

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. И. ЛИХТМАН и Л. Т. НАЗАРОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕССОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 IV 1951)

Одной из основных проблем порошкового металловедения является проблема возникновения и роста контактной поверхности между частицами порошка в процессах прессования и спекания. Важность этой проблемы обусловлена тем, что величина и характер контактной поверхности между частицами порошкового металла, по существу, определяют собой все механические и физико-химические свойства готового металлокерамического изделия. Эти свойства, в зависимости от величины и характера контактной поверхности, могут меняться в очень широких пределах, что является специфической особенностью порошковых металлов, в значительной мере определяющей их ценные эксплуатационные качества.

В пластичных металлах, таких, как медь, железо и др., существенную роль в формировании контактной поверхности играет пластическая деформация частиц, способствующая росту контактной поверхности. Роль пластической деформации частиц остается значительной также и при спекании. Деформирующими усилиями в этом случае являются остаточные напряжения, возникшие при прессовании и локализованные в местах контактов. Под действием этих напряжений при высокой температуре развивается ползучесть металла, которая обычно на первой стадии спекания приводит к уменьшению контактной поверхности⁽¹⁾. В дальнейшем ходе спекания основная роль в формировании контактной поверхности переходит к процессам поверхностной миграции атомов металла и к объемной диффузии.

В нашей работе по исследованию формирования контактной поверхности в процессах прессования и спекания порошковых металлов мы использовали метод электропроводности. При этом мы исходили из того положения, что контактные участки являются единственными участками, через которые осуществляется прохождение электрического тока от одной частицы к другой, и, следовательно, электропроводность прессовок должна быть однозначной функцией величины и числа контактных участков (по крайней мере при прессовании).

Схема измерения электропроводности при прессовании и спекании представляла комбинацию из моста Уитстона и моста Томсона в связи с тем, что электропроводность порошка от первых стадий прессования и до конца спекания изменялась от 10^{-6} до 10^5 мо, т. е. на 11 порядков. Спекание спрессованных брикетов проводилось в графитовой засыпке. Ток к спекаемому образцу подводился с помощью пластинок, плотно прижатых к торцовым поверхностям цилиндрического брикета. Прессование и спекание изучались как на сухих

порошках меди, железа и свинца, так и в присутствии активных и инертных смазок.

В табл. 1 представлены данные по прессованию электролитического медного порошка.

Таблица 1

P , кг/см ²	Без смазки		Вазелин. масло		Олеин. к-та в вазелин. масле		Олеин. к-та в бензоле	
	λ , см ⁻¹	λ/P	λ	λ/P	λ	λ/P	λ	λ/P
100	0,608	0,006	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	132	1,3	5,3	0,05
167	14,6	0,09	6,5	0,04	230	1,4	46	0,3
333	104,0	0,30	94,0	0,30	445	1,3	185	0,6
500	230,0	0,40	195,0	0,40	765	1,5	385	0,8
665	287,0	0,40	258,0	0,40	1070	1,6	504	0,8
1250	518,0	0,40	485,0	0,40	2000	1,6	935	0,7
1670	665,0	0,40	605,0	0,40	2630	1,6	1140	0,7
2080	796,0	0,40	775,0	0,40	—	—	1540	0,7
3350	1330,0	0,40	1340,0	0,40	5000	1,5	2600	0,8
4150	1720,0	0,40	1750,0	0,40	5720	1,4	3120	0,8
5000	2260,0	0,40	2260,0	0,40	7720	1,5	4350	0,9

Из этих данных следует, что в процессе прессования медного порошка $\lambda/P = \text{const}$, что указывает на преимущественное значение переходного сопротивления в результате наличия пленок окиси на частицах меди. Действительно, элементарный расчет, основанный на простейшей модели плотной упаковки шаров, дает для сопротивления брикета $R = \rho_s \frac{b l_p}{\pi a^2 N d}$, где b — толщина пленки окиси, ρ_s — ее удельное сопротивление, N — число частиц в сечении брикета, l_p — высота прессовки, соответствующая данному давлению P , и d — средний диаметр частицы, принимаемой за шар.

Из условия наличия пластической деформации в местах контактов имеем $P_s = F = P_m \pi a^2 N$, где P_m — предел текучести металла. Следовательно,

$$R = \rho_s \frac{b P_m l_p}{F d} = \rho_s \frac{b P_m l_p}{P_s d} \quad \text{и} \quad \rho = \rho_s \frac{b P_m}{P d},$$

откуда $\lambda/P = \text{const}$.

Таблица 2

P , кг/см ²	Без смазки		Вазелин. масло		Олеин. к-та в вазелин. масле		Олеин. к-та в бензоле	
	λ	λ/\sqrt{P}	λ	λ/\sqrt{P}	λ	λ/\sqrt{P}	λ	λ/\sqrt{P}
500	35	1,6	38	1,7	1168	52	90	4
830	45	1,6	52	1,8	1580	55	127	4,4
1170	53	1,6	58	1,7	1920	56	156	4,5
1500	58	1,5	69	1,8	2250	58	190	4,9
2080	68	1,5	81	1,8	2680	59	255	5,6
2500	73	1,5	93	1,8	2920	58	306	6,1
3350	82	1,5	102	1,9	3380	63	382	6,1
4150	89	1,4	112	1,8	3640	58	440	7,0
5000	96	1,4	124	1,8	3960	56	495	7,0

В присутствии активной смазки (олеиновая кислота в вазелиновом масле или она же в бензоле) значительно повышается электропроводность прессуемого порошка, что прямо указывает на более энергичное возрастание контактной поверхности в результате облегчения пластических деформаций металлических частиц (2). Особенно резко этот эффект проявляется при прессовании порошков электролитического железа, что видно из данных табл. 2.

