

УДК 621.762

Попивненко Л. В.
Руденко Н. А.
Ищенко В. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРЕССОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Среди различных видов изделий, изготавливаемых методами порошковой металлургии, особое место занимают высокопористые проницаемые спеченные материалы. Свойства, технология производства и область применения высокопористых проницаемых спеченных материалов имеют особенности, которые выделяют их в отдельную группу. Эти прогрессивные материалы находят широкое применение в машиностроении, энергомашиностроении, медицине, авиационной, химической, нефтяной и металлургической отраслях промышленности. Технологический цикл производства высокопористых проницаемых спеченных материалов включает такие операции как подготовка порошков к прессованию (рассев, отжиг), гранулирование (при необходимости), смешивание компонентов, прессование брикетов, их спекание и механообработку [1–3].

Одним из основных свойств высокопористых проницаемых спеченных материалов является уровень их пористости. Для повышения пористости таких материалов в их состав вводят различные порообразователи: пластмассы, гидрокарбонат натрия, карбонат натрия, карбонат аммония, карбамид, карбонат, гидрокарбонат калия и др. При этом достигаемый уровень пористости и размер пор полностью зависит от объемного содержания и размеров частиц примененного порообразователя. После прессования смеси порошковых материалов с порообразователями они удаляются из прессовок различными способами: путем испарения, терморазложения при спекании или растворения в жидкой среде (чаще всего в дистиллированной воде) [4]. Как показывает опыт [5–7] максимально достигаемый уровень пористости с применением порообразующего вещества достигает 75 %. При этом из общего количества пор примерно 4–7 % являются закрытыми или замкнутыми, остальные поры – открытые.

Известно, что при спекании пористых материалов происходит изменение их размеров: усадка или рост [8]. Степень изменения размеров определяется природой порошковых материалов, условиями спекания (температура, применяемая защитная атмосфера) и уровнем пористости [9–11]. Однако, несмотря на то, что кинетика усадки (роста) для различных порошковых материалов достаточно хорошо изучена и приведена в соответствующей литературе [1; 4; 8–20], открытым остаётся вопрос о влиянии порообразующих веществ, введенных в чистые порошки или порошковые смеси, на данный важнейший параметр спекаемых прессовок.

Поэтому цель настоящей работы заключается в установлении влияния различных порообразователей на кинетику усадки (роста) при спекании прессовок, полученных с их применением.

Исходные порошковые материалы. В качестве исходных материалов для экспериментальных исследований были использованы порошки железа водораспыленного марки ПЖР 3.200.28 ГОСТ 9849-86 (Украина), порошок хлорида натрия (ГОСТ 13830-97), порошок бикарбоната аммония (ТУ У 6 - 04687973.025) и порошок гидрокарбоната натрия (ГОСТ 2156-76).

Частицы порошка железа имеют, в основном, губчатую форму с многочисленными выступами; бикарбонат аммония – бесцветные кристаллы неправильной формы; порошки хлорида натрия и бикарбоната натрия – кристаллы белого цвета с формой, близкой к кубической. Для получения в образце пор заданного размера, все порошки, используемые в эксперименте, подвергались расसेву на фракции. Количество порообразующего вещества, вводимого в порошок железа было неизменным и составляло 50 % по объему во всех случаях. Состав смесей, их плотность и размер частиц порообразователя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав порошковых смесей и размер частиц порообразователя, использованных для эксперимента

Смесь	Масса Fe, г	Содержание порообразователя (по объему, %)	Плотность, г/см ³	Размер частиц, мкм
Fe+NaCl	13,1	50	5,02	500–1000
Fe+NH ₄ HCO ₃	13,1	50	4,73	12–250
Fe+NaHCO ₃	13,1	50	5,2	63–125

Массы навесок определяли исходя из размеров, плотности и долевого содержания порообразователя в смеси образцов по следующей формуле:

$$m_{см} = V \cdot \rho_{порообр} \cdot X + V \cdot \rho_{Fe} \cdot (1 - X), \quad (1)$$

где $m_{см}$ – масса порошковой смеси, г;

V – объем прессовки, см³;

$\rho_{порообр}$ – плотность порообразователя, г/см³;

ρ_{Fe} – плотность порошка железа, г/см³;

X – долевое содержание порообразователя в смеси.

