

021.062
В.С. РАКОВСКИЙ

ОСНОВЫ ПОРОШКОВОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

БЕО-51713 1962

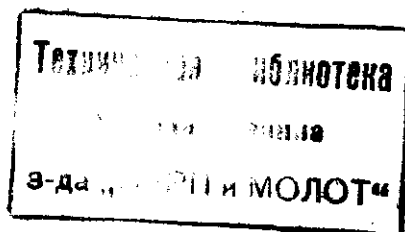
В. С. РАКОВСКИЙ

b21.762.

P-194

ОСНОВЫ
ПОРОШКОВОГО
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

44105



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ОБОРОНГИЗ

Москва 1962

86 99
мр 10/10

В книге излагаются свойства металлических порошков и процессы их прессования и спекания. Эти вопросы рассматриваются в применении к жаропрочным, уплотнительным, жаростойким, фрикционным, антифрикционным и другим металлокерамическим материалам. Большой раздел книги посвящен методам контроля порошковых материалов.

Книга рассчитана на научных работников и инженеров, работающих над применением металлокерамических материалов в различных отраслях техники.

Рецензент канд. техн. наук М. Ю. Бальшин

Редактор инж. Г. М. Маковский

Зав. редакцией инж. А. С. Займовская

Введение

Порошковая металлургия — еще молодая, но очень важная область техники. Методами порошковой металлургии — прессованием исходных порошков с последующим спеканием изготавливаются разнообразные изделия (пористые подшипники, фильтры, контакты, магниты, жаропрочные сплавы и др.). Порошковое металловедение рассматривает вопросы, касающиеся физико-химической сущности основных технологических процессов порошковой металлургии, а также свойств металлических порошков и спеченных изделий.

Образование спеченного тела происходит в результате взаимодействия частиц в спрессованном порошке в местах их соприкосновения (контакта). Контактная поверхность и все явления, протекающие на ней в процессе спекания, в значительной мере определяют свойства спеченных изделий. Качество спеченных изделий зависит также от свойств исходных металлических порошков — их объемной характеристики, удельной поверхности, формы зерна, гранулометрического состава, текучести и др.

В процессе прессования — одной из основных технологических операций порошковой металлургии — происходит ряд физико-химических явлений. К числу важнейших из них относятся уплотнение, пластическая деформация и хрупкое разрушение частиц порошков, межчастичное трение, трение частиц порошка о стенки пресс-формы и др. Большое влияние на процесс прессования оказывают поверхностно-активные вещества, учение о которых разработано академиком П. А. Ребиндером и его сотрудниками¹. Применение этих веществ способствует активизации процесса уплотнения при прессовании и повышению свойств спрессованных изделий.

Спекание спрессованных изделий — одна из последних и важнейших операций в порошковой металлургии. Эта операция по своей физико-химической сущности весьма сложна, так как в ней принимают участие такие процессы, как диффузия, самодиффузия, рекристаллизация, отдых и ряд других. Несмотря на многочисленные работы по теории спекания, выполненные в СССР и за рубежом, пока еще не создано единой теории, которая охватывала бы все основные явления, происходящие в процессе спекания. Наибо-

¹ П. А. Ребиндер, VI съезд русских физиков, 1928; *Z. F. Physik*, 1931, Bd. 72, S. 91; ДАН СССР, 1947, вып. 7, стр. 728.

лее близко подошел к созданию такой теории советский ученый Б. Я. Пинес, который уже более десяти лет со своими сотрудниками успешно разрабатывает вопросы теории спекания.

Перечисленные выше вопросы рассматриваются в первом разделе предлагаемой книги.

Возможность использования металлокерамических изделий, их эксплуатационные качества определяются прежде всего их прочностью (при нормальной и высокой температурах, при постоянных и переменных нагрузках и т. д.), а также физико-механическими свойствами. Прочности металлокерамических материалов посвящен второй раздел книги. Здесь же рассматриваются некоторые важнейшие вопросы металловедения отдельных типов металлокерамических изделий, наиболее широко применяемых в машиностроении. Это — жаропрочные, фрикционные, антифрикционные, компактные изделия из железа и тугоплавких металлов и различные пористые изделия.

Наряду с обычными методами контроля, широко используемыми в общем металловедении (например, определение прочности при растяжении, определении твердости, металлографический анализ, рентгеноструктурный анализ и др.), в порошковом металловедении имеются некоторые специфические методы. К ним относятся определение гранулометрического состава, объемной характеристики и удельной поверхности порошков; определение формы частиц исходных порошков; определение пористости (формы, размера и количества пор). Эти методы контроля рассмотрены в третьем разделе книги.

В заключение необходимо отметить, что развитию порошкового металловедения в значительной мере способствовали исследования, выполненные в СССР Я. И. Френкелем, разработавшим теорию вязкого течения при спекании, работы Б. Я. Пинеса, прошедшего обширные исследования в области диффузионной теории спекания, В. А. Ивенсна, разрабатывающего вопросы кинетики спекания, И. М. Федорченко, исследования которого касаются вопросов теории рекристаллизации при спекании, В. И. Третьякова, выполнившего важные исследования по прочности металлокерамических сплавов в зависимости от структуры, Г. А. Меерсона, В. И. Лихмана и многих других. Особенно большая роль в развитии порошкового металловедения принадлежит М. Ю. Бальшину, которого можно по праву считать основоположником этой области металловедения.

В малом по объему труде, естественно, невозможно было достаточно широко и глубоко охватить все упомянутые выше вопросы; поэтому автор был вынужден ограничиться лишь общим их анализом. Полный курс «Порошкового металловедения» еще должен быть создан.

I. ОБЩИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

КОНТАКТНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

В образовании спеченного тела основную роль играют процессы взаимодействия огромного количества частиц, имеющих очень большую суммарную поверхность, в том числе и большую контактную поверхность. Поэтому вопросы взаимодействия контактных поверхностей имеют в порошковой металлургии важное значение.

Под контактной поверхностью подразумевается та часть поверхности зерен (частиц), которая находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью других зерен и принимает наиболее активное участие в деформировании спеченного тела.

Возможны следующие основные случаи взаимодействия поверхностей:

твердая поверхность — твердая поверхность (спекание железного порошка);

твердая поверхность — жидкость (спекание сплава $WC+Co$ или же пропитка спеченного скелета из TiC сплавом $Ni+Cr$);

твердая поверхность — газовая среда (спекание спрессованного порошка в среде водорода).

Взаимодействие твердых поверхностей

Основными отличительными чертами твердого тела являются следующие:

1) атомы жестко закреплены в кристаллической решетке определенного типа или же в аморфном состоянии;

2) самопроизвольное сокращение поверхности у твердых тел или совершенно отсутствует или сведено к минимуму;

3) поверхность твердого тела имеет значительную шероховатость и вследствие этого размеры действительной поверхности твердого тела во много раз больше его геометрических размеров (табл. I).

В кристаллической решетке твердого тела имеются атомы двух типов — глубинные и поверхностные. Различие между ними заключается в том, что глубинные атомы уравновешены другими атомами, а поверхностные не уравновешены, поэтому кристаллическая решетка в поверхностных слоях всегда несколько искажена.

Размеры действительной поверхности твердого тела¹

Наименование тела (поверхности)	Отношение размеров действительной поверхности к размерам геометрической поверхности
Жидкая ртуть	1,0
Полированный никель	9,7
Свежеспотравленное серебро	51
Дуговой уголь	356
Платина (губчатая)	1830

¹ Э. К. Райдрилл, Химия поверхностных явлений, Химтеоретиздат, 1936.

Процессы спекания протекают в основном за счет поверхностных атомов.

Взаимодействие твердых поверхностей в порошковых телах происходит в местах контактов и обязательно связано с их деформацией. В настоящее время нет единого мнения о характере деформации. Некоторые исследователи (Конторова¹) полагают, что контактные участки деформируются упруго; другие (Гольм², Боуден и Тейбор³) считают, что они деформируются пластически. Повидимому, более правильным является утверждение, что характер деформации зависит от природы материала порошков и может быть как упругим, так и пластичным, и даже проявляться в хрупком разрушении.

Для контактной поверхности характерны следующие явления:

1) увеличение площади контакта при нагрузке всегда связано с необратимой деформацией контактных участков — пластическим или хрупким разрушением;

2) приложенная нагрузка вызывает не повышение давления на единицу площади, а увеличение контактной поверхности;

3) контактная поверхность всегда является напряженной.

Прочность контакта зависит от ряда факторов, главнейшими из которых являются степень чистоты и величина контактной поверхности.

В подавляющем большинстве случаев наличие поверхностных окислов уменьшает прочность контакта в тем большей степени, чем прочнее сам окисел. Имеют место случаи, когда наличие окислов способствует увеличению прочности контакта (например, схватывание двух кусков стали посредством образовавшейся ржавчины). Эти случаи обычно наблюдаются при образовании окислов на кон-

¹ Т. А. Конторова, Успехи физических наук, 1937, т. 18, вып. 3, стр. 347.

² R. Holm, Wiss. Veröff. Siemens Konz., 1929, Bd. 7, Nr. 2, S. 217.

³ Bowden a. Tabör, Proc. Roy Soc., 1939, v. 169, No. 7/11.

тактной поверхности во влажном состоянии. Прочность контакта тем выше, чем больше контактная поверхность.

Прочность контакта определяется тем усилием, которое необходимо затратить на то, чтобы разорвать контакт; эта прочность определяется следующей формулой:

$$F = S_k P_{с.ц.} \quad (1)$$

где F — прочность контакта;

S_k — площадь контакта;

$P_{с.ц.}$ — сила сцепления, действующая на единицу площади контакта.

Образование контактной поверхности связано с производством определенной работы. Эта работа пропорциональна затрачиваемой нагрузке и образованной контактной поверхности.

Возможны два случая образования контактной поверхности:

1) путем роста уже имеющихся контактных участков (рекристаллизация, диффузия), в этом случае происходит расширение контактной площади;

2) путем образования новых мест контакта путем пластической деформации частиц или же их хрупкого разрушения и увеличения удельной поверхности порошков.

Взаимодействие твердых поверхностей с жидкостью

В последние годы начал получать практическое применение комбинированный метод изготовления металлокерамических изделий. Сущность этого метода заключается в том, что из порошков тугоплавких материалов и тугоплавких соединений формуют обычными методами изделия необходимой формы и подвергают их спеканию, а затем спеченные изделия пропитывают более легкоплавкими жидкими металлами; при этом поры заготовки заполняются жидким металлом и весь материал в целом получается практически беспористым.

Впервые такой метод был предложен А. А. Абиндером¹. Кинетика пропитки, ее равномерность и полнота зависят от многих факторов и в первую очередь от следующих:

1) величины поверхностного натяжения на границе контакта пропитывающей жидкости и пропитываемого тела;

2) состояния поверхности частиц пропитываемого материала;

3) величины и формы пор спеченного тела;

4) степени перегрева пропитывающего металла;

5) величины вязкости пропитывающего металла.

Процесс пропитки идет тем активнее и степень равномерности пропитки тем выше, чем выше величина поверхностного натяжения, ниже вязкость жидкого металла, чище поверхность частиц пропитываемого металла, больше величина пор пропитываемого металла и чем больше приближается форма пор к сферической.

¹ Авторское свидетельство 141775.

Этот процесс в настоящее время находит практическое применение для изготовления контактов, металлокерамических подшипников, изделий художественной металлокерамики (барельефов и др.) и в ряде других областей.

Степень взаимодействия твердых поверхностей с жидкостью определяется косинусом угла смачивания.

Взаимодействие жидкости с твердой поверхностью может быть выражено следующим уравнением:

$$\sigma_{т, г} = \sigma_{т, ж} + \sigma_{ж, г} \cos \theta. \quad (2)$$

Работа адгезии при взаимодействии жидкости с поверхностью твердого тела может быть выражена следующим уравнением:

$$W_{т, ж} = \sigma_{т, г} + \sigma_{ж, г} - \sigma_{т, ж}. \quad (3)$$

При совместном решении обоих уравнений получаем

$$W_{т, ж} = \sigma_{ж, г} (1 + \cos \theta). \quad (4)$$

Для смачивания необходимо соблюдение следующих условий:

$$\sigma_{т, г} > \sigma_{ж, г} + \sigma_{ж, т}. \quad (5)$$

Величина краевого угла смачивания оказывает большое влияние на процесс пропитки спеченного пористого скелета. Пропитка происходит тем лучше, чем меньше угол смачивания.

Теоретические основы пропитки наиболее полно разработаны Дерягиным. Сущность основных положений его теории заключается в следующем.

Пусть некоторый участок фронта пропитки за некоторое время продвигается в новое положение, заполнив при этом объем пор Δv с поверхностью стенок ΔS

$$p \Delta v = A \Delta S, \quad (6)$$

где p — падение давления в толще l пропитанного объема за счет внутреннего трения жидкости;

A — удельная работа смачивания.

$$l = K \frac{\Sigma}{\delta^2} \sigma \cos \theta, \quad (7)$$

где l — толщина пропитанного слоя;

K — коэффициент фильтрации;

δ — отношение объема пор по всему объему тела;

Σ — удельная поверхность пропитываемого тела;

σ — поверхностное натяжение жидкости;

θ — краевой угол смачивания.

Взаимодействие твердой поверхности с жидкостью сопровождается всегда выделением или поглощением тепла (теплота смачивания).

Это может быть выражено следующим уравнением:

$$-\Delta N = S \left(F_{\text{ж}} - T \frac{dF_{\text{ж}}}{dT} \right), \quad (8)$$

где S — площадь твердого тела;

ΔN — теплота, выделяющаяся при погружении в жидкость 1 г твердого тела;

$F_{\text{ж}}$ — суммарная поверхность смачивающей жидкости.

Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, т. е. $\frac{\partial \sigma}{\partial T} > 0$, поэтому образование новой поверхности всегда сопровождается увеличением энтропии.

При изготовлении так называемых «потеющих» материалов, т. е. пористых спеченных материалов, применяемых в качестве охлаждающих стенок, через которые пропускаются жидкости под определенным давлением, большое значение имеет проницаемость этих материалов и ее стабильность. На эти показатели оказывает большое влияние величина поверхностного натяжения, с увеличением которого проницаемость материала, как правило, снижается.

Поверхностное натяжение оказывает также существенное влияние на процесс спекания, ускоряя или замедляя его в зависимости от величины этого натяжения.

Взаимодействие твердых поверхностей с газами

Взаимодействие твердых поверхностей с газами имеет широкое применение в порошковой металлургии.

Адсорбция газа на поверхности твердого тела (адсорбента) является процессом, протекающим самопроизвольно. Иными словами, на поверхности адсорбента адсорбируются вещества, понижающие поверхностное натяжение его относительно окружающей среды.

На количество адсорбированного газа большое влияние оказывает давление газа и температура.

Повышение давления газа, как правило, увеличивает адсорбируемое количество.

В основе процесса адсорбции лежат как физические, так и химические явления (т. е. химическое взаимодействие газа с адсорбентом).

В одном случае поглощаемый газ может только растворяться или механически закрепляться на поверхности твердого тела, например при спекании ниобия или тантала в аргоне; в другом случае может происходить химическое взаимодействие, например при спекании титана в азоте или в аммиаке, что приводит к образованию нитрида титана. Обычно химическому взаимодействию предшествуют физические явления поглощения молекул (или атомов) газа твердым телом с дальнейшей химической реакцией между ними.

Количество адсорбированных газов зависит, помимо давления и температуры, также и от природы газа.

Обычно сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость и которые, следовательно, обладают более высокой температурой кипения в сжиженном состоянии.

Как правило, в результате поглощения газов твердыми телами последние становятся более хрупкими, в особенности это ярко проявляется на таких тугоплавких металлах, как молибден, ниобий, тантал и другие.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

Свойства порошков

Металлические порошки, применяемые в порошковой металлургии, представляют собой главным образом набор частиц.

Частицы представляют собой индивидуальные образования, которые находятся между собой в непосредственном контакте.

Частица может быть отдельным кристаллическим зерном или же состоять из нескольких кристаллитов; частицы могут быть плотными или пористыми.

Частицы отличаются разнообразием форм и, следовательно, разнообразием величины поверхности. Наименьшая поверхность имеется у сферических частиц, наибольшая — у частиц с дендритной формой.

Поры в порошке могут быть межчастичные и внутричастичные. Объем межчастичных пор в зависимости от величины формы частиц может колебаться в пределах 50—85%.

Внутричастичные поры по их размерам могут быть разделены на макроскопические, микроскопические, субмикроскопические. Наличие той или иной пористости оказывает значительное влияние на поведение порошков и их технологические свойства.

Как правило, в порошках всегда имеются примеси. Чаще всего это окислы. Особенностью порошковых тел является то обстоятельство, что вследствие значительного размера удельной поверхности порошков количество поверхностных примесей на единицу массы в порошковых телах значительно больше, чем в компактных телах.

Важнейшими свойствами порошков является удельная поверхность, гранулометрический состав, форма частиц, объемная характеристика, текучесть, прессуемость и конструкционная прочность.

Удельная поверхность может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{S_1 n_1 + S_2 n_2 + S_3 n_3 + \dots + S_m n_m}{Q}, \quad (19)$$

где $S_1, S_2, S_3, \dots, S_m$ — поверхность одной частицы определенной величины;

$n_1, n_2, \dots, n_m$ — количество частиц данной величины;

Q — вес порошка данного объема.

Удельная поверхность может быть выражена и другой формулой:

$$F = \frac{2 \left(\frac{d}{h} + 2 \right)}{K \gamma d}, \quad (10)$$

где d — ширина частицы;

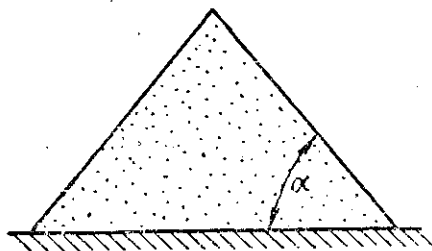
h — длина частицы;

γ — плотность вещества порошка;

K — коэффициент шероховатости, зависящий от метода получения порошка (обычно 6—14).

Удельная поверхность тем больше, чем выше степень дисперсности порошков.

Гранулометрический состав и форма частиц порошков могут быть весьма разнообразными в зависимости от технологии изготовления порошков. С формой частиц порошка тесно связан размер их поверхности, причем наименьшей поверхностью обладают частицы сферической формы, а наибольшей — частицы дендритной формы. При одних и тех же размерах частиц удельная поверхность порошка при дендритных частицах в 10—15 раз больше удельной поверхности порошка с частицами сферической формы.



Фиг. 1. Схема угла естественного откоса.

Текучесть порошка является сложной комплексной характеристикой, зависящей от многих других свойств, в частности от удельного веса, гранулометрического состава, формы частиц, состояния их поверхности и др. Текучесть снижается при уменьшении размеров частиц за счет возрастания межчастичного трения, усложнения их формы и увеличения шероховатости. Окисленные порошки обладают обычно повышенной текучестью, так как при окислении значительно снижается коэффициент трения и сглаживается рельеф поверхности частиц. Текучесть изменяется примерно параллельно с изменением насыпного веса.

Характеристикой текучести порошка служит угол естественного откоса α , уменьшающийся с увеличением текучести порошка (фиг. 1). Текучесть количественно может быть охарактеризована скоростью вытекания навески через отверстие в течение 1 сек.

Прессуемость порошков характеризует способность порошка к обжатию. Чем выше прессуемость порошка, тем активнее идет его уплотнение.

Прессуемость зависит главным образом от пластичности частиц и в значительной степени связана с их величиной и формой. Как правило, прессуемость тем выше, чем крупнее порошок и проще форма частиц.

Прессуемость может быть охарактеризована следующими уравнениями:

$$dh\gamma_{\text{нас}} = dh_2\gamma_{\text{бр}}, \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{h_1}{h_2} = \frac{\gamma_{\text{бр}}}{\gamma_{\text{нас}}}, \quad (12)$$

где $\gamma_{\text{нас}}$ — насыпной вес порошка;

$\gamma_{\text{бр}}$ — плотность брикета;

h_1 — высота насыпки;

h_2 — высота брикета;

d — диаметр пресс-формы;

α — степень уплотнения.

Конструкционная прочность порошка, обуславливаемая главным образом зацепляемостью частиц, характеризует способность образовывать прочный брикет. На конструкционную прочность влияют также степень чистоты поверхности, пластичность материала и др.

Порошок как сыпучее тело

В толще свободно насыпанного порошка имеют место напряжения сжатия и касательные напряжения. Величины этих напряжений могут изменяться в весьма широких пределах в зависимости от рода порошка, формы частиц и гранулометрического состава.

В порошке, насыпанном в сосуд, различают свободную поверхность ab и поверхность сопряжения $adcb$ (фиг. 2). Для свободной поверхности справедливо следующее соотношение:

$$\tau = 0, \quad (13)$$

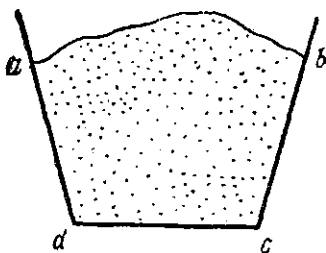
для поверхности сопряжения

$$\tau < f\sigma, \quad (14)$$

где f — коэффициент трения о стенки сосуда.

При характеристике сыпучести порошка большое значение имеет коэффициент межчастичного трения, т. е. коэффициент трения частиц одна о другую и коэффициент трения порошка о стенки сосуда.

Фиг. 2. Схема насыпки поверхности порошка.



На оба эти коэффициента существенное влияние оказывает состояние поверхности частиц, их форма и величина. Как правило, коэффициенты трения тем выше, чем сложнее форма частиц, выше степень дисперсности порошка и чем шероховатее поверхность.

На механические свойства свободно насыпанного порошка существенное влияние оказывает содержание влаги в порошке.

Вес свободно насыпанного порошка будет равен

$$g = V_{\text{ск}}\gamma_1 + V_{\text{в}}\gamma_2, \quad (15)$$

где $V_{\text{ск}}$ — объем, занимаемый твердым веществом (объем сухого скелета);

V_v — объем, занимаемый влагой;
 γ_1 — удельный вес твердого вещества;
 γ_2 — удельный вес вещества влаги.

Влажность порошка может быть определена по формуле

$$W = \frac{V_v}{V_{ск}}. \quad (16)$$

Повышение содержания влаги в порошке приводит к уменьшению его объемного веса.

Порошок в свободно насыпанном состоянии может находиться в равновесии, когда он неподвижен, или же в неравновесном состоянии, когда он движется.

Для порошков характерно явление сводообразования — «арочный эффект».

Причиной «арочного эффекта» являются силы трения и механическое зацепление частиц. Образование арок связано с локальным проявлением и того, и другого.

К «арочному эффекту» больше склонны те порошки, которые обладают сложно разветвленной формой частиц. Кроме того, образованию «арочного эффекта» способствует также влага.

На получение однородной смеси порошков влияют: величина насыпных весов порошков, величина их частиц, диэлектрическая постоянная среды, в которой происходит смешивание, продолжительность смешивания. Вероятность получения однородной смеси за определенный промежуток времени тем больше, чем ближе величина насыпных весов порошков, выше степень их дисперсности и чем больше продолжительность смешивания.

Так как при смешивании порошков имеют место электростатические силы взаимодействия между частицами порошка, то повышение диэлектрической постоянной способствует улучшению процесса перемешивания.

ПРОЦЕССЫ ПРЕССОВАНИЯ

Пластическая деформация

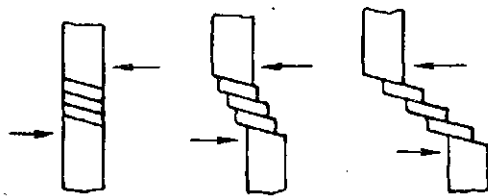
В процессе прессования порошков происходит перераспределение частиц порошка и их деформация, при этом частицы могут пластически деформироваться или же хрупко разрушаться. Механизм пластической деформации частиц зависит от природы прессуемого материала, но в основном сводится к деформации сдвига и деформации в результате диффузионных процессов.

