

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Навчально-науковий Інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О.
Патона

Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

«На правах рукопису»

УДК 621.762, 629.78

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Юрій Богомол

« ____ » _____ 2023 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою «Нанотехнології та комп'ютерний
дизайн матеріалів» зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Вплив напружено-деформованого стану матеріалу пресовок з
порошків заліза на формування їх структури під час спікання»**

Виконав:

студент VI курсу, групи ФН-11мн

Власенко Валентин Анатолійович

Керівник:

Асистент, к.т.н. Соловйова Т.О.

Консультант з розділу

охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

професор, д.т.н. Левченко О.Г.

Рецензент:

к.ф-м.н., доц. Каф. ФМТО НН ІМЗ Є.О. Патона,

Яворський Ю.В.

Засвідчую, що у даній магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2023 рік

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий Інститут матеріалознавства та зварювання
ім. Є.О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-наукова програма «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
Юрій Богомол
«___» _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Власенку Валентину Анатолійовичу

1. Тема дисертації: «Вплив напружено-деформованого стану матеріалу пресовок з порошків заліза на формування їх структури під час спікання», науковий керівник дисертації Соловйова Т.О., к.т.н., затверджені наказом по університету від « » 20 р. № _____
2. Термін подання студентом дисертації 23.05.2023р.
3. Об'єкт дослідження: напружено-деформований стан пресовок з порошків заліза під час нагрівання
4. Вихідні дані до дисертації: стан досліджень напружено-деформованого стану в пресовках порошку заліза.
5. Зміст роботи: літературний огляд, методика експериментальних досліджень, результати досліджень та їх обговорення, охорона праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях, висновки, перелік використаної літератури.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: тема роботи, мета роботи, основні завдання, вихідні матеріали, методики дослідження, результати досліджень, висновки

7. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	професор, д.т.н. Левченко О.Г.		

8. Дата видачі завдання 01.03.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	01.03.23-26.03.23	
2	Розробка методики експерименту	27.03.23-02.04.23	
3	Виготовлення зразків для досліджень	03.04.23-09.04.23	
4	Проведення дослідження зразків	10.04.23-23.04.23	
5	Опрацювання отриманих результатів	24.04.23-07.05.23	
6	Оформлення розділу охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	08.05.23-14.05.23	
7	Оформлення висновків та підготовка до захисту роботи	15.05.23-22.05.23	
8	Захист магістерської дисертації	23.05.23	

Студент

Науковий керівник дисертації

РЕФЕРАТ

Робота вміщує: 86 стор., 39 рис., 2 табл., 29 літ. дж.

ПОРОШКИ ЗАЛІЗА, СТРУКТУРА, НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН, НАПРУЖЕННЯ, СПІКАННЯ, УСАДКА

В даній роботі досліджено вплив напружено-деформованого стану матеріалу пресовок з порошків заліза на формування їх структури під час спікання, вплив розмірів вихідних частинок порошків на усадку та величину напружень. Розраховано мікро- і макронапруження що виникають в процесі спікання.

Об'єкт дослідження: зміна напружено-деформованого стану пресовок з порошків заліза під час нагрівання

Мета роботи: встановити залежність між напружено-деформованим станом, кінетикою усадки і формуванням тонкої структури порошкових матеріалів на основі порошків заліза із середнім розміром 5мкм і 100мкм.

Встановлено вплив розміру частинок порошку та їх гранулометричного складу на кінетику усадки пресовок під час спікання. Встановити залежність між розміром частинок вихідного порошку, величиною залишкових напружень і розміром областей когерентного розсіювання в порошкових матеріалах під час нагрівання.

На фізичних моделях методом мікроскопічного аналізу виявлені сліди пластичної деформації в області міжчастинних контактів, що формують сходинки внаслідок проковзування дислокацій.

ABSTRACT

The work contains: 86 pages, 39 figures, 2 tables, 29 references.

IRON POWDER, STRUCTURE, STRESSE-STRAIN STATE, TENSION,
SINTERING, SHRINKAGE

In this work, the influence of the stress-strain state of the material of pressed iron powders on the formation of their structure during sintering, the influence of dimensions on shrinkage and the magnitude of stresses is investigated. The micro- and macro-stresses arising in the sintering process are calculated.

The object of research: stress-deformed state of pressings from iron powders during heating

The purpose of the work: to establish the relationship between the stress-strain state, the kinetics of shrinkage and the formation of a fine structure of powder materials based on iron powders with an average size of $5\mu\text{m}$ and $100\mu\text{m}$.

The effect of the size of powder particles and their particle size composition on the kinetics of shrinkage of compacts during sintering was established. To establish the relationship between the size of the particles of the original powder, the amount of residual stress and the size of the areas of coherent scattering in powder materials during heating.

Traces of plastic deformation in the area of interparticle contacts forming steps as a result of slippage of dislocations were found on the physical models by the method of microscopic analysis.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	9
1.1 Фізика твердофазного спікання.....	9
1.2 Рушійна сила спікання	12
1.3 Напружено деформований стан	20
1.4 Залишкові напруження в матеріалах під час спікання та термічної обробки.....	23
1.5 Вплив розмірів порошків на ущільнення та усадку	26
1.6 Зміна внутрішньої структури порошків під час спікання	30
1.7 Вплив фазового перетворення.....	32
1.8 Висновки та постановка задач дослідження	35
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	37
2.1 Характеристика вихідних матеріалів.....	37
2.2 Вимірювання усадки пресовок в дилатометрі.....	39
2.3 Рентгенівські дослідження.....	40
ЗРЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	44
3.1 Дилатометричні дослідження.....	44
3.2 Дослідження структура пресовок	50
3.2.1 Структура пресовок на основі порошку 5 мкм.....	50
3.2.2 Структура пресовок на основі порошку 100 мкм.....	53
3.3 Рентгенівські дослідження.....	54
3.3.1 Рентгенівські дослідження спікання пресовок з порошків 100 мкм	54
3.3.2 Рентгенівські дослідження спікання пресовок з порошків 5 мкм	57
3.4 Вплив тиску пресування.....	60

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ ...	68
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів	68
4.1.1 Аналіз освітленості приміщення	70
4.1.2 Шум та вібрація.....	71
4.1.3 Виробниче випромінювання.....	72
4.1.4 Аналіз наявності шкідливих речовин	72
4.1.5 Оцінка мікроклімату та повітря навколишнього середовища	73
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці.....	74
4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	77
4.3.1 Пожежна безпека	77
4.3.2 Безпека в аварійних ситуаціях.....	79
ВИСНОВКИ	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	80

ВСТУП

Порошкова металургія – це галузь науки і техніки, яка стрімко розвивається і все ширше впроваджується на різного роду виробництвах.

В даний час близько 80% деталей, виготовлених методами порошкової металургії, використовуються в автомобільній промисловості, в основному з економічних причин. Крім того, методи порошкової металургії використовуються в інших галузях промисловості, серед іншого в авіації, енергетиці та побутовому секторі, а також для виробництва певних складних деталей, що застосовуються в медицині та стоматології, особливо для кісткових і зубних імплантів. Порошкова металургія – це високорозвинений метод виготовлення надійних деталей із чорних і кольорових металів. Лише європейський ринок має річний обіг понад шість мільярдів євро, а щорічне світове виробництво металевого порошку перевищує один мільйон тон.

Попри те, що ПМ має ряд переваг над більш традиційними методами виробництва, продовжують існувати проблеми, які потребують вирішення.

Однією з таких проблем є залишкова пористість порошкових матеріалів, яка погіршує їх механічні властивості. Вчені й досі працюють над підбором оптимальних параметрів формування та спікання заготовок для виготовлення матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Переважна більшість робіт спрямована на визначення впливу зовнішніх сил на процес формування структури порошкових матеріалів, а вплив внутрішніх сил і природи частинок залишається не повністю з'ясованим.

Тому дослідження процесу спікання порошкових матеріалів залишаються актуальними.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Фізика твердофазного спікання

При нагріванні порошкового тіла, в ньому виникають певні зміни, які слугують характеристиками стадій спікання. Очевидно, що для таких змін повинні існувати рушійні сили, реалізація і результат яких залежить від того, як проходить перенос речовини в нагрітому тілі, тобто які задіяні механізми масопереносу. В процесі нагрівання відбувається повзучість та рекристалізація частинок, а також, в більшості випадків, ущільнення порошкового тіла.

Зазвичай, всю складну послідовність процесів, що відбувається при спіканні порошкового тіла, розділяють на стадії, коли можна найбільш точно вказати рушійні сили і домінуючі механізми масопереносу. Хоч такий поділ є зручним, водночас він являється досить умовним, адже в залежності від умов спікання, деякі явища відбуватимуться послідовно або ж одночасно, і можуть проявлятися як на одній, так і на декількох стадіях спікання.

Я. Є. Гегузін [1] виокремив три принципово різні стани порошкового тіла при спіканні, які відповідають певним стадіям. На *першій* (початковій) стадії відбувається припікання частинок одна до одної, що супроводжується збільшенням площі контакту між ними. Частинки зберігають структурну індивідуальність і зберігається границя між ними. На *другій* стадії пористе тіло представляється сукупністю двох неупорядкованих фаз – фази речовини і фази пор. На цій стадії формування замкнутих пор ще не завершилося, контакти між частинками починають зникати, а границі між ними стають розташовані довільно, не залежно від початкового положення границь між частинками. На *третьій* стадії порошкове тіло має, в основному, лише замкнуті ізольовані пори, кількість і загальний об'єм яких може зменшуватись.

