показана логарифмическая диаграмма прессования. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс численно равен показателю прессования m , а отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат, равен логарифму максимального давления прессования p_{\max} .

На практике часто наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости $\lg \beta$ от $\lg p$. Описанный подход к выявлению зависимости плотности прессовок от давления прессования основывался на введении ряда упрощений для получения простого уравнения, обеспечивающего удовлетворительную для практики точность расчетов. Существуют и более строгие решения, базирующиеся на учете контактных явлений, имеющих место при взаимодействии частиц. Например, Г.К. Жданович теоретически и экспериментально доказал, что достаточно точно идеальный процесс прессования (без учета внешнего трения) можно описать интерполяционной формулой:

$$p = p_k (v^n - v_0^n) / (1 - v_0^n) = p_k (\beta_0^n - \beta^n) / [\beta^n (\beta_0^n - 1)], \quad (3.11)$$

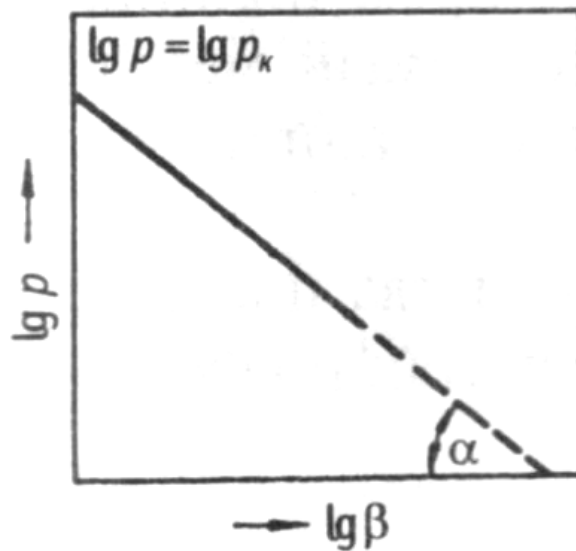


Рис. 3.14. Расчетная диаграмма прессования

Показатель степени n учитывает все основные факторы (механические свойства материала порошка, коэффициент межчастичного трения, относительную плотность засыпки). Его среднее значение ориентировочно определяется по формуле $n = 1 + 2/\Pi_0$, где Π_0 – пористость порошка в состоянии засыпки.

В зарубежной литературе плотность прессовки β в зависимости от плотности засыпки β_0 и давления прессования p определяют по формуле:

$$\beta = 1 - (1 - \beta_0) \exp(B - \Theta p), \quad (3.12)$$

где B – численный коэффициент, учитывающий перегруппировку частиц; Θ – константа для данного порошка. Численные значения B и Θ определяют экспериментально.

В табл. 3.1 приводятся характеристики прессования для наиболее применяемых в технике порошков (зарубежные данные)

Таблица 3.1

Давление прессования для некоторых порошков

Материал	Средний размер частиц, мкм	Давление прессования, МПа	Плотность прессовки, % от теоретической
Оксид алюминия	0,5 (агломерат)	110 – 140	45 – 65
Алюминий	45	150 – 275	90 – 95
Латунь	65	400 – 700	85 – 90
Бронза	85	200 – 300	85 – 90
Карбиды	1,5 (агломерат)	140 – 400	45 – 55
Ферриты	0,3 (агломерат)	110 – 165	45 – 50
Железо	80 – 120	480 – 820	85 – 92
Нержавеющая сталь	65	700 – 840	85 - 88
Тантал	1	70 – 140	30 – 40
Вольфрам	1 – 5	240 – 500	55 – 60
Карбид вольфрама	1 (агломерат)	200 - 350	60 - 62

Интересно отметить, что очень твердые и очень мягкие частицы прессуются при низких давлениях.

На рис. 3.15 сопоставляется относительная плотность прессовок из порошков некоторых металлов по мере увеличения давления прессования. При высоких давлениях прессования относительная плотность пластичных порошков (порошки с низкой твердостью) приближается к 1.

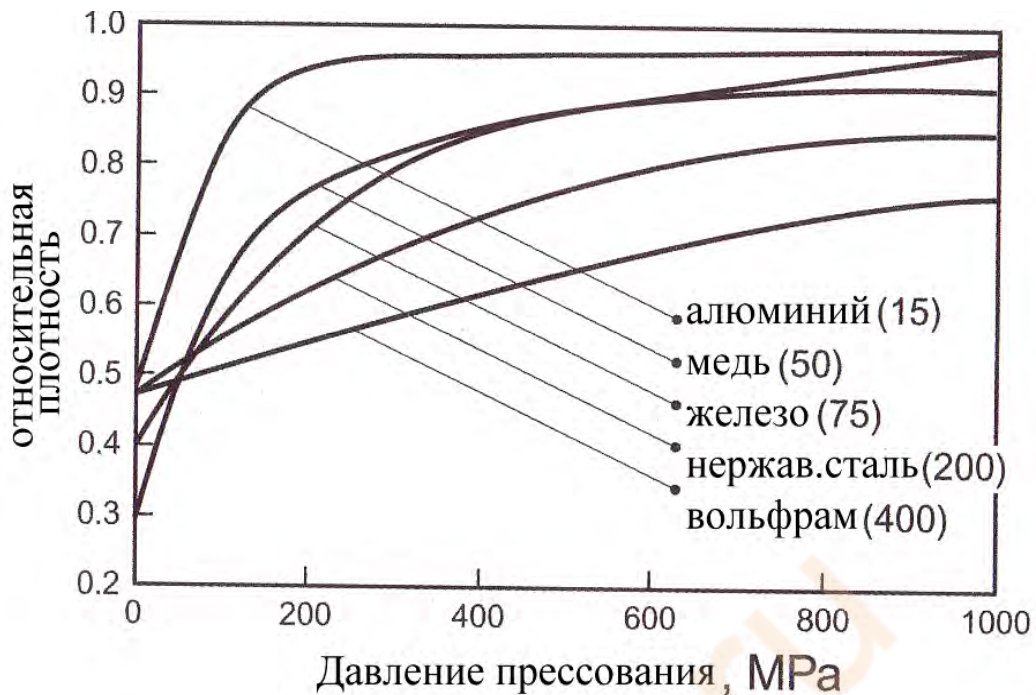


Рис. 3.15. Относительная плотность прессовок из порошков разных металлов в зависимости от давления прессования:

- 1 - алюминий ($H_V = 15$);
- 2 - медь ($H_V = 50$);
- 3 - железо - ($H_V = 75$);
- 4 - нержавеющая сталь ($H_V = 200$);
- 5 - вольфрам ($H_V = 400$)

На рис. 3.16 показано изменение относительной плотности, координационного числа и поверхности контакта между частицами для сферических порошков бронзы с увеличением давления прессования. Своеобразную форму приобретает сферическая частица при достижении полной (теоретической) плотности прессовки (рис. 3.17). Она представляет собой многогранник с 14 гранями (8 гексагональных и 6 квадратных), что соответствует координационному числу 14. Этот многогранник содержит 36 ребер и 24 угла.

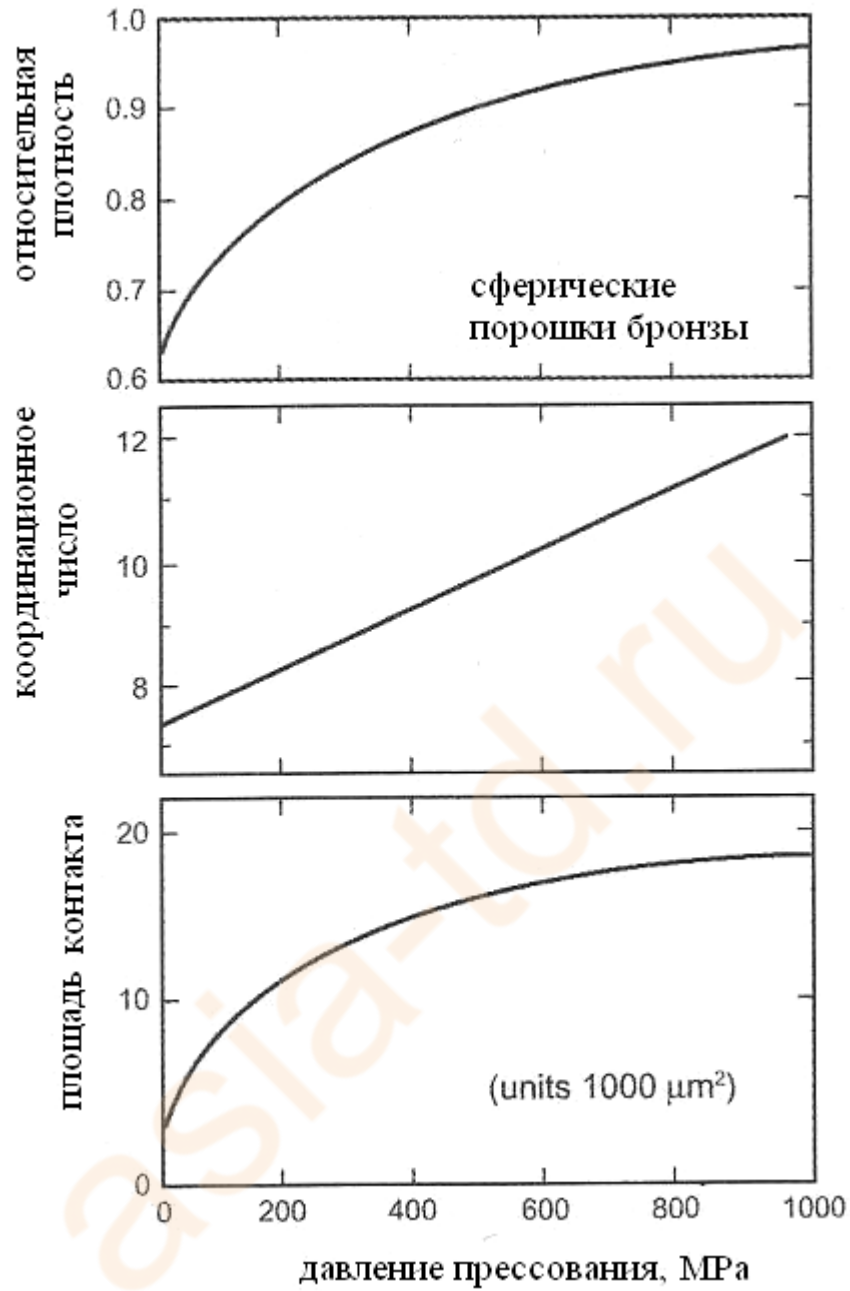


Рис. 3.16. Относительная плотность, координационное число и поверхность контакта в зависимости от давления прессования (сферические порошки бронзы)

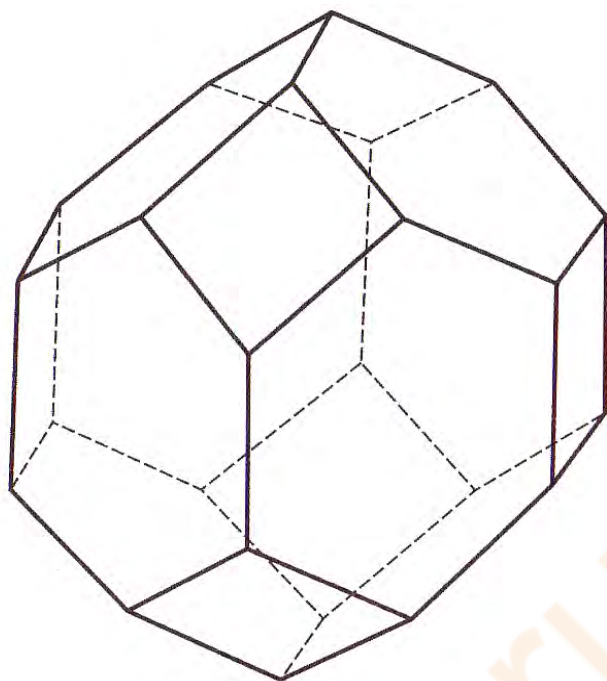


Рис. 3.17. Модель деформированной сферической частицы при теоретической плотности прессовки

Боковое давление и градиент плотности

Частицы порошка при прессовании движутся не только в направлении приложения давления, но и в перпендикулярном направлении, создавая давление на стенки формы. Такое давление называют боковым. Степень сжатия порошка во взаимно перпендикулярных направлениях неодинакова. Боковое давление гораздо меньше осевого из-за межчастичного трения и других факторов, препятствующих перемещению частиц от оси пресс-формы к ее стенкам. Отношение бокового давления p_{δ} к давлению прессования p называют коэффициентом бокового давления ξ .

$$\xi = p_{\delta} / p < 1. \quad (3.13)$$

Величина коэффициента бокового давления существенно зависит от природы материала порошка и плотности прессовки. Обычно она составляет 0,2-0,5, причем, чем пластичнее материал, тем выше

коэффициент ξ . Для вольфрама $\xi = 0,2$, для железа $0,39$, для меди $0,54$, для свинца $0,79$.

В зарубежных исследованиях большое внимание уделяется изучению неоднородной плотности прессовок, поскольку градиент плотности является причиной коробления спеченных изделий и неоднородности их свойств. Рассмотрим цилиндрический порошковый компакт диаметром D и высотой h , показанный на рис. 3.18.

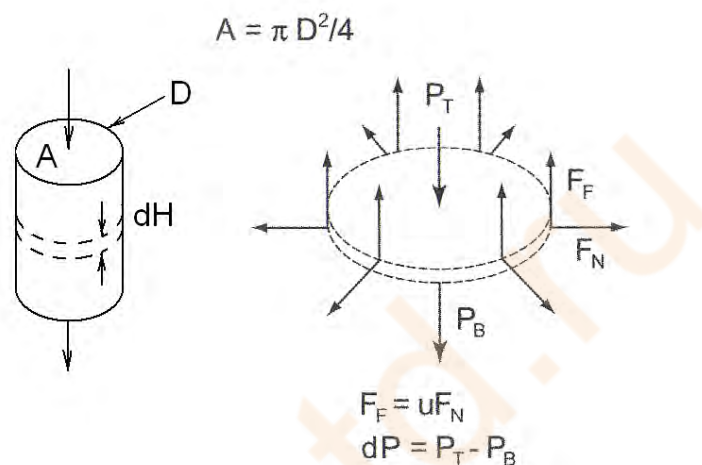


Рис. 3.18. Баланс сил при прессовании

В тонком сечении dh давление по вертикали будет изменяться: в верхней части P_T , а в нижней P_B , причем $P_T > P_B$. Баланс сил выражается так:

$$\Sigma F = S(P_B - P_T) + uF_H = 0, \quad (3.14)$$

где F_H – нормальная реакция, u – коэффициент трения между порошком и стенкой формы, S – площадь поперечного сечения.

Нормальную реакцию можно выразить через приложенное давление и коэффициент пропорциональности z ,

$$F_H = \pi z P_T dh. \quad (3.15)$$

При прессовании на стенку формы действует сила:

$$F_C = \mu \pi z P_T D dh. \quad (3.16)$$

На основании (3.14 - 3.16) можно записать:

$$dP = P_T - P_B = - F_C/S = - 4 \mu z P_T dh/D. \quad (3.17)$$

После интегрирования получаем формулу для определения давления на любом уровне x по высоте брикета:

$$P(x) = P \exp(- 4\mu z x / D) \quad (3.18)$$

где P – давление на торце пуансона. Уравнение (3.18) описывает изменение давления по высоте прессовки при одностороннем прессовании. Конкретный пример градиента давления показан на рис. 3.19 для порошка меди.

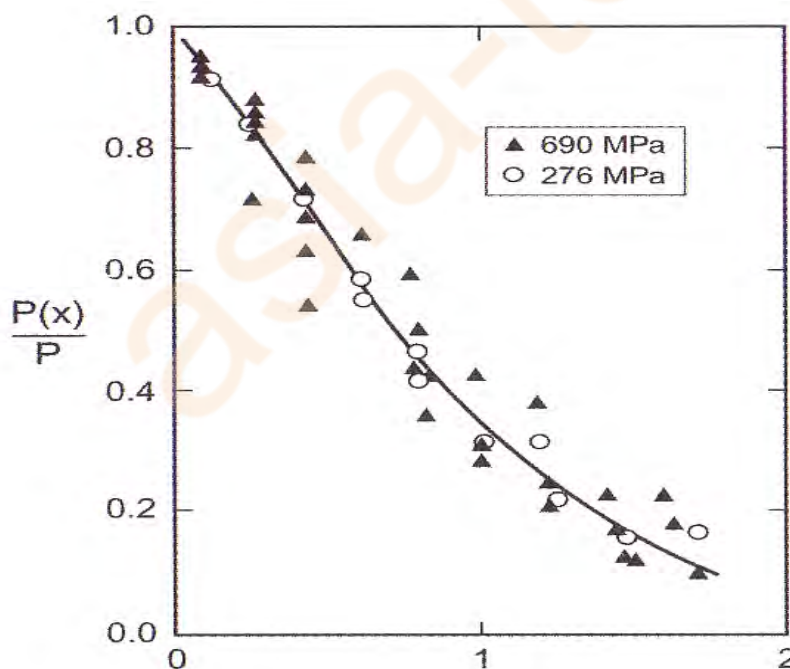


Рис. 3.19. Трансформированное давление в прессовке медного порошка на разных уровнях высоты

Увеличение коэффициента трения μ приводит к быстрому снижению давления по высоте прессовки. Более однородным давление становится при низких прессовках с большими диаметрами.

Для одностороннего прессования среднее давление прессования можно рассчитать по формуле:

$$P_M = P(1 - 2\mu z h/D). \quad (3.19)$$

Для двустороннего прессования:

$$P_M = P(1 - \mu z h/D). \quad (3.20)$$

Очевидно, что среднее давление в брикете P_M всегда меньше приложенного давления P и зависит от трех основных факторов: геометрического фактора h/D ; коэффициента z , представляющего собой отношение радиальных к осевым напряжениям в горизонтальном сечении брикета; коэффициента трения μ .

Высокое давление P_M можно эффективно реализовать только в низких брикетах большого диаметра. Поэтому способом прессования в пресс-формах обычно получают небольшие по высоте изделия.

Трение, давление выталкивания и упругое последствие

Внешнее трение прессуемого порошка о стенки внутренней полости пресс-формы может быть весьма значительным. Долю общего давления ΔP , потребную для преодоления внешнего трения в цилиндрической пресс-форме, можно оценить по соотношению:

$$\Delta P/P = f\xi r \pi D h / p(\pi D^2/4) = 4f\xi h/D, \quad (3.21)$$

где P – общее давление прессования; f – коэффициент трения порошка о стенки пресс-формы; ξ – коэффициент бокового давления; h и D – высота и диаметр прессовки соответственно.

Внешнее трение определяет усилие, которое необходимо приложить для выталкивания из пресс-формы сформированной прессовки. Соответствующее этому усилию давление называют давлением выталкивания. Величина давления выталкивания учитывается при расчете и конструировании прессового инструмента. Давление выталкивания зависит в основном от давления прессования и коэффициента внешнего трения. Обычно давление выталкивания составляет 0,2 – 0,35 от давления прессования и оно тем больше, чем выше прессовка и меньше площадь ее поперечного сечения.

После выталкивания прессовки происходит увеличение ее размеров. Это связано с действием упругих сил после снятия давления и представляет собой суммарный результат упругих деформаций громадного числа порошковых частиц. Такое явление называют упругим последствием. Величина упругих деформаций на отдельных контактах частиц различна и частицы могут перемещаться в объеме прессовки произвольно. Это позволяет несколько повысить плотность прессовки путем ее выдержки под давлением. Рекомендуемая продолжительность такой выдержки от нескольких секунд до трех минут.

Упругое последствие проявляется следующим образом. Сначала, в момент снятия давления, мгновенно происходит основная часть упругого расширения, затем, на протяжении длительного времени, упругое расширение прессовки продолжается. С учетом этой особенности упругого последствия рекомендуется сокращать срок хранения прессовок перед спеканием для повышения точности размеров спеченных изделий. Величина упругого последствия зависит от свойств прессуемого порошка (свойства материала, форма и дисперсность частиц, содержание примесей и др.), давления прессования, наличия и количества смазки, упругих свойств прессового инструмента и других факторов. Относительное изменение линейных размеров прессовки в результате упругого последствия определяют по формуле:

$$\delta_l = (\Delta l/l) 100 = [(l_1 - l_0) / l_0] 100 \%, \quad (3.22)$$

где Δl – абсолютное расширение брикета по длине или диаметру; l_0 – длина (диаметр) брикета, находящегося в пресс-форме; l_1 – длина (диаметр) брикета после выпрессовывания из пресс-формы.

Аналогично определяют объемную величину упругого последствия

$$\delta_v = (\Delta V/V) 100 = [(V_1 - V_0) / V_0] 100 \%. \quad (3.23)$$

Эффект упругого последствия по высоте брикета 5 – 6 %, а по диаметру 1 – 3 %. Такая разница определяется более высоким осевым давлением прессования в сравнении с боковым давлением и упругой деформацией самой матрицы по высоте.

В результате упругого последствия на контактных участках снимаются напряжения и могут возникать разрывы контактов между частицами. Такие разрывы на большом протяжении часто приводят к расслоению, появлению трещин, а иногда и к разрушению прессовки. Величина упругого расширения брикета зависит от взаимодействия двух факторов – упругого последствия и прочности. С уменьшением прочности брикета (из-за высокой твердости частиц порошка, наличия оксидов, малой шероховатости частиц и др.) упругое расширение возрастает. При одинаковом давлении прессования у брикетов из хрупких и твердых порошков упругое последствие больше, чем у брикетов из пластичных и мягких порошков. Это объясняют более низкой прочностью хрупких и твердых брикетов, что повышает роль упругой деформации.

Прочность прессовок и брак при прессовании

Прочность прессованного брикета формируется связующей добавкой или контактом (сцеплением) частиц. Если частицы мягкие, то они в результате смятия и схватывания образуют при деформации контакты. Порошки с загрязненной поверхностью требуют примене-

ния более высоких давлений прессования для разрушения поверхностных пленок. Прочность порошкового тела после холодного прессования называют сырой прочностью. Обычно эта прочность, измеренная при изгибе, не превышает 20 МПа. При прессовании частиц неправильной формы наблюдается более высокая сырая прочность прессовок. Например, прессовки из порошка меди с размером частиц 50 мкм при давлении прессования 400 МПа имеют сырую прочность 5 МПа (сферические частицы) и 35 МПа (частицы с неправильной формой). Однако между частицами после холодного прессования нет прочной связи, т. к. имеет место только механическое сцепление шероховатых поверхностей. Только после спекания достигается необходимая прочность.

Сырая прочность зависит от координационного числа, размера контакта и количества контактов. В процессе компактирования координационное число возрастает, т. к. нагрузка распределяется на все большее количество частиц. Перед прессованием типичное значение координационного числа 4 – 6. В конце прессования, при достижении теоретической плотности, координационное число равно 14. Если прочность компактных литых металлов растет с повышением твердости, то прочность прессовок, наоборот, снижается по мере роста твердости и снижения пластичности порошковых частиц. Например, в ряду вольфрам, железо, медь, олово прочность компактного металла снижается от вольфрама к олову, а у прессовок из порошков она растет.

Типичный вид брака при прессовании это поперечные трещины, возникающие в местах расслоения прессовок. Появление таких трещин связано с тем, что при выталкивании прессовки из формы происходит расширение прессовки (упругое последствие). Сопутствующие деформации могут приводить к возникновению трещин, как это показано на рис. 3.20.

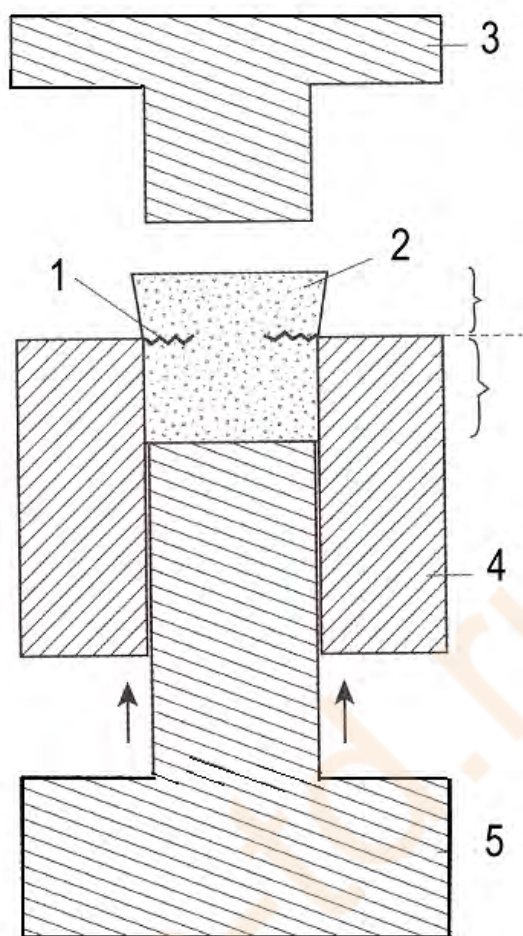


Рис. 3.20. Схема возникновения трещин при выталкивании прессовки из формы

Способствуют появлению трещин факторы, снижающие прочность прессовок: применение порошков с гладкой поверхностью, заметное окисление и наклеп частиц порошка, излишнее количество пластификатора или смазки в порошковой смеси и др. Кроме того, высокие давления прессования, неоднородность состава порошковой смеси, неравномерный сброс давления и слишком медленное выпрессовывание заготовки, также могут служить причиной возникновения трещин. Иногда брак прессовок (трещины, риски, отклонения по размерам и др.) вызваны неправильной конструкцией пресс-форм. Например, деформация матрицы при прессовании может быть причиной образования трещин.

При появлении брака необходимо выявить его причины и принять соответствующие меры для его устранения. Обычно брак при прессовании составляет менее 3 %. Бракованные прессовки возвращают в производство: измельчают и полученный порошок небольшими порциями (до 10 %) подмешивают к исходному материалу в тех случаях, когда у готовых порошковых изделий допускается некоторое снижение механических свойств.

3.3.2. Практика прессования

Процесс прессования включает в себя расчет навески, дозировку и засыпку порошка в форму, прессование и удаление прессовки из формы.

Расчет навески проводится по формуле:

$$Q = V \gamma_k \theta K_1 K_2, \quad (3.24)$$

где V – объем спеченного изделия; γ_k – теоретическая плотность порошкового материала; θ – относительная плотность спеченного изделия; K_1 – коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании ($K_1 = 1,005-1,01$); K_2 – коэффициент, учитывающий потери массы при спекании в результате выгорания смазки, удаления примесей и др. ($K_2 = 1,01-1,03$).

Дозировка порошка осуществляется по массе или по объему порошка. При ручном прессовании порошок обычно дозируют по массе, а при автоматическом прессовании – по объему. Объемная дозировка проще, но менее точна. Принцип работы автоматического дозирующего устройства (по объему) показан на рис. 3.21.

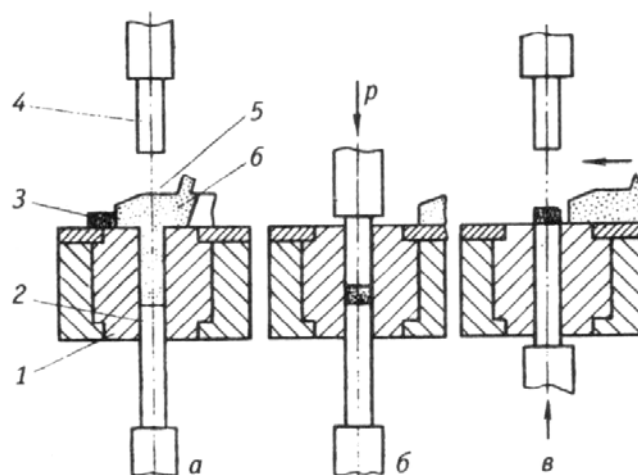


Рис. 3.21. Схема объемной дозировки порошка: а – засыпка порошка; б – прессование верхним пуансоном; в – выталкивание прессовки

Сначала дозирующее устройство (питатель) заполняет порошком полость матрицы и отводится в сторону. Затем происходит прессование и выталкивание прессовки, после чего питатель возвращается в исходное состояние, удаляя при этом прессовку из зоны прессования. Возвратно-поступательное движение питателя осуществляется механическим, пневматическим, гидравлическим или электромагнитным приводом. Для объемной дозировки применяются порошки с высокой текучестью. Для улучшения текучести применяют предварительную грануляцию порошка или снабжают питающие бункера вибраторами.

Пресс-форма состоит из трех основных деталей – матрицы, нижнего и верхнего пуансона. В зависимости от принятой схемы прессования прессующим может быть один из пуансонов (при одностороннем прессовании), или одновременно оба пуансона при двустороннем прессовании. Кроме основных деталей в конструкции пресс-форм имеются различные вспомогательные детали и приспособления, в том числе детали крепления, пружины, приспособления для засыпки порошка и выталкивания прессовки и др. Очевидно, что конструкция пресс-форм определяется конфигурацией и размерами

прессовки. Необходимо стремиться к максимальному упрощению форм, учитывая, что невозможно получать прессовки с боковыми впадинами и отверстиями, а число переходов по толщине и диаметру должно быть минимальным.

Порошковые детали в зависимости от сложности формы принято делить на семь групп. Представители этих групп показаны на рис. 3.22.

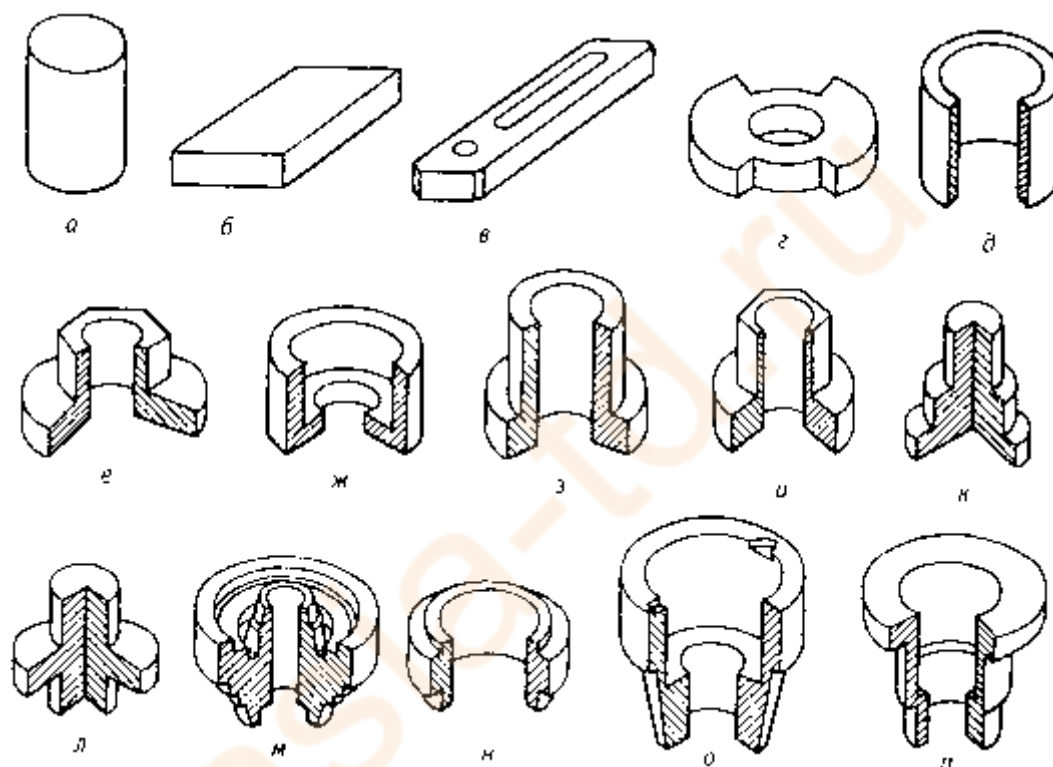


Рис. 3.22. Порошковые детали разных групп сложности

I группа – простейшие детали без отверстия с постоянным сечением по высоте, ограниченные двумя торцевыми плоскостями, перпендикулярными направлению прессования (рис. 3.22а, б). II группа – детали подобные I группе, но с одним или несколькими отверстиями в направлении прессования; отношение высоты прессовки h к минимальной толщине ее стенки $h/\delta < 8$ (рис. 3.22в, г). III группа – детали группы II, но с отношением $h/\delta \geq 8$ (рис. 3.22д). IV группа – детали с наружным или внутренним буртом и отношением $h/\delta < 6$ (рис. 3.22е,

ж). V группа – детали IV группы, но с отношением $h/\delta \geq 6$. VI группа – детали без отверстий, имеющие несколько переходов различных по величине поперечных сечений в направлении прессования (рис. 3.22к, л). VII группа – детали с отверстиями, ограниченные непараллельными плоскостями или криволинейными поверхностями, имеющие несколько внешних и (или) внутренних переходов в направлении прессования (рис. 3.22м, н).

При прессовании заготовок с отношением высоты к диаметру больше 1 необходимо применять метод двустороннего прессования. В этом случае матрица должна быть неподвижной, при одновременном перемещении верхнего и нижнего пуансонов, или подвижной («плавающей»). В последнем случае одновременно перемещаются верхний пуансон и матрица при неподвижном нижнем пуансоне. При прессовании заготовок особо сложной формы применяют верхние и (или) нижние составные пуансоны с несколькими подвижными частями, количество которых соответствует числу переходов по высоте прессовки. При этом пуансоны устанавливаются на различной высоте с таким расчетом, чтобы обеспечить принцип равенства фактора обжатия для всех вертикальных сечений прессовки. Для этого предусматривается независимое движение каждого из пуансонов.

На рис. 3.23 показана последовательность перемещения основных деталей пресс-формы за один цикл прессования на пресс-автомате, работающем по принципу выталкивания прессовки из «плавающей» матрицы. Металлический порошок 1 питателем 2 засыпают в полость матрицы 3 без центрального стержня 4, который находится в этот момент на нижнем нерегулируемом упоре 5. Это положение показано на позиции рис. 3.23а.

Затем движением центрального стержня вверх до регулируемого упора 6 в порошке формируется внутреннее отверстие прессовки, и излишек порошка вытесняется обратно в питатель (рис. 3.23б).

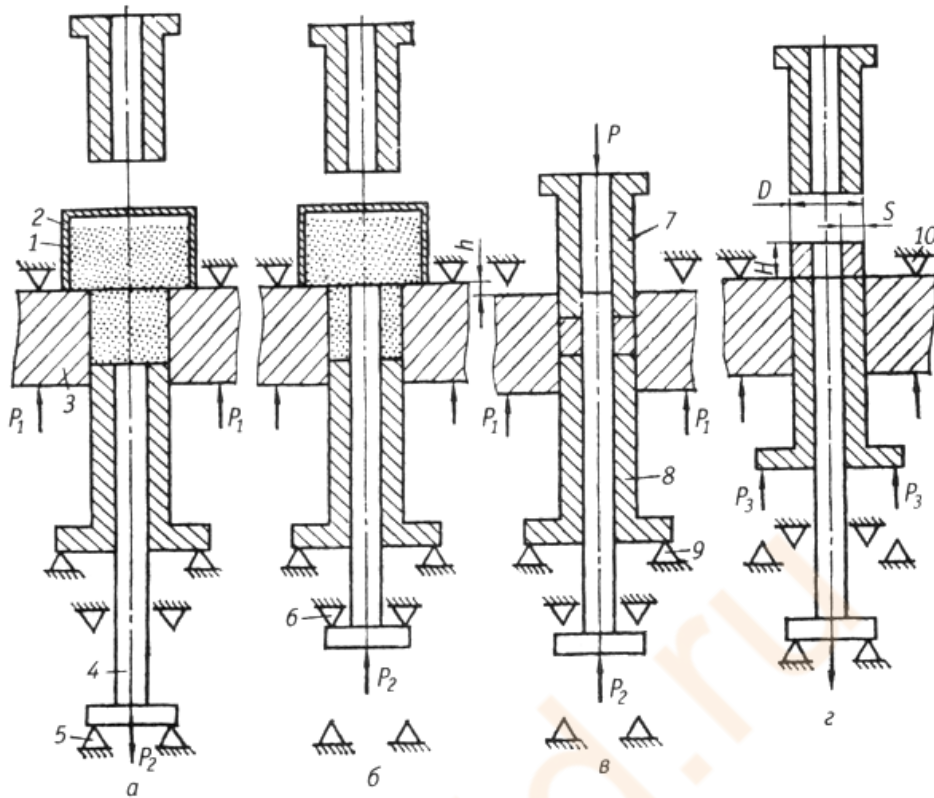


Рис. 3.23. Кинематическая схема прессования гладких втулок:
 а – засыпка порошка без центрального стержня в рабочей полости матрицы; б – выталкивание стержнем излишков порошка обратно в питатель; в – прессование; г – выпрессовка

Прессование начинается движением верхнего пуансона 7. Пока силы трения порошка о внутреннюю стенку матрицы невелики, матрица остается неподвижной, но когда силы трения преодолевают подпор матрицы P_1 и подпор центрального стержня P_2 , матрица и стержень начинают опускаться вниз («плывут»). Если скорость «плавания» матрицы равна скорости верхнего пуансона, то прессование осуществляется нижним пуансоном 8. Если скорость матрицы отличается от скорости верхнего пуансона, то в прессовании участвуют оба пуансона (рис. 3.23в). При прессовании нижний пуансон установлен на жесткий регулируемый упор 9. Когда начинается выталкивание прессовки (рис. 3.23г) матрицу останавливает верхний упор 10, а подпор стержня P_2 меняет направление. Силы трения на стенках

стержня преодолевают подпор, и стержень поднимается прессовкой до тех пор, пока прессовка не выйдет из матрицы. В результате упругого последействия размеры прессовки увеличатся, и стержень сможет переместиться вниз. Сталкивание прессовки осуществляется питателем 2, причем в этот момент верхние торцы матрицы, нижнего пуансона и стержня находятся в одной плоскости.

