1.*Общая характеристика порошковой металлургии и свойства порошков*.

*История развития ПМ в России*. Основным стимулом зарождения и развития ПМ до сих пор являлась потребность в новых материалах, невозможность их получения и обработки с помощью традиционных методов. Основы современной ПМ были заложены П. Г. Соболевским в 1826-1827гг.в связи с необходимостью переработки порошка платины и отсутствием возможности его переплавки. В НГТУ на базе работ, проводимых с середины 60-х гг. была начата разработка нового направления в порошковой металлургии-горячей обработки давлением пористых порошковых заготовок, существенно расширившей возможности этой прогрессивной области науки и техники. Созданный в университете научный задел и материально-техническая база, наличие высококвалифицированных кадров, высокая эффективность выполненных работ и широкие перспективы дальнейшего развития послужили открытием в 1972г. в его составе проблемной научно-исследовательской лаборатории динамического горячего прессования, долгие годы являвшейся в стране ведущей координирующей организацией в области динамического горячего прессования. Учитывая интенсивное развитие порошковой металлургии в Ростовской области и на Северном Кавказе, при кафедре материаловедения и технологии материалов была открыта специальность '' Композиционные и порошковые материалы, покрытия''. Кафедра явилась базовой при организации в НГТУ диссертационного совета.

*Основные области применения ПМ*. Порошковые материалы используются практически в любой области техники, и объем их применения непрерывно расширяется. Это связано как с возрастающей ролью, которую выполняют материалы вообще, так и со специфическими особенностями, присущими только порошковым материалам. Так, развитие электронной техники было бы невозможно без развития производства полупроводников, то же можно сказать в отношении космической техники, ядерной энергетики.

*Спеченные антифрикционные материалы* позволили повысить надежность и долговечность узлов трения, снизить потери на трение, заменить дорогостоящие подшипники качения, на подшипники скольжения или баббиты и брынзы на железографитовые псевдосплавы. Разработка материалов твердыми смазками сделала возможным их применение в устройствах, где использование жидких смазок вообще не допустимо, например в пищевой промышленности, при высоких температурах.

*Пористые порошковые материалы* широко используются в узлах трения, фильтрах, тепловых трубах, уплотнениях.

*Фрикционные порошковые* *материалы* являются, по существу, композиционными и состоят из металлических и неметаллических компонентов. Они имеют наиболее высокие фрикционные свойства и широко применяются.

*Электротехнические материалы* – контакты, магнитомягкие и магнитотвердые материалы, инструменты для электроэрозионной обработки, точечной и роликовой сварки – находят все более широкое применение в электротехнике, энерго – и аппаратостроении, автоматике и телемеханике, радиоэлектронике и других отраслях.

*Порошковые конструкционные материалы* являются наиболее распространенной продукцией ПМ. Потребность в них составляет около 60% суммарной потребности в продукции ПМ.

*Жаропрочные, жаростойкие и композиционные материалы* определяют развитие отраслей современной техники, где без обеспечения специальных свойств невозможна эксплуатация машин и агрегатов: авиационной, ракетной техники, космонавтики, химического машиностроения. Для их нужд были созданы тугоплавкие металлы и сплавы, тугоплавкие соединения, получаемые в большинстве случаев только методами ПМ.

*Тугоплавкие и твердые бескислородные соединения*  *и материалы* на их основе-карбиды, бориды, нитриды, силициды и другие - находят применение благодаря своим уникальным свойствам во многих отраслях промышленности, например инструментальной.

*Твердые сплавы -* важнейшие широко распространенные порошковые материалы, при получении которых в полной мере реализуются возможности ПМ : получение композиционных материалов из компонентов с резко различной температурой плавления, достижение уникального комплекса физико – механических свойств, безотходная технология. Применяются твердые сплавы в инструментальной промышленности, буровой технике, при обработке давлением.

*Материалы для современной атомной энергетике* должны выдерживать экстримальные механические и термические нагрузки с одновременным воздействием физических факторов, они используются в качестве поглощающих и замедляющих элементов, а так же топлива. Определенную их часть составляют порошковые материалы.

*Эрозионностойкие материалы* должны сочетать разнообразные и необычные свойства изделий и обеспечивать их работоспособность в очень тяжелых условиях эксплуатации. Примером могут служить турбины, где наиболее напряженной деталью является сопловой вкладыш, рабочая температура на поверхности составляет 3500-3600°С.

. С увеличением связности частиц увеличиваются затраты на формирование изделий, но уменьшается вероятность взаимодействий материала с внешней средой и затраты на его защиту. Порошок, являющийся исходным материалом для ПМ, в этом отношении занимает промежуточное положение между жидкостью твердым телом , обладая савокупностью частиц текучестью, а в объеме каждой частицы – деформируемостью.

**Металлическим порошком -** называется совокупность частиц металла, сплава или металлоподобного соединения размерами до миллиметра, находящихся в контакте и не связанных между собой. **Лигатурами** - называются вспомогательные сплавы, применяемые для жидкотекучести . Частица представляет собой индивидуальное тело с небольшими размерами во всех трех измерениях. В большинстве случаев размеры частиц, используемых в ПМ, составляют 10-100 *мкм.* В связи с этим они имеют развитую поверхность, во многом определяющую их поведении при дальнейшей обработки и отличающую ее от обычных материалов даже идентичного состава. Второй главной особенностью частицы является значительно большее содержание (относительное) в ней *объемных дефектов –* пор и включений.