Варто відзначити, що такий грубий поділ процесу спікання на три стадії не може мати чіткого розмежування, адже, наприклад, в реальних умовах замкнуті

пори зустрічаються і на ранніх стадіях, наприклад при формуванні заготовки, а деякі міжчастинні контакти зберігаються аж до третьої стадії спікання. Тому, для більш детального аналізу процесу спікання, виділяють шість стадій:

- а) розвиток та виникнення з подальшим розвитком зв'язків між частинками;
- б) утворення та зростання «шийок» міжчастинних контактів;
- в) закриття наскрізної пористості у порошковому тілі;
- г) сфероїдизація пор;
- д) ущільнення порошкового тіла за рахунок усадки ізольованих пор;
- е) укрупнення (коалесценція) пор.

Розвиток зв'язків між частинками починається разом з нагріванням порошкового тіла. Це дифузійний процес, що призводить до утворення і розвитку міжчастинних границь і, відповідно, до збільшення міцності. Результатом цієї стадії є утворення «шийок» між частинками (рис. 1.1).

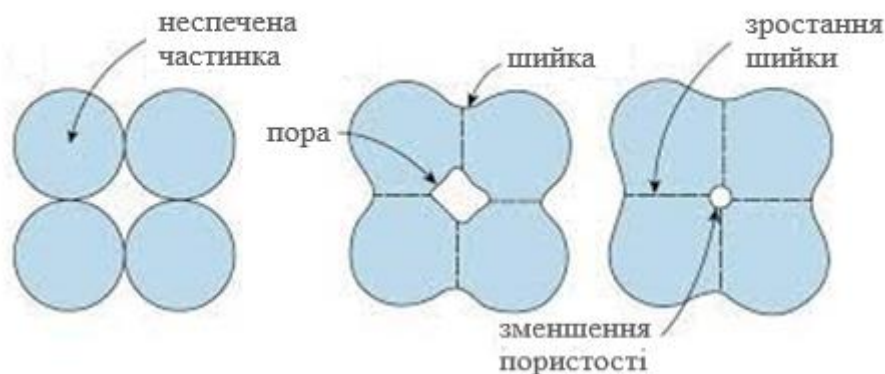


Рисунок 1.1 – Схема утворення та зростання «шийок»

Необхідною умовою для росту «шийок» є транспорт речовини в область міжчастинного контакту, який може бути реалізований за допомогою різних механізмів масопереносу (рис. 1.2). Як наслідок, порошкове тіло стає більш міцним, а в певний момент приконтактний кут між частинками притупляється настільки, що границі зерен починають переміщуватися і їх початкове положення змінюється.

Закриття наскрізної пористості являється результатом росту «шийок» і призводить до появи ізольованих груп пор або окремих пор. При цьому, загальний об'єм пор в порошковому тілі зменшується і відбувається його ущільнення (усадка). Часто спікання завершується вже на цій стадії.

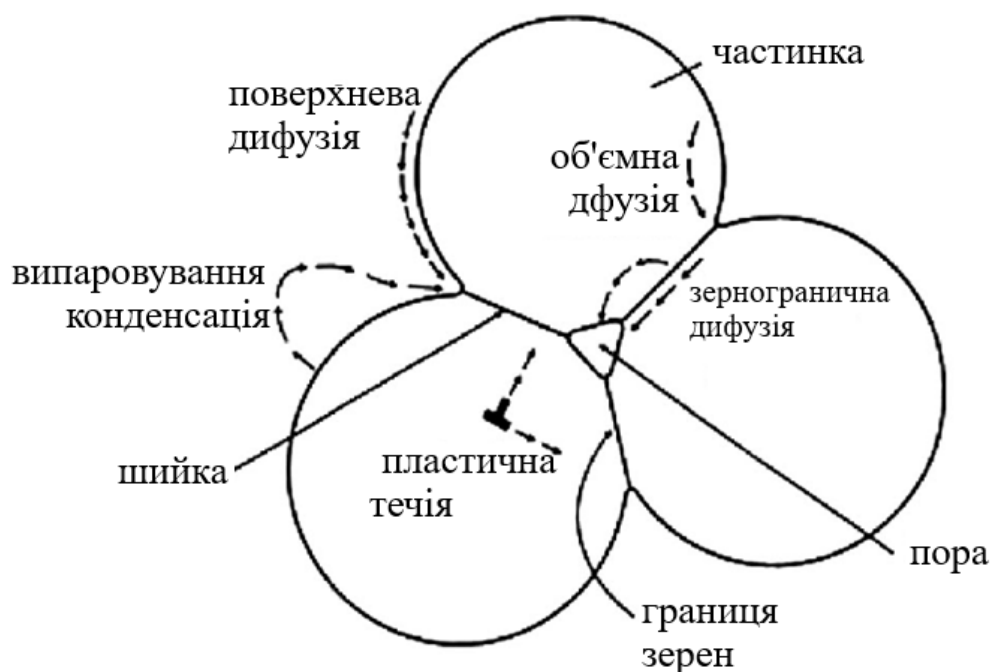


Рисунок 1.2 – Різні шляхи масопереносу під час спікання [2]

Сфероїдизація пор, як і попередня стадія, пов'язана з ростом «шийок». Речовина з деяких ділянок поверхні пор переміщається в область міжчастинного контакту, а самі пори набувають сферичної форми. При досить тривалій ізотермічній витримці та високій температурі спікання цілком можливо отримати ідеальні сферичні пори. Ця стадія особливо важлива у зв'язку з впливом пористості на механічні властивості порошкових матеріалів та виробів, через що на практиці спікання доводять саме до цієї стадії.

Усадка ізольованих пор є однією з найважливіших стадій спікання, яка потребує високу температуру і досить тривалу витримку (сотні годин) при ізостатичному нагріві. Тільки завершення даної стадії може призвести до

отримання безпористого тіла, але часто це виявляється економічно недоцільним чи практично недосяжним.

Укрупнення (коалесценсія) пор полягає в рості крупних пор за рахунок зменшення розмірів і зникнення малих, ізольованих пор. Загальна пористість при цьому зберігається незмінною, а кількість пор зменшується зі збільшенням їхнього середнього розміру. Ущільнення порошкового тіла на цій стадії не відбувається.

1.2 Рушійна сила спікання

В початковому стані порошкове тіло являє собою нерівноважну термодинамічну систему. Це пов'язано, перш за все, з наявністю дуже розвиненої вільної поверхні частинок і поверхні між дисперсними елементами їх структури (розгалужена сітка міжкристалічних границь, мікропорожнини всередині частинок, тощо), а також з дефектами самої кристалічної структури речовини. Прагнення такого тіла зменшити свій термодинамічний потенціал шляхом скорочення поверхні викликає зрощення між собою частинок порошкового виробу, або спікання [3], [4].

Після формування (пресування, лиття тощо) частинки порошку утримуються разом в основному завдяки силам механічного зчеплення та фізичної адгезії. Такі зв'язки є слабкими, тому сирий виріб не має достатньої міцності. При нагріванні та витримці виробу при високій температурі завдяки хімічній адгезії частинок одна до одної та дифузії відбувається зрощення частинок, заростання пор. Внаслідок цього виріб ущільнюється та зміцнюється.

Процес перетворення порошкового конгломерату на щільне тіло можна розглядати як аналог хімічної реакції та характеризувати термодинамічним рівнянням зниження вільної енергії ΔF :

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S ,$$

де ΔH і ΔS – зміна теплоємності та ентропії відповідно.

При цьому, спікання однофазної системи не супроводжується помітними змінами хімічного складу, тому, необхідне для спікання зниження вільної енергії відбувається за рахунок зниження вільної поверхні порошкового тіла. Розглядаючи з цієї точки зору вище описані стадії спікання, можемо впевнитися, що всі вони супроводжувалися зменшенням вільної поверхні.

Існує також інший підхід для опису рушійної сили спікання. Він також заснований на термодинамічних принципах, але більше описує механічну концепцію.

При досить високих температурах для твердого тіла у зв'язку з високою рухливістю атомів можна вважати, що поверхнева енергія еквівалентна поверхневому натягу, тобто силі, що прагне зменшити площу поверхні і знизити надлишок енергії, пов'язаної із величиною поверхні. У зв'язку з дисперсністю порошкової маси, що нагрівається, до спікання можна застосувати класичні термодинамічні рівняння капілярності, що зв'язують поверхневий натяг, кривизну поверхні і внутрішній тиск.

Механічну рівновагу межі двох фаз, розділених неплоскою поверхнею, можна оцінити рівнянням Лапласа. Викривлення поверхні означає зміну поверхневої енергії, оскільки відбувається зміна площі поверхні. З наявністю викривленої поверхні розділу пов'язана сила або поверхневий (міжфазний) тиск Δp , що є різницею тисків p_1 і p_2 на межу розділу з боку відповідних фаз:

$$\Delta p = \Delta p_1 - \Delta p_2 \neq 0.$$

Рівновага фаз не передбачає рівності тисків з боку кожної з фаз і здійснюється, коли в них рівні температури ($T_1 = T_2 = T$) і хімічні потенціали:

$$\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T),$$

$$V_1 + V_2 = \text{const},$$

де V_1 і V_2 – об'єми співіснуючих фаз;

μ_1 та μ_2 — хімічні потенціали фаз.

