

Спекание порошковых систем с участием жидкой фазы

Присутствие жидкой фазы представляет особую ситуацию, существенно отличающуюся от спекания в твердой фазе. Жидкая фаза образуется в результате плавления легкоплавких компонентов (спекающих добавок) или в результате контактного (эвтектического) плавления тугоплавких компонентов.

Два возможных варианта жидкофазного спекания:

1. Обычное жидкофазное спекание – жидкая фаза образуется при плавлении компонентов прессовки;
2. Пропитка пористой прессовки расплавом;

Важнейший фактор – смачивание твердой фазы расплавом.
Мера смачивания – краевой угол смачивания.

$$\cos(\alpha) = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

Работа адгезии (работа отрыва капли от твердой поверхности):

$$W = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}$$

Для смачивания работа адгезии должна быть положительной.

Особенности жидкофазного спекания:

1. Образование расплава приводит к ускорению усадки. Жидкофазное спекание наиболее эффективно если требуется получение материала с низкой остаточной пористостью. При использовании метода пропитки расплавом можно получать низкопористые материалы с незначительной усадкой. Жидкофазное спекание (введение спекающей добавки) часто представляет альтернативу высокому давлению прессования, высокой температуре и продолжительности спекания.
2. Количество жидкой фазы и дисперсность спекаемого порошка оказывают значительное влияние на усадку.
3. Величина усадки в значительной степени зависит от исходной относительной плотности прессовки. Для плотных прессовок (подбор фракционного состава, давление прессования) усадка может стремиться к нулю.

Стадии жидкофазного спекания. Кинетика.

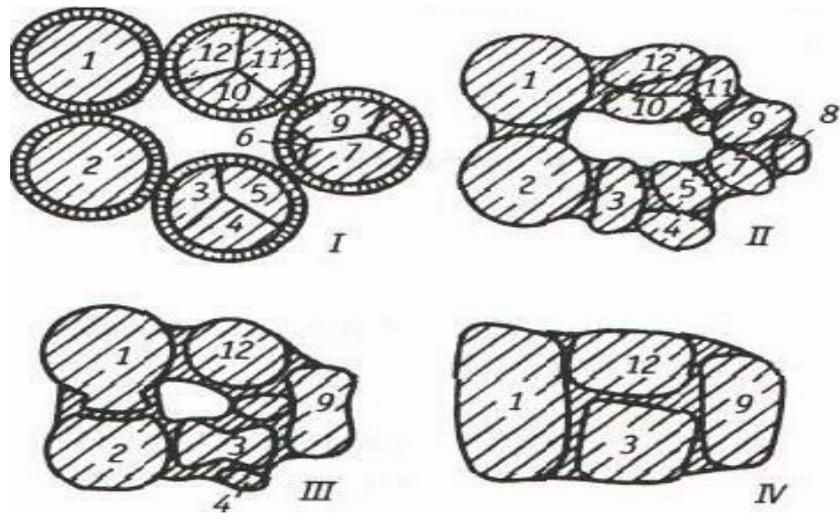
1. перегруппировка – расплав заполняет зазоры между твердыми частицами, образуя пленки, играя роль смазки, облегчая их перемещение и уплотнение. Частицы перемещаются к центру прессовки, газы могут легко диффундировать через жидкую фазу и пористость. Первая стадия спекания характеризуется вязким течением расплава. Кинетика:

$$\frac{\Delta V}{V} = C_1 \cdot \tau^{1+y}$$

C_1 – константа;

y – поправочный коэффициент ($y < 1$).

При объемном содержании расплава более 35 % усадка практически исчерпывается 1-й стадией.



