***Виробництво та застосування порошкових сплавів. Тверді сплави***

[***Відомості про технологію порошкової металургії***](https://fizmat.7mile.net/materialoznavstvo/4_5_1-poroshkova-metalurgiya.html)

*Порошкова металургія* — це галузь техніки, а не металургії. За своєю сутністю порошкова металургія охоплює сукупність методів виробництва порошків металів, металевих сполук і виробів із порошків або їх з'єднань (у тому числі і з неметалевими матеріалами — порошками) без розплаву основного компонента (але інші компоненти можуть бути і рідкими). Тобто порошкова металургія не лише виробляє порошок, кінцева її мета — напівфабрикати та вироби.

Порошкова металургія була відома здавна. Так, приблизно 5 тис. років тому вже одержували залізо у твердому вигляді без плавлення руди, відновлюючи її деревним вуглецем при горінні вогнищ. Проте після того як люди навчилися плавити метал, металовиробнича порошкова металургія була забута і відновилась лише в 1826 р. у Росії завдяки зусиллям П. Г. Соболевського та В. В. Любарського. У тому ж році методом порошкової металургії з природних розсипищ платини (*Т*пл = 1777 °С) одержали вироби, які були продемонстровані на засіданні Санкт-Петербурзької Академії наук. Через три роки аналогічним методом, тобто послідовним чергуванням нагріву й обтиснення, платину одержав Волостан (Англія).

З кінця XIX ст. перед світовою наукою й технікою серйозно постала проблема тугоплавких металів з температурою плавлення вище 3000 °С. Згодом виникла ще й проблема стосовно матеріалів, які б могли обробляти ці метали. У зв'язку з необхідністю вирішення цих проблем і з'явився новий імпульс розвитку методу порошкової металургії.

Проте помітний черговий рубіж у розвитку цього напряму можна віднести приблизно до 1950 р., коли в усьому світі методом порошкової металургії виробили близько 30 тис. т порошків і виробів. До 1982 р. виробили вже приблизно 1 млн 200 тис. т матеріалу та 600 тис. т виробів. У 1985 р. в усьому світі виробляли більше 1,5 млн т порошку, з яких тільки частка США становила більше 500 тис. т. У Радянському Союзі до 1990 р. виробництво порошку та виробів досягло 200 тис., з яких значна частина була вироблена в Україні. До 2000 р. на пострадянському просторі в розвитку цієї галузі намітився спад і нині в Україні продукція порошкової металургії становить 20—25 тис. т за рік. У цілому ж у світі приріст у галузі порошкової металургії продовжує збільшуватись і вже перевищує 15 % за рік, що значно вище за інші галузі промисловості.

Використання виробів порошкової металургії в різноманітних галузях промисловості, науки і техніки, особливо космонавтики й авіації, зумовлено насамперед тим, що порошкова металургія фактично комплексно вирішує потрійну проблему, а саме:

* виробництво спечених матеріалів і виробів з високими й унікальними фізичними та механічними властивостями, які не можуть бути одержані іншими методами;
* виробництво деталей і виробів, властивості яких аналогічні тим, що одержані за інших методів, але завдяки методу порошкової металургії виробництво їх є економічнішим;
* виробництво спечених матеріалів і виробів з них з тонкодисперсною структурою, формування якої забезпечує різке зростання властивостей матеріалів.

Загальний вигляд виробів, отриманих з використанням методів порошкової металургії, наведений на рис. 1.



Рис. 1. Вироби порошкової металургії

Це переконливо демонструється на прикладі спеченого композита вольфрам — мідь. Процес спікання відбувається за температури 1000 °С, за якої розплавляється лише мідь. Такий композит може впродовж нетривалого часу працювати за температури, що перевищує температуру плавлення вольфраму, оскільки в процесі експлуатації мідь, випаровуючись, забирає тепло, а вольфрам якийсь час зберігає свої властивості.

Економічність порошкової металургії пов'язана переважно з економією металу (коефіцієнт використання металу (КВМ) при литті та прокатці може бути менше за 0,6, а для порошкової металургії він завжди більше 0,9). Окрім того, виріб з порошку завжди шпаристий, що також дає економію металу, оскільки маса порошкової конструкції менша за суцільну і має таку саму міцність.