Термодинамічний потенціал системи з урахуванням граничної енергії має вигляд:

$$\Phi = -p_1 V_1 - p_2 V_2 + \alpha_{1-2} S,$$

де α_{1-2} – питома поверхнева енергія межі розділу фаз;

S – площа поверхні розділу.

Тиск Δp можна знайти із умови мінімуму термодинамічного потенціалу $d\Phi = 0$ при $V_1 + V_2 = \text{const}$:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \alpha_{1-2} \left(\frac{dS}{dV} \right). \quad (1.1)$$

Враховуючи, що для кожної точки поверхні міжфазної границі справедливий вираз:

$$\left(\frac{dS}{dV} \right) = \left(\frac{1}{R_1} \right) + \left(\frac{1}{R_2} \right),$$

де R_1 та R_2 – головні радіуси кривизни, рівняння (1.1) можна переписати:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \alpha_{1-2} \left[\left(\frac{1}{R_1} \right) + \left(\frac{1}{R_2} \right) \right] \approx \sigma \left[\left(\frac{1}{R_1} \right) + \left(\frac{1}{R_2} \right) \right], \quad (1.2)$$

де σ – поверхневий натяг (сила, що прагне зменшити площу поверхні), яке для температур спікання приблизно відповідає α_{1-2} тобто $\sigma \approx \alpha_{1-2}$.

Величину Δp також прийнято називати капілярним тиском. Капілярний тиск завжди прагне зменшити (стиснути) поверхню, тому направлений в бік меншої кривизни.

Для сферичної поверхні, коли $R_1=R_2=R$, рівняння (1.2) має вигляд:

$$\Delta p = \frac{2\alpha_{1-2}}{R} \approx \frac{2\sigma}{R}.$$

Рівняння Лапласа універсальне для будь-яких процесів і явищ, у яких є ефект кривизни поверхні. Воно суворо справедливе лише для термодинамічної рівноваги. Проте процеси спікання протікають досить повільно, тому у деяких випадках із достатньою для практичних розрахунків точністю можна вважати їх локально рівноважними, тобто, прийняти, що у кожен час між фазами — частинками і порами у виробі — встановлюється механічна рівновага, що описується рівнянням (1.2).

Надалі розглянемо спікання однокомпонентного порошку. Даний процес можна проілюструвати на прикладі припікання двох сферичних частинок радіусом r_0 (рис. 1.3) на межі з об'ємом пори, тиск газу в якій становить p_{Π} . Рівняння Лапласа для такої системи прийме вигляд:

$$p_{\text{ч}} = p_{\Pi} - \sigma_{\text{т-г}} \left(\frac{1}{r_{\text{ш}}} - \frac{1}{x} \right), \quad (1.3)$$

де $p_{\text{ч}}$ – тиск усередині частки;

$r_{\text{ш}}$ – радіус кривизни шийки, що виникає між частинками при їх зрощенні;

x - радіус контактної площини.

Як правило, $x \gg r_{\text{ш}}$, тому можна наближено записати:

$$p_{\text{ч}} \approx p_{\text{п}} - \frac{\sigma_{\text{т-г}}}{r_{\text{ш}}} .$$

Величина $\frac{\sigma_{\text{т-г}}}{r_{\text{ш}}}$ являє собою розтягуючу напругу, що прагне зрушити (розтягнути) край «шийки» у бік пори, а $p_{\text{п}}$ є тиском газу в порах, що перешкоджає розширенню «шийки». Якщо розтягуюча напруга, переважає над $p_{\text{п}}$, то контакт може зростати, тобто міжфазний тиск з боку твердої фази і є рушійною силою процесу зростання міжчасткових контактів.

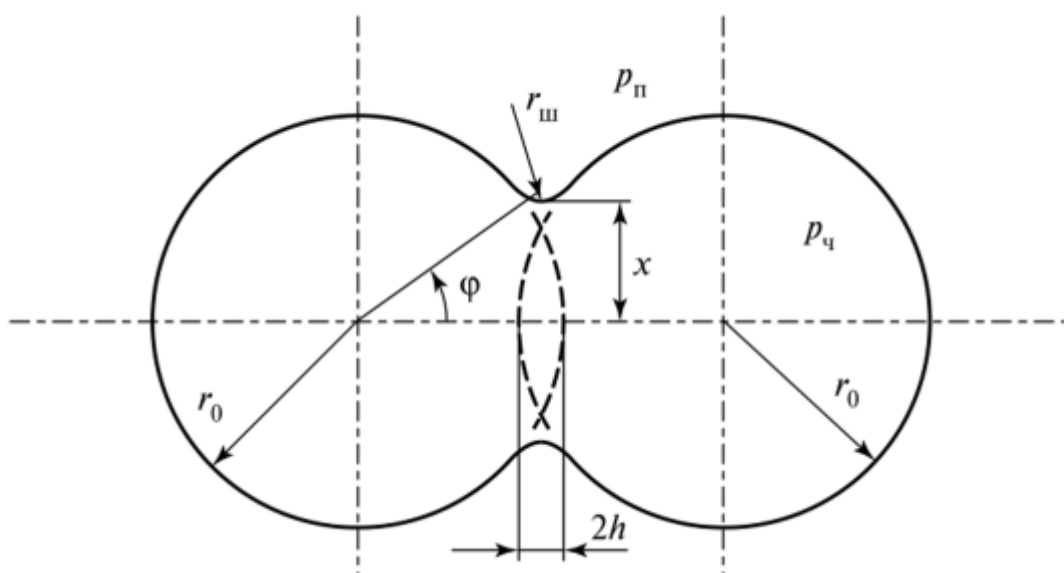


Рисунок 1.3 – Геометрія спікання двох сферичних частинок

У більшості випадків, пористість порошкового тіла, що спікається, в період росту «шийок» є відкритою і величина $p_{\text{п}}$ еквівалентна тиску атмосфери спікання (практично 0,1 МПа), а радіус $r_{\text{ш}}$ зазвичай дуже малий. Тому на початку спікання слід очікувати значної рушійної сили $p_{\text{ч}}$. Вона тим більша, чим вищий поверхневий натяг і менше розмір «шийки». Зі зростанням «шийки» та збільшенням радіуса $r_{\text{ш}}$ ця рушійна сила зменшується. В результаті з двох сферичних частинок має вийти одна частинка з кінцевим радіусом $r_{\text{к}} = r_0 \sqrt[3]{2}$.

При цьому $r_{\text{ш}} = -r_{\text{к}}$, $x = r_{\text{к}}$, тобто капілярний тиск зі сторони пори являється стискаючим і $p_{\text{ч}} = p_{\text{п}} + \frac{2\sigma_{\text{т-г}}}{r_{\text{к}}} > 0$, настає повна термодинамічна рівновага.

Аналогічне (1.3) співвідношення можна записати і для випадку усадки сферичної закритої пори радіусом $r_{\text{п}}$, оточеної зі всіх сторін твердою фазою:

$$p_{\text{ч}} = p_{\text{п}} - \frac{2\sigma_{\text{т-г}}}{r_{\text{п}}}.$$

Усадка пори можлива, якщо $\frac{2\sigma_{\text{т-г}}}{r_{\text{п}}} > p_{\text{п}}$, тобто під дією розтягуючого тиску зі сторони твердої фази.

В силу наявності кривизни поверхні частинки порошку і «шийки» існують ще дві рушійні сили спікання, одна з яких - відмінний від рівноважного тиск пари над твердою речовиною, а інша пов'язана з нерівноважною концентрацією вакансій поблизу вигнутої поверхні.

Тиск парів речовини над увігнутою поверхнею «шийки» та опуклою поверхнею частинки можна виразити рівняннями (1.4) та (1.5) відповідно:

$$\frac{p-p_0}{p_0} = \frac{\sigma_{\text{т-г}}V_0}{RT} \left(\frac{1}{r_{\text{ш}}} - \frac{1}{x} \right), \quad (1.4)$$

$$\frac{p-p_0}{p_0} = \frac{2\sigma_{\text{т-г}}V_0}{RT r_0} \quad (1.5)$$

де p – тиск пари речовини над вигнутою поверхнею;

p_0 – тиск пари речовини над плоскою поверхнею;

V_0 – об'єм атома або молекули речовини частинки в твердому стані;

R – газова стала.

Нехтуючи величиною $\frac{1}{x}$, яка набагато менша $\frac{1}{r_{\text{ш}}}$, рівняння (1.4) приймає вигляд:

$$\frac{p-p_0}{p_0} = \frac{2\sigma_{\text{т-г}}V_0}{RT r_{\text{ш}}} \quad (1.6)$$

Внаслідок різниці вільної енергії тиск насиченої пари речовини над опуклою (розтягнутою) поверхнею більший, а над увігнутою поверхнею меншим, ніж над плоскою. Різниця тиску парів речовини над поверхнями різної кривизни створює рушійну силу механізму її перенесення через газову фазу. Ця рушійна сила збільшується зі зростанням значення поверхневого натягу та кривизни поверхні та зменшується протягом спікання.