Физика и химия поверхности порошков. Поверхность твердого тела является зоной, где межатомные связи не скомпенсированы. Сорбция – *поглощение вещества из окружающей среды твердыми или жидкими телами.* Поглотитель называют *сорбентом,* поглощаемое вещество – сорбатом.**Абсорбция** –поглощение сорбата всем объемом сорбента. **Адсорбцыя** – поглощение сорбата поверхностью сорбента. **Хемосорбцыя –** поглощение сорбентас образованием химических соединений, сопровождающееся тепловым эффектом. Состояние поверхности раздела между фазами А и В или даже между частицами одной фазы можно охарактеризовать поверхностным натяжением. **ПАВ –** это вещества, способные адсорбироваться на поверхностяхраздела фази понижать величины.

**Поверхностное натяжение** характеризует работу перехода атомов из внутренней части материала на поверхность при образовании единицы новой поверхности.

**Поверхностная энергия-**избыток энергии поверхностного слоя на границе двух соприкасающихся фаз, определяемый различным характером межчастичного взаимодействия в обеих фазах. При высокой температуре и повышенной диффузионной подвижности атомов площадь поверхности может сохраниться, но если ее геометрическая форма была неправильна или нарушена, то она изменяется. Увеличение поверхности раздела при измельчении частиц связано с энергетическими затратами, а ее уменьшение энергетически целесообразно и может являться стимулом для протекания определенных процессов, например при спекании или при температурном нагреве.

*Микроструктура поверхности*. Идеализированные поверхности можно разделить на три типа: сингулярные, вицинальные и диффузионные. Сингулярные поверхности раздела фаз отличаются от диффузионных количеством атомных молекулярных слоев, параллельных поверхности кристалла, в которых осуществляется переход от кристалла к пару. Реальные поверхности содержат так называемые поверхностные дефекты, то есть такие нарушения в идеальном расположении атомов, которые имеют большую протяженность в двух направлениях и незначительную - в третьем.

*Объемные дефекты частиц порошков*. Наряду с точечными линейными и поверхностными, присуще структуре литых металлов. Они имеют размеры одного порядка в трех измерениях и несколько порядков превышают размеры точечных дефектов. К этому виду дефектов литых металлов относятся субмикропоры, являющиеся результатом изотропного роста скоплений вакансий, субмикропузыри, сегрегации и так далее. С уменьшением размеров тел (частиц) влияние этих факторов возрастает, одновременно увеличивается интенсивность взаимодействия с окружающей средой, приводящая к повышению газонасыщенности и окисленности металла. Все это вызывает увеличение количества объемных дефектов в порошковых частицах по сравнению с литыми и обработанными давлением металлами. Неметаллические включения- это преимущественно оксиды основного (железа) и примесных элементов.Поры в исходных частицах могут быть только внутренние, они мелкие, возникают при получении порошка за счет усадки, газообразования, механического воздействия(трещины) и др.

*Химические свойства порошков*. К химическим свойствам металлических порошков относятся их химический состав, газонасыщенность, пирофорность, токсичность, взрывоопасность. Химический состав оценивают содержанием основных компонентов, примесей или загрязнений и газов. Зависит он от состава исходных материалов и метода получения порошков. Предельное содержание примесей в порошках определяется их допустимым количеством в готовой продукции. Химический анализ по методикам, принятым для общего анализа металлов. Исключением является лишь определение содержания кислорода. Газонасыщенность­­- характерная особенность порошков. Содержатся газы на поверхности частиц (адсорбированные) и внутри их, попадая в процессе изготовления и при разложении добавок.Ухудшаются условия прессования (хрупкость) и спекания (коробления).

*Физические свойства*. К физическим свойствам порошков относятся: форма частиц, их размер, удельная поверхность, плотность, микротвердость. Фракция это совокупность частиц в определенном диапазоне размеров. Гранулометрический состав- содержание фракций частиц (%) по отношению к общему количеству. Гранулометрический состав определяют ситовым, седиментационным, микроскопическим и другими методами. Ситовый анализ проводят механическим разделением навески порошка 100г при насыпной плотности более 1,5 г/см³ и 50г при меньшем значении через требуемый набор сит, располагаемых одно над другим. Порошок перед рассевом просушивают.

Частицы имеют неправильную геометрическую форму, их взаимоориентировка случайна, поэтому размер для расчета определяют в одном каким- либо направлении, независимо от их расположения. Удельная поверхность представляет собой суммарную поверхность всех частиц, составляющих единицу их массы или объема. Плотность частицы порошка-отношение ее массы к занимаемому объему. Микротвердость позволяет косвенно оценить способность частиц порошка к деформированию, что нельзя сделать, как для обычных материалов, по механическим свойствам, поскольку последние не определяются для дискретных тел.

Адсорбционные методы делятся на статические и динамические. Во первых измерения производят по достижении равновесия газ - твердое тело, во - вторых при непрерывном течении газа. Метод ртутной порометрии обычно используется для измерения Ѕw когда ртуть не смачивает исследуемый порошок. Сущность метода заключается во вдавливании ртути в поры при определенном давлении,

*Технологические свойства*. Это угол естественного откоса, насыпную плотность, плотность утряски, текучесть, уплотняемость, прессуемость и формируемость. Формируемость порошка в основном зависит от формы, размера и состояния поверхности частиц. Аутогезия зависит от природы частиц, их размеров, состояния поверхности, параметров среды, в которой они находятся. Угол естественного откоса α образуется поверхностью конуса свободно насыпанного порошка и горизонтальной плоскостью в его основании. Таким образом, угол естественного откоса α является также и углом трения. Насыпной объем – величина, обратная насыпной плотности. Плотность утряски γутр - это отношение порошка к объему после утряски его по определенной программе.  *Текучесть порошка*, то есть его способность перемещаться под действием силы тяжести, оценивается временем истечения ( τ‚с ) навески 50г через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм. Уплотняемость порошков показывает их способность к уменьшению занимаемого объема под воздействием давления или вибрации. Прессуемость порошка оценивают его способностью образовывать под давлением тело, имеющее заданные размеры, форму и плотность. Формуемость порошка оценивают его способностью сохранять приданную форму в заданном интервале значений пористости. Формуемость порошка в основном зависит от формы, размера и состояния поверхности частиц. Эффекты, возникающие при действии периодических сил на дисперсную среду, можно объединить в следующие группы:

1. Изменение поведения нелинейных механических систем: появление новых положений равновесия и видов движения, смена характера положений равновесия, изменение собственных частот малых колебаний.
2. Эффекты перемещения и увода: сепарация частиц материла по свойствам, возникновение медленных потоков дисперсных сред, дрейф и локализация частиц в неоднородных полях периодических сил и взаимные микросмещения.
3. Изменение под действием периодических сил реологических свойств дисперсных систем: кажущиеся превращения сухого трения в вязкое, снижение коэффициента сухого трения, кажущиеся изменения коэффициента вязкости и многие другие.
4. Возникновение интенсивного механического взаимодействия между частицами и объемами многокомпонентных систем: разрыхление дисперсной среды.

2*.Метод получения порошков*.

Общая характеристика методов получения порошков и их классификация.

Порошки- исходное сырье ПМ- не являются в большинстве случаев материалами, встречающимися в природе в свободном состоянии, а представляют собой вторичный продукт, на свойства которого влияет способ изготовления, поэтому теоретические основы их получения занимают важное место в процессах ПМ.

*Физические основы измельчения материалов*. Механическим измельчением можно превратить в порошок практически любой металл или сплав. Оно широко используется в ПМ. Под измельчением понимают уменьшение начального размера твердого тела путем разрушения его под действием внешних усилий, преодолевающих внутренние силы сцепления. В момент разрушения напряжения в деформируемом теле превышает некоторое предельное значение. Согласно теории дробления, предложенной П.А.Ребиндером, работа Εизм , затрачиваемая на измельчение: в общем случае яляется суммой двух энергий: энергии, затрачиваемой на образование новых поверхностей dWs и энергии, расходуемой на деформацию объема dWν .

При крупном дроблении величина вновь образующейся поверхности невелика.

*Практика измельчения, обработка резанием*. Специальное получение стружки или опилок для последующего изготовления из них изделий невыгодно и поэтому на практике его применяют крайне редко. Резание металла – сложный процесс взаимодействия режущего инструмента и заготовки, сопровождающийся рядом физических явлений. В срезаемом слое возникают вначале упругие, затем пластические деформации, приводящие к сдвигу и разрушению, то есть скалыванию элементарного объема металла под углом θ к направлению подачи и образованию стружки. Тип стружки зависит от свойств обрабатываемого материала. При обработке хрупких металлов образуется элементная стружка (надлома). На тип стружки влияет подача и скорость резания. При резании большинства углеродистых и легированных сталей по мере увеличения скорости резания стружка из элементной становится суставной затем сливной. Непосредственно после изготовления деталей может быть использована только стружка надлома. Известны примеры такого использования чугунной стружки. Специально для нужд ПМ получают стружку химически активных металлов. Получение магниевого порошка на кратцмашинах царапанием компактного магния стальными щетками.

*Измельчение в шаровых вращающихся, вибрационных и планетарных мельницах.* Измельчение в шаровых вращающихся мельницах может быть самостоятельным способом превращения материала в порошок или дополнительной операцией при других способах получения порошков. В шаровой мельнице материал истирается между внутренней поверхностью барабана и внешней – шарового сегмента, между шарами или дробится ударами. Измельчение в шаровых вибрационных мельницах обеспечивает быстрое и тонкое измельчение таких материалов, как карбиды титана, вольфрама, кремния, хрома, бора, ванадия. *Измельчение в вихревых мельницах применяется для пластичных металлов.* Оно происходит за счет ударных и истирающих усилий, возникающих при соударении непосредственно измельчаемых частиц. *Струйные мельницы* отличаются тем, что энергоносителем в них является газ или перегретый пар поступающий из сопел со сверхзвуковой скоростью. Мельницы обеспечивают тонкое измельчение частиц до размеров 1-5 *мкм.* *Измельчение в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ)* обеспечивает тонкое измельчение трудноразмалываемых материаловэффективнее, чем в мельницах других типов. *В гироскопических мельницах* барабан вращается одновременно вокруг горизонтальной и вертикальной осей, движение шаров осуществляется аналогично ПЦМ.

*Измельчение ультразвуком*. Измельчение ультразвуком производят в среде, где распространяются упругие волны, образующиеся при периодическом чередовании сжатия и разрежения этой среды с частотой свыше 16000 *Гц* В жидкой среде возникает кавитация, то есть разрывы из- за действия на жидкость растягивающих усилий. Диспергирование ведут в воде, спирте, ацетоне. Генерирование ультразвуковых колебаний производится с использованием магнитострикции и обратного пьезокварцевого эффекта.

*Диспергирование расплавов*. Эти методы квалифицируются по трем признакам.

*● вид энергии, используемой для создания расплава*: электрическая дуга, плазма, лазерный, индукционный нагрев.

● *вид силового воздействия на расплав*: гравитация, энергия газовых и водяных струй, центробежные силы, энергия газов и паров, выделяющихся из расплава, механическое, магнитогидродинамическое, ультразвуковое.