3.3.3. Пресс-формы и прессы

Конструкция пресс-форм и прессов должны обеспечивать надлежащую плотность и форму прессовок и не допускать возникновения дефектов. С повышением сложности прессовки значительно усложняется и конструкция пресс-форм. Сравним, например рис. 3.11 и рис. 3.24.

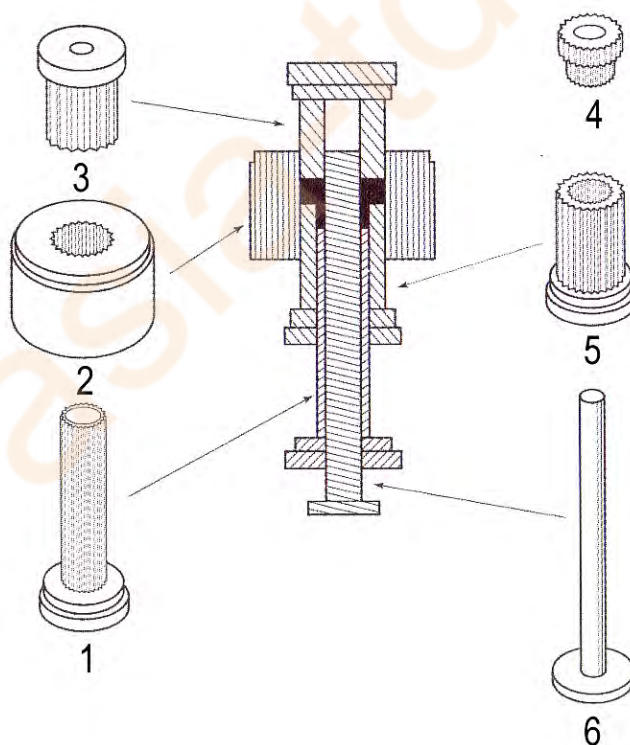


Рис. 3.24. Пресс-форма детали «шестерня»: 1 – верхний пуансон; 2 – матрица; 3 – внутренняя втулка нижнего пуансона; 4 – стержень; 5 – наружная втулка нижнего пуансона, 6 – прессовка

На рис. 3.11 представлен пример прессования простейшей цилиндрической прессовки. На рис. 3.24. показаны детали пресс-формы для прессования сложной заготовки шестерни. В последнем случае нижний пуансон состоит из трех деталей: направляющий сердечник в центре; внутренний элемент нижнего пуансона, формирующий длинную часть прессовки и внешний элемент нижнего пуансона, формирующий короткую часть прессовки. Пресс-форма в сборе показана в центре рис. 3.24

При изготовлении ступенчатых прессовок часто делают пуансоны из нескольких элементов, что позволяет придать разные перемещения этим частям пуансона и выровнять плотности в высокой и низкой частях прессовки.

При проектировании пресс-формы предварительно составляют ее эскизную схему с учетом специфических условий прессования и конструкции выбранного пресса. Размеры внутренней полости матрицы и пуансонов, определяемые размерами прессуемого изделия, рассчитывают с учетом технологических и физических свойств порошка, усадки при спекании и припусков на последующую обработку. Условия прессования требуют высокой точности изготовления пресс-форм. Для того чтобы предотвратить попадание частиц порошка в зазор между скользящими, по отношению друг к другу, элементами оснастки, величина зазора должна быть меньше размера частиц порошка. Обычно этот размер около 20 мкм. Выполнение жестких размерных требований осложняется тем, что при термической обработке имеет место деформация (поводка) деталей. Поэтому окончательная механическая обработка (шлифовка)

Выход из строя пресс-форм происходит из-за чрезмерных напряжений, вызывающих деформации растяжения, изгиба и др. Например, пуансон длиной L , нагружаемый силой F прогибается под нагрузкой с отклонением:

$$\Delta L = F L / SE, \quad (3.25)$$

где S – площадь поперечного сечения пуансона; E – модуль нормальной упругости материала, из которого изготовлен пуансон. У пуансона из типичной инструментальной стали при давлении прессования 700 МПа $\Delta L = 0,3 \%$, а у пуансона из твердого сплава 0,1 %. Если инструментальная оснастка быстро выходит из строя, это свидетельствует о том, что механические свойства материала недостаточны, например материал не обладает требуемой прочностью. Для повышения ресурса работы следует выбрать более прочный (вязкий) материал. Если инструмент разрушается после длительной работы, выход оснастки из строя является следствием усталостного износа. В этом случае необходимо устранять концентраторы напряжений на поверхности оснастки (сглаживать острые углы, устранять царапины и шероховатость поверхности и т. п.). Это достигается шлифовкой и полировкой поверхности. Могут инициировать усталостное разрушение не только наружные, но и внутренние дефекты.

Для изготовления пресс-форм с коротким циклом работы применяются сравнительно дешевые инструментальные стали (У10, ХВГ и др.). Пресс-формы для массового производства прессовок, и в тех случаях, когда требуются высокие давления прессования, изготавливают из более дорогих, в том числе быстрорежущих сталей (3Х2В8Ф, Р6М5 и др.) и даже из твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтом (ВК20 и др.). В табл. 3.2 представлен перечень и свойства некоторых инструментальных материалов для деталей пресс-форм.

Таблица 3.2

Материалы для изготовления пресс-форм

Материал	Термическая обработка	Твердость, HRC	Микротвердость поверхности, МПа	Износ за 5000 циклов, мкм	
				матрицы	пуансона
У10А	1	62	-	14,2	9,2
	2	56-60	10500	8,5	7,2
	3	38-42	8000	10	8,25
	4	60	11500	8,6	2,6
3Х2В8Ф	2	40-42	15000	1	1,6
	3	48-45	9500	5,6	4,8
	4	57-60	15000	5	3
ХВГ	1	62	-	8,3	2
	2	61-62	12200	3,8	4,2
	3	48-54	10500	5,3	3
	4	57-60	15000	5	3,6
Х12М	1	62-63	-	4	0,83
	2	58-60	18000-20000	1,7	2,3
	3	55	10500	2,5	0,86
	4	60-61	13000-15000	2,4	-
Р6М5	1	63	-	2,4	-
	2	65-68	19000-21000	1,7	-
	3	60	11000	2	-
	4	52-54	18000	1,9	-
ВК20	-	69	-	0,8	-

Примечание: 1 – закалка с отпуском; 2 – борирование и закалка; 3 – закалка и азотирование; 4 – диффузионное хромирование и закалка.

Кроме упрочняющей химико-термической обработки поверхности в последние годы для дополнительного повышения износостойкости на поверхность инструмента наносят покрытия. Эти покрытия представляют собой очень тонкие пленки из твердых фаз, таких как нитриды и карбиды титана или циркония, или другие твердые фазы, включая алмазоподобные и наноструктурированные пленки.

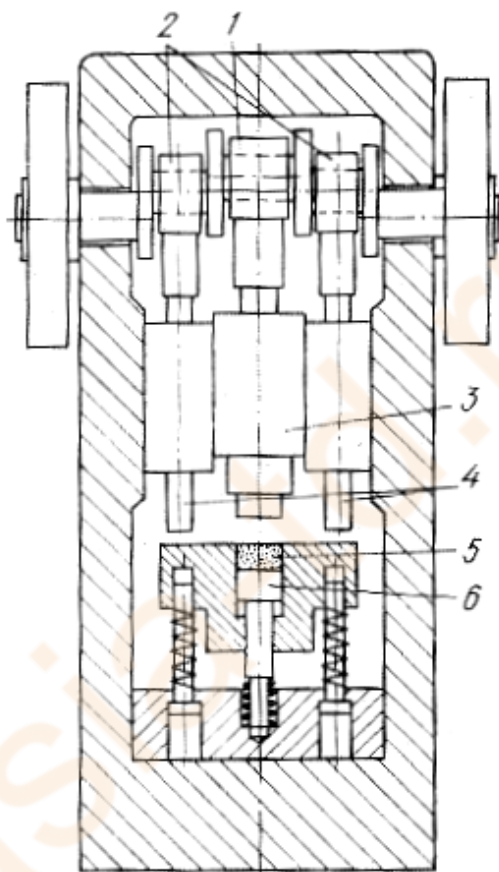


Рис. 3.25. Схема кривошипного пресса: 1 – главный кривошип; 2 – вспомогательный кривошип; 3 – прессовая головка; 4 – отжимные пуансоны; 5 – матрица; 6 – нижний пуансон

Для прессования порошков применяются гидравлические, механические, пневматические и гибридные прессы. Работа гидравлического пресса основывается на законе Паскаля, согласно которому внешнее давление на жидкость передается ею во все стороны равномерно.

Пресс имеет два цилиндра А и В с диаметрами D и d, которые соединены между собой и заполнены жидкостью, водой или маслом. Цилиндр малого диаметра снабжен поршнем и может оказывать давление на жидкость при помощи рычага L. Клапан V служит для засасывания рабочей жидкости в цилиндр плунжера, а клапан W для подачи жидкости под поршень цилиндра большого диаметра. На поршень большого диаметра действует усилие:

$$P_1 = 4P/\pi d^2 \cdot \pi D^2/4 = P D^2/d^2, \quad (3.26)$$

где P – усилие, действующее на поршень малого цилиндра. Гидравлические прессы обеспечивают возможность плавного уплотнения порошков и продолжительной выдержки прессовки под давлением.

Наиболее широкое применение в порошковой металлургии находят механические прессы различных типов от простейших винтовых с ручным приводом до прессов-автоматов с компьютерной системой управления.

На рис. 3.25 иллюстрируется принципиальная схема кривошипного пресса. Движение прессовой головки осуществляется при помощи обычного кривошипно-шатунного механизма. Вращательное движение кривошипного звена производится зубчатым или ременным приводом от электродвигателя.

Выбор типа пресса определяется количеством, качеством, формой и размерами прессуемых заготовок, в том числе поперечным сечением и требуемой плотностью прессовок, а также производительностью пресса. При проектировании прессов для порошковой металлургии в нашей стране принята шестизначная шкала мощности: 9,81; 15,69; 24,52; 39,24; 61,80 и 98,1 кN. Второй порядок мощностей получают умножением исходной шкалы на 10 (98,1; 156,9; 245,2; 392,4; 618,0 и 981 кN). Аналогично получают третий порядок мощностей. Дальнейшее наращивание мощности прессов (при необходимости)

произвольно. Например, есть прессы с номинальным усилием 20, 50 и даже 720 МН.

Большинство прессов работают в режиме открытого контроля. Такой контроль предусматривает настройку пресс-формы в начале производственного цикла без изменения позиций деталей в процессе прессования. Сырые прессовки выборочно контролируют по массе и размерам, но не контролируют в каждом цикле засыпку порошка, перемещение пуансонов и другие характеристики прессования.

Современные зарубежные прессы оборудованы системой датчиков, обеспечивающих контроль засыпки, перемещения пуансонов, деформаций для сохранения постоянства продукции. Контроль предусматривает мгновенные изменения условий прессования по ходу процесса. Это обеспечивается компьютеризацией контроля по двум направлениям. Первое направление включает регистрацию данных, характеризующих как сам процесс, так и характеристики продукции. Это позволяет стабилизировать исходную позицию при переналадке инструментальной оснастки. Второе направление представляет собой мониторинг трендов во времени. Оцениваются изменения от партии к партии по параметрам прессования и характеристикам продукции. Управляющий процессор (робот) может быть включен в систему пресса для управления и контроля процесса. У робота имеется контрольная и логистическая системы. По трендам параметров прессования и характеристикам продукции, которые регистрируются контрольной системой, логистическая система принимает решение об изменении параметров прессования, или даже может остановить процесс. Например, если произошли изменения в засыпке порошка, которые привели к избытку порошка и чрезмерным деформациям пуансонов, логистическая система остановит процесс прессования. Обычно при мониторинге анализируются три тренда – изменение массы поршковой порции, давление прессования и размер прессовки.

3.3.4. Прессование брикетов повышенной плотности

За рубежом значительное внимание уделяется совершенствованию технологии прессования в направлении повышения плотности сырых прессовок. В частности, для повышения плотности прессованных брикетов широко применяется теплое формование. Например, плотность брикета из железного порошка можно повысить на 2,5 %, если порошок перед прессованием нагреть до 180°C. В большинстве случаев при теплом формовании в порошок добавляют нагретую полимерную жидкость с клеящими свойствами для лучшего сцепления порошковых частиц. Это повышает не только плотность, но и прочность сырого брикета. На практике обычно температура предварительного нагрева порошка и инструментальной оснастки составляет 150 °C и давление прессования 700 МПа. Нагрев осуществляют с использованием микроволновых устройств или масляных нагревателей. При теплом формовании необходим тщательный контроль температур, поскольку прессовка становится неоднородной по плотности при слишком горячей полимерной добавке. Повышение сырой плотности брикета сопровождается некоторым повышением плотности и спеченного материала, однако если исходные значения сырой плотности одинаковы, то и плотность спеченного брикета существенно не различается.

Для повышения плотности прессовки применяют также повторное прессование с приложением ударной нагрузки. Дополнительное уплотнение создается ударной волной. Повторное ударное прессование повышает однородность плотности и, в конечном счете, снижает коробление брикета при спекании.

Особо высокие давления применяются при прессовании некоторых материалов для получения практически беспористых сырых брикетов. К прессовому оборудованию и оснастке предъявляются повышенные требования, поскольку для достижения особо высокой плотности необходимы очень большие давления (1 – 3 ГПа) и высокие

скорости приложения нагрузки. При формировании с высокими давлениями в состав порошка не вводят смазку, поскольку она занимает значительный объем. Ограничиваются смазкой стенок пресс-формы. Соответственно высокие требования предъявляются к чистоте пресуемых порошков, чтобы обеспечить высокий уровень чистоты прессованного брикета.

Большая часть исследований по получению беспористых сырых брикетов не вышла за рамки лабораторий, однако некоторые из них имеют и промышленное значение. Сначала формированием при высоких давлениях получали брикеты простейшей формы, но в последние годы стали получать и более сложные прессовки, например заготовки шестерен. Пуансоны для формирования при высоких давлениях должны быть короткими во избежание изгиба. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама не применяются для инструментальной оснастки, поскольку после прессования инструмент должен сохранять способность к обработке резанием.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятий «прессование порошка» и «прессовка».
2. Нарисуйте простейшую схему пресс-формы и назовите ее детали.
3. Изобразите идеализированную кривую уплотнения порошка при прессовании и охарактеризуйте ее стадии.
4. Объясните причину неоднородной плотности прессовок.
5. Какова количественная зависимость плотности прессовки от давления прессования, предложенная М.Ю. Бальшиным?
6. Нарисуйте диаграмму прессования в логарифмических координатах и проанализируйте ее.
7. Что такое коэффициент бокового давления, какова его величина и от каких факторов он зависит?
8. Что такое давление выталкивания, от каких факторов оно за-

висит?

9. Что такое упругое последствие, какова его величина?
10. Какие добавки, и с какой целью вводятся в порошок перед прессованием?
11. Практика прессования порошка.
12. От чего зависит прочность прессовок?
13. Какие виды брака при прессовании Вы знаете?
14. Какие материалы применяются для изготовления деталей пресс-форм?

3.4. ХОЛОДНОЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Общие положения

Холодное изостатическое прессование (ХИП) представляет собой формование металлического порошка в эластичной оболочке в условиях всестороннего сжатия. ХИП позволяет получать из порошка крупногабаритные прессовки, в том числе сложной формы и длинномерные с тонкими стенками, обладающие равномерной объемной плотностью. При ХИП порошок помещают в гибкую, эластичную форму, которая в специальном сосуде – гидростате обжимается жидкостью (рис. 3.26).

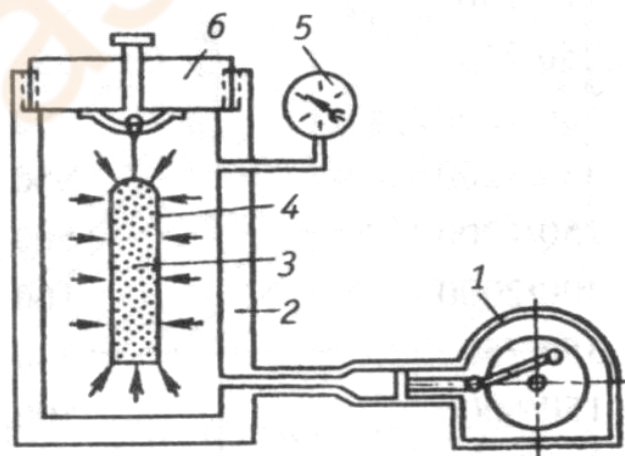


Рис. 3.26. Схема установки для ХИП по методу «мокрый мешок»: 1 – насос высокого давления; 2 – камера прессования; 3 – порошок; 4 – эластичная форма; 5 – манометр; 6 – крышка

Схема процесса, показанная на рисунке, получила название метода «мокрого мешка». Впервые такой метод был запатентован в США в 1913 г. Этот метод предусматривает заполнение формы порошком и удаление из нее прессовки вне гидростата. Сама форма никак не связана с гидростатом. Метод обеспечивает всестороннее сжатие. Позже был разработан метод «сухого мешка», отличающийся тем, что порошок засыпается в эластичную форму, которая жестко закреплена в корпусе гидростата. При этом уплотнение достигается действием реактивных сил в направлении верхнего уплотнения гидростата или в радиальном направлении.

Широкое применение ХИП началось в 1930-е годы за рубежом, в керамической промышленности при изготовлении свечей зажигания для двигателей внутреннего сгорания. Практика показала, что прессовки, полученные методом ХИП, имеют определенные преимущества в сравнении с аналогами, изготовленными традиционным прессованием в металлических пресс-формах. При ХИП, в отличие от прессования в металлических пресс-формах внешнее трение частиц порошка о стенки формы невелико, поэтому потери давления на внешнее трение почти отсутствуют. В результате достигается более высокая и однородная плотность и прочность прессовок. Можно прессовать порошок при минимальном количестве смазки или вообще без смазки. Отмечена уменьшенная усадка при спекании, более высокая и равномерная плотность спеченной заготовки и лучшие конечные свойства порошковых изделий. Важно учитывать, что при ХИП размер прессовок ограничен только габаритами гидростата. Существенны и экономические преимущества, поскольку эластичные формы дешевле металлических, а затраты на изготовление гидростатов значительно меньше стоимости прессов при сопоставимых размерах средних и крупных прессовок.

Эластичные формы и жидкости для ХИП

От свойств материала форм в значительной мере зависит качество прессовок. Материал эластичных форм должен обладать: низким модулем продольной упругости (примерно в 100000 раз меньше модуля упругости металла); низкой адгезией к порошку; хорошей обрабатываемостью и износостойкостью, большой усадкой при сжатии; сопротивлением просачиванию жидкости и выдавливанию через малые отверстия. Материал форм должен быть технологичным при литье и прессовании, а также обладать длительным ресурсом эластичности (противостояние старению).

На практике в качестве материалов эластичных форм применяют натуральный и синтетический каучук, неопреновую, нитриловую и силиконовую резину, одно- и многокомпонентный полиуретан. Формы из указанных материалов получают окунанием и литьем. Обычная толщина стенки формы 1,5 - 6 мм.

Уплотнение форм с порошком в гидростатах осуществляют жидкостью обычно при давлении до 500 МПа. В отдельных случаях давление прессования может превышать и 1000 МПа. Применение столь высоких давлений требует от жидкости возможно меньшей сжимаемости, поскольку, чем больше сжимаемость, тем больше время накачки жидкости в камеру гидростата и больше запас энергии в гидростате. Жидкость должна быть по возможности дешевой. Обычно в качестве рабочей жидкости применяют воду с добавками ингибиторов коррозии, технические масла, водные эмульсии масел, глицерин.

Установки ХИП

По способу создания давления в рабочей камере гидростаты могут быть насосные, плунжерные и мультипликаторные. Различают также рамные и безрамные конструкции гидростатов. В рамной конструкции передача осевого давления жидкости осуществляется через пробки камеры на силовую раму. В безрамной конструкции давление

воспринимается резьбовыми байонетными затворами. Гидростаты безрамного типа имеют внутренний диаметр камеры 275 – 500 мм, длина 200 - 1200 мм, рабочее давление 60 – 100 МПа.

На рис. 3.27 показана схема гидростата для прессования по методу «сухой мешок». Гидростат безрамной конструкции, осевое усилие воспринимает байонетный затвор и дно контейнера.

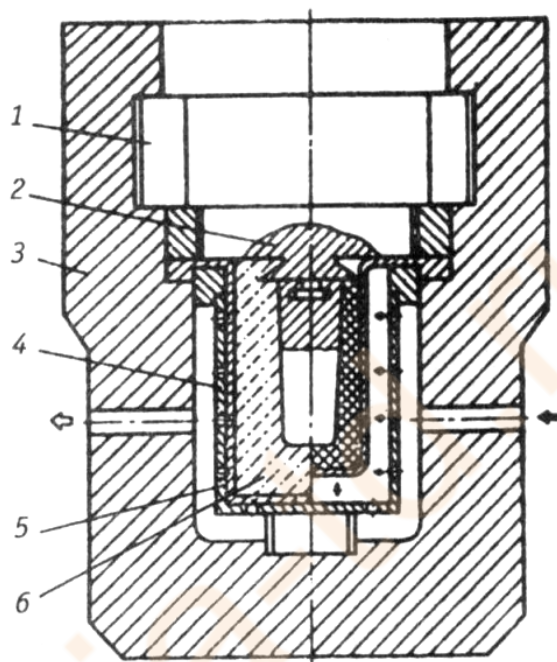


Рис. 3.27. Схема установки для ХИП по методу «сухой мешок»:
1 – байонетный затвор; 2 – отсекающий элемент; 3 – контейнер;
4 – перфорированный ограничитель, повторяющий наружную геометрию заготовки; 5 – эластичная форма; 6 – порошок; стрелки – подача жидкости (темная), отвод жидкости (светлая)

Более мощными создаются гидростаты рамной конструкции. Например, серия отечественных гидростатов, созданная во ВНИИ-метмаш, рассчитана на рабочее давление от 150 до 600 МПа. Размеры рабочей камеры этих гидростатов по диаметру от 150 до 2500 МПа при длине от 750 до 3000 мм. Примерно с такими же техническими характеристиками производит гидростаты шведская фирма «ASEA».

Помимо гидростатов при ХИП применяются гидродинамические машины. Их конструкция отличается от конструкции гидроста-

тов тем, что вместо насосов высокого давления и мультипликаторов они оборудованы камерой сгорания порохового заряда. Пороховой заряд при воспламенении в камере создает давление на рабочую жидкость. С применением порохового заряда можно получить давление жидкости до 1500 МПа.

Рабочий цикл ХИП

Желательно, чтобы исходный порошок для ХИП обладал хорошей текучестью, постоянной насыпной плотностью, антистатичностью, совместимостью с материалом формы и плохой сцепляемостью с ним, и иметь размер частиц в пределах 60 – 250 мкм. На практике далеко не всегда удается выполнить все эти требования, но и при отклонениях от них ХИП позволяет получать приемлемые результаты. При ХИП по методу «мокрого мешка» рабочий цикл включает следующие операции:

- расчет и отмеривание навески порошка;
- придание эластичной форме правильного положения;
- равномерное заполнение формы порошком;
- герметизация формы с порошком;
- вакуумирование (если это необходимо для дегазации порошка);
- установка формы с порошком в рабочую камеру гидростата;
- герметизацию рабочей камеры;
- создание давления рабочей жидкости в камере;
- выдержка под давлением формы с порошком;
- сброс давления в камере;
- вскрытие камеры гидростата;
- извлечение формы из камеры;
- извлечение прессовки из формы.

При ХИП по методу «сухого мешка» исключаются операции по установке и извлечению формы с порошком.

Возможные причины возникновения дефектов прессовок при

ХИП по методу «мокрого мешка»: нехватка порошка в форме; деформация формы при засыпке порошка из-за недостаточной жесткости; неравномерная засыпка порошка и (или) его плохая текучесть; высокая пластичность порошка; слишком тонкая толщина стенки формы и др. При «сухом» прессовании выявляются такие же дефекты, а также поперечные и осевые трещины. Поперечные трещины возникают из-за чрезмерно высокого давления прессования и упругого последействия. Появление осевых трещин связывают с избыточным количеством пластификатора в порошке и быстрым снятием давления после прессования заготовки.

Методами ХИП получают цилиндры, трубы, шары и другие по геометрии изделия с единичной массой от нескольких грамм до нескольких сотен килограмм.

3.5. ШЛИКЕРНОЕ ФОРМОВАНИЕ

Общие положения

Основу шликерного формования составляет заполнение пористой формы шликером и удаление из шликера жидкости. Шликер представляет собой устойчивую суспензию металлического порошка. Существует несколько разновидностей шликерного формования, из которых наиболее распространены формование в пористых адсорбирующих и неадсорбирующих формах. Эти виды шликерного формования раньше называли шликерным литьем. Шликерное формование позволяет получать сложные по форме изделия, в том числе мало – и крупногабаритные, полые, с тонкой равномерной толщиной стенок и высокой чистотой поверхности. К недостаткам шликерного формования надо отнести продолжительность процесса получения заготовок во времени и потребность в мощном сушильном хозяйстве. Качество получаемых заготовок, прежде всего, определяется свойствами шликера. От шликера требуется текучесть и хорошая способность заполнять форму, седиментационная и агрегативная устойчивость при вы-

соком содержания твердой фазы. Седиментационная устойчивость шликера это его способность не расслаиваться в течение длительного времени, чему препятствует оседание частиц под воздействием сил тяжести. Очевидно, что седиментационная устойчивость шликера зависит в основном от размера частиц, их плотности и концентрации. Агрегативная устойчивость шликера это способность противостоять слипанию частиц под действием электростатических сил.

Для получения шликеров с хорошими свойствами следует использовать дисперсные порошки, причем порошковые частицы должны хорошо смачиваться жидкой фазой. Улучшить смачивание можно добавками в шликер поверхностно-активных веществ (ПАВ). Жидкая фаза шликера должна иметь низкое давление пара, малую вязкость, низкие характеристики токсичности и воспламеняемости и не должна химически взаимодействовать с твердой фазой. Обычно для приготовления шликера используют воду. Вода придает шликеру необходимую текучесть, обеспечивает беспрепятственную передачу шликера по трубопроводу и хорошее заполнение пористой формы.

Формование в адсорбирующих формах

Эта технология включает следующие операции: изготовление пористой формы; подготовку исходных материалов, приготовление шликера, формование заготовки; извлечение заготовки из формы; сушку заготовки, спекание заготовки. Лучшим материалом для пористых форм является гипс в обезвоженном состоянии, активно адсорбирующий воду. Такой гипс получают измельчением и сушкой природного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Сушку проводят при 140 – 175 °С. После сушки в обезвоженный гипс добавляют воду до консистенции крема. Из такого «крема» с помощью специальных матриц или моделей делают гипсовую форму. Форму сушат при 50-65 °С в течение 4 – 150 ч. После сушки, форма, содержащая 5 – 10 % H_2O , готова к использованию. Иногда для лучшего отделения

шликерных формовок (отливок) от формы на поверхность гипсовой формы наносят антиадгезионную пленку из бумаги, графита, талька и др. Долговечность гипсовых форм (70 – 125 формовок) значительно ниже, чем металлических.

Порошки для шликера должны иметь оптимальный гранулометрический состав. Слишком крупные частицы снижают седиментационную устойчивость шликера и прочность формовок. Очень мелкие частицы, хотя и повышают устойчивость шликера, но одновременно снижают скорость набора массы и плотность заготовки. В результате наблюдается анизотропия усадки и коробление заготовки при спекании. Для формовок из порошков Fe, Cu, Ni рекомендуется набор частиц < 40 мкм. Для W и Mo, плотность которых значительно выше, требуются порошки с размером частиц < 3 мкм.

Приготовление шликера, содержащего 40 – 70 % (объемн.) твердой фазы, включает предварительное дробление и последующий мокрый размол гипса в выбранной дисперсионной среде. В качестве дисперсионной среды чаще всего применяется вода с добавками дефлокулянтов (кислоты, щелочи), препятствующих укрупнению частиц. Иногда применяют и другие дисперсанты (спирт, четыреххлористый углерод и др.).

Формование заготовок осуществляют наливным и сливным способами. Наливной способ представляет собой заливку шликера в форму с выдержкой до полного затвердевания шликера. Такой способ применяется для изготовления толстостенных и сплошных заготовок. Сливной способ применяется для изготовления заготовок с контролируемой толщиной стенки. Механизм формования заготовок одинаков и представляет собой осаждение частиц твердой фазы шликера на стенку гипсовой формы. При этом часть жидкости шликера отсасывается стенкой гипсовой формы под действием капиллярных сил и диффузии. Скорость роста толщины затвердевшей корки называют скоростью формования. Обычно она составляет 1 – 2 мм/мин.

Заливку необходимо вести непрерывной струей, поскольку при перерыве струи на стенках формовки могут возникнуть дефекты – складки. При сливном способе после набора нужной толщины стенки заготовки избыток шликера сливают из формы. Время набора толщины (массы) заготовки может быть длительным (до 60 мин), поэтому иногда стремятся ускорить процесс подогревом наружной поверхности формы и самого шликера до 50 – 60 °С, наложением вибрации и вакуумированием.

Для придания затвердевшим заготовкам необходимой прочности их некоторое время сушат в формах. Происходящая за это время усадка (до 1 %) облегчает последующее извлечение заготовки из формы. После извлечения из формы заготовку оправляют (удаление прибыли, зачистка) и сушат при 100 – 150 °С в сушильных шкафах. Важно обеспечить равномерный нагрев для предотвращения возможного растрескивания заготовок.

Формование в неадсорбирующих формах

Стремление сократить цикл шликерного формования и соответственно повысить производительность процесса послужили стимулом для применения неадсорбирующих форм. Существует несколько вариантов шликерного формования в неадсорбирующих формах. Один из них основан на применении вакуума и металлических форм с перфорированными стенками. Диаметр отверстий 0,7-1,1 мм, суммарная площадь отверстий – 30-40 %. Изнутри стенки формы покрывают бумагой, а снаружи создают разрежение 20-25 Па, которое обеспечивает отвод жидкости из шликера. Другой вариант предусматривает применение давления порядка нескольких МПа и разъемных форм со стенками из пористого материала (спеченный стеклянный порошок, пластик).

В порошковой металлургии известен также способ шликерного формования с вымораживанием жидкости. В этом варианте неадсор-

бирующую форму со шликером помещают в ванну из смеси бензина и твердой углекислоты с температурой минус 40 °С. Замороженные заготовки извлекают из форм, помещают в вакуумную камеру, где происходит сушка сублимацией жидкости, а затем спекают.

Формование термопластичных шликеров

Термопластичные шликеры обычно применяются при формовании изделий типа карбидов, боридов, нитридов и силицидов тугоплавких металлов. Приготовление дисперсной фазы такое же, как и в предыдущих вариантах. Термопластическая связка состоит из легкоплавких веществ (парафин, воск, жиры, смолы и др.) с малой вязкостью в жидком состоянии. Связка должна хорошо смачивать твердые частицы и не создавать вокруг них толстых оболочек с повышенной вязкостью. Для снижения вязкости в шликер добавляют ПАВ (органические кислоты, жиры, масла и др.) в количестве от 0,05 до 0,2 %. Твердые частицы и связку смешивают в смесителе при температуре более высокой, чем температура плавления связки. Количество связки 8-15 % по объему. Обычно для формования термопластичных шликеров применяют стальные формы, но при изготовлении небольшой серии изделий формы делают и из менее прочных материалов (медные и алюминиевые сплавы, пластмассы, гипс и др.).

Пример формования термопластичного шликера. Шликер с парафиновой связкой нагревают до 70 – 100 °С и помещают в резервуар, в котором поддерживают заданную температуру и однородный состав. Резервуар соединен с формой и с источником сжатого воздуха. Заполнение формы происходит под давлением воздуха 0,3 – 0,6 МПа. Давление не снимается до полного затвердевания шликера. Этим предотвращается усадка и возможная деформация заготовки. Удаление связки перед спеканием осуществляется медленным нагревом заготовок в адсорбентах (ламповая сажа, активированный уголь, прокаленный порошок оксида алюминия и др.). Адсорбенты активно впитыва-

ют расплавленную связку. Удаление связки и очистка заготовок от адсорбентов длительный и трудоемкий процесс, что является недостатком рассматриваемой технологии.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятиям «шликерное формование» и «шликер».
2. Какие Вы знаете способы шликерного формования?
3. Из каких материалов делают формы для шликерного формования?
4. Какие дисперсанты применяют при изготовлении шликеров?

3.6. МУНДШТУЧНОЕ ФОРМОВАНИЕ

Мундштучным формованием (или прессованием) в нашей стране называют продавливание порошка через отверстие, определяющее форму и размеры поперечного сечения порошковой формовки. За рубежом такую технологию обычно называют экструзией. Схема мундштучного формования показана на рис. 3.28. По такой схеме изготавливают обычно прутки, трубы и другие длинномерные изделия из твердых и хрупких материалов, например из тугоплавких соединений, твердых сплавов, керметов на основе оксидов и др. Порошки этих материалов без пластификатора не формуются, поэтому при подготовке порошка к формованию в него обязательно добавляют пластификатор (парафин, раствор каучука в бензине, крахмал, декстрин и др.) в количестве 6-10 %. Конкретный вид пластификатора выбирают с учетом его влияния на процесс последующего спекания и свойства изделия.

Обычно процесс мундштучного формования проводят в две стадии. На первой стадии прессованием уплотняют порошковую смесь с пластификатором, придавая порошковому телу форму цилиндра. На второй стадии продавливают цилиндр через отверстие в матрице.

На рис. 3.29. показана пресс-форма для мундштучного прессования труб. В обойме 1 с мундштуком переменного сечения 2 уста-

новлена звездочка 4 с ввинченной иглой 3. Над обоймой расположена матрица 6, соединенная с ней гайкой 5. Обычно процесс мундштучного формования проводят в две стадии. На первой стадии прессованием уплотняют заготовку, а на второй продавливают заготовку. Предварительно спрессованную порошковую заготовку вставляют в матрицу и продавливают пуансоном 7 через зазор между мундштуком и иглой звездочки. Эту же пресс-форму можно применить и для получения прутков, убрав звездочку с иглой. При формовании труб и прутков небольшого диаметра высота мундштука должна быть в 2,5-4 раза больше диаметра выходного отверстия, называемого очком. Скорость выдавливания материала не должна превышать 10 мм/с. Применение более высоких скоростей может привести к возникновению неравномерной пористости изделий в процессе спекания. Давление мундштучного формования зависит от природы и свойств формуемой порошковой массы и обычно составляет 300 – 600 МПа.

Степень обжатия при выдавливании должна составлять не менее 90 %. Она определяется по формуле:

$$K = [(S - s)/s] \cdot 100 \%, \quad (3.27)$$

где S – площадь сечения матрицы пресс-формы; s – площадь сечения очка мундштука.

Отформованную заготовку подвергают сушке до конечной влажности 4-6 % и спеканию.

Контрольные вопросы:

1. Опишите процесс мундштучного формования.
2. Каковы особенности выдавливания пластифицированного порошка?
3. Какие порошковые изделия получают способом мундштучного формования?

3.7. ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ

Упрощенная схема инъекционного формования (ИФ) показана на рис. 3.30.