Друга рушійна сила обумовлена різницею концентрацій вакансій у решітці твердого тіла над поверхнями з різною кривизною: під увігнутою поверхнею вона більша (менше атомів у ґратці, тому що ця область розтягнута), а під опуклою поверхнею, навпаки, менше (атомів у ґратці більше, так як об'єм тут стиснутий), ніж під плоскою поверхнею

Формули (1.4) – (1.6) не містять маси частинок i , отже, можуть бути застосовні до частинок, маса яких дорівнює нулю, тобто до вузлових вакансій в кристалічній решітці речовини. На це вперше звернув увагу Б.Я. Пінес, який для оцінки відхилення концентрації вакансій від рівноважної через кривизну міжфазного кордону запропонував рівняння для області «шийки» (1.7) та опуклої поверхні частки (1.8):

$$\frac{C-C_0}{C_0} = \frac{\sigma_{\text{т-г}}V_0}{kTr_{\text{ш}}}, \quad (1.7)$$

$$\frac{C-C_0}{C_0} = -\frac{2\sigma_{\text{т-г}}V_0}{kTr_0}, \quad (1.8)$$

де C – концентрація вакансій у приконтатній ділянці речовини поблизу «шийки» або опуклої поверхні частки;

C_0 – рівноважна концентрація вакансій :

$$C_0 = e^{-E_B/kT},$$

де E_B – енергія утворення вузлових вакансій;

k - постійна Больцмана.

При температурі плавлення речовини C_0 зазвичай становить величину не вище 10^{-3} - 10^{-4} , а при кімнатній температурі порядку 10^{-15} .

Таким чином, існує різниця (градієнт) концентрацій вакансій між різними за розташуванням в об'ємі порошкового тіла поверхнями і між поверхнями різної кривизни. Цей градієнт концентрацій вакансій є рушійною силою дифузійного транспорту речовини. Відбувається дифузія вакансій у твердій фазі з-під увігнутих поверхонь до опуклих і одночасно - переміщення атомів з-під опуклих поверхонь до увігнутих, що зрештою призводить до згладжування шийок та усадки ізольованих пор.

Дифузійний транспортний механізм може бути пов'язаний ще з однією рушійною силою, яка визначається нерівноважністю концентрацій вакансій поблизу ізольованої сферичної пори радіуса r :

$$\frac{C-C_0}{C_0} = - \frac{2\sigma_{T-r}V_0}{kTr} \quad (1.15)$$

У твердій речовині поблизу пори концентрація вакансій C вища рівноважної C_0 (рис. 1.4) і тим більше, чим менший розмір пори. Отже, під час спікання, між областями порошкового тіла, віддаленими від поверхонь дрібних сферичних пор, і цими поверхнями, а також між сусідніми порами різного розміру також існують градієнти концентрацій вакансій, що визначають напрямок дифузійного перенесення речовини.

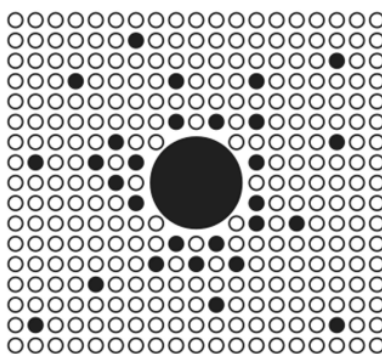


Рисунок 1.4 – Схема розподілу вакансій навколо пори

Гradient концентрацій вакансій може бути також пов'язаний з тим, що всередині частинок міжзеренні (міжкристалітні) межі знаходяться під напруженням і концентрація вакансій поблизу них C відрізняється від рівноважної C_0 :

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\sigma V_0}{kT}\right),$$

де σ – напруження, що діє на гранці зерен (кристалів) (позитивне у разі розтягуючого та негативне у разі стискаючого зусилля).

Gradient концентрацій вакансій між границями зерен, що знаходяться під різними за величиною або знаком напруженнями, являє собою рушійну силу механізму перенесення речовини, пов'язаного з процесом дифузійної повзучості.

1.3 Напружено деформований стан

В багаточисельних експериментальних роботах, де вивчались елементарні процеси спікання на моделях, дослідників цікавили явища, що відбувалися в одиничному ізолюваному контакті, де, в силу умов моделювання, поверхня контактного перешийку була симетричною відносно прямої, що з'єднує центри частинок. Крім цього, в класичних прийомах моделювання створювались умови, коли рушійна сила спікання однозначно визначалась формою перешийка, що утворюється навколо контакту, і величиною поверхневої енергії речовини

частинки. При цьому, не враховувався, по-перше, реальний випадок, коли контактний перешийок може бути асиметричним і, по-друге, вплив на досліджувану частинку інших частинок, взаємно розташованих в пресовці, що знаходяться в безпосередньому контакті або розташовані поблизу неї. Обидва вищевказані фактори, характерні для процесу спікання в пресовці, обумовлюють появу неоднорідних напружень, існування яких необхідно враховувати при описі процесу спікання реальних порошкових тіл. [5]

Також, загальноприйнято вважати, що дифузія є основним фактором, який контролює процес спікання порошку. Проте, авторами роботи [6] було показано, що пластична деформація, яка досягається шляхом руху дислокацій, також є важливою складовою процесу спікання. У той же час участь дислокаційних механізмів деформації в процесі спікання доведена в [1]. Крім цього, в роботі [6] було оцінено напруження, що виникають при спіканні порошку, що призводить до пластичної деформації матеріалу. Автори [6] виокремили три види напружень:

а) Напруження внаслідок невідповідності кристалографічної орієнтації спечених кристалів. Ці напруження зумовлені відмінностями у відстанях між атомами в різних площинах монокристала та необхідністю «структурної перебудови» в зонах безпосереднього контакту спечених монокристалів. Оцінки показують, що рівень локальних напружень може досягати 1 ГПа.

б) Напруження, що виникають внаслідок асиметричного контакту між частинками спеченого порошку. У класичних моделях спікання проводили дослідження у випадках, коли поверхня контактного перешийка між частинками симетрична відносно прямої лінії, що сполучає центри частинок, що спікаються, а взаємне розташування інших частинок у пресовці зазвичай не враховувалося. Використовуючи результати проведених розрахунків. Автори [5] вивели рівняння для напружень для несиметричного контакту між двома частинками. Локальна сила F , що утворюється при цьому, прагне повернути ці частинки відносно одна одної. Величина результуючих напружень становить:

$$\sigma \approx \frac{2\gamma}{x} * \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\varphi_2 \varphi_1},$$

де x - радіус хорди контактного перешийка;

φ_2 і φ_1 — кути між контактуючими частинками, причому $\varphi_1 > \varphi_2$, і обертання відбувається на кут φ_1 .

З цього рівняння при $\gamma = 1$ Дж/м², $x \approx 10^{-3}$ см, $\varphi_2 - \varphi_1 \approx \varphi \approx x/R \approx 10^{-1}$ (R – радіус частинки), виходить, що $\sigma \approx 2$ МПа.

в) Напруження, що виникають при спіканні частинок різного розміру.

Автори [5] розглянули випадок спікання частинок двох розмірів: R1 і R2. У цьому випадку $R1 > R2$ і $R1 = (n - 1)R2$, де n кількість менших частинок, упакованих в ряд паралельно ряду з двох частинок більшого розміру (рис. 1.5).

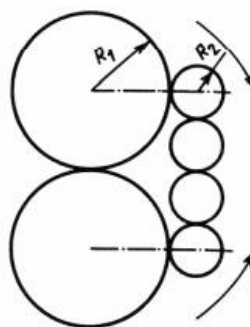


Рисунок 1.5 – Схема спікання частинок різного розміру[7]

Різниця в усадці частинок різного розміру, з'єднаних у множину, призводить до утворення напружень, величина яких досягає :

$$\sigma = \frac{G\psi}{R_2^{3/2}} \left[1 - \frac{1}{(n-1)^{3/2}} \right],$$

де

$$\psi = \frac{D\gamma\omega t}{kT},$$

де D – коефіцієнт самодифузії;

ω – атомний об'єм;

t – час.

Припустимо, що $G = 50$ ГПа, $R_2 = 5$ мкм, $\psi = 10^{-6}$ см^{3/2}, тоді отримаємо напруження $\sigma = 100$ МПа [5], що перевищує межу текучості при температурі спікання для більшості металів.

Проводячи модельні експерименти зі спікання частинок міді різного розміру, автори роботи [5] показали, що під час спікання набору частинок відбувається поворот в об'ємі частинок і змінюється їхнє взаємне розташування. Міцність міжчастинкових контактів була різною, деякі з них зміцнювались, а деякі (більш слабкі) могли навіть руйнуватися під час спікання. Певні частинки можуть рухатися відносно щільно упакованих ділянок пресовки та заповнювати великі пори. Ці результати підтверджують високий рівень напружень, що утворюються на міжчастинкових контактах при спіканні реальних порошків.