Масса навески порошка железа для всех смесей оставалась неизменной и составляла 13,1 г, а масса навесок порошковых смесей составляла: для смеси системы железо-хлорид натрия 16,7 г; для смеси системы железо-бикарбонат аммония 15,2 г, для смеси системы железо-гидрокарбонат натрия 17 г. Массы навесок железа и порообразователя выбирали с учетом постоянства соотношения высоты образца к его диаметру и принимали это соотношение равным единице.

Плотность порошковой смеси рассчитывали по формуле:

$$\rho = \rho_{порообр} \cdot X + \rho_{Fe} \cdot (1 - X). \quad (2)$$

Смешивание осуществлялось вручную в течение 15 минут для всех смесей. Полученные смеси имели визуально равномерное распределение компонентов.

Прессование порошковых смесей. Прессование исследуемых порошковых смесей выполняли по односторонней схеме в жесткой матрице диаметром 16,8 мм при фиксированных значениях давления прессования 200–800 МПа с шагом 100 МПа.

Прессование смесей осуществляли на гидравлической испытательной машине сжатия модели ПСУ-50 усилием 500 кН без применения смазки рабочих поверхностей прессинструмента. Поскольку прессование осуществляли при фиксированных значениях давления прессования, то, задаваясь величиной давления прессования (p_{np}), определяли необходимое усилие прессования (P_{np}) по формуле:

$$P_{np} = 0,785d^2 p_{np}. \quad (3)$$

Уплотнение исследуемых порошковых смесей осуществляли по расчетным значениям усилия прессования (P_{np}). При выпрессовке спрессованного брикета по силовому индикатору часового типа испытательной машины регистрировали усилие выпрессовки образцов ($P_{вып}$). Полученные прессовки взвешивали и обмеряли, после чего рассчитывали давление выпрессовки ($p_{вып}$) и относительную плотность полученных образцов $\rho_{отн}$ по формулам:

$$p_{вып} = \frac{4P_{вып}}{\pi d^2}; \quad (4)$$

$$\rho_{отн} = \frac{m}{0,785d^2 h \rho_{см}}, \quad (5)$$

где d – диаметр неспеченной прессовки, см;

m – масса неспеченной прессовки, г;
 h – высота неспеченной прессовки, см;
 $\rho_{см}$ – плотность порошковой смеси, г/см³.

Спекание прессовок. Спекание прессовок осуществлялось в контейнере с засыпкой из асбестовой крошки при температуре 1150 °С в течение 1 часа в восстановительной среде (угарный газ) в электропечи. Нагрев был одноступенчатым со скоростью порядка 7 °С/мин. Охлаждение образцов осуществлялось вместе с контейнером для спекания в печи.

Для определения относительной плотности спеченных образцов их взвешивали и измеряли. Затем рассчитывали относительную плотность спеченных прессовок ($\rho_{омн}^{сн}$), величину относительной объёмной усадки (или роста v_V) и величину относительной линейной усадки (роста) по высоте и диаметру (l_h, l_d).

$$\rho_{омн}^{сн} = \frac{m_{сн}}{0,785d^2h\rho_{см}}; \quad (6)$$

$$v_V = \frac{V - V_{сн}}{V}; \quad (7)$$

$$l_d = \frac{d - d_{сн}}{d}; \quad (8)$$

$$l_h = \frac{h - h_{сн}}{h}, \quad (9)$$

где $m_{сн}$ – масса спеченной прессовки, г;
 $V_{сн}$ – объём спеченной прессовки, см³;
 V – объём прессовки до спекания, см³;
 $d_{сн}, h_{сн}$ – диаметр и высота спеченной прессовки соответственно, см;
 d, h – диаметр и высота неспеченной прессовки соответственно, см.

Анализ результатов исследований. На рис. 1 показаны кривые уплотнения смесей порошка железа с одинаковым содержанием разного вида порообразователя.