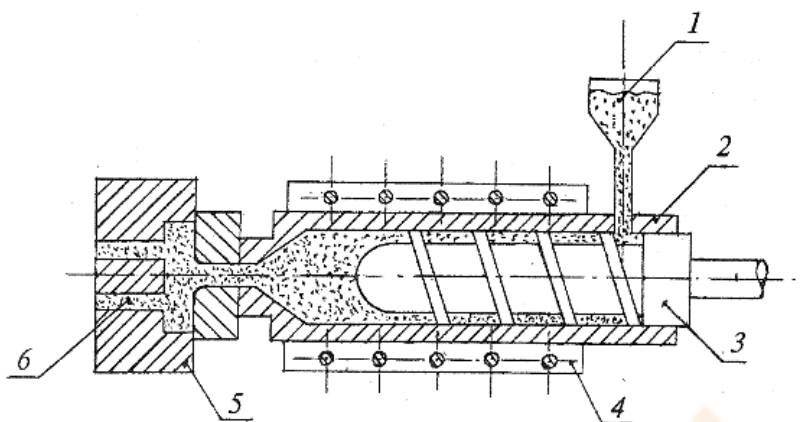


Рис. 3.30. Схема инъекционного формования: 1 – бункер с порошком; 2 – контейнер; 3 – шнек; 4 – нагреватель; 5 – форма; 6 – отформованная заготовка

Процесс начинается с приготовления смеси порошка со связующим материалом. Порошковые частицы должны быть мелкими для обеспечения эффективного уплотнения при последующем спекании. Желательно, чтобы средний размер частиц порошка был менее 10 мкм. В качестве связующего материала применяются термопластические составы, состоящие из воска, полимеров, масел, смазок и поверхностно-активных добавок. После первичного смешивания полученная смесь гранулируется и подается из бункера в контейнер формовочной машины. В контейнере размещен вращающийся шнек. Корпус контейнера нагревается. Шнек дополнительно перемешивает смесь и продвигает ее к пресс-форме. За время движения смеси ее полимерная компонента расплавляется и смесь приобретает необходимые для формования свойства. Сжатая шнеком смесь впрыскивается (инжектируется) через калиброванное отверстие в охлаждаемую пресс-форму. После определенной выдержки, в течение которой полимерная связка должна затвердеть, отформованная заготовка извлекается из пресс-формы. Затем полученная заготовка подвергается

специальной обработке для удаления из нее следующего материала. В зависимости от состава связки, связка растворяется или вытапливается при тепловой обработке. Полученный порошковый каркас спекают при температуре 0,65-0,70 от температуры плавления металлического порошка. При необходимости спеченная заготовка может подвергаться дополнительному уплотнению, термической и механической обработке.

Несмотря на кажущуюся простоту в действительности ИФ весьма сложный технический процесс. Достаточно отметить, что первый патент на получение изделий способом ИФ появился в 1872 г., но только через сто лет началось его промышленное применение. Наиболее сложной технической проблемой является обеспечение гомогенного состава и оптимальной вязкости смеси. Как уже отмечалось, при ИФ применяются порошки с размером частиц 5-15 мкм. Очевидно, что пустоты между частицами порошка будут иметь размеры порядка 1-3 мкм. Необходимо смешать порошок и термопластический связующий материал так, чтобы смесь была гомогенной и в момент впрыска в форму ее вязкость была не более 100 Па·с. Достаточно сложным является и процесс заполнения формы, поскольку смесь охлаждается и быстро повышается ее вязкость, а, следовательно, ухудшаются условия заполнения полости формы, особенно в ее тонких сечениях.

Вязкость смеси η изменяется в зависимости от содержания порошка Φ и вязкости связующего η_c следующим образом:

$$\eta = \eta_c \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_c} \right)^{-2}, \quad (3.28)$$

где Φ_c – критическое содержание порошка в смеси, соответствующее максимально плотной засыпке. При $\Phi = \Phi_c$ вязкость смеси стремится к бесконечности.

Оптимальным считается содержание порошка в смеси около

60 %. Из-за высокой чувствительности вязкости к составу смеси любые неоднородности состава будут приводить к резкому изменению вязкости. При оптимальном содержании порошка и его гомогенном распределении, вязкость смеси регулируется температурой нагрева. Обычно смесь нагревается в контейнере формовочной машины до температуры от 130 до 190°C.

Давление прессования при заполнении формы зависит от ее геометрии, характеристик порошка и связующего. Обычно предельное давление, развиваемое в контейнере, ограничено значением 60 МПа. Массовая скорость потока смеси Q при заполнении формы зависит от приложенного давления P и вязкости смеси η :

$$Q = P/(\eta K), \quad (3.29)$$

где K – коэффициент сопротивления потоку, зависящий от геометрии формы. Для цилиндрической формы (длиной L и диаметром d) $K = 128L/(Pd^4)$. Для прямоугольных форм (шириной B и толщиной t) $K = L/(Bt^3)$.

При малых диаметрах и толщинах формы процесс заполнения должен контролироваться особенно тщательно. Современная технология ИФ широко использует компьютерное моделирование и контроль для предотвращения дефектов при заполнении форм. При этом заранее рассчитываются вентиляционные каналы, через которые удаляется воздух из полости формы. При нормальном заполнении формы вентиляционные каналы также должны быть заполнены последней порцией смеси.

Типичным примером детали, изготовленной способом ИФ, может служить предохранитель спортивных ружей. Деталь сложной формы, массой 40 г изготавливается из порошка низколегированного Fe-Ni сплава. При ИФ температура контейнера и сопла в формовочной машине 175°C, температура формы 40°C. Максимальное давление в на-

чале инжектирования 20 МПа, давление при заполнении формы смесью – 8 МПа. Время охлаждения прессовки в форме – 18 с, общее время машинного цикла – 37 с.

Технология ИФ развивается в США, Японии и других зарубежных странах исключительно быстрыми темпами. Первые промышленные образцы деталей, изготовленные ИФ, появились на рынке после 1985 г. Ежегодный рост объема производства составляет 22 %. Значительно расширяется номенклатура изделий, изготавливаемых способом ИФ, как по составу, так и по массе и сложности изделий. Существенно возрастает размерная точность деталей. На большинстве изделий заданные размеры обеспечиваются с погрешностью 0,1 %, а на некоторых мелких деталях – 0,05 %. По механическим свойствам изделия, изготовленные способом ИФ, успешно конкурируют с изделиями, изготовленными способами горячей пластической деформации.

Контрольные вопросы:

1. Опишите процесс инъекционного формования.
2. От чего зависит вязкость порошковой смеси, и какова роль этой характеристики при инъекционном формовании?
3. В чем преимущества инъекционного формования, и каковы перспективы дальнейшего развития этой технологии?

3.8. ИМПУЛЬСНОЕ ФОРМОВАНИЕ

Уплотнение порошка или порошковой формовки ударными волнами в интервале времени не более 1 с называют импульсным формованием. Основным преимуществом импульсного формования является возможность создания чрезвычайно высоких давлений и, соответственно, плотности формовки близкой к 100 %. В зависимости от вида источника энергии различают взрывное, электрогидравлическое, электромагнитное и пневмомеханическое формование.

Взрывное формование

На практике обычно используется химическая энергия взрывчатых веществ (ВВ). При взрыве 1 кг тротила, происходящего за 10^{-6} с, образуется нагретый до 3000°C газ, который за столь короткое время не успевает расшириться и создает давление равное 1,3 ГПа. Это давление формирует область сжатия, которую называют ударной волной. Перемещение фронта ударной волны действует как резкий удар огромной силы, вызывающий деформацию или разрушение обрабатываемого материала.

При взрывном формовании нагрузка на порошковое тело может оказываться непосредственным воздействием ударной волны (контактный метод) или передачей давления летящим снарядом, а также через жидкую струю (дистанционный метод). Схема пороховой установки со снарядом показана на рис. 3.31.

Пороховой заряд позволяет разогнать снаряд до максимальной скорости 600 м/с. Величину кинетической энергии, передаваемой порошковому телу снарядом, можно оценить по приближенной формуле:

$$\mathcal{E}_k \approx 0,5 K_{\Pi} M_C V_C^2, \quad (3.30)$$

где K_{Π} – коэффициент, учитывающий потери энергии при ударе снаряда; M_C – масса летящего снаряда; V_C – скорость снаряда.

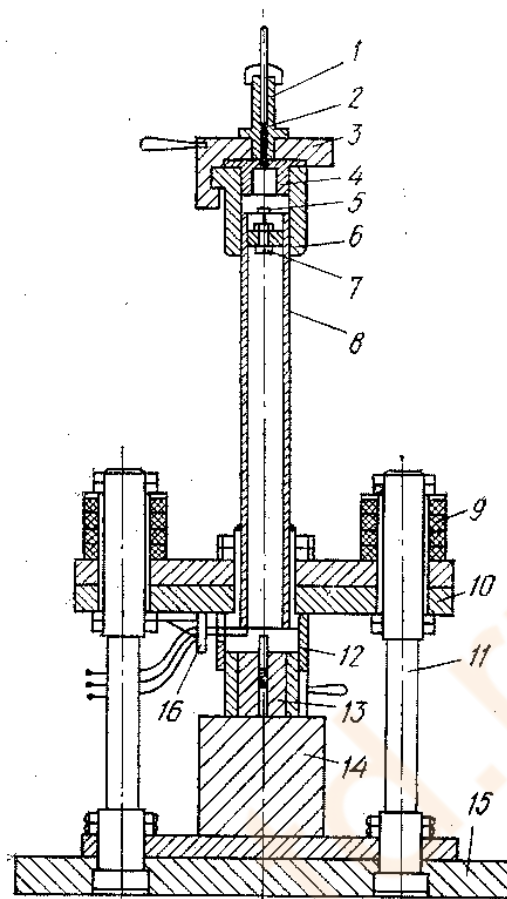


Рис. 3.31. Схема пороховой установки: 1 –ударный механизм; 2 – боек; 3 – затвор; 4 – втулка с пороховым зарядом; 5 – шпилька; 6 – неподвижная часть затвора; 7 - снаряд; 8 – ствол; 9 – амортизаторы; 10 – верхние плиты; 11 – колонки; 12 – центрующая втулка; 13 – пресс-форма; 14 – подставка; 15 – опорные плиты; 16 – контакты

При воздействии пороховых газов через жидкость, давление жидкости на формовку определяют по баллистической формуле Нобля-Абеля:

$$P = F\Delta / (1 - \alpha\Delta), \quad (3.31)$$

где F – сила пороха, кгс дм/кг; Δ - плотность заряжания (отношение массы пороха к объему камеры сгорания), кг/м³; α – коэффициент, учитывающий долю объема, занимаемого молекулами продуктов сгорания пороха в камере.

Схема установки для взрывного формования порошка в жидкости показана на рис. 3.32.

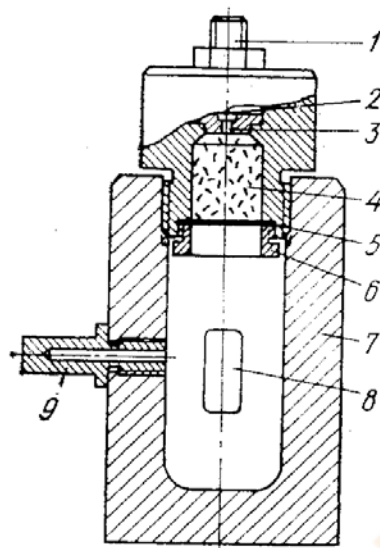


Рис. 3.32. Схема установки взрывного формования в жидкости:
1 – ударный механизм; 2 – головка; 3 – капсюль; 4 – заряд пороха;
5 – мембрана; 6 – гайка; 7 – корпус; 8 – прессуемый порошок;
9 – динамометр

В настоящее время метод гидродинамического взрывного формования успешно используется при изготовлении крупногабаритных фильтров из порошков нержавеющей стали и титана, заготовок из молибдена и вольфрама, изделий из порошков ферритов и керамики. Характер уплотнения формовок при гидродинамическом взрывном прессовании подобен тому, который типичен для обычного гидростатического прессования. Однако плотность формовок, полученных с применением взрыва, несколько ниже. Это объясняется повышением сопротивления деформации порошковых частиц при высокой скорости нагружения. При одинаковой плотности формовок, прочность на сжатие и ударная вязкость заготовок после взрывного формования на 20 – 30 % выше. Это является следствием разрушения оксидных поверхностных пленок, а возможно и результатом сварки отдельных порошковых частиц.

Взрывное прессование контактными методами осуществляется обычно с использованием бризантных ВВ. В этом случае имеет место цепная экзотермическая реакция – детонация. Скорость детонации для большинства ВВ составляет 3000 – 8000 м/с. Температура продуктов взрыва 3000 – 5000 К, пиковое давление на фронте детонации от 3 до 28 ГПа. Расширяющиеся продукты взрыва передают импульс давлений окружающей среде в виде интенсивных ударных волн, которые по мере удаления от центра взрыва затухают и превращаются в акустические. Время действия импульсных давлений при бризантном взрыве $(5 - 9) \cdot 10^{-6}$ с. На рис. 3.33 представлены типовые схемы формования порошков с применением бризантных ВВ. Эти схемы предусматривают нормальное или тангенциальное движение продуктов детонации заряда D, расположенного на поверхности контейнера с порошком или метание металлической пластины с накладным зарядом. При метании пластина-ударник разгоняется до скорости 500 – 1500 м/с.

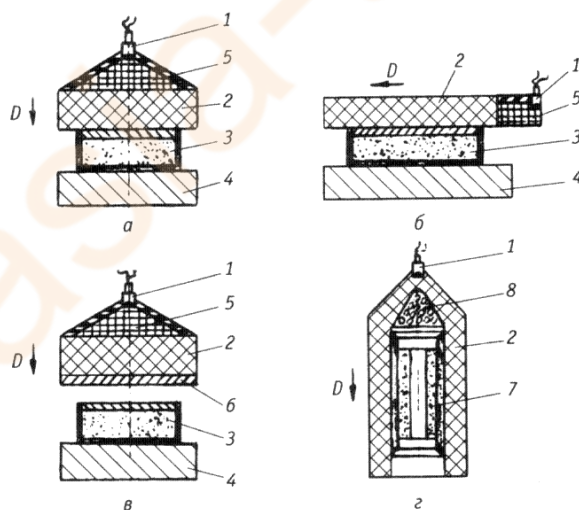


Рис. 3.33. Типовые схемы формования порошков зарядом бризантных ВВ:
 а – нормальной плоской волной, б – тангенциальной волной,
 в – метанием пластины-ударника, г – кольцевой скользящей волной
 (1 – электродетонатор; 2 – заряд ВВ; 3 – контейнер с порошком;
 4 – стальное основание; 5 – взрывной генератор плоской волны;
 6 – пластина-ударник; 7 – ампула с порошком и стержнем;
 8 – пористый конус)

Взрывное формование пластичных порошков позволяет получать заготовки с относительной плотностью 92 – 95 %. При этом наблюдается интенсивная пластическая деформация частиц и образование прочных межчастичных связей (рис. 3.34).

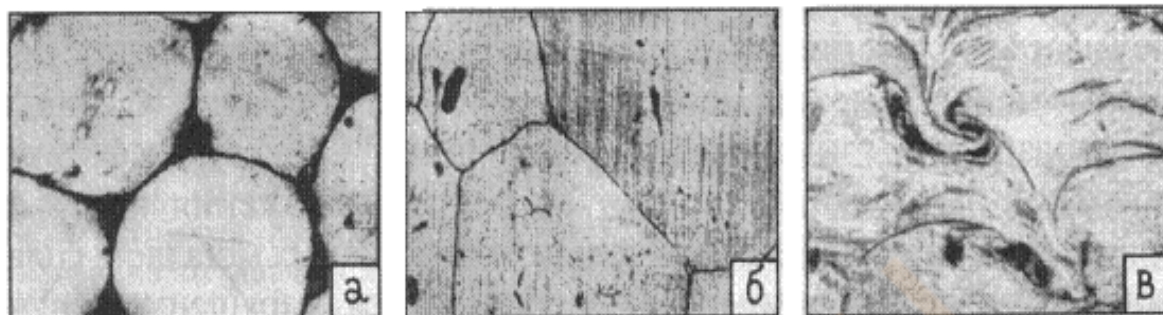


Рис. 3.34. Микроструктура брикетов из сферического медного порошка (-300 +160 мкм): а – статическое формование; б – взрывное формование, скорость детонации 3500 м/с; в – взрывное формование, скорость детонации 7000 м/с

Формование твердых порошков с низкой пластичностью приводит к дроблению частиц и механическому расклиниванию со значительным повышением твердости и плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки. Взрывное прессование представляется особо перспективной технологией получения плотных заготовок из аморфных и нанокристаллических сплавов.

Электрогидравлическое формование

В основу электрогидравлического формования положен процесс превращения электрической энергии в механическую с помощью создания разряда между электродами в жидкой среде. Процесс осуществляется разрядом конденсатора через зазор между электродами, или через проводник, перекрывающий этот зазор. Разряд в виде электрической дуги вызывает образование газового жгута и мгновенное испарение жидкости с появлением ударных волн. Разряд конденсатора через проводник, например через проволоку, упрощает управление

направленностью ударных волн, обеспечивает более эффективное превращение энергии и позволяет снизить рабочее напряжение. В то же время, после каждого разряда приходится устанавливать новый проводник, что является существенным недостатком метода.

Полезная работа, совершаемая в процессе превращения электрической энергии в механическую, составляет от 10 до 40 % выделенной энергии. Например, при разряде батареи конденсаторов емкостью 18 кДж (для емкости 1800 мкФ и напряжения 4,4 кВ) через алюминиевую проволоку диаметром 1,1 мм на расстоянии 25 мм от проволоки возникает давление 250 МПа.

Электромагнитное формование

Первая информация о деформировании металлов импульсными электромагнитными полями появилась в 1964 г. (патент США). Сущность метода в том, что при разрядке конденсатора выделяющаяся электрическая энергия с помощью индуктора преобразуется в мощное импульсно-магнитное поле. Установлено, что при напряженности поля 300 кЭ развивается давление около 400 МПа. Для получения магнитных импульсов различной конфигурации применяют плоские, спиральные, соленоидные и другие индукторы.

Рассмотрим пример электромагнитного формования порошка в установке с плоским индуктором, которая показана на рис. 3.35.

В установке имеются конденсаторные батареи 1 и 9, которые заряжаются от внешнего источника питания. После этого запускается разрядник 8, замыкающий цепь конденсаторная батарея 9 - формуемый порошок, находящийся в пресс-форме (детали пресс-формы: матрица 7, верхний пуансон 5 и нижний пуансон 6). Разрядный ток, проходя через порошок, разогревает его. После некоторой выдержки запускают разрядник 2, замыкающий цепь конденсаторная батарея 1 – плоский индуктор 3. Разрядный ток наводит магнитное поле вблизи индуктора, взаимодействующее с электропроводящей плитой – толка-

телом 4 и генерирующее в ней электромагнитное усилие. Импульс давления от плиты 4 через верхний пуансон 5 передается на формуемый порошок.

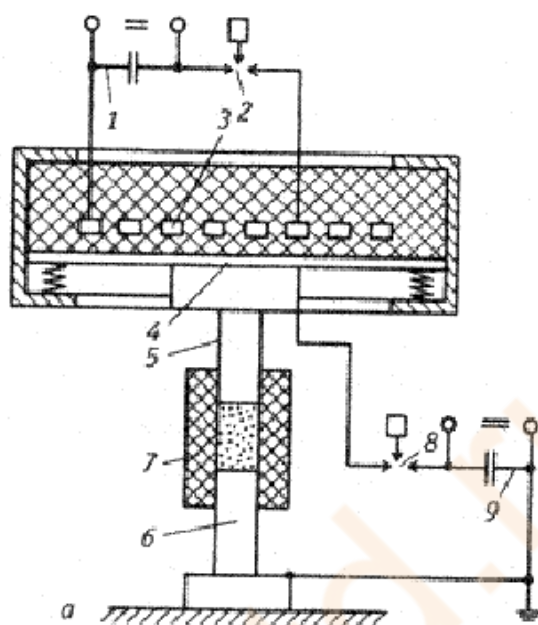


Рис. 3.35. Схема установки для электромагнитного импульсного формования порошков

Эффективность магнитноимпульсного формования зависит от удельного электросопротивления порошка. Хорошо уплотняются порошки алюминия, меди, серебра, золота, имеющие высокую электропроводность (электросопротивление менее 15 мкОм/см). При обработке порошков с низкой электропроводностью применяют «спутники» из хорошо проводящих материалов. Эти спутники, играющие роль «двигателя», помещают между порошковой заготовкой и индуктором.

Пневмомеханическое формование

Этот метод формования использует энергию, выделяющуюся при адиабатическом расширении сильно сжатого газа. На рис. 3.36. показана схема пневматической установки для высокоскоростного

деформирования порошков. Установка двустороннего ударного прес-сования имеет два энергетических звена 7 и 8, каждое из которых со-стоит из спаренных гидравлического 2 и пневматического 4 цилиндров, которые разъединяются крышкой 5. На средней плите, между звеньями, установлена пресс-форма 9.

Установка имеет следующие технические характеристики: но-минальное давление в пневмоцилиндре – 12 МПа, номинальное уси-лие гидроцилиндра – 30 кН, суммарная энергия ударников 1000 Дж при максимальной скорости 30 м/с.

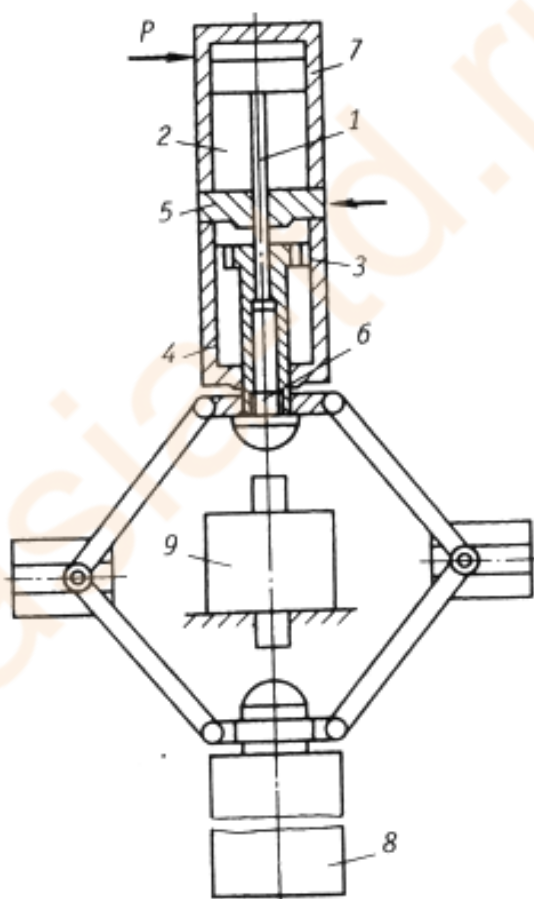


Рис 3.36. Схема установки для пневмомеханического формования порошков

Характерная особенность всех методов импульсного формования порошков – высокая скорость нагружения порошкового тела. Это сокращает развитие пластической деформации частиц, требующей времени, и соответственно увеличивает долю упругих деформаций. По сравнению со статическим формованием на 40-50 % возрастает упругое последствие. В результате заготовка, полученная динамическим формованием, часто имеет меньшую величину контактной межчастичной поверхности. Тем не менее, даже при меньшей площади контакта формовки, полученные импульсными методами, часто обладают более высокой прочностью. Это объясняется влиянием высоких давлений и температур, развивающихся в зоне контактов частиц, которые способны образовывать прочную металлическую связь типа сварки.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятия «импульсное формование».
2. Каковы преимущества импульсного формования в сравнении со статическими методами?
3. Взрывное формование.
4. Физические основы электромагнитного и электрогидравлического формования.
5. Пневмомеханическое формование.

3.9. ПРОКАТКА

Формование металлического порошка в валках прокатного стана называют прокаткой. Первый патент на прокатку металлических порошков был выдан в 1906 г., но промышленное применение этой технологии началось в 1940-х годах. Прокатка позволяет получать формовки в виде полос и лент небольшой толщины, длина которых значительно превосходит их ширину. Отличительной особенностью заготовок, полученных прокаткой, является равномерность плотности и

изотропность свойств.

Прокатка – высокопроизводительный процесс с относительно низкой энергоемкостью. Требуемая мощность прокатных станов значительно меньше мощности прессов, требующихся для производства сопоставимых по площади поверхности изделий.

Прокатку порошков применяют для получения самых разнообразных пористых заготовок (фильтры, электроды электрохимического производства, изделия из конструкционных, фрикционных и антифрикционных материалов и др.). Как правило, прокатка порошка экономичнее традиционной прокатки литого металла. Например, себестоимость тонкой ленты из порошка в 2 раза ниже аналогичной ленты, полученной прокаткой из слитка.

На рис. 3.37 представлены схемы прокатки литого металла (а) и порошка (б). Прокатка порошка в полосу имеет много общего с прокаткой литого металла и в то же время содержит существенные отличия. При прокатке литого металла выполняется условие постоянства плотности и объема до, и после прокатки. Это условие не соблюдается при прокатке порошка, поскольку в очаге деформации (в зазоре между валками) происходит уплотнение порошка и уменьшение его объема.

Подача порошка в валки прокатного стана может быть свободной (рис. 3.37в, г) или под давлением (рис. 3.37д). Порошок можно прокатывать в вертикальной (рис. 3.37в) и в горизонтальной (рис. 3.38г, д) плоскостях. На процесс прокатки сильно влияет сыпучесть порошка. При плохой сыпучести скорость поступления порошка в очаг деформации может оказаться ниже скорости прокатки. В этом случае нарушается сплошность порошковой заготовки. Чем лучше сыпучесть, тем стабильнее процесс прокатки и им легче управлять.

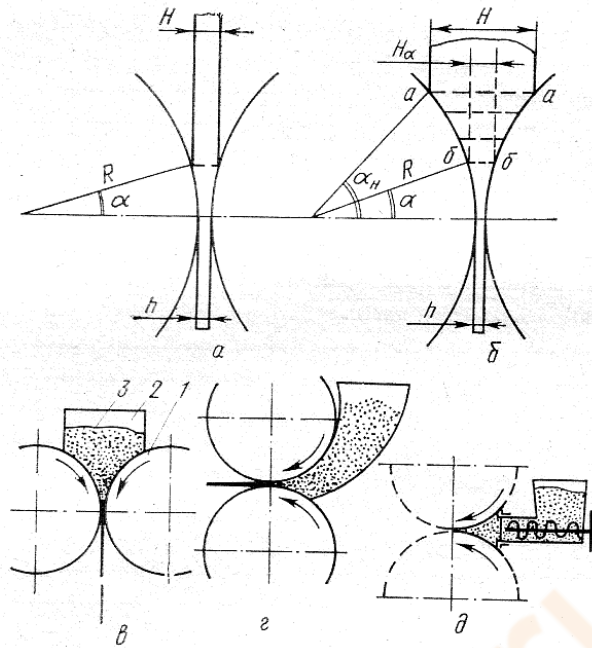


Рис. 3.37. Схемы прокатки: а – литого металла; б – порошка; в – вертикальная; г – горизонтальная с гравитационной подачей порошка; д – горизонтальная с принудительной подачей порошка. 1 – валки; 2 – бункер для порошка; 3 – порошок; R – радиус валка; α – угол прокатки; α_n – угол подачи порошка; h – толщина проката

Уплотнение порошка при прокатке создается силами трения, которые характеризуются коэффициентом трения f и коэффициентом бокового давления ξ . Угол прокатки α , ограничивающий зону уплотнения порошка, определяется суммой этих коэффициентов:

$$\alpha \leq f + \xi. \quad (3.32)$$

В интервале скоростей прокатки от нуля до критической, определяемой природой и свойствами порошка, угол прокатки равен сумме коэффициентов ($\alpha = f + \xi$). При скоростях выше критической $\alpha > f + \xi$. В результате прокатки порошок уплотняется от насыпной плотности γ_n до плотности прокатанной полосы γ_p . Отношение этих плотностей называют степенью уплотнения Z :

$$Z = \gamma_p / \gamma_n. \quad (3.33)$$

Толщина полосы h при диаметре прокатных валков $2R$ определяется по формуле:

$$h = \alpha^2 R / \mu Z - 1, \quad (3.34)$$

где μ – коэффициент вытяжки, равный отношению скорости выхода полосы к скорости подачи порошка.

Плотность, полученной при прокатке полосы определяется уравнением

$$\gamma_n = (\gamma_n / \mu) (1 + \alpha^2 R / h). \quad (3.35)$$

В связи с трудностью экспериментального определения коэффициента вытяжки μ , в уравнение (3.35) вводят некоторый условный угол α_y , который определяют экспериментально при $\mu = 1$. Тогда, окончательно, формула для определения плотности заготовки принимает вид

$$\gamma_n = \gamma_n (1 + \alpha_y^2 R / h). \quad (3.36)$$

Условный угол прокатки определен для разных порошков, которые прокатывали между гладкими шлифованными валками, без смазки, при свободной подаче порошка и вертикальной схеме прокатки. Для железного порошка разных марок этот угол составил $8^\circ 20'$ – $9^\circ 40'$; для медного $10^\circ 50'$; для порошка карбонильного никеля $12^\circ 40'$ и для титанового порошка $12^\circ 20'$. Скорость прокатки обычно составляет от 1-3 до 20-25 м/с.

Таким образом, определяющими параметрами прокатки порошков являются: отношение диаметра валков к толщине ленты; соотношение скоростей ленты и порошка; степень уплотнения порошка и угол прокатки.

Толщина и плотность прокатанных заготовок зависит от химического и гранулометрического состава порошка, формы его частиц, давления порошка на валки, состояния поверхности валков и скорости их вращения, направления прокатки, конструкции бункера и других факторов. Такое обилие переменных факторов затрудняет теоретический анализ процесса прокатки.

По существу, процесс прокатки, от поступления порошка в валки до выхода из валков прокатанной заготовки, можно разделить на три этапа. Первый этап представляет собой начальный неустановившийся период, когда заготовка имеет переменную плотность и толщину, поскольку плотность порошка в зоне деформации изменяется по высоте. При вращении валков в зазор между ними увлекаются деформируемые частицы, которые оказывают расклинивающее действие на валки, а в очаг деформации продолжают поступать новые порции порошка. Когда процесс сжатия порошка уравнивается сопротивлением стана упругим деформациям, наступает второй, установившийся этап прокатки. Для этого этапа характерна постоянная плотность выходящей заготовки. На конечном, третьем этапе, происходит разгрузка валков стана и обратные явления в заготовке под влиянием сил упругого последействия. В связи с этим концевые участки проката из порошков неоднородны по плотности и их рекомендуется обрезать. При значительном переуплотнении порошка на отдельных участках по ширине заготовки возможно появление разрыва на кромках. Этот дефект можно устранить калибровкой валков и повышением свойств заготовки.

Прокатку порошка можно проводить не только при комнатной, но и при повышенной температуре, но холодная прокатка наиболее проста. Часто, сразу же после прокатки, полученные заготовки спекают в печах непрерывного действия в атмосфере водорода (рис. 3.38).

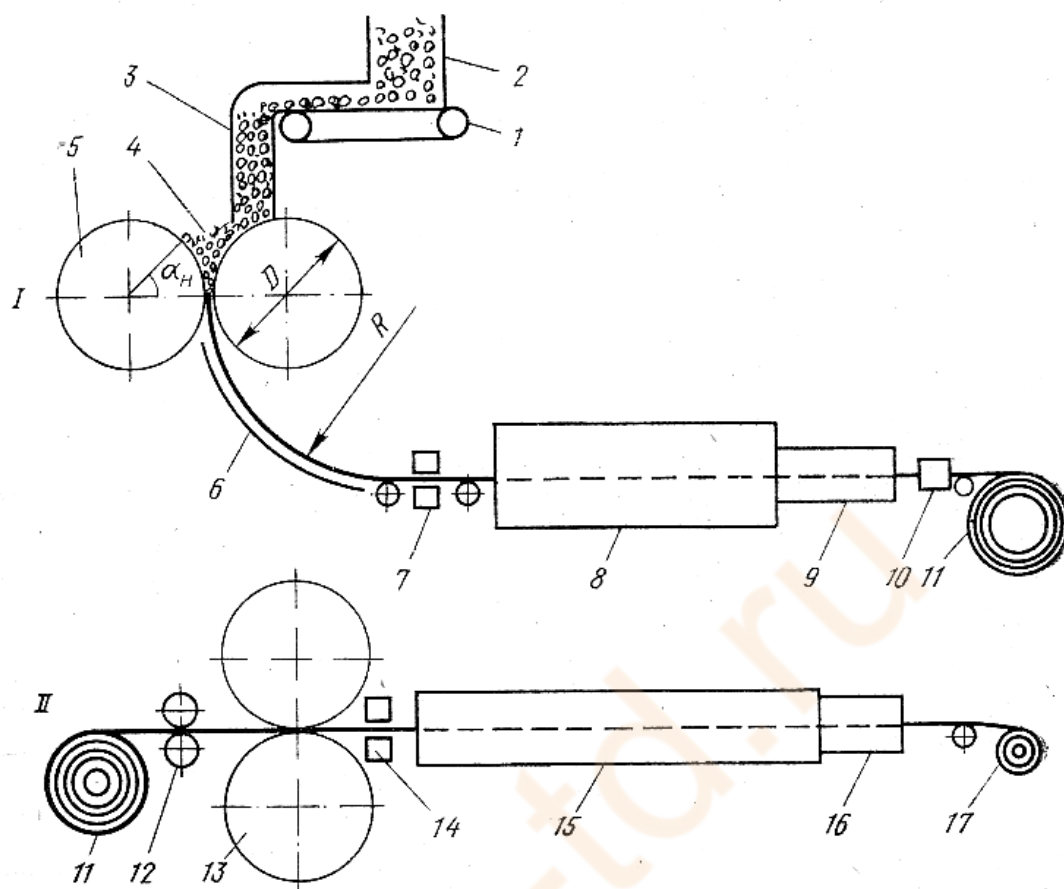


Рис. 3.38. Схемы производства полосы из порошка:

- 1 – транспортер-дозатор; 2, 3 – бункер; 4 – очаг деформации;
 5, 13 – валки; 6 – направляющий желоб; 7, 14 – датчики натяжения;
 8, 15 – камера нагрева; 9, 16 – холодильники печи; 10, 12 – ножницы;
 11 – мерные рулоны ленты; 17 – моталка

В отдельных случаях, полосы из металлов с особо высокой химической активностью (титан, ниобий, тантал и др.) спекают в вакууме.

Разработаны технологические схемы производства биметаллического и многослойного проката. Для этого различные порошки или порошки и компактный листовой материал прокатывают совместно (рис. 3.39).

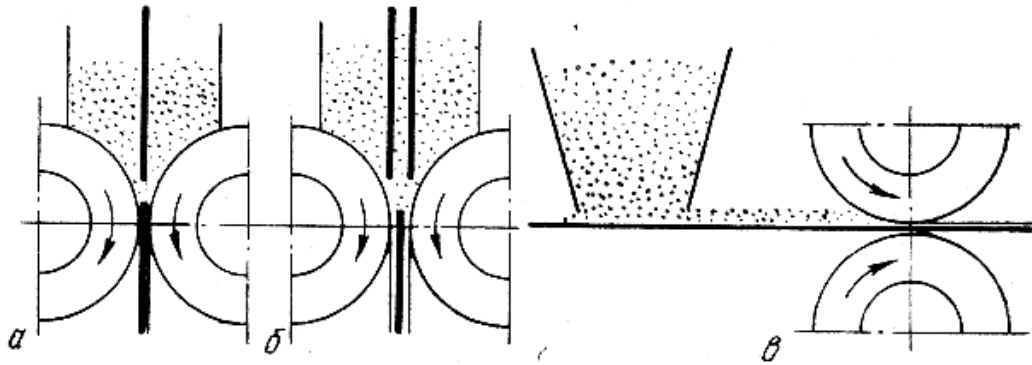


Рис. 3.39. Схемы прокатки слоистых полос:
а, в – двухслойный прокат; б – трехслойный прокат

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность прокатки порошков, и каковы ее особенности?
2. От каких параметров зависит плотность прокатанной порошковой заготовки?
3. Каким образом подается порошок в прокатные валки?
4. Схемы получения биметаллического и многослойного проката из порошков.

ГЛАВА 4. СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ

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

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

Несмотря на то, что систематическое изучение процесса спекания продолжается около восьмидесяти лет и этим заняты сотни талантливых ученых, до сих пор не удалось создать единую теорию спекания дисперсных металлических систем. В приведенном выше определении спекания зафиксировано отсутствие плавления основы материала, что является принципиальным отличием порошковой металлургии от традиционной металлургической технологии. Однако при нагреве многокомпонентных порошковых материалов довольно часто происходит расплавление какой-либо (но не основной) компоненты, и появление жидкой фазы, которая оказывает существенное влияние на закономерности спекания. Поэтому принято разделять процесс спекания на две разновидности — твердофазное и жидкофазное спекание.