Деформация сдвига заключается в перемещении одной части кристаллов (зерен) по отношению к другой (фиг. 3). Толщина сдвиговых пачек (слоев) может колебаться в очень широких пределах от 100 до 50 мк. Такие сдвиги происходят по строго определенным кристаллографическим направлениям и плоскостям в зависимости от типа кристаллографической решетки.

Другим видом деформации сдвига является двойникование, наблюдаемое в том случае, когда ограничены и затруднены условия скольжения. Сущность двойникования заключается в дроблении кристаллов под влиянием нагрузки на отдельные геометрические правильные части, которые передвигаются в различные положения, в результате чего и образуются двойники.

Третьим видом деформации сдвига является изгиб, при котором перемещение частиц сопровождается несимметричной переориентировкой некоторых областей внутри зерна или монокристалла.

Этот вид деформации приводит к образованию измененных кристаллов, в которых границы между клиновидными и веерообразно расположенными областями обладают малой пластичностью.



Фиг. 3. Схема сдвига.

Механизм пластической деформации в результате диффузионных процессов в настоящее время изучен еще недостаточно, но все же можно сформулировать некоторые основные положения. Перенос вещества мож-

жет происходить путем последовательного замещения вакантных мест в кристаллической решетке, причем это движение является избирательным, т. е. происходит в определенных направлениях. После снятия напряжений процесс переноса вещества приостанавливается.

Вероятно, имеет место также существование и второго процесса, связанного с изменением растворяющей способности упруго-деформированной кристаллической решетки по некоторым кристаллографическим направлениям. Перемещение атомов и приводит к деформации.

Частицы порошка в процессе прессования наряду с пластической деформацией претерпевают также и хрупкое разрушение.

Динамика процесса прессования

В основе того явления, что порошок, будучи подвергнут сжатию, не рассыпается и приобретает определенную форму, лежит действие сил трех категорий: механическое зацепление, электростатические силы и силы трения.

Соотношения между этими силами определяются формой частиц, природой материала порошков, состоянием поверхности частиц и другими факторами. При разветвленной сложной форме частиц имеет место в основном механическое зацепление, при плоской форме частиц значительную роль играют силы трения и электростатические силы.

Процесс прессования протекает, как это видно из фиг. 4, в три стадии: в первой стадии происходит перераспределение частиц и их

более плотная упаковка; вторая стадия является стадией упругой деформации частиц и третья стадия сопровождается пластической деформацией частиц или же хрупким разрушением.

Величина второй стадии для подавляющего большинства порошков исчезающе мала, и процесс прессования протекает обычно путем перехода первой стадии непосредственно в третью.

Основными вопросами процесса прессования являются: кинетика прессования, распределение давления, производимая работа, упругое последствие.

В основе самого процесса прессования лежат явления пластической деформации и хрупкого разрушения частиц.

Кинетика процесса прессования характеризуется уравнением прессования, впервые предложенным М. Ю. Бальшиным¹

$$\ln p = LV_0 + C, \quad (17)$$

где p — давление прессования;
 V_0 — относительная пластичность (плотность);

L — фактор прессования (равен тангенсу угла наклона графика прессования к оси абсцисс);

C — коэффициент.

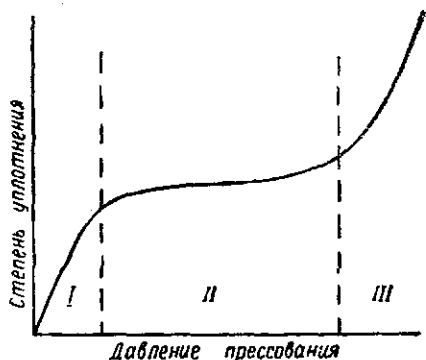
Фактор прессования тесно связан с природой порошка и в первую очередь со степенью его пластичности. Коэффициент C тем выше, чем меньше степень пластичности прессуемого материала.

На кинетику процесса прессования оказывают влияние многие технологические факторы, важнейшими из которых являются природа прессуемого порошка, температура прессования, объемная характеристика порошка, наличие поверхностных окислов, форма частиц порошка, скорость прессования, степень предварительной обработки порошка.

Природа порошка, т. е. в основном степень пластичности, оказывает весьма заметное влияние. Уплотнение идет тем активнее, чем выше степень пластичности.

С повышением температуры прессования степень уплотнения, как правило, растет, если только при этом не происходит сильного поверхностного окисления порошков.

Объемная характеристика оказывает заметное влияние на кинетику прессования. Уплотнение происходит тем активнее, чем выше объемный вес порошка.



Фиг. 4. Принципиальная схема кинетики уплотнения при прессовании.

¹ М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, Металлургиздат, 1948.

Наличие поверхностных окислов может оказывать различное влияние, которое зависит от коэффициента трения. Если коэффициент трения «окисел—окисел» снижается по сравнению с коэффициентом трения «металл—металл», то процесс уплотнения порошков активизируется, в противном случае он замедляется.

Форма частиц порошка играет также большую роль, уплотнение идет тем активнее, чем проще форма частиц.

Повышение скорости прессования, как правило, приводит к замедлению процесса уплотнения, что объясняется захватом воздуха, препятствующего уплотнению.

Степень предварительной обработки порошка оказывает существенное влияние. Наклепанный порошок уплотняется хуже, чем порошок отожженный, за счет того, что в наклепанном порошке снижается пластичность.

Основные характеристики процесса прессования

Для прессования необходимо создавать определенное давление, которое складывается из трех частей:

а) давление для уплотнения порошка до определенной степени в отсутствии трения (p_1). М. Ю. Бальшин предложил это давление назвать «нетто давлением»;

б) давление для преодоления трения частиц порошка о стенки прессформы (p_2);

в) так как давление распространяется неравномерно, то для разных мест прессуемого порошка необходимо сверхдавление (p_3).

Таким образом, полное давление прессования (или по терминологии М. Ю. Бальшина «брутто давление») может быть выражено следующим уравнением:

$$p = p_1 + (-p_2) + p_3. \quad (18)$$

Соотношения между p_1 , p_2 и p_3 зависят от ряда факторов, основными из которых являются степень дисперсности порошка, форма его частиц, величина прессуемого изделия.

Давление p_2 тем больше, чем сложнее форма частиц и больше высота прессуемого изделия. Давление p_3 тем больше, чем сложнее форма частиц, больше высота прессуемого изделия и выше межчастичный коэффициент трения.

В процессе прессования совершается определенная работа, которая может быть выражена следующим уравнением:

$$A = \int_k^0 p \, dh, \quad (19)$$

где p — давление прессования;
 h — высота брикета.

Работа прессования складывается из затраты энергии на преодоление механического трения и трения частиц о стенки пресс-

формы, на преодоление упругой деформации частиц, затраты энергии на пластическую деформацию частиц или же на их хрупкое разрушение.

Под влиянием давления прессования порошок оказывает большое давление на стенки пресс-формы (боковое давление).

Коэффициент бокового давления ξ характеризует соотношение между боковым давлением и давлением прессования:

$$\xi = \frac{v}{1-v} = \frac{p_b}{p}, \quad (20)$$

где v — коэффициент Пуассона для данного порошка;

p_b — боковое давление;

p — давление прессования.

Боковое давление возникает вследствие стремления порошка расширяться в поперечном направлении.

Это поперечное расширение пропорционально коэффициенту Пуассона и вертикальному давлению и обратно пропорционально модулю упругости материала порошка. Практическое значение величины бокового давления заключается в оценке того усилия, которое необходимо для выталкивания спрессованного брикета из пресс-формы. Чем больше боковое давление, тем большее давление необходимо приложить для выталкивания изделия из пресс-формы.

Прессуемый порошок не подчиняется закону Паскаля, т. е. прикладываемое давление распределяется неравномерно, поэтому распределение плотности по сечению прессовки является неравномерным. Падение давления прессования с высотой подчиняется формуле

$$\ln \frac{p}{p_h} = 4 \frac{\mu \xi}{D} h_n, \quad (21)$$

где p — приложенное давление;

p_h — давление, дошедшее до сечения прессовки на расстоянии от точки приложения давления;

D — диаметр прессовки;

μ — коэффициент трения порошка о стенки пресс-формы;

ξ — коэффициент бокового давления;

h_n — высота прессовки при условии получения 100%-ной плотности.

Основными причинами неравномерности распределения давления являются трения частиц о стенки пресс-формы и механическое трение. На боковое давление и степень распределения давления в порошке оказывает значительное влияние текучесть порошка, которая довольно полно может быть охарактеризована естественным углом откоса.

Боковое давление с углом естественного откоса связано следующим уравнением:

$$\vartheta_z = \operatorname{tg}^2\left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right), \quad (22)$$

где φ — угол естественного откоса.

Для спрессованного порошка характерно явление упругого последействия, сущность которого заключается в том, что после снятия нагрузки происходит расширение прессовки. Это расширение прессовки обуславливается упругими силами, которые возникают в спрессованном порошке.

Упругое последействие возрастает с падением шероховатости частиц, повышением насыпного веса, увеличением количества окислов и примесей в порошках, повышением твердости частиц, повышением давления прессования.

Свойства прессовок

К числу важнейших свойств прессовок относятся электропроводность, пористость, модуль упругости, механическая прочность.

Электропроводность характеризует степень уплотнения порошка и величину контактной поверхности. Электропроводность прессовок тем выше, чем выше контактная поверхность, степень сжатия порошка, степень чистоты поверхности зерен меньше пористость, грубее спрессованный порошок. Существенное влияние на снижение электропроводности оказывает наличие оксидных пленок, отрицательное влияние этих пленок снижается с повышенным давлением прессования.

Пористость зависит в основном от давления прессования, и она тем меньше, чем выше примененное давление. Пористость оказывает прямое влияние на механические свойства прессовок.

Модуль упругости прессовок не аналогичен модулям упругости компактных материалов. Это различие заключается в том, что модуль упругости прессовок является в основном контактным, межчастичным, а не внутричастичным.

На модуль упругости прессовок значительное влияние оказывает структура прессовок. Модули упругости прессовок являются функцией остаточных напряжений, локализованных в контактных участках частиц, т. е.

$$E = K\vartheta p, \quad (23)$$

где K — коэффициент пропорциональности между модулем и остаточными напряжениями;

p — давление прессования;

ϑ — постоянный коэффициент, меньший единицы, характеризующий долю остаточных напряжений по отношению к напряжениям при прессовании.

Прочность прессовок, т. е. их способность противостоять разрушению под влиянием нагрузки, зависит в основном от пористости,

формы частиц, их величины и состояния поверхности металлических частиц. Прочность прессовок тем выше, чем ниже пористость, сложнее форма частиц, выше степень чистоты поверхности частиц и степень дисперсности порошков.

Большое влияние на процесс прессования оказывает применение поверхностно-активных веществ.

Под поверхностно-активными веществами понимают такие вещества, которые повышают количество плоскостей скольжения при деформации за счет проникновения атомов этих веществ в кристаллическую решетку по ее дефектам и тем самым облегчают процесс прессования.

В качестве поверхностно-активных веществ могут быть применены только такие вещества, которые способны адсорбироваться частицами порошка. Впервые на их значение обратил внимание П. А. Ребиндер. В результате работ, выполненных П. А. Ребиндером с сотрудниками¹, были разработаны технологические основы применения поверхностно-активных веществ и механизма их воздействия.

Важнейшим является то обстоятельство, что между свободно насыпанным и сжатым под давлением порошком никакой качественной разницы не существует, так как и в свободно насыпанном порошке имеют место, так же как и в прессовках, растягивающие, касательные и сжимающие напряжения. Следовательно, разница между свободно насыпанными и спрессованным порошком носит только количественный характер и, таким образом, сыпучее тело можно рассматривать, как тело с непостоянным контактом, сформованным под влиянием собственного веса.

В заключение необходимо рассмотреть процесс прессования с энергетических позиций. Процесс прессования представляет собой работу. Это процесс (впервые на это указал М. Ю. Бальшин²) носит диалектический характер. С одной стороны, процессу прессования и образованию прочного брикета способствуют силы сцепления, возникающие между частицами, а с другой стороны, чтобы спрессовать брикет, необходимо разорвать, преодолеть силы сцепления. Это подтверждается хотя бы тем, что для мелких порошков необходимо применение более высокого давления.

Влияние некоторых дополнительных факторов

Между частицами прессуемого порошка находится воздух. В начальной стадии уплотнения наличие воздуха не создаст большого препятствия для процесса прессования. По мере уплотнения воздух начинает оказывать препятствие уплотнению. Поэтому прессование порошков в вакууме способствует активизации уплотнения порошка.

¹ П. М. Ребиндер, VI Съезд русских физиков, 1928.

² М. Ю. Бальшин, Вестник металлопромышленности, 1936, № 17 и 18, 1938, № 2 и 4.

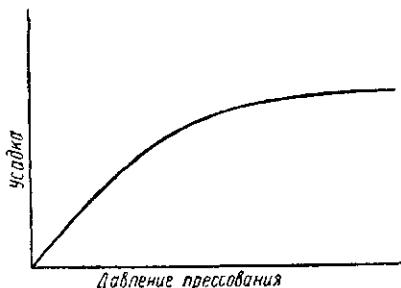
Порошковое металловедение, Металлургиздат, 1948.

Этому же способствует и воздействие вибрации на уплотняемый порошок в процессе прессования, в особенности при прессовании порошков со сложной, разветвленной формой частиц. Такие частицы склонны к зацеплению и образованию агломератов, что препятствует уплотнению. Применение вибрации препятствует образованию агломератов и улучшает уплотнение.

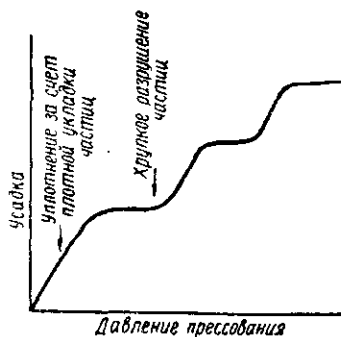
Особенности процесса прессования различных типов порошков

Выше была рассмотрена принципиальная кривая кинетики прессования (см. фиг. 4). Конкретная кривая применительно к различным типам порошков может иметь различный вид.

По характеру кривых кинетики прессования металлических порошков они могут быть разделены на два основных типа: монотонный и скачкообразный.



Фиг. 5. График уплотнения медного порошка при прессовании.



Фиг. 6. График уплотнения порошка TiB_2 при прессовании.

По первому типу уплотняются порошки, частицы которых способны деформироваться пластически. Примером таких порошков являются: железо, никель, медь, олово, свинец и другие (фиг. 5). Для таких порошков характерно пропорциональное изменение величины упругого последствия с изменением величины давления прессования.

По второму типу уплотняются хрупкие порошки, например карбиды или бориды. В процессе прессования происходит скачкообразное изменение степени уплотнения или же величины упругого последствия. Эта скачкообразность обуславливается тем, что в процессе уплотнения хрупких порошков происходит хрупкое разрушение частиц и даже блоков внутри отдельных кристаллов и, как следствие этого, изменение (увеличение) удельной поверхности порошков (фиг. 6).

СПЕКАНИЕ

Общие вопросы теории спекания

Между процессом спекания и процессом плавления имеется много общего и вместе с тем между ними имеется существенное различие.

Общее заключается в том, что и процесс плавления и процесс спекания вызывается температурной подвижностью атомов, т. е. увеличением амплитуды колебаний атомов кристаллической решетки под влиянием нагрева и, как следствие этого, ослаблением межатомных связей.

Различие между процессом спекания и процессом плавления заключается в том, что при плавлении все компоненты материала переходят в жидкое состояние, тогда как при спекании, по крайней мере, один компонент остается в твердом состоянии.

По своему поведению в процессе спекания все материалы, изготавливаемые методом спекания, могут быть разделены на два вида: однокомпонентные системы (спекание без образования жидкой фазы) и многокомпонентные системы (спекание с образованием жидкой фазы или без нее).

Примером первого вида являются процессы спекания чистых металлов (например, Fe, Ni, Co) или порошков сплавов (например, порошков легированных сталей, тугоплавких соединений).

Примерами многокомпонентной системы без образования жидкой фазы является бронзографитовый материал, фрикционный материал, сплавы тугоплавких боридов и др.

Наконец, типичным примером многокомпонентной системы с образованием жидкой фазы является твердый сплав металлокерамического типа (например, сплав WC+Co).

Основным внешним проявлением спекания является уменьшение пористости, уплотнение, усадка. Эти явления обуславливаются протеканием таких процессов, как диффузия, рекристаллизация, ползучесть, отдых, восстановление поверхностных окислов. Как правило, эти все процессы протекают при спекании одновременно, но их роль в образовании спеченного тела может быть различной в зависимости от многих факторов, в частности от природы спекаемых порошков, степени чистоты поверхности, зернистости порошков, давления прессования, температуры спекания и др.

Так, при спекании смеси порошков меди и олова основным фактором, определяющим процесс спекания, является диффузия, тогда как при спекании порошка нержавеющей стали весьма важную роль играет процесс восстановления поверхностных окислов и рекристаллизация.

Д и ф ф у з и я представляет собой процесс проникновения под влиянием температуры атомов из кристаллической решетки одного вещества в решетку другого.

Самодиффузия является частным случаем диффузии и представляет собой процесс проникновения атомов из одной решетки в

другую в том случае, если решетки образованы одним и тем же веществом.

Процессы диффузии и самодиффузии обуславливаются колебанием атомов около положения равновесия. Эти колебания при определенной температуре могут привести к тому, что атомы могут уходить из положения равновесия и блуждать по кристаллической решетке. В результате теплового движения кристаллическая решетка твердого тела должна, хотя бы в некоторой степени, разрушаться, при этом некоторые узлы обнажаются, оставаясь вакантными, а некоторые междоузлия заполняются сорвавшимися атомами, которые перемещаются по этим междоузлиям.

Для диффузии в металле необходимо, чтобы в твердом теле с идеальной кристаллической решеткой, все узлы которой заполнены атомами (или ионами), происходили хотя бы временные нарушения правильности строения решетки.

Различают три основных вида диффузии: поверхностную, граничную и объемную. Обычно имеют место одновременно все три вида диффузий, но в зависимости от ряда факторов преобладает тот или иной вид.

На протекание процесса диффузии и на коэффициент диффузии существенное влияние оказывают многие факторы. Важнейшими из них являются: температура, природа диффундирующего металла, тип твердого раствора, кристаллографическое направление диффузии, величина зерна и наличие третьего компонента.

Вследствие повышения амплитуды колебаний атомов коэффициент диффузии с повышением температуры увеличивается.

Коэффициент диффузии тем выше, чем сильнее природа диффундирующего элемента отличается от природы растворителя. Этот факт объясняется тем, что искажение силовых полей в кристалле вблизи атома растворенного элемента тем сильнее, чем резче природа элемента отличается от природы растворителя.

Из двух основных типов твердых растворов (внедрения и замещения) диффузия легче и активнее протекает в растворах внедрения.

Известно, что междоатомные расстояния вдоль различных кристаллографических направлений различны, так же как различна и работа, которую нужно совершить для перемещения атомов вдоль этих направлений, поэтому коэффициентом диффузии свойственна анизотропия, причем эта анизотропия тем резче выражена, чем ниже симметрия кристаллической решетки твердого раствора. Особенно характерным примером анизотропии является самодиффузия висмута при 265° . Коэффициент самодиффузии висмута в направлении ромбоэдрической оси в миллион раз ниже, чем в направлении, перпендикулярном к этой оси.

Величина зерна оказывает особенно большое влияние на процесс пограничной диффузии. Как правило, коэффициенты граничной диффузии выше, чем коэффициенты объемной диффузии. Это объясняется большим искажением кристаллической решетки у границ

зерен. Поэтому коэффициент диффузии тем больше, чем выше степень дисперсности растворителя.

Влияние третьего элемента может быть весьма различным. В одном случае наличие третьего элемента может увеличивать, а в другом уменьшать коэффициенты диффузии.

Для процесса диффузии существенную роль играет также величина энергии активации, т. е. та наименьшая энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера и осуществления процесса самодиффузии или диффузии.

Рекристаллизация является самопроизвольным и необратимым процессом, ведущим к уменьшению свободной энергии системы. Внешне рекристаллизация проявляется в росте кристаллов, который происходит за счет поглощения мелких кристаллов крупными. Рекристаллизация может происходить только в деформированных кристаллах. Для того чтобы рекристаллизация началась, необходима такая температура, при которой амплитуда колебаний атомов настолько возрастает, что начинается перескок атомов из одной решетки в другую.

А. А. Бочвар показал, что

$$\frac{T_{\text{рек}}}{T_{\text{пл}}} = 0,4 = \text{const.} \quad (24)$$

Центрами зарождения рекристаллизации являются наиболее напряженные места. Температура начала рекристаллизации зависит от степени деформации, от наличия примесей и др. Температура рекристаллизации снижается с увеличением степени деформации и повышается с введением легирующих добавок.

На кинетику рекристаллизации основное влияние оказывает величина исходного зерна: чем меньше это зерно, тем активнее идет рекристаллизация.

Собирательной рекристаллизацией называется процесс роста зерен, который происходит, если продлить выдержку при температуре рекристаллизации. Собирательная рекристаллизация начинается главным образом после того, как заканчивается рекристаллизация обработки.

Чистота материала оказывает большое влияние на рекристаллизацию. Часто небольшие примеси могут значительно уменьшить величину скорости рекристаллизации, что приводит к заметному повышению температуры рекристаллизации. Например, незначительная присадка титана к молибдену повышает температуру рекристаллизации последнего на 200—300°.

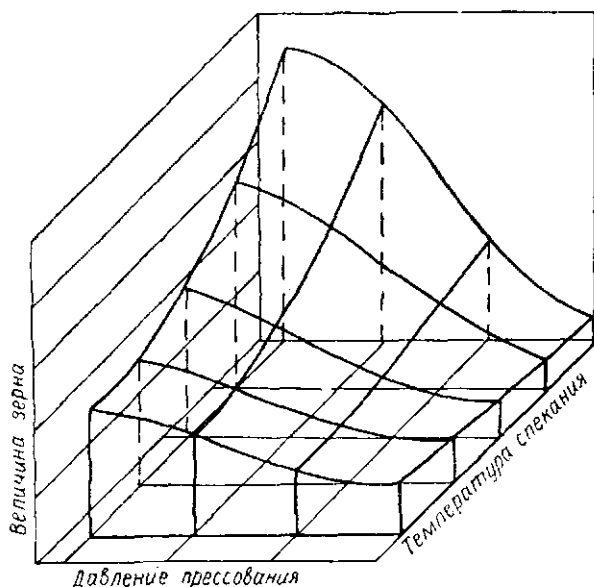
Что касается влияния поверхностных окислов на частицах порошков, то они практически не оказывают влияния на изменение роста зерна, но при этом необходимо отметить, что активная рекристаллизация может начинаться, как правило, только в местах чистого металлического контакта.

Значение рекристаллизации при спекании заключается в том, что рекристаллизация, хотя и не создает сил, непосредственно вызывающих усадку, вместе с тем активно способствует ей, так как в

процессе роста зерен ослабляется прочность последних за счет интенсивной перегруппировки атомов.

Важное практическое значение имеют диаграммы рекристаллизации, которые связывают температуру отжига (спекания), степень деформации (величина давления прессования) и среднюю площадь зерна (фиг. 7).

Некоторые исследователи считают, что в результате рекристаллизации, имеющей место при спекании, образуются внутрикристал-



Фиг. 7. Принципиальная схема диаграммы рекристаллизации.

лические поры, закрытие которых не заканчивается в процессе спекания. Однако это не всегда имеет место. Часты случаи, когда происходит весьма бурный рост зерен при спекании, что приводит в очень короткий срок к ликвидации пористости и образованию компактного материала почти со 100%-ной плотностью.