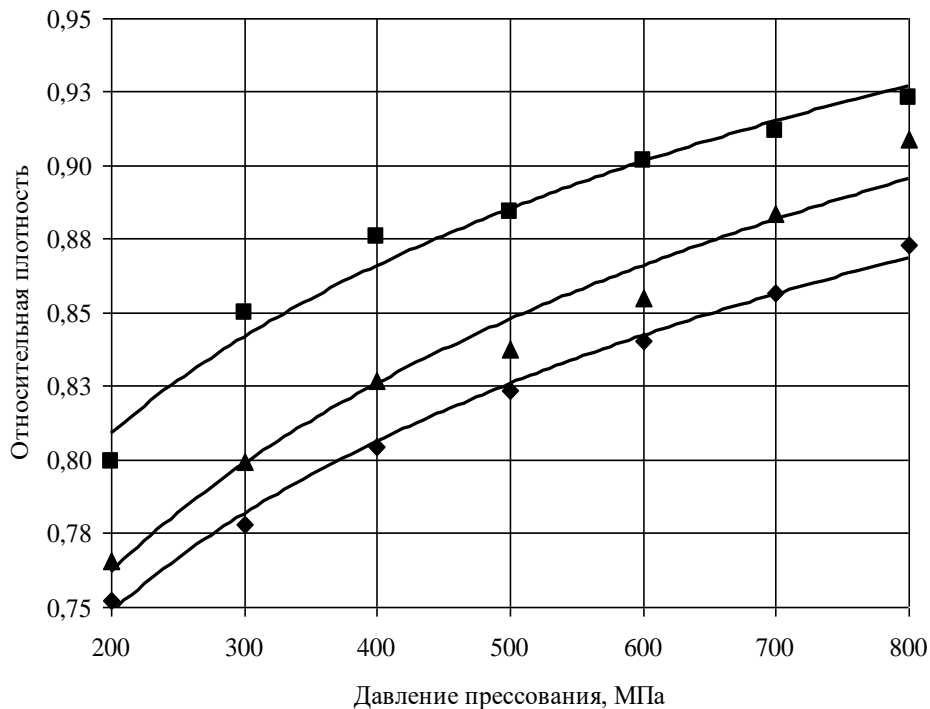


Рис. 1. Кривые уплотнения порошков: ■ – смесь 50 % Fe+50 % NaCl; ▲ – смесь 50 % Fe+50 % NH₄HCO₃; ◆ – смесь 50 % Fe+50 % NaHCO₃

Как видно из рис. 1, с ростом давления прессования относительная плотность образцов увеличивается во всех случаях, что связано с большими степенями деформации порошковых частиц, образующих смесь. Более высокая плотность достигается для образцов системы железо-хлорид натрия. Наименьшая плотность была у образцов системы железобикарбонат натрия. Очевидно, это связано с величиной размеров частиц порошков железа (63–125) и хлорида натрия (см. табл. 1). Как показывает практика прессования порошковых смесей, более высокая уплотняемость достигается для смесей, состоящих из мелкой и крупной фракций, для которых характерна более плотная упаковка еще на стадии засыпки [16].

Кривые выпрессовки прессовок из порошковых смесей с 50 % разного вида порообразователя представлены на рис. 2.

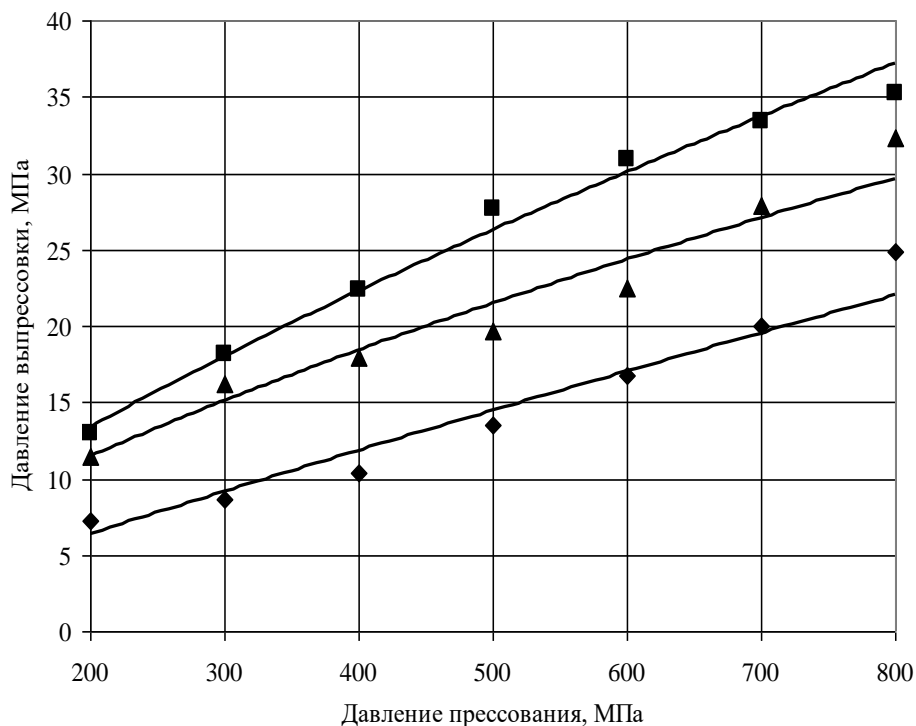


Рис. 2. Кривые выпрессовки порошков: ■ – смесь 50 % Fe+50 % NaCl; ▲ – смесь 50 % Fe+50 % NH₄HCO₃; ◆ – смесь 50 % Fe+50 % NaHCO₃