1.4 Залишкові напруження в матеріалах під час спікання та термічної обробки

В останні роки для розуміння моделі спікання були розроблені різні мікроскопічні моделі [8-10]. Розподіл щільності у вилитих за методом ІЛП заготовках впливає на напруження спеченого матеріалу [8]. В роботі [8] використано модель спікання пористого тіла, розроблену на основі механіки суцільного середовища та термічного пружно-в'язкопластичного конститутивного закону. Результати моделювання процесу спікання методом кінцевих елементів (МКЕ) в середовищі Abaqus з урахуванням результатів дилатометричних досліджень та теоретичних даних показують, що ущільнення локальних об'ємів матеріалу залежить не тільки від початкової щільності, але й від еволюції внутрішніх напруг на стадії спікання. Результати показали, що кінцевий розподіл відносної густини не зовсім збігається з початковим

розподілом відносної густини. Напруження стиснення існували в областях високої щільності, а напруження розтягу існували в областях низької щільності. Три різні групи зразків 1, 2 і 3 (рис. 1.6) мали однакові початкові відносні щільності і були обрані для відстеження еволюції напружень і відносної щільності під час процесу спікання, і їх положення показано на рисунку 1.6.

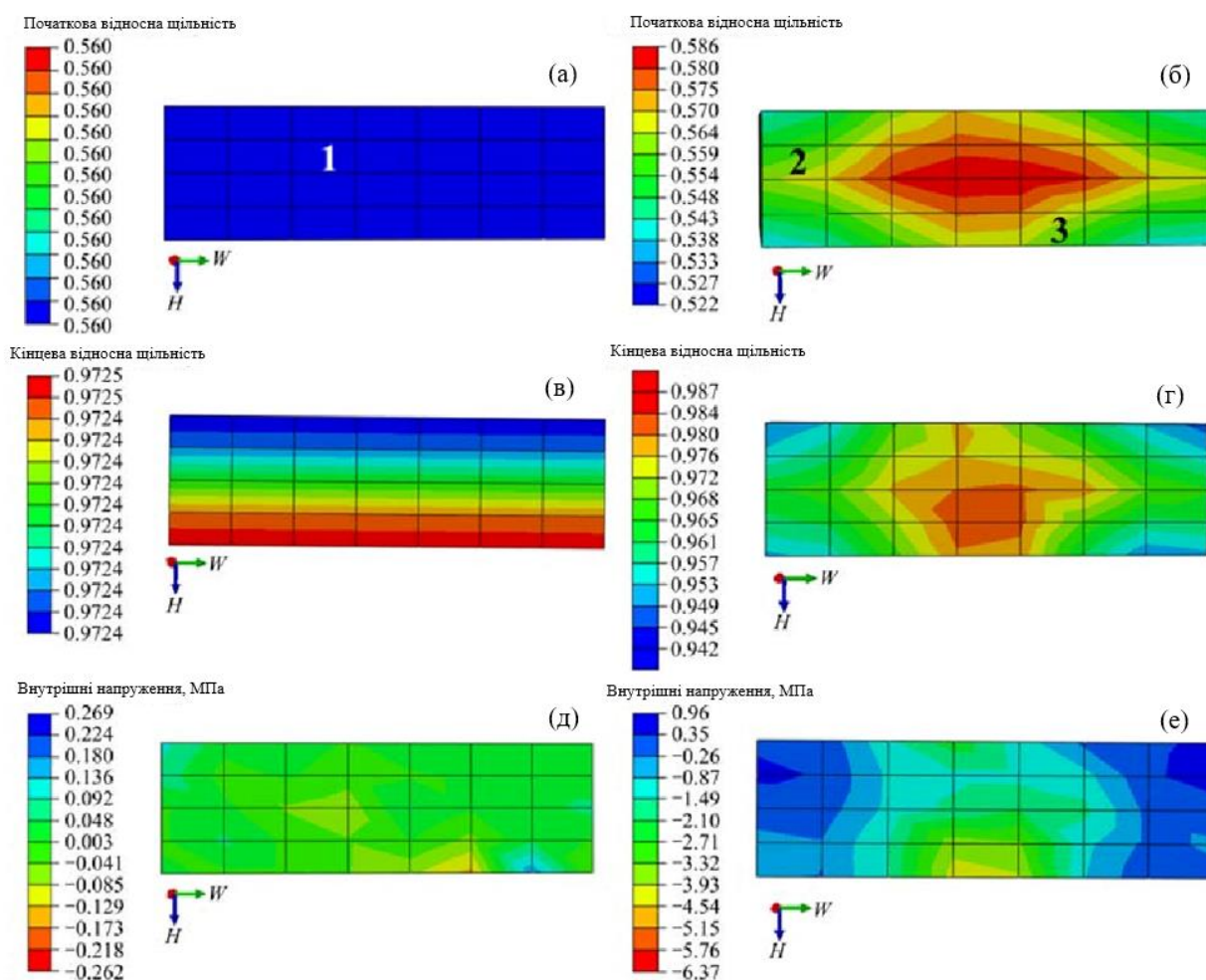


Рисунок 1.6 – Початковий розподіл відносної щільності однорідної (а) і неоднорідної (б) литої заготовки; кінцевий розподіл відносної щільності однорідної (в) і неоднорідної (г) литої заготовки після спікання; розподіл внутрішнього напруження однорідної (д) і неоднорідної (е) литої заготовки після спікання [8]

Після спікання група 2 з напруженнями розтягу мала меншу щільність, а група 3 з напруженнями стиснення мала більшу щільність. Як показано на рисунку 1.7, внутрішні напруження досягали максимуму на стадії швидкої усадки і повільно падали на пізній стадії. Внаслідок рівномірної усадки ділянок у групі 1 майже не було внутрішніх напружень із значенням 0,03 МПа.

Результати показали, що ущільнення областей залежить не тільки від початкової щільності, але й від еволюції внутрішніх напружень під час стадії спікання.

Використовуючи МКЕ, термомеханічні властивості вивчали на двошаровій моделі, що складається з шару з низькою щільністю поверхневого шару з високою щільністю [9]. Градієнти щільності, у свою чергу, використовувалися з моделлю кінцевих елементів для прогнозування напружень та деформації, які можуть виникнути під час спікання. Моделювання методом кінцевих елементів передбачило велику деформацію і напруження, що розтягує нижню межу розділу шарів на краю циліндричного зразка. Експерименти спікання підтвердили зародження і поширення великої крайової тріщини в цій області, а МКЕ передбачено, що це відбувається при напруження, приблизно 25 кПа. Тріщина існувала по всьому діаметру зразка, як і було передбачено МКЕ, і частково поширювалася вглиб зразка.

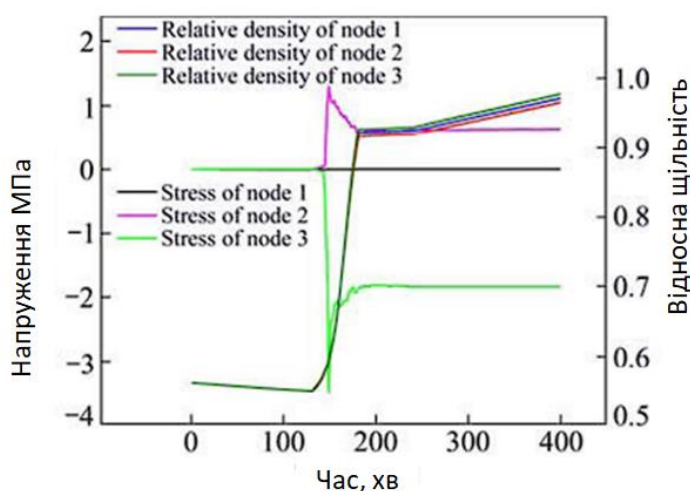


Рисунок 1.7 – Еволюція відносної густини та напружень при спіканні у різних групах за даними моделі МКЕ [8]

Це також підтверджує важливість контролю градієнтів щільності при виготовленні деталей методами порошкової металургії.

1.5 Вплив розмірів порошків на ущільнення та усадку

Значний вплив на ущільнення та усадку, а також на кінцеві властивості матеріалів, виготовлених методами порошкової металургії (ПМ), мають розміри частинок вихідного порошку.

Як відомо, дрібні порошки мають ряд переваг над більш крупними. До таких належить зниження температури спікання, що пов'язано з високою питомою поверхнею порошків, що, в свою чергу призводить до зниження енергії активації спікання. Також дрібні порошки підвищують механічні властивості деталей через менший розмір зерна.

Однак, використання дрібних порошків також має ряд проблем. Зокрема вони пов'язані з тією ж високою питомою поверхнею, що робить їх більш чутливими до поглинання кисню і робить їх менш сипучими. Також, дрібні порошки є більш схильними до агломерації, що призводить до утворення надлишкової закритої пористості у пресовках.

У роботі [11] проводилося дослідження процесу пресування та спікання бімодальних сумішей карбонільного і розпиленого водою заліза з додаванням нанопорошку. Як базовий порошок у цьому дослідженні використовували два сорти порошку мікрометрового розміру: порошок заліза, розпиленого водою < 45 мкм (ASC 300, Höganäs AB, Швеція) і порошок карбонільного заліза < 5 мкм. Як нанопорошок використовувався нанопорошок чистого заліза < 100 нм (Sigma-Aldrich).

Різні порошкові суміші характеризували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням Carl ZEISS-LEO Gemini 1550, оснащеного автоемісійною гарматою.

Порошкові суміші пресували на одноосьовому пресі під тиском 300 МПа.