4.1. ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ

Стадии спекания

Еще в 1929 г. было показано, что при температуре $\sim 0,75 T_{пл}$ между двумя соприкасающимися частицами происходит обмен ато-

мами, в результате которого они припекаются или привариваются друг к другу.

На рис. 4.1 показана современная микрофотография сферического порошка бронзы после выдержки при повышенной температуре.

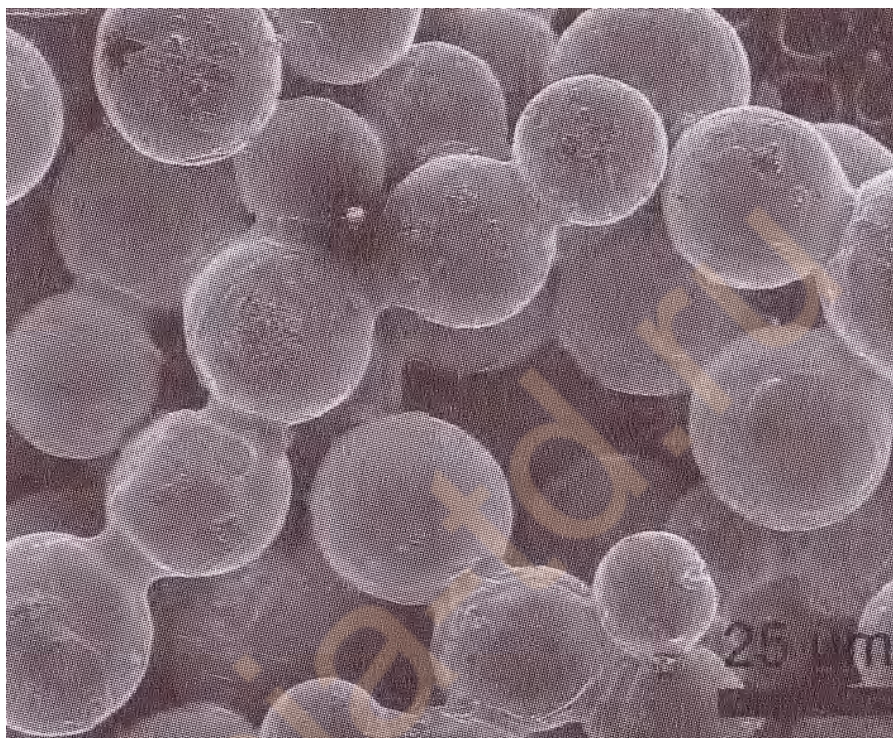


Рис. 4.1. Микрофотография сферического порошка бронзы после выдержки при повышенной температуре (электронный сканирующий микроскоп)

Видно, что некоторые частицы «сварились» и между ними образовались перемычки - «шейки». Схематичная модель спекания двух сферических частиц одинакового размера показана на рис. 4.2. На этой схеме обозначены важные геометрические элементы, которые будут использованы в дальнейшем при анализе процесса спекания. Обычно рассматривают шесть стадий спекания: 1) возникновение и развитие связей между частицами; 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов; 3) закрытие сквозной пористости в порош-

ковом теле; 4) сфероидизация пор; 5) уплотнение за счет усадки изолированных пор; 6) укрупнение пор.

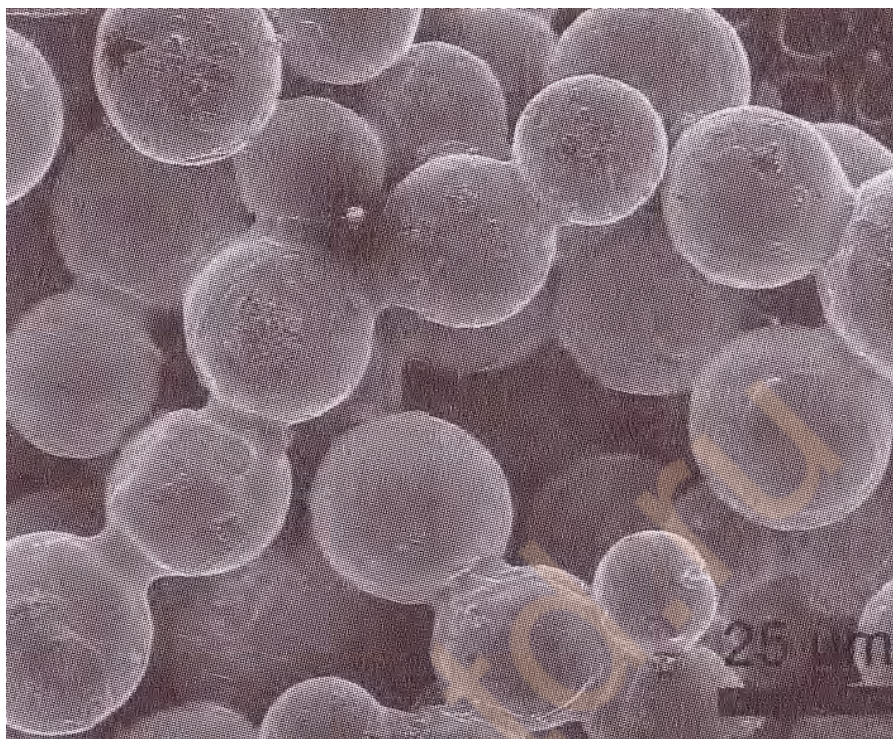


Рис. 4.2. Модель спекания из двух частиц: a – радиус частицы; ρ – радиус «шейки»; x – радиус сечения образовавшегося контакта между частицами; y – половина сближения центров частиц

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

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

Движущие силы спекания

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

Существует механическая концепция движущих сил спекания, также основанная на термодинамических принципах. Суть ее сводится к тому, что поверхностная энергия твердого тела эквивалентна поверхностному натяжению – силе, стремящейся уменьшить площадь поверхности и понизить избыток энергии, связанный с величиной поверхности. Это справедливо в условиях большой подвижности атомов при повышенной температуре, что имеет место при спекании. В связи с дисперсностью спекаемой порошковой массы, к ней применимы термодинамические уравнения капиллярности, связывающие поверхностное натяжение, кривизну поверхности и внутреннее давление.

Основываясь на уравнении Лапласа, механическое равновесие на внешней поверхности «шейки» можно представить так:

$$p_T = p_n - \gamma / [(1/\rho) - (1/x)], \quad (4.1)$$

где p_T – давление (напряжение) в частице; p_n – давление со стороны поры; γ – поверхностное натяжение или сила, стремящаяся уменьшить поверхность. Поскольку всегда $x \ll a$ и $\rho \ll x$, можно записать

$$p_T = p_n - \gamma / \rho. \quad (4.2)$$

Величина γ / ρ характеризует растягивающее напряжение, стремящееся сдвинуть край «шейки» в сторону поры, а $p_{п}$ – давление газа в поре, препятствующее расширению «шейки». Если $\gamma / \rho > p_{п}$, то поверхность контакта между частицами растет. Пока пористость порошкового тела в период роста «шеек» остается открытой, величина $p_{п}$ примерно соответствует атмосферному давлению (0,1 МПа). В начале спекания, когда радиус «шейки» мал, $\gamma / \rho \gg p_{п}$. В дальнейшем по мере роста радиуса «шейки» и закрытия поровых каналов это соотношение меняется, и движущая сила процесса спекания резко уменьшается вплоть до нуля. Этим, в частности, объясняется наличие остаточной пористости в спеченных изделиях.

Кривизна поверхности частицы и «шейки» определяет наличие еще двух механизмов реализации движущих сил процесса спекания. Один из них это разное давление пара над твердой поверхностью с разной кривизной, второй – неравновесная концентрация вакансий вблизи изогнутой поверхности.

Давление паров вещества над изогнутой поверхностью «шейки» (4.3) и плоской поверхностью (4.4) можно выразить уравнениями:

$$(p - p_0) / p_0 = (\gamma V_0 / RT) \cdot (1/\rho - 1/x), \quad (4.3)$$

$$(p - p_0) / p_0 = 2 \gamma V_0 / RT \cdot a, \quad (4.4)$$

где p – давление пара над изогнутой поверхностью; p_0 – то же, но над плоской поверхностью; V_0 – объем атома или молекулы вещества частицы в твердом состоянии, R – газовая постоянная.

Поскольку величина $1/x \ll 1/\rho$, уравнение (4.3) можно упростить

$$(p - p_0) / p_0 = - \gamma V_0 / RT \cdot \rho. \quad (4.5)$$

Давление пара над вогнутой поверхностью «шейки» меньше ($p < p_0$), а над выпуклой поверхностью больше ($p > p_0$), чем над пло-

ской поверхностью. Соответственно над поверхностями разной кривизны возникает движущая сила, переносящая атомы через газовую фазу.

Формулы (4.3) и (4.5) не содержат массы частиц, поэтому их можно применить к частицам с нулевой массой (вакансии) при оценке влияния разной концентрации вакансий.

Для области «шейки»

$$(C - C_0) / C_0 = \gamma V_0 / kT \cdot \rho . \quad (4.6)$$

Для выпуклой поверхности частицы

$$(C - C_0) / C_0 = - 2 \gamma V_0 / kT \cdot a, \quad (4.7)$$

где C – концентрация вакансий вблизи «шейки» или выпуклой поверхности частицы; C_0 – равновесная концентрация вакансий.

Неравновесная концентрация вакансий имеет место и вблизи изолированной сферической поры. Для этого случая при радиусе поры (r):

$$(C - C_0) / C_0 = - 2 \gamma V_0 / kT \cdot r. \quad (4.8)$$

Вблизи поры концентрация вакансий выше равновесной, причем градиент концентрации тем больше, чем меньше пора. Градиент концентраций может также возникнуть под воздействием напряжений на межзеренных границах.

Механизмы массопереноса

В порошковом теле при повышенной температуре могут действовать следующие механизмы транспорта вещества: перенос через газовую фазу; поверхностная диффузия; объемная диффузия; вязкое те-

чение, течение вызываемое внешними нагрузками. Кинетика процессов припекания однофазных частиц может быть описана уравнением вида $x^n(\tau) = A(T)$ или $x^n \sim \tau$. Здесь n – показатель степени, определяемый конкретным транспортным механизмом, $x(\tau)$ – изменение радиуса контакта со временем, $A(T)$ – функция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии приконтактного участка и констант вещества. Эта формула может быть представлена и с учетом изменения радиуса самой частицы

$$(x^n/a^m)(\tau) = A(T) \tau, \quad (4.9)$$

где m – показатель степени, зависящий от конкретного транспортного механизма. На рис. 4.3. показаны схемы различных механизмов взаимного припекания частиц.

Перенос через газовую фазу

Идеальная модель этого механизма представлена на рис. 4.3д.

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

Поверхностная диффузия.

Этому транспортному механизму соответствует модель на рис. 4.3г. Легкоподвижные адсорбированные атомы (адатомы) обычно перемещаются (мигрируют) на поверхности в тонком дефектном по структуре слое. Под влиянием поверхностной диффузии эти атомы концентрируются на поверхности «шеек», увеличивая прочность межчастичного сцепления и сглаживая поверхность соприкасающихся частиц. Поры при этом сфероидизируются, но не изменяются в объеме.

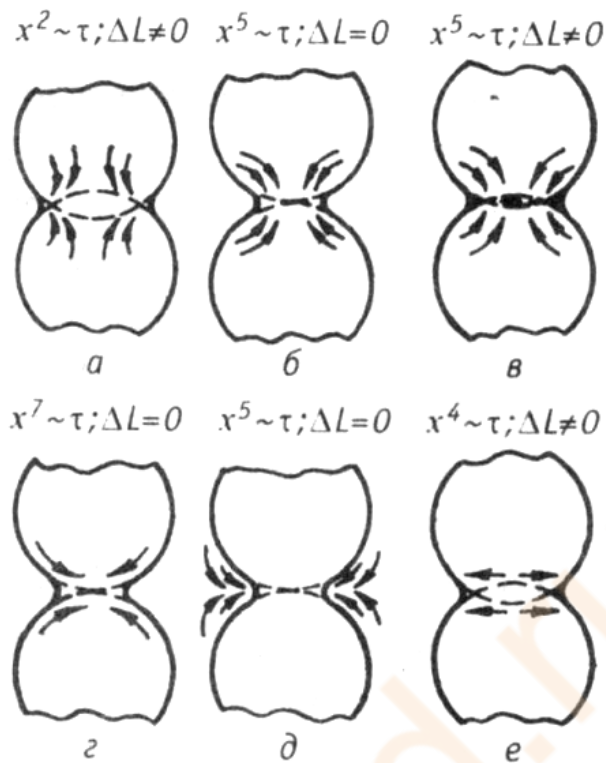


Рис. 4.3. Схема разных механизмов припекания сферических частиц:
 а – вязкое течение; б – объемная диффузия без усадки;
 в – объемная диффузия с усадкой; г – поверхностная диффузия;
 д – перенос вещества через газовую фазу;
 е – припекание с дополнительным давлением

Объемная диффузия. Модель объемной диффузии не приводящая к усадке и модель со стоком в области контакта показана на рис. 4.3б, в. Массоперенос в объеме частицы основан на механизме диффузионного блуждания атомов в кристаллической решетке путем последовательного замещения ими вакансий. Сведения об источниках избыточных вакансий и их стоках (местах оседания), а также эффекты объемной диффузии приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Пути движения атомов и эффекты спекания

Источники избыточных вакансий	Стоки избыточных вакансий	Эффекты объемной диффузии
Вогнутые поверхности «шеек»	Выпуклые поверхности частиц	Рост «шеек», сфероидизация пор
То же	Границы зерен	То же и усадка пор
Поверхность сферических пор	Поверхность более крупных пор	Укрупнение (коалесценция) пор
То же	Границы зерен	Укрупнение и усадка пор
Границы зерен	Границы зерен	Рост «шеек», усадка пор

Вязкое течение

В середине прошлого века Я.И. Френкель обосновал механизм вязкого течения, решив задачи о слиянии двух соприкасающихся порошинок и заплывании изолированной поры. Он исходил из того, что существует аналогия между вязким течением аморфных тел и кристаллических веществ. И в том, и в другом случае вязкое течение представляет собой процесс непороговой ползучести. Различие в том, что у аморфных тел в процессе ползучести происходит кооперативное перемещение атомов, определяемое вязкостью, а у порошковых кристаллических тел атомы перемещаются скачкообразно под влиянием капиллярного давления или различия напряжений в объеме порошкового тела. Для оценки роста контакта на первых стадиях спекания Я.И. Френкель предложил формулу (рис. 4.3а):

$$x^2/a_0 = (3/2) (\gamma/\eta)\tau, \quad (4.10)$$

где a_0 – начальный размер сферической частицы; η – коэффициент вязкости. Для полного слияния двух контактирующих частиц необходимо время $\tau_{\text{п}}$

$$\tau_{\text{п}} = (2/3) (\eta / \gamma) a_0. \quad (4.11)$$

На рис. 4.4 показано слияние двух сфер в режиме вязкого течения.

Для полного заплывания изолированной сферической поры начального радиуса r_0 , необходимо время

$$\tau_{\text{п}} = (4/3) (\eta / \gamma) r_0. \quad (4.12)$$

Радиус r такой поры в процессе изотермической выдержки равен

$$r = r_0 - (3/4) (\gamma/\eta)\tau. \quad (4.13)$$

На рис. 4.5 показаны этапы заполнения поры веществом.



Рис. 4.4. Слияние двух сфер в режиме вязкого сечения

Диффузионная ползучесть (крип) представляет собой направленное перемещение вакансий от поверхности, где приложено давление, к свободным поверхностям и соответственно обратное движение атомов. Свободными поверхностями являются внешние границы порошкового тела, границы зерен и блоков. Вязкое течение кристаллических тел при малых нагрузках и диффузионное перераспределение вещества за счет градиента химического потенциала идентичные процессы, в основе которых лежит вакансионный механизм. В процессе изотермического спекания сначала наблюдается повышенная текучесть вещества, но со временем она уменьшается. Это является след-

ствием высокой концентрации дефектов кристаллической решетки в начале спекания и последующего восстановления искажений решетки. В соответствии с этим скорость усадки при изотермическом спекании, связанная с объемным деформированием частиц и затеканием вещества в поры также замедляется.



Рис. 4.5. Залечивание поры в режиме вязкого течения

В зарубежных публикациях принято различать три стадии спекания – начальную, промежуточную и конечную, при этом изотермический рост отношения X/D на начальной стадии спекания оценивается по формуле:

$$(X/D)^n = Bt / D^m, \quad (4.14)$$

где X – диаметр контактного сечения; D – диаметр частиц; t – время; B , n , m – коэффициенты, смысл и значения которых для различных механизмов массопереноса приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Значения коэффициентов уравнения (4.14)

Механизм массопереноса	n	m	B
Поверхностная диффузия	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3} / (kT)$
Испарение-конденсация	3	2	$(3P\gamma/\theta^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Диффузия по границам	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega / (kT)$
Объемная диффузия	5	3	$80D_v\gamma\Omega / (kT)$
Вязкое течение	2	1	$3\gamma/2\eta$
Пластичное течение	2	1	$9\pi\gamma b D_v / (kT)$

В таблице приняты следующие обозначения: γ – поверхностная энергия; η – вязкость; b – вектор Бюргерса; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; θ – теоретическая плотность; δ – ширина границы зерна; D_v – коэффициент объемной диффузии; D_s – коэффициент поверхностной диффузии; D_b – коэффициент пограничной диффузии; P – давление пара; M – молекулярная масса; Ω – атомный объем.

На рис. 4.6 в схематичном виде показано последовательное развитие процесса спекания, начиная от состояния свободной засыпки порошка и до окончательно спеченного порошкового материала. Начальная стадия характерна возникновением «шеек» и наличием большого объема остроугольных пор. На промежуточной стадии число «шеек» и поверхность контактов возрастает, а объем пор уменьшается, причем поры становятся более округлыми. В конце спекания в структуре материала видны мелкие изолированные округлые поры и развитые межчастичные границы. Присутствуют также более крупные частицы по сравнению с исходными.

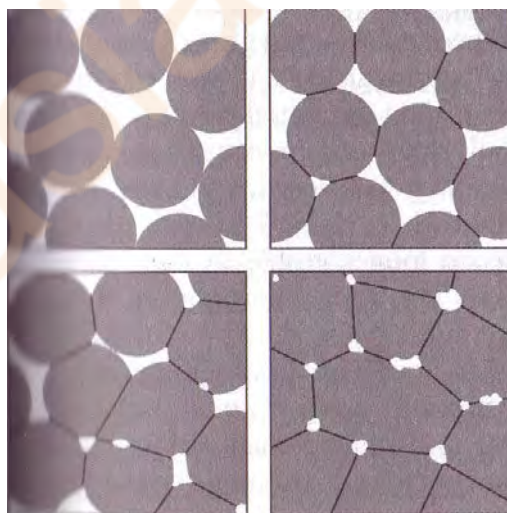


Рис. 4.6. Постадийное развитие процесса спекания

Рекристаллизация частиц

В процессе спекания происходит укрупнение частиц, которое называют рекристаллизацией. Явление рекристаллизации в порошко-

вом материале происходит в результате переноса вещества путем перемещения атомов через межчастичную границу. Такое перемещение направлено в сторону частиц с меньшей величиной свободной энергии, которыми являются более крупные частицы. Таким образом, происходит поглощение мелких частиц более крупными. Установлено правило, по которому кристаллы (частицы), имеющие 6 граней и более, будут расти, а частицы, имеющие менее 6 граней, будут уменьшаться в размере вплоть до полного исчезновения. Частицы с числом граней 6 и более образуют в сечении вогнутые границы, а частицы, имеющие менее 6 граней выпуклые границы (рис. 4.7).

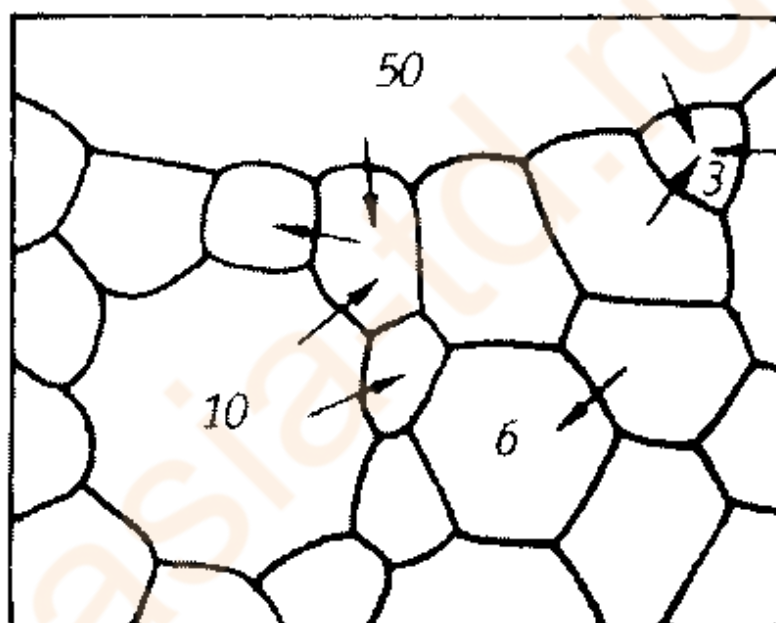


Рис. 4.7. Схема роста частиц при нагреве порошкового тела (стрелки указывают направление движения границ)

Скорость роста частиц можно оценить по формуле

$$d - d_0 = K\tau^{0.5}, \quad (4.15)$$

где d_0 – линейный размер частицы до начала роста; d – размер частицы, выросшей за время τ ; K – коэффициент, учитывающий природу материала.

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

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

Рекристаллизация в пористых заготовках имеет несколько фаз. Поверхностная и объемная рекристаллизация начинается при $0,3-0,45 T_{пл}$. Собирательная межчастичная рекристаллизация начинается при $0,45 T_{пл}$ и особенно интенсивно проходит при $0,75 - 0,85 T_{пл}$. Межчастичная собирательная рекристаллизация завершает построение структуры порошкового тела, начатое процессами прессования и спекания.

Уплотнение порошкового тела

Перед спеканием порошковая формовка обладает значительной пористостью. Во время спекания обычно происходит сокращение объема и числа пор (усадка), что приводит к уплотнению спекаемого тела. Однако нагрев формовок до $100 - 150^{\circ}\text{C}$ в начале спекания обычно сопровождается не уменьшением, а увеличением их объема. Это происходит в связи с тем, что удаление паров воды и газов, испарение или выгорание связок и связующих сопровождаются релакса-

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

Характерной особенностью усадки является замедление ее скорости при изотермической выдержке (рис. 4.8). Общий вид аналитических кривых изотермической объемной усадки $\Delta V/V$ может быть выражен степенной функцией

$$\Delta V/V = K\tau^{0,5}, \quad (4.16)$$

где V и ΔV — соответственно текущий объем пор и его изменение в рассматриваемый момент изотермической выдержки τ ; K — константа. При изотермическом спекании любых металлических порошков снижение скорости сокращения объема пор связано с уменьшением их объема. Отношение скоростей сокращения объема пор в произвольные моменты времени τ_1 и τ_2 для данного процесса изотермического спекания равно

$$(dV/d\tau)_1/(dV/d\tau)_2 = (V_1/V_2)^n, \quad (4.17)$$

где V_1 и V_2 — суммарные объемы пор в моменты времени τ_1 и τ_2 соответственно. Условие (4.17) при постоянном значении коэффициента n выдерживается на протяжении всего процесса спекания как в начале, при быстром сокращении пор, так и в конце, при замедлении усадки. Характерно, что эта закономерность справедлива для разных метал-

лических порошков и при любых способах получения. Из соотношения (4.17) получено уравнение кинетики изменения пористости

$$V = V_n (q m \tau + 1)^{-1/m}, \quad (4.18)$$

где V – объем пор через время τ ; V_n – начальный объем пор; q и m – константы.

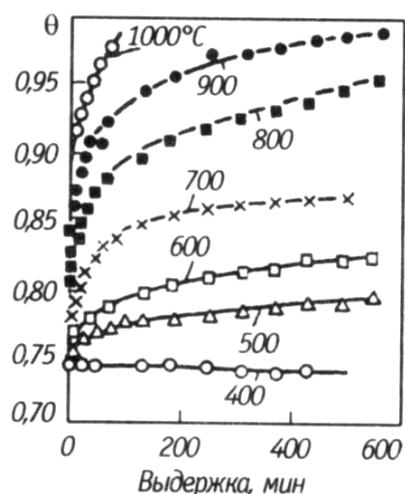


Рис. 4.8. Изменение относительной плотности формовок никеля (цифры у кривых - температура изотермического спекания)

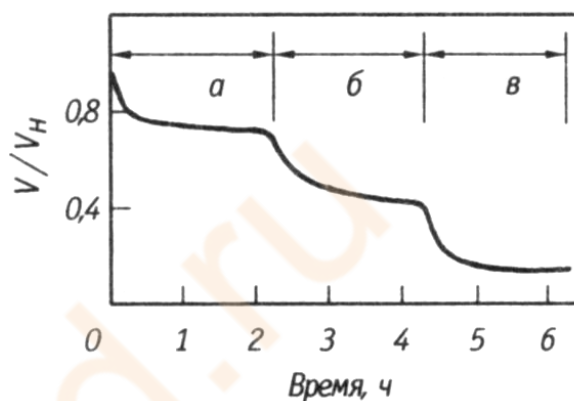


Рис. 4.9. Усадка при 600°С; б – 740°С; в – 880°С

Если после длительного изотермического спекания, когда усадка уже почти прекратилась, повысить температуру, то скорость усадки возрастет и она продолжится (рис. 4.9).

Каждый новый подъем температуры приводит к интенсификации процесса усадки.

Влияние технологических факторов на процесс спекания и свойства порошковых тел

Исходные порошки

С увеличением дисперсности порошка процесс спекания формовок ускоряется. Интенсификации спекания способствуют оксиды, со-

держатся на поверхности дисперсных частиц и восстанавливаются при нагреве. Установлено, что на поверхности дисперсных порошков железа, меди, молибдена имеются оксидные пленки толщиной 40-60 нм. Губчатая поверхность, остающаяся после восстановления оксидной пленки, активнее, чем поверхность изначально свободная от оксидов. Более толстые оксидные пленки на поверхности крупных частиц затрудняют металлизацию межчастичных контактов и могут тормозить процесс спекания. Наличие поверхностных дефектов и микропор с малым радиусом кривизны на стыках частиц активирует усадку. Усадка при спекании уменьшается, если исходный порошок или формовка подвергается предварительному отжигу, который, как правило, сглаживает рельеф поверхности и устраняет поверхностные дефекты.

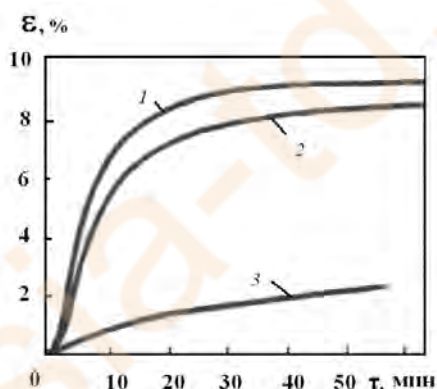


Рис. 4.10. Линейная усадка формовок из медных порошков при изотермическом спекании (1000 °C): 1 – активный порошок; 2 – порошок, отожженный при 600 °C; 3 – порошок, отожженный при 1000 °C

На рис. 4.10. представлены значения линейной усадки ϵ формовок из медных порошков, спеченных при 1000 °C. Формовки получены из активного порошка и порошка, дезактивированного предварительным отжигом.

Давление формования

При повышении давления формования и увеличении исходной плотности формовок их линейная и объемная усадки при спекании

уменьшаются. Одна из причин этого в том, что чем выше плотность порошкового тела, тем выше его коэффициент вязкости, а вязкость затрудняет усадку. Другая возможная причина – постоянство отношения объема пор в нагреваемом теле до и после спекания ($V_c/V_n = \text{const}$). Пределы давлений прессования, в которых наблюдается постоянство V_c/V_n , зависят от пластичности металла. Увеличение давления формования приводит к повышению механических свойств спеченных порошковых изделий.

Если плотность формовки неодинакова по высоте, то после спекания можно наблюдать типичный дефект, который называют «талией» (рис. 4.11).

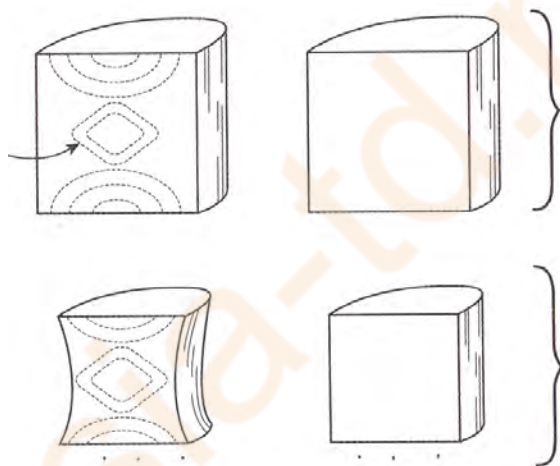


Рис. 4.11. Усадка при спекании у разных формовок

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

Температура спекания

С повышением температуры спекания плотность порошковых изделий возрастает (рис. 4.8).

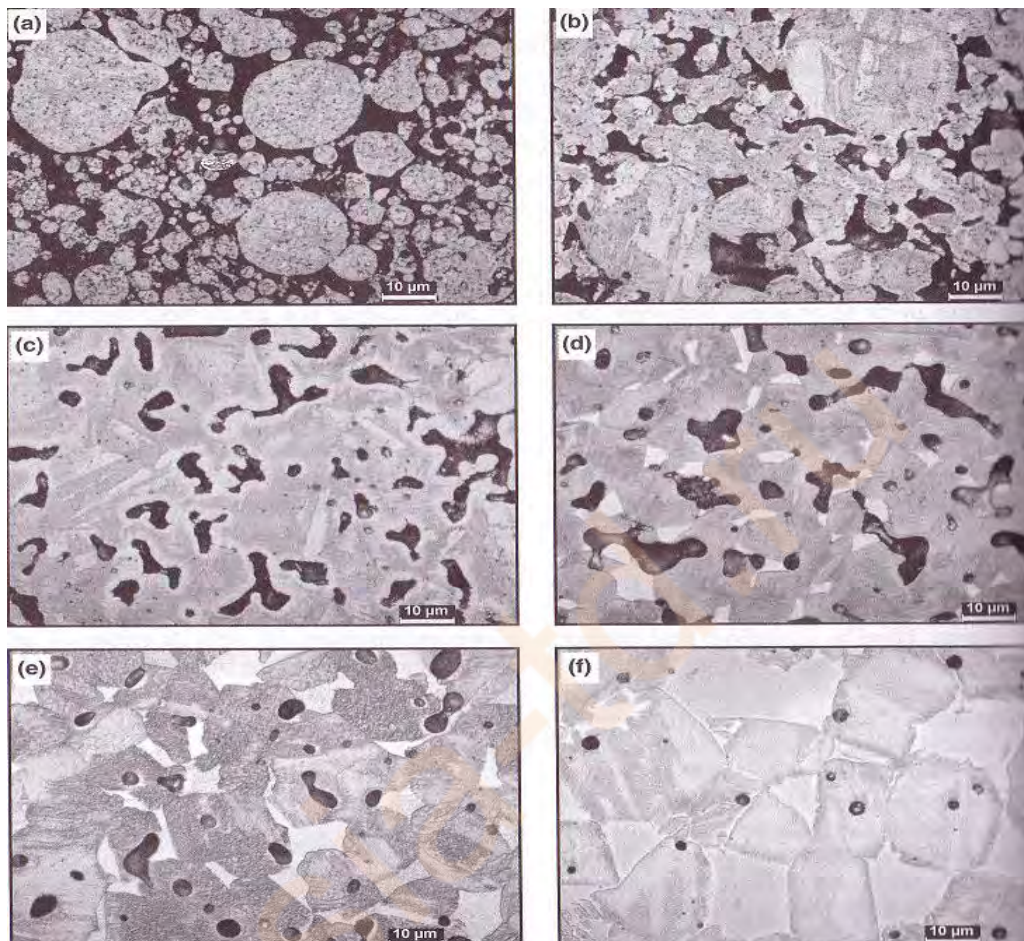


Рис. 4.12. Микроструктура формовок из порошка нержавеющей стали, спеченных при разной температуре: a – 1000°C; b – 1100°C; c – 1200°C; d – 1260°C; e – 1300 °C; f – 1365°C

На рис. 4.12 представлены микрофотографии структуры формовок из порошка нержавеющей стали, после спекания при разных температурах. Хорошо видна эволюция структуры в направлении уплотнения порошкового материала. Прочность, как и плотность, повышается с ростом температуры спекания. При быстром подъеме температуры в крупных формовках могут происходить локальные обособления усадки из-за местных различий в температуре. Это может привести к короблению и искажению формы спеченных изделий.

Продолжительность спекания

С увеличением времени спекания наблюдается сначала резкий, а затем более медленный рост плотности исходной формовки (рис. 4.8). Максимальная прочность спеченного изделия достигается за сравнительно короткое время изотермической выдержки, причем дальнейшая выдержка при этой же температуре может даже несколько снизить прочность спеченного материала. Однако достижение максимальной пластичности требует обычно длительной выдержки. Это объясняется необходимостью более полного удаления кислорода и других газовых примесей. Практически изотермическая выдержка при спекании, в зависимости от состава порошков, исходной и конечной плотности, размера и формы заготовок, типа защитной среды и других факторов может длиться от десятков минут до нескольких часов.

Атмосфера спекания

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

Отмечается три характерных механизма влияния атмосферы спекания:

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

Активированное спекание

Активированное спекание представляет собой вариант ускоренного спекания, когда дополнительные химические и физические факторы интенсифицируют процесс. Химические факторы основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций, процессов диссоциации химических соединений и др. К химическим способам относится изменение атмосферы спекания, введение добавок, реагирующих со спекаемым материалом. Наиболее эффективным примером активирующего влияния малых добавок может служить небольшая добавка никеля ($< 0,1\%$) в порошок вольфрама. Эта добавка позволила снизить температуру спекания вольфрама с 2500 до 1300°C при достижении одинаковой предельной плотности. Этот пример описан в литературе как эффект Агте-Вацека.

Исследования эффекта малых добавок показали, что для активирования процесса спекания добавка должна отвечать определенным требованиям. Температура добавки должна быть существенно ниже температуры плавления основного металла, что обеспечивает высокую диффузионную подвижность атомов добавки по сравнению с атомами основы. Металл добавки должен быть поверхностно-активным по отношению к основному металлу для образования межзеренных прослоек диффузионным путем. Растворимость добавки и основы должна быть односторонней: основной металл должен хорошо растворяться и диффундировать в добавке, а добавляемый металл не должен растворяться в основном. Это обеспечит возникновение и устойчивое существование легко деформируемых межзеренных прослоек. Применительно к спеканию вольфрама эффективной добавкой может быть не только никель, но и палладий.

Физические факторы базируются на интенсивном измельчении порошка, воздействии на него облучения, магнитного поля и др. Интенсивное измельчение частиц увеличивает их суммарную поверхность, повышая запас избыточной энергии порошка, усиливает дейст-

вие капиллярных сил в связи с возрастанием поверхности частиц и повышает концентрацию дефектов кристаллической решетки. У наноразмерных частиц наблюдают снижение температуры плавления в связи с изменением колебательного спектра атомов.

Спекание многокомпонентных систем

Спекание многокомпонентных систем подчиняется рассмотренным выше закономерностям для однокомпонентных систем, но наряду с этим, имеет и свои особенности. Эти особенности обусловлены более сложными процессами при спекании. Так, например, наряду с самодиффузией обеспечивающей массоперенос, в многокомпонентных системах происходит гетеродиффузия, выравнивающая концентрации разнородных атомов в объеме спекаемого тела. Гетеродиффузия может приводить к торможению усадки, в отличие от самодиффузии, которая обычно способствует уплотнению порошкового тела. Следует также учитывать, что в многокомпонентных системах кинетика уплотнения материала и изменение его физико-механических свойств зависят от диаграмм состояния этих систем.

Системы с полной взаимной растворимостью компонентов

Типичными представителями таких систем являются: Cu-Ni; Fe-Ni; Co-Ni; W-Mo; Cr-Mo. Для этих систем характерна малая усадка. Может происходить даже рост спекаемых формовок. Это объясняют тем, что диффузионная подвижность атомов в твердых растворах ниже, чем в чистых металлах. Кроме того, неоднородность состава исходной порошковой смеси приводит к образованию контактов, скорость диффузии через которые существенно различается. Например, в системе Cu-Ni по мере повышения содержания меди в никеле (или никеля в меди) наблюдается уменьшение усадки или даже рост (рис. 4.13) из-за различия в коэффициентах диффузии. Коэффициент диффузии меди в никеле высокий, а никеля в меди низкий. Это приводит к тому, что в частицах меди образуются избыточные вакансии,

стекающие в поры, а частицы никеля увеличиваются в размере из-за преобладания притока атомов меди над оттоком атомов никеля. Гомогенизация шихты перед прессованием обеспечивает более однородную усадку, состав и свойства в объеме спекаемой формовки.