Дисперсність у структурі порошкового матеріалу, коли розмір частинок менше за 0,2 мкм, забезпечує збільшення межі міцності та плинності порівняно з суцільними матеріалами в декілька разів.

На жаль, порошкова металургія має деякі специфічні недоліки, що стримує її поширення й використання. Так, окремі порошки мають високу вартість, деталі малотоннажні, існують обмеження в технологічних процесах виготовлення деталей за формами, розмірами тощо.

Основні етапи одержання виробів методом порошкової металургії:

* виробництво порошків; формування заготовок; нагрівання (спікання) заготовок; додаткова обробка спечених виробів.

*Основи технології виробництва порошків*. Під час виробництва порошків розрізняють дві групи методів: механічні (що не викликають суттєвих змін за хімічним складом) і фізико-хімічні (які здатні до суттєвих фізико-хімічних перетворень) (табл.1).

Таблиця 1. Методи виробництва порошків

|  |
| --- |
| **МЕТОДИ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКІВ** |
| **Механічний** |
| Операції переведення твердого матеріалу в порошок | Операції переведення рідкого матеріалу в порошок |
| Різання | Дроблен-ня | Розмелен-ня | Дисперсування ультразвуком | Розпилення шляхом подрібнення розплавів | Грануляція |
| Механічно | Відцентрови-ми силами | Енергоносієм |
| **Фізико-хімічний** |
| Методи відновлен-ня хімічнич сполук | Терміч-ний розклад хімічних сполук | Міжкрис-талева корозія | Термодифузійне насичення | Субліма-ція | Електроліз металів | Конденса-ція |
| У водних розчинах | У сольових розчинах |

Проте найчастіше використовують комбіновані методи.

Під час одержання порошку із магнієвого литого матеріалу часто використовують різання шляхом фрезерування. Подрібнення здійснюють за допомогою спеціальних дробарок.

Подрібнення є підготовчою операцією. Розмел виконують у млинах різноманітних конструкцій. Найчастіше розмел здійснюють у кульових обертових млинах (рис. 2). Порошок одержують у вигляді частинок неправильної форми розміром 0,1—3,0 мкм.



Рис. 2. Загальний вигляд кульового млина (*а*) та перемелений порошок з кульками (*б*)

За останні 20—30 рр. для розмелу широко застосовують планетарні млини, або планетарно-відцентрові млини (ПВМ), у яких вал обертається в одному напрямку, а барабани — в іншому. Недоліком цих млинів є інтенсивніше забруднення матеріалу.

У вібраційних млинах вібрує корпус апарата, проте в них коефіцієнт заповнення φ ≈ 0,8. Основними перевагами цих млинів є те, що їх продуктивність вища, а забрудненість порошку нижча.

Застосовують також вихрові млини з двома пропелерами, що обертаються в різних напрямках, та струминні млини, у яких відбувається само подрібнення, яке сягає 50—2000 мкм.

Коли рідкий матеріал перетворюється на порошок, відбуваються фізико-хімічні процеси. Справа в тому, що при будь-яких процесах розпилення рідкого матеріалу швидкість охолодження є дуже високою — до 108 град/хв. При цьому тверде тіло (порошок) має аморфну, а не кристалічну структуру. При розпиленні енергоносієм — газом — необхідно, щоб швидкість його була не менша 100 м/хв. У США ще на початку 80-х рр. XX ст. відома установка «Торнадо» забезпечувала швидкість газу до 1000 м/с, тобто дорівнювала трьом швидкостям звуку.

Якщо повітря використовують як енергоносій, то склад його досить часто модифікують. Так, при одержанні спеченого алюмінієвого порошку (САП) повітря розбавляють за киснем утричі, щоб навколо частинок порошку створювалась оксидна плівка, однак не було займання порошку алюмінію, який використовують як тверде паливо.

При розпиленні водою необхідно використовувати високий тиск. Зараз існують установки, в яких тиск вище 20 МПа (~200 атм). Вважають, що при водяному розпиленні порошок окиснюється менше.