Важным вопросом является связь между ростом зерна и давлением прессования. Эта связь не нашла еще своего объяснения, так как имеющийся экспериментальный материал весьма противоречив. Эксперименты, проведенные автором на порошках нержавеющей, быстрорежущей и шарикоподшипниковой стали, показали, что с увеличением давления прессования величина зерна спеченного материала уменьшается; это вполне логично: повышение давления прессования способствует увеличению числа центров рекристаллизации, что и приводит к получению более мелкой структуры. С другой стороны, имеются факты, говорящие о противоположном. Так, эксперименты, выполненные в последнее время В. С. Раковским,

В. И. Винокуровым, Ф. Н. Алексеевой, на порошках молибдена, вольфрама, ниобия показали, что возрастание давления прессования приводит сначала к усиленному росту зерен, а затем, начиная с определенной величины давления, к уменьшению его среднего значения.

В работах И. М. Федорченко и других исследователей показано, что наклеп частиц оказывает заметное замедляющее воздействие на протекание межчастичной рекристаллизации; это подтверждается тем, что спеченные брикеты из неотожженного, т. е. наклепанного порошка, как правило, имеют более дисперсную структуру, чем брикеты из порошка отожженного.

Ползучесть (крип) представляет собой процесс малой непрерывной пластической деформации, протекающей в условиях статической нагрузки. Этот процесс начинается лишь при определенной температуре.

Процесс спекания может быть рассмотрен как проявление диффузионного крипа, на что впервые указал Я. И. Френкель еще в 1946 г. и позднее развил в своих работах Б. Я. Пинес. Работы Б. Я. Пинеса, посвященные исследованию процесса крипа при спекании, позволяют сделать следующие выводы. Общий ход деформации во времени в процессе крипа спекаемых тел носит тот же характер, что и процесс крипа в сплошных телах, а именно, сначала наблюдается стадия неустановившегося крипа, в которой деформация затухает во времени, за ней следует стадия установившегося крипа с постоянной скоростью деформации.

На величину полной деформации при крипе оказывает значительное влияние предварительный отжиг, который уменьшает эту величину.

Отдых. Свободная энергия деформированного металла всегда выше, чем недеформированного. Следовательно, пластически деформированный металл находится в неустойчивом состоянии.

Для того чтобы металл смог перейти в стабильное состояние, необходимо, чтобы энергия тепловых колебаний была бы достаточна для преодоления атомами потенциальных энергетических барьеров, разделяющих метастабильное и устойчивое состояние, для чего требуется достаточная подвижность атомов. Поэтому, чтобы процесс протекал более или менее с заметной скоростью, необходим нагрев до достаточно высокой температуры. Этот нагрев приводит к перегруппировке атомов, что, в свою очередь, способствует переходу решетки в стабильное состояние. Процесс может протекать и при сравнительно низких температурах. Процесс связан со снятием упругих искажений в решетке путем перемещения атомов на небольшие расстояния (меньше межатомных).

Этот процесс носит название отдыха. Отдых проявляется в частичном восстановлении физических свойств, присущих недеформированному металлу, при этом существенных изменений в структуре не происходит и нет изменения ориентировки кристаллитов.

На степень отдыха существенное влияние оказывает длительность выдержки при температуре нагрева.

Восстановление поверхностных окислов. На поверхности частиц металлических порошков всегда имеются пленки поверхностных окислов, толщина которых может в зависимости от различных технологических факторов колебаться в широких пределах. Наличие поверхностных окислов препятствует в процессе спекания образованию контактной поверхности и, следовательно, самому процессу спекания.

Поверхностные окислы могут быть разделены на трудновосстанавливаемые и легковосстанавливаемые.

К трудновосстанавливаемым могут быть отнесены такие окислы, которые не восстанавливаются до металла в обычно применяемой атмосфере (водород, диссоциированный аммиак, генераторный газ) и которые могут быть восстановлены только атомарным водородом (например, с помощью гидрида кальция) или же углеродом при высокой температуре.

К группе легковосстанавливаемых относятся окислы, которые восстанавливаются водородом при сравнительно низкой температуре. Примерами окислов такого типа являются пленки окислов на никеле, железе, меди.

Восстановителем какого-либо металла из его окисла может быть такое вещество, которое в данных условиях обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем восстанавливаемый металл, или же окисел которого имеет меньшую величину упругости диссоциации, чем окисел восстанавливаемого металла.

Исходя из изложенного выше можно сделать вывод, что процесс спекания порошков, частицы которых покрыты поверхностными окислами, может активно протекать только при правильно выбранной атмосфере спекания.

Одним из важнейших вопросов процесса спекания, наряду с рассмотренными выше, является кинетика уплотнения, т. е. процесс уменьшения пористости, усадки. Кинетика спекания и ее характер зависят от многих факторов, в частности от температуры, продолжительности, величины зерна, предварительной обработки порошков и других.

Температура спекания. Усадка спекаемого тела по мере роста температуры увеличивается и, следовательно, уменьшается пористость. Однако для подавляющего большинства материалов уплотнение идет не плавно, а в несколько стадий. Различают четыре главных стадии процесса спекания.

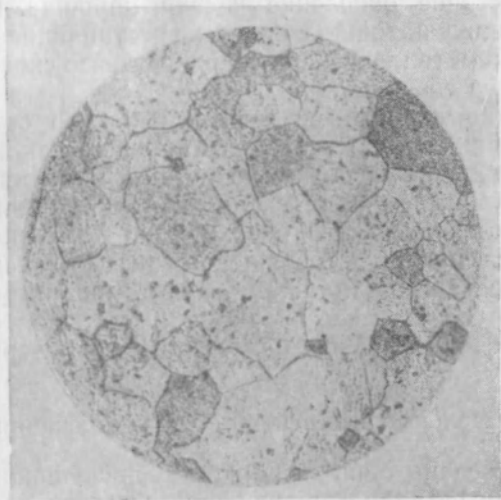
Первая стадия от начала спекания и до температур, составляющих 10—15% от температуры плавления. В этой стадии частички лишь слипаются между собой. На этой стадии возможны минимальная усадка или даже рост.

Вторая стадия характеризуется восстановлением поверхностных окислов и, следовательно, качественным изменением контакта. Вторая стадия спекания лежит в пределах 15—20% от температуры плавления, на этой стадии идет довольно интенсивная усадка и активное уменьшение пористости.

Третья стадия лежит в пределах 20—40% от температуры плавления. Стадия характеризуется активным уплотнением, наличием активных процессов диффузии и рекристаллизации.

Четвертая стадия характеризуется полным исчезновением поверхностных окислов и заметным ростом частиц. Начало этого этапа лежит в пределах 50—60% от температуры плавления.

Необходимо отметить, что строгой границы между этими четырьмя стадиями провести невозможно и все они постепенно переходят одна в другую.



Фиг. 8. Микроструктура молибдена, полученного холодным прессованием и спеканием. (Нетравлен. $\times 300$).

Продолжительность спекания оказывает прямое влияние на процесс уплотнения. Чем дольше спекается спрессованное тело, тем выше до определенного предела его плотность.

Величина зерна, удельная поверхность частиц порошка и, следовательно, число точек контакта между ними уменьшается с их величиной. Поэтому, чем ниже дисперсность порошков, тем сильнее понижается действие процессов, вызывающих сближение частиц и рост контакта. Иными словами, чем грубее порошок, тем менее активно идет процесс спекания.

Предварительная обработка порошков может быть механической или химической.

В результате механической обработки (например, в шаровой мельнице) частицы порошка могут получать сильный наклеп или же может измениться его гранулометрический состав. Частицы порошка могут измельчаться или, наоборот, слипаться, скомковываться и увеличиваться в размере.

Наклепанный порошок будет значительно хуже спекаться, так как частицы наклепанного порошка в местах контакта будут хуже поддаваться деформации и, следовательно, процесс рекристаллизации будет заторможен.

Изменения гранулометрического состава в результате размола будет оказывать прямое влияние на кинетику процесса спекания; измельчение порошка будет ускорять, и уменьшение степени дисперсности будет способствовать замедлению процесса деформации.

Из различных видов химической обработки наибольшее значение имеет поверхностное окисление частиц порошка. При спекании брикетов из таких порошков окислы восстанавливаются и обнажается активная металлическая поверхность, что способствует активизации процесса спекания.

В заключение данного раздела необходимо остановиться на горячем прессовании. Сущность этого процесса заключается в том, что порошок подвергается сжатию в нагретом состоянии, т. е. в таком, при котором его способность к деформации значительно повышается, вследствие чего необходимое давление прессования резко снижается, причем это снижение тем выше, чем ниже температура плавления материала и чем выше температура, при которой осуществляется горячее прессование, а кроме того, горячее прессование обеспечивает получение более плотного материала (фиг. 8).

Отдельные важнейшие теории спекания

В СССР проведены обширные работы, посвященные различным вопросам теории спекания, получившие широкое признание как в СССР, так и за рубежом. Многие из этих работ, в особенности работы Б. Я. Пинеса, составили в настоящее время по существу научную школу. Ниже рассматривается в кратком изложении сущность важнейших теорий спекания, разработанных советскими учеными.

Теория спекания Я. И. Френкеля¹. Я. И. Френкель первый разработал физическую теорию спекания. Основу его теории составляет идея о вязком течении твердых тел, которое протекает как направленное перемещение «дырок», представляющих собой «вакансии», т. е. узлы кристаллической решетки, не занятые атомами. Количество «вакансий» возрастает при нагревании, так как их образование обуславливается срывом атомов со своих мест в результате теплового движения.

Равновесное число «вакансий» N' при температуре T определяется следующей формулой:

$$N' = e^{-\frac{u}{KT}} N, \quad (25)$$

где N — общее число узлов;

K — постоянная Больцмана;

¹ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 1946, т. 16, № 29.

и — энергия «дыркообразования» (близкая к теплоте образования).

Перемещение атомов в решетке состоит в последовательном замещении ими «вакансий». Это движение может быть выражено коэффициентом диффузии «вакансии» D' , который связан с коэффициентом самодиффузии следующей зависимостью:

$$D = \frac{N'}{N} D' = C D'. \quad (26)$$

По Я. И. Френкелю в процессе спекания имеют место два основных явления: вязкое заплывание сферической поры в сплошном теле и слияние образующихся капель. Оба явления рассматриваются Я. И. Френкелем как вязкое течение под действием сил поверхностного натяжения.

Сущность механизма первого явления, т. е. заплывания пор, состоит в следующем. В вязком теле сферическая полость непрерывно уменьшается и при этом перемещения во всех точках тела будут иметь радиальные направления. Скорость этого процесса может быть выражена так

$$V = \frac{\beta}{r^2}, \quad (27)$$

где r — расстояние соответствующей точки от центра полости;

$$\beta = a^2 \frac{da}{dt};$$

a — скорость изменения радиуса полости.

Я. И. Френкелем было выведено уравнение скорости усадки пор в теле

$$\frac{da}{dt} = - \frac{\sigma}{\eta} \frac{3}{4}, \quad (28)$$

где a — радиус поры;

t — продолжительность спекания;

σ — поверхностное натяжение металла;

η — коэффициент вязкости металла при данной температуре.

Для уяснения механизма слияния образующихся капель предполагается, что капли имеют строго сферическую форму, поэтому в начальный момент процесса слияния капли соприкасаются в одной точке. По мере развития этого процесса точка соприкосновения будет превращаться в плоскость (фиг. 9).

Обозначив θ — центральный угол, определяющий общую площадь слияния; x — длина плоскости слияния, установим, что по мере прохождения процесса слияния капель величины θ и x увеличиваются. В процессе слияния происходит уменьшение свободной поверхности обеих капель, которое может быть выражено следующим уравнением:

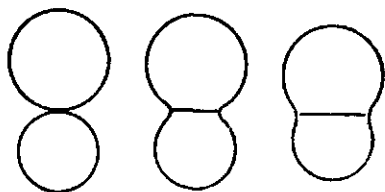
$$S_0 - S = 2\pi a_0^2 \theta^2. \quad (29)$$

Слияние капель Я. И. Френкель рассматривает как первый этап спекания, а при полном закрывании пор происходит второй этап спекания. При этом второй этап может в значительной степени тормозиться из-за выделения поглощенных газов, которые, накапливаясь в порах, должны препятствовать их заплыванию.

Можно предположить, что количество газов в сферической полости остается постоянным и, следовательно, его давление с уменьшением радиуса пор изменяется:

$$p = p_0 \left(\frac{a_0}{a} \right)^3. \quad (30)$$

При $p = 2\sigma/a$ капиллярное давление будет полностью скомпенсировано и дальнейшее спекание прекратится. Предельный (минимальный) радиус полости может быть представлен в виде



$$a_{\min} = \sqrt{\frac{p_0 a_0^3}{2\sigma}}.$$

Между вязким течением в твердом теле и процессами самодиффузии существует следующая зависимость:

$$\frac{1}{h} = \frac{D}{K} \frac{\delta}{T},$$

где h — коэффициент вязкости;

D — коэффициент диффузии;

δ — константа решетки (линейный атомный размер);

T — абсолютная температура;

K — постоянная Больцмана.

К числу недостатков теории Я. И. Френкеля относится то обстоятельство, что она построена в основном на абстрактных допущениях о том, что все частицы в спекаемом теле имеют сферическую форму, тогда как в реальных телах это почти никогда не имеет места. Положительной стороной теории является то, что в ней была предпринята первая попытка представить процесс спекания в количественной трактовке.

Теория спекания Б. Я. Пинеса¹ является довольно сложной и сущность ее не может быть достаточно глубоко изложена без помощи математического аппарата. Однако при рассмотрении общей характеристики теорий спекания мы можем почти не прибегать к сложным математическим выкладкам и рассмотреть лишь основные положения теории. К числу таких основных вопросов относятся: физическая сущность процесса спекания, влияние некоторых реальных явлений на кинетику спекания, явления крипа в спекании, отдых и рекристаллизация.

¹ Б. Я. Пинес, ЖТФ, 1946, вып. 16, стр. 737; Сб. «Вопросы порошковой металлургии», изд. АН УССР, 1955.

Теория П. Я. Пинеса базируется на представлении об уменьшении объема пор при спекании путем диффузии вакансий за счет градиента концентрации последних от пор к поверхности тела. В теории спекания Б. Я. Пинеса развито описание процесса спекания как процесса диффузионного перемещения атомов и «вакансий». При этом важным исходным положением является то обстоятельство, что в пористом теле обязательно различие равновесной концентрации «вакансий» в разных точках тела.

Поток диффундирующих атомов может быть определен по току «вакансий» кристаллической решетки, а разности (или соответственно градиенты) концентрации вакансий Δc связаны с разностями (градиентами) давлений Δp по следующей формуле:

$$\Delta c = \Delta p \frac{v_3}{kT} C_0, \quad (31)$$

где C_0 — равновесная концентрация «вакансий» при данной температуре.

Теория Б. Я. Пинеса делает шаг вперед по сравнению с теорией Я. И. Френкеля в том отношении, что она учитывает ряд реальных практических явлений, которые вносят осложнения в процесс спекания. К числу важнейших осложняющих явлений, помимо наличия газа в порах, относятся: неравномерное зарастание пор и наличие пленок поверхностных окислов.

Газ в порах находится под давлением, равным атмосферному ($p_0 = 10^6$ дин/см²) или более высоким. Обозначим через T_1 температуру спекания, а через T_0 — температуру, при которой порошок находится в процессе прессования. При спекании давление газа в замкнутых порах увеличится в n раз, причем $n = \frac{T_1}{T_0}$.

При уменьшении радиуса поры давление газа будет также возрастать. В каждый данный момент скорость спекания определяется превышением капиллярного давления над давлением газа. В том случае, если поры имеют достаточно большой начальный радиус, может иметь место не спекание, а обратный процесс увеличения объема поры, если капиллярное давление меньше давления газа внутри поры. Необходимо, однако, отметить, что газ, находящийся в порах, может диффундировать через стенки пор и это приводит к уменьшению эффекта торможения.

Если спекаемое тело содержит поры различного размера, то неизбежно увеличение объема крупных пор, сопровождаемое полным зарастанием прилегающих к ним мелких пор. Это обуславливается тем, что вблизи мелких пор происходит большее повышение «вакансий», чем в окрестности крупных. Следовательно, внутри тела возникнут на сравнительно небольших расстояниях (между порами) довольно значительные разности концентраций «вакансий», которые приведут к диффузионным потокам атомов от крупных пор к мелким, а это и приведет в конечном счете к тому, что мелкие поры будут зарастать, а крупные увеличиваться.

Этот процесс может привести к уменьшению числа пор в единице объема, т. е. к замедлению спекания.

В том случае, если спекаемое тело имеет большие размеры, то обычно при спекании образуется плотная спекшаяся корка, которая утолщается по мере проведения процесса спекания.

Наличие окисных пленок может оказывать на спекание самое различное влияние. Если окисные пленки в процессе спекания не восстанавливаются, то они, препятствуя диффузии, тормозят спеканию. Если пленки восстанавливаются, то наличие их представляет собой положительное явление, так как кристаллическая решетка металла, образующаяся при восстановлении, получается неравновесной, и поэтому явления самодиффузии протекают в ней быстрее.

Новым в теории Б. Я. Пинеса является также следующее: в ней обращается внимание на то, что спекание представляет собой частный случай диффузионного крипа, имеющего место под влиянием сил поверхностного натяжения.

Диффузионный крип кардинально отличается от обычной пластической деформации, протекающей в кристаллах путем так называемых «скольжений» (или двойникования). Это отличие заключается прежде всего в том, что при диффузионном крипе отсутствуют какие бы то ни было структурные изменения, изменения физических свойств и другие явления, характерные для деформации путем скольжения. В теории Б. Я. Пинеса показано, что процесс спекания ускоряется, если спекание вести под влиянием всестороннего сжатия.

По теории Б. Я. Пинеса кинетика спекания в условиях всестороннего давления описывается следующим уравнением:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D\delta^2}{KT} \frac{1}{a} \left(\frac{2\sigma}{a} + p \right). \quad (32)$$

При этом в начальной стадии спекания усадка определяется следующим уравнением:

$$\frac{\Delta x}{\Delta x'} = 1 + \frac{pa_0}{2\sigma}, \quad (33)$$

где Δx — усадка при спекании без давления;

$\Delta x'$ — усадка при спекании с давлением.

Важно, что отношение $\frac{\Delta x}{\Delta x'}$ не зависит от значения коэффициента самодиффузии D .

В теории Б. Я. Пинеса большое внимание уделяется отдыху. Это явление оказывает значительное влияние на кинетику процесса спекания.

При наличии напряжений и, следовательно, искажений в кристаллической решетке процесс спекания значительно активизируется и отожженный порошок, т. е. такой, в частицах которого напряжения сняты, спекается значительно хуже. При нагревании тел с искаженной кристаллической решеткой повышение коэффициента

самодиффузии обусловлено образованием в этом случае большого числа избыточных «вакансий». Образующиеся избыточные «вакансии» перемещаются по кристаллической решетке и, встречаясь с атомами, находящимися в междоузлиях (Б. Я. Пинес называет их «включениями»), исчезают. Важно при этом отметить, что число «включений» равно числу «вакансий», так как избыточные «вакансии» появляются в результате образования «включений».

Как было отмечено раньше, значительную роль в процессах спекания играет рекристаллизация, которая предшествует спеканию, т. е. иными словами, спекание осуществляется в рекристаллизованном теле.

Какова роль рекристаллизации в процессе спекания? На этот вопрос теория Б. Я. Пинеса отвечает так: «Собираательная рекристаллизация в телах, где коэффициент самодиффузии не зависит от направления (например, в телах с кубической кристаллической решеткой) не влияет ни на количество имеющихся «вакансий», ни на кинетику изменения их числа и, следовательно, не влияет также и на коэффициент самодиффузии. Изменения, связанные с анизотропией коэффициента самодиффузии в телах некубической системы, несущественны. Кинетика самого явления рекристаллизации существенно зависит от величины коэффициента самодиффузии, а именно: процесс рекристаллизации увеличивается с повышением коэффициента самодиффузии».

Таким образом, важным выводом в теории Б. Я. Пинеса является то, что не собираательная рекристаллизация влияет на отдых и величину коэффициента самодиффузии, а наоборот, последние определяют ход рекристаллизации.

В работах Б. Я. Пинеса рассмотрена теория спекания не только простых однородных тел, но и сложных, состоящих из двух или нескольких компонентов, при этом освещены такие системы, как металлы сравнительно легкоплавкие (железо, никель, медь), системы из тугоплавких металлов и системы из различных металлов с весьма легкоплавкими добавками.

Основные положения теории Б. Я. Пинеса по спеканию такого рода тел сводятся к следующему.

При введении легкоплавких добавок в спекаемые порошки происходит активизация всех явлений, которые способствуют процессу спекания, а именно: ускоряется рекристаллизация, процесс образования замкнутых пор, очищение контактных поверхностей частиц. Удаление легкоплавких добавок в процессе спекания путем их испарения способствует обращению замкнутых пор в открытые, что, в свою очередь, будет способствовать усадке.

Введение легкоплавких добавок во многих случаях может привести к значительно большей активизации процесса спекания, чем увеличение длительности выдержки или температуры.

Основной особенностью процесса спекания смесей тугоплавких металлов является то, что усадка при спекании, а также предел прочности на разрыв изменяются в зависимости от концентрации одного из компонентов по квадратичному закону.

Теория спекания В. А. Ивенсена¹ касается в основном вопроса кинетики уплотнения, которая выражена В. А. Ивенсеном в математической форме. По мнению В. А. Ивенсена, процесс уплотнения спекаемого тела сводится к сокращению поверхности и объема пор, причем скорость сокращения этой поверхности и объема пор зависит от степени энергетической неоднородности.

С процессом спекания происходит уменьшение энергетической неоднородности, а это, в свою очередь, приводит к снижению скорости сокращения поверхности и объема пор и, следовательно, к резкому замедлению процесса спекания.

Теорией В. А. Ивенсена устанавливается так называемый коэффициент относительного сокращения объема пор K , который является основной характеристикой процесса уплотнения спекаемого тела.

Коэффициент этот представляет собой отношение объема пор после спекания к объему пор до спекания в теле с определенной массой.

Математически величина K может быть выражена следующим уравнением:

$$K = \frac{d_n(d_k - d_n)}{d_c(d_k - d_n)} = \frac{V_c}{V_n}, \quad (34)$$

где d_k — плотность компактного металла;

d_n — плотность прессованного брикета;

d_c — плотность брикета после спекания;

V_n — объем пор до спекания;

V_c — объем пор в спеченном теле.

Уплотнение однородных металлокерамических тел происходит с пропорциональным сокращением объема пор, причем это не зависит от величины начальной плотности.

Между начальной плотностью и средней величиной линейной усадки имеется определенная связь, которая может быть выражена следующим уравнением:

$$\Delta l = 1 - \sqrt{\frac{d_n}{d_k}(1-K)} + K, \quad (35)$$

где Δl — средняя величина линейной усадки.

Процесс спекания, по мнению В. А. Ивенсена, выражается зависимостью $K-d_n$. Характер кривых $K-d_n$ может быть довольно разнообразным (фиг. 10).

Кривая типа А характерна для подавляющего большинства металлических порошков, когда сохраняется постоянство относительного сокращения объема пор. Кривая типа В чаще всего характеризует пластичные порошки с неоднородным гранулометрическим составом. Кривая типа С наиболее характерна для высокодисперсных (наиболее активных) металлических порошков.

¹ В. А. Ивенсен, ЖТФ, т. XVII, вып. 11; т. XVII, вып. 10; т. XX, вып. 12; т. XXII, вып. 4; т. XXIII, вып. 1.

В. А. Ивенсеном установлена зависимость между относительным сокращением объема пор и длительностью спекания, причем для выражения этой зависимости им предложено следующее уравнение:

$$K = K_{\pi} (q m \tau + 1)^{-\frac{1}{m}}, \quad (36)$$

где K_{π} — коэффициент сокращения объема пор в момент начала изотермического процесса;

τ — время;

q — мгновенная скорость сокращения объема пор в момент начала изотермического процесса. В реальных условиях эта величина находится в сложной зависимости от температуры;

m — коэффициент, характеризующий интенсивность падения скорости уплотнения, уменьшающейся с повышением температуры спекания.