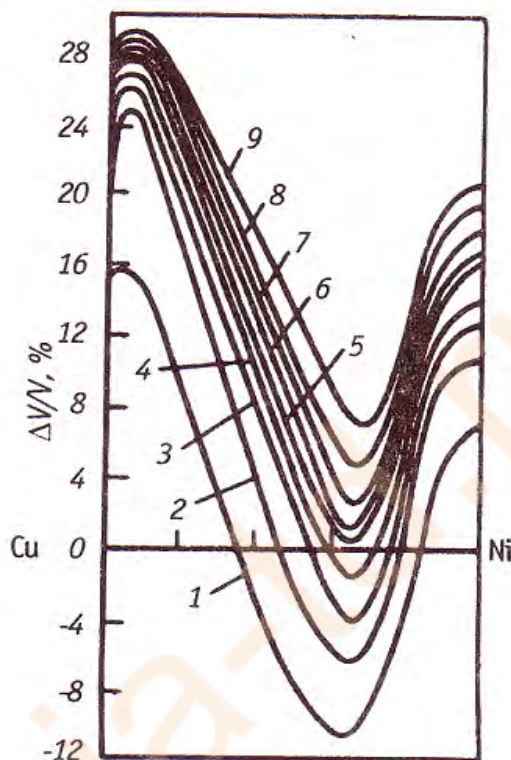


Рис. 4.13. Концентрационная зависимость усадки в системе Cu-Ni после спекания при 1000°C и выдержках: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30; 8 – 60; 9 – 120 мин

Системы с ограниченной растворимостью компонентов

Примерами являются наиболее распространенные в ПМ системы, в том числе: Fe-C; Fe-Cu; W-Ni; W-Ni-Cu; Mo-Ni; Mo-Ni-Cu; Ni-Ti; Cu-Ag; Ni-Cr; Co-Cu; Co-Cr и многие другие. При нагреве сначала в порошковой формовке присутствуют все фазы, имеющиеся на диаграмме состояния. Зависимость усадки от содержания элементов нелинейная, а их характерный вид зависит от типа диаграммы.

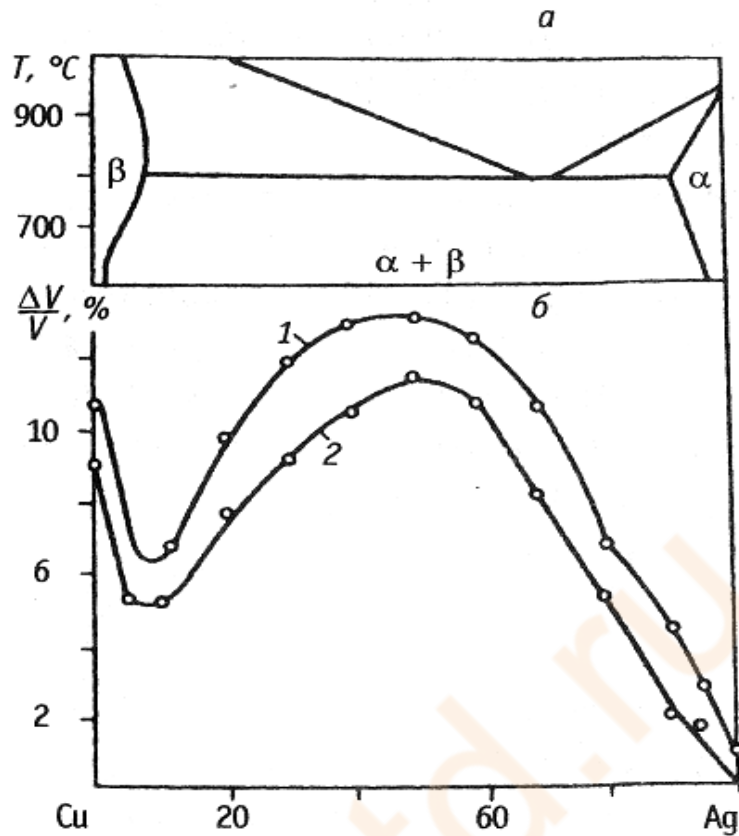


Рис. 4.14. Диаграмма состояния (а) и концентрационная зависимость усадки (б) порошковых тел системы Cu-Ag при 700 °С и выдержке 30 (1) и 15 мин (2)

Например, в системах с эвтектикой (рис. 4.14) наблюдается снижение усадки в области твердых растворов и ярко выраженный максимум в двухфазной области, приходящийся на ее середину. Р. А. Андриевский объясняет максимум усадки проявлением сверхпластичности и межчастичным скольжением в структуре порошкового тела.

В системах с перитектикой, например Ag-Pt, (рис. 4.15) усадка в двухфазной области имеет четкий минимум. Это обусловлено увеличением объема порошковой формовки при спекании. Например, объем сплава Ag- 60%Pt при спекании увеличивается, но 27 %, что связано с малым изменением растворимости платины в серебре (с 50 % при 1000°С до 45 % при 800°С).

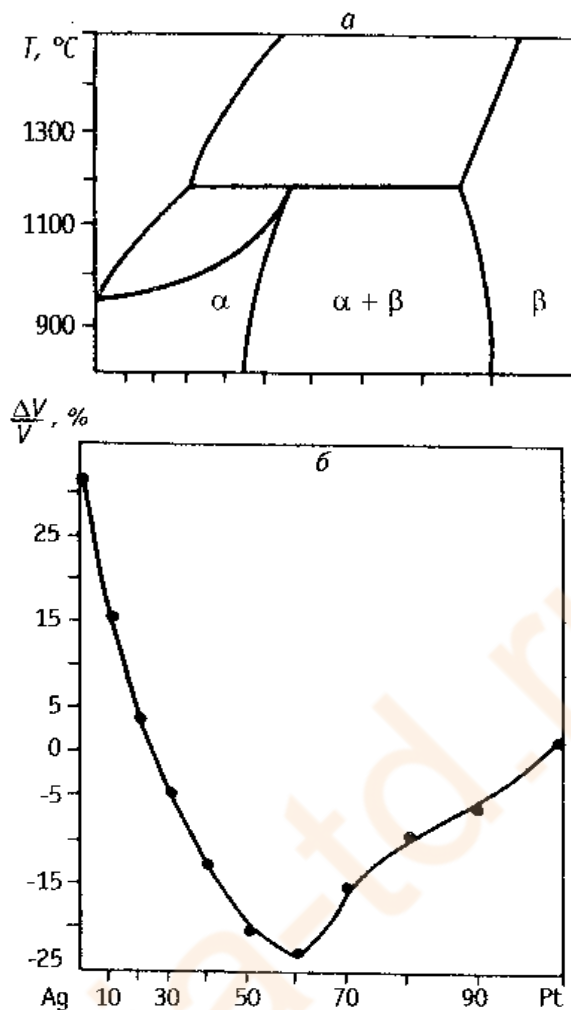


Рис. 4.15. Диаграмма состояния (а) и концентрационная зависимость усадки (б) порошковых тел системы Ag-Pt при 700°C

Взаимодействие компонентов смеси порошков с образованием в процессе спекания химических соединений или интерметаллидов существенно усложняет вид концентрационной зависимости усадки, и ход кривых может быть самым различным.

Системы с нерастворимыми компонентами

Примерами таких систем являются Cu-C; W-Ag; W-Cu; Mo-Cu и др. Термодинамическое условие припекания двух частиц с нерастворимыми компонентами имеет вид:

$$\alpha_{AB} < (\alpha_A + \alpha_B) . \quad (4.19)$$

Это означает, что порошковое тело будет спекаться только в том случае, если поверхностная энергия образовавшейся межфазной границы АВ будет меньше, чем сумма поверхностных энергий частиц А и В. Различают два возможных случая спекания при выполнении условия (4.19)

$$\alpha_{AB} < (\alpha_A - \alpha_B), \quad (4.20)$$

$$\alpha_{AB} > (\alpha_A - \alpha_B). \quad (4.21)$$

Если выполняется условие (4.20) частица вещества с большей поверхностной энергией покрывается веществом с меньшей поверхностной энергией (рис.4.16). В нашем случае частица вещества В покрывается слоем атомов второго вещества А с помощью поверхностной диффузии или путем переноса через газовую фазу в той последовательности, как это показано на рисунке.

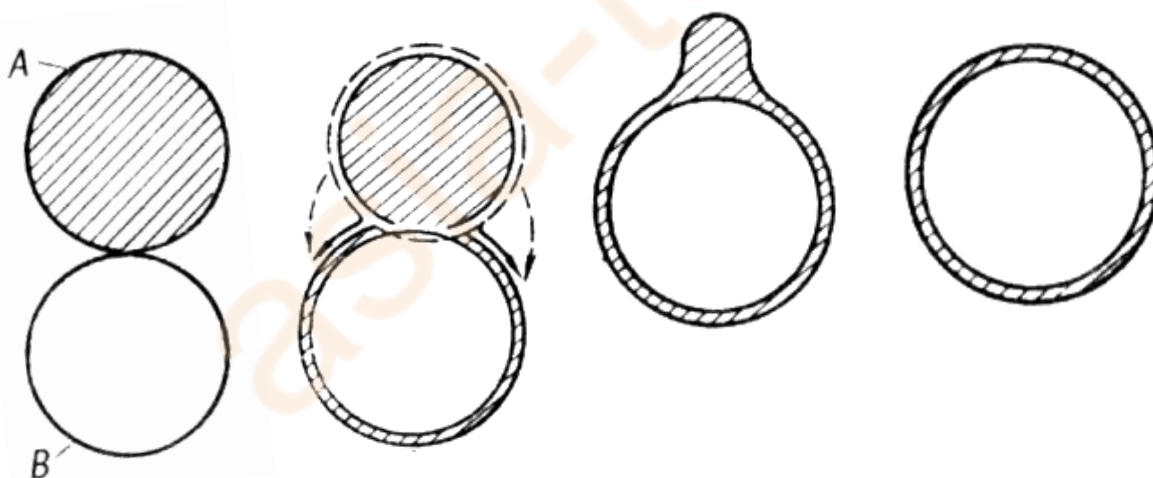


Рис. 4.16. Схематичное изображение этапов припекания частиц

Если имеет место условие (4.21), припекание частиц существенно отличается от рассмотренного. В этом случае распределение вещества А и В в области контактного перешейка определяется границей, имеющей форму сферы с выпуклостью в сторону частицы с меньшей поверхностной энергией. При этом частица с большей поверхностной

энергией как бы вдавливаются в частицу с меньшей поверхностной энергией. Полное уплотнение порошкового тела в этом случае не происходит.

Контрольные вопросы:

1. Твердофазное спекание систем с полной взаимной растворимостью компонентов.
2. Чем объяснить рост формовки при спекании перитектических систем с ограниченной растворимостью?
3. Каковы механизмы формирования межчастичных связей при спекании системы с нерастворимыми компонентами?
4. Каковы движущие силы при твердофазном спекании многокомпонентных порошковых тел?

4.2. ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ

Общие положения

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

Различают спекание с жидкой фазой, исчезающей вскоре после ее появления и спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки. В обоих случаях количество жидкой фазы не должно быть чрезмерно большим, иначе спекаемая заготовка может потерять заданную форму. При жидкофазном спекании система состоит из твердой, жидкой и газообразной фаз. Характерным для такой системы, как и при твердофазном спекании, является наличие поровых каналов, проявляющих капиллярные свойства. Если жидкость хорошо смачивает твердые частицы, то при этом происходит более

интенсивное уплотнение, чем при твердофазном спекании. В результате остаточная пористость в заготовках, полученных при твердофазном спекании, может быть меньше 0,1 %.

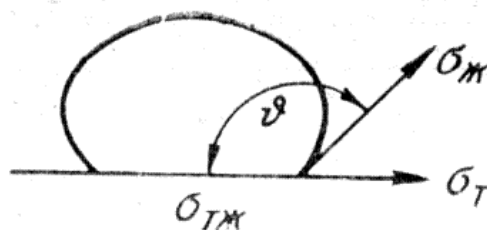


Рис. 4.17. Равновесие жидкой капли на твердой поверхности

Мерой смачивания является величина краевого угла ν (рис. 4.17). При полном смачивании, когда $\nu = 0$, может быть достигнуто максимальное уплотнение. Полное несмачивание имеет место при $\nu = 180^\circ$. Практика показала, что при плохом смачивании ($\nu > 90^\circ$) жидкая фаза тормозит спекание.

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

$$\cos \nu = (\alpha_T - \alpha_{Т-ж}) / \alpha_ж , \quad (4.22)$$

где α_T , $\alpha_ж$, $\alpha_{Т-ж}$ – соответственно поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – газ, жидкость – газ и твердое тело – жидкость. Жидкие металлы хорошо смачивают чистые металлические поверхности, а также поверхности оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других соединений, с которыми они вступают в химическое взаимодействие.

Процесс уплотнения при жидкофазном спекании протекает по стадиям. Сначала идет вязкое течение жидкости, приводящее к перегруппировке твердых частиц, затем начинает действовать механизм растворение - осаждение и на заключительной стадии происходит образование жесткого скелета в условиях твердофазного спекания. Пе-

регруппировка частиц происходит быстро. При содержании жидкой фазы 25 – 35 % (объемн.) может быть достигнута теоретическая плотность. При меньшем количестве жидкой фазы (5 % и более) ведущая роль в спекании принадлежит механизму растворение - осаждение. Этот механизм обычно проявляет себя в таких системах, где твердая тугоплавкая компонента хорошо растворяется в жидкой легкоплавкой составляющей. На завершающей стадии процесс спекания замедляется. Происходит срастание частиц и затрудняется продвижение жидкости. Формирование жесткого скелета подчиняется закономерностям твердофазного спекания.

Спекание с исчезающей жидкой фазой

Рассмотрим смесь порошков из тугоплавкого основного компонента А и более легкоплавкого компонента В. Компонент В при спекании плавится и в жидком состоянии диффундирует в межчастичное пространство компонента А. При взаимодействии компонентов образуется твердый раствор с растворением компонента А в компоненте В. При перекристаллизации компонента А через расплав В, зерна компонента А стягиваются силами поверхностного натяжения, инициируя интенсивную усадку формовки. Далее, после исчезновения жидкой фазы, процесс продолжается в режиме твердофазного спекания.

Типичным примером спекания с образованием жидкой фазы, исчезающей в процессе нагрева, является производство постоянных магнитов из смеси порошков железа, никеля и алюминия. Этот сплав содержит 27 – 28% Ni, 13 – 14% Al, остальное - Fe. Алюминий вводят в виде молотой лигатуры Fe-Al с температурой плавления ~ 1150°C. Жидкая лигатура взаимодействует с твердыми частицами железа и никеля с образованием тройных твердых растворов. При производстве антифрикционных материалов бронзовые и бронзографитовые системы (Cu-Sn) и (Cu-Sn-C) также являются примерами спекания с ис-

чезающей при нагреве жидкой фазой.

Спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки

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

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

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

Характерным примером спекания с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки может служить производство твердых сплавов, содержащих карбид вольфрама и кобальт. При спекании этой системы образуется жидкая фаза на основе кобальта, через которую происходит перекристаллизация карбида

вольфрама.

Жидкая фаза может оставаться в формовке до конца изотермической выдержки при спекании и в том случае, если компоненты А и В взаимно нерастворимы. При таком варианте спекания легкоплавкий компонент В затекает в поры между частицами основного компонента А и тормозит усадку при наличии уже образовавшегося жесткого скелета из частиц А. В итоге, усадка либо вообще не происходит, или она незначительна.

4.3. ПРАКТИКА СПЕКАНИЯ

4.3.1. Атмосферы спекания и защитные засыпки

Порошковые формовки обычно спекают в среде защитного газа или в вакууме. Применение защитных газовых атмосфер и вакуума необходимо для предохранения порошковой формовки от окисления при нагреве, а также для восстановления оксидных пленок, которые всегда имеются на поверхности порошковых частиц. Окисление при спекании недопустимо, поскольку оно препятствует упрочнению порошковых тел и тормозит усадку.

Источником кислорода при спекании могут быть: кислород воздуха, пары воды в защитном газе, оксиды в спекаемом порошке и др. Металл не окисляется в газовой атмосфере в том случае, когда парциальное давление кислорода меньше упругости диссоциации оксидов этого металла при температуре изотермической выдержки. Поэтому особенно трудно защитить от окисления при спекании металлы с низкой упругостью диссоциации оксидов (алюминий, титан и им подобные). Характеристика применяемых при спекании газовых сред приведена в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Характеристика защитных газовых сред

Защитная среда	Содержание компонентов, % (объем)						Точка росы, °С
	H_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	$O_2 (\leq)$	
Водород технический	99,8	-	-	-	-	0,2	- 30
Аммиак диссоциированный	75	25	-	-	-	-	- 40
Природный газ конвертированный	75-76	0,5-1	22-23	1-2	0,5	-	+20
Эндогаз	38-40	38-42	18-20	1	1	-	от +20 до - 20
Экзогаз богатый	15-18	63-70	10-13	4-5	1	-	от 20 до 0
Азот, высший сорт	-	$\geq 99,994$	-	-	-	0,005	- 60
Азот, первый сорт	-	$\geq 99,6$	-	-	-	0,4	- 40
Аргон технический, высший сорт	-	$\leq 0,008$		$\leq 0,001$	-	0,001	- 55
Аргон технический первый сорт	-	$\leq 0,01$		$\leq 0,003$	-	0,003	- 50

Обычно применяемые защитные среды перед подачей в рабочее пространство печи дополнительно очищают от свободного кислорода, влаги и углекислого газа. Для очистки от кислорода газ пропускают через трубку с медной стружкой или губкой, нагретой до 400-500°C. Можно обеспечить и более высокую степень очистки, пропуская газ через нагретый до 900-1000°C пористый ферромарганец, ферросилиций, или губчатый титан. При 450-550°C кислород активно поглощается кальцием, а при 650-750°C кальций поглощает азот. Водород пропускают через специальный аппарат с палладиевым катализатором, который обеспечивает взаимодействие кислорода с водородом при комнатной температуре и удаление кислорода в виде воды. Углекислый газ удаляют, пропуская газ через водные растворы этаноламинов. Осушку защитных газов от паров воды осуществляют прокачкой газа через адсорберы с силикагелем или алюмогелем. Для анализа состава защитных газов используют разные типы газоанализаторов - ВТИ-2, ОРСА, ТКГ-4 и др.

При спекании в вакууме газы удаляются из порошка значительно быстрее, полнее и при более низких температурах. Вакуум не только защищает порошковую формовку от окисления, но и способствует восстановлению оксидов. Так, например углерод, содержащийся во многих порошковых смесях, как правило, восстанавливает оксидные пленки порошковых частиц, причем этот процесс в вакууме протекает гораздо интенсивнее и при более низких температурах. Более полно и быстро в вакууме испаряются летучие примеси. Положительное влияние вакуума особенно заметно при жидкофазном спекании. В этом случае улучшается смачивание тугоплавкого компонента и быстрее происходит уплотнение порошковой формовки.

Дополнительную защиту от окисления могут обеспечить специальные засыпки, представляющие собой кварцевый песок, корракс (оксид алюминия), графитовую крупку, асбестовую мелочь и др. Часто используют смеси - комбинированные засыпки, например корракс с

графитовой крупкой. Состав и расположение засыпки выбирают таким образом, чтобы создать в непосредственной близости от спекаемой формовки (вокруг нее) благоприятную защитную атмосферу. Разумеется, засыпка не должна взаимодействовать со спекаемым материалом и ее температура плавления должна быть заведомо выше. Кроме защиты от окисления засыпка обеспечивает более равномерный прогрев спекаемых формовок и предотвращает их припекание друг к другу.

Контрольные вопросы:

1. Каково назначение защитных атмосфер при спекании?
2. Какие Вы знаете газовые среды, применяемые при спекании, и чем они отличаются друг от друга?
3. Методы дополнительной очистки газов от вредных примесей.
4. Приведите примеры защитных засыпок и назовите требования к засыпкам.

4.3.2. Печи для спекания

Спекание формовок или свободно насыпанного в форму порошка проводят в печах, различающихся как по конструкции, так и по способу нагрева. Печи классифицируют по следующим признакам:

- по типу обогрева или источника энергии (электрические, газовые);
- по принципу работы (периодического или непрерывного действия);
- по характеру рабочей атмосферы (воздушная, нейтральная, восстановительная, вакуум);
- по рабочей температуре (низкотемпературные до 1250°C и высокотемпературные – выше 1250°C);
- по степени механизации (автоматические, полуавтоматические, с ручным управлением).

Печи непрерывного действия

Схема типичной конвейерной печи непрерывного действия показана на рис. 4.21. У подобных печей обычно имеется три зоны: зона нагрева (входная зона), горячая зона и зона охлаждения. В зоне нагрева происходит испарение или выжигание смазки или пластификатора, а также релаксация напряжений, имеющих в порошковой формовке. Спекание в заданном температурном и временном режиме происходит в горячей зоне. В зоне охлаждения спеченные заготовки охлаждаются до температуры, обеспечивающей безокислительную выгрузку. Нагреватели электрических печей делают из жаростойких материалов, технические характеристики которых приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Свойства материалов для нагревательных элементов

Материал	Электросопротивление при 20°C, Ом·мм ² /м	T _{пл} , °C	Максим. рабочая температура, °C
Нихром X15H60	1,1	1400	1050
Сплав ЭИ325 (OX25Ю5)	1,4	1430 1570	1150
Сплав ЭИ626 (OX27Ю5А)	1,42	2620	1300
Молибден	0,052	3000	2000
Тантал	0,15	3380	2500
Вольфрам	0,05	-	2800
Силит	800 – 1900	2020	1350
Mo ₂ S	0,2 – 0,4	-	1700
Графит	8 – 13		2400 – 2800

Для непрерывной транспортировки спекаемых формовок применяют конвейер из сетчатой ленты, роликовый (рольганговый) или шагающий под, а также толкатели различного типа. В конвейерной печи формовки укладывают в поддоны или прямо на конвейерную ленту из окалиностойкой проволоки и перемещают вдоль рабочего пространства печи навстречу защитному (восстанавливающему) газу. Обычная ширина ленты 300 – 600 мм, скорость движения 2 – 3 м/ч. Общая длина ленты 15 – 20 м при длине зоны спекания 6 – 10 м. Рабочая температура в печи, в зависимости от спекаемого материала и нагревательных элементов, 1000 – 1600°С. Непрерывные рольганговые печи оборудованы роликами с индивидуальным приводом, по которым перемещаются короба с формовками. Производительность печей 100 и более кг/ч.

Печи с шагающим подом имеют рабочее пространство 320x240x1840 мм, рабочая температура 1200 – 1400°С, расход электроэнергии 2,7 – 10,3 кВт·ч/кг, производительность 14 – 70 кг/ч.

Толкательные муфельные печи наиболее просты по конструкции. Спекаемые формовки загружаются в поддоны из графита, которые механическим толкателем проталкиваются через рабочую зону печи. Защитный газ подается по принципу противотока навстречу формовкам. Рабочая температура муфельных печей до 1400°С, производительность около 20 кг/ч.

Печи периодического действия

Периодически работающие печи бывают колокольного типа, муфельные и вакуумные. В колокольной печи (рис. 4.22) имеется два колпака: герметичный внутренний (колокол), в котором находится спекаемая формовка, и наружный нагревательный колпак с электрообогревом. Печь экономична, благодаря малому расходу электроэнергии (150 – 200 кВт·ч/кг), однако имеет ограниченное применение из-за невысокой производительности и низкой температуры нагрева. Муфельные печи получили более широкое применение. На рис. 4.23 по-

казана схема муфельной печи с молибденовыми нагревателями для спекания крупных формовок. Формовки загружают в муфель из жаростойкой стали, муфель уплотняют крышкой и продувают защитным газом или водородом, затем нагревают и охлаждают по заданной программе.

За рубежом широко применяются для спекания камерные вакуумные печи, в том числе вакуум-компрессионные, позволяющие после спекания в вакууме провести газовое изостатическое прессование без охлаждения спеченной заготовки. Применяют также микроволновые печи (рис. 4.24), например, при производстве твердых сплавов системы WC – Co.

Контрольные вопросы:

1. Классификация печей для спекания.
2. Как устроены печи непрерывного действия?
3. Как устроена колокольная печь?
4. В каких направлениях совершенствуются печи для спекания за рубежом?

4.3.3. Брак при спекании и его предупреждение

При спекании выявляется брак, причиной которого могут быть не только изъяны процесса спекания, но и дефекты, возникшие на предыдущих технологических операциях. Ниже рассматриваются часто встречающиеся виды брака.

Скрытый расслой – трещины в местах нарушения сплошности, возникших при прессовании. Брак неисправим.

Коробление и искажение формы – обычно наблюдается в плоских изделиях, у которых толщина мала по сравнению с длиной. Типичный вид брака у спеченных изделий из дисперсных порошков с большой усадкой. Появлению этого вида брака способствует плохое смешивание компонентов шихты, неоднородная плотность формовки и слишком быстрый ее нагрев при спекании. Этот вид брака иногда

(не всегда) можно устранить холодной или горячей рихтовкой изделия. С целью предупреждения брака рекомендуется: тщательно смешивать компоненты шихты, устранять причины неоднородной плотности, применять спекание под давлением и медленный нагрев формовок при спекании.

Пережог – проявляется в виде дефектов структуры порошкового изделия (грубая структура, повышение пористости, растрескивание). Брак неисправим. Предупреждение брака – более тщательный контроль температуры спекания.

Недопекание – низкая плотность и прочность в результате заниженной температуры спекания и (или) недостаточной длительности спекания. Брак можно исправить повторным спеканием.

Окисление – окалина, коррозия, цветы побежалости на поверхности спеченного изделия. Причиной брака является нарушение состава защитной атмосферы. Если оксиды легко восстанавливаются, брак можно исправить повторным спеканием в восстановительной атмосфере. При трудновосстановимых оксидах брак неисправим.

Корочка – дефект поверхностного слоя, который по структуре отличается от основного металла и не отвечает заданным требованиям. Обычно такой вид брака связан с разложением органических связей, вводимых в порошок. Брак неисправим. Для его предупреждения рекомендуется медленный и равномерный нагрев формовки с применением защитной газовой атмосферы и эффективных засыпок.

Выпотевание – выделение жидкой фазы на поверхности спеченного изделия. Такой брак характерен для жидкофазного спекания и вызван плохой смачивостью расплавом тугоплавкого компонента. Брак неисправим. Для его предупреждения необходимо откорректировать химический состав спекаемого материала.

Диффузионная пористость – возникает при спекании формовок из компонентов с резко отличающимися коэффициентами диффузии. Для предупреждения брака требуется корректировка состава спекае-

мого материала.

Обезуглероживание – снижение содержания углерода в поверхностном слое изделия. Возникает из-за окислительной атмосферы в печи. Для предупреждения брака надо обеспечить эффективную защитную атмосферу, закрывать поддоны (лодочки) со спекаемыми изделиями металлическими или графитовыми крышками, применять защитные засыпки. Слабо обезуглероженные изделия можно исправить повторным спеканием в углеродосодержащей засыпке.

Сажистый налет – темный налет на поверхности изделий в результате разложения оксида углерода, метана или других углеводородов. Такой брак возможен при наличии на поверхности формовок перед спеканием тяжелых масел. Предупреждение брака – тщательный технологический контроль за введением добавок в порошок.

Разъедание и шероховатость поверхности – нарушение целостности поверхностного слоя из-за разложения или восстановления каких-либо химических соединений, которые были на поверхности формовки или образовались при нагреве в печи. Предупреждение брака – тщательный технологический контроль.

Брак при спекании, особенно неисправимый брак, значительно ухудшает экономику производства порошковых изделий. При появлении брака необходимо принять немедленные меры по выявлению причин его возникновения и их устранению, обеспечив тщательный контроль качества на всех технологических операциях.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите виды брака при спекании.
2. Причины появления брака «скрытый расслой» и мерах по его предупреждению.
3. Окисление и обезуглероживание порошковых формовок. Как исправить эти виды брака?
4. Предложите меры по устранению таких видов брака как искажение формы и коробление спеченных формовок.

ГЛАВА 5. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕСПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

5.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Наиболее характерной отличительной чертой порошковых изделий является наличие в них остаточной пористости. Остаточная пористость может быть весьма значительной (до 25 % и более). Поры играют полезную роль в таких порошковых изделиях, как фильтры, самосмазывающиеся подшипники, демпфирующие прокладки и др. Полагают, что пористость можно рассматривать как полезное качество у малонагруженных конструкционных деталей, поскольку пропорционально объему пор снижается масса деталей. В то же время поры, содержащиеся в структуре порошкового материала, снижают его механические свойства, что значительно ограничивает возможность применения пористых порошковых материалов. Зависимость механических свойств порошкового материала от пористости можно представить в виде:

$$\sigma_i = \sigma_{0i} (1 - \Pi)^2 \exp(-B \cdot \Pi), \quad (5.1)$$

где σ_i – некоторое механическое свойство пористого материала; σ_{0i} – то же свойство беспористого материала; Π – доля пор в материале; B – коэффициент, определяемый условиями получения и испытания материала.

В качестве конкретного примера влияния пористости на механические свойства порошковых конструкционных сталей в табл. 5.1 приводятся справочные данные для двух порошковых марок сталей. Сталь СП10 содержит около 0,2 % углерода. Сталь СП60ХНЗМ содержит в % по массе: углерода 0,55 – 0,65; хрома 0,8 – 1,1; никеля 2,5 – 3,5; молибдена 0,3 – 0,6.

Таблица 5.1

Механические свойства порошковых конструкционных сталей в зависимости от пористости

Марка стали	% пор	Механические свойства (не менее)					
		$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	φ , %	КСУ, кДж/м ²	НВ, МПа	Е, ГПа
СП10	25 – 16	100	6	10	200	500	80
	15 – 10	120	8	15	350	700	120
	9 – 2	150	12	28	500	800	150
	≤2	250	18	35	700	900	200
СП60ХНЗМ	15 – 10	470	4	10	150	1500	130
	9 – 2	580	8	15	300	1700	160
	≤ 2	720	10	25	450	1900	200

Проблема повышения плотности порошковых конструкционных деталей весьма актуальна. В автомобилестроении, где широко применяются конструкционные детали из железных порошков, постоянно растут технические требования по повышению плотности и механических свойств порошковых материалов. За последние 30 лет плотность деталей из железных порошков возросла с 6,6 до 7,4 г/см³ при уровне теоретической плотности ~ 7,75 г/см³.

За рубежом в последние годы интенсивными темпами развиваются технологии производства порошковых заготовок с «полной плотностью» (Full Density Processing). Они уже нашли широкое применение при производстве композиционных материалов, жаропрочных сплавов на основе никеля для газотурбинных двигателей, инструментальных сталей и износостойких материалов, нержавеющей сталей, высокопрочных алюминиевых сплавов для авиационной техники и др. Применение этих технологий в производстве обычных конструкционных материалов сдерживается из-за высокой стоимости

металлургического передела. Поэтому при выборе способа уплотнения порошковых заготовок рекомендуется проводить технико-экономический анализ целесообразности применения тех, или иных технологий с учетом технических требований к изделиям и их более высокой стоимостью.

В арсенале порошковой металлургии имеется довольно много способов уплотнения порошков. В предыдущей главе было показано, что даже при твердофазном спекании можно получить заготовки с очень высокой плотностью, используя для этого дисперсные порошки, например, при инъекционном формовании. Жидкофазное спекание также позволяет получать практически беспористые изделия. Однако следует учитывать, что устранение пор далеко не всегда обеспечивает существенное повышение механических свойств потому, что межчастичные контакты (границы) часто бывают ослаблены тонкими, в основном оксидными, пленками. Подобные пленки, невидимые в оптическом микроскопе, естественно, не сказываются на плотности изделия, но резко снижают механические свойства как микротрещины, или подобные им, концентраторы напряжений. Устранить или значительно уменьшить вредное влияние межчастичных дефектов, в том числе и пленок, можно при использовании способов горячей пластической обработки, обеспечивающих значительные сдвиговые деформации в объеме порошкового тела. Ниже рассматриваются основные способы уплотнения порошковых изделий.

5.2. ИНФИЛЬТРАЦИЯ

Заполнение пор порошковой формовки расплавленным металлом или сплавом называют инфильтрацией. До 1982 г. инфильтрацию называли «пропитка». Первые исследования процесса инфильтрации появились в 1914 г., а промышленное применение этой технологии началось в 1945 г. Сущность инфильтрации проста: из порошка тугоплавкого компонента формуют пористый каркас, а затем поры

каркаса заполняют расплавом более легкоплавкого компонента. Теория процесса примерно та же, что и при жидкофазном спекании. Капиллярные силы, создают давление на расплав:

$$\Delta P = 4 \gamma \cos \nu / r_{\text{п}} \quad (5.2)$$

где γ – поверхностная энергия расплава; ν – угол смачивания; $r_{\text{п}}$ – радиус поровых каналов. Условие осуществления инфильтрации $\nu < 90^\circ$. При $\nu \geq 90^\circ$ инфильтрация невозможна. Например, пористое тело из Al_2O_3 невозможно заполнить расплавом железа из-за плохой смачиваемости. Уплотнение порошкового тела при инфильтрации аналогично спеканию в присутствии жидкой фазы. Скорость инфильтрации составляет около 1 мм/с. Высота (толщина) инфильтрованного слоя h зависит от свойств расплава и длительности его контакта τ с твердым каркасом:

$$h = (1/\pi) (\gamma \cos \nu r_{\text{п}} \tau / \eta_{\text{ж}})^{1/2} . \quad (5.3)$$

Длительность полной инфильтрации $\tau_{\text{п}}$ можно определить по формуле:

$$\tau_{\text{п}} = 4 \eta_{\text{ж}} h^2 / (r_{\text{п}} \gamma \cos \nu \pm g V \rho_{\text{ж}} r_{\text{п}}^2) / S, \quad (5.4)$$

где g – ускорение свободного падения; V – начальный объем пор в формовке; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность расплава; S – площадь сечения формовки.

Инфильтрацию из внешних источников ведут методом наложения или методом погружения. При методе наложения пористый каркас, вместе с помещенным на нем (наложенным) твердым легкоплавким компонентом, загружают в нагревательное устройство с защитной атмосферой или вакуумом и нагревают до температуры на 100 – 150°C выше температуры плавления наложенного компонента. Обра-

зующийся расплав впитывается в поры каркаса. Для расчета $\tau_{п}$ по методу наложения формулу (5.3) берут со знаком «+». По методу погружения (знак «-» в формуле 5.3) пористый каркас погружают в предварительно расплавленный легкоплавкий компонент.

Для сплавов на основе железа хорошим инфильтрантом является медь с добавками никеля, марганца, алюминия, углерода, цинка. На рис. 5.1 представлена микроструктура инфильтрованной стали с исключительно высокой ударной вязкостью (около 3 МДж/м²) при содержании углерода 0,9 % (зарубежные данные).

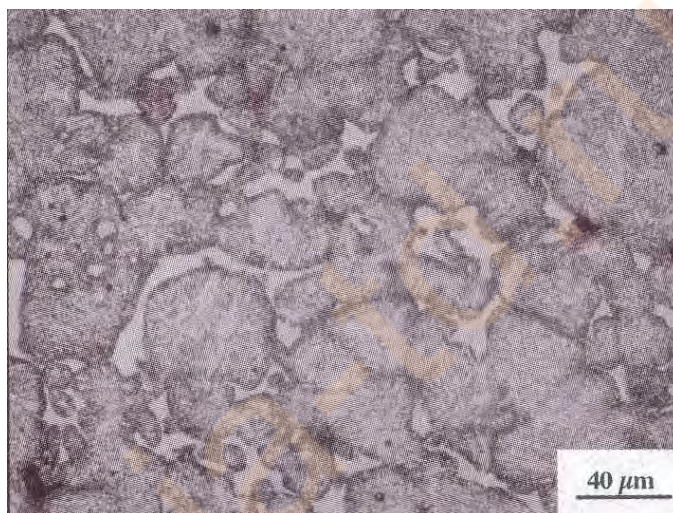


Рис. 5.1. Микроструктура порошковой инфильтрованной стали

5.3. ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Горячее прессование представляет собой совмещенный процесс спекания и прессования, проводимый при температурах 0,5 – 0,9 от температуры плавления прессуемого материала. При горячем прессовании помимо давления капиллярных сил, способствующих развитию межчастичных контактов, на порошковое тело действуют внешние силы, вызывающие диффузионную ползучесть (крип) при напряжениях ниже предела текучести и пластическое течение, при напряжениях выше предела текучести.