● *среда реализации процесса плавления и диспергирования*: окислительная, восстановительная, инертная, реакционная заданного состава, вакуум и другая.

*Основы теории, практика распыления* – механические, электрические методы, распыления газовым потоком и водой*. Механические методы* распыления – струя металла, вытекающая из калиброванного отверстия, разрушается вращающимся диском. Для повышения эффективности диск может быть снабжен специальными выступами или отверстиями. Основная сложность – налипание металла на вращающиеся детали. Струя металла из плавильного агрегата попадает во вращающийся тигель с отверстиями в боковых стенах. Для получения гранул одинаковой величины размеры отверстий увеличиваются по мере удаления от дна тигля. Скорость обеспечения высокой скорости, необходимой для распыления (до 18000 минˉ ¹ ) , сдерживает применение метода. Распыление расплава и закалка ( кристаллизация и приобретение формы частицами ) происходят в момент удара о водоохлаждаемую полированную поверхность экрана, что обеспечивает скорость охлаждения частиц. Высокоскоростное затвердение из расплава. Вращающимся медным диском извлекаются (экстрагируются ) ограниченные объемы металла и мгновенно затвердевают. В зависимости от формы кромки диска можно получать частицы чешуйчатой, игольчатой формы, волокна и др.

*Электрические методы* Электроимпульсный метод заключается в воздействии электрического импульсного тока на струю пульпы или расплава. Накопитель энергии – конденсатор – заряжается от источника постоянного или переменного тока. При определенной величине заряда пробивается промежуток, и вся накопленная за время τ энергия выделится за время τ0 в рабочем промежутке и элементах цепи разрядного контура. Электродуговое распыление осуществляется следующим образом. Пруток металла, подлежащего распылению, служит катодом. Анод выполняется в виде водоохлаждаемого полого цилиндра. Используются также плазменные горелки с независимой или зависимой дугой, когда анодом служит распиливаемый материал.

*Распыление газовым потоком*. В инженерном отношении возможно осуществление трех основных схем разрушения струи: соосным потоком газа, потоком под углом, поперечным потоком. При распылении струи расплава можно выделить три структурные зоны: не распавшуюся сплошную часть струи; зону разделения струи на отдельные волокна, пряди, нити, капли; зону окончательного формирования частиц, интенсивного протекания теплообменного и других процессов.

*Распыления жидкостями.* Высокая плотность энергоносителя, интенсивное охлаждение капель расплава, образование значительного количества пара в зоне непосредственного контакта жидкости с расплавом. В качестве распыляющей жидкости используется вода или масло. Распыляющий узел форсунки должен обеспечивать возможность использования максимальной силы удара водяной струи, оно связано с длиной ее начального участка, величина которого определяется выходным диаметром насадки, давлением воды перед насадкой и степенью поджатия струи.

*Технология получения порошков распылением расплавов*. Водой можно распылять низко – и высоколегированные сплавы распылением получают порошки быстрорежущих сталей. Получение порошков титана и его сплавов с низким содержанием кислорода и азота осуществляется в основном центробежным распылением в аргоне, гелии или вакууме. Получение порошков алюминия и магния. Распыление воздухом, азотом, инертными газами используют инжекционные форсунки, в которых металл поступает за счет разряжения возникающего у выхода из сопла при истечении газа из кольцевой щели под давлением 0,4 – 0,6 Мпа.

*Физико–химические* методы получения металлических порошков. Соединения галогениды металлов, которые восстанавливаются либо водородом, либо активными металлами (натрий и магний). Механизм восстановления большинства твердых соединений газообразными восстановителями основывается на адсорбционно – автокаталитической теории.

*Восстановители*, используемые при восстановлении порошков. Восстановителями служат газы ( водород, оксид углерода, диссоциированный аммиак, природный конвертируемый, водяной, коксовый или доменный газы, эндогаз), твердый углерод (кокс, древесный уголь, сажа ) и металлы. Выбор восстановителя зависит не только от термодинамических оценок, но и от летучести, которая должна быть минимальной, так как иначе процесс нужно вести при повышенном давлении за счет аргона или других инертных газов.

*Железный порошок* - основа многотоннажной ПМ. Существуют методы получение порошков из FeCl2. Восстановленный водородом железный порошок имеет высокую чистоту и стоимость.

Восстановление оксидом углерода проводится при температурах выше 1000 ºС на основе адсорбционно – каталитического механизма. Восстановление твердым углеродом происходит при 900-1000ºС.

*Содовый метод* применяется для получения порошка повышенной чистоты. В шихту добавляют 10 – 20% соды с которой при восстановлении взаимодействуют примеси, образуя растворимые в воде натриевые алюминаты.

Металлотермия. *Восстановление диоксида титана кальцием*. *Комбинированный процесс* включает в себя восстановление магнием, а после отмывки – кальцием, расход которого снижается в два раза. Восстановление гидридом кальция получают порошок титана и его гидрида. Восстановление хлорида титана натрием. Хлорид титана получают хлорированием концентрата руд, очисткой и фракционной дистилляцией. Восстановление хлорида титана магнием наиболее экономичный способ. Реакция происходит при 800 – 900ºC.

Стальной герметичный аппарат заполняют слитками магния, откачивают воздух, заполняют аргоном, плавят магний, сверху подают лимитированное количество хлорида титана, чтобы не было перегрева.