Как видно из рис. 2 с увеличением давления прессования давление выпрессовки образцов увеличивается во всех случаях, что связано с повышением бокового давления, распирающего стенки матрицы. При фиксированных значениях давления прессования наибольшие давления выпрессовки были у образцов железо-хлорид натрия, а наименьшие – у образцов железобикарбонат натрия. Отметим также, что прессование и процесс выпрессовки для всех образцов сопровождался сильным звуковым эффектом, особенно в случае хлорида натрия, и незначительными автоколебаниями гидропрессовой установки. Однако в указанном диапазоне давления прессования образцы всех составов дефектов не имели.

На рис. 3–5 приведены зависимости диаметальной, объемной и линейных усадок (роста) от давления прессования для цилиндрических образцов с содержанием различных порообразователей 50 % по объему.

Как видно из рис. 3–5 характер изменения размеров образцов, полученных из смесей железобикарбонат аммония и железогидрокарбонат натрия носят идентичный характер: по диаметру наблюдается рост, а по высоте – усадка. Объем спеченных образцов по сравнению с неспеченными уменьшался.

Для образцов, полученных из смеси железо-хлорид натрия, как по высоте, так и по диаметру наблюдался рост. Соответственно и объем спеченных образцов был больше, чем у неспеченных.

Следует отметить, что для спеченных образцов, полученных из смесей железобикарбонат аммония и железо-гидрокарбонат натрия, изменение объёма было незначительным и не превышало 1,5 %. Иная картина наблюдалась для спеченных образцов, полученных из смеси железохлорид натрия, у которых наибольшее изменение объёма было в 5 раз большим, чем в предыдущих случаях и количественно составляло $\approx 7,5$ %.

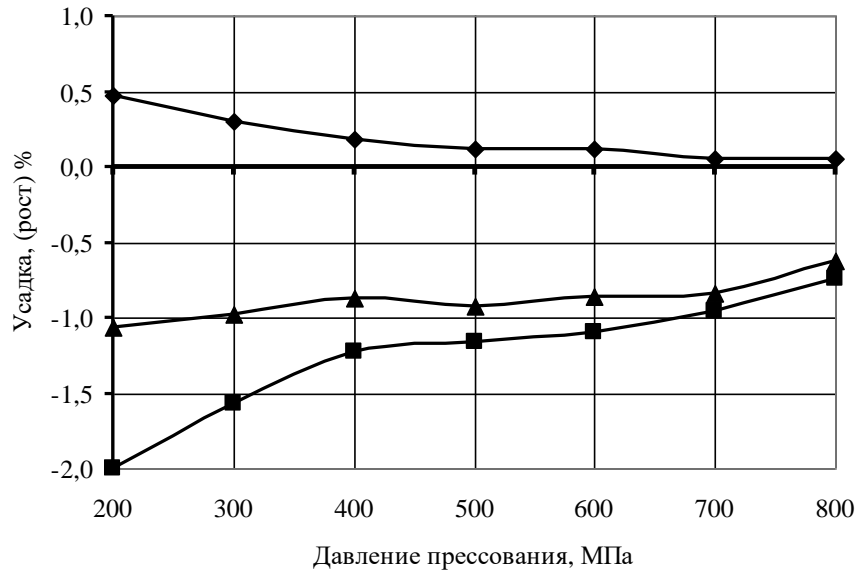


Рис. 3. Зависимость усадки от давления прессования для порошковых образцов с содержанием бикарбоната аммония 50 %: ▲ – объемная усадка, ■ – усадка по высоте, ♦ – рост по диаметру