На рис. 5.2 показано соотношение температуры и давления, которые при горячем прессовании обеспечивают получение заготовок с плотностью 99% из железного порошка. Скорость уплотнения при прессовании приближенно может быть выражена уравнением Маккензи и Шаттлворса:

$$\ln [(1 - \rho_n) / (1 - \rho)] \sim 0,75 \tau P / \eta, \quad (5.5)$$

где ρ – относительная плотность образца после прессования; ρ_n – начальная относительная плотность образца; η – коэффициент вязкости; P – давление прессования; τ – время выдержки.

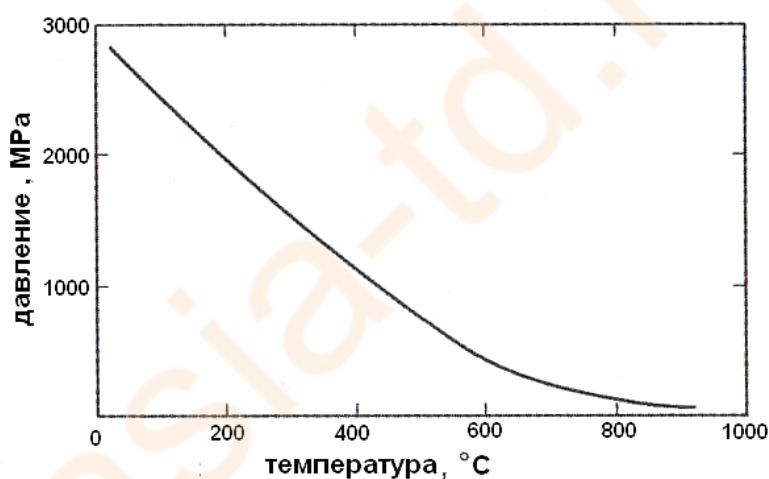


Рис. 5.2. Температура и давление, обеспечивающие плотность 99 % при горячем прессовании железного порошка

Наибольшее распространение в промышленности получил способ одноосного горячего прессования порошков в токопроводящих пресс-формах, которые одновременно служат нагревателями (рис. 5.3). Материалом для прессформ обычно служит графит. При температурах прессования до 1000°C используют и металлические пресс-формы из жаропрочных сплавов. При более высоких температурах, наряду с графитовыми, применяют также пресс-формы из ту-

гоплавких оксидов, силикатов и других соединений. Для предотвращения взаимодействия прессуемого материала со стенкой пресс-формы внутреннюю поверхность последней покрывают инертными составами (жидкое стекло, эмаль, нитрид бора и др.). Для защиты прессуемого материала от окисления процесс прессования проводят в защитной атмосфере или вакууме. В качестве оборудования, создающего требуемое давление при прессовании, применяют чаще всего гидравлические прессы с усилием до 1 МН.

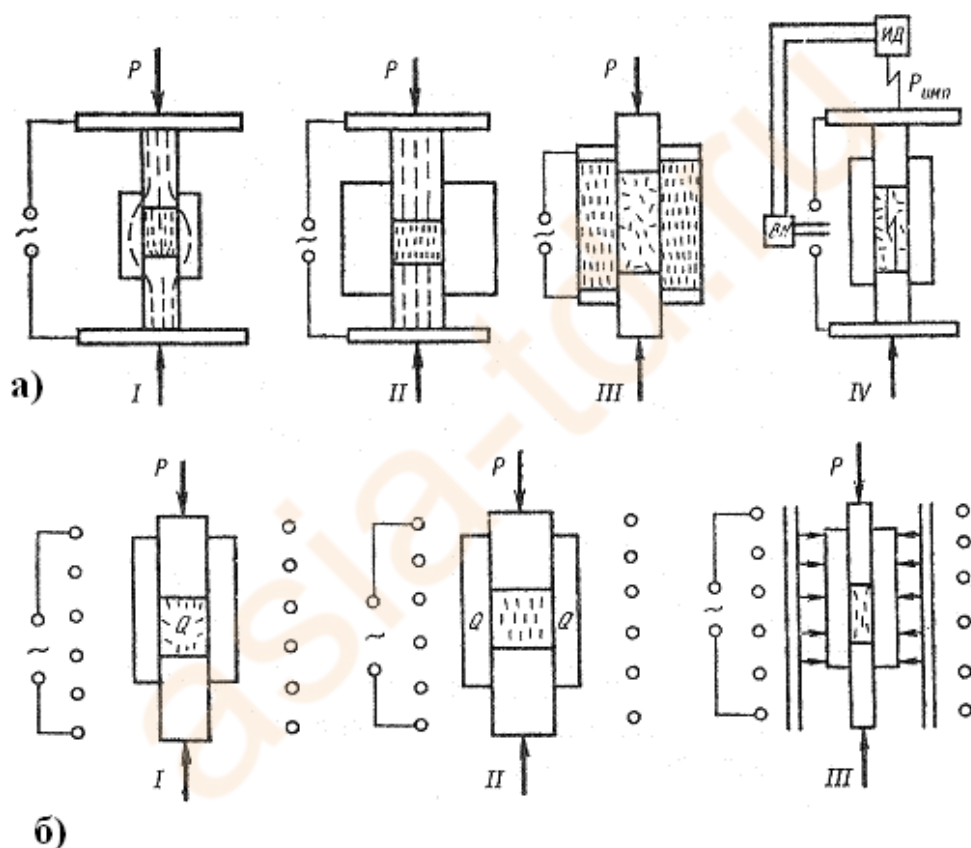


Рис. 5.3. Способы нагрева порошка при горячем прессовании: а – прямым пропусканием тока через порошок и пресс-форму (I), через порошок (II), через пресс-форму (III), импульсным током высокого напряжения (IV); б – индукционным нагревом порошка (I), пресс-формы (II), промежуточного экрана (III)

Горячее одноосное прессование применяется, прежде всего, для производства особых композиционных материалов. Другим примером

промышленного применения горячего прессования является высоко-температурный синтез искусственных алмазов и сверхтвердых материалов для режущих и других инструментов. В табл. 5.2 представлены зарубежные данные о составе и технологии горячего прессования при производстве особых композиционных материалов.

Таблица 5.2

Состав материалов и технология горячего прессования

Состав материала	D, мкм	T, °C	P, МПа	τ, ч	Материал формы
Ni-30TiC	2	1300	200	2	Al ₂ O ₃
SiAlON-20SiC	0,1	1750	30	0,5	Графит
Ti-67TiC	1	1550	24	1,5	Титан
TiAl-5SiC	65	900	100	1	Графит
TiB ₂ -10Ni	5	1550	12	2	Графит
ZrO ₂ -3Y ₂ O ₃	0,15	1300	20	1	Графит

Примечание: D – размер порошковых частиц; T – температура изотермической выдержки; P – давление прессования; τ – время выдержки.

Автор с сотрудниками применяли одноосное горячее прессование при уплотнении порошков инструментальных сталей в капсулах. Порошок со средним размером частиц ~ 100 мкм засыпали в тонкостенные капсулы из мягкой стали. Капсулы герметизировали приваркой крышек и нагревали в термической печи до температуры 1150°C. Затем капсулу переносили в простейший штамп и прессовали при давлении около 300МПа (рис. 5.4). Прессование проводили в два приема. Первым нажатием через верхний пуансон уплотняли верхнюю часть капсулы. Затем из-под штампа удаляли подкладное кольцо и вторым нажатием пресса уплотняли нижнюю часть капсулы через нижний пуансон. При отношении высоты капсулы к ее диаметру 1,5 – 2,0 в исходном состоянии, плотность порошковой заготовки после прессования составляет примерно 0,95 от теоретической. После уда-

ления остатков капсулы с поверхности прессовки ее можно подвергать различным способам горячей деформации: ковке, прокатке и др. Преимуществом описанной технологии является простота и экономичность. Внедрение технологии не требует специального оборудования и может быть осуществлено в любом кузнечно-прессовом цехе.

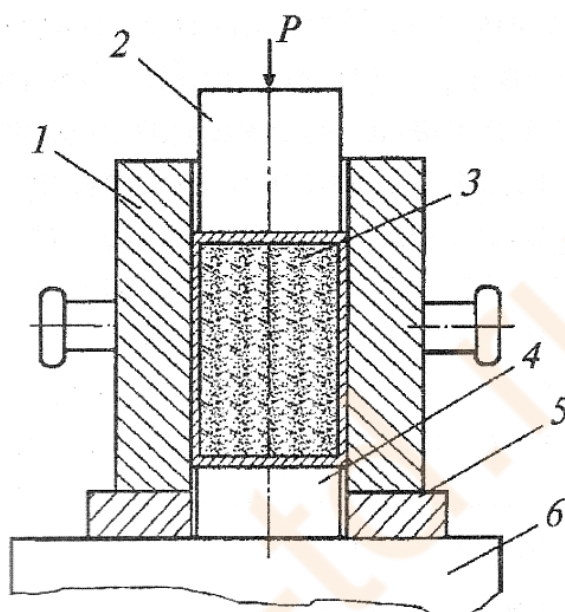


Рис. 5.4. Горячее прессование капсулы с порошком: 1 – штамп; 2 – верхний пуансон; 3 – капсула с порошком; 4 – нижний пуансон; 5 – подкладное разрезное кольцо; 6 – шабот пресса

Недостатком технологии является сравнительно низкий выход годного из-за потерь металла при удалении остатков капсулы.

Прессы для горячего прессования, оборудованные устройствами для нагрева порошковой формовки, могут быть гидравлическими, пневматическими или механическими. В промышленности чаще применяют специальные гидравлические прессы. Например, прессы горячего прессования, применяемые в Германии, позволяют производить порошковые заготовки диаметром от 50 до 250 мм, при усилии прессования от 100 до 1500 кН, и температуре прессования до 2500°С.

Особым случаем горячего прессования является электроразрядное (искровое) спекание. За рубежом его называют «Spark Sintering».

Схема установки электроразрядного спекания показана на рис. 5.5. Сущность этого процесса в том, что через порошок с помощью электродов-пуансонов, к которым приложено давление, пропускают сильный электрический разряд. При этом движущие силы уплотнения, характерные для обычного горячего прессования, дополняются электромеханическими силами, которые порождает заряд тока.

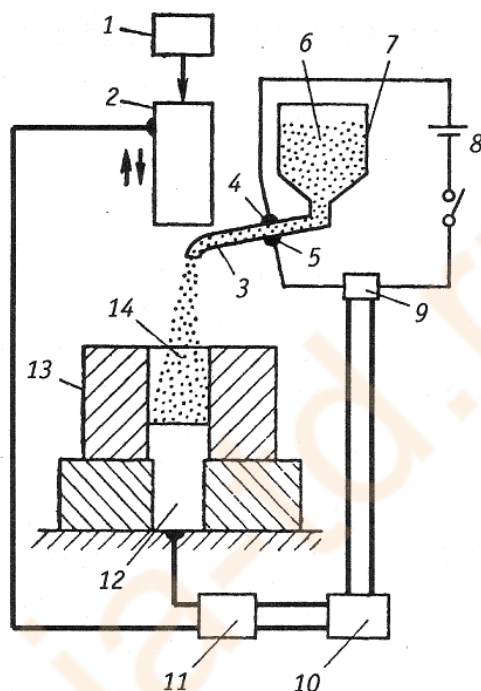


Рис. 5.5. Установка электроразрядного спекания: 1 – устройство для создания механического давления; 2, 12 – электроды-пуансоны; 3 – трубопровод; 4, 5 – измерительные электроды; 6 – порошок; 7 – бункер; 8 – источник электропитания; 9 – устройство съема сигналов от электродов 4 и 5; 10 – усилитель; 11 – источник тока для спекания; 13 – матрица пресс-формы; 14 – рабочая полость матрицы

Массоперенос в порошковом теле при прохождении импульсного электротока резко возрастает. Приконтактное вещество может частично растворяться или даже возгоняться с переходом в плазму.

Электроразрядное спекание обычно проводится в две стадии. На первой стадии через слабоспрессованный брикет пропускается электрический ток небольшой плотности (несколько ампер на см^2). При этом на множестве межчастичных контактов возникает искрение и

разрушение оксидных пленок. На второй стадии резко повышается плотность тока (несколько кА на см²) и давление прессования. В конце периода повышенного давления температура достигает максимального значения. Процесс длится несколько минут. После этого ток отключают, давление медленно понижают за время охлаждения порошковой заготовки.

5.4. ГОРЯЧЕЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Горячее изостатическое прессование (ГИП) наиболее распространенный промышленный способ производства беспористых порошковых заготовок. В отличие от обычной схемы горячего прессования, когда давление порошковой заготовке передается вдоль одной оси, при ГИП реализуется схема всестороннего сжатия. Технология компактирования порошков с применением ГИП включает в себя следующие операции: засыпку порошка в капсулы, вакуум – термическую дегазацию и герметизацию капсул; предварительное уплотнение капсул в гидростате и окончательное уплотнение в газостате. В качестве материала капсул обычно применяют мягкую, хорошо сваривающуюся сталь. Реже применяют капсулы из стекла и пластичных тугоплавких металлов.

В простейшем случае капсула представляет собой тонкостенный стакан с крышкой. Например, в промышленном производстве крупных прессовок из порошков быстрорежущей стали на заводе "Днепрспецсталь" применяют капсулы, изготовленные из спиральношовной (сварной) трубной заготовки диаметром 500 мм, высотой 2000 мм. Толщина стенки капсулы – 3 мм. При производстве сложных по форме деталей применяют фасонные капсулы, подобные по форме самим деталям.

После засыпки порошка в капсулы и виброуплотнения их вакуумируют при повышенной температуре для удаления воздуха и летучих примесей и герметизируют сваркой. Крупные капсулы предва-

рительно уплотняют в гидростатах для повышения плотности и теплопроводности порошка. При гидроуплотнении проверяется также герметичность капсул. Основной технологической операцией является газостатическое прессование капсул в газостате специальной конструкции, схема которого показана на рис. 5.6.

Газостат представляет собой сосуд высокого давления, аккумулирующий большой запас энергии и поэтому являющийся взрывоопасным агрегатом. Для повышения надежности конструкции цилиндр и станина газостата, воспринимающие основные нагрузки, имеют упрочняющую обмотку из напряженной высокопрочной стальной ленты. Сила возможного взрыва пропорциональна рабочему давлению и величине внутреннего объема цилиндра высокого давления. Специалисты шведской фирмы "АСЕА", производящей газостаты, рассчитали, что взрыв цилиндра объемом 1000 л при давлении 100 МПа эквивалентен по мощности взрыву 30 кг тринитротолуола. С учетом взрывоопасности газостаты следует размещать в специальном корпусе, отгороженном от остального оборудования. Во время рабочего цикла допускается только дистанционное управление процессом.

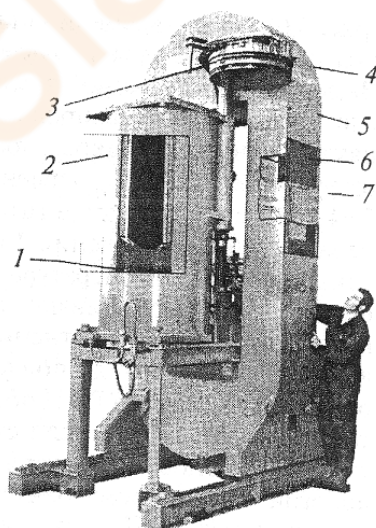


Рис. 5.6. Газостат для горячего изостатического прессования:
1,6 – обмотка из высокопрочной ленты; 2 – цилиндр высокого давления; 3 – крышка; 4 – ригель; 5 – стойка; 7 – станина

Давление в газостате создается специальной пневматической установкой, в качестве рабочего газа обычно используют аргон. В рабочем цилиндре газостата размещен нагреватель из молибдена. Иногда, при сравнительно низких температурах нагрева применяют нихромовые нагреватели.

Компактирование порошков в газостатах отличается от других способов длительностью цикла. На рис. 5.7 приведены типовые циклограммы процессов ГИП. Наиболее часто применяется схема 5.7а. По этой схеме компрессором газостата сначала создается сравнительно невысокое давление. Затем, после отключения компрессора, давление повышается до рабочего уровня за счет термического расширения газа при подъеме температуры в газостате. Схема на рис. 5.7б применяется для уплотнения крупногабаритных заготовок, требующих особо длительной изотермической выдержки. Схема на рис. 5.7в применяется при уплотнении стеклянных капсул. По схеме на рис. 5.7г в рабочей камере газостата постоянно поддерживается рабочая температура и предварительно нагретые в термической печи капсулы с порошком загружают в газостат горячими.

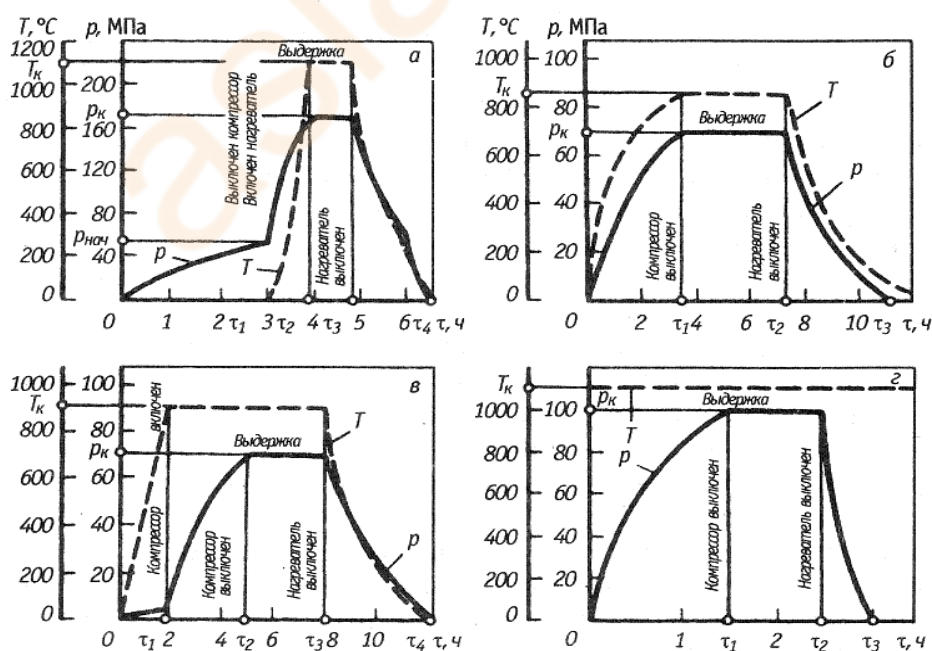


Рис. 5.7. Циклограммы ГИП: p – давление; T – температура; p_{нач} – начальное давление; p_к – конечное давление; T_к – конечная температура

В табл. 5.3 приведены данные, характеризующие параметры ГИП и достигнутую плотность заготовок для некоторых материалов.

Таблица 5.3

Параметры ГИП и плотность некоторых материалов

Материал	Давление, МПа	Температура, °С	Выдержка, ч	Плотность, %
Бериллий	69-105	700-1100	0,5-3	100
Вольфрам	110	1550	1	98
Диоксид урана	115-150	700-1050	3	99,9
Диборид циркония	100	1350	-	100
Жаропрочный сплав ЖС-6	100-180	1150-1250	1-10	-
Инструментальная сталь	100	1150	1-2	99-100
Карбид тантала	70-105	1600-1760	-	100
Карбид вольфрама	70-185	1600-1760	-	100
Молибден	70-185	1600-1760	-	100
Нержавеющая сталь	78	1425	3	100
Нитрид бора	84	1200	0,3	98
Оксид алюминия	105	1500	0,1	-
Оксид магния	70-140	1150-1370	0,5-3	96-99
Рений	100	1380-1410	-	99-100
Тантал	70-105	1600-1650	1-3	100
Твердый сплав	77-155	1425	0,4-0,5	100
Титан	100	1350	0,5-1	100
Ферриты	137	955-1065	0,5-5	100
	70-105	1095-1370	1-3	100

Высокое давление, температура и продолжительная выдержка в процессе ГИП обеспечивают лучше, чем при других способах компактирования, уплотнение и диффузионную сварку порошковых частиц в условиях ползучести. Прочность зон контактов по окончании процесса ГИП обычно равна прочности основного материала в том случае, когда структура этой зоны не отличается от структуры основного материала. Однако в ряде случаев межчастичные границы у материала, уплотненного ГИП, могут быть ослаблены остаточными примесями, что снижает прочность и пластичность порошкового материала. Поэтому заготовки, полученные способом ГИП, часто подвергают дополнительной горячей деформации для повышения механических свойств. Например, влияние дополнительной горячей деформации оценивали при осадке компактных заготовок из титанового сплава. Отмечается, что горячая деформация существенно повышает прочность и пластичность материала. Уже при степени деформации 20 % предел прочности повышается с 1060 до 1180 МПа, а величина поперечного сужения с 24 до 40 %.

Наряду с несомненными техническими достоинствами, ГИП является очень дорогим и малопродуктивным процессом. По зарубежным данным в 1980-х годах стоимость одного цикла ГИП в газостате с цилиндром $\varnothing 600$ мм составляла 5000 \$, а в цилиндре $\varnothing 1100$ мм – 11000 \$. Для удешевления процесса ГИП ведутся работы по его усовершенствованию. В частности, шведская фирма "АСЕА" разработала принудительное охлаждение рабочего газа путем установки в газостат внутреннего теплообменника. Это позволяет сократить время подготовительных и заключительных операций газостатирования. Одним из вариантов "быстрого" ГИП является загрузка в газостат горячей капсулы и впрыск жидкого азота в цилиндр высокого давления. Этим достигается резкий рост газового давления в цилиндре. Значительно сокращается цикл газостатирования и улучшается структура прессованной заготовки, поскольку консолидация порошка

протекает за счет пластического течения, а не ползучести.

Существенным недостатком ГИП, как уже отмечалось, является взрывоопасность, причем не столько опасность взрыва прочного газостата, сколько взрывоопасность капсул. При наличии неплотностей в капсуле в нее при газостатировании проникает газ. При завершении цикла газостатирования в процессе стравливания газа давление в цилиндре газостата снижается быстрее, чем в капсуле. Разница давлений в капсуле и газостате может стать настолько значительной, что капсула раздувается, а иногда может и взорваться. Наличие неплотностей в капсуле далеко не всегда можно выявить, поскольку они могут возникнуть в процессе газостатирования при нагреве и приложении газового давления.

Американская фирма "Крусибл" разработала новую технологию, получившую название псевдо-ГИП. По этой технологии вместо стальных применяются керамические капсулы (формы). Формы изготавливают методом выплавляемых восковых моделей, который широко применяется в литейном производстве. Загрузка порошка в форму производится как в обычную капсулу с применением виброуплотнения для достижения максимальной насыпной плотности. Загруженная форма герметизируется и помещается в стальной контейнер, заполняемый гранулами огнеупорного материала, которые служат средой для передачи давления от мощного гидравлического пресса (рис. 5.8). Такая технология нашла применение при производстве сложных по форме крупных изделий из титановых сплавов.

В последние годы быстрыми темпами развивается двухэтапная технология получения беспористых порошковых заготовок, основанная на процессах спекания и ГИП. Один из вариантов технологии включает вакуумное спекание формовки до формирования закрытых изолированных пор (относительная плотность $\geq 0,93$) и наложение на горячую формовку газового давления, обычно в пределах от 5 до 15 МПа. Такой совмещенный процесс осуществляется в специальных

вакуум-компрессионных печах по схеме, показанной на рис. 5.12. Важно подчеркнуть, что в этом варианте технологии заготовка после спекания не охлаждается. Это создает наиболее благоприятные условия для достижения высокой прочности межчастичных контактных зон в материале.

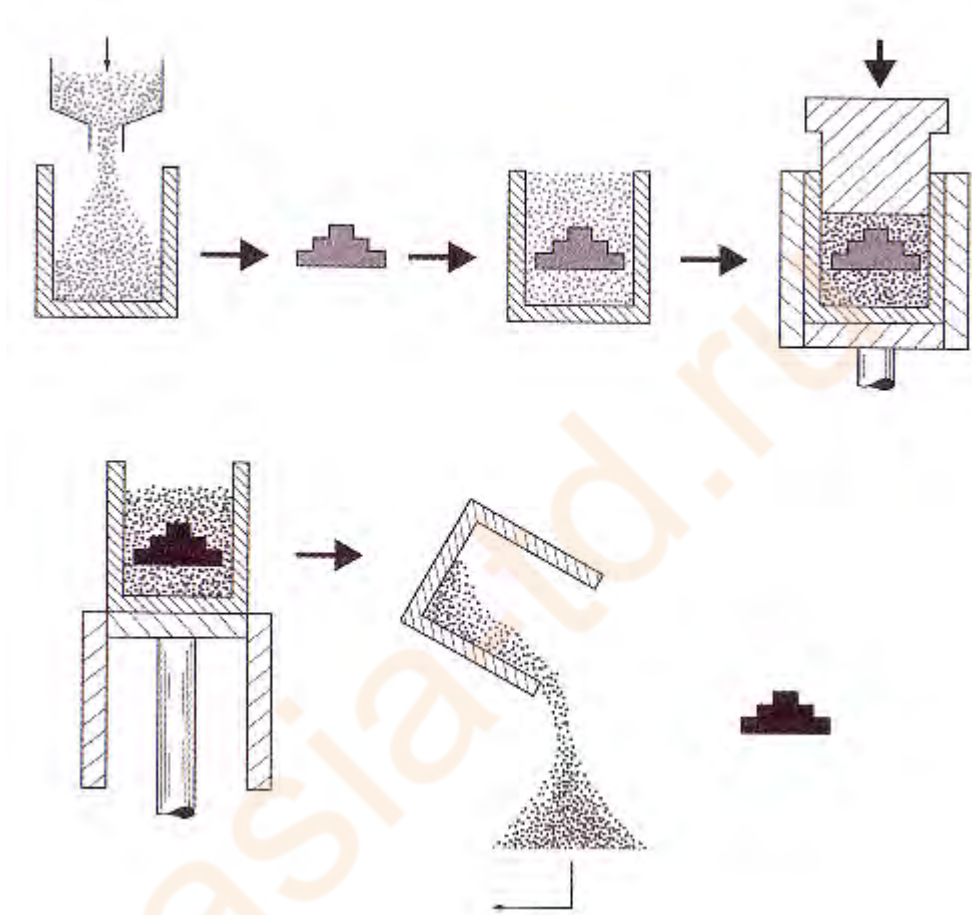


Рис. 5.8. Схема псевдо-ГИП

Другой вариант технологии предусматривает раздельное спекание и газостатирование порошковой заготовки. Спекание, как и в предыдущем варианте, проводится в вакууме (иногда в водороде) до формирования закрытой пористости, в печах для спекания. Затем спекленные заготовки дополнительно уплотняются в газостате. Двухэтапная технология позволяет исключить применение капсул. В табл. 5.4 приведены зарубежные данные, характеризующие перечень материалов и параметры новой технологии.

Таблица 5.4

Материалы и параметры двухэтапной технологии

Материал (размер частиц)	Цикл спекания	Цикл газостатирования
Al ₂ O ₃ (0,4 мкм)	1650°С, вакуум	1650°С, 100 МПа Ar
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (0,1 мкм)	960°С, вакуум, 2 ч	1050°С, 196 МПа Ar, 4 ч
NiAl (1 мкм)	1400°С, вакуум, 2 ч	1250°С, 159 МПа Ar, 2ч
Ni ₃ Fe (3 мкм)	1410°С, 0,1 МПа Н ₂ 1 ч	1200°С, 105 МПа Ar, 0,3ч 1150°С, 200 МПа Ar, 2ч
Ni (сплав) (< 45 мкм)	1250°С, вакуум, 4 ч	2000°С, 200 МПа Ar, 1ч
SiC-1В (0,2 мкм)	1980°С, вакуум, 0,5 ч	1900°С, 7 МПа N ₂
Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	1850°С, 1 МПа, N ₂	800°С, 200 МПа Ar, 1ч
Сталь (4 мкм)	1200°С, вакуум, 1 ч	1450°С, 6 МПа Ar, 0,5 ч
WC-10Co (3 мкм)	1350°С, вакуум, 0,5 ч	1500°С, 0,1 МПа Ar, 0,5ч
WC-8Ni-2Cr (5 мкм)	1500°С, вакуум, 3 ч	1200°С, 50 МПа Ar, 4 ч
ZrO ₂ -3 Y ₂ O ₃ (0,3 мкм)	1200°С, воздух, 2 ч	

5.5. ГОРЯЧАЯ ЭКСТРУЗИЯ

Горячая экструзия по существу представляет собой процесс прессования, при котором прессуемая заготовка получается истечением металла из замкнутого объема через отверстие в матрице, как это в схематичном виде показано на рис. 5.9. По характеру приложения нагрузки экструзия приближается к схеме одноосного прессования, но принципиально отличается от него и от схемы всестороннего сжатия при ГИП значительными сдвиговыми деформациями в зоне истечения металла. Особенности приложения внешних сил, влияние сил трения и неоднородность материала приводят к тому, что в экструдированной заготовке кроме сжимающих напряжений возникают также напряжения сдвига и растяжения. Этим экструзия отличается от рассмотренных выше процессов горячего прессования.

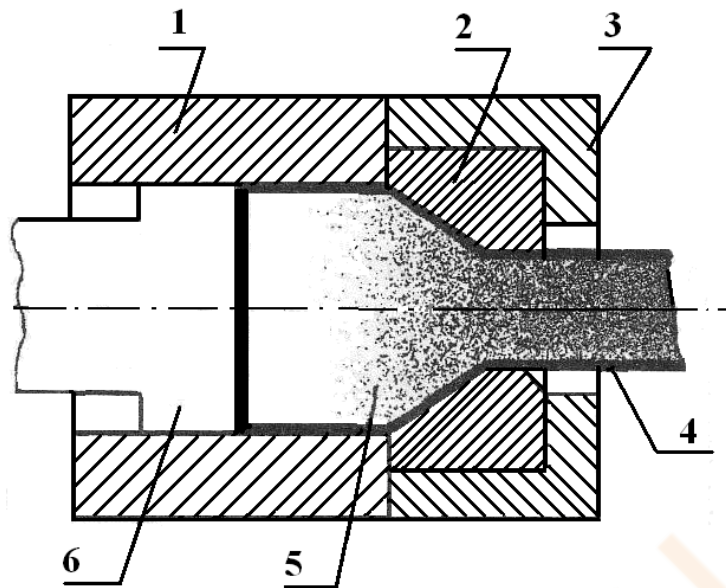


Рис. 5.9. Схема горячей экструзии: 1 – контейнер пресса; 2 – матрица; 3 – опорная шайба; 4, 5 – экструдированная заготовка и порошок; 6 – пуансон

За рубежом горячая экструзия обычно применяется при производстве длиномерных изделий (прутки, трубы и др.) из распыленных порошков металлов и сплавов с пониженной пластичностью, таких как тугоплавкие металлы, жаропрочные никелевые сплавы, высоколегированные нержавеющие и инструментальные стали и др. Усилие F , необходимое для горячей экструзии порошков, рассчитывают по формуле:

$$F = C A \ln \lambda, \quad (5.6)$$

где C – экструзионная константа; A – площадь поперечного сечения контейнера с порошком; λ – коэффициент вытяжки (отношение площадей поперечных сечений контейнера с порошком и экструдированной заготовки). Величина λ обычно находится в пределах 10 – 25. Экструзионная константа изменяется в зависимости от материала порошка от 50 до 500 МПа и сильно зависит от температуры его плавления. Например, для алюминия $C = 180$ МПа, для нержавеющей стали – 350 МПа и для молибдена – 480 МПа. Важно выбрать оптимальную

температуру экструзии, поскольку чрезмерно высокая температура огрубляет структуру металла и снижает его свойства, а слишком низкая температура затрудняет процесс, из-за повышения сопротивления деформации экструдированных порошков.

За рубежом одним из распространенных вариантов технологии производства беспористых порошковых заготовок является комбинация процессов ГИП и горячей экструзии. В этом варианте, полученные способом ГИП заготовки подвергают экструзии, что разрушает ослабленные межчастичные границы и создает более прочные контактные зоны.

Следует отметить, что в отечественной учебной и технической литературе практически отсутствуют сведения о процессе горячей экструзии порошков. Возможно, это связано с тем, что работы в этой области проводились преимущественно оборонными институтами и предприятиями, что затрудняло их публикацию. На самом деле в нашей стране создан значительный научно-технический задел и накоплен практический опыт применения процесса горячей экструзии распыленных порошков быстрорежущей стали и других металлических материалов. Рассмотрим более подробно отечественную технологию производства порошковой быстрорежущей стали на базе процесса горячей экструзии, разработанную с участием автора.

Вначале была опробована технология, рекомендованная в зарубежных публикациях. Она включала следующие операции:

- изготовление тонкостенных капсул из низкоуглеродистой хорошо свариваемой стали;
- засыпку в капсулы порошков сферической формы с плотностью засыпки $\sim 0,65$ от теоретической;
- вакуум-термическую дегазацию капсул с порошком при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и герметизацию капсул сваркой;
- прессование герметичных капсул, нагретых до $1100 - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, через очко матрицы с коэффициентом вытяжки $\mu \geq 10$.

Опытные партии экструдированных прутков диаметром от 20 до 40 мм получали на гидравлическом прессе с усилием 6,3 МН. Диаметр исходных капсул с порошком 100 мм, давление прессования 300 – 400 МПа. Механические свойства первых экструдированных заготовок были низкими. Дальнейшие исследования показали, что причиной низких свойств экструдированного металла явились остатки оксидной пленки, которая не восстанавливалась вакуум-термической дегазацией при 750°С. Это было установлено в результате масс-спектрометрического анализа газов, выделившихся из навески порошка быстрорежущей стали с исходным содержанием кислорода ~ 0,03 % по массе. В табл. 5.5 представлены результаты этого анализа.

Таблица 5.5

**Состав и содержание газов, выделившихся из порошка
быстрорежущей стали при нагреве в вакууме**

Температура, °С	Содержание газов, см ³ /100 г					
	H ₂	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂	Σгаз
500	2,1	2,2	0,8	2,2	1,4	8,7
750	7,4	0,8	0,7	2,1	1,0	12,0
1000	5,2	0,1	12,3	30,8	-	48,4
1100	6,5	-	3,0	10,6	-	20,1
Итого:	21,2	3,1	16,8	45,7	2,4	89,2

Как видно из приведенных данных, в интервале температур 500 – 750°С из порошка выделяется водород, пары воды, азот и диоксид углерода. Основная масса оксида углерода выделяется при температуре 1000 – 1100°С. Сопоставление этих экспериментальных результатов с термодинамическими характеристиками восстановления оксидов углеродом указывает на то, что в составе оксидной пленки на поверхности порошковых частиц преобладает оксид хрома. Это сле-

дует из того, что этот оксид восстанавливается углеродом при атмосферном давлении, начиная с 1105°C , а в вакууме с 900°C . При вакуум-термической дегазации (температура $\sim 750^{\circ}\text{C}$) восстановление оксида хрома не происходит.

Для разрушения оксидной пленки разработана оригинальная технология горячей экструзии порошков с титановым геттером. Брикет из пористой титановой губки размещается вместе с порошком в капсуле. Далее капсула герметизируется без откачки воздуха. Это значительно упрощает и удешевляет подготовку капсул. При последующем нагреве капсул с порошком под экструзию титановый геттер поглощает воздух, оставшийся в капсуле, создавая в ней вакуум. Как было показано выше, в вакууме при $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$ интенсифицируется процесс восстановления оксидов углеродом. Образовавшийся при восстановлении оксид углерода, как и воздух, поглощается титановым геттером. В результате на поверхности порошковых частиц формируется чистая (ювенильная) поверхность, и частички прочно свариваются друг с другом в процессе экструзии. Основываясь на проведенных исследованиях, ЦНИИМ, НПО "Тулачермет" и завод "Электросталь" в 1980-х годах организовали мелкосерийное промышленное производство экструдированных прутков $\varnothing 80 - 100$ мм из стали 10P6M5-МП. Порошки получали способом газового распыления в НПО "Тулачермет", а капсулы $\varnothing 325$ мм экструдировали на гидравлическом прессе завода "Электросталь" с усилием до 63 МН.

Применение нового способа горячей экструзии с титановым геттером обеспечило повышение среднего значения прочности экструдированного металла в термообработанном состоянии до 4200 МПа при ударной вязкости 334 кДж/м². Эти свойства были получены на образцах из промышленных партий экструдированных прутков диаметром 100 мм. Для сравнения отметим, что в аналогичных по размеру прутках стандартной стали P6M5 прочность составляет 1800 – 2000 МПа и ударная вязкость $150 - 180$ кДж/м².