*Восстановление из растворов, газообразных соединений и в плазме*. Из растворов соединений Νі, Cu, Co металлы вытесняют водородом в автоклавах. Сдвигать потенциал водорода в отрицательную сторону можно, повышая pH или увеличивая давление водорода. Эффективнее изменять pH, повышение которого на единицу эквивалентно изменению давления водорода в 100 раз. Термические расчеты показывают, указанные меаллы можно осадить уже при 25ºC и 0,1*Мпа*. Восстановление газообразных соединений водородом осуществляется в кипящем слое из галогенидов вольфрама, рения, молибдена, ниобия и титана. Получение высокодисперсных порошков в плазме перспективно для металлов, карбидов, нитридов и др. *Восстановители* – водород или продукты плазменной конверсии с высокой температурой и без окислителей. Оксид никеля восстанавливают в струе Ar – H2 или Ar – CO, причем содержание водорода близко к стехиометрическому, а теплообмен и плазмообразование происходят за счет аргона. Реакция лимитируется диссоциацией NiO, полное его восстановление достигается при 7000ºC.

*Физико – химические основы получения порошков электролизом*. Процесс представляет собой своеобразное восстановление: передача электронов к металлу с одновременной перестройкой структуры происходит не с помощью восстановителей, а за счет електрической энергии. Способ универсален, обеспечивает высокую чистоту порошков. Электролиз – один из самых сложных физико – химических процессов производства порошков. Процесс заключается в разложении водных растворов соединений выделяемого материала. Наличие хлора или фтора на аноде заставляет принимать меры по предотвращению его взаимодействия с электролитом и порошком. Электролит от порошков отделяется отгонкой нагреванием или центрифугированием и отмывкой.

*Электролиз водных растворов*. Способ для получения порошков меди, серебра, железа, никеля, кобальта, олова и др. Никель, цинк, кобальт образуют равномерные плотные мелкозернистые осадки независимо от природы электролита. Серебро или кадмий растут в виде отдельно сильно разветвляющихся кристаллов при электролизе простых солей, из раствора цианистых солей они выделяются в виде ровного гладкого слоя.

*Получение медного, никелевого, железного порошка*. Медный порошок получают из раствора сернокислой меди, он имеет высокую чистоту и регулируемую дисперсность. Никелевый порошок получают элетролизом аммиачных растворов хлорно – кислого никеля. Особенности получения железного порошка связаны с тем, что в ряду напряжений железо железо располагается левее водорода, поэтому последний выделяется вместе с водородом, ухудшая выход по току и качества порошка.

*Получение порошка тантала* смесь фторида и хлорида калия улучшает легкоплавкость, жидкотекучесть и электропроводность электролита.

Получение порошка титана растворимый анод выполняют из сбрикетированных титаносодержащих материалов. Получение порошка циркония. Для его получения необходимо использовать фтороцирконат калия и хлористый калий высокого качества, проводить процесс среди чистого аргона.

Получение железа элктролизом хлоридных расплавов обеспечивает получение порошка очень высокой чистоты.

Получение порошков методами термодиффузионного насыщения, испарения – конденсации. Метод применяется для получения сталей и сплавов, легированных элементами, оксиды которых трудновосстановимы. Получение порошков содержащих три и более металлических компонентов, можно производить совместным восстановлением смеси оксидов с последующим насыщением трудновосстановимыми компонентами из точечных источников. Перенос осуществляется через газовую фазу в виде хлоридов, иодидов или бромидов, образующихся во время нагрева при взаимодействии металлов с продуктами разложения галоидных солей аммония.

Испарения – конденсация. Сущность метода заключается в переводе металла в парообразное состояние и последующей конденсации паров на поверхностях, температура которых меньше точки плавления осаждаемого металла.

*Коррозия металлов* – их разрушение вследствии химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой.

Получение порошков металлоподобных соединений методами прямого синтеза из элементов, восстановления, высокотемпературного синтеза. Металлоподобные соединения имеют, как правило, высокую твердость и температуру плавления, обладают сложной связью, в которой сочетаются металлическая, ионная и ковалентная составляющие. Для получения порошков применяют прямой синтез из элементов, восстановительные процессы, электролиз расплавленных и метод самораспростроняющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Восстановительные процессы используют для получения карбидов, боридов, нитридов и силицидов путем восстановления оксидов углеродом или углесодержащим газом.

3. *Формирование порошковых материалов*.

Понятие формование. Формование (придание порошковой массе определенной формы) металлического порошка представляет собой технологическую операцию, в результате которой металлический порошок образует порошковую формовку, то есть тело с заданной формой, размерами и плотностью.

*Элементы механики и реологии деформируемого тела*. Элементы механики и реологии деформируемого тела возможность феноменологического описания многих закономерностей прессования и спекания, но важным является и микроскопический подход к этим процессам, основанный на концепциях твердого тела.

*Общие сведения о механизмах процесса массопереноса*. Изменение плотности при прессовании и спекании обусловлено многими процессами, различными по своей природе: взаимным скольжением элементов структуры относительно друг друга, пластической деформацией, вязким течением, диффузионными явлениями. Большинство из этих процессов имеет термоактивационный характер, а пластическая деформация, кроме того, и пороговый. Преимущественным механизмом диффузии в твердых телах считается вакансионный, и энергия активации представляется состоящей из слагаемых, зависящих от параметров образования и движения вакансий. В процессах спекания и горячего прессования важную роль играет течение вещества – ползучесть. При нагреве вязкого тела, в том числе и порошкового, происходят и рекрестализационные процессы, связанные с переходом мкроструктуры в более стабильное состояние.