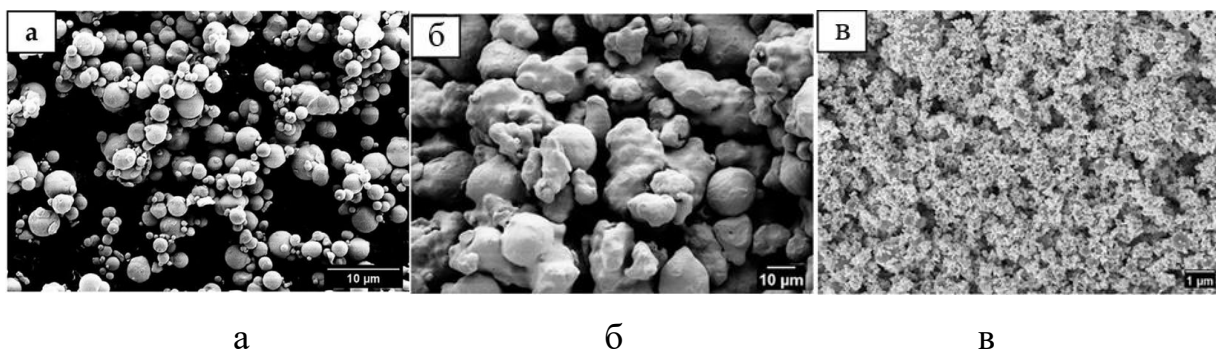


Рисунок 1.8 – SEM Зображення (а) карбонільного, (б) ASC 300 і (в) нанопорошку [11]

Спінання проводили за допомогою горизонтального дилатометра зі штовхачем DIL 402C (Netzsch Thermal Analysis GmbH, Німеччина: DIL) в атмосфері газоподібного водню 99,9999%. Зміну розмірів реєстрували в напрямку, паралельному напрямку ущільнення. Кінцева температура спікання становила 1350 °C з ізотермічним часом витримки 1 год. Для аналізу поведінки ущільнення проводили дилатометричне спікання зі швидкостями нагріву 2, 5 і 10 °C/хв. Щільність спечених зразків вимірювали за методом гідростатичного зважування.

Результати розрахунків відносної щільності зображено в вигляді графіка на рисунку 1.9.

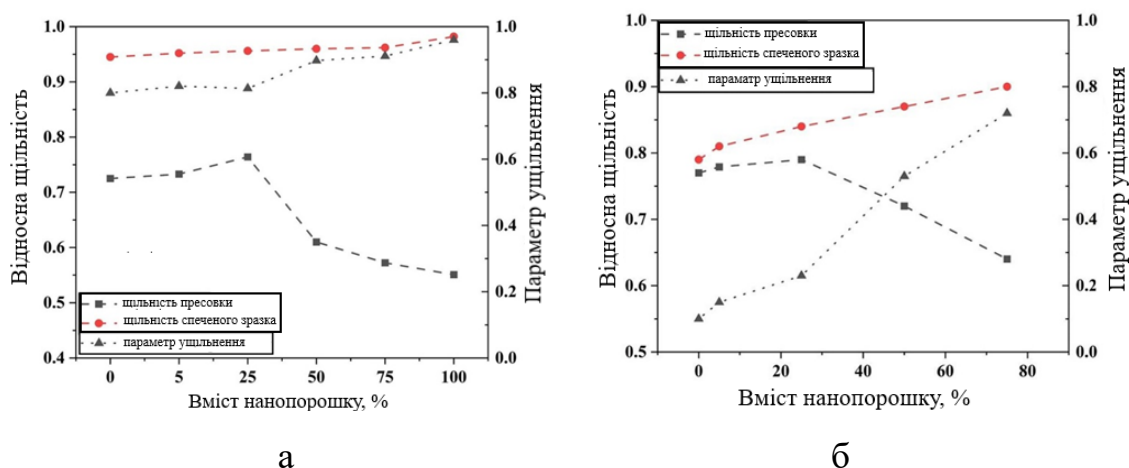


Рисунок 1.9 – Відносна щільність та параметр ущільнення пресовок карбонільного заліза(а), та порошку заліза, розпиленого водою (ASC 300)(б) із різною кількістю нанопорошку після пресування при 300 МПа [11]

З рисунка 1.9 (а) можемо побачити, що пресовка, що містила лише нанопорошок, мала найнижчу відносну щільність після пресування. Також можемо помітити, що відносна щільність пресовки з карбонільного заліза нижча, ніж із заліза, розпиленого водою, яке має більший середній розмір частинок. Такі експериментальні дані підтверджують стійкість дрібних порошків до ущільнення при пресуванні. А додавання до суміші нанопорошку є ефективним лише до позначки 25 мас. %. Саме при такому вмісті нанопорошку обидва типи пресовок мали найбільшу щільність пресування.

Разом з цим, при аналізі відносної щільності після спікання, можемо помітити дещо обернену тенденцію. Як видно з рисунка 1.9, збільшення вмісту нанопорошку в сумішах сприяло збільшенню відносної щільності після спікання як для карбонільного, так і для розпиленого водою заліза. А пресовка з лише нанопорошку показала найвищу щільність після спікання. Скоріш за все, це пояснюється більшою надлишковою поверхневою енергією нанопорошку, в порівнянні з порошком мікрметричного розміру. Це допомагає створити більш щільну мережу контактів між частинками, що забезпечує більше дифузійних шляхів для переносу маси, через що спікання відбувається краще.

На рисунку 1.10 зображено дилатометричну усадку, яка пояснює поведінку спікання обох типів бімодальних сумішей, починаючи від відсутності нанопорошку до чистого нанопорошку.

Для пресовок мікрметричних порошків, що не містили нанопорошку, спостерігаємо звичайну, очікувану поведінку спікання. Спостерігаємо один чіткий пік в районі 910 °C, який зображує фазовий перехід ОЦК в ГЦК. Але при збільшенні вмісту нанопорошку, графіки починають змінюватися. Піки починають з'являтися в районі 350-400°C, що свідчить про початок ущільнення уже при таких низьких температурах. Таким чином, спікання нанопорошку відбувається, як і очікувалося, при температурах, нижчих, ніж у порошку мікрметрового розміру. Велика надлишкова поверхнева енергія призводить до підвищення активності спікання. Зі збільшенням вмісту нанопорошку, на графіках (рис. 1.10) можемо спостерігати появу двох піків, окрім піку фазового

перетворення. Таке явище пояснюють внутрішньоагломератним спіканням та міжагломератним спіканням. Пік для області низьких температур означає спікання нанопорошку всередині агломерату, що призводить до зменшення пористості всередині агломерату. Другий пік являє собою зменшення міжагломератної пористості. Спікання між агломератами нанопорошку, таким чином, визначається цим піком. Положення двох типів піків змінюється залежно від вмісту нанопорошку. Однією з причин може бути те, що нанопорошок спікається до порошку мікрметрового розміру та стягує його частинки разом, що, у свою чергу, збільшує поверхню контакту між ними, отже це покращує загальне ущільнення

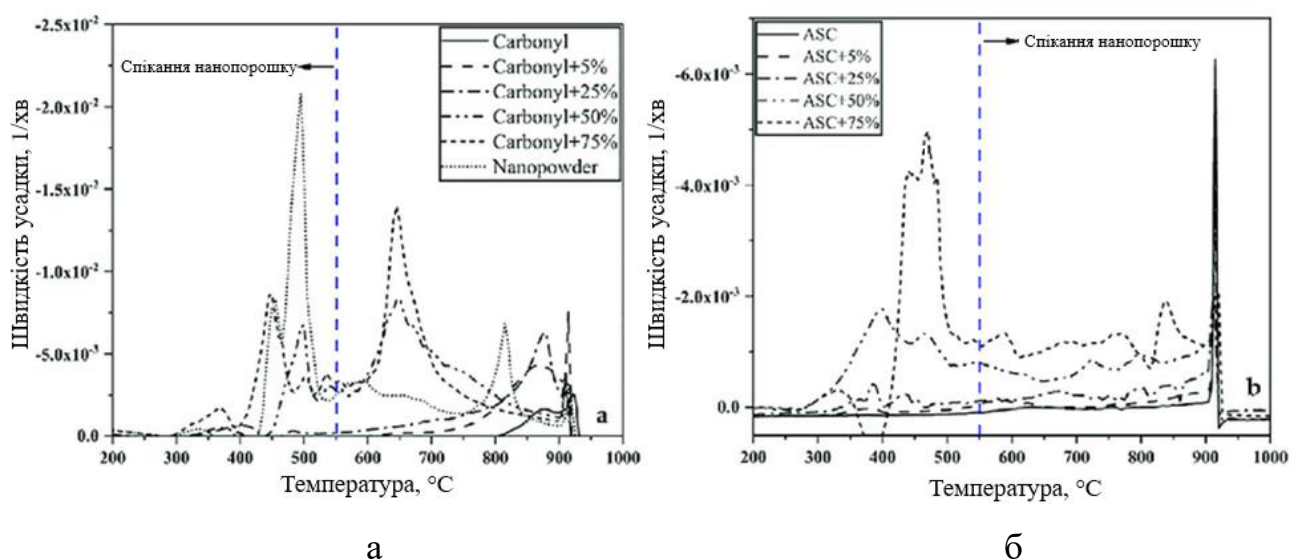


Рисунок 1.10 – Поведінка усадки (а) зразків на основі карбонільного заліза та (б) зразків на основі порошку, розпилених водою (ASC 300), з різним вмістом нанопорошку, спечених при 10 °C/хв [11]