5.6. ГОРЯЧАЯ ШТАМПОВКА

Горячая штамповка, или ковка в закрытых штампах, имеет некоторое сходство с процессом горячего прессования, поскольку проводится при близких температурах ($0,7 - 0,8 T_{пл}$) и одноосном приложении давления на порошок. Вместе с тем, процессы горячего прессования и штамповки существенно различаются. При прессовании в качестве исходной заготовки обычно применяется свободно засыпанный порошок, тогда как при штамповке – предварительно спеченная заготовка. Другим отличительным признаком является возникновение бокового давления в начальный момент прессования порошка, поскольку он ограничен стенкой формы. При штамповке такого ограничения в начальный момент нет (рис. 5.10).

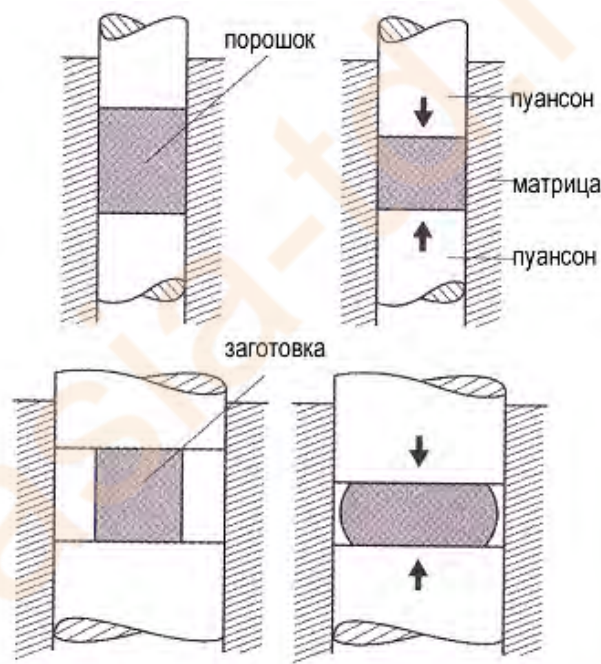


Рис. 5.10. Положение заготовки при прессовании и штамповке

При горячей штамповке литых металлов и сплавов конечная форма изделия достигается, как правило, за несколько переходов. Применение в качестве исходной заготовки порошкового брикета, содержащего 10 – 20 % пор, позволяет за один удар молота уплотнить брикет и придать ему заданную форму. Применение исходных по-

рошковых заготовок, вместо литых, позволяет способом горячей штамповки обеспечить ту же форму и свойства конечного изделия, но с меньшими усилиями и при сокращении числа ступеней процесса и потребного штампового инструмента.

В зарубежной литературе отмечается, что пористый материал при горячей пластической деформации получает более высокую степень деформационного упрочнения, в сравнении с плотным литым материалом. Горячая штамповка порошкового материала представляет собой комбинацию упрочнения и пластического течения под действием сил, приложенных в одноосном направлении. Стесненность деформации стенками штампа имеет большое значение при оценке фактического напряженного состояния. Существенно различается характер формоизменения пор при горячей штамповке, в сравнении, например, с ГИП. При ГИП происходит равномерное уменьшение размера и объема поры, тогда как при штамповке пора сплющивается, претерпевая значительные сдвиговые деформации.

Однородность плотности штампованной порошковой заготовки в большой степени зависит от смазки. При отсутствии смазки возникают зоны пониженной плотности и трещины. Для устранения пористости и хорошего схватывания порошковых частиц необходимо обеспечить высокую степень деформации в вертикальном направлении (50 % и более). Такие деформации без искривления и разрушения заготовки возможны только при оптимальном выборе температуры, хорошей смазке и соответствующем отношении высоты пористого брикета к его диаметру. Существует область оптимального соотношения высоты и диаметра брикета, в рамках которой обеспечивается полная плотность штамповки и минимальная вероятность образования дефектов. Горячая штамповка порошковых материалов на основе железа осуществляется в температурном интервале 1200 – 800°С.

Обычно штампованные заготовки из порошка имеют более высокие значения прочности, но пониженную пластичность в сравнении

со штамповками из того же по составу сплава, но изготовленными из литого или деформированного полуфабриката. Например, штамповка из порошка конструкционной стали имеет твердость HRC 35, предел прочности 970 МПа и относительное удлинение 16 %. Те же характеристики такой же штамповки из проката составляют, соответственно: 27 HRC; 680 МПа и 23 %.

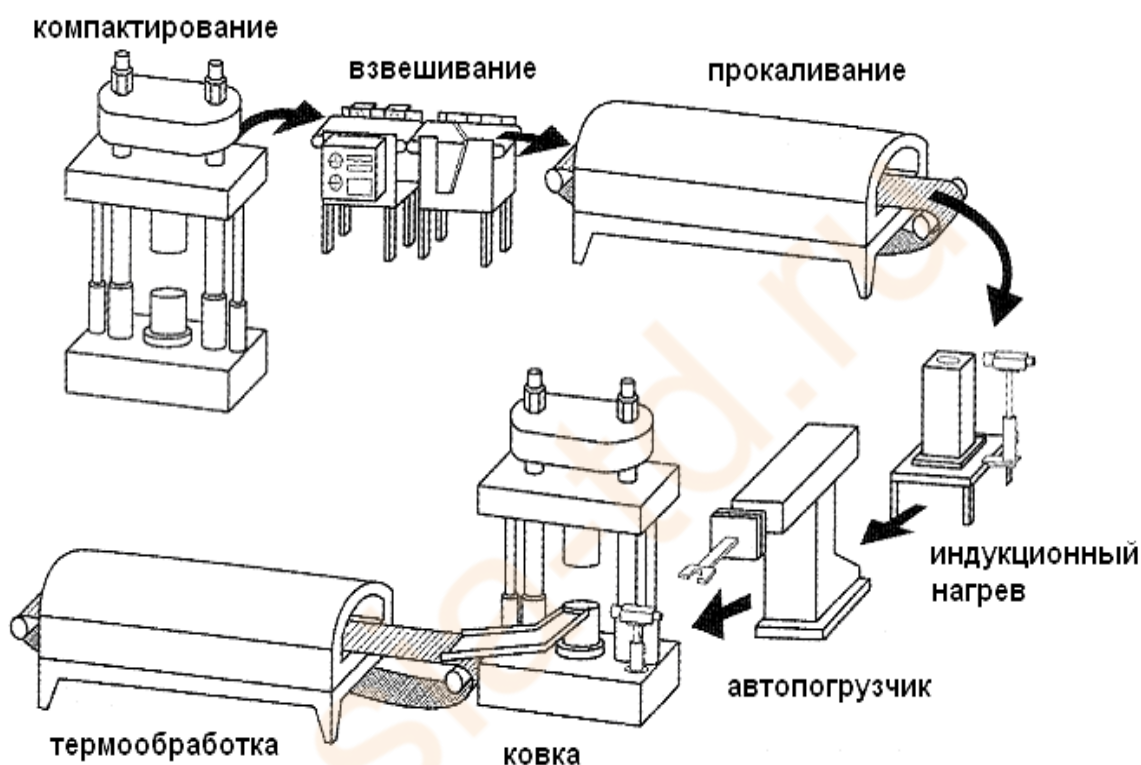


Рис. 5.11. Автоматизированная линия горячей штамповки

Более низкие пластические свойства порошковых штамповок даже при полной плотности можно объяснить наличием в структуре металла посторонних включений. Включения образуются преимущественно в результате окисления исходного пористого брикета и загрязнений от смазочных материалов и штамповой оснастки, которые попадают в поры брикета. Полностью устранить такие дефекты невозможно, их стараются свести к допустимому уровню. В автомобильной промышленности за рубежом из порошков на основе железа

горячей штамповкой получают шатуны, муфты сцепления и другие детали. Допустимое содержание включений 0,2 % (объемных) при содержании кислорода менее 0,03 %.

На рис. 5.11 показана схема автоматизированной линии по производству порошковых деталей с применением горячей штамповки. Характерно, что заготовка, после нагрева в индукторе (в защитной среде), передается в штамп роботом за считанные секунды.

В нашей стране разработана технология горячей штамповки порошков, которую авторы (Ю.Г. Дорофеев и его сотрудники) назвали динамическим горячим прессованием (ДГП). Определяющими параметрами всех основных технологических операций ДГП является температура, время и давление.

Принципиальные температурно-временные режимы ДГП показаны на рис. 5.12. На рис. 5.12а приведен режим, включающий кратковременный нагрев заготовок в защитной газовой среде, подачу их из печи в штамп и уплотнение. Такой вариант технологии рекомендуется для получения конструкционных деталей и других изделий преимущественно из однокомпонентной шихты. Для магнитопроводов и сердечников из порошков железа и его сплавов с фосфором, кремнием и никелем рекомендуется кратковременный нагрев, горячая допрессовка и последующий отжиг (рис. 5.12б). Длительный нагрев и спекание пористых заготовок из поликомпонентной шихты в защитных средах или вакууме с последующим охлаждением, повторным кратковременным нагревом и горячим уплотнением в штампе применяется для получения деталей из легированных конструкционных сталей, а также коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов (рис. 5.12в).

Применяются и другие варианты технологии ДГП, представляющие собой комбинацию операций, рассмотренных выше. Некоторые из них показаны на рис. 5.12г, д. Характерно, что в процесс ДГП включены не только нагрев и горячая штамповка, но и операции спекания и термической обработки.

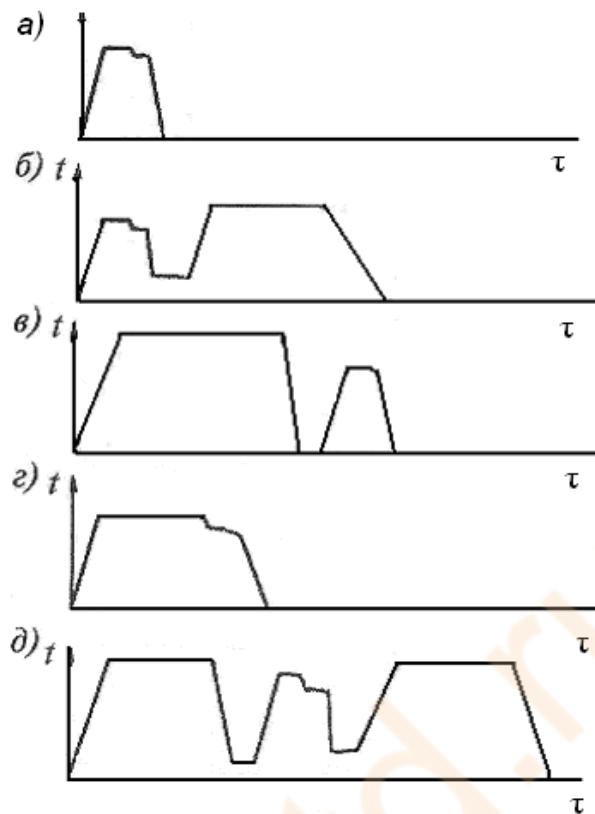


Рис. 5.12. Варианты температурно-временных режимов ДГП

На заводе "Ростсельмаш" в 1975 г. впервые в нашей стране осуществлено массовое производство порошковых деталей методом ДГП. Детали имеют разную, сравнительно простую форму. Масса деталей до 2 кг. В ПО "Волгоградский тракторный завод" создана поточно-механизированная линия для изготовления уплотнительных колец ходовых систем гусеничных тракторов. Проводятся работы по внедрению ДГП и на других предприятиях.

За рубежом еще в 70-х годах созданы автоматизированные линии для горячей штамповки цилиндрических и конических шестерен, а также других сравнительно сложных по форме деталей из порошковых заготовок.

Существуют определенные проблемы, сдерживающие широкое применение горячей штамповки порошков. Условно их можно разделить на две группы – экономические и технические. Цена железных

порошков в 2 – 3 раза превышает стоимость стального проката. Высока и стоимость штамповой оснастки, поэтому горячая штамповка порошков не всегда может конкурировать с процессами штамповки иковки монолитного материала и точным литьем. Производство конструкционных деталей из порошков с применением горячей штамповки экономически целесообразно только в тех случаях, когда почти полностью исключается необходимость в механической обработке деталей.

Группа технических проблем связана со свойствами и качеством штампованных порошковых заготовок. При горячей штамповке в заготовках довольно часто могут возникать трещины, недопрессовки, разноплотность и другие виды внутренних дефектов. Распространенным дефектом заготовок является также обезуглероживание или окисление поверхностных слоев вследствие несовершенства технических средств защиты пористых заготовок от взаимодействия с воздухом и газовой атмосферой нагревательных устройств. Указанные дефекты могут приводить к существенному снижению механических свойств. Надо отметить и возможные погрешности размеров и форм заготовок, связанные с нестабильностью размеров штамповой оснастки. В борьбе за повышение конкурентоспособности технология горячей штамповки порошков, оборудование и штамповая оснастка непрерывно совершенствуется с целью повышения свойств и качества продукции, а также снижения затрат на ее производство.

5.7. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

5.7.1. Моделирование процесса уплотнения порошков

За последние годы в связи с успешным развитием компьютерной техники все шире применяются методы математического моделирования, которые позволяют более детально анализировать процессы и технологии с целью выбора оптимальных технических решений и сокращения числа дорогих натуральных экспериментов.

Компьютерное моделирование процесса уплотнения порошков ставит своей целью предсказать влияние технологических параметров (температура, время, давление, размер частиц, исходная плотность сырой формовки и др.) на плотность, форму и размеры уплотняемой заготовки. Теоретической основой такого моделирования является математическое описание механизмов массопереноса – диффузии, ползучести (крипа) и пластического течения. В частности, диффузионный крип, контролируемый объемной диффузией и являющийся определяющим механизмом массопереноса при горячем прессовании и ГИП, анализируется с использованием уравнения:

$$(1/L_0) d(\Delta L)/dt = 13D_V \Omega P_E / kTG^2, \quad (5.7)$$

где L_0 - исходный размер уплотняемой заготовки; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; Ω - атомный объем; D_V – коэффициент объемной диффузии; G – размер зерна; P_E – эффективное давление

В случае, когда превалирует диффузия по границам зерен, применяют другое уравнение:

$$(1/L_0) d(\Delta L)/dt = 48 \delta D_B \Omega P_E / kTG^3, \quad (5.8)$$

где δ – ширина границы зерна (около пяти диаметров атома)

При высокой температуре скорость уплотнения зависит от дислокационного перемещения:

$$(1/L_0) d(\Delta L)/dt = (C b \mu D_V / kTG^3) (P_E / \mu)^n, \quad (5.9)$$

где b – вектор Бюргерса; C – постоянная материала; μ – модуль сдвига; n – экспонента, зависящая от напряженного состояния заготовки ($n = 2 - 4$).

Плотность порошковой заготовки, которую можно достигнуть в условиях пластического течения ρ , рассчитывают по формулам:

$$\rho = \{ [P_A(1 - \rho_G) / 1,3 \sigma_s] + \rho_G^3 \}^{1/3}, \quad (5.10)$$

$$\rho = 1 - \exp(-3 P_A / 2\sigma_s), \quad (5.11)$$

где P_A – приложенное давление; ρ_G – относительная плотность сырой формовки; σ_s – предел текучести порошкового тела при температуре уплотнения.

Формулу (5.10) применяют при $\rho < 0,9$, а формулу (5.11) при $\rho > 0,9$.

Скорость уплотнения рассчитывают по формуле:

$$d\rho/dt = (1 - \rho) B [(g \gamma / \psi) + P_E - P_P], \quad (5.12)$$

где B – суммарный параметр свойств материала, определяемый коэффициентом диффузии и размером частиц; g – геометрический параметр; ψ – масштаб микроструктуры; P_E – эффективное давление; P_P – давление газа в порах. Например, на завершающей стадии уплотнения ψ – диаметр поры, $g = 4$.

У большинства порошковых материалов поверхностная энергия γ находится в пределах от 1 до 2 Дж/м², а масштаб микроструктуры от 0,1 до 20 мкм. Соответственно, типичное значение комплекса $(g \gamma / \psi) = 1 - 20$ МПа. Это давление (напряжение) генерируется капиллярными силами при спекании. Эффективное давление связано с внешним приложенным давлением, но обычно, в связи с повышением давления на выступах поверхностных контактов частиц, оно в несколько раз превышает внешнее давление. В качестве примера на рис. 5.13 приведены расчетные диаграммы уплотнения при ГИП порошка инструментальной стали с размером частиц 50 мкм. График слева показывает изменение плотности в зависимости от давления при постоянной температуре 1200°С для разных по времени изотер-

мических выдержек (0,25; 0,5; 1; 2 и 4 ч). График справа отражает зависимость плотности от температуры при постоянном давлении 100 МПа и тех же временных параметрах. На графиках указаны области разных механизмов массопереноса – диффузии, крипа и пластического течения.

За рубежом формулы 5.7 – 5.12 лежат в основе компьютерного исследования и моделирования процесса уплотнения порошков.

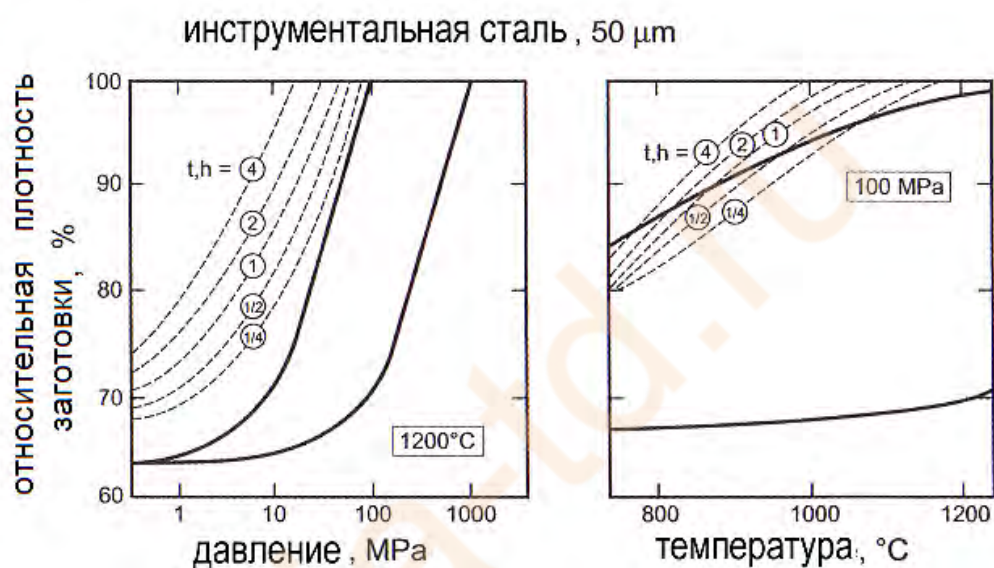


Рис. 5.13. Зависимость относительной плотности заготовки от давления и температуры (моделирование, расчетные данные)

5.7.2. Моделирование процесса горячей экструзии

Особенно эффективным может быть компьютерное моделирование при совершенствовании существующих и разработке новых технологий. Рассмотрим применение компьютерного моделирования на конкретном примере - разработке технологии горячей экструзии титановой стружки. Эта работа была выполнена под руководством автора творческим коллективом сотрудников Центрального научно-исследовательского института материалов, Санкт-Петербургского государственного политехнического университета и Радиевого института им. Хлопина.

Титан и его сплавы обладают высокими характеристиками удельной прочности и коррозионной стойкости. Эти и другие ценные свойства делают титан привлекательным конструкционным материалом для многих отраслей современной техники, однако его применение в гражданских объектах сдерживается из-за высокой стоимости полуфабрикатов.

В мире ежегодно на авиационных заводах и других машиностроительных предприятиях перерабатывается около 100 тыс. тонн титановых слитков, причем более половины этой массы металла превращается в стружку. Поверхность стружки загрязнена оксидами, масляной эмульсией и другими примесями, поэтому эта стружка не переплавляется и относится к категории некондиционных отходов. Существует запрет на использование загрязненной стружки при производстве титановых изделий особо ответственного назначения, например для авиации и космоса. В то же время, для многих изделий гражданской техники нет необходимости в жестком ограничении на использование некондиционной стружки. Следует иметь в виду и ресурсосберегающий аспект этой проблемы. Замена губчатого титана стружкой позволяет сберечь (из расчета на 1 т стружки): рутила – 2,2 т; магнезия – 1,25 т; хлора – 3,5 т; электроэнергии – 20 тыс. кВт·ч.

Была поставлена задача разработать технологию производства дешевых титановых полуфабрикатов из стружки на базе процесса горячей экструзии, который применялся при производстве беспористых заготовок из порошков быстрорежущей стали. Актуальность проблемы и отсутствие в мировой практике приемлемой технологии регенерации титановой стружки позволило оформить соответствующий проект и обеспечить его финансирование через международный научно-технический центр (МНТЦ).

Разработанная на базе имевшегося научного задела предварительная технологическая схема включала: дробление стружки, очистку от примесей, холодное прессование в брикеты, капсулирование

брикетов в тонкостенных стальных капсулах, герметизацию капсул, нагрев и экструзию.

Первые лабораторные эксперименты по экструзии капсул со стружкой \varnothing 40 и высотой 60 мм не дали положительных результатов. При температуре нагрева 1050°C давление прессования вплоть до 1200 МПа не обеспечило продавливание капсулы через очко матрицы. Капсула быстро охлаждалась за время переноса и установки в штамп. Решить возникшую проблему путем повышения температуры нагрева капсулы с брикетом невозможно, из-за образования при 1085°C жидкой эвтектической фазы в системе Fe – Ti, которая приводит к разрушению стальной капсулы. Эксперименты были продолжены на промышленном оборудовании с использованием капсул \varnothing 145 мм. Были получены первые экструдированные заготовки из титановой стружки, но выявились и технологические проблемы. При осадке капсул в контейнере прессы происходила деформация капсул с образованием гофр, которые глубоко проникали в стружечный брикет и резко снижали выход годного при обработке поверхности экструдированного прутка. В связи с большой трудоемкостью и дороговизной промышленных экспериментов и с целью более детального исследования технологии экструзии возникла необходимость в разработке компьютерной модели процесса.

Математический анализ технологических процессов обработки давлением порошковых металлических материалов возможен с тех же позиций теории пластического течения, с которых выполняется моделирование процессов обработки давлением компактных материалов. Для этого необходимо корректно сформулировать условие предельного состояния порошкового материала, т. е. построить поверхность текучести, и далее получить уравнение ассоциированного закона пластического течения, связывающего параметры напряженного и деформированного состояний.

Физические уравнения для некомпактного материала включают

две скалярные функции: T – интенсивность касательных напряжений и σ_0 – среднее нормальное напряжение, зависящие от начальной плотности материала, степени объемной деформации и степени деформации сдвига. Если для моделирования поведения компактных материалов достаточно иметь одну механическую характеристику – предел текучести в функции температуры, степени и скорости деформации, для анализа процессов обработки давлением порошковых и пористых материалов необходим значительно больший объем сведений о материале. В качестве кривой текучести предлагается использовать эллипс, смещенный относительно начала координат в сторону сжимающих напряжений

$$\Phi = \left(\frac{\sigma_0 + c}{a} \right)^2 + \left(\frac{T}{\tau_s} \right)^2 = 1, \quad (5.13)$$

где $a = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2)$ – длина горизонтальной полуоси эллипса; σ_1 – предел текучести при гидростатическом сжатии (МПа); σ_2 – предел текучести при гидростатическом растяжении (МПа); τ_s – предел текучести при пластическом сдвиге (МПа); $c = 0,5(\sigma_1 - \sigma_2)$ – предел уплотнения (МПа).

Приведенное уравнение поверхности текучести использовано для математического моделирования технологических задач обработки давлением, что позволяет определить все необходимые технологические параметры для реализации процессов, в том числе плотность материала и силовые характеристики процессов. Построение математической модели деформирования пористого материала в тонкостенной стальной оболочке проводилось на основе соотношений термомеханики контактного взаимодействия с учетом физической и геометрической нелинейностей. Все расчетные исследования выполнены с помощью конечно-элементных алгоритмов, реализованных в программных системах конечно-элементного анализа ANSYS 5,6 и

LS-DYNA. ANSYS и LS-DYNA являются универсальными конечно-элементными программными системами, сертифицированными в соответствии с регламентациями большинства международных стандартов.

Вследствие осевой симметрии конструкции и внешних воздействий задача решается как осесимметричная. К деформируемой заготовке прикладывали вертикальные перемещения или нормальное давление. Соответственно, предполагалась возможность множественного контактного взаимодействия между титановым брикетом, стальной капсулой и внутренней поверхностью контейнера и матрицы. Модель построена с помощью 8-узловых квадратичных элементов. Она содержит 647 элементов и 836 узловых окружностей.

С помощью программной системы конечно-элементного анализа ANSYS 5.6 исследованы:

- начальная стадия экструзии титановых брикетов;
- утяжка материала в области оси симметрии и образование пресс - утяжины;
- зоны «застоя», проскальзывания, прилипания и зоны образования гофр, которые характерны для технологических задач со многими контактными взаимодействиями.

Образование в деформируемой конструкции гофр может стать причиной дефектности экструдированных прутков и необходимости их обдирки на большую глубину. Гофры образуются потому, что титан при нагреве не сваривается со сталью, и между брикетом и стенкой капсулы нет схватывания. Возникла идея построить процесс экструзии таким образом, чтобы выдавить титан из капсулы подобно пасте из тубика, получив пруток с чистой поверхностью, без остатков стальной оболочки. При этом капсула должна остаться в пресс-остатке в контейнере прессы.

С помощью программной системы конечно-элементного анализа LS-DYNA построена конечно-элементная модель, содержащая 867

элементов и 1563 узлов. На основе этой модели исследован полный процесс экструзии длинномерных прутков и эффект разрушения капсулы при прорыве ее дна. Этот результат моделирования позволил определить конструктивные параметры капсулы и необходимое давление для прорыва ее дна. С учетом результатов компьютерного моделирования из некондиционной очищенной и сбрикетированной стружки, на промышленном прессе была проэкструдирована партия капсул Ø145 мм. В результате изготовлены прутки Ø15-60 мм длиной до 10 м и горячепрессованные трубы Ø42 мм с толщиной стенки 8 мм. При изучении сечения реального пресс-остатка можно увидеть слои стали и титана. Слои стали это спрессованные остатки капсулы. Такие отходы являются готовой шихтой для производства ферротитана. Относительная плотность титановых полуфабрикатов из стружки близка к теоретической (> 99 %). По прочности титан из стружки даже превосходит стандартный титан с аналогичным химическим составом, но уступает ему по пластическим свойствам. Новая технология регенерации титановой стружки запатентована в РФ и США.

ГЛАВА 6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ БЕЗ ФОРМ

Основная масса порошковых изделий – это детали и заготовки, изготовленные с применением долговечной и дорогой инструментальной оснастки (пресс-формы и штампы). Очевидно, что применение такой оснастки экономически оправдывается только в условиях массового производства, когда ее стоимость раскладывается на десятки и сотни тысяч изделий. Высокая стоимость сложной по форме, фасонной оснастки – основная экономическая проблема, сдерживающая применение порошковых технологий, особенно при изготовлении небольших серий изделий.

6.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЗАГОТОВОК

Частично проблема дороговизны инструментальной оснастки решается, например, при производстве инструмента из твердых сплавов, методом механической обработки пластифицированных заготовок. Сущность метода состоит в следующем. Простая по форме заготовка (пластина, цилиндр) прессуется и спекается при сравнительно низкой температуре с таким расчетом, чтобы пористость после спекания составила 35-40 %. Затем пористая заготовка пропитывается парафином и подвергается механической обработке. После механической обработки парафин отгоняется, и заготовка спекается до требуемой плотности.

Особенность метода в том, что вначале надо правильно выбрать размер сырой формовки, учитывая при этом высокую пористость после предварительного спекания и большую усадку при окончательном спекании. Это делается умножением размеров окончательно спеченной детали на коэффициент усадки, но точность результата зависит от стабильности значений пористости и усадки.

Рассмотрим пример изготовления инструмента из твердого

сплава с использованием метода механической обработки. После определения размеров сырой формовки изготавливается, или подбирается из наличия, простая пресс-форма для формования исходной заготовки. После прессования, полученную формовку спекают в водороде при 700 – 1000°С с целью придать ей достаточную прочность, необходимую для последующей механической обработки. Обычно предел прочности должен быть не ниже 20 МПа. После спекания заготовку пропитывают чистым медицинским парафином, который после испарения практически не оставляет примесей. Пропитка ведется в ванне из нержавеющей стали с электрическим подогревом. Вначале ванну нагревают до 40-50°С, в расплавленный парафин опускают заготовки, уложенные на дырчатый поддон, и повышают температуру до 140 – 150°С со скоростью 50°/ч. Парафин, проникая через капиллярные поровые каналы, вытесняет воздух и заполняет все поры. При достижении заданной температуры подогрев прекращается и ведется медленное охлаждение до ~ 30°С, после чего заготовки вынимаются из ванны. О качестве пропитки судят по контрольным образцам. При равномерной пропитке излом, в месте царапания острым предметом имеет металлический блеск. Такой контроль позволяет отбраковать дефектные заготовки. Если заготовки имеют раковины и трещины, то там скапливаются пузырьки воздуха и в этих местах видны более светлые прожилки парафина.

Механическую обработку пластифицированных парафином заготовок проводят острым твердосплавным инструментом при небольших подачах. Можно получать детали практически любой сложности с чистой поверхностью и острыми кромками.

После механической обработки проводят отгонку парафина. Изделия укладываются в лодочки из нержавеющей стали, присыпаются графитовой крупкой или корраксом для более равномерного нагрева и предотвращения спекания друг с другом. В специальной водородной печи заготовки нагреваются сравнительно быстро до 200°С и далее,

более медленно, в связи бурным испарением парафина при 200 – 500°С. После отгонки парафина продолжается быстрый нагрев до 750 – 780°С для повышения прочности пористых заготовок. Общее время отгонки парафина 19 – 12 ч, время охлаждения 0,5 – 1 ч.

Метод механической обработки пластифицированных заготовок довольно широко применяется при изготовлении деталей пресс-форм и штампов, обжимных роликов, режущих инструментов (фрезы, сверла, развертки, зенкеры, фасонные резцы, метчики и др.). За рубежом таким методом производят не только твердосплавные заготовки, но и изделия из других материалов, например из порошков нержавеющей стали. Это, прежде всего, первые образцы новой продукции (детали-прототипы), после отработки которых на стадии НИОКР, планируется организация промышленного производства. Масса отдельных деталей достигает 100 кг. Разработка новых полимеров (вместо парафина), позволяющих повысить прочность сырой формовки, расширяет возможности практического применения этого метода.

6.2. КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Термин «компьютерные технологии» использован для обозначения новых порошковых технологий, базирующихся на компьютерном моделировании будущего порошкового изделия и программном управлении процессом его формирования, без применения каких-либо форм. Несколько таких технологий в англоязычной литературе объединяют под названием Rapid prototyping (RP), что на русском языке можно обозначить как быстрое изготовление прототипа. RP-процесс позволяет производить модели, пилотные образцы и прототипы различных деталей непосредственно по трехмерному изображению, созданному в компьютере. Данные трехмерной компьютерной модели аналитическим методом конечных элементов преобразуются в тонкие горизонтальные слои, геометрические координаты которых воспринимаются автоматически RP-процессором. Формирование изделия

(прототипа) происходит заполнением порошковыми металлическими частицами каждого горизонтального слоя, слой за слоем. Если, например, толщина слоя составляет 0,5 мм, а высота изделия 50 мм, то процесс включает поочередное формирование 100 слоев. Существует несколько разновидностей RP – процесса. Одним из таких вариантов является мультифазное струйное затвердевание (MJS-процесс), схематичное изображение которого приведено на рис. 6.1. Исходным материалом, как и при инъекционном формовании, является смесь металлического порошка и легкоплавкой связки. Такая смесь нагревается до требуемой вязкости и через сопло экструдирована для формирования каждого слоя по заданной программе. Жидкое полимерное связующее затвердевает в контакте с начальной подложкой или предыдущим слоем. Для хорошего сцепления слоев процесс проводится таким образом, чтобы каждый последующий слой частично расплавлял предыдущий.

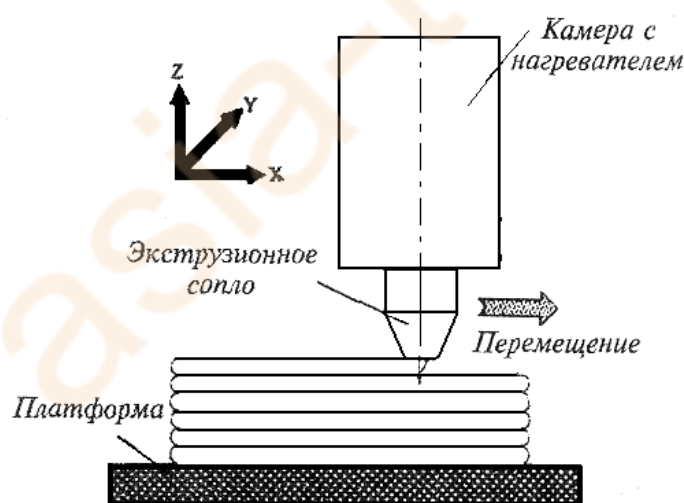


Рис. 6.1. Схема мультифазного струйного затвердевания (MIS-процесс)

Контейнер, оборудованный нагревателем и экструдированным соплом, размещен на координатном столе (xyz-стол). После формирования каждого слоя в горизонтальной плоскости, экструзионное со-

пло поднимается в z – направлении на толщину нового слоя. Высота каждого слоя выбирается от 0,1 до 0,5 мм. Заготовка формируется слой за слоем, пока не достигнет окончательной высоты. После завершения процесса формообразования заготовка, состоящая примерно из 50 % (объем) порошка и 50 % связки обрабатывается в растворах или нагревается для удаления связки. Затем пористая металлическая заготовка спекается до конечной плотности, которая составляет 95 – 98 % от теоретической. На рис. 6.2 показана технологическая схема процесса и внешний вид смеси, а также сырой и спеченной заготовок. Усадка пористой заготовки при спекании составляет 10 – 16 % в зависимости от свойств исходной смеси. По описанной технологии за рубежом изготавливают детали из нержавеющей стали, титана и керамики.

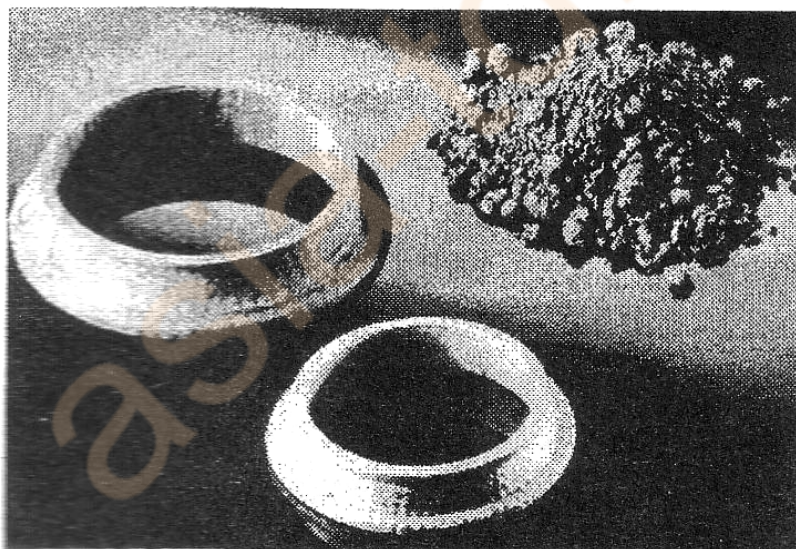


Рис. 6.2. Порошковая смесь и заготовки, полученные MIS-процессом

Одной из модификаций MJS – процесса является получение плотных заготовок путем инфильтрации жидкого металла в пористый порошок скелет. Инфильтрант должен быть совместимым с матричным материалом по температуре плавления, смачиваемости и др. Технология инфильтрации в комбинации с MJS – процессом позволя-

ет повысить механические свойства изделий и уменьшить практически до нуля усадку заготовок, поскольку при инфильтрации пористый порошковый скелет не меняет свои размеры.

Одна из немецких фирм производит автоматизированное оборудование RP-Jet 200 Sistem, включающее персональный компьютер и хуз-компьютерно-контролирующую систему, представляющую собой точный координатный станок, способный перемещать в пространстве 200x200x175 мм контейнер с соплом с точностью 0,01 мм. Температура нагрева смеси в контейнере поддерживается с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Порошковая смесь экструдируется при температуре до 200°C через сопло с отверстием от 0,5 до 2 мм в диаметре.