*Основы процесса уплотнения порошкообразных материалов*. Рассматриваемый класс материалов, как и все твердые тела, в зависимости от условий нагружения и деформации может проявлять упругие, пластические и вязкие свойства. Пластическое разрушение возникает в теле при достижении в нем предельного состояния. Пластическая деформация тел, сопровождающаяся их хрупким разрушением, не может быть рассмотрена как процесс, лежащий в основе механизма уплотнения порошкового материала. Таким образом, можно заключить, что кинетика процесса уплотнения полностью определяется условиями пластической деформации сжимаемого пористого тела, механические свойства которого зависят от технологических свойств исходного порошкового материала и его плотности в некоторый момент времени.

*Пластическое разрушение*. Предельное состояние можно интерпретировать как состояние, предшествующее разрушению. Пластическое течение и хрупкое разрушение – называют состоянием пластического разрушения.

Экспериментальное исследование механических свойств пористых сжимаемых тел. Схема “сдвига” при достаточной простоте реализации позволяет контролировать суммарную величину нагрузок, приложенных к телу, и величину перемещений сдвигаемых объемов брикетов в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Установки трехосного нагружения, несмотря на наличие некоторого распределения по объему тела, дают более точные значения напряжений. Цель эксперимента состояла в определении величин сжимающих и сдвигающих усилий, сочетание которых приводит к пластическому разрушению образца и выявлению условий перехода деформации хрупкого разрушения в развитое пластическое течение материала, когда должна наблюдаться соответствующая сдвигу деформация сжатия материала и увеличение его плотности. Без пластической деформации материала невозможно его уплотнение;

Развитие в сжимаемом теле пластических деформаций требует определенного сочетания касательных и сжимаемых напряжений на поверхностях скольжения. Увеличение плотности пористой среды не только зависит от величины сжимающих нагрузок и их изменения, но и является функцией полученной телом пластической деформации.

*Прессование* представляет собой формование металлического порошка в пресс – форме под воздействием давления. При насыпании порошка в форму поверхностные слои частиц воспринимают контактную нагрузку.

Энергия прессования расходуется на преодоление трения между частицами, внешнего трения и на деформирование частиц. Все виды прессования имеют собственный механизм уплотнения, подчиняются различным закономерностям, но для всех них одним из наиболее важных вопросов является выяснение зависимости плотности порошкового тела от давления. Сложность физических процессов , наблюдаемых в течение уплотнения порошковых материалов в закрытых пресс – формах, не позволила до сих пор построить всеобщую физико – математическую теорию прессования. Поэтому до сих пор нет аналитического выражения, которое было бы универсальным для прессования различных материалов и широкого интервала давлений. Общим недостатком почти всех уравнений прессования является то, что они не учитываются реальной граничной плотности, достижимой в данном порошке. В НГТУ использован энергетический подход к проблеме уплотнения пористого тела при динамическом и статическом горячем прессовании.

*Боковое давление при прессовании*. При приложении давления деформация порошковой массы может происходить за счет нормальной деформации контактов частиц и их относительного сдвига. При увеличении давления прессования происходит рост площадок взаимных контактов. Важной характеристикой прессования является коэффициент бокового давления ξ, представляющий собою отношение бокового давления к давлению прессования Ν и качественно характеризующий пластичность уплотняемого материала.

*Распределение плотности в спрессованных брикетах*. Внешнее трение прессуемого порошка о стенки пресс – формы определяет усилие, необходимое для выталкивания брикта после его прессования и называемое давлением выталкивания. Давление выталкивания всегда меньше потерь давления на трение порошка о стенки пресс – формы, что связано с изменением объема спрессованного брикета после снятия давления. *Разрыв контактов между частицами на большом протяжении может вызвать разрушение целостности прессовок, называемое* **расслоем.**

*Структурные изменения при прессовании*. Структурные изменения в брикетах при прессовании определяются двумя группами факторов: уменьшением прироста и превращениями в структуре материала частиц. Можно полагать что прессование в конечном счете осуществляется за счет снижения общего запаса энергии порошковой системы. В традиционных понятиях все свойства порошковых материалов являются функцией контактного сечения, а площадь этого сечения определяется значением нормального к нему сжимающего напряжения.

4.Спекание порошковых материалов.

*Определение спекания*. Спекание порошков является третьим способом получения поликристаллических тел самой различной химической природы: металлов и их соединений, оксидов, ковалентных кристаллов. *Спекание есть нагрев и выдержка порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико–химических свойств.*

*Свойства твердых тел и связь их с дисперсностью*. При изучении механизма и кинетики процессов, происходящих в спекающемся пористом теле, необходимо иметь в виду особенности фазового равновесия, поскольку “ фаза вещества ” и “фаза пустоты ” имеют такие размеры, когда эффекты, обусловленные искривленностью границы между сосуществующими фазами, могут оказаться значительными. Основной причиной различия свойств дисперсных и макроскопических объектов является повышенная кривизна поверхностей первых, приводящая к появлению давлений на границе раздела твердых дисперсных фаз, различию давлений паров металлов над поверхностями с разной кривизной и соответствующих плотностей вакансий.

*Непороговая и пороговая ползучесть*. Спекание пористого тела сопровождается ползучестью вещества. При прочих равных условиях кинетика уплотнения зависит от механизма ползучести, т. е. способности материала медленно и непрерывно деформироваться под действием постоянной нагрузки. При температуре достаточно высокой для того чтобы термически активируемое диффузионное перемещение атомов осуществлялось с надлежащей скоростью, следует различать непороговые механизмы, которые могут определять деформирование при малых напряжениях σ, и пороговые, проявляющиеся при напряжениях, превосходящих некоторое предельное значение σ\*. Общим признаком всех механизмов непороговой ползучести (НП) является направлены поток вакансий под влиянием разности их химического потенциала.

Величина порогового напряжения σ\* определяется конкретными механизмами торможения, размножения и движения дислокаций.