Суммарная схема усадки при жидкофазном спекании

2. Перекристаллизация через жидкую фазу – «растворение - осаднение». Мелкие частицы растворяются, крупные растут. Транспорт вещества происходит через быструю жидкофазную диффузию. Кинетика:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot C_2^{\frac{1}{3}} \cdot a^{-\frac{4}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{3}}$$

$$C_2 = \frac{6 \cdot K_2 \cdot \delta \cdot V \cdot \sigma_{\text{ж}} \cdot D_{\text{ж}}}{K_1 \cdot R \cdot T}$$

K_1 и K_2 – константы;

δ – толщина пленки расплава между частицами;

$D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии в расплаве;

a – радиус частицы.

Роль механизма «растворение – осаднение» в усадке невелика, и наличие заметной растворимости твердой фазы в жидкости не является обязательным условием жидкофазного спекания. Но этот механизм может играть существенную роль в росте зерен в материале, в процессах фазообразования.

3. 3-я стадия – твердофазное спекание. Жидкая фаза может закристаллизоваться из-за насыщения тугоплавким компонентом, и дальнейшая кинетика уплотнения будет определяться закономерностями твердофазного спекания.

Из-за недостаточного смачивания образуется твердофазный скелет на основе сросшихся частиц твердой фазы, препятствующий жидкофазному спеканию. Расплав, не смачивающий твердую фазу стремится выйти из спекаемого материала («выпотевание»).

Брак при спекании

При спекании появляется не только брак, вызванный нарушением технологии, но и выявляется брак предыдущих операций изготовления порошка, порошковых смесей и формовок. Поэтому к организации проведения этой операции следует подходить очень внимательно. Ниже приведены наиболее часто встречающиеся виды брака при спекании.

Скрытый расслой – проявление в порошковой формовке после спекания трещин, имевшихся в ней в результате неправильного режима формования в виде небольших нарушений сплошности, невидимых невооруженным глазом. Брак неисправим.

Коробление и искажение формы – нарушение требуемых геометрических размеров порошкового изделия. Часто наблюдается в плоских изделиях, толщина которых незначительна по сравнению с длиной, особенно в случае изготовления изделий из высокодисперсных порошков, дающих значительную усадку при спекании. Появлению такого вида брака способствует плохое смешивание компонентов шихты, неравноплотность порошковой формовки и слишком быстрый ее нагрев при спекании. Этот брак может быть исправлен (хотя и не всегда) последующей холодной или горячей обработкой давлением. С целью предупреждения его появления применяют спекание под давлением или при сравнительно невысоких скоростях нагрева порошковых формовок.

Пережог – нарушение нормальной структуры порошкового изделия, проявляющееся в виде ее закругления (чрезмерного роста частиц), повышения пористости или растрескивания из-за существенного превышения заданной температуры спекания. Брак неисправим.

Недопекание – нарушение требований плотности и прочности порошкового изделия после спекания в связи с заниженной температурой или длительностью выдержки при нагреве. Брак может быть исправлен повторным спеканием.

Корочка – дефект при спекании порошковой формовки, заключающийся в образовании в поверхностном слое структуры, отличающейся от заданной. Например, это может иметь место из-за разложения органических связок, вводимых в порошок. Брак неисправим. Для предупреждения его появления необходим медленный и равномерный нагрев порошковой формовки, тщательное ее укрытие засыпкой и достаточный расход защитного газа.

Вспучивание – образование пузырей на поверхности спеченной заготовки из-за интенсивного газовыделения при жидкофазном спекании или местных перегревов в связи с неравномерностью нагрева порошковой формовки в печи, вызывающих расплавление компонентов при твердофазном спекании. Брак практически неисправим. Предупредить его появление можно подбором порошков, изменением режима спекания и способа нагрева порошковой формовки.

Выпотевание – выделение жидкой фазы на поверхности порошкового изделия при жидкофазном спекании из-за плохой или ухудшающейся смачиваемости расплавом тугоплавкой составляющей материала. Брак неисправим. Для предупреждения его появления химический состав материала должен быть скорректирован.

Диффузионная пористость – пористость, возникающая при спекании порошковой формовки, состоящей из компонентов, обладающих различными коэффициентами взаимной диффузии.