В теории В. А. Ивенсена сравнивается поведение при спекании аморфных и кристаллических тел и устанавливается, что в этом поведении имеется следующая разница.

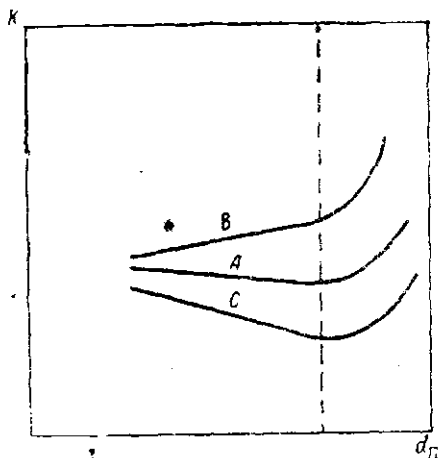
1. Снижение свободной энергии при спекании аморфного тела обусловлено сокращением поверхности пор, которое всегда связано с сокращением объема пор. При спекании кристаллических тел понижение свободной энергии связано, кроме того, и с процессом исправления дефектов.

2. Процесс спекания кристаллических тел может протекать при низких температурах при весьма незначительном уплотнении или даже при его полном отсутствии, тогда как аморфные тела этой способностью не обладают.

3. Процесс спекания кристаллических тел является весьма чувствительным по отношению к температуре, тогда как при спекании аморфных тел она не оказывает такого существенного влияния на ход процесса спекания.

К числу положительных сторон теории В. А. Ивенсена относится то, что она разработана на основе многочисленных и тщательно выполненных экспериментов, хорошее совпадение предложенных уравнений с экспериментальными данными и стройное объяснение кинетики процесса спекания.

К числу ее недостатков относится то, что теория построена в основном применительно к телам с высокой начальной пористостью,



Фиг. 10. График $K-d_{\pi}$ (по В. А. Ивенсену).

т. е. к таким, которые сравнительно редко применяются на практике.

В основе теории М. Ю. Бальшина¹ лежит положение, что в спекаемом теле имеется три группы атомов, различных по занимаемому ими положению и по поведению:

- а) атомы внешней поверхности, наиболее активны и наименее многочисленны;
- б) атомы внутренней поверхности (границы зерен, полостей скопления и др.) менее активны и более многочисленны;
- в) внутричастичные атомы весьма малоактивны и весьма многочисленны.

В спекании принимают участие все три группы атомов, но это участие далеко неодинаково.

Процесс спекания, по мнению М. Ю. Бальшина, происходит в основном за счет атомов первой группы, а атомы второй, и в особенности атомы третьей группы, принимают очень малое участие в процессе спекания.

Количество атомов той или иной категории определяется многими факторами, из которых основными являются подвижность атомов, степень дисперсности порошков, метод получения порошков. Количество атомов той или иной категории тем больше, чем меньше подвижность атомов, выше степень дисперсности порошков.

Значение метода получения порошков заключается в том, что в зависимости от метода зернистость и форма частиц порошка (а следовательно, и величина удельной поверхности) могут изменяться в широких пределах.

Процесс усадки при спекании происходит, по мнению М. Ю. Бальшина, главным образом в результате передвижения поверхностных атомов. На процесс усадки большое влияние оказывает величина плотности спрессованного брикета. При этом М. Ю. Бальшин различает четыре случая.

1. Интенсивность спекания очень мала (низкая температура, грубая дисперсность и др.). В этом случае главную роль в процессе спекания играют околоконтактные поверхности, названные М. Ю. Бальшиным «насосами», а поверхность пор играет уже меньшую роль. Уменьшение поверхности пор (т. е. процесс уплотнения) пропорционально околоконтактной поверхности. Для этого случая М. Ю. Бальшиным предложено следующее уравнение:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{d\theta}{dz} l\theta_n, \quad (37)$$

а также и другое уравнение

$$\Delta\pi = \Delta\theta = \theta_c - \theta_n = K\theta_n. \quad (38)$$

¹ М. Ю. Бальшин, Вестник металлопромышленности, 1936, № 17 и 18; 1938, № 2 и 4.

Порошковое металлосведение, Металлургиздат, 1948.

где Δ_n — скорость уменьшения поверхности пор;
 z — время;
 l — функция, зависящая от рода порошка, температуры, времени и условий спекания и не зависящая от плотности прессования;
 ϑ_c — относительная плотность спеченного металла;
 ϑ_n — околоконтактная поверхность прессовки.

2. При большей интенсивности процесса спекания значительную роль играют уже обе поверхности (околоконтактная и поверхность пор).

В этом случае

$$\Delta_n = K \Pi_n \vartheta_n, \quad (39)$$

где Π_n — исходная поверхность пор.

Это уравнение может быть представлено и в другом виде:

$$\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta_n} = K \Pi_n. \quad (40)$$

3. При еще большей интенсивности спекания увеличение числа и поверхности околоконтактных участков при спекании происходит очень быстро. В этом случае имеем

$$\Delta_n = K \Pi_n \vartheta_c \quad (41)$$

или

$$\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta_c} = K \Pi_n. \quad (42)$$

4. Наконец, при максимальной интенсивности спекания (высокие температуры спекания, очень дисперсные порошки, наличие жидкой фазы и др.) процесс изменения числа контактных участков значительно ускоряется. В этом случае уплотнение мало зависит от величины околоконтактной поверхности и скорость уменьшения поверхности пор пропорциональна исходной поверхности пор.

В этом случае имеет место следующее соотношение:

$$\frac{dn}{dz} = l \Pi_n. \quad (43)$$

Исходя из наличия в спекаемом теле различных категорий атомов М. Ю. Бальшин предложил следующее уравнение для определения кинетики процесса спекания:

$$\sum_n = n_1 + n_2 + \dots + n_i = N_1 e^{-k_1 z} + N_2 e^{-k_2 z} \dots + N_i e^{-k_i z}, \quad (44)$$

где $\sum_n$ — количество атомов всех категорий в момент времени;

$n_1, n_2, \dots, n_i$ — количества атомов каждой категории в момент времени;

$N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ — начальные количества атомов каждой категории;

$k_1, k_2, \dots, k_i$ — постоянные величины, причем чем больше количество атомов данной категории N , тем меньше соответствующая величина K , и наоборот;
 z — время.

Серьезное значение М. Ю. Бальшин придает явлению, которое он назвал зональным обособлением и которое, как он считает, лежит в основе процесса спекания.

Под зональным обособлением М. Ю. Бальшин понимает неравномерное распределение усадки при спекании в результате неоднородной зернистости исходного порошка, неравномерного распределения окисных пленок, неравномерного распределения сжатия при прессовании и т. д. Зональное обособление, создавая зональные области усиленной усадки, приводит к образованию трещин и разрывов.

Основной ошибкой М. Ю. Бальшина в трактовке значимости зонального обособления является то, что по его мнению зональное обособление может вызвать увеличение размеров всего спекаемого тела в целом, тогда как на самом деле этого никогда не бывает, так как усилия, которые создаются в спекаемом теле в результате зонального обособления совершенно недостаточны для роста всего спекаемого тела.

Таковы в общих чертах основные положения теории спекания М. Ю. Бальшина¹.

Эта теория наряду с рядом положительных сторон имеет и определенные недостатки. Основные из них следующие:

М. Ю. Бальшин считает, что конечный итог в объяснении явления уплотнения не зависит от того, чем объяснять уплотнение: миграцией поверхностных атомов — перемещением внутренних атомов — или какими другими явлениями. Такая трактовка носит несколько отвлеченный и нересальный характер.

В теории придается слишком большое значение миграции поверхностных атомов и не дооценивается роль внутренних атомов.

По мнению М. Ю. Бальшина, снижение капиллярных давлений неизбежно вызывает проявление ранее уравновешивающихся упругих сил. Вместе с тем известно, что снижение капиллярного давления приводит к снижению напряжения под влиянием объемного квазивязкого течения вещества, и представляется совершенно невероятным, чтобы в этих условиях могли бы сохраняться и накапливаться упругие напряжения.

Теория спекания И. М. Федорченко². Основным исходным положением в теории И. М. Федорченко является утвер-

¹ Необходимо отметить, что в последние годы М. Ю. Бальшиным внесены некоторые изменения и дополнения в теорию спекания, которые, вероятно, в ближайшее время будут опубликованы.

² И. М. Федорченко, Вопросы теории спекания. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Институт металлов АН СССР, 1949.

ждение, что движущей силой процесса спекания является избыточная поверхностная энергия частиц порошка по сравнению с компактным телом. Большой или меньший избыток поверхностной энергии определяется величиной удельной поверхности порошка. Избыточная поверхностная энергия тем больше, чем выше величина удельной поверхности порошка.

И. М. Федорченко предложена формула, определяющая удельную поверхность порошков:

$$S = ne^{-kd}, \quad (45)$$

где S — удельная поверхность порошка в $\text{м}^2/\text{г}$;

n, k — коэффициенты, зависящие от рода порошка и формы частиц. Коэффициент n имеет величину, значительно меньшую единицы, коэффициент k — больше единицы;

d — средняя величина частиц порошка в мк .

Удельная поверхность порошков может сильно изменяться при воздействии тех или иных факторов. Так, например, отжиг приводит к значительному уменьшению удельной поверхности, наклеп также облегчает процесс уменьшения удельной поверхности, наличие на частицах порошка невосстановимых или трудно восстанавливаемых окислов затрудняет процесс уменьшения удельной поверхности порошка в процессе спекания.

Значительное внимание в теории И. М. Федорченко уделяется диффузии. По данным этой теории процесс спекания протекает главным образом за счет поверхностной диффузии и объемная диффузия играет сравнительно небольшую роль. Это объясняется большим запасом свободной энергии у поверхностных слоев, поэтому для вывода этих слоев из положения неустойчивого равновесия требуется затратить лишь небольшую часть энергии, необходимой для перемещения атомов при объемной самодиффузии внутри твердой кристаллической решетки.

Процесс спекания, по представлениям И. М. Федорченко, протекает в следующих стадиях:

1. поверхностная рекристаллизация на неокисленных участках частиц в интервале температур ниже той, которая необходима для объемной и полной рекристаллизации;

2. восстановление окислов на поверхности частиц в интервале температур несколько ниже температуры рекристаллизации обработки;

3. активный процесс усадки за счет процесса диффузии восстановленных атомов. В этой стадии происходит переход атомов с выступов поверхности спекаемого тела во впадины и имеет место общий процесс выравнивания поверхности;

4. активный процесс собирательной рекристаллизации вследствие усадки и сближения восстановленных поверхностей.

И. М. Федорченко большое значение придает наличию межкристаллитного вещества. Им показано, что межкристаллитное вещество составляет самостоятельную фазу, которая может по своему

химическому составу быть весьма разнообразной в отдельных порошках.

Во многих случаях при спекании межкристаллитное вещество плавится и переходит в жидкое состояние, что облегчает процесс спекания.

По мнению И. М. Федорченко, собирательная рекристаллизация, имеющая место в процессе спекания, отличается от собирательной рекристаллизации в компактных телах тем, что для протекания этого процесса в спекаемых телах необходимо удаление с поверхности частиц адсорбированных газов, восстановление окисных пленок и коагуляция межкристаллитного вещества.

Кинетика усадки в процессе спекания подчиняется, по данным И. М. Федорченко, следующему уравнению:

$$\frac{\Delta\tau}{\tau + \Delta\tau} = 4\pi D_y \tau, \quad (46)$$

где τ — исходная относительная плотность спекаемой заготовки;

$\Delta\tau$ — приращение относительной плотности за время τ ;

D_y — коэффициент диффузии усадки, т. е. коэффициент поверхностной самодиффузии при спекании, происходящей на поверхности частиц из выступов и шероховатостей в местах минимума свободной энергии.

Положения, развитые И. М. Федорченко, дополняют другие работы, посвященные этому же вопросу.

К числу недостатков теории И. М. Федорченко следует отнести недооценку объемной диффузии и отождествление процесса усадки с процессом спекания. Ошибочность такой недооценки объемной диффузии заключается в следующем. Коэффициент поверхностной диффузии действительно выше коэффициента объемной самодиффузии, как это правильно отмечает И. М. Федорченко, однако число атомов, в элементарную единицу времени перемещающихся по поверхности, неизмеримо меньше числа атомов, перемещающихся за тот же отрезок времени в объеме частицы и, следовательно, миграция поверхностных атомов не может быть определяющей процесс спекания.

Отождествление процесса спекания и процесса усадки, допускаемое в теории И. М. Федорченко, также является неправильным, так как известно много случаев, когда процесс спекания, т. е. упрочнения спекаемого тела, протекает без всякой усадки.

Из других теорий спекания, развитых зарубежными исследователями, следует упомянуть теории Кучинского¹, Шейлера², Гетцеля³, Джонса⁴.

¹ Kuczyński, Physics of Powder Metallurgy, 1949.

² Schaler, J. of Metals, 1949, v. 1, p. 796.

³ C. G. Goetzal, Principles and Present Status of Hot Pressing, 1949—1950.

⁴ Джонс, Порошковая металлургия. Перевод с английского, Металлургиздат, 1948.

Первые три теории имеют много общего между собой и базируются главным образом на тех же представлениях о вязком течении, которые развиты в работах Я. И. Френкеля.

Несколько отдельно стоит теория Джонса, в которой процесс спекания отождествляется с процессом сварки и механического сцепления частиц.

Советский ученый Г. А. Меерсон в работах, посвященных спеканию, даст достаточно глубокий анализ положительных и отрицательных сторон существующих теорий и правильно обращает внимание на то, что основной движущей силой процесса спекания является разность в энергетических уровнях в различных микрообъемах спекаемого тела, а главным признаком процесса спекания является упрочнение спекаемого тела, вызываемого усадкой при спекании.

Основной причиной усадки, по мнению Г. А. Меерсона и ряда других исследователей, является достижение такой степени пластичности материала, которая является достаточной для втягивания зерен в поры под действием сил поверхностного натяжения. Интенсивная усадка имеет место до тех пор, пока силы поверхностного натяжения преобладают над силами прочности. По мере приближения к состоянию равновесия между этими силами интенсивность усадки понижается, и в конце процесса спекания усадка прекращается.

ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время обобщенной теории прочности (механическая прочность, усталостная прочность, термостойкость) металлокерамических материалов пока не создано. Многочисленные экспериментальные работы, проведенные в этой области, дают, однако, возможность сформулировать некоторые важные общие положения и выводы, которые и рассматриваются ниже. Специфической особенностью металлокерамических тел является то обстоятельство, что эти тела представляют собой материалы с неполным контактом, поэтому степень пористости оказывает существенное влияние на их прочность и другие свойства.

Механическая прочность металлокерамических тел находится в прямой зависимости от пористости и падает с увеличением последней. Б. Я. Пинес показал, что эта зависимость может быть выражена следующим уравнением:

$$P = P_0(1 - \mu n), \quad (47)$$

где n — пористость в %;

μ — плотность компактного материала;

P_0 — механическая прочность компактного материала.

Графически зависимость $P = f(n)$ выражается в подавляющем большинстве случаев прямой линией.

Если спекаемое тело представляет собой сочетание двух компонентов, не образующих между собой ни твердых растворов, ни

химических соединений, то количественное увеличение одного из компонентов способствует ускорению процесса падения прочности с повышением пористости, так как введение увеличенного количества добавки способствует разъединению зерен основного компонента и действует подобно участкам плохого контакта в слабо обожженных спеченных телах.

На механическую прочность оказывает заметное влияние введение добавок, температура плавления которых значительно ниже температуры плавления основных компонентов. В этом случае наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости прочности от пористости материала. Причиной этой аномалии является возникновение в присутствии легкоплавких добавок крупных замкнутых пор, увеличивающих свои размеры при спекании. Необходимо отметить, что влияние легкоплавких добавок может быть двояким — в одном случае они способствуют повышению прочности (например, добавки олова к меди), а в другом случае снижают прочность (например, присадка висмута к меди).

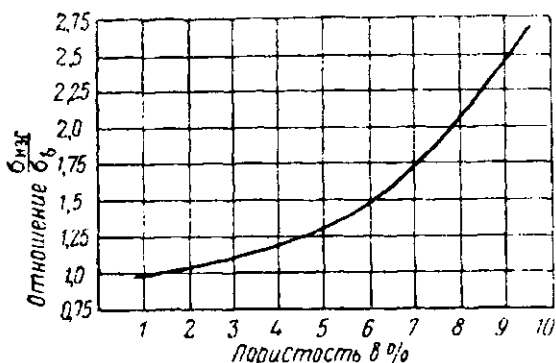
Значительное влияние на механическую прочность оказывает форма и величина частиц порошков. Прочность, как правило, возрастает с усложнением формы частиц, так как в этом случае возрастает контактная поверхность и появляется влияние механических зацеплений между частицами. Такое же влияние оказывает и степень дисперсности порошков. С увеличением дисперсности возрастает контактная поверхность и, как следствие этого, прочность материала.

Существенное влияние на прочность оказывает состояние поверхности частиц, в частности наличие поверхностных окислов. Если поверхностные окислы являются невозстановленными или трудновосстановимыми, их присутствие снижает прочность, так как в этом случае уменьшается площадь контактной поверхности между металлическими частицами порошка. Если же окислы в процессе спекания восстанавливаются, их наличие способствует повышению прочности, так как при их восстановлении происходит обжигание свежей металлической контактной поверхности.

Для металлокерамических, как и для всех хрупких материалов, характерна большая разница в показателях механической прочности на сжатие, изгиб и разрыв. Для подавляющего большинства металлокерамических материалов $\sigma_{изг}$ больше σ_b обычно в 2,5—3,0 раза, а $\sigma_{сж}$ больше $\sigma_{изг}$ также в 2,0—3,0 раза.

Как известно, для металлов и металлических сплавов, изготовленных обычными металлургическими методами, т. е. переплавкой и с применением последующей деформации, разница в показателях σ_b , $\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$ невелика и обычно не превышает 20—25%. Эта особенность металлокерамических материалов обуславливается большей степенью дефектности кристаллических решеток материалов и наличием в них остаточной пористости. Разница в показателях $\sigma_{изг}$, σ_b , $\sigma_{сж}$ для металлокерамических материалов тем больше, чем выше степень их хрупкости. Это подтверждается также работами, выполненными В. С. Раковским, Е. Н. Германом и другими.

В этих работах показано, что отмеченная особенность металло-керамических материалов может быть почти полностью ликвидирована при условии, если пористость металлокерамического материала свести к нулю. Это особенно хорошо заметно, например, на никеле (фиг. 11). В обоих случаях образцы изготавливались из заготовок методом механической обработки для обеспечения испытания на «чистый» разрыв и «чистый» изгиб. Аналогичные результаты были получены и для ряда других материалов — железа, меди, молибдена и сплава карбида титана с молибденом.



Фиг. 11. Диаграмма соотношения $\sigma_b/\sigma_{изг}$ для никеля.

Обозначим отношение $\sigma_{изг}/\sigma_b$ через K , степень хрупкости материала через a и величину пористости через n . Тогда влияние хрупкости и пористости на отношение $\sigma_{изг}/\sigma_b$ может быть выражено следующим уравнением:

$$K = A a n, \quad (48)$$

где A — числовой коэффициент, зависящий от природы материала, величины и формы частиц.

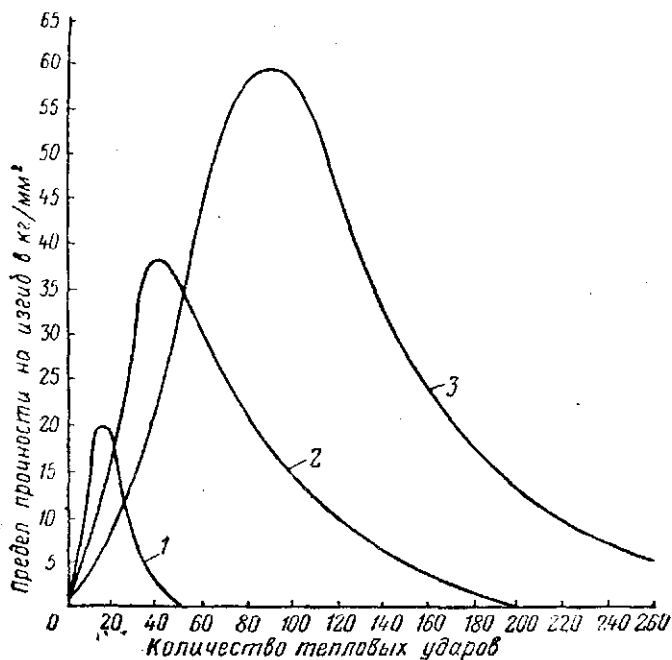
На величину K заметное влияние оказывает также температура испытания, а именно: с повышением температуры величина K уменьшается и показатели $\sigma_{изг}$ и σ_b сближаются по мере снижения хрупкости материала, причем температура, при которой появляется заметное изменение величины K , тем выше, чем выше прочность межатомных связей и, следовательно, чем выше хрупкость материала.

На усталостную прочность металлокерамических материалов, т. е. на их способность выдерживать знакопеременную нагрузку без разрушения, наиболее заметное влияние оказывает характер структуры и степень пластичности материала.

Усталостная прочность спеченных материалов, как правило, меньше прочности компактных материалов того же состава. Это объясняется наличием пор в спеченных материалах, которые оказывают такое же вредное влияние, как надрезы. Усталостная проч-

ность металлокерамических материалов заметно повышается с их пластичностью, что объясняется увеличением их способности при этом к передеформированию.

Существенное влияние на усталостную прочность металлокерамических материалов оказывает характер структуры материала. Усталостная прочность повышается с увеличением дисперсности металлокерамики за счет общего увеличения прочности.



Фиг. 12. График прочности металлокерамического материала (по В. С. Раковскому).

1—сплав $TiB_2 + CrB_2$, 2—сплав $TiC + Ni$, 3— $Mo + W$.

В отличие от компактных, металлокерамические материалы весьма чувствительны к влиянию окисляющей среды при повышенной температуре; под воздействием окисляющей среды усталостная прочность заметно снижается. Это объясняется наличием пористости и, следовательно, большим доступом кислорода к поверхности зерен.

Для подавляющего большинства материалов, изготовленных методом порошковой металлургии, весьма характерно влияние воздействия тепловых ударов на их прочность.

Как видно из графика (фиг. 12), прочность металлокерамических материалов вначале с увеличением количества тепловых ударов возрастает, а затем начинает падать. Такое явление характерно как для очень хрупких (например, карбидов или боридов) туго-

плавких соединений, так и для пластичных металлокерамических материалов (например, для кобальта или свинца).

Причины некоторого повышения прочности материалов с начальным повышением количества тепловых ударов пока не установлены. Можно предположить, что тепловые удары, сообщаемые материалу, вначале создают своего рода наклеп, который и приводит к упрочнению, но вместе с тем тепловые удары приводят к образованию трещин, которые в конечном итоге образуются в таком количестве, что это уже приводит к значительному снижению прочности материала.

Снижение прочности после достижения максимума обуславливается образованием микротрещин, ростом их количества и их быстрым развитием. Положение максимума кривых «прочность — количество тепловых ударов» обуславливается в основном степенью пластичности материалов, пористостью и величиной зерна. Как правило, чем выше пластичность материала, меньше пористость и крупнее зерно, тем выше расположен максимум кривой. С другой стороны, падение прочности после достижения максимума с дальнейшим повышением тепловых ударов тем интенсивнее, чем меньше пластичность материала (см. фиг. 12).

Природа изложенных явлений еще недостаточно ясна и требует дополнительного изучения.

II. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ

Основу современных металлокерамических жаропрочных сплавов составляют тугоплавкие соединения.

Под тугоплавкими соединениями подразумевается особая группа веществ, которые представляют собой химические соединения металлов переходной группы с углеродом (карбиды), азотом (нитриды), бором (бориды), кремнием (силициды), водородом (гидриды).