*Геометрия контактной области*. Строгое рассмотрение задачи о геометрии контактной области даже в простейших случаях контакта между двумя сферами и сферой и плоскостью сопряжено с большими трудностями в связи с необходимостью учета перераспределения вещества. Геометрическая активность в определенном пространственном распределении вакансий в контактной зоне, зависит от начального сплющивания при прессовании, при спекании уменьшается и определяется в основном радиусом кривизны поверхности контакта.

*Движущие силы спекания* термодинамическая целесообразность переноса вещества в области контактного перешейка обусловлена уменьшением общей поверхности и поверхностной энергии системы. Давление пара над изогнутой поверхностью может быть определено с помощью уравнения Лапласа. *Вторая сила* связана с наличием зависимости между концентрацией вакансий и кривизной. Вблизи изолированной поры концентрация вакансий выше равновесной возрастает с уменьшением пор. Концентрация вакансий в решетке вблизи межзерных границ, находящихся под напряжением σ , отличается от равновесной.

*Непороговые механизмы* формирования контакта при припекании одноименных твердых тел. В обдасти высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров велика, преобладабт термоактивируемые процессы. При спекании центры частиц могут оставаться на месте или сближаться. Сближение центров при переносе массы непороговыми механизмами наблюдается в случае, если сток атомов расположен в объеме частиц, а не на их поверхности.

Механизм вязкого течения является определяющим в случае аморфных тел. Коэффициент вязкости, определяющий скорости этого процесса, с коэффициентом объемной самодиффузии. Вследствии направленного перемещения атомов из объема частиц к контактному перешейку увеличивается площадь контакта и сближаются центры. Процесс происходит под действием поверхностного натяжения.

*Спекание реальных частиц*. Релаксация напряжения вдоль контактной поверхности может происходить за счет поворота частицы, при котором уменьшается межфазная энергия. Движущая сила этого процесса зависит от угла дезориентации между решетками контактирующих частиц. Поворот частицы предполагает не изменение объема вещества в контактной зоне, а его перераспределение, которое может осуществляться диффузионным и дислокационным механизмами. При дислокационном механизме взаимное расталкивание винтовых дислокаций, находящихся в граничной плоскости, приводит к уменьшению их плотности и повороту частицы. В реальных случаях типичными могут быть контакты между частицами произвольной формы: коническими иглами, вершиной двугранного угла и плоскостью, иглой и плоскостью. Истинная структура контакта определяется геометрией элементов шероховатости, связанной с локальной кривизной элементов поверхности перешейки.

*Пороговые механизмы формирования контакта при припекании одноименных твердых тел. Напряжение в зоне контакта* между частицами или частицей и плоскостью находятся в сложнонапряженном состоянии, которое определяется как внешней по отношению к частицам силой P прижимающих, так и силой капиллярного давления Pk , обусловленный тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии частиц.

Наглядным свидетельством пластичности в зоне контакта является образование скоплений дислокаций, приобретающего в случае правильной геометрии контакта симметричные очертания – “ **розетки спекания** ”.

*Электрические эффекты в зоне контакта*. При формировании контакта в режиме импульсного пропускания тока проявляется два эффекта: энерговыделение и увеличение дислокаций “ электронным ветром ”. Дислокационный механизм формирования контакта реален для металлов, обладающих высокой температуропроводностью.

*Эффекты самоидентирования и самопрессования*. В процессе формирования контакта под действием Pk осуществляется упругое и пластическое деформирование. Пластичность может обнаруживать себя в пластическом деформировании. Для проявления эффекта самоидентирования в контакте должен быть достигнут уровень напряжений, обеспечивающих его смятие.

*Припекание разнородных тел*. Процесс сложнее, чем при припекании однородных тел, так как проходит дополнительное выравнивание концентрации. Возможна объемная, поверхностная диффузия и диффузия через газовую фазу. Зарождается и развивается диффузионная пористость. Предельные случаи: полная нерастворимость и неограниченная растворимость, когда осложнения, связанные с формированием фаз в диффузионной зоне, не рассматриваются.

*Взаимно растворимые и нерастворимые тела*. Полная взаимная нерастворимость реализуется в случае большой разницы в температурах и диффузионной подвижности атомов. Форма тугоплавкой частицы не изменяется.

Гомогенизация напряжений и вакансий. Оценка показывает, что гомогенное зарождение жизнеспособного зародыша поры предполагает флуктуационное объединение N вакансий. При большем их числе вероятность такого такого события исчезающая мала, поэтому зародыши могут быть только трещины и микрополости. Задача диффузионной гомогенизации в сферических образцах может решаться применительно к *двум граничным условиям*: *при наличии источника конечной или бесконечной мощностью*.

*Источник бесконечной мощности.* Всего сорта А, диффундируя по поверхности частиц B, будет их обволакивать, покрывая слоем, из которого происходит поток А в B. Так мощность потока убывает, наступит время, начиная с которого слой А на поверхности B станет достаточно толстым, чтобы быть фазой и, следовательно, источником бесконечной мощности.

*Источник конечной мощности* сосредоточен в слое толщиной h < < R с концентрацией C0 на сфере. Со временем отжига концентрация в слое убывает. После завершения гомогенизации в сфере образуется однородный раствор с концентрацией.

*Припекание взаимно растворимых тел*. При припекании одноименных веществ движущей силой процесса является градиент термодинамического потенциала, обусловленный градиентом концентрации вакансий, возникающий на изогнутых поверхностях. В процессе припекания частиц из однородных сплавов обогащение одним из компонентов может происходить с помощью механизма поверхностной диффузии или механизма переноса вещества через газовую фазу вследствие различных парциальных давлений упругости паров компонентов.