Форма частинок при розпиленні енергоносієм має бути сферичною, але для надання частинкам такої форми потрібен час, а його часто бракує. У промислових установках здебільшого одержують сферичний порошок з розміром частинок 0,05...0,35 мм. Частинки іншої форми одержують для надання кінцевому продукту унікальних і специфічних властивостей.

Для розбризкування розплавленого металу застосовують й інші методи. В одному з них два валка, що виготовляють із матеріалів, теплопровідність яких є низькою (наприклад, з нітриду бору), обертаються навколо горизонтальних осей назустріч один одному з кількістю обертів до 4 тис. за 1 хвилину. Зі спеціальної ємкості зверху в міжвалковий простір надходить рідкий метал, а з зазору між валками, що обертаються, вниз вилітають краплі розплаву, які під час падіння перетворюються в порошок і висипаються в забірний пристрій. У другому методі над ємкістю з рідким металом обертається мідний диск (п ≈ 4 тис. об./хв) і дотискається до розплаву, плівка якого твердне на приторцевій поверхні диска й у вигляді краплеподібних гранул порошку під дією відцентрових сил викидається в забірний пристрій. Замість гладкого іноді використовують диск з лопатками. У цьому випадку при формуванні порошку використовується енергія удару лопаток об поверхневий шар розплавленого металу. Одержані за цими методами частинки порошку також мають розмір 0,05...0,35 мм.

Для розпилення порошків з твердого матеріалу використовують також методи з електродами, які обертаються і вібрують. Кількість обертів або коливань електродів може сягати 20 тис. за хвилину. Ці методики складні за конструкцією через необхідність вакуумування установки й дотримання постійного розміру дуги.

Фізико-хімічні методи використовують тоді, коли початковий матеріал знаходиться у вигляді хімічної сполуки. Виробництво порошків із таких сполук зазвичай супроводжується зміною хімічного складу сировини або його агрегатного стану.

Отримання металевих порошків хімічним відновленням оксидів металів (Fе, Сu, Ni, Со, W, Мо) — поширений, високопродуктивний та економічний метод. Як відновлювач використовують твердий вуглець (С), газоподібний водень (Н2) чи оксид вуглецю (СО). Сутність цього методу можна пояснити на класичних прикладах одержання порошку заліза. В першому випадку дрібнозернисту руду (або концентрат) розміщують на решітці, крізь яку подають водень чи інший відновлювач, наприклад СО, під тиском 15 МПа (близько 15 атм). У шарі, що утворюється (який називають киплячим), забезпечується інтенсивний контакт газу-відновлювача з частинами оксиду заліза. Для відновлення 1 т залізного порошку витрачається до 650 м3 водню.

У другому випадку губчасте залізо одержують у карбідокремнієвих капсулах, які являють собою чергування декількох шарів відновлювача (подрібнене тверде паливо та вапняк) і відновлювальної, роздрібненої на малі частинки, руди. Такі капсули нагрівають, витримують при 1200 °С у тунельних печах і охолоджують (до 100 год) доти, поки не завершиться процес відновлення заліза. Відновлене губчасте залізо має вигляд товстостінних труб, які чистять і подрібнюють. Одержаний у такий спосіб порошок може мати чистоту до 99 % Fе і 0,1 % С.

Методами електролітичного осадження (електроліз) водних розчинів солей одержують порошки Sn, Аg, Сu, Fе й інші, а безпосередньо електролізом розплавів — порошки Ті, Та, Zr, Fе тощо.

У водних розчинах температура зазвичай не перевищує 50 °С. Будова електролізерів проста. У розплавах температура досягає 700...750 °С і тому для збереження солей від окиснення необхідна герметизація електролізерів. При електролізі розплавів із «брудної» сировини, наприклад солей Fе або Ті, одержують чисті метали. Частинки цих металів у твердому стані безкисневі при виділенні їх на катоді (мінус на електроді), а гази, що виділяються на аноді (плюс на електроді), зазвичай фтор і хлор, стравлюються. При застосуванні цього методу іноді можливий від'ємний анодний ефект, коли газ біля анода відтискає розплав і в електролізері починається іскріння.

Методом термічного розкладення карбонільних сполук типу Ме(СО)с (де Ме — один із металів) одержують також чисті металеві порошки.