Металлы переходной группы отличаются особым электронным строением — недостроенностью внешней электронной d -оболочки. К этим металлам относятся W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Hf и ряд других.

Карбиды, нитриды и гидриды этих металлов представляют по своему строению так называемые фазы внедрения, т. е. они построены по типу твердых растворов внедрения, и имеют простые кристаллические (кубические или гексагональные) решетки. Многие бориды также относятся по своему строению к этой же категории.

Фазы внедрения образуются в том случае, если отношения атомного радиуса металла к атомному радиусу металлоида не превышает 0,59. В противном случае образуется типичное химическое соединение, имеющее сложную кристаллическую решетку. Типичным примером таких соединений являются силициды и многие бориды.

Для рассматриваемого класса веществ, и в особенности для фаз внедрения, характерны высокие температуры плавления, большая твердость, отсутствие пластичности при нормальной, а для многих соединений и при высокой температуре.

У подавляющего большинства тугоплавких соединений межатомная связь носит металлический характер, чем, в частности, обуславливается их металлический блеск, высокая теплопроводность и электропроводность. Вследствие этих свойств карбиды получили большое практическое применение. На основе ряда карбидов изготавливаются металлокерамические твердые сплавы. В связи с развитием реактивной техники (в частности, ракетостроения) большое значение приобретают и другие виды тугоплавких соединений, в особенности бориды, нитриды и их сочетания с силицидами.

Ввиду очень высоких температур плавления, которые достигают у многих тугоплавких соединений более 3000° , изделия из них изготавливаются методами порошковой металлургии — горячим прессованием или же холодным прессованием с последующим спеканием при температурах, составляющих 65—75% от температуры плавления.

Взаимодействия тугоплавких соединений между собой и с металлами

Тугоплавкие соединения могут применяться как в индивидуальном состоянии, так и в сочетании двух или нескольких соединений или же в сочетании с металлами.

Несмотря на большое разнообразие всевозможных сочетаний, их можно классифицировать на группы в зависимости от характера взаимодействия компонентов.

Рассмотрим прежде всего взаимодействие различных тугоплавких соединений между собой. Здесь наблюдаются в основном два случая — образование непрерывного ряда твердых растворов и ограниченная растворимость. Примером первого случая может служить взаимодействие TiB_2-CrB_2 , примером второго — $WC-TiC$.

Характер взаимодействия определяется теми же причинами, что и взаимодействие между чистыми металлами, а именно: степенью близости кристаллических решеток. Если два тугоплавких соединения имеют одинаковый тип решеток с близкими параметрами, то, как правило, они взаимодействуют между собой с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Если у тугоплавких соединений решетки относятся к одному и тому же типу, но заметно отличаются по величинам параметров, то обычно образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью.

Необходимо, однако, сделать оговорку, что это относится, главным образом, к взаимодействию однотипных соединений, т. е. боридов с боридами, нитридов с нитридами и т. д. При взаимодействии разнотипных соединений, например боридов с нитридами, имеются исключения из изложенных выше положений, так как в этом случае могут образовываться сложные химические соединения.

При взаимодействии тугоплавких соединений с металлами возможно два случая — либо образование ограниченного твердого раствора, например при взаимодействии карбида вольфрама с кобальтом, никелем или железом, либо образование сложного химического соединения, например при взаимодействии борида титана с молибденом. Последний случай, как правило, имеет место только тогда, когда химическое сродство вводимого в сплав металла к металлоиду выше химического сродства между элементами тугоплавкого соединения. Выбор того или иного варианта зависит от назначения сплава, и здесь невозможно дать каких-либо практических рецептов.

Важным в практическом отношении является следующее.

1) При образовании непрерывного ряда твердых растворов между тугоплавкими соединениями происходит некоторое усреднение свойств по сравнению со свойствами исходных компонентов, но это усреднение не является среднеарифметическим и не пропорционально концентрации компонентов.

2) При ограниченной растворимости одного тугоплавкого соединения в другом свойства сплава с количеством компонента, меньшим предела растворимости, изменяются так же, как и в первом случае. Свойства сплавов, в которых имеется избыточная концентрация одного из компонентов, могут довольно значительно отличаться от свойств отдельных компонентов.

3) При взаимодействии с тугоплавкими соединениями металлов последние оказывают заметное влияние на свойства сплава в том случае, если не образуется химических соединений. Если взаимодействие металлов с тугоплавкими соединениями приводит к образованию новых тугоплавких соединений, то свойства сплавов мало изменяются по сравнению со свойствами основного тугоплавкого соединения.

Природа тугоплавких соединений

Как уже отмечено выше, подавляющее большинство тугоплавких соединений относится к фазам внедрения.

В настоящее время имеется три основных теории, объясняющие природу фаз внедрения.

Убеллоде¹ разработал свою теорию, основываясь главным образом на экспериментах с гидридом палладия. Он показал, что водород в гидриде палладия находится в металлическом состоянии. Палладий имеет 0,55 вакансий на атом в *d*-оболочке. При концентрации водорода в 55 атомарных процентов все пустоты *d*-оболочки заполняются электронами из растворимого водорода. Таким образом, водород при взаимодействии с последним полностью ионизируется и электроны растворенного в палладии водорода входят в пустоты *d*-оболочки.

На основе результатов этих экспериментов Убеллоде формулирует следующее положение: «Тенденция переходных металлов образовывать соединения типа твердого раствора внедрения с металлическим характером имеет место благодаря заполнению зоны, где электроны могут располагаться без чрезмерно высокой энергии».

Наиболее существенным положением в теории Убеллоде является то, что металл при соединении с металлоидом принимает электроны от последнего.

Я. С. Уманский² считает, что теоретические положения Убеллоде можно распространить на карбиды, нитриды и некоторые бориды. Новым в теории Я. С. Уманского по сравнению с теорией Убеллоде является положение о том, что образование фаз внедрения

¹ A. R. Ubbelode, Trans. Faraday Soc., London, 1950, v. 2.

² Я. С. Уманский, Известия АН СССР, физ.-хим. анализ, 1943, т. 16, № 1, стр. 127.

связано с аллотропическим превращением переходного металла, обусловливаемым очень высокими внутренними давлениями в кристаллической решетке. По Я. С. Уманскому не только атомы водорода, но и атомы углерода и азота ионизируются и переходят в металлическое состояние при взаимодействии их с металлами переходной группы.

Как известно, одна из отличительных черт фаз внедрения — высокая твердость. По теории Я. С. Уманского высокая твердость обусловливается следующим. В кристаллах фаз внедрения плоскости, построенные из атомов неметалла, располагаются между плотно упакованными плоскостями решетки металла, при этом атомы металлоидов сильно ограничивают скольжение при пластической деформации и, следовательно, значительно повышают твердость по сравнению с твердостью чистого металла.

Рандль¹ показал в своих работах, что при образовании фаз внедрения расстояние между атомами увеличивается, а это приводит к ослаблению сил связи между ними. По мнению Рандля, освобождающиеся при этом электроны используются для образования связей между атомами металла и металлоида. Образование непосредственной связи между атомами металла и металлоида и обусловливает, по данным Рандля, высокие показатели температур плавления и высокую прочность фаз внедрения. Этим же объясняется и повышенная хрупкость последних.

Взгляды Рандля базируются на том предположении, что одной орбиты неметаллического атома и одной пары электронов достаточно для образования двух относительно устойчивых связей между двумя орбитами переходных металлов.

Рассмотренные основные положения теорий Убеллоде, Я. С. Уманского и Рандля относятся в основном к типичным фазам внедрения — карбидам, нитридам и гидридам.

Тугоплавкие бориды стоят в этом отношении несколько особняком. Это проявляется прежде всего в том, что в боридах, так же как и в силицидах, атомы металлоида располагаются в виде цепочек двумерных сеток или трехмерных каркасов. Для боридов в отличие от карбидов, гидридов и нитридов характерно довольно большое разнообразие структур.

Кисслинг² предложил следующую классификацию боридов: 1) с изолированными атомами бора; 2) с цепочками из атомов бора; 3) со вдвоенными цепочками из атомов бора; 4) с сетками из атомов бора; 5) с каркасом из атомов бора.

По правилу Хэга, для образования соединений типа фаз внедрения необходимо, чтобы отношение радиусов атомов неметалла и металла не превышало 0,59. В этом случае образуются соединения с простыми кристаллическими решетками, при большем значении этого отношения структура усложняется. Подавляющее большинство боридов не подходит под это правило.

¹ Rundle, Schull, Woolen, Acta Cris., 1952, v. 5, p. 22—26.

² R. Kiessling, Fortschritte der Chem. Forschung, 1954, Bd. 3, S. 41.

Бор в отличие от углерода, азота и водорода обладает способностью к образованию прочной ковалентной связи. Этим можно объяснить распределение электронов в атоме бора, которое может быть представлено схемой $S^2 \cdot 2s^2 \cdot Pp'$.

Эксплуатационные свойства тугоплавких соединений и сплавов на их основе

К эксплуатационным свойствам относятся жаропрочность, термостойкость, жаростойкость и прочность.

Одной из отличительных особенностей тугоплавких соединений является их весьма высокая жаропрочность.

Основным фактором жаропрочности является величина межатомной связи, которая характеризуется температурой плавления, модулем упругости, характеристической температурой, теплотой сублимации. Чем выше эти показатели, тем выше жаропрочность (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика жаропрочности некоторых тугоплавких соединений и металлов

Соединение или металл	Температура плавления °C	Модуль упругости кг/мм ²	Теплота сублимации кал/г·атом	Длительная (100 час.) жаропрочность при 1000° кг/мм ²
Никель	1480	20 400	99,0	0,7
Хром	1903	25 300	93,0	2,5
Молибден	2610	33 250	160,0	8,5
Медь	1080	11 700	82,0	0,12
Вольфрам	3650	35 300	210,0	13,4 (при 1200°)
Карбид титана	3250	35 000	—	65
Карбид ниобия	3500	39 500	—	62
Борид титана	2980	37 400	—	69
Силицид молибдена	1540	—	—	32

Так как прочность межатомных связей тугоплавких соединений значительно выше прочности межатомных связей чистых металлов, жаропрочность последних ниже жаропрочности тугоплавких соединений.

Жаропрочность сплавов тугоплавких соединений с металлами по мере увеличения содержания металлов снижается, приближаясь к жаропрочности чистых металлов. Однако необходимо сделать оговорку, что это верно только в том случае, если металл

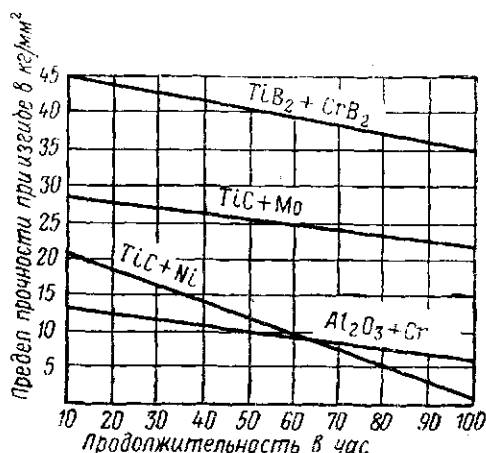
растворяется в тугоплавком соединении или образует свободную фазу, например в сплаве $\text{TiC} + \text{Mo}$ или $\text{TiC} + \text{Co}$.

В том случае, если металл образует с тугоплавкими соединениями другое тоже тугоплавкое химическое соединение, например, в сплаве $\text{TiB}_2 + \text{Mo}$, присадка металла не оказывает существенного влияния на жаропрочность сплава. Если металл образует с тугоплавким соединением твердый раствор, длительная жаропрочность уменьшается монотонно с увеличением содержания металла.

Аналогичное положение имеет место в материалах, известных под названием «керметы» и представляющих собой композицию, состоящую из тугоплавких окислов и металлов. В подавляющем большинстве случаев металлы образуют с тугоплавкими окислами простую механическую смесь. Длительная жаропрочность керметов продолжает оставаться высокой, пока в структуре сохраняется непрерывный скелет окисла; если количество металла в кермете достигнет такой величины, по которой сплошность керамического скелета нарушается и начинается образование металлического скелета, длительная жаропрочность материала резко падает (фиг. 13).

На длительную жаропрочность существенное влияние оказывают пористость и величина зерна материала. С увеличением пористости жаропрочность падает за счет уменьшения живого сечения. Материал с плотной мелкокристаллической структурой имеет более высокую жаропрочность, чем материал крупнокристаллический. Это обуславливается тем, что металлокерамические материалы разрушаются в основном по границам зерен, и поэтому с увеличением площади границ жаропрочность повышается, а суммарная площадь границ при крупнокристаллической структуре меньше. Кроме того, в материалах с крупнокристаллической структурой степень дефектности кристаллических решеток выше.

Существенное влияние на жаропрочность сплавов на основе тугоплавких соединений оказывает также среда, в которой материал эксплуатируется. Если среда является окисляющей, то поверхность зерен покрывается окислами и это приводит к снижению жаропрочности. Исключение составляет тот случай, когда изготавливается специально сплав на основе системы $\text{Me}-\text{MeO}$, например типа спеченного алюминиевого порошка САП ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$). В этом случае окисл образует сплошной очень тонкий каркас и жаропроч-



Фиг. 13. График длительной жаропрочности для сплавов тугоплавкие соединения — металл (температура испытания 1200°).

ность материала оказывается значительно выше жаропрочности чистого металла.

Под термостойкостью материала понимается его способность противостоять резким тепловым ударам без разрушения.

Рядом зарубежных авторов были предложены математические выражения, в которых связывались некоторые отдельные свойства (прочность на разрыв, коэффициент линейного расширения, теплопроводность, модуль упругости и др.) с термостойкостью.

Однако такая трактовка связи термостойкости с отдельными физико-механическими свойствами носит довольно механистический характер. Термостойкость является значительно более сложным свойством и зависит от ряда и других факторов, не учитываемых предложенными математическими выражениями.

Важнейшими факторами, характеризующими термостойкость, являются: теплопроводность, величина зерна, степень пористости, тип решетки, прочность межзатомной связи и др.

Термостойкость любых материалов и в том числе металлокерамических тем выше, чем выше теплопроводность, крупнее зерно и выше степень пористости. Для гетерогенных материалов термостойкость тем выше, чем меньше разность в коэффициентах линейного расширения фазовых составляющих.

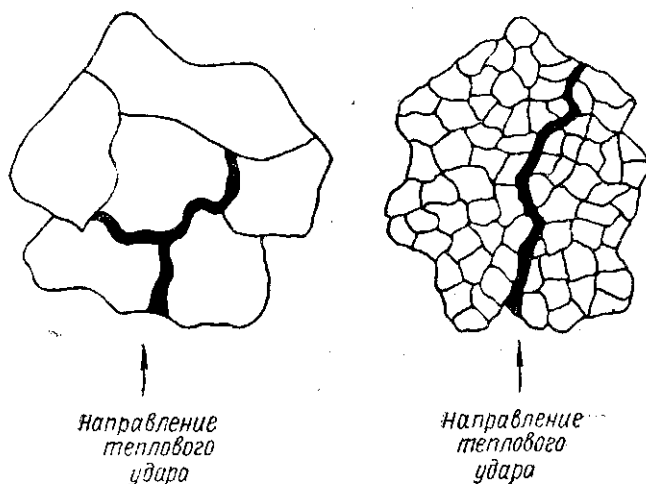
При низкой теплопроводности материала в случае теплового удара получается локальное термическое напряжение, которое приводит к образованию трещин. При высокой теплопроводности возникающее тепло не сосредоточивается, а рассеивается по всей массе и в этом случае не получается локальных напряжений, чем и объясняется значительное повышение термостойкости.

Разрушение материала при низкой термостойкости обуславливается образованием трещин. Процесс развития образовавшихся трещин зависит от величины зерна и значительно облегчается с измельчением зерна в то время, как крупное зерно является хорошим препятствием для развития трещин (фиг. 14).

Степень пористости оказывает аналогичное влияние, так как пора служит как бы препятствием для развития трещин. Поэтому, чем больше пор в материале и чем выше соотношения между диаметром пор и толщиной материала между порами, тем выше термостойкость. Здесь, однако, необходимо учесть, как об этом уже было сказано, что повышение пористости приводит к снижению жаропрочности материала, особенно в случае нахождения его в окисляющей среде, что, в свою очередь, приводит к снижению термостойкости. Поэтому все сказанное о повышении термостойкости при увеличении пористости металлокерамических изделий справедливо для тех случаев, когда исключается окисление материала (фиг. 15).

В гетерогенных сплавах вследствие различия коэффициентов линейного расширения зерен отдельных фаз на границе между ними при тепловом ударе возникают локальные термические напряжения, что также приводит к образованию трещин.

Возьмем в качестве примеров два сплава металлокерамического типа TiC—Mo и TiC—Ni . В первом сплаве коэффициенты линейного расширения обеих фаз довольно близки, а во втором — коэффициент линейного расширения никеля резко (почти в пять раз) отличается от коэффициента линейного расширения карбида титана.



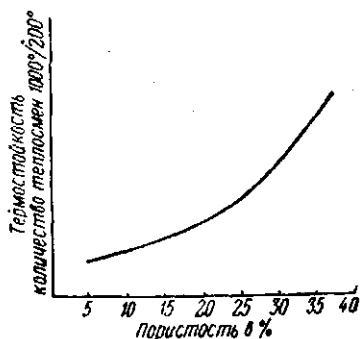
Фиг. 14. Принципиальная схема влияния величины зерна на термостойкость.

При быстром нагреве обоих сплавов до 1200° на границах обеих фаз возникают локальные напряжения. Элементарные расчеты показывают, что эти напряжения во много раз выше в сплаве TiC+Ni , чем в сплаве TiC+Mo .

Существенное влияние на термостойкость тугоплавких соединений и сплавов на их основе оказывает тип кристаллической решетки. Термостойкость, как правило, тем выше, чем проще строение кристаллической решетки. Это, по-видимому, обусловливается тем, что с упрощением решетки повышается пластичность материала.

Существенное влияние на термостойкость оказывает наличие в материале таких компонентов, которые обладают высокой демпфирующей способностью, т. е. способностью к рассеянию энергии, подведенной к телу.

Термостойкость материала хорошо характеризуется декрементом затухания. Чем выше величина декремента затухания, тем выше термостойкость материала. Существенное влияние на величину декремента затухания оказывает тип кристаллической решетки.



Фиг. 15. Влияние пористости на термостойкость.

Как показали многие опыты, особенно благоприятное влияние в этом отношении оказывает слоистое строение кристаллической решетки; вещества с такой решеткой обладают высокой термостойкостью (графит, нитрид бора, нитрид кремния и др.). Такое влияние слоистой решетки, по-видимому, можно объяснить тем, что атомы в ней не закреплены жестко и имеют большую возможность к колебаниям под влиянием температуры, а это и приводит к тому, что они активно рассеивают энергию.

Прочность межатомной связи оказывает существенное влияние на термостойкость. Хорошей характеристикой прочности межатомной связи служит так называемая величина среднеквадратичного смещения. Чем выше прочность межатомной связи, тем меньше величина среднеквадратичного смещения. С увеличением прочности связи и, следовательно, с уменьшением величины среднеквадратичного смещения, решетка становится менее эластичной, повышается хрупкость тугоплавкого соединения и, как следствие, падает его термостойкость.

Все изложенное выше справедливо в отношении тугоплавких соединений, имеющих один и тот же тип кристаллической решетки. Сравнивать термостойкость по величине среднеквадратичного смещения для тугоплавких соединений с различным типом решетки нельзя.

Из третьих основных видов тугоплавких соединений (нитридов, карбидов и боридов) наименьшей прочностью межатомной связи обладают нитриды, поэтому они являются наиболее термостойкими. Наибольшая прочность межатомной связи проявляется у боридов, и из перечисленных трех видов соединений они по термостойкости стоят на последнем месте.

Заметное влияние на термостойкость сплавов тугоплавких соединений оказывает характер взаимодействия между ними. Из трех типов сплавов — гомогенный твердый раствор, химическое соединение, механическая смесь — в подавляющем большинстве случаев гомогенный твердый раствор обладает максимальной, а химическое соединение минимальной термостойкостью. В случае образования механической смеси большое значение имеет разница в коэффициентах линейного расширения фаз. Если фазовые коэффициенты линейного расширения значительно различаются, то термостойкость такого сплава является низкой; если же коэффициенты линейного расширения фаз достаточно близки между собой, то термостойкость может быть высокой и близкой к термостойкости гомогенного твердого раствора.

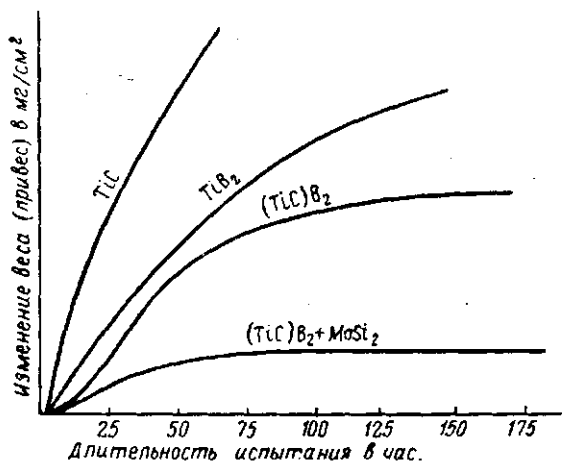
Под жаростойкостью понимается способность материала противостоять окислению при высоких температурах.

Жаростойкость тугоплавких соединений определяется в основном характером образующихся поверхностных окислов. Если пленка окисла получается плотной и через нее затруднена диффузия атомов металла из сердцевины к поверхности и диффузия атомов кислорода из атмосферы в металл, то жаростойкость материала достаточно высока, в противном случае, т. е. при образовании не-

плотного, рыхлого или летучего окисла, жаростойкость получается низкой.

Вторым важным фактором является химический состав образующегося окисла. Чем он сложнее, тем создается большее препятствие для проникновения через пленку окисла атомов металла и атомов кислорода и тем, следовательно, выше жаростойкость материала.

Поэтому, например, жаростойкость карбидов (пленка состоит только из окисла металла) ниже, чем жаростойкость боридов



Фиг. 16. Жаростойкость тугоплавких соединений (по экспериментальным данным, выполненным под руководством автора).

(окисная пленка у последних состоит из окиси металла и окиси бора), а если к боридам добавить силициды, то жаростойкость их еще более возрастает (фиг. 16).

У индивидуальных тугоплавких соединений одного класса (карбидов, боридов и т. д.) жаростойкость может изменяться в довольно широких пределах. Можно предполагать, что это связано с различием в электронном строении тугоплавких соединений, однако экспериментальных данных, которые позволили бы сформулировать какие-либо обобщенные положения по этому вопросу, пока еще почти не получено.

Особенности технологии изготовления материалов на основе тугоплавких соединений

Движущей силой процесса спекания является температурная подвижность атомов, поэтому процесс спекания интенсифицируется с повышением температуры. Последняя тесно связана с температу-

рой плавления. Эта связь может быть выражена следующим уравнением:

$$T_c = KT_{\text{п.}}$$

где T_c — температура спекания;
 $T_{\text{п.}}$ — температура плавления;
 K — коэффициент.

Величина K в среднем равна 0,6 и снижается с уменьшением температуры плавления спекаемого материала и повышается с ее увеличением. Это обусловливается тем, что у тугоплавких материалов имеется очень прочная межатомная связь и, следовательно, для получения достаточной диффузионной подвижности необходимо сообщить спекаемому телу соответствующую высокую температуру. У тугоплавких соединений и сплавов на их основе величина K близка к единице. Это обстоятельство создает большие практические трудности при спекании таких материалов, так как требует применения высокотемпературных печей, что вынуждает изготавливать эти материалы горячим прессованием.

Температура спекания тугоплавких материалов может быть довольно заметно снижена введением в спекаемое тело различных металлических добавок, которые в процессе спекания испаряются. Примерами таких добавок могут служить медь, никель и другие. Сущность влияния таких добавок еще недостаточно исследована.