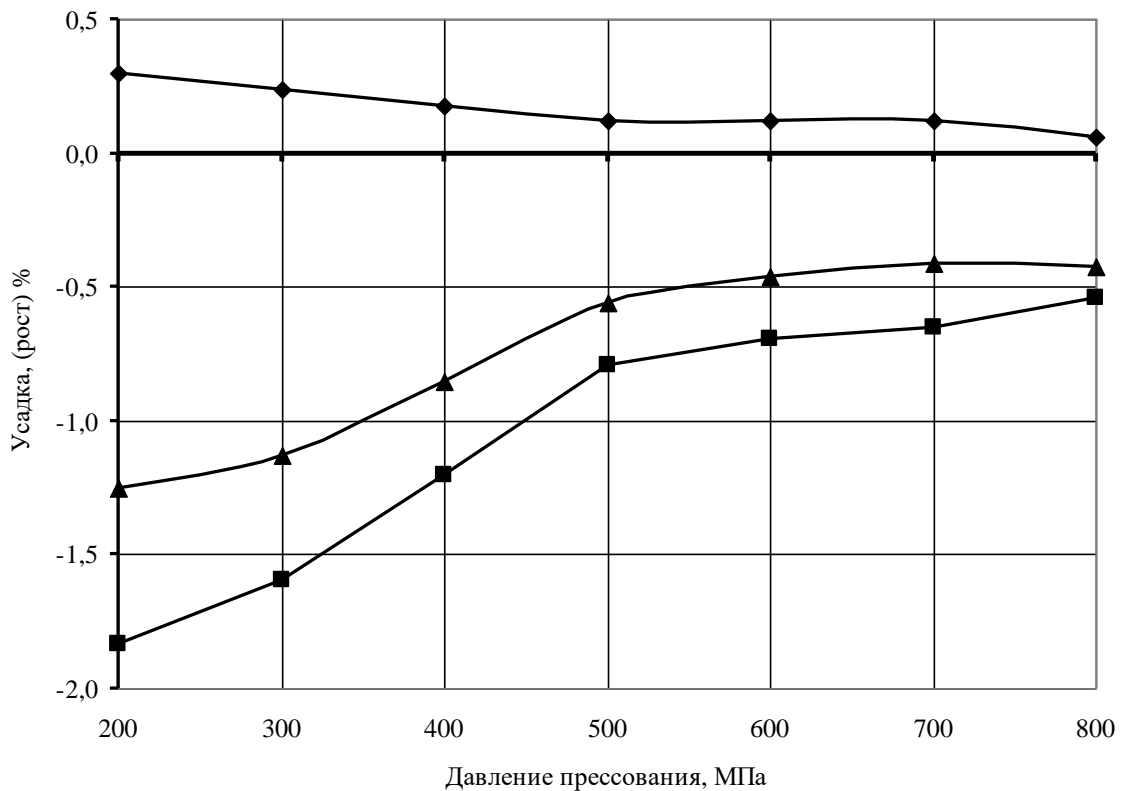


Рис. 4. Зависимость усадки от давления прессования для порошковых образцов с содержанием гидрокарбоната натрия 50 %: ▲ – объемная усадка, ■ – усадка по высоте, ♦ – рост по диаметру

Отметим также, что с ростом давления прессования, изменение размеров уменьшалось во всех случаях (см. рис. 3–5). Это связано с тем, что с увеличением давления прессования повышается плотность брикетов, что замедляет кинетику усадки (роста).

Взвешивание спеченных образцов показало, что их масса в процессе спекания уменьшилась практически до массы навески чистого железа, что свидетельствует об удалении порообразователя из металлической матрицы: бикарбонат аммония удалился на 100 %, хлорид натрия – на 95 %, гидрокарбонат натрия – на 98 %. Это свидетельствует о высокой эффективности использования выше названных порообразователей для формования в изделиях пор требуемого размера, а также для достижения высокой пористости изделий с минимальным загрязнением их продуктами разложения, которые остаются от порообразователя.