1.6 Зміна внутрішньої структури порошків під час спікання

В роботі [12] було проаналізовано спікання двох фракцій порошку заліза, розпиленого водою, і просіяних до 45 і 75 мкм. Використовувалися як низькі, 600–800 °С, так і високі, 1350 °С, температури спікання. Контрольні зразки вимірювали, щоб можна було відрізнити усадку при спіканні від теплового розширення на кожному етапі циклу спікання. Початковий стан порошку та спресованих зразків досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з дифракцією зворотного розсіювання електронів (EBSD), щоб виявити деформовану структуру частинок порошку та пресовок. Детальні карти були отримані з розміром кроку 0,1 мкм. Напруга прискорення, застосована для аналізу EBSD, становила 20 кВ з робочою відстанню 15–20 мм. Межі розорієнтації меж зерен під низьким і великим кутом були встановлені на $2^\circ < \theta \leq 10^\circ$ і $\theta > 10^\circ$ відповідно, тоді як локальні карти розорієнтації (Kernel Average Misorientation, KAM) були створені з використанням кута виключення ядра 2° . Результати зйомок можемо спостерігати на рисунку 1.10, де показано мікроструктури пресовок, зображених як карти меж зерен (лівий стовпець) і карти KAM (правий стовпець)

Набір малокутових меж зерен у межах області може представляти стінки або масиви дислокацій, що дозволяє зручно представляти деформацію. З лівого стовпця рисунка 1.11 видно, що на звичайному неушільненому порошку під низьким кутом практично не спостерігаються межі зерен (рис. 1.11(a)), тоді як у пресованих порошках спостерігається більш висока концентрація дислокацій (1.11(в) і 1.11(е)). Також спостерігаємо, що деформація частинок явно не є рівномірною, а обмежена певними ділянками, в основному локалізованими поблизу областей контакту між частинками, тобто поблизу країв частинок. Отже, менші частинки або невеликі ділянки більших частинок матимуть більшу частку деформованого загального об'єму, ніж великі частинки. З цього випливає, що існує залежність деформації від розміру частинок.

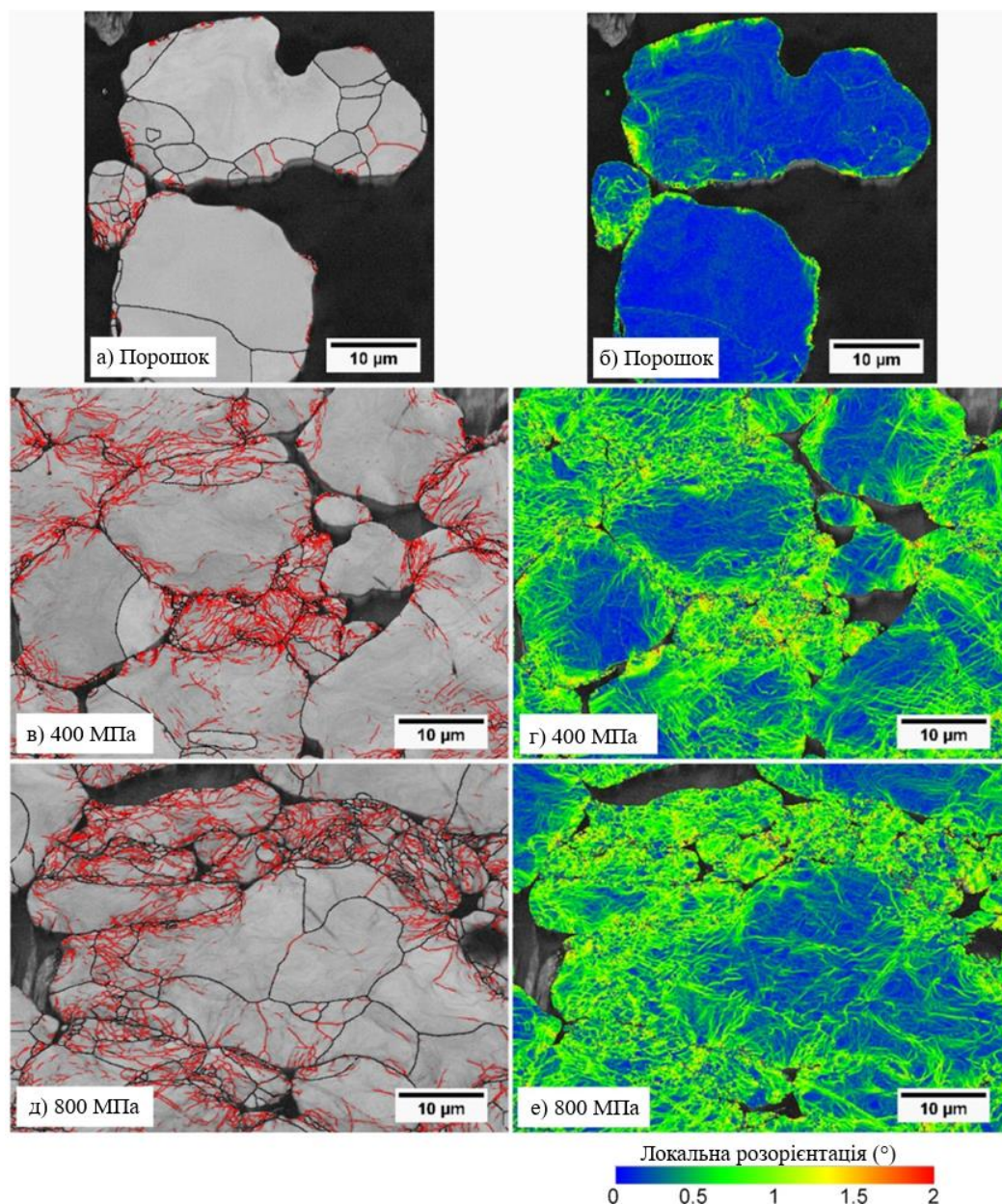


Рисунок 1.11 – Карти EBSD, що зображують ефекти деформації звичайного порошку та необроблених зразків, ущільнених при 400 та 800 МПа відповідно. Лівий стовпець (а, в, д): Карти меж зерен із низькокутовими межами зерен у вигляді червоних ліній і висококутовими межами зерен у вигляді чорних ліній. Правий стовпець (б, г, е): КАМ-карти, що ілюструють поширеність малих ($\theta < 2^\circ$) неправильних орієнтацій [12]

Деформовані області зі збільшеною кількістю меж зерен мають підвищену щільність дислокацій, які потім почнуть відновлюватися та рекристалізуватись при деякій високій температурі під час процесу спікання. Це сприятиме

покращенню зернистої структури частинок на локальному рівні, особливо на краях частинок, де вони контактують з іншими частинками в пресовці.

Під час подальшого спікання збільшена границя зерен і щільність дислокацій у цих областях, ймовірно, вплинуть на величину масообміну і, отже, на спікання шляхом посилення дифузії меж зерен і дислокаційної труби, оскільки атоми можуть легко дифундувати в дрібнозернисті рекристалізовані міжчасткові області.

Окрім зернограничної структури, є також докази невеликих ($\theta < 2^\circ$) розорієнтацій по мікроструктурі, що зображено на знімках КАМ в правому стовпчику рисунка 1.11. Ці знімки фіксують невелике обертання решітки та ефекти деформації та підкреслюють локальні відмінності між областями в мікроструктурі, при цьому невеликі деформації в цьому випадку зазвичай локалізуються на краях частинок і в областях міжчасткового контакту. Однак ущільнені зразки також демонструють відносно великі деформації всередині зерна та всередині частинок порівняно з недеформованим порошком, що вказує на те, що ефекти деформації перетинають всю частинку, навіть якщо вони не реєструються як межі зерен під малим або великим кутом зйомки.

Також автори роботи зазначили, що порошок Fe45 мав більшу амплітуду усадки ніж Fe75 через менший розмір частинок.

1.7 Вплив фазового перетворення

В роботі [13] автори досліджували поведінку спікання зразків, виготовлених методом інжекційного лиття під тиском. Базовим порошком було обрано порошок карбонільного заліза із середнім розміром частинок 4,2 мкм. Щоб приготувати вихідну сировину, залізний порошок змішували зі в'язучою речовиною на основі воску за допомогою сигма-лопатєвої змішувальної машини. Був застосований двоступеневий процес видалення зв'язки. Спікання також проводили в атмосфері водню і з різними швидкостями : 0,083, 0,167 і 0,333 К/с. Щоб зрозуміти вплив параметрів спікання на поведінку спікання пресовок, було використано термічний дилатометр (SETSYS TMA 16/18, SETRAM Co., Caluire, Франція) для

моніторингу змін розмірів зразків. Результати дилатометричного аналізу у вигляді графіків можемо побачити на рисунку 1.11.