*Властивості порошків*. У порошкоподібних матеріалів зазвичай враховують три групи властивостей (табл.2):

* хімічні;
* фізичні;
* технологічні.

Таблиця 2. Властивості порошків

|  |
| --- |
| **Хімічні** |
| Газонасиченість | Пірофорність (здатність до займання) | Токсичність |
| Газові домішки специфічні для порошку і наявні в ньому завжди. Для 10 мкм порошку гарантується, як мінімум, 0,5 % газу, для 1 мкм порошку адсорбційного газу може бути до 5 % | Оцінюється за температурою займистості та нижньою концентраційною межею вибуховості (НКМВ) у г/м3. Зазвичай займання порошку можливе при 300...320 °С, у цирконію (Zr) крупного воно відбувається приблизно при 180 °С, а у Zr дрібного (6 мкм) — при 20 °С. Такий порошок зберігають у дистильованій воді | Всі порошки токсичні та шкідливі через їхнє накопичення в організмі та труднощі з їх виведенням. Токсичність оцінюють за значенням межі допустимої концентрації (МДК) у мг/м3. Порошки берилію (Ве) й оксиди ванадію (V2О5) дуже токсичні — їхня МДК становить частки мг/м3, для оксиду ванадію МДК ≈ 0,1 мг/м3. |
| **Фізичні** |
| Розміри | Форма | Питома вага | Питома поверхня | Мікротвердість |
| Розмір частинок коливається від 0,1...0,2 мкм до 1 мм. Оцінюють набір частинок за вузьким розмірним діапазоном, тобто за так званим гранулометричним складом. Для цього використовують такі методи: ситовий (ґратчастий) аналіз за допомогою бронзових і латунних сіток дозволяє оцінювати мінімальний розмір частинок до 40 мкм; мікроскопічний оптичний аналіз — від 2 до 100 мкм, а електронний — менше 1 мкм. Застосовують також седиментаційний аналіз, пов'язаний з оцінкою властивості осаджування частинок залежно від швидкості, та кондуктометричний, заснований на оцінці провідності рідини, в яку потрапляють тверді частинки | Форма частинок зазвичай пов'язана з методом одержання порошку. Частинки порошку заліза мають п'ять — шість форм:* округла, сферична правильна форма — для карбонільного методу;
* губчаста форма& — при розпиленні;
* дендритна форма при електролізі;
* осколочна форма — при застосуванні методів механічного подрібнення;
* тарілчаста форма — при вихровому подрібненні
 | Не відповідає табличній густині для компактного матеріалу, а більше залежить від розміру частинок | Оцінюється поверхнею всіх частинок, що складають одиницю маси, зазвичай це 1 г. За цим параметром порошки суттєво відрізняються від компактних матеріалів і можуть мати значення до 5 м2 на 1 г. Площа поверхні вимірюється за допомогою оцінки кількості адсорбованого мономолекулярного шару азоту N2, одна молекула якого займає 16,2 квадратних ангстрема (1 Å = 10—7 мм) | Визначають за допомогою різного типу мікротвердомірів на мікрошліфах частинок, однак готувати такі мікрошліфи, наносити на них, а потім вимірювати відбитки є дуже складним завданням |
| **Технологічні** |
| Здатність передачі навантаження в усі сторони | Формованість | Відсутність опору на розтяг | Спресованість | Плинність | Насипна густина |
| Подібно рідині | Властивість зберігати форму після зняття навантаження | Порошок не є твердим тілом | Здатність порошку ущільнюватись під дією зовнішнього тиску | Здатність витікати з отвору. Текучість вважається нормальною, якщо навіска (порція) порошку масою 50 г витікає з отвору діаметром 2,5 мм за 20 с | Міра заповнення порошком у стані засипки, під якою розуміють масу одиниці об'єму вільного насипного порошку в грамах на кубічний сантиметр (г/см3). Тобто фактично це концентрація порошку, густина якого завжди менша за густину компактного матеріалу. Насипка для такої оцінки повинна виконуватися з нульовою швидкістю. Іноді оцінюють не густину, а насипний об'єм у кубічних сантиметрах на грам (см3/г) |