MJS – процесс рекомендуется для изготовления средних по размерам деталей. Точность размеров сырой заготовки $\pm 0,2$ мм. Размерная точность спеченной заготовки зависит от условий удаления связки и усадки при спекании. Максимальная толщина стенки деталей – 15 мм. Поверхность заготовок обычно довольно грубая, со следами послойного формирования изделия, но сырая заготовка (до спекания) легко поддается механической или пескоструйной обработке для сглаживания поверхности.

Другой разновидностью RP-процесса является лазерная технология обработки металлических порошков. Здесь уже существует несколько технологических направлений. Одно из них базируется на применении металлических порошков, покрытых полимерной пленкой. Этот процесс называют косвенной лазерной консолидацией. Стальные порошки, покрытые полимерной пленкой толщиной 5 мкм, консолидируются за счет тепловой энергии лазерного пучка, причем процесс протекает при температуре плавления полимерной пленки. Сырые заготовки имеют высокую пористость, поэтому их сначала инфильтруют водным раствором полимера, затем удаляют связку, спекают и инфильтруют жидкой медью для повышения механических свойств.

При прямой лазерной консолидации используют смесь металлических порошков, различающихся по температуре плавления, без полимерной пленки. Одной из финских фирм запатентована смесь порошков бронзы и никеля. Отказ от полимерной добавки и операции удаления связки значительно сокращает время изготовления заготовок. Лазерная консолидация в данном случае является операцией спекания в твердой фазе, поэтому пористость заготовок достигает 30 %.

Наиболее перспективная компьютерная технология с применением лазерной техники, разработана фирмой Аэромет (США). Принципиальная схема этого процесса, названного Lasform - процесс показана на рис. 6.3. Лазерный луч фокусируется в определенной точке формируемого изделия, создавая в этом месте жидкую ванну (лунку). Шихтовый материал, например, титановый порошок в нужном количестве подается в образовавшуюся лунку, и после ее перемещения из зоны действия лазерного луча, затвердевает в ней. Формуемое изделие перемещается по отношению к лазерному лучу по определенной, наперед заданной программе. Как уже это описано выше для RP – процесса, формование изделия осуществляется послойно, начиная от некоторой подложки.

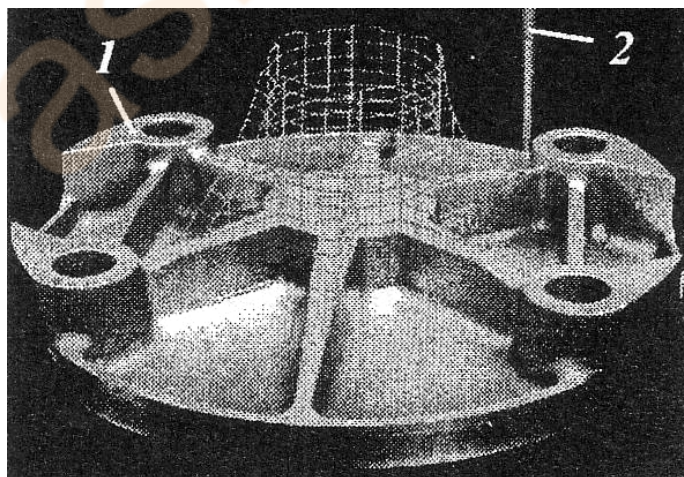


Рис. 6.3. Схема Lasform – процесса: 1 – изделие; 2 – лазерный луч

Установка для производства изделий по новой технологии со-

стоит из герметичной большой камеры 3000x3000x1200 мм, лазера мощностью 14 кВт (14 кWCO₂) и новейшей системы подачи порошка. Процесс расплавления и осаждения титанового порошка происходит в атмосфере аргона, содержащей не более 0,001 % кислорода. Мощный лазер обеспечивает высокую производительность процесса (несколько килограмм в час) и создает качественную ванну жидкого металла, которую невозможно получить обычными методами дуговой сварки. Система подачи порошка обеспечивает его чистоту и быструю транспортировку. Координация лазерного луча и перемещение в пространстве изготавливаемого изделия обеспечивается трех-координатной движущейся системой, способной перемещать массу 9000 кг с точностью фиксирования $\pm 0,08$ мм. Такая установка изготовлена по заказу военных ведомств США для производства изделий аэрокосмической техники. Планируется ее применение также для производства танкового вооружения и изделий, применяемых в химических производствах.

В новом процессе в качестве шихтовой заготовки могут применяться прутки, проволока и порошки, но порошки более предпочтительны, прежде всего, потому что они дешевле. Порошки должны отвечать обычным требованиям по химическому составу и текучести. Опыт работы показал, что при лазерном распылении порошка его состав практически не изменяется. Важным преимуществом нового процесса, использующего порошки, является возможность вовлечь в производство отходы, например, делать порошки из стружки. Полученные к настоящему времени изделия показали, что новая лазерная технология обеспечивает практически 100 % плотность металла и высокий уровень механических свойств.

6.3. ОСПРЕЙ - ПРОЦЕСС

Оригинальную технологию производства заготовок без применения форм разработала английская фирма «Оспрей лтд.». В этом

процессе совмещаются технологические операции распыления расплава и формования заготовок. Расплав распыляется газом, а поток распыленных частиц направляется на холодную подложку, причем скорость распыления и расстояние от фокуса распыления до поверхности подложки выбирается и регулируется с таким расчетом, чтобы частицы сваривались друг с другом. Такое техническое решение предотвращает формирование оксидных пленок на порошковых частицах. Первоначально Оспрей-процесс применялся для изготовления небольших по массе фасонных заготовок из конструкционных и инструментальных сталей, которые подвергали горячей штамповке.

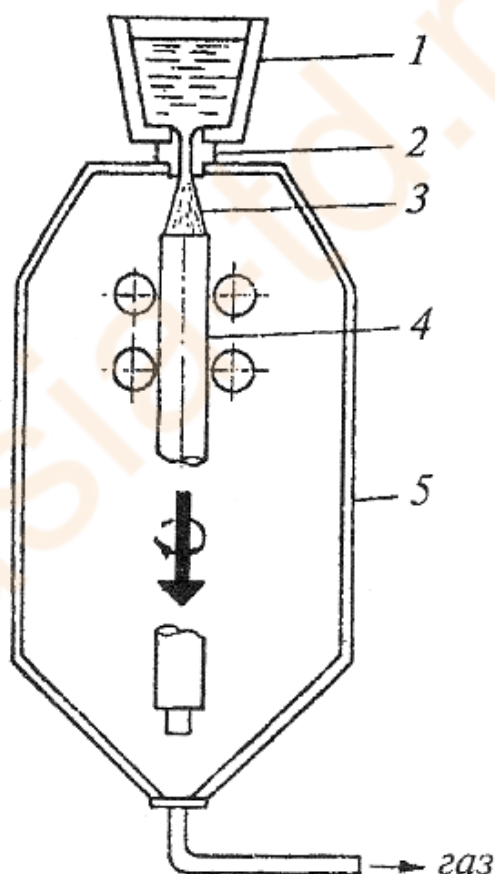


Рис. 6.4. Схема производства полунепрерывного слитка с применением Оспрей-процесса: 1 – разливочная воронка; 2 – газовая форсунка; 3 – металлогазовый факел; 4 – слиток; 5 – корпус установки

Затем этот процесс стали применять для производства заготовок цилиндрического сечения в виде сплошных слитков или труб из сталей, жаропрочных никелевых сплавов, алюминиевых сплавов и др. Особенно перспективно применение этого процесса для сплавов, склонных к макроликвации при стандартной технологии производства слитков. На рис. 6.4 приведена схема производства полунепрерывного слитка с применением Оспрей-процесса.

Имеются сведения об изготовлении трубных заготовок на базе Оспрей-процесса. Трубные заготовки получают, распыляя расплав на вращающуюся подложку цилиндрической формы рис. 6.5. Типичная скорость распыления от 0,5 до 2 кг/с. Скорость охлаждения капель расплава около 10^4 К/с. Сообщается об изготовлении трубных заготовок из сплава никеля, содержащего 21 % хрома, 9 % молибдена и 4 % ниобия. Трубные заготовки подвергали горячей экструзии. В результате получали трубы диаметром 100-200 мм с дисперсной структурой и без какой-либо макронеоднородности по химическому составу. Механические свойства металла: предел прочности более 1000 МПа; предел текучести 490-560 МПа; относительное удлинение 30 %. Достигнутый уровень свойств превышает свойства труб из этого же сплава, но изготовленных другими технологическими способами.

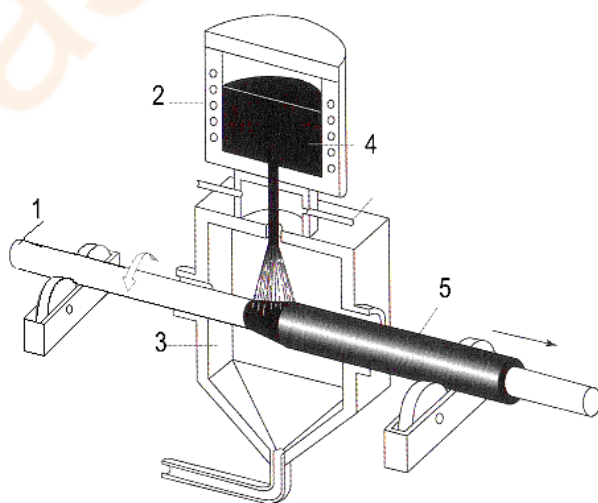


Рис. 6.5. Схема производства трубной заготовки

ГЛАВА 7. ФИНИШНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

Необходимость повышения свойств порошковых материалов стимулирует разработку и применение различных видов дополнительной обработки на финише производственного процесса изделий из порошка. Такими финишными операциями являются различные виды термической и механической обработки, защита от коррозии и др.

Термическая обработка

Термическая обработка (ТО), включающая нагрев, выдержку и охлаждение порошковых заготовок, проводится с целью изменения структуры материала и улучшения его физико-механических свойств. Возможность воздействия на структуру и свойства порошкового материала с помощью ТО обусловлена тем, что каждая порошковая частица представляет собой металлический микрослиток, в котором при нагреве и охлаждении происходят такие же превращения, как и в макрообъемах литого и деформированного сплава.

В то же время порошковые заготовки по некоторым параметрам существенно отличаются от слитков. Наличие пор и развитой поверхности обуславливают повышенную склонность порошковых заготовок к окислению и обезуглероживанию, поэтому при нагреве требуются более эффективные меры защиты поверхности заготовок. Это нужно еще и потому, что пористые материалы имеют низкую теплопроводность, весьма чувствительны к тепловым ударам, в результате чего время их нагрева существенно возрастает. Поры, являясь концентраторами напряжений, при резком охлаждении создают зоны пиковых напряжений, которые могут вызывать трещины.

ТО порошковых материалов может быть предварительной и окончательной. Предварительная ТО (отжиг, нормализация) проводится не только на заготовках, но, иногда и на порошках. Цель такой

обработки сводится к снижению твердости, улучшению обрабатываемости и снятию напряжений. Окончательная ТО (закалка и отпуск) применяется для готовых изделий с целью придания им заданной структуры и физико-механических свойств.

Особенности ТО порошковых материалов наиболее полно изучены применительно к сталям. Пористость порошковой стали оказывает влияние как на технологию ТО, так и на ее результаты. По сравнению с литыми сталями, порошковые стали имеют большую суммарную поверхность и обладают повышенным запасом свободной энергии. Это интенсифицирует перлитно-аустенитное превращение. Наблюдается некоторое повышение температуры начала мартенситного превращения и падение твердости мартенсита. При закалке порошковых сталей повышается вероятность обезуглероживания и имеет место повышенный разброс твердости. Кроме того, при закалке у порошковых сталей, помимо обычных термических и фазовых напряжений, возникают дополнительные напряжения, связанные с наличием пор, межчастичных трещин. Это повышает твердость порошковой стали, но, одновременно, может снизить ее прочность. Для снятия остаточных напряжений и повышения прочности обычно проводится отпуск в диапазоне 250 – 400°С.

Порошковые материалы на основе цветных металлов также подвергаются ТО. Например, порошковые латуни в большей степени, чем литые, склонны к коррозии под воздействием остаточных напряжений. Поэтому изделия из порошковой латуни после холодной деформации и механической обработки для снятия напряжений обязательно отжигают при 400 – 500°С. Порошковые алюминиевые сплавы для повышения физико-механических свойств подвергают закалке и старению. Закалку ведут с температуры 490 – 530°С в воду, последующее старение при 100 – 175°С.

При ТО порошковых изделий, как из черных, так и из цветных металлов, особое внимание следует уделять нагреву, учитывая повы-

шенную чувствительность пористых материалов к напряжениям. При наличии в материалах полиморфных превращений, вблизи точек перехода следует делать изотермическую выдержку или уменьшать скорость нагрева. Медленный нагрев рекомендуется для изделий с резкими переходами от тонких сечений к толстым. Не следует нагревать и охлаждать пористые изделия в солевых растворах, потому что соли трудно удалять из пор и изделия (при взаимодействии с солями) подвергаются электрохимической коррозии. Как уже отмечалось, нагрев порошковых материалов необходимо проводить в печах с защитной средой. При отсутствии таких печей целесообразно использовать контейнеры с углеродосодержащими засыпками.

Химико-термическая обработка

Химико-термическая обработка (ХТО) металлов и сплавов – это их диффузионное насыщение каким – либо легирующим элементом путем выдержки при высоких температурах в активных газовых, жидких или твердых средах. Распространенными видами ХТО являются цементация, азотирование, сульфидирование, хромирование, силицирование и др. Для порошковых материалов и изделий чаще всего применяют цементацию, азотирование и сульфидирование (насыщение поверхности углеродом, азотом и серой, соответственно).

Наличие пористости способствует интенсификации диффузии, на которой основана ХТО. В литых материалах легирующий элемент диффундирует вглубь по зернам и межзеренным границам, тогда как в пористых порошковых материалах диффузия протекает по всей поверхности частиц, как это схематично показано на рис. 7.1.

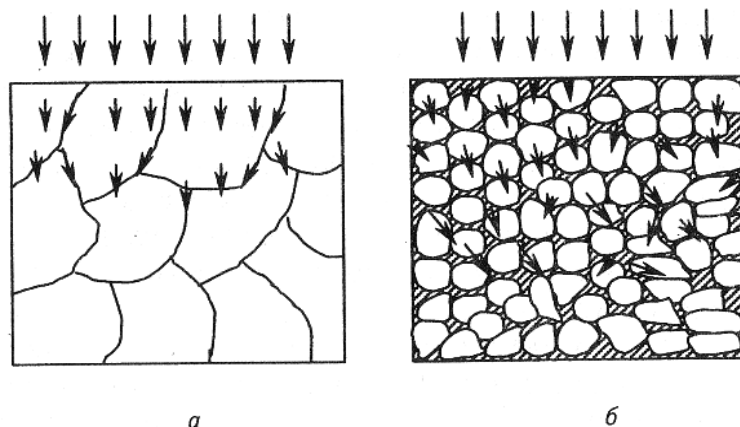


Рис. 7.1. Схема насыщения легирующими элементами беспористых (а) и пористых (б) порошковых материалов

Это значительно сокращает время поверхностного насыщения. Кроме того, у порошковых заготовок с открытой пористостью, при достаточном времени выдержки, можно получить объемное насыщение материала легирующими элементами.

Наиболее активными рабочими средами при ХТО являются газы. Они обеспечивают быстрый подвод насыщающего элемента к поверхности обрабатываемого изделия. В жидких средах насыщение происходит либо в результате прямого контакта жидкой среды с поверхностью, либо через газовую фазу, если происходит выделение из жидкой среды газов. Минимальная скорость насыщения наблюдается в твердых средах, из-за малой поверхности контакта и низкой активности твердых тел. Поэтому, при необходимости проведения ХТО в твердых средах, рекомендуется применять активаторы (NH_4Cl , NH_4V , BaCO_3 и др.), с помощью которых формируется активная газовая фаза. Рассмотрим кратко наиболее распространенные виды ХТО порошковых изделий.

Цементация или науглероживание – насыщение поверхностных слоев изделия углеродом. Обработка проводится в карбюризаторах, которыми могут быть твердые среды (древесный уголь), но чаще всего газы (природный, светильный, эндогаз и др.). Фактически науглероживающим газом является оксид углерода (CO), который разлага-

ется с образованием высоко активного атомарного углерода и углекислого газа. Глубину и свойства цементованного слоя определяют температура, время выдержки, пористость изделия, тип карбюризатора и наличие карбидообразующих элементов в составе порошкового материала. Карбидообразующие элементы (хром, вольфрам, титан и др.) повышают концентрацию углерода в поверхностном слое, но уменьшают его глубину. Цементованные изделия обычно подвергают закалке и отпуску для достижения оптимального сочетания высокой твердости и прочности на поверхности и высокой вязкости сердцевины.

Азотирование – насыщение поверхностного слоя термически обработанных изделий азотом с целью повышения износостойкости, коррозионной стойкости и усталостной прочности. Процесс проводят при сравнительно низких температурах (520-580°С) и длительных выдержках (десятки часов) в диссоциированном аммиаке.

Нитроцементация – насыщение поверхностного слоя изделия углеродом и азотом одновременно. Процесс проводится в смеси газов, например в диссоциированном аммиаке с 20-30 % природного газа. Состав и свойства диффузионного слоя зависят от температуры, пористости порошкового изделия и других менее значимых факторов. С увеличением пористости глубина диффузионного слоя увеличивается, но его качество ухудшается. При оптимальных параметрах процесса, нитроцементация обеспечивает более высокую твердость и износостойкость в сравнении с цементацией, благодаря формированию в поверхностном слое карбонитридов.

Сульфидирование – насыщение поверхностного слоя изделия серой. Применяются разные технологии сульфидирования, в том числе: погружение изделия в расплавленную серу (температура 130-160°С, выдержка 10-20 мин) и последующий диффузионный отжиг при 400-475°С в защитной атмосфере; газовое сульфидирование в токе сероводорода и насыщение серой в твердых засыпках. Сульфиды в

диффузионном слое, располагаясь в виде дисперсных включений, улучшают антифрикционные свойства за счет уменьшения коэффициента трения, повышают твердость и износостойкость, улучшают обрабатываемость. Надо отметить, что при сульфидировании наблюдается некоторое снижение прочности, пластичности и вязкости материала, что иногда требует дополнительного легирования материала для нейтрализации вредного влияния серы.

Диффузионная металлизация – насыщение поверхностного слоя изделия хромом (хромирование), алюминием (алитирование), цинком (цинкование) и другими металлами. Поверхностное легирование позволяет экономить легирующие элементы при производстве изделий, работающих в условиях коррозии, трения и износа. Широкое распространение получило хромирование, с помощью которого наиболее существенно повышают механические свойства, износостойкость и коррозионную стойкость изделий. Хромирование проводят в твердом металлизаторе на основе хрома (феррохрома) или в газовой среде. В последнем случае применяют летучие галогениды хрома, например NH_4Cl . Температура хромирования 1100-1200°C. Кроме температуры на процесс хромирования влияют выдержка, состав насыщающего металла, пористость изделия и др. Количество хрома в поверхностном слое и глубина слоя тем больше, чем больше пористость заготовки. Хромирование иногда совмещают со спеканием заготовки. Перспективно также совмещение хромирования с цементацией и азотированием.

Термомеханическая обработка

Термомеханическая обработка (ТМО) сочетает термическую обработку с пластической деформацией и ставит своей целью повышение механических свойств металлических, в том числе порошковых материалов. Системы ТМО включают высокотемпературную (ВТМО), и низкотемпературную (НТМО) и предварительную

(ПТМО), термомеханическую обработку. При ВТМО материал деформируют прокаткой, экструзией, штамповкой со степенью обжатия 80 – 90 %, совмещая деформацию с уплотнением порошкового материала. Упрочнение, достигаемое при ВТМО, зависит от температуры, степени и способа деформации, длительности последеформационной выдержки, закалочной среды, состава обрабатываемого материала, размера частиц порошка и других факторов. Более мелкие порошки способствуют формированию однородной и мелкозернистой структуры. После ВТМО структура материала более устойчива, а прочность выше, чем у того же материала непосредственно после закалки.

НТМО применяют в основном для обработки легированных сталей с большой устойчивостью переохлажденного аустенита. Сталь нагревают выше точки A_{c1} , затем подстуживают до температуры максимальной устойчивости аустенита (температура ниже порога рекристаллизации), в этом состоянии деформируют с обжатием 30 – 40 %, после чего немедленно закалывают.

При ПМТО деформация и нагрев под закалку разделены во времени. Вначале материал подвергают деформации в холодном состоянии, а затем закалке и отпуску. Холодная пластическая деформация приводит к уплотнению пористой заготовки при обжатии до 30 %. Этой степени деформации соответствует остаточная пористость на уровне 2 – 4 %. Практически беспористым можно получить изделия при степени деформации около 50 %. ПТМО обеспечивает существенное повышение прочности при некотором снижении пластичности.

Дисперсионно-упрочняющая термическая обработка

Дисперсионно-упрочняющая термическая обработка (ДУТО) применяется для материалов, компоненты которых при температуре спекания имеют ограниченную взаимную растворимость. ДУТО проводится в два этапа. Первый этап – закалка сплава с температур выше линии предельной растворимости компонентов с фиксацией при ком-

натной температуре пересыщенного твердого раствора. Второй этап – старение сплава с выделением ультрадисперсных частиц избыточной фазы. Старение сплава, как правило, сопровождается повышением его твердости и прочности, но и некоторым снижением пластичности. Важно определить оптимальную температуру старения, при которой твердость и прочность достигают максимального значения. Эта температура у каждого сплава своя. Излишне высокая температура старения приводит к коагуляции (укрупнению) выделяющихся из пересыщенного раствора частиц и падению прочностных свойств, причем прочность может стать ниже, чем у закаленного, но не состаренного сплава. Следует иметь в виду, что с увеличением пористости замедляется процесс дисперсионного твердения. Повторное прессование и спекание заготовок ускоряет процесс твердения.

Защита от коррозии

Наличие пор и увеличение активной поверхности порошковых материалов существенно снижает коррозионную стойкость изделий, и зачастую ставят под вопрос возможность их применения в конструкциях. Поэтому проблеме защиты порошковых изделий от коррозии уделяют особое внимание.

Для защиты порошковых изделий от коррозии на их поверхность наносят различные химические и электролитические покрытия (химическое и электрохимическое никелирование, хромирование, меднение, цинкование и др.). Чтобы предотвратить внутреннюю коррозию при нанесении поверхностных покрытий, из-за попадания в поры электролита, пористые изделия предварительно пропитывают химически стойкими веществами. Одним из лучших материалов для заполнения пор является гидрофобная кремнийорганическая жидкость, называемая продукт 136-41. Эта жидкость образует на поверхности пор тонкую полимерную пленку, которая не смывается водой, но растворяется в бензине или четыреххлористом углероде. У образцов, подвергнутых вакуумной пропитке 10 %-ным раствором продук-

та 136 – 41 после выдержки в 3 %-ном растворе поваренной соли в течение 30 суток не обнаружено следов коррозии.

Для закрытия поверхностных пор в последние годы применяют также анаэробные герметики, подобные смолам. Анаэробный герметик представляют собой полимеризационно-активное соединение из ингибитора (основа), инициатора и модифицирующих добавок. При попадании в поровые каналы герметик полимеризуется, затвердевает и сцепляется с металлической поверхностью. Процесс полимеризации не требует наличия воздуха. В нашей стране выпускается пропитывающая композиция ПК-80 – низковязкая жидкость на основе акрилового мономера. Ее применяют для пропитки порошковых изделий. Жидкость способна заполнять поры размером до 0,3 мм за один цикл и до 0,5 мм за два цикла. Пропитку проводят в вакууме, после чего изделия промывают в холодной воде для удаления избытка герметика. Затем отверждают герметик в воде при температуре $92 \pm 2^\circ\text{C}$. Анаэробные герметики отличаются высокой химической стойкостью к агрессивным средам. Заполняя поры, они также улучшают механические свойства и чистоту обработки поверхности порошковых изделий.

Механическая обработка

Многие конструкционные детали, изготовленные из порошков, не требуют механической обработки, но в ряде случаев, особенно при изготовлении сложных по форме деталей, или высоких требованиях по размерной точности без механической обработки не обойтись. Чаще всего спеченные порошковые изделия подвергают дополнительной обработке калиброванием и резанием.

Калибрование

Этот вид обработки представляет собой пластическую деформацию поверхности заготовки с целью обеспечить точность размеров не хуже 6 – 7-го квалитетов и чистоту поверхности на уровне 7-го класса шероховатости. При спекании изделия, которое будут калибровать,

необходимо предусмотреть припуск на калибрование. Обычно такой припуск составляет 0,5 – 2 % от калибруемого размера, причем на наружных поверхностях припуск должен быть по возможности большим, а на внутренних – малым.

Обычно калибрование проводят по высоте и поперечному (наружному или внутреннему) размеру отдельно или совместно. Калибруемое изделие запрессовывают в пресс-форму и сжимают радиально, когда сечение спеченного изделия больше требуемого. Это называют положительным калиброванием. Отрицательное калибрование представляет собой свободное размещение в пресс-форме спеченного изделия, которое затем сжимают вдоль продольной оси. В этом случае высота изделия меньше требуемой. Рассмотрим в качестве примера одновременное калибрование наружной и внутренней поверхности детали (рис. 7.2).

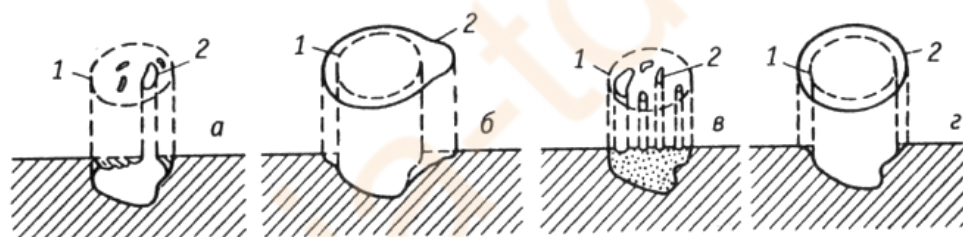


Рис. 7.2. Схема одновременного калибрования наружной и внутренней поверхности детали: а – загрузка; б – калибрование; в – сталкивание детали; г – удаление плитки

Наружная поверхность заготовки 3 калибруется матрицей 8, а внутренняя поверхность нижним плавающим пуансоном 7. Верхний пуансон 5, укрепленный в держателе 6, проталкивает через матрицу калибруемую заготовку, которая устанавливает и центрирует на опорной плите пуансон 7. Выталкивание откалиброванной детали 3 осуществляется следующей заготовкой 4, которую запрессовывает в матрицу верхний пуансон 5. Заготовка 4 удерживает также плавающий пуансон 7. При перемещении опорной плитки 2 в сторону откалиброванная деталь 3 опускается на подставку 1 и при установке

опорной плитки 2 в первоначальное положение деталь 3 выталкивается из матрицы 8. Для облегчения передвижения опорной плитки 2 матрица 8 после снятия калибрующего давления с помощью резинового амортизатора поднимается на 1 – 2 мм вверх. Для повышения производительности при калибровании часто используют многогнездные пресс-формы.

Резание

Обработку резанием проводят на токарных, фрезерных сверлильных и других металлообрабатывающих станках. Любой вид механической обработки порошковых материалов вызывает упругую и пластическую деформацию, которая, в свою очередь, сопровождается трением и выделением тепла, уплотнением или разрыхлением поверхностных слоев. Наличие в порошковой изделии пор затрудняет его обработку резанием, снижает стойкость инструментов, несмотря на то, что усилия резания при обработке пористых изделий обычно меньше, чем таких же, но беспористых. Это, на первый взгляд, несоответствие объясняется тем, что наличие пор делает нестабильным процесс резания, из-за пониженной теплопроводности в зоне резания возрастает температура, усиливается окисление и абразивный износ инструмента.

При резании пористых материалов применяют инструменты из твердых сплавов и быстрорежущих сталей, однако твердосплавной инструмент предпочтительней, поскольку инструмент из быстрорежущих сталей во многих случаях оказывается недостаточно стойким. В качестве охлаждающих сред целесообразно применять инертные газы или масла. Применять традиционные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) на водной основе, а также жидкости, содержащие кислоты и щелочи не рекомендуется, потому что попадание СОЖ в поры обрабатываемой заготовки вызовут коррозию при последующем хранении или эксплуатации изделий. Пропитка маслом пористых изделий существенно улучшает их обрабатываемость резанием. Усилие

резания снижается в 1,3 – 1,5 раза, появляется возможность в 2,5 – 4 раза повысить скорость резания и снизить шероховатость поверхности обрабатываемого изделия.

Допустимая скорость резания зависит от состава порошкового материала и материала инструмента. Например, при точении пористых изделий на основе железа резцами из твердого сплава скорость резания составляет 50 – 200 м/мин. Более низкие скорости резания не рекомендуются, поскольку возрастает шероховатость поверхности. Качество поверхности зависит также от подачи. Чем больше пористость порошковой заготовки, тем меньше должна быть подача для того, чтобы получить поверхность с приемлемой шероховатостью. При точении железных изделий с пористостью $> 25 \%$, рекомендуется подача 0,035 мм/об, а при меньшей пористости подачу можно увеличить в 2 раза.

Широко распространенным видом механической обработки является шлифование. Шлифование порошковых изделий, также как и литых (плотных) заготовок, осуществляют кругами из карбида кремния или электрокорунда. Отличительной особенностью шлифования пористых изделий является уплотнение пористого порошкового слоя в процессе шлифования и существенное изменение его свойств. Например, увеличение глубины шлифования с 0,01 до 0,1 мм повышает микротвердость и уровень микронапряжений в слое на 15 – 30 %. Одновременное увеличение подачи и уменьшение скорости стола при плоском шлифовании приводит к снижению микротвердости в поверхностном слое.

Контрольные вопросы

1. Перечислите виды финишной обработки порошковых пористых заготовок.
2. Термическая обработка порошковых заготовок.
3. Какие виды химико-термической обработки применяются для порошковых изделий?

ГЛАВА 8. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Для обеспечения безопасной работы в цехах и участках ПМ применяют общие правила и меры по охране труда, принятые в металлургическом и химическом производствах, в гальванических и механических цехах, а также дополнительные правила, специально разработанные для технологических процессов ПМ. Эти правила предусматривают защиту работающих от токсического, шумового, вибрационного и прочих вредных воздействий. Производство порошковых материалов и изделий по степени вредности можно отнести к категории «В».

Специфика технологических процессов порошковой металлургии такова, что атмосфера рабочих мест часто загрязнена металлической пылью. Такая пыль возникает при размоле, рассеивании и смешивании порошков, дозировании шихты, транспортировке порошковых материалов, формовании, обработке спеченных изделий и на других операциях. Токсичность, пожаро- и взрывоопасность металлической пыли уже рассматривалась в главе 2, поэтому здесь мы ограничимся рассмотрением вопросов, связанных с предотвращением чрезмерного пылеобразования. Для максимального снижения выброса пылевидных частиц в атмосферу следует особое внимание уделять герметизации оборудования и аппаратуры. Разгрузочные люки, окна, дверцы, крышки работающих установок и аппаратов должны плотно закрываться. Запрещается полностью вырывать материал из загрузочных бункеров, не имеющих герметичных крышек. В таких бункерах необходимо оставлять слой материала такой толщины, чтобы он полностью закрывал выпускной люк. Эффективным способом борьбы с запылением рабочего места является система местной вытяжной вентиляции – местные отсосы.

При компоновке технологического оборудования следует по

возможности сокращать число перепадов гравитационных потоков порошков, уменьшать их высоты, обеспечивать равномерную загрузку и выгрузку порошков через герметизированные дозаторы. В оборудовании для дробления и измельчения, где возникают избыточные давления и направленные газовоздушные потоки, целесообразно предусматривать герметичные загрузочные и разгрузочные узлы, исключая аэродинамические связи с окружающей средой и сопряженным оборудованием.

Большую пожарную опасность представляют применяемые в производстве легковоспламеняющиеся жидкости (спирты, бензин и др.), а также защитные газовые среды (водород, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ и др.). Технологическое оборудование, в котором используются легковоспламеняющиеся жидкости и взрывоопасные вещества должны быть сконструированы так, чтобы по возможности исключить накопления паров в закрытых объемах. Если этого не избежать, закрытые полости и объемы должны иметь разрывные предохранительные мембраны (взрывной клапан).

Трубопроводы для транспортировки взрывоопасных и токсичных газов должны соответствовать Правилам устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов и Правилам безопасности в газовом хозяйстве. Для них должны быть предусмотрены устройства для продувки инертным газом, вакуумирования или пропаривания.

Недопустимо смешивать горючие газы с воздухом в нагретых камерах печей при температуре в камере ниже 750°C . Поэтому прежде чем вводить горючий газ в разогретую камеру печи из нее надо вытеснить воздух азотом или аргоном. В печах с температурой рабочего пространства выше 750°C и где отсутствуют большие холодные объемы можно применять метод дожигания. В этом случае сначала на выходе из печи проводится пробирочный анализ на отсутствие хлопка

при загорании газовой атмосферы, а затем поджигается газ на входе в печь. Печи с дожиганием отходящих защитных газов должны быть оборудованы системой контроля за факелом, исключающей возможность его самопроизвольного погашения. Эта система должна быть заблокирована с системой подачи газа и аварийной вентиляцией. При работе на печах запрещается одновременно открывать загрузочные и разгрузочные отверстия, а также стоять напротив их.

Для тушения загоревшихся металлических порошков могут применяться распыленная вода со смачивающими веществами и воздушно-механическая пена. Для объемного тушения, например в бункерах, применяют газовые огнегасительные составы, а для тушения горящих разлитых жидкостей азотно-механическую и воздушно-механическую пены.

Размольное и смесительное оборудование, распылительные установки, прессы, насосы, вентиляторы могут создавать значительный уровень шума (до 100 дБ). Для снижения шума (предельно допустимый уровень 85 дБ) вибрирующее оборудование монтируют на виброизолирующем фундаменте, применяют кожухи из вибропоглощающих материалов, а особо «шумное» оборудование размещают в отдельных закрытых помещениях.

На участках с печным оборудованием предусматривается защита от теплового воздействия – общеобменная вентиляция, тепловые экраны, холодильники.

Для снижения вредного воздействия производственных факторов работники цехов и участков порошковой металлургии обеспечиваются индивидуальными средствами защиты (респираторы, очки, закрытые комбинезоны, головные уборы, рукавицы, специальная обувь и др.) и спецпитанием (молоко, кефир). К самостоятельной производственной работе допускаются лица не моложе 18 лет, имеющие медицинское заключение о пригодности, прошедшие обучение непосредственно на рабочем месте и выдержавшие экзамен в квалификацион-

ной комиссии. Каждый работник должен пройти инструктаж по технике безопасности, что надлежащим образом должно быть оформлено. Недопустима самостоятельная работа без знания мер предосторожности и безопасных приемов труда. Необходимо знать и исполнять все действующие инструкции по технике безопасности и правила, регламентирующие поведение в цехе и на территории предприятия.

Приступая к работе, следует проверить исправность оборудования и инструмента. Категорически запрещается работать на неисправном оборудовании или с неисправным инструментом, поскольку это может привести к травме. Обо всех отклонениях от нормальной работы агрегатов и их неисправности необходимо сообщить мастеру и сделать соответствующую отметку в сменном журнале.

Во избежание возгорания металлической пыли необходимо не реже одного раза в смену удалять пыль, используя щетки-сметки и другие специальные приспособления. Удалять пыль из-под вращающихся элементов агрегата, смазывать и ремонтировать агрегаты на ходу категорически запрещается. Для проведения таких работ агрегат должен быть остановлен и обесточен.

Запрещается хранить и принимать пищу, а также курить на рабочем месте, так как это способствует попаданию частиц порошка внутрь организма и нарушает правила пожарной безопасности. Перед приемом пищи обязательно надо тщательно вымыть руки с мылом. После работы рекомендуется принять душ.

В случае травмы необходимо сообщить об этом мастеру и обратиться в медпункт. За невыполнение требований инструкций по технике безопасности каждый трудящийся несет ответственность в установленном порядке.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте общие положения, характеризующие меры

безопасности при работе с порошками.

2. Меры безопасности при работе на водородных печах.
3. Какие Вы знаете индивидуальные меры защиты?
4. Средства и методы пожаротушения.
5. Санитарная гигиена работающих.

asia-td.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учеб. пособие / В.Н. Анциферов [и др.]; под общ. ред. Б.С. Митина. – М.; Металлургия, 1987. – 792 с.

2. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии: учеб. пособие в 2-х т. Т. 1. / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. – М.; «МИСИС», 2001. – 368 с.

3. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии: учеб. пособие в 2-х т. Т.2. / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. – М.; «МИСИС», 2002. – 320 с.

4. R.M. German «Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing», США, 2005. – 540 с.