ФРИКЦИОННЫЕ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общая характеристика фрикционных материалов

Основным фактором, который воздействует на фрикционные, антифрикционные и уплотнительные материалы, является трение, и поэтому основное требование, которое предъявляется к этим материалам, это — их высокая износоустойчивость. Уплотнительные материалы, кроме того, должны обладать в ряде случаев хорошей обрабатываемостью.

Наряду с этими основными свойствами все перечисленные материалы должны обладать достаточно высокими показателями прочности. Все эти свойства зависят главным образом от структуры и химического состава материалов.

По своему назначению фрикционные материалы можно разбить на две основные группы: для работы в масляной ванне (например, узлы трения в гидротрансмиссиях) и для условий сухого трения (например, для тормозов самолетов).

Условия первого типа являются значительно более легкими, так как процесс трения протекает при нагреве до температур, не превосходящих 60—80°, тогда как при сухом трении на поверхности трения в момент торможения развивается температура свыше 1000°.

Приводимые ниже положения относятся в основном к фрикционным материалам, применяемым в условиях сухого трения.

Все современные фрикционные материалы состоят из компонентов трех типов: компоненты, составляющие основу материала, компоненты, способствующие увеличению коэффициента трения и компоненты, обеспечивающие высокую износоустойчивость материала.

В качестве основы применяется либо железо (для материалов, предназначенных для работы в условиях сухого трения), либо медь (для материалов, предназначенных для работы в условиях жидкостного трения в среде масла).

Повышение коэффициентов трения достигается введением в состав материалов таких компонентов (асбест, кремнезем, окислы некоторых металлов и др.), которые, обладая некоторой абразивностью, тем самым способствуют повышению коэффициента трения.

Наконец, к третьей группе компонентов относятся такие, которые, создавая в момент торможения расплавленную пленку, вследствие высокой температуры способствуют уменьшению износа. Примером таких материалов может служить свинец или медь. Смазка может создаваться и другими компонентами, не подвергающимися расплавлению, но вследствие специфического строения кристаллической решетки их применение создает «сухую смазку». Примерами таких компонентов могут служить графит, нитрид бора и др.

Эти вещества обладают слоистой решеткой, что и способствует облегчению процесса трения. Количественное соотношение между тремя типами компонентов оказывает значительное влияние на свойства фрикционных материалов. С увеличением количества металлических компонентов, составляющих основу, возрастают все прочностные показатели и ухудшаются показатели по коэффициенту трения и износоустойчивости.

Неметаллические компоненты (асбест, кремнезем, окислы и др.), наоборот, способствуют повышению коэффициентов трения и износоустойчивости. Такое влияние состава обуславливается следующими причинами.

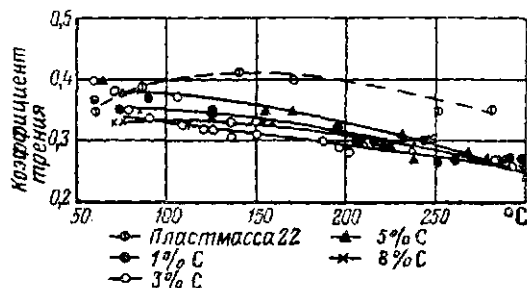
Прочность в спеченном материале «металл—неметалл» обуславливается металлическим компонентом, так как процесс спекания и образования прочного тела протекает в основном в результате взаимодействия между контактными поверхностями металлических частиц.

С увеличением количества неметаллических компонентов вероятность образования контакта «металл—металл» непрерывно падает, за счет чего снижается и прочность спеченного материала. Это снижение прочности примерно пропорционально увеличению содержания неметаллических компонентов в материале.

Влияние химического состава на свойства фрикционных материалов заключается в том, что с увеличением количества неметаллических компонентов до определенного уровня износоустойчивость повышается. Такое влияние обуславливается тем, что наличие неметаллических компонентов способствует предотвращению или значительному уменьшению явлений «схватывания».

Однако положительное влияние добавок неметаллических компонентов сказывается лишь до определенного предела. При избытке неметаллических составляющих очень сильно уменьшается количество контактов «металл—металл» за счет возрастания количества контактов «металл—неметалл» и «неметалл—неметалл», что приводит к заметному падению прочности и возрастанию пористости материала, а это, в свою очередь, понижает износоустойчивость материала.

Вопрос о том, каково предельное количество неметаллических составляющих, еще недостаточно изучен, и трудно высказать какие-либо общие положения.



Фиг. 17. Влияние содержания графита на коэффициент трения фрикционной металло-керамики.

Это количество может колебаться в довольно широких пределах в зависимости от конкретного состава материала. Так, например, для фрикционного материала ФМК-8 на железной основе износоустойчивость начинает заметно падать, если суммарное количество неметаллических составляющих (графит, сернистая медь и др.) превышает

30—35%, а в материале ФМК-11 (также на железной основе) 60—65%.

Как уже указывалось, большой коэффициент трения создается специальными компонентами, вводимыми в состав материала (асбест, кремнезем, окислы, карбиды тугоплавких металлов и др.). Однако величина коэффициента трения зависит не только от количества этих компонентов, но и от ряда других факторов, в частности от давления, скорости, природы контртела и др.

Здесь, так же как и для износоустойчивости, трудно дать определенные рецепты, и оптимальное количество неметаллических компонентов может быть различно в зависимости от конкретного химического состава фрикционных материалов (фиг. 17).

Физико-химические основы процесса сухого трения

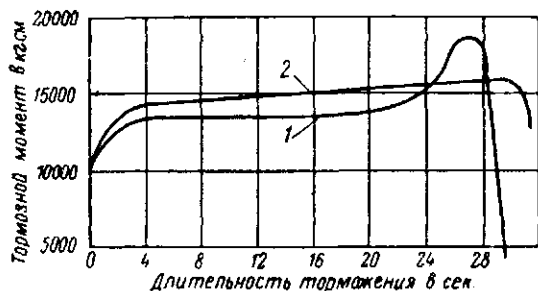
Исследованию процессов сухого трения посвящено очень большое количество работ. Наиболее полно эти положения применительно к условиям сухого трения разработаны И. В. Крагельским¹. Теоретические основы процесса сухого трения находят свое подтверждение и в применении к металлокерамическим, фрикционным материалам.

¹ И. В. Крагельский, А. В. Чичинадзе, Г. Е. Чупилко, Процессы трения в тормозах авиаколес. Ин-т машиноведения, изд. АН СССР, 1955.

Важнейшие явления в процессе сухого трения — схватывание и образование поверхностных пленок.

Под схватыванием подразумевается широко распространенное явление, заключающееся в образовании металлических связей и, следовательно, прочных соединений в результате совместного пластического деформирования в точках контакта, соприкасающихся поверхностей. Схватывание наблюдается во многих случаях; оно играет большую роль и в работе фрикционных, металлокерамических материалов.

Схватывание наблюдается только на металлических поверхностях, и поэтому введение неметаллических компонентов способ-



Фиг. 18. Изменение момента трения для фрикционной металлокерамики.

1—типа ФМК-8, 2—типа ФМК-11.

ствует его предотвращению. Это хорошо подтверждается практикой применения фрикционной металлокерамики ФМК-8 и ФМК-11. Металлокерамика ФМК-8, представляющая собой в основе довольно сильно легированное железо и имеющая в своем составе значительно меньше неметаллических компонентов, более склонна к схватыванию, чем металлокерамика ФМК-11, которая имеет большое количество неметаллических компонентов.

Такое схватывание проявляется в резком увеличении момента трения в процессе торможения (фиг. 18). Процесс схватывания обязательно сопровождается износом, причем чем сильнее схватывание, тем сильнее износ.

И. В. Крагельским и Е. М. Швецов¹ показано, что разрушение материала вследствие схватывания может носить двойной характер: очень незначительный поверхностный износ и глубинная деформация, вырывание частиц. Наличие того или иного вида деформации зависит от природы контактирующих металлов и от скорости скольжения. И. В. Крагельский и Е. М. Швецов установили наличие критической скорости, превышение которой переводит схватывание из группы поверхностного в группу глубинного.

¹ И. В. Крагельский, Е. М. Швецов, Доклады АН СССР, 1950, т. LXXV, № 5.

Как уже отмечено выше, в результате схватывания происходит разрушение материала. Боуден и Тейбор¹ считают, что возможно следующие четыре вида разрушений.

1. Образующееся соединение менее прочно, чем схватывающиеся металлы. В этом случае разрушение происходит по поверхности соединений, износ незначителен. Такой случай возможен при образовании окисных пленок и очень характерен для случая торможения при помощи металлокерамических фрикционных материалов.

2. Образующееся соединение прочнее одного из металлов. Разрушение происходит в глубине более мягкого металла, оторванные частицы которого остаются прилипшими к поверхности более твердого металла. Примером может служить применение фрикционной металлокерамики с большой твердостью при использовании в качестве контртела мягкого чугуна или цветного сплава.

3. Образующееся соединение прочнее обоих металлов. Разрушение происходит в основном в глубине мягкого металла, наблюдается сильный износ мягкого металла и малый износ твердого. Пример — трение стали по меди.

4. При трении одинаковых металлов прочность соединения выше исходной прочности металлов, что вызывается процессами деформации и «сварки», разрушение в этом случае носит глубинный характер и износ очень велик.

В настоящее время нет единого мнения в отношении природы сил схватывания, но несомненно, что эти силы являются сложными и в них участвуют и молекулярные явления, и электрические, и чисто механические. Преобладание тех или иных сил зависит от ряда причин, к которым в первую очередь относятся природа материала и условия трения (в частности, скорость и давление).

Важнейшими теориями, объясняющими процесс схватывания, являются рекристаллизационная, диффузионная, энергетическая и теория, основанная на соотношении механических свойств поверхностных пленок и основного металла.

Рекристаллизационная теория впервые была сформулирована Парксом². Сущность его теории заключается в следующем. Реальные поверхности трущихся металлов различно ориентированы и искажены. Для схватывания необходимо, чтобы существовал механизм, позволяющий преодолеть эти препятствия. Таким механизмом является рекристаллизация, при которой средний предел текучести металла приближается к нулю, поэтому требуется относительно небольшая нагрузка для достижения истинного контакта по всей поверхности. При рекристаллизации происходит коалесценция поверхностных окисных пленок и тем самым устраняется причина для непосредственного контакта металлов.

Эти теоретические высказывания подтверждаются многими опытами, однако многие явления не могут быть объяснены этой теорией. Так, например, известно, что схватывание имеет место в про-

¹ F. P. Bowden and D. Tabor, Monograph and Report Series, London, 1953, No. 13.

² Parks, The Welding Journal, 1953, v. 32, No. 5.

цессе деформации при комнатной температуре, т. е. в таких условиях, когда рекристаллизации не происходит.

Диффузионная теория, предложенная Н. Ф. Лашко и С. В. Лашко-Авакян¹, объясняет схватывание явлениями диффузии. Металлические связи возникают под действием теплоты и давления. Однако, если бы диффузия действительно играла решающую роль в явлении схватывания, то скорость деформирования должна была бы очень сильно влиять на величину необходимой деформации, чего на самом деле не наблюдается; при ничтожной скорости деформирования соединения получаются при такой же деформации. С позиций диффузионной гипотезы сплавы (в области твердых растворов) должны проявлять большую склонность к схватыванию, чем чистые металлы, фактически же наблюдается противоположная картина.

Теория, основанная на соотношении механических свойств пленок и основного металла, была предложена Тиликотом². Суть ее заключается в следующем. На поверхности каждого металла имеются тонкостенные окисные пленки, которые резко отличаются по твердости от основного металла. Чем выше показатели отношения твердости пленки и твердости металла, тем меньшая нужна деформация для образования соединения, которая и определит схватывание. Теория, предложенная Тиликотом, носит весьма механистический характер: в ней полностью игнорируются такие важные явления, как внешние условия, состояние кристаллической решетки и химический состав материалов.

Энергетическая теория была предложена А. П. Семеновым³ на основе ряда известных фактов, к числу которых относятся, в частности, следующие:

а) схватывание предварительно наклепанных по всему объему образцов происходит при меньших глубинах вдавливания пуансонов, чем при деформировании отожженных образцов, но при несколько больших деформациях;

б) при повышении температуры для проявления схватывания необходимы деформации меньшей величины;

в) благоприятные влияния на проявление схватывания оказывают также ультразвуковые колебания;

г) дополнительное объемное сжатие (упругое) способствует проявлению схватывания, которое в этом случае наступает при меньших пластических деформациях.

Процесс схватывания обуславливается по энергетической теории в основном энергетическим состоянием кристаллической решетки металлов. Для того чтобы произошло схватывание, необходима определенная разность в энергетических состояниях кристаллических решеток. Этому способствуют все названные выше, а также и ряд других факторов.

¹ Н. Ф. Лашко и С. В. Лашко-Авакян, Металловедение сварки, Машгиз, 1954.

² R. F. Tylecote, Metal Ind., 1952, v. 81, No. 4.

³ А. П. Семенов, Схватывание металлов, Машгиз, 1958.

Атомы идеального монокристалла при обычных условиях имеют минимально возможную энергию, соответствующую нахождению их в узлах кристаллической решетки.

Энергия атомов чистого поликристаллического металла несколько выше этой минимальной энергии.

Способность к схватыванию реального металла соответствует его определенному состоянию. Для проявления схватывания необходимо, чтобы энергия атомов, находящихся в контакте объемов металлов, поднялась выше определенного уровня. Этот уровень А. П. Семенов предложил назвать «энергетическим порогом схватывания». Все рассмотренные выше факторы, а также и ряд других способствуют повышению энергии кристаллической решетки металлов и тем самым способствуют схватыванию.

Процессы схватывания согласно этой теории можно рассматривать следующим образом. При сдавливании двух чистых поверхностей металлов сначала образуются отдельные металлические связи в результате совпадения кристаллических связей или флуктуации энергии. При этом освобождается энергия, воспринимаемая объемами металла, прилегающими непосредственно к зонам соединения. Если при этом выделившаяся энергия недостаточна для того, чтобы энергия, окружающая соединившиеся участки поверхностных атомов, достигла энергетического порога схватывания, то роста зародышей не происходит и они при дальнейшем деформировании разрушаются. В противном случае, т. е., если выделившаяся энергия является достаточной, то начинается самовозбуждающийся процесс роста площади соединения.

Рассмотренная теория процесса схватывания представляется нам наиболее правильной и хорошо объясняющей физическую сущность процесса схватывания.

Исследуя процесс сухого трения, И. В. Крагельский впервые обратил внимание на особое значение окисных пленок, возникающих на фрикционном материале, и предложил так называемую теорию третьего тела.

В процессе сухого трения на поверхности трения развивается достаточно высокая температура, в результате воздействия которой происходит поверхностное окисление фрикционного материала и образование довольно прочной пленки. Состав этой пленки зависит от состава основного материала и условий процесса трения. Такую пленку И. В. Крагельский назвал третьим телом, так как она образуется между двумя основными — фрикционным и контртелом.

Роль третьего тела очень велика, так как образуемая пленка предотвращает схватывание между фрикционным материалом и материалом контртела и, следовательно, уменьшает износ материала и способствует стабилизации коэффициента трения и момента трения. Третье тело только тогда может сыграть положительную роль, если его твердость ниже твердости основного материала и если оно способно к многократному передеформированию.

Исследования, проведенные под руководством автора на фрикционной металлокерамике ФМК-8, показали, что такая пленка образуется вследствие окисления металлических компонентов. Если процесс трения осуществляется в вакууме, то пленки не образуется.

Пленка может сыграть свою положительную роль при условии, если она достаточно прочно соединена с основным металлом, а это, в свою очередь, возможно, если окисная пленка имеет высокое сродство к основному металлу. Это сродство обычно тем больше, чем проще состав металлических компонентов фрикционного материала. Поэтому, например, пленка, образующаяся в процессе трения на фрикционной металлокерамике ФМК-11, состоящая в основном из окисла железа (Fe_3O_4), имеет большее сродство с основным металлом, чем пленка, образующаяся на металлокерамике ФМК-8 и имеющая более сложный состав (Fe_3O_4 , WO_3 , CuO).

Общая характеристика антифрикционных материалов

Современные антифрикционные металлокерамические материалы представляют собой пористые тела, состоящие из зерен металла и графита. Металл составляет основу, графит служит антифрикционной добавкой. В качестве основы в современных металлокерамических материалах применяют железо, оловянистую бронзу, сплавы на алюминиевой основе. Таким образом, пористые металлокерамические материалы состоят из зерен металла, зерен графита и пор, заполненных маслом.

Металлокерамические подшипники могут работать при очень высоких скоростях и при этом без принудительной смазки. Наличие таких высоких антифрикционных свойств пористых подшипников обусловливается содержанием в них свободного графита и пор, заполненных маслом.

Аналогичную графиту роль может играть дисилицид молибдена MoSi_2 , который в последнее время находит все более широкое применение для использования в деталях трения.

Как уже отмечено ранее, высокие антифрикционные свойства пористых металлокерамических подшипников создаются добавками графита или силицида молибдена. Причина такого влияния этих добавок кроется в том, что и графит, и силицид молибдена имеют слоистое строение. Силы связи между атомами, расположенными в одной плоскости, в такой решетке значительно выше сил связи между отдельными атомами, расположенными в различных плоскостях, и поэтому графит обладает незначительной величиной контактного сдвига и легко поддается деформации. В последнее время проведены экспериментальные работы, показывающие, что немалую роль играет также воздух, наполняющий поры графитовых частиц; удаление его путем вакуумирования ухудшает антифрикционные свойства графита.

Аналогичными свойствами обладает и дисилицид молибдена и другие вещества, обладающие аналогичным строением кристаллической решетки.

Важным вопросом эксплуатации пористых подшипников является их самосмазывание в процессе эксплуатации. Масло, находящееся в порах, удерживается в них капиллярными силами. Если эти силы малы, то масло удерживается плохо и активно вытекает из пор при работе подшипников, что дает возможность получить благоприятные условия работы подшипника, но зато подшипник сможет работать более короткое время. Если капиллярные силы велики, то масло в процессе эксплуатации подшипников может долго в них удерживаться, но зато ухудшаются условия смазки трущихся поверхностей.

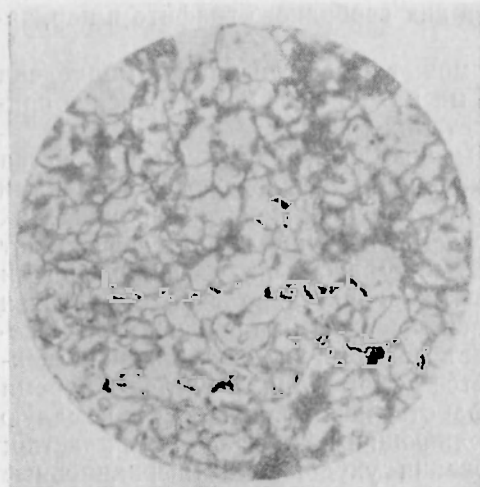
На величину капиллярных сил оказывают влияние многие факторы, в частности, величина пор и степень смачиваемости материала подшипника маслом. Чем мельче поры и чем выше смачиваемость, тем сильнее проявляются капиллярные силы.

Очень важным фактором является равномерное распределение графита среди металлических частиц. Для обеспечения равномерного распределения графита необходимо, чтобы последний имел высокую степень дисперсности.

Структура железографитовых металлов

Типичная нормальная структура железографитовых пористых подшипников показана на фиг. 19. Она представляет собой зерна перлита с вкрапленными частицами свободного графита и с равномерно распределенными порами.

Как показали в своей работе В. И. Лихтман и И. Н. Смирнова, между железом и графитом в процессе спекания происходит взаимодействие, которое может носить различный характер в зависимости от условий спекания.



Фиг. 19. Типичная микроструктура железографитового антифрикционного материала. (Травлен. $\times 240$).

В начальной стадии процесса спекания углерод графита растворяется в аустените, затем происходит диффузионное проникновение в глубь аустенитных зерен и далее при охлаждении после спекания — выделение углерода в виде перлитных или цементитных образований в зависимости от режима охлаждения.

Контактная диффузия углерода в аустенит при спекании имеет две явно выраженные стадии. Первая стадия протекает в основном по границам аустенитных зерен. При более высоких

температурах или более длительных выдержках становится уже заметной объемная диффузия, однако скорость ее ниже диффузии по границам зерен. При подъеме температуры выше 1200° объемная диффузия активизируется и приводит к образованию ледебуритной эвтектики и к полному разделению аустенитных зерен. Процесс образования и науглероживания аустенита приводит к образованию неоднородного аустенита. В этом случае существенно значение имеет скорость подъема температуры.

Нередко при спекании железографитовых изделий образуется в значительном количестве структурно-свободный цементит, что обуславливается возрастанием подвижности атомов углерода по поверхности аустенитных зерен.

Решающим для структурообразования в железографитовых композициях является режим охлаждения спеченных изделий. Изменение этого режима может в значительной степени изменить характер структуры материала. В зависимости от длительности выдержки можно получить либо полное разложение образовавшегося в процессе спекания цементита с образованием феррита, либо его частичное разложение с сохранением перлитной структуры.

Присутствующие в железографитовых материалах частицы графита являются теми зародышами, на которых протекает графитизация этого материала. Спецификой процесса графитизации металлокерамических изделий является то обстоятельство, что этот процесс протекает значительно более активно, чем процесс графитизации обычных чугунов. Эта специфика обуславливается наличием большого количества пор, которые служат как бы резервуарами, в которых может откладываться графит.

А. А. Бочваром были развиты представления о квазиэвтектоидных структурах, согласно которым разложение аустенита всегда начинается с выделения избыточной фазовой составляющей феррита в случае доэвтектоидного состава и цементита в случае заэвтектоидного, пока в аустените не образуется эвтектоидный состав, после чего происходит перлитное превращение при заданной концентрации углерода. Образующийся в этом случае перлит обладает некоторой специфичностью — он обеднен углеродом при доэвтектоидной концентрации и обогащен при заэвтектоидной.

Наиболее благоприятная степень переохлаждения достигается при погружении в масло. В этом случае образуется нормальная структура с мелкодисперсным перлитом.

Использование этих явлений при изготовлении железографитовых материалов спеканием возможно только в том случае, если при науглероживании аустенита в процессе спекания не образовывается цементит. В противном случае охлаждение в масле не приведет к разложению цементита и зафиксирует его наличие в структуре.

Структура железографитовых материалов оказывает решающее влияние на их свойства — прочность, коэффициент трения и износостойчивость.

Наиболее благоприятной структурой является перлитная; материалы, обладающие такой структурой, имеют высокие прочностные

показатели и хорошую износоустойчивость. Материалы с ферритной структурой обладают максимальной пластичностью, минимальной твердостью, хорошей прирабатываемостью, но сравнительно низкой износоустойчивостью.

К числу недостатков материалов с такой структурой относятся их повышенная склонность к схватыванию. Материалы, имеющие в своей структуре свободный цементит, обладают высокой твердостью и высокой износоустойчивостью; к числу недостатков этих материалов относится их повышенный коэффициент трения и склонность к изнашиванию сопрягаемой детали.

Антифрикционные материалы на медной основе

Наиболее широкое применение получили материалы, основу которых составляет оловянистая бронза. Материалы этого типа изготавливаются из шихты, состоящей из медных, оловянных и графитовых порошков. В процессе спекания между оловом и медью происходит взаимодействие с образованием твердого раствора. В зависимости от содержания олова этот раствор может иметь характер однородной α -структуры (с содержанием олова до 8%).

Материалы, обладающие такой структурой, обладают наибольшей износоустойчивостью, хорошей прирабатываемостью, стабильным коэффициентом трения. Графит, входящий в состав таких материалов, ведет себя уже совершенно по-иному в сравнении с поведением в материалах на железной основе. В материалах на медной основе графит не вступает во взаимодействие с металлом, не оказывает влияния на структуру и остается в свободном состоянии независимо от режимов спекания.

КОМПАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под компактными материалами подразумеваются изделия в основном детали машин и приборов, изготовленные методом порошковой металлургии из порошков железа, углеродистой стали, легированной стали, бронзы, латуни, никелевых сплавов, тугоплавких металлов — молибдена, вольфрама, ниобия, тантала и др. Изготовление таких деталей методом порошковой металлургии приводит к значительному упрощению и удешевлению технологии при резком сокращении расхода металла и почти полном исключении механической обработки.

Компактные материалы на железной основе

Прочность спеченных изделий из железного порошка определяется в основном двумя факторами — плотностью и величиной зерна, и она тем больше, чем выше плотность и меньше величина зерна. На плотность спеченного материала из железного порошка большое влияние оказывают форма частиц порошка, давление при прессовании, температура и продолжительность спекания.

В зависимости от метода изготовления железный порошок может иметь различную форму частиц — осколочную (восстановление

окислов и окалины), сферическую (карбонильный метод и метод распыления), блюдцеобразную (вихревой размол) и др. Наибольшая плотность получается при той форме частиц железного порошка, которая обеспечивает высокую плотность укладки. Этим требованиям отвечает порошок, имеющий осколочную форму частиц.

Плотность спеченного железного порошка возрастает примерно пропорционально давлению прессования. Влияние температуры и продолжительности спекания на плотность и, следовательно, на прочность спеченного порошка более сложно, чем влияние давления прессования. Прочность спеченного железного порошка возрастает по мере повышения температуры спекания и длительности выдержки, однако, до определенного предела. При превышении этого предела плотность и прочность начинают снижаться. Снижение свойств в этом случае обуславливается активным ростом зерна.

Спекание железного порошка протекает в основном за счет процессов самодиффузии. На свойства спеченного порошка существенное влияние оказывают условия его изготовления. Прочность и другие механические свойства повышаются с увеличением плотности.

Компактные материалы из легированных сталей

Компактные материалы из легированных сталей можно изготавливать двумя основными методами — из шихты, состоящей из отдельных порошков, и из порошка готовой стали. В процессах прессования и спекания этих двух видов порошков нет принципиальной разницы, однако имеется определенная специфичность, которая заключается в следующем.

Порошок, частицы которого представляют собой готовый сплав, является менее пластичным, чем отдельные его составляющие, и поэтому он требует большего (на 40—70%) давления при прессовании, чем шихта, состоящая из отдельных металлов. Порошок готовой стали требует в подавляющем большинстве случаев отжига перед прессованием, так как находится в состоянии наклепа.

Процессы диффузии в порошках готовой стали протекают значительно медленнее, чем в смеси порошков отдельных металлов, поэтому для спекания брикетов, изготовленных из порошка готовой стали, требуется более высокая температура и более продолжительное время, чем для спекания брикетов, изготовленных из смеси порошков отдельных металлов. Продолжительность спекания достигает иногда 10 час. и более.

Спеченная легированная сталь имеет некоторые специфические особенности по сравнению с литой сталью вследствие того, что скорость процесса роста зерна стали при спекании значительно ниже, чем в литой стали.

Как известно, красностойкость быстрорежущей стали определяется главным образом степенью легированности аустенита карбидами: она тем выше, чем более насыщен аустенит.

Повышение степени насыщения аустенита достигается увеличением длительности нагрева перед закалкой. Однако для литой стали это время ограничивается 3—4 мин., так как при его удлинении начинается активный рост зерна аустенита. Значительным преимуществом метода порошковой металлургии изготовления стали является то обстоятельство, что этот метод, как впервые было показано автором, позволяет значительно удлинять выдержку без заметного роста зерна. Спекание быстрорежущей стали протекает не менее 3—4 час.; при этом аустенит активно насыщается карбидами, в результате чего достигается высокая красностойкость стали, а зерно остается мелким. Это обстоятельство объясняется, по нашему мнению, тем, что частицы порошков имеют тончайшую пленку окислов, которая и служит препятствием для роста зерен.

Порошковая металлургия обеспечивает получение легированных сталей высокого качества.

Технология изготовления компактных материалов из цветных металлов и их сплавов ничем принципиально не отличается от технологии изготовления изделий из спеченного железного порошка или легированных сталей. Если и имеются различия, то они носят главным образом количественный, а не качественный характер и сводятся лишь к тому, что температура и продолжительность спекания для этих материалов значительно ниже, чем для легированных сталей.

Особенности спеченных тугоплавких металлов и их сплавов

В настоящее время освоена и применяется технология изготовления спеченных молибдена, вольфрама, ниобия, циркония, титана, хрома и их сплавов. Различают два вида технологии:

а) прессование и спекание готовых изделий с применением или без применения обжатия;

б) изготовление спеченных заготовок, их проковка и изготовление из них изделий штамповкой или обработкой резанием.

При первом варианте не удается достигнуть 100% плотности и, следовательно, материал, изготовленный таким способом, отличается более низкими показателями прочности. Разность в свойствах материала, спеченного без последующей и с последующей деформацией, тем больше, чем выше температура плавления материала и ниже коэффициенты самодиффузии.

Способность тугоплавкого металла к спеканию, т. е. к образованию плотного брикета, определяется рядом факторов. К числу важнейших из них относятся: коэффициент самодиффузии, степень чистоты металла, зернистость исходного порошка. Процесс спекания протекает тем активнее, чем выше коэффициенты самодиффузии и степень чистоты и чем мельче зернистость исходного порошка. Спеченные тугоплавкие металлы в отличие от литых имеют значительно более мелкую структуру.

Весьма существенное влияние на процесс спекания тугоплавких металлов оказывает среда.

Многие тугоплавкие металлы активно поглощают газы, которые препятствуют усадке и поэтому усадка при спекании таких металлов в вакууме протекает значительно более активно, чем в газовой среде. Эта разница проявляется, например, особенно заметно при спекании таких металлов, как ниобий, тантал, цирконий и ряда других.

По мнению многих специалистов, литые тугоплавкие металлы значительно превосходят по качеству спеченные металлы вследствие значительно большего количества примесей, в частности кислорода в спеченных материалах.

Наибольшая разница в свойствах спеченных и литых тугоплавких металлов имеет место для такого, например, металла, как хром, однако и для этого металла, как видно из табл. 3, разница в свойствах очень незначительна.

Таблица 3

Свойства хрома, полученного различными методами

Состояние хрома	Твердость <i>HV</i> <i>кг/мм²</i>	Предел прочности <i>кг/мм²</i>	Удлинение %	Ударная вязкость <i>кгм/см²</i>	Длительная прочность (за 100 час. при 1150°) <i>кг/мм²</i>
Литой деформированный	110	30—35	0,5—1,0	5,0	1,3
Спеченный	85	18—20	0,2—0,3	1,5	0,5
Спеченный деформированный	100—105	28—30	0,5—1,0	4,5	1,1—1,2

Спеченный алюминиевый порошок

В настоящее время спеченный алюминиевый порошок нашел широкое практическое применение в промышленности. По своей структуре этот порошок представляет собой сочетание частиц алюминия с его окисью (количество окислов доходит до 15%). Особенностью структуры спеченного алюминиевого порошка является мелкая дисперсность (зерна исходного порошка имеют размер 0,3—0,4 мк) и распределение окиси в виде тонкой пленки вокруг зерен алюминия. Вследствие такой структуры пленка окислов как бы блокирует основные зерна алюминия и создает серьезное препятствие для процессов деформации и ползучести. Поэтому спеченный алюминиевый порошок обладает значительно более высокими механическими свойствами, чем обычный чистый алюминий (табл. 4).

Таблица 4

**Механические свойства спеченного алюминиевого порошка
и литого деформированного алюминия**

Сплав	Твердость <i>НВ</i> <i>кг/мм²</i>	Предел прочности <i>кг/мм²</i>	Удлинение %	Ударная вязкость <i>кгм/см²</i>	Длительная прочность (за 100 час. при 500°) <i>кг/мм²</i>
Литой деформированный алюминий	40—50	18—20	10—12	—	—
Спеченный алюминиевый порошок	80—100	34—40	8—10	1,8—2,0	4,5—5,0

III. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ В ПОРОШКОВОМ МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ

КОНТРОЛЬ ПОРОШКОВ

Зернистость

В настоящее время применяются в основном три метода определения зернистости: ситовой, микроскопический и седиментационный.

Ситовой метод применяется для определения гранулометрического состава грубых и средних порошков. Сущность его заключается в последовательном рассивании определенной навески исследуемого порошка через ряд сит с различной величиной отверстий. После отсева получаемые отдельные фракции взвешиваются. Процентное содержание данной фракции может быть выражено следующей формулой:

$$A = \frac{a_1 \cdot 100}{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}, \quad (49)$$

где $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ — веса отдельных фракций.

Полученный гранулометрический состав изображается обычно графически в виде так называемой кривой распределения.

График строится по уравнению, связывающему относительное количество частиц данной фракции F_2 и среднюю величину частиц, причем величина F_2 откладывается обычно по оси ординат.

Величина F_2 численно может быть представлена так

$$F_2 = \frac{n}{d_1 - d_2}, \quad (50)$$

где n — весовое содержание фракции в %;

d_1 — наибольший размер частиц в данной фракции (размер отверстий минусового сита) в мм;

d_2 — наименьший размер частиц в данной фракции (размер отверстий плюсового сита) в мм.

Микроскопический метод основан на том положении, что маленькая проба порошка, выделенная из всей его массы, имеет такой же гранулометрический состав, что и вся масса порошка.

Этот метод применяется для тонких порошков. Приготовленный соответствующим методом препарат порошка (суспензированный в глицерине, репейном масле или в скипидаре) рассматривается в микроскоп под покровным стеклом. Просчитывается общее количество частиц, видимое в поле микроскопа, и затем количество частиц, укладываемых по размерам в одно деление шкалы окуляра микрометра. В шкалу деления укладываются частицы, лежащие по своим размерам в определенных пределах (в микронах). Гранулометрический состав характеризуется распределением количества зерен по классам, которые выражаются в процентах. Для подсчета процентного содержания зерен по фракциям определяется:

средний размер зерен по фракциям

$$d_{\text{ср}} = \frac{d_{\text{min}} + d_{\text{max}}}{2}, \quad (51)$$

где d_{min} и d_{max} — предельные размеры частиц данной фракции;

$S = d_{\text{ср}}^3$ — средний объем зерна данной фракции,

объем всех зерен фракции

$$V = n d_{\text{ср}}^3 \frac{1}{100}, \quad (52)$$

где n — процентное содержание зерен фракции, суммарный объем всех фракций

$$V_{\text{сум}} = V_1 + V_2 + \dots + V_n. \quad (53)$$

В результате процентное содержание каждой фракции по объему составит

$$n_{\text{вес}} = \frac{V_n}{V_{\text{сум}}}. \quad (54)$$

Седиментационный метод основан на способности частиц, падающих в вязкой среде, приобретать постоянную скорость падения. Скорость падения зависит непосредственно от величины частиц. Если приготовить суспензию из порошка, состоящего из частиц различной величины, то те частицы, которые имеют большую величину, будут оседать с большей скоростью. Можно измерять изменение концентрации суспензии в течение определенного времени, что даст представление об относительном количестве зерен той или иной величины в исходном порошке.

Величина частиц может быть определена по следующему уравнению:

$$2r = 20\,000 \sqrt{\frac{2h\eta}{2(D-d)g}} \frac{1}{t} = C_1 \sqrt{\frac{1}{t}}. \quad (55)$$

Численное значение C_1 выражается следующим уравнением:

$$C_1 = 20\,000 \sqrt{\frac{g \cdot 0,01 \cdot h\eta}{2(D-1)981}} = 135 \sqrt{\frac{h}{D-1}},$$

r — радиус частиц в см;
 D — плотность компактного материала в г/см³;
 d — плотность частиц в г/см³;
 g — ускорение силы тяжести (9,8) в г/см²;
 η — вязкость среды в г/см сек.

Седиментационный анализ может осуществляться по различным методам. Одним из наиболее простых методов является взвешивание осадков, выпавших за определенный промежуток времени.

Удельный вес и объемная характеристика

Для определения удельного веса порошка наиболее широкое применение нашел пикнометрический метод. Сущность его заключается в том, что проба исследуемого порошка помещается в пикнометр объемом 10, 25 и 50 мг, после чего свободный объем пикнометра заполняется жидкостью, хорошо смачивающей порошок, но не реагирующей с ним химически и не растворяющей его. Удельный вес порошка рассчитывается по следующей формуле:

$$\gamma_{\text{пор}} = \frac{P_2 - P_1}{v_{\text{ж}} - (P_3 - P_2)}, \quad (56)$$

где P_1 — вес пикнометра в г;
 P_2 — вес пикнометра с порошком в г;
 P_3 — вес пикнометра с порошком и жидкостью в г;
 $\gamma_{\text{ж}}$ — плотность жидкости при температуре измерения в г/см³;
 v — объем пикнометра в мл.

Основными объемными характеристиками порошков являются насыпной вес и объем утряски.

Насыпной вес представляет собой вес единицы объема свободного насыпного порошка.

Объем утряски представляет собой тот минимальный объем, который занимает определенная навеска порошка при ее уплотнении путем утряски.

Между насыпным весом, объемом утряски и удельным весом материала порошка имеется следующая зависимость:

$$\beta = \frac{v_{\text{нас}}}{v_{\text{к}}} \frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{нас}}}, \quad (57)$$

где β — относительный объем;
 $\gamma_{\text{нас}}$ — насыпной вес;
 $\gamma_{\text{к}}$ — удельный вес порошков;
 $v_{\text{нас}}$ — объем насыпки;
 $v_{\text{к}}$ — объем той же навески в компактном состоянии.

Насыпной вес определяется при помощи волюмометра (фиг. 20). В дне воронки 1 имеется сетка с диаметром отверстий 0,2—0,3 мм, через которую вручную протирается порошок, высыпавшийся по стеклам 2, наклоненным под углом 45° в подставленную

внизу формочку 3. Порошок насыпается с избытком горкой и затем разравнивается (срезается) в уровень со стенками формочки.

Насыпной вес определяется по формуле

$$\gamma_{\text{нас}} = \frac{P_2 - P_1}{v} \text{ г/см}^3, \quad (58)$$

где P_1 — вес формочки в г;
 P_2 — вес формочки с порош-
 ком в г;
 v — объем мерки в см^3 .

Объем утряски определяется путем засыпки в цилиндрическую мензурку определенной навески порошка (обычно 10—20 г), которая подвергается (вручную или механически) вибрационному уплотнению до постоянного объема.

Текущность порошка определяется путем измерения времени, в течение которого через отверстие определенного диаметра вытекает определенная навеска порошка.

Текущность определяется по формуле

$$\alpha = \frac{g}{t}, \quad (59)$$

где g — навеска порошка в г;
 t — время вытекания порошка в сек.

Удельная поверхность

В настоящее время применяется в основном два метода определения удельной поверхности порошков: адсорбционный, предложенный Г. С. Креймером, основанный на адсорбции красителя поверхностью частиц порошков, и аэродинамический, основанный на измерении количества газа, проходящего через пробу порошка при определенных условиях.

Адсорбционный метод применим в основном для определения удельной поверхности порошков тугоплавких металлов. В качестве красителя чаще всего применяется метиленовая синь. Навеска порошка обрабатывается раствором красителя и количество адсорбированного красителя определяется колориметрически.

Количество адсорбированного красителя, отнесенное к единице веса или объема исследуемого порошка, прямо пропорционально его удельной поверхности.

Аэродинамический метод имеет несколько разновидностей. Наиболее широкое применение получила методика, предложенная Говоровым. Сущность этого метода заключается в изме-

репии сопротивления, которое оказывает слой испытуемого материала проходящему потоку газа (чаще всего воздуха) при атмосферном давлении.

Наиболее широкое применение получил прибор ПСХ-2, разработанный Всесоюзным институтом тонкого измельчения и помола.

Определение удельной поверхности порошка проводится по следующей методике. Испытуемый порошок высушивается до воздушно-сухого состояния и после охлаждения взвешивается с точностью до 0,01 г. Навеска берется весом 3,33 г для мелких порошков и 10,0 г для грубых порошков.

Если определяется удельная поверхность смеси, величина навески вычисляется по формуле

$$P = n(A\gamma_1 + B\gamma_2 + C\gamma_3), \quad (60)$$

где n — коэффициент, зависящий от степени дисперсности порошков (3,33 для тонких, 10 для грубых);

A, B, C — весовые доли содержания компонентов в смеси;
 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — соответствующие их удельные веса.

Навеска порошка укладывается в кювету на слой фильтровальной бумаги, разравнивается легким постукиванием и уплотняется плунжером (нажатием рукой). Далее измеряется высота слоя при помощи конуса на плашке плунжера и шкалы на внешней поверхности кюветы.

После измерения высоты плунжер удаляется из кюветы и далее при помощи груши под порошком создается разрежение, причем величина его должна быть такой, чтобы жидкость в манометре поднялась до уровня верхней колбочки.

Измеряется время (в секундах) прохождения мениска жидкости в манометре между двумя рисками и при этом записывается температура воздуха.

Удельная поверхность вычисляется по следующей формуле:

$$S = K \frac{M\sqrt{T}}{P} \text{ см}^2/\text{г}, \quad (61)$$

где K — постоянная прибора (дается в его паспорте);

P — навеска порошка в г;

T — время в сек.;

M — постоянная, определяемая по таблицам, прилагаемым к инструкции пользования прибором.

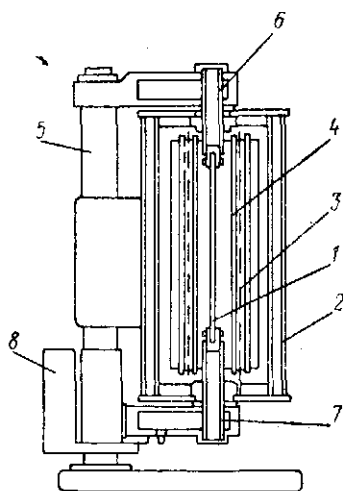
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Теплопроводность

Имеется довольно много различных методов измерения теплопроводности, однако подавляющее большинство из них имеет тот большой недостаток, что требует применения образцов больших размеров.

В. Е. Микрюков предложил установку (фиг. 21), которая позволяет использовать сравнительно малые образцы (длиной до 30 мм и диаметром до 4 мм).

Исследуемый образец 1 помещается в электрическую печь, которая состоит из двух полуцилиндров. Каждый из полуцилиндров состоит из медного кожуха 2 с водяным охлаждением, внутри которого помещается специальный молибденовый нагреватель 4, отделенный от кожуха керамической трубой 3. По оси печи на подставке 5 укреплены специальные цанги 6 и 7, в которых зажимают испытуемый образец. Целесообразно цанги подогревать электрическим током для снижения перепада температуры.



Фиг. 21. Схема установки В. Е. Микрюкова для определения теплопроводности.

1—исследуемый стержень, 2—медный кожух, 3—керамическая труба, 4—молибденовый нагреватель, 5—подставка, 6, 7—цанги, 8—противовес.

Чтобы избежать деформирования испытуемого образца одна из цанг укрепляется на противовесе 8 и может смещаться.

Вся установка располагается на мраморной плите толщиной 30 мм и площадью 500×500 мм и прикрывается притертым к плите колпаком диаметром 320 мм и высотой 400 мм.

Кожух печи, охлаждаемый водой, понижает температуру колпака и плиты до 20—25°. Такое устройство дает возможность держать в электропечи, где укрепляется образец, высокий вакуум (до 10^{-5} мм рт. ст.).

Исследуемый образец нагревается постоянным электрическим током от аккумуляторной батареи напряжением 4 в. Сила тока в стержне регулируется реостатом.

Температура образца измеряется термомпарами, которые укрепляются в трех точках образца припайкой.

Дилатометрия

Дилатометрия позволяет определять коэффициенты линейного расширения, усадку в процессе спекания и некоторые другие показатели.

Наиболее важным является определение коэффициента линейного расширения.

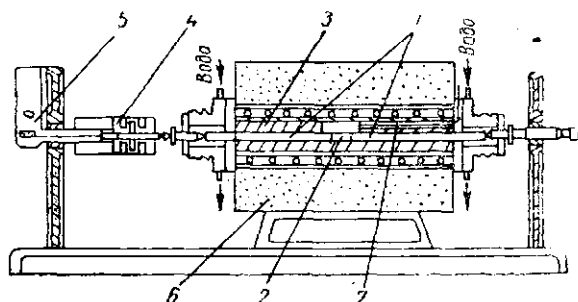
Обычные дилатометры, например типа Шевенара, малоприспособны для исследования металлокерамических материалов, так как требуют длинных и тонких образцов, которые изготовить из металлокерамических материалов очень трудно.

Наиболее пригодным для этих материалов является кварцевый дилатометр (фиг. 22), позволяющий исследовать металлокерами-

ческие образцы укороченного типа диаметром 6—10 мм и длиной 10—20 мм.

Основными узлами dilatометра являются микроскоп МБП-4 и трубчатая печь. В печь сопротивления с молибденовым нагревателем помещаются кварцевые стержни 1, прикрепленные зажимом к столику микроскопа. Испытуемый образец 2 помещается в графитовую трубку 3 и плотно прижимается к концам кварцевых стержней, которые соединены с индукционным датчиком 4.

Перемещение кварцевого стержня 1 в результате термического расширения образца, а также фазовых превращений, происходя-



Фиг. 22. Принципиальная схема dilatометра.

1—кварцевые стержни, 2—образец, 3—графитовая трубка, 4—индукционный датчик, 5—приставка от оптиметра, 6—печь с молибденовым нагревателем, 7—термопара.

щих в исследуемом образце, контролируется при помощи оптиметра 5.

Температура в печи 6 измеряется платинородневой термопарой 7, присоединенной к гальванометру, и регулируется трансформатором ЛАГР-1, что дает возможность регулировать скорость нагрева. Образцы нагреваются в печи со скоростью около 5° в мин. Измерения производят через каждые 50° до 1100—1200°.

Коэффициент линейного расширения может быть определен по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{l_1 - l_0}{(t_1 - t_0) l_0}, \quad (62)$$

где l_0 — исходная длина образца при комнатной температуре;

l_1 — длина образца при температуре.

Для получения точных результатов необходимо вносить поправку на расширение кварцевых частей прибора. Для определения этой величины в патрон вместо образца помещается кварцевый столбик таких же размеров, как испытуемый образец.

Наблюдения обычно записываются по следующей форме:

№ по пор.	$t^\circ \text{C}$	Δl образца	Δl кварца	$\frac{\Delta l_{\text{образца}} - \Delta l_{\text{кварца}}}{l}$	α	$\alpha_{\text{сред}}$
-----------	--------------------	--------------------	-------------------	--	----------	------------------------

Здесь $\frac{\Delta l_{\text{образца}} - \Delta l_{\text{кварца}}}{l}$ — относительное удлинение образца с поправкой на удлинение кварца.

Описанный прибор обеспечивает точность измерений в 2—3%.

Плотность спеченных изделий определяется в основном двумя методами: расчетным и гидростатическим.

Расчетный метод применим к изделиям простой геометрически правильной формы, размер которых может быть измерен с достаточной точностью.

Плотность по этому методу определяется путем деления веса на объем.

Гидростатическим методом можно определить плотность образцов любой формы.

Плотность по этому методу определяется по следующему уравнению:

$$\gamma = \frac{P_1}{(P_1 - P_2) \gamma_0 (1 + \alpha t)}, \quad (63)$$

где P_1 — вес тела в воздухе в г;

P_2 — вес тела в жидкости в г;

γ_0 — плотность жидкости при комнатной температуре;

α — коэффициент объемного расширения;

t — температура опыта в °C.

Если пористость исследуемого материала превышает 15%, измерение плотности гидростатическим методом может привести к неточным результатам, так как в этом случае жидкость проникает в поры. Во избежание этого образец пропитывают парафином или покрывают его поверхность тонким слоем вазелина.

Взвешивание образцов производят на аналитических весах, снабженных приспособлением для погружения их в жидкость.