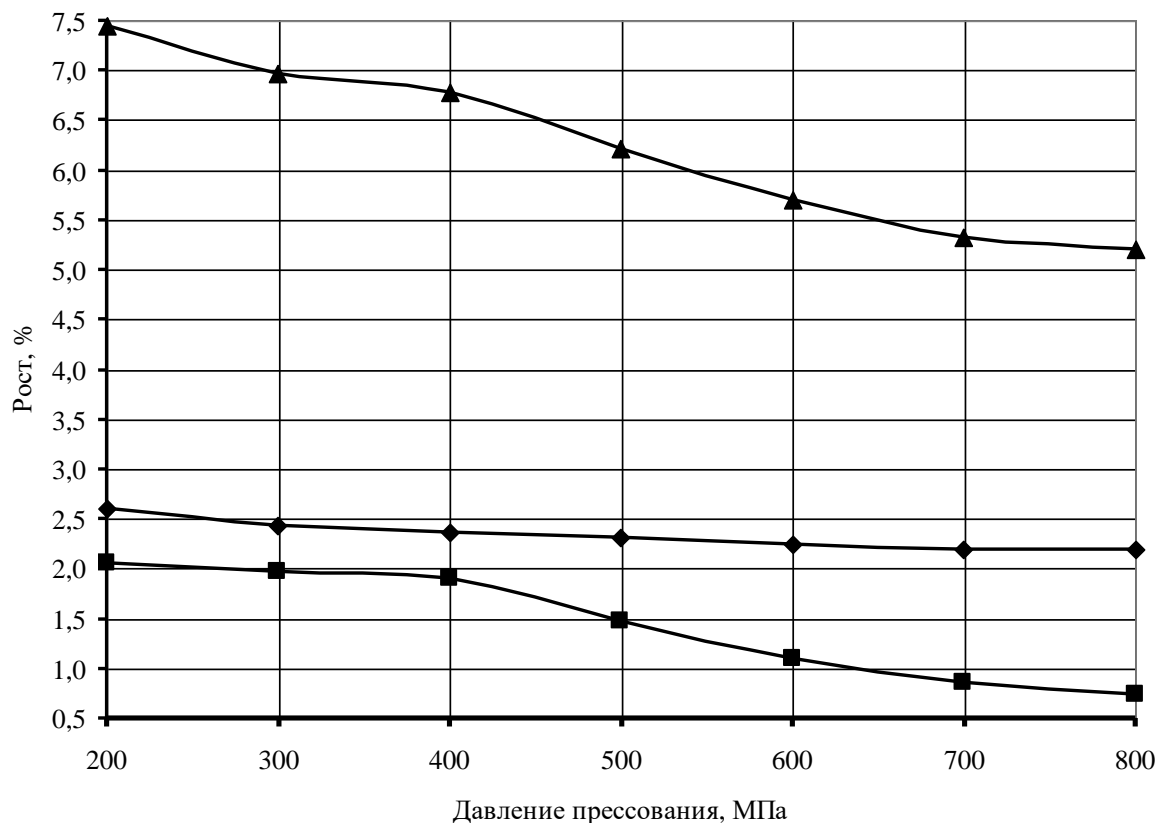


Рис. 5. Зависимость роста от давления прессования для порошковых образцов с содержанием хлорида натрия 50 %: ▲ – объемный рост, ■ – рост по высоте, ◆ – рост по диаметру

ВЫВОДЫ

1. С ростом давления прессования относительная плотность образцов всех составов увеличивается во всех случаях. Более высокая плотность достигается для образцов системы железо-хлорид натрия, а наименьшая – для образцов системы железо-гидрокарбонат натрия. Это объясняется величиной размеров частиц порошков хлорида натрия и железа, так как смеси с такой разницей в размерах частиц уплотняются в большей степени.

2. С ростом давления прессования давление выпрессовки также повышается для образцов всех составов, что объясняется ростом бокового давления, распирающего стенки матрицы. При одинаковых значениях давления прессования наибольшие значения давления выпрессовки были для образцов системы железо-хлорид натрия, а наименьшие – для образцов системы железо-гидрокарбонат натрия. Очевидно, применение различных порообразователей, вызывает изменение коэффициента трения между боковой поверхностью образца и стенками матрицы.

3. Применение различных порообразователей определяет характер изменения размеров образцов. Для образцов систем железо-бикарбонат аммония и железо-гидрокарбонат натрия изменение размеров носило идентичный характер: усадка по высоте и рост по диаметру. Для образцов системы железо-хлорид натрия наблюдался рост как по высоте, так и по диаметру. Наибольшее изменение линейных размеров было у образцов системы железо-хлорид натрия.

4. С ростом давления прессования, изменение размеров образцов уменьшалось во всех случаях. Это связано с тем, что с увеличением давления прессования повышается плотность брикетов, что замедляет кинетику усадки (роста).

5. В рассмотренном диапазоне давлений прессования наибольшее изменение объёма наблюдалось у спеченных образцов, полученных из смеси железо-хлорид натрия. Количественно оно составляло 7,5–5,5 %, что необходимо учитывать при изготовлении изделий с применением хлорида натрия в качестве порообразователя (необходимо уменьшать технологические припуски, компенсирующие рост при спекании).