*Роль жидкой и газовой вазы при спекании*. Жидкая фаза может появляться либо при температуре плавления легкоплавкого компонента либо при более низкой температуре вследствие контактного плавления. Если объем легкоплавкого компонента мал, в контактной области между одноименными тугоплавкими частицами появляется прослойка расплава, в которой частично или полностью растворяется тугоплавкое вещество.

*Роль газовой фазы* в процессе припекании разнородных металлов велика, если велика упругость паров одного из металлов. Эффект переноса через газовую фазу аналогичен наблюдаемом при поверхностной диффузии.

*Характеристики изолированной поры в твердом теле*. Форма поры зависит от состояния, в котором она находится. Равновесное – когда пора заполнена нерастворимым в веществе матрицы газом, находящимся под давлением, равным поверхностному давлению. Распределение напряжений вокруг изолированной поры и их величина определяют и механизм, и кинетику переноса массы, сопутствующего залечиванию поры. Распределение вакансий вокруг изолированной сферической поры в кристалле обусловлено нескомпенсированностью давлений – лапласовского внешнего и газового. Оно неоднородно, что вызывает появление диффузионного потока, изменяющего объем поры.

*Непороговые механизмы залечивания изолированной поры*. Процесс залечивания всегда сопровождается понижением энергии системы, обусловленной либо наличием поры, либо действием внешних сил. Процесс залечивания изолированной поры в однородной изотропной среде рассматривается под влиянием лапласовского и приложенного извне давлений, заведомо недостаточных для эмиссии дислокационных петель из ее объема. Деформация происходит при малых напряжениях, и ее скорость пропорциональна первой их степени напряжений. При непороговом залечивании важны диффузионные потоки в объеме матрицы. Потоки поверхностной диффузии вдоль поверхности поры могут лишь изменить ее форму, не изменяя объема.

Если пора огранена атомно – гладкими поверхностями, залечивание осложняется. Оседание атомов на них может стать “ пороговым ”. В этом случае испарение вакансий может начаться с трехграничной вершины поры, при этом образование зародыша не предпологается, и механизм становится непороговым.

*Пороговые механизмы залечивания изолированной поры***.** Кинетика процесса залечивания поры пороговыми механизмами может быть описана как в рамках феноменологического подхода, не предполагающего использование конкретных модельных представлений о механизме переноса массы, так и с использованием представлений о дислокационных механизмах массопереноса. При пороговых механизмах поставки вещества в залечивающуюся пору структура матрицы вокруг нее может испытывать существенные изменения, что, в свою очередь, может исказить и механизм, и кинетику ее залечивания.

*Ансамбль пор в реальном кристаллическом теле*. В ансабле сферических пор уменьшение свободной поверхностной энергии может быть реализовано в двух процессах: залечивание пор (внешнее спекание) и коалесценция, когда пикнометрическая плотность неизменна (внутреннее спекание). Локальные напряжения в ансабле частиц, искажающие их исходную локализацию, могут возникнуть вследствие различия в размерах и, следовательно, величин усадки соответствующих контактах. Существенные изменения в геометрии ансамбля могут быть обусловлены частичными перекрытиями полей напряжений в области близко расположенных контактов. Существующая особенность усадки на контакт состоит в том, что спекание пространственных цепей (нитей) зависит от того, оказывается эта нить закрепленной с одного или двух концов.

***Активированное спекание*** *– это спекание порошковой формовки при воздействии химических и физических факторов, вызывающих интенсификацию спекания*. Активность порошков не может определяться термически нестабильными искажениями, снимающимися при низких температурах (избыточная энергия, смещения атомов из состояния равновесия, микронапряжения, локализующиеся в пределах блоков, фрагментов). В процессе механического измельчения, наряду с увеличением поверхности, можно целенаправленно изменять форму, шероховатость и пористость порошков. Количество дислокаций, которые могут адсорбировать вакансии, увеличивается не пропорционально увеличению плотности дислокаций. При деформационном упрочнении снижается прессуемость. Термическая активация и более длительный срок пребывания в области температур интенсивного спекания обуславливают более сильную усадку в начале процесса при увеличении температуры или уменьшении скорости нагрева.

*Физические методы* – облучение (нейтронное, ультразвуковое), кристаллографические превращения, высокие давления. Облучение может активизировать порошок, создавая избыточные точечные дефекты, а также активировать процесс, вызывая генерирование точечных дефектов и неустойчивые состояния границ. С увеличением давления коэффициент диффузии понижается.

К химическим методам активирования порошков можно отнести все способы, обеспечивающие получение дисперсных частиц, например осаждение из растворов, восстановление смесей солей, выпаренных из растворов, синтез в плазме, синтез нестехиометрических соединений, а к химическим методам активирования процесса спекания – легирование металлами и соединениями, воздействие газовых сред, сублимацию. Различают три вида спекания: с высокой скоростью усадки, переменной малой.

*Сверхпластичность пористой структуры*. Сверхпластичность способность материала к большим равномерным пластическим деформациям без нарушения внутренней сплошности, появляющаяся при высоких гомологических температурах под влиянием очень низких, сильно зависящих от скорости деформации напряжений.

*Влияние технологических факторов на спекание*. Температура спекание – основной фактор, и в зависимости от нее процесс спекания формовок из однокомпонентных порошков можно разделить на три этапа. Ультрадисперсные порошки внутреннее спекание для них может сопровождаться появлением монокристалла, размеры которого существенно превосходят размеры частицы.

Механическое легирование – образование суперсплава при длительном совместном смешивании и механическом измельчении его компонентов.