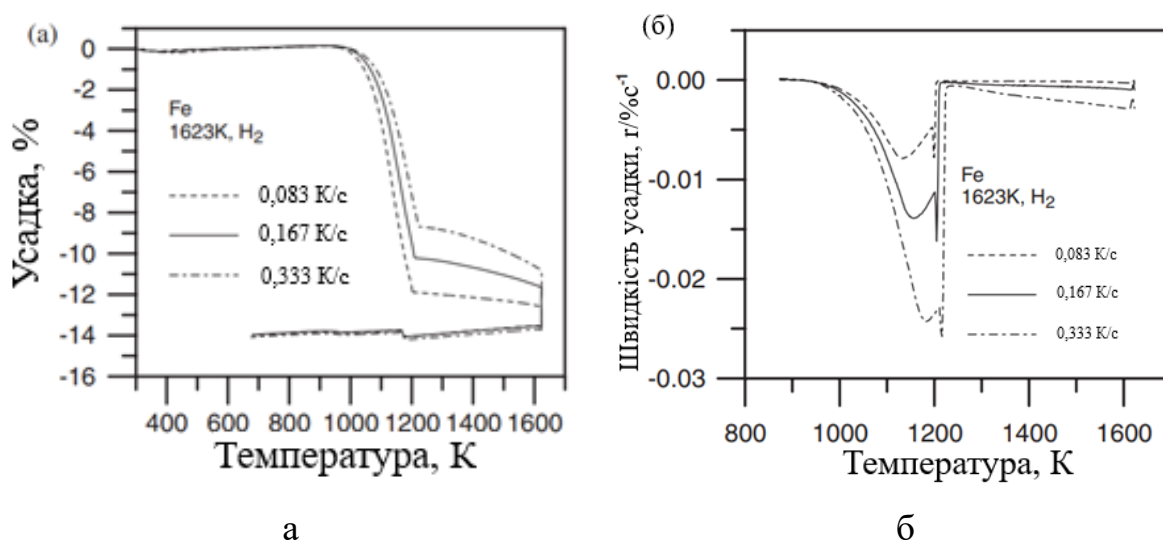
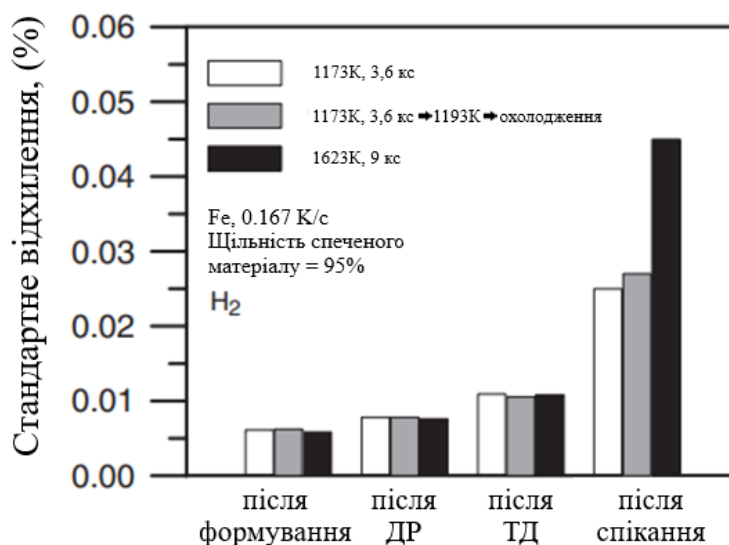


Рисунок 1.12 – Розмірні зміни (а) та швидкість усадки зразків (б), нагрітих при 0,083, 0,167 та 0,333 K/c, відповідно, до 1623 K у водні [13]

Як бачимо з рисунка 1.12(a), всі три криві мають усадку приблизно за 1185 K, коли відбулося фазове перетворення. В цій точці розмірні зміни сповільнилися. Крива на рисунку 1.12 (б) також показує, що швидкість усадки значно сповільнилася після фазового перетворення. Це пояснюється зниженою швидкістю дифузії у γ -фазі

Далі автори провели спікання групи зразків при температурі нижчій за температуру фазового перетворення 1173 K із використанням швидкості нагріву 0,167 K/c. Виявилось, що за таких умов, для досягнення щільності в 95% потрібно було 2,7 кс, в той час коли при спіканні за температури вище фазового переходу 1623 K така щільність досягалася протягом 9 кс. Таке явище пояснюється високою швидкістю дифузії заліза у α -фазі та усуненням надмірного росту зерна. На рисунку 1.13 показано, що при такому режимі спікання зразки мали найменше стандартне відхилення від розмірів, що пояснюється відсутністю раптової зміни об'єму під час фазового перетворення. Разом з цим спостерігаємо більш плавний характер усадки, як показано на рисунку 1.14.



ДР: дебайдинг розчинником
ТД: термічний дебайдинг

Рисунок 1.13 – Стандартні відхилення довжини зразків РІМ, які були спечені з використанням трьох різних схем спікання [13]

Надалі, щоб краще зрозуміти, чи щільність, при якій відбувається фазове перетворення, впливатиме на контроль розмірів, іншу групу зразків спочатку спекли до 95% щільності при 1173 К протягом 2,7 кс, а потім нагріли до 1193 К, а потім одразу після цього охолодили в печі. Стандартне відхилення від розмірів, як показано на рис. 1.12, було майже таким самим, як і для зразків, спечених ізотермічно при 1173 К без подальшого нагрівання до 1193 К. Виходячи з отриманих даних, авторами було встановлено, що фазове перетворення не впливає на стабільність розмірів, коли зразок уже має високу щільність.

Автори роботи [12] також відмітили, що основна усадка в пресовці відбувається до температури фазового перетворення.

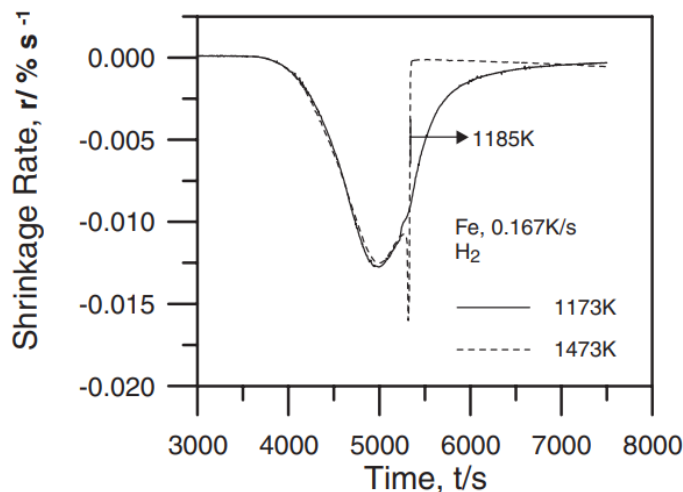


Рисунок 1.14 – Швидкість усадки зразків, нагрітих до 1173 K і 1623 K відповідно [13]

1.8 Висновки та постановка задач дослідження

Основним процесом в порошковій металургії є спікання, під час якого вироби набувають кінцевих характеристик. Найбажанішою характеристикою порошкових матеріалів є висока щільність, яка може забезпечити високі експлуатаційні властивості. Головною рушійною силою, що визначає ступінь та швидкість ущільнення є капілярний тиск, що виникає через кривизну поверхні.

Проте, разом з цим в процесі спікання в пресовці виникають внутрішні сили різного роду і походження, які спричиняють складний напружений стан в матеріалі. Їх пов'язують з невідповідністю кристалографічної орієнтації, несиметричними контактами, різницею розмірів частинок і нерівномірним початковим розподілом щільності, тощо. Такі напруження можуть або сприяти процесу ущільнення при спіканні, або протидіяти йому. Тому метою роботи було обрано встановити залежність між напружено-деформованим станом, кінетикою усадки і формуванням тонкої структури порошкових матеріалів.

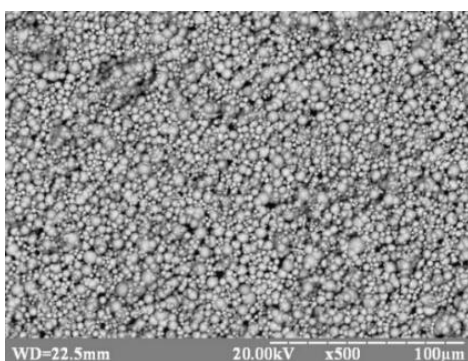
Для виконання роботи було поставлено наступні задачі:

- а) встановити вплив розміру частинок порошку та їх гранулометричного складу на кінетику усадки пресовок під час спікання;
- б) встановити величину і знак макро- і мікронапружень та зміну розмірів ОКР в процесі спікання;
- в) дослідити зміну структури і морфології поверхні зразків під час спікання.

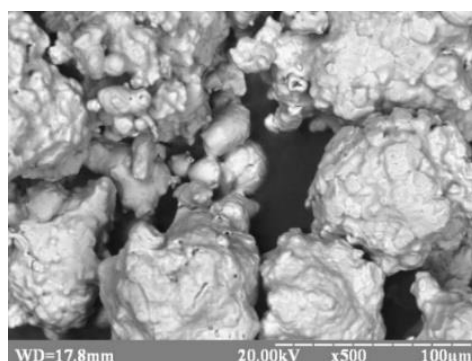
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика вихідних матеріалів

В якості вихідних матеріалів використовували порошок карбонільного заліза марки Р10 (ГОСТ13610-79), отриманий карбонільним методом, з середнім розміром частинок 5 мкм (рис. 2.1 а) та порошок заліза марки ПЖРЗ ГОСТ984-86, отриманий розпиленням водою, з розміром частинок 100 мкм (рис. 2.1 б). Зйомку мікроструктури для визначення морфології частинок порошків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу РЕММА-106И, оснащеного системою електронно-зондового мікроаналізу.



а