6. Размер частиц порообразователя определяет величину формируемых при спекании пор, а пористость изделий определяется количеством порообразователя в смеси. Как показало взвешивание спеченных образцов их масса в процессе спекания уменьшилась практически до массы навески чистого железа, что свидетельствует об удалении порообразователя из металлической матрицы: бикарбонат аммония удалился на 100 %, хлорид натрия – на 95 %, гидрокарбонат натрия – на 98 %. Это свидетельствует о высокой эффективности использования выше названных порообразователей для формования в изделиях пор требуемого размера, а также для достижения высокой пористости изделий с минимальным загрязнением их продуктами разложения, которые остаются от порообразователя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витязь П. А. *Пористые порошковые материалы и изделия из них* / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. – Минск : Вышэйшая школа, 1987. – 164 с.
2. Никифорова Э. М. *Теоретические основы, технология получения и свойства порошковых материалов* / Э. М. Никифорова, О. А. Артемьева, А. Г. Верхогуров. – Красноярск : ИМП СФУ, 2009. – 304 с.
3. Герман Р. М. *Порошковая металлургия от А до Я* / Р. М. Герман ; пер. с англ. О. В. Падалко ; Г. А. Либенсона ; под. ред. О. В. Падалко. – Долгопрудный : Интеллект, 2009. – 336 с.
4. Шибряев Б. Ф. *Пористые проницаемые спеченные материалы* / Б. Ф. Шибряев – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
5. Bansiddhi A. *Shape – memory NiTi foams produced by solid – state replication with NaF* / A. Bansiddhi, D. C. Dunand // *Intermetallics*. – 2007. – V. 15. – P. 1612–1622.
6. Erk K. *Titanium with controllable pore fractions by thermoreversible gelcasting of TiH₂* / K. Erk, D. C. Dunand, K. R. Shull // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 5147–5157.
7. Koehl M. *Production of highly porous Near-Net-Shape NiTi components for biomedical applications* / M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stoeber // *Proceedings of the Fifth International Conference of Porous Metals and Metallic Foams, DEStech Publications. Inc.* – 2007. – P. 295–298.
8. Либенсон Г. А. *Процессы порошковой металлургии. В 2 т. Т. 2. Формирование и спекание : учебник для вузов* / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М. : МИСЦ, 2002. – 320 с.
9. Джонс В. Д. *Прессование и спекание* / В. Д. Джонс. – М. : Мир, 1965. – 404 с.
10. Ивенсен В. А. *Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании* / В. А. Ивенсен. – М. : Металлургия, 1971. – 272 с.
11. Севастьянова И. Г. *Теория и технология процессов порошковой металлургии* / И. Г. Севастьянова, И. В. Анциферова, Г. А. Либенсон. – Пермь : Ротапринт ПГПУ, 2002. – 298 с.
12. *Актуальные проблемы порошковой металлургии* / О. В. Роман [и др.]. – М. : Металлургия, 1990. – 231 с.
13. Скороход В. В. *Исследование механизма спекания высокопористых материалов в присутствии улетающего порообразователя* / В. В. Скороход, С. М. Солонин, Л. И. Чернышев // *Порошковая металлургия*, 1974. – № 11. – С. 31–36.
14. *Спеченные материалы для электротехники и электроники : справочник* / Г. Г. Гнесин [и др.]. – М. : Металлургия, 1981. – 344 с.
15. Гегузин Я. Е. *Физика спекания* / Я. Е. Гегузин – М. : Наука, 1984. – 311 с.
16. Либенсон Г. А. *Производство спеченных изделий: учебник для техникумов* / Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1982. – 256 с.

17. Laptev A. Study of production route for titanium parts combinius very high porosity and complex shap / A. Laptev, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver // *Powder metallurgy*. – 2004. – Vol. 47. – № 1. – P. 85–92.
18. Таммов М. Ч. Энергоэффективные пористокерамические материалы и изделия : дис. ... доктора техн. наук : 05.23.05 / Мухадин Чашифович Таммов. – Москва, 2005. – 297 с.
19. Купарисов С. С. Порошковая металлургия / С. С. Купарисов, Г. А. Либенсон. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с. : ил.
20. German R. M. *Powder metallurgy Science* / R. M. German. – Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1994. – 472 p.