Модуль упругости

Между модулями упругости компактного литого материала и спеченного существует связь, которая выражается следующим уравнением:

$$\frac{E'}{\alpha} = E, \quad (64)$$

где E' — модуль упругости спеченного материала;

E — модуль упругости литого материала;

α — величина номинального сечения.

Одним из наиболее приемлемых методов измерения модуля упругости является метод, предложенный Р. Киффером и В. Готоном.

Сущность метода заключается в возбуждении продольных колебаний в испытуемом образце при помощи источника колебаний

с частотой 0—120 кГц, которые передаются образцу через кварц. Возбужденное колебание образца принимается кварцем и усилителем с электронным потенциометром. Модуль упругости по этому методу определяется по следующей формуле:

$$E = \frac{4f^2 l^2 \gamma}{n^2}, \quad (65)$$

где E — модуль упругости в дин/см^2 ;
 f — частота колебаний;
 l — длина образца в см ;
 n — порядок колебаний;
 γ — плотность материала в г/см^3 .

Относительная хрупкость

Хрупкие металлокерамические материалы отличаются той особенностью, что практически не удлиняются при испытании на разрыв, имеют низкие показатели ударной вязкости, не имеют (по крайней мере при нормальной температуре) заметной стрелы прогиба. Поэтому суждение об относительной степени хрупкости таких материалов с помощью обычных методов практически невозможно.

Вполне удовлетворительные результаты дает так называемый «статистический» метод, согласно которому опытный образец подвергается уколам микротвердости. Укол, который не приводит к образованию трещин, относится к нулевой группе; укол, дающий одну трещину, — к первой группе, две трещины — ко второй группе, три трещины — к третьей группе, три трещины и два скола — к четвертой группе, больше четырех трещин — к пятой группе.

Составляется таблица следующего вида:

Группа уколов	Количество уколов	Группа уколов	Количество уколов
0	1, 1, 1, 1, 1	3	1, 1, 1, 1, 1, 1 . . .
1	1, 1, 1, 1 . . .	4	1, 1, 1, 1, 1, 1 . . .
2	1, 1, 1, 1, 1 . . .	5	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1 . .

Далее высчитывается статистический показатель твердости по следующему уравнению:

$$X = 0 \cdot N_0 + 1 \cdot N_1 + 2 \cdot N_2 + 3 \cdot N_3 + 4 \cdot N_4 + 5 \cdot N_5 \dots, \quad (66)$$

где $N_1 \dots N_5$ — количество уколов, давших ту или иную группу разрушений.

Степень хрупкости материала определяется по уравнению

$$P = \frac{x}{n}, \quad (67)$$

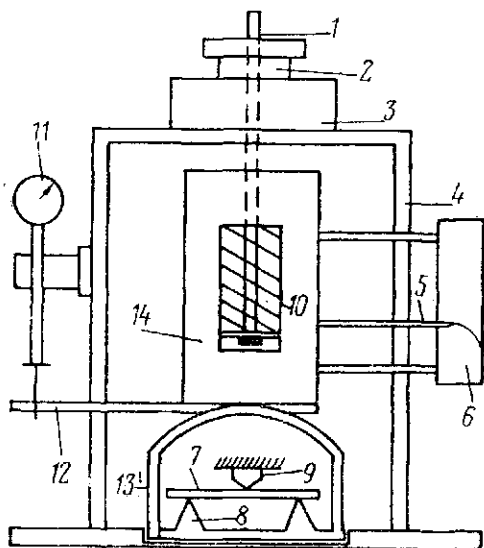
где n — общее число уколов.

Число P тем выше, чем больше степень хрупкости материала.

Описанный метод не может охарактеризовать степень хрупкости материала в каких-либо различных единицах, но он дает достаточно хорошее представление о сравнительных показателях хрупкости.

Характер разрушения

Характер разрушения металлокерамического материала определяется в основном следующими признаками: общим видом излома образца, видом трещины разрушения, углами наклона элементарных участков поверхности разрушения.



Фиг. 23. Приспособление для определения характера образующейся трещины в металлокерамических материалах (по Е. Н. Герману).

1—нагружающий шток, 2—микровинт, 3—направляющая муфта для микровинта, 4—стойка, 5—приспособление для крепления регистрирующего пера, 6—барабан с регистрирующей бумагой, 7—испытываемый образец, 8—нагружающие призмы, 9—опора, 10—нагружающая пружина, 11—индикатор, 12—планка, передающая деформацию образца на индикатор, 13—тяга, 14—направляющий стакан.

На излом образца существенное влияние оказывает степень пластичности материала. Для хрупких материалов характерен ровный, гладкий излом, а для материалов вязких — излом более сложного профиля со многими плоскостями скалывания. Поэтому при рассмотрении излома можно составить качественное представление о степени хрупкости материала.

Для определения характера образующейся трещины разрушения удобнее всего применять приспособление (фиг. 23), предложенное Е. Н. Германом.

Это приспособление устанавливается на микроскопе и с его помощью на образец с торцевой (полированной) стороны микрометрическим винтом дается нагрузка до появления в образце трещин. Процесс образования

и развития трещин наблюдается в микроскоп.

Трещины могут образовываться в зернах или идти по границам зерен. Если материал состоит из двух или нескольких фаз, трещина может проходить в зависимости от степени пластичности по зернам всех фаз или только по некоторым из них и по границам зерен остальных фаз.

Характер разрушения может также оцениваться по методу, предложенному Я. Б. Фридманом и Т. А. Гордеевой.

В случае разрушения кристаллического сплава по телу зерна разрушение проходит по плоскости скольжения для касательных напряжений и по плоскости спайки для отрыва от нормальных напряжений. Эти плоскости являются наиболее слабыми местами кристалла, поэтому максимум повторяемости углов наклона элементарных участков поверхности разрушения для отрыва будет

падать на величину углов, лежащую в интервале 20—30°, а для быстрого разрушения эта величина лежит в пределах 50—60°.

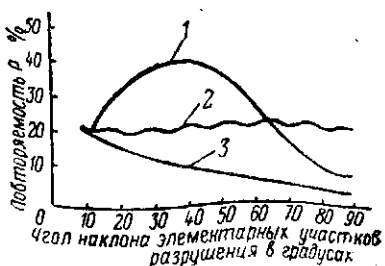
Практически этот метод осуществляется следующим образом. Разрушается (обычно путем испытания на разрыв) 8—10 образцов исследуемого материала, профиль излома проектируется на экран, по проекции профиля определяются углы наклона элементарных участков разрушения сплава. Далее составляется график

$$P=f(\alpha),$$

где P — повторяемость определяемых углов наклона в %;

α — величина углов наклона.

На фиг. 24 приведены статистические кривые $P=f(\alpha)$.



Фиг. 24. Кривые $P=f(\alpha)$ для некоторых металлокерамических материалов.

1—для вязких — по зернам, 2—по границам зерен, 3—для хрупких — по зернам.

Горячие испытания

К группе специфических методов горячих испытаний металлокерамических материалов относятся испытания на термостойкость, длительную жаропрочность на изгиб, длительную жаропрочность на разрыв и испытания на ползучесть.

Специфичность этих методов заключается в том, что они осуществляются на сравнительно малых образцах, что вызвало необходимость конструирования специальной аппаратуры.

Описанные ниже методы разработаны Е. Н. Германом с сотрудниками.

Испытание на длительную прочность при температуре до 1300°. Для испытания применяются плоские образцы, условно названные нами радиусными (фиг. 25). Испытанию подвергаются 20 образцов при определенной температуре при различных напряжениях в нисходящем порядке по два-три образца на напряжение. После разрушения образцов при заданной температуре строится кривая длительной прочности в двойных логарифмических координатах «напряжение — время до разрушения».

Предел длительной прочности вычисляется по формуле

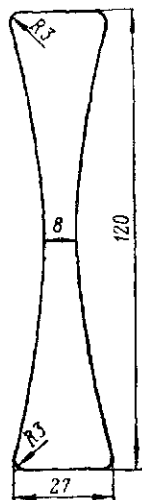
$$\sigma_D'' = \frac{P}{P_0} \text{ кг/мм}^2, \quad (68)$$

где P — постоянная растягивающая нагрузка в кг;

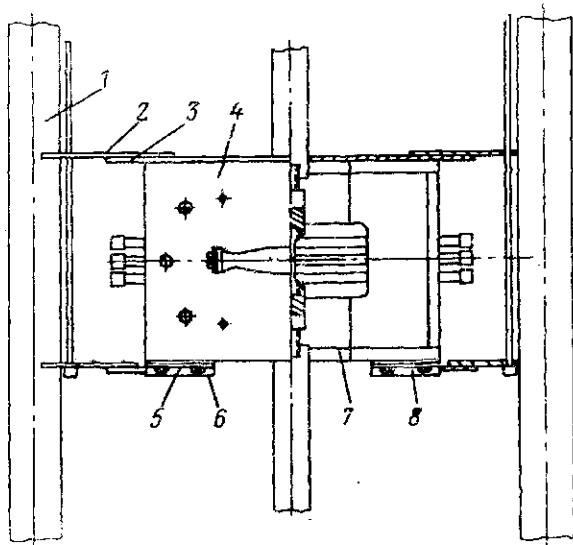
P_0 — начальная площадь поперечного сечения образца по центру в мм.

Установка (фиг. 26) для испытания состоит из печи, которая допускает нагрев образцов до 1200—1300°, и терморегулятора. Печь разъемная и состоит из двух половин, одна из которых крепится на стержне 1 держателя при помощи направляющей 5 бронзовой втулки.

ки 6 и фиксирующего винта, вторая (правая) часть корпуса печи может вращаться на оси с помощью кронштейна 7. Металлический корпус печи помещен в шифероасбестовый кожух 4. Печь крепится на двух передних колоннах машины ДСТ-5000 с помощью колодок 2 и 8, перекладки 3 и стержня 1.



Фиг. 25.
Схема плоского образца "радиусного" типа.



Фиг. 26. Установка для испытания металлокерамических материалов на длительную прочность.

1—стержень держателя, 2—колодка, 3—перекладка, 4—кожух, 5—направляющая, 6—втулка, 7—кронштейн, 8—колодка.

Печь может не только раскрываться для удобства крепления образца в захватах, но и перемещаться по вертикальной оси вдоль колонок и по горизонтальной оси вдоль стержня, а также по мере надобности может быть легко снята с машины.

Нагрев печи производится шестью сегментовыми стержнями. Водоохлаждаемые захваты выведены вне рабочего пространства печи. Автоматическое регулирование и запись температуры во время испытания производится электронным потенциометром ЭПД-17 в комплекте с платинородиевой термопарой.

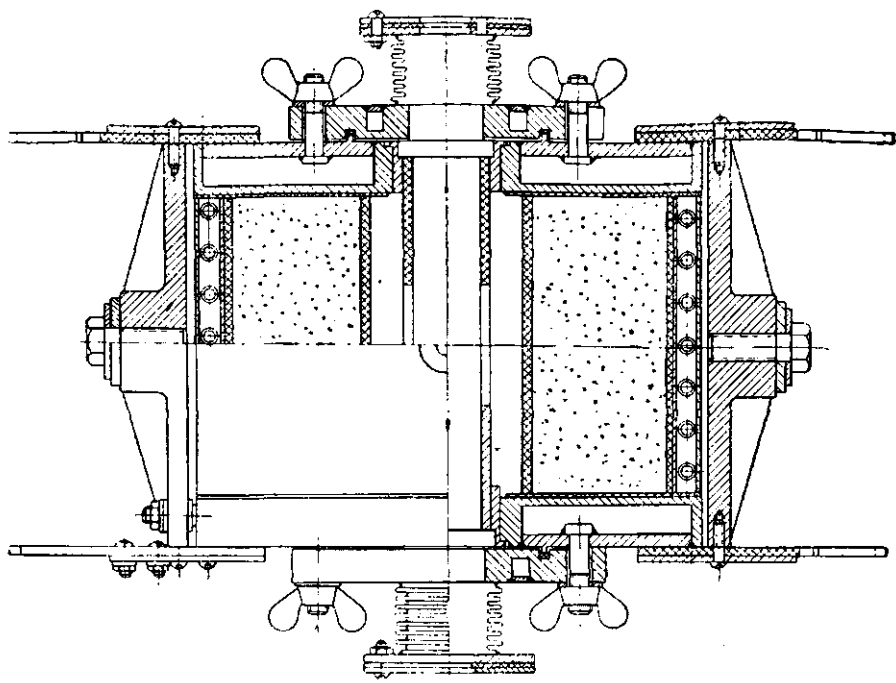
Описанная методика позволяет производить испытания в воздушной среде и поэтому только на образцах, защищенных от окисления соответствующими покрытиями.

Испытание образцов в защитной среде до 2500° производится в электропечи с графитовой трубой (фиг. 27). Труба в этой печи снабжена продольными вырезами, размеры которых зависят от размера испытуемых образцов и мощности трансформатора.

Испытания на ползучесть. Описанная ниже методика предусматривает проведение испытания металлокерамических ма-

териалов на ползучесть при изгибе при температуре до 1200° (фиг. 28). Применяются образцы прямоугольного сечения со следующими размерами: $l=60$ и 100 мм; $b=10$ и 15 мм; $a=5$ и 10 мм.

Образец 1 закрепляется одним концом в отверстия стойки 2, изготовленной из жаропрочного сплава, а другим концом с помощью специального захвата 3 соединен с рычагом 4, изготовленным из жаропрочного сплава. На конце рычага навешивается груз 5 (сосуд с дробью), позволяющий осуществлять плавное нагружение



Фиг. 27. Установки для горячих испытаний металлокерамических материалов в защитной среде.

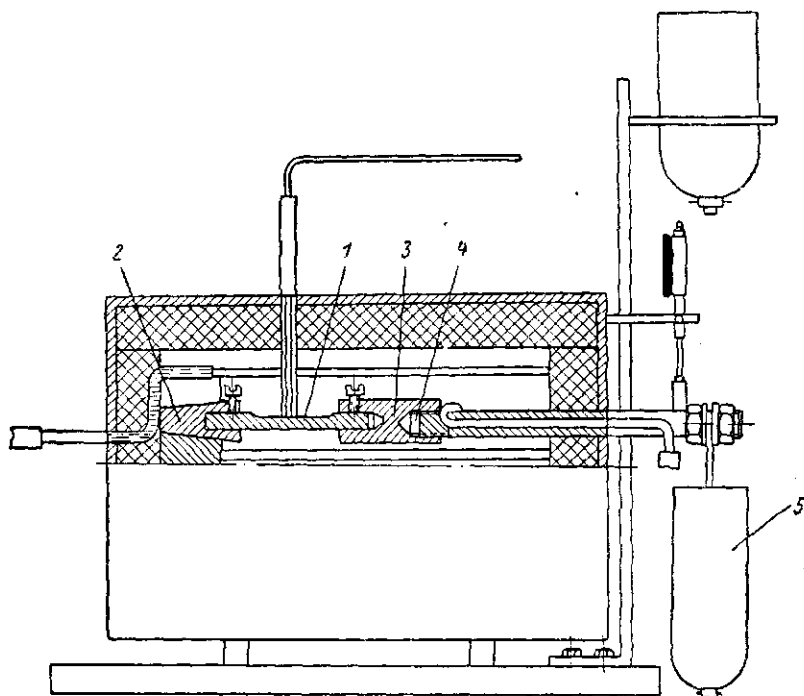
и разгрузку образца. Установка позволяет создавать напряжение на образце в пределах $200-0,25$ кг/мм². Образцу сообщают нагрузку при помощи рычага из жаропрочного сплава длиной 280 мм. Диаметр рычага выбирается с таким расчетом, чтобы максимум напряжения на нем и на образце под влиянием изгибающего момента от веса самого рычага был ниже предела упругости.

Установка позволяет замерять с большой точностью весьма малые деформации, что и позволяет проводить испытания металлокерамических материалов, отличающихся, как известно, малой деформацией.

Измерение величины ползучести осуществляется по следующей методике. Образец нагревается в течение 1 часа до заданной температуры, выдерживается при этой температуре 30 мин. для создания стабильного теплового режима и затем плавно нагружается

до заданного напряжения. Замер деформации в течение первых 80 час. производится каждые 15 мин., остальное время при установившейся скорости ползучести через каждый час. Описанный способ обеспечивает очень большую точность.

Испытания на термостойкость. Существуют два основных метода испытания материалов на термостойкость.



Фиг. 28. Установка для испытания металлокерамических материалов на ползучесть.

1—образец, 2—стойка, 3—захват, 4—рычаг, 5—груз.

По одному из них образцу дают определенную нагрузку в течение определенного времени (обычно 100 час.) и далее исследуется потеря прочности вследствие образования трещин. По второму испытание проводится до разрушения образца, и при этом замеряется количество теплосмен, которое выдерживает образец до разрушения.

Для металлокерамических материалов применяется почти исключительно второй метод.

Металлокерамические образцы для испытания на термостойкость применяются обычно плоские. Образцы нагреваются электрическим током либо путем внешнего обогрева с помощью электропечей или же индукционного тока. Все источники нагрева образцов рассчитываются таким образом, чтобы образец нагревался до необходимой температуры ($1200\text{--}2000^\circ$) в течение короткого времени (25—30 сек.). Охлаждение образцов производится струей сжатого воздуха также в течение короткого времени.

Таблица 5

Характеристика важнейших травителей, применяемых для выявления структуры металлокерамических материалов

Наименование травителя	Химический состав	Методика применения	Действие
------------------------	-------------------	---------------------	----------

• Для сплавов на медной основе

Аммиачный раствор перекиси водорода	Аммиак (насыщенный раствор) 50 мл Перекись водорода (3%-ная) 50 мл	Применяется только свежий раствор. Наносится ваткой на полированную поверхность шлифа, которая тщательно промывается водой сразу же после травления	Выявляет зерна чистой меди
Персульфат аммония	Персульфат аммония 10 г Вода 90 мл	То же	Хорошо выявляет зерна чистой меди и твердого раствора на ее основе
Хлорное железо	Хлорное железо 5 г Соляная кислота (уд. в. 1,19) 5—6 мл	Шлиф травится погружением в раствор на короткое время (30—40 сек.)	То же

Для алюминия и его сплавов

Едкий натр	Едкий натр 0,1—1 г Вода 100 мл	Протирается ваткой в течение 10 сек.	Выявляет зерна чистого алюминия
Азотная кислота	Азотная кислота (уд. в. 1,49) 28 мл Вода 75 мл	Шлиф травится в подогретом до 70° растворе в течение 3—30 сек.	Выявляет зерна чистого и твердого раствора

Для железа, стали, железуглеродистых материалов

Персульфат аммония	Персульфат аммония 10 г Вода 90 мл	Шлиф травится погружением в холодный раствор	Окрашивает зерна феррита в темный цвет
Едкий натр	Едкий натр 25 г Пикриновая кислота 2 г Вода 100 мл	Шлиф травится погружением в кипящий реактив в течение 5—10 мин. при 100°	Окрашивает цементит
Иодный препарат	Раствор иода в этиловом спирте (концентрация 3—6%)	Шлиф травится погружением в холодный раствор	Хорошо дифференцирует структурные составляющие железуглеродистых сплавов

Обычно установки изготавливаются на два образца, из которых один нагревается, а другой охлаждается, и они автоматически меняются местами. Количество теплосмен автоматически фиксируется специальным счетчиком. В момент разрушения образца счетчик автоматически выключается, и на нем фиксируется количество теплосмен, которое выдержал образец.

Металлографический контроль

Металлокерамические материалы в большинстве случаев содержат остаточную пористость, что создает некоторые затруднения в приготовлении шлифов, так как в поры может забиться полирующее средство и исказить структурную картину. Хрупкие металлокерамические материалы при изготовлении шлифов склонны к выкрашиванию. Поэтому при изготовлении шлифов хрупких материалов необходимо прибегать к некоторым специфическим приемам, в частности осуществлять постепенный переход от одной операции к другой и не применять грубокристаллических шлифующих и полирующих средств.

В последнее время для получения полированных поверхностей на хрупких материалах успешно применяется ультразвуковая обработка.

Процесс изготовления шлифов складывается из следующих основных операций: грубое шлифование, шлифование, полирование.

Грубое шлифование осуществляется обычно на карборундовых кругах зернистостью № 40—60.

Шлифование производится на наждачной бумаге или же на чугунном диске шлифовальными порошками. В качестве последних применяется алмазная пыль, карбид бора, крокус, окись хрома. При использовании наждачной бумаги (она применяется обычно для более мягких материалов) операцию начинают с № 100—140 и заканчивают № 220—240. Шлифовальные порошки также обычно применяются двух-трех фракций, получаемых путем отмучивания.

Полирование осуществляется либо на дисках, на которые натянуто сукно, либо на чугунных дисках. В первом случае на сукно непрерывно поступает водная суспензия тончайшего порошка окиси алюминия, окиси хрома или окиси магния. Во втором случае применяется обычно очень тонкая алмазная пыль или пыль из карбида бора, которая вкрапливается в чугунный диск.

Шлифуются и полируются металлокерамические материалы всухую только с помощью алмазной пыли или пыли из карбида бора.

Характеристика важнейших травителей, применяемых для металлокерамических материалов, приведена в табл. 5.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение	3
--------------------	---

I. Общие основы металловедения металлокерамических материалов

Контактная поверхность	
Взаимодействие твердых поверхностей	5
Взаимодействие твердых поверхностей с жидкостью	7
Взаимодействие твердых поверхностей с газами	9
Металлические порошки	
Свойства порошков	10
Порошок как сыпучее тело	12
Процессы прессования	
Пластическая деформация	13
Динамика процесса прессования	14
Основные характеристики процесса прессования	16
Свойства прессовок	18
Влияние некоторых дополнительных факторов	19
Особенности процесса прессования различных типов порошков	20
Спекание	
Общие вопросы теории спекания	21
Отдельные важнейшие теории спекания	28
Прочность металлокерамических материалов	41

II. Специальные вопросы металловедения металлокерамических материалов

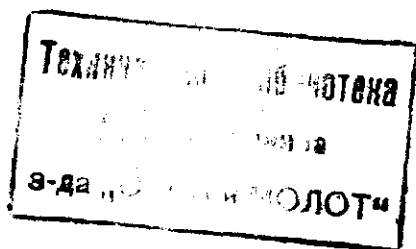
Металлокерамические жаропрочные сплавы		46
Взаимодействие тугоплавких соединений между собой и с металлами		47
Природа тугоплавких соединений		48
Эксплуатационные свойства тугоплавких соединений и сплавов на их основе		50
Особенности технологии изготовления материалов на основе тугоплавких соединений		55
Трибционные и антифрикционные материалы		
Общая характеристика трибционных материалов		56
Физико-химические основы процесса сухого трения		58
Общая характеристика антифрикционных материалов		63

Структура железнографитовых материалов	64
Антифрикционные материалы на медной основе	66
Компактные материалы	
Компактные материалы на железной основе	66
Компактные материалы из легированных сталей	67
Особенности спеченных тугоплавких металлов и их сплавов	68
Спеченный алюминиевый порошок	69

III. Методы контроля в порошковом металлостроении

Контроль порошков	
Зернистость	71
Удельный вес и объемная характеристика	73
Удельная поверхность	74
Определение физических и механических свойств	
Теплопроводность	75
Дилатометрия	76
Модуль упругости	78
Относительная хрупкость	79
Характер разрушения	80
Горячие испытания	81
Металлографический контроль	86

44105



Издательский редактор А. А. Слюбаева

Техн. ред. А. Я. Новик

Т-12168. Подписано в печать 22/XII 1961 г.

Учетно-изд. л. 5,60.

Формат бумаги 60×92¹/₁₆=2,88 бум. л.—5,75 печ. л.

Цена 59 коп.

Тираж 5 550 экз.

Заказ 926/5031

Типография Оборонгиза

Авторские исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
12	3 сверху	$dh_{\text{нас}} =$	$dh_{\text{нас}} =$
48	19 снизу	растворимого	растворенного
50	4 сверху	Pp'	Pp'
74	1 снизу	Говоровым	Товаровым