Из данных по прессованию порошков меди и железа следует, что раствор олеиновой кислоты в вазелиновом масле действует более активно, чем олеиновая кислота в бензоле при выпаривании растворителя (бензола), что хорошо согласуется с прежними работами по влиянию концентрации олеиновой кислоты на величину адсорбционного эффекта облегчения деформаций металлов (3).

Зависимость электропроводности железного порошка от давления прессования в области рабочих давлений прессования имеет вид $\lambda / \sqrt{P} = \text{const}$, что указывает на преимущественное значение сопротивления рассеивания в результате обдирания пленок окислов и роста металлических контактов. Такая же зависимость электропроводности от давления прессования обнаружена нами на порошках железа, полученных восстановлением из окалины и вихревым размолом.

Прессование свинцовых порошков в области давлений прессования P от 250 до 850 кг/см² обнаруживает зависимость электропроводности от давления прессования в форме $\lambda / P^2 = \text{const}$, что, несомненно, связано с высокой скоростью рекристаллизации свинца уже при комнатной температуре. Таким образом, прессование свинца при комнатной температуре можно рассматривать как горячее прессование.

На рис. 1 представлена типичная диаграмма спекания в координатах (R , T) медного порошка, спрессованного в разных средах. По характеру изменения электрического сопротивления с повышением температуры следует различать три довольно резко разграниченные температурные области спекания.

В первой области, завершающейся при 100—150°, сопротивление прессовок возрастает, причем $\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \approx 0,0015$, что значительно ниже табличного значения ($\alpha_{\text{табл}} \approx 0,0043$). Столь низкое значение температурного коэффициента сопротивления в начальной области спекания объясняется, главным образом, смыканием микропор в результате теплового расширения частиц, а также отрицательным температурным коэффициентом пленок окиси.

Вторая область спекания заключена в температурном интервале от 100—150 до 400—500°. Наиболее характерным для этой области является резкое падение сопротивления с повышением температуры. Решающее значение для хода электросопротивления в этой области

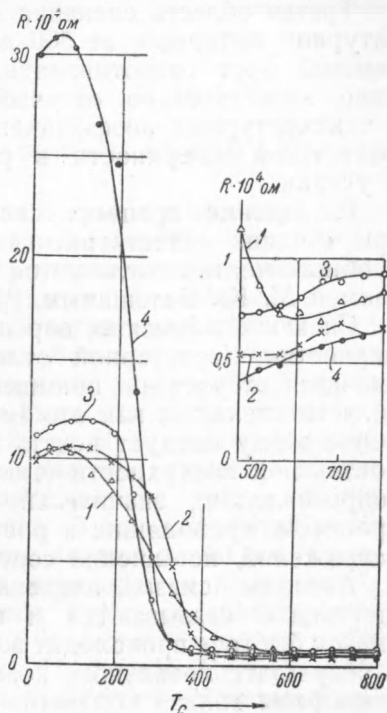


Рис. 1. RT — диаграммы при спекании медных прессовок. 1 — прессовка без смазки, 2 — в чистом вазелиновом масле, 3 — в растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле, 4 — в растворе олеиновой кислоты в бензоле с выпариванием растворителя

спекания имеет восстановление окисных пленок и изменение в связи с этим характера контакта между частицами. В этой температурной области спекания, в основном, завершается становление чисто металлического контакта, что и приводит к такому резкому падению сопротивления. Интересно отметить в связи с этим, что падение сопротивления медных прессовок в указанной области температур тем больше, чем сильнее был окислен медный порошок. По данным других авторов (4), порошки благородных металлов, лишенные пленок окиси, почти не понижают своего сопротивления в рассматриваемом температурном интервале.

Третья область спекания медных прессовок заключена в температурном интервале от 500 до 750—800°. Здесь наблюдается непрерывный рост сопротивления, температурный коэффициент которого лишь незначительно отличается от табличного. Небольшая разница в температурных коэффициентах указывает на продолжающийся рост контактной поверхности в результате сглаживания профиля частиц и усадки.

Разделение процесса спекания металлических конгломератов на три стадии, естественно вытекающее из хода кривых $R = R(T)$, в общих чертах согласуется с физической картиной спекания, развиваемой М. Ю. Бальшиным (1).

Спекание железных порошков в общем следует тем же закономерностям. Характерной отличительной чертой железных порошков является отсутствие повышения сопротивления прессовок в первой области спекания, как это имеет место у медных порошков. Объяснение этому следует искать в том, что процессы, приводящие к росту контактной поверхности (смыкание микропор, снижение переходного сопротивления), значительно превосходят по своей интенсивности процессы, приводящие к росту сопротивления (релаксация остаточных напряжений, повышение сопротивления металла).

Активные смазки, введенные в прессовку при прессовании, существенно связываются и при спекании. В присутствии активных смазок быстрее происходит восстановление окисных пленок (см. рис. 1) в результате локального повышения концентрации восстановительной атмосферы вблизи контактов при выгорании смазок.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, 1948. ² В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН, 70, № 5 (1950). ³ П. А. Ребиндер и В. И. Лихтман, ДАН, 56, № 7 (1947). ⁴ W. Trzebiatowsky, Zs. phys. Chem., B, 24 75 (1934).