REFERENCES

1. Vitjaz' P. A. Poristye poroshkovye materialy i izdelija iz nih / P. A. Vitjaz', V. M. Kapceovich, V. K. Sheleg. – Minsk : Vyshjeshaja shkola, 1987. – 164 s.
2. Nikiforova Je. M. Teoreticheskie osnovy, tehnologija poluchenija i svojstva poroshkovyh materialov / Je. M. Nikiforova, O. A. Artem'eva, A. G. Verhoturov. – Krasnojarsk : IMP SFU, 2009. – 304 s.
3. German R. M. Poroshkovaja metallurgija ot A do Ja / R. M. German ; per. s angl. O. V. Padalko ; G. A. Libensona ; pod. red. O. V. Padalko. – Dolgoprudnyj : Intellekt, 2009. – 336 s.
4. Shibrjaev B. F. Poristye pronicaemye spechennye materialy / B. F. Shibrjaev – M. : Metallurgija, 1982. – 168 s.
5. Bansiddhi A. Shape – memory NiTi foams produced by solid – state replication with NaF / A. Bansiddhi, D. C. Dunand // *Intermetallics*. – 2007. – V. 15. – P. 1612–1622.
6. Erk K. Titanium with controllable pore fractions by thermoreversible gelcasting of TiH₂ / K. Erk, D. C. Dunand, K. R. Shull // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 5147–5157.
7. Koehl M. Production of highly porous Near-Net-Shape NiTi components for biomedical applications / M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stoever // *Proceedings of the Fifth International Conference of Porous Metals and Metallic Foams, DEStech Publications. Inc.* – 2007. – P. 295–298.
8. Libenson G. A. Processy poroshkovej metallurgii. V 2 t. T. 2. Formirovanie i spekanie : uchebnik dlja vuzov / G. A. Libenson, V. Ju. Lopatin, G. V. Komarnickij. – M. : MISiS, 2002. – 320 s.
9. Dzhons V. D. Pressovanie i spekanie / V. D. Dzhons. – M. : Mir, 1965. – 404 с.
10. Ivensen V. A. Kinetika uplotnenija metallicheskih poroshkov pri spekanii / V. A. Ivensen. – M. : Metallurgija, 1971. – 272 s.
11. Sevast'janova I. G. Teorija i tehnologija processov poroshkovej metallurgii / I. G. Sevast'janova, I. V. Anciferova, G. A. Libenson. – Perm' : Rotaprint PGPU, 2002. – 298 s.
12. Aktual'nye problemy poroshkovej metallurgii / O. V. Roman [i dr.]. – M. : Metallurgija, 1990. – 231 s.
13. Skorohod V. V. Issledovanie mehanizma spekanija vysokoporistyh materialov v prisutstvii uletuchivajushhegoj poroobrazovatelja / V. V. Skorohod, S. M. Solonin, L. I. Chernyshev // *Poroshkovaja metallurgija*, 1974. – № 11. – S. 31–36.
14. Spechennye materialy dlja jelektrotehniki i jelektroniki : spravocnik / G. G. Gnesin [i dr.]. – M. : Metallurgija, 1981. – 344 s.
15. Geguzin Ja. E. Fizika spekanija / Ja. E. Geguzin – M. : Nauka, 1984. – 311 s.
16. Libenson G. A. Proizvodstvo spechennyh izdelij : uchebnik dlja tehnikumov / G. A. Libenson. – M. : Metallurgija, 1982. – 256 s.
17. Laptev A. Study of production route for titanium parts combinius very high porosity and complex shap / A. Laptev, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver // *Powder metallurgy*. – 2004. – Vol. 47. – № 1. – R. 85–92.
18. Таммов М. Ч. Jenergojefektivnye poristokeramicheskie materialy i izdelija : dis. ... doktora tehn. nauk : 05.23.05 / Мухадин Чашифович Таммов. – Москва, 2005. – 297 с.
19. Kiparisov S. S. Poroshkovaja metallurgija / S. S. Kiparisov, G. A. Libenson. – 3-е изд., pererab. i dop. – M. : Metallurgija, 1991. – 432 s. : il.
20. German R. M. *Powder metallurgy Science* / R. M. German. – Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1994. – 472 p.

Попивненко Л. В. – канд. техн. наук, ст. преп. ДГМА
Руденко Н. А. – канд. техн. наук, ст. преп. ДГМА
Ищенко В. А. – магистр ДГМА

ДГМА – Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск.

E-mail: mto@dgma.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 13.03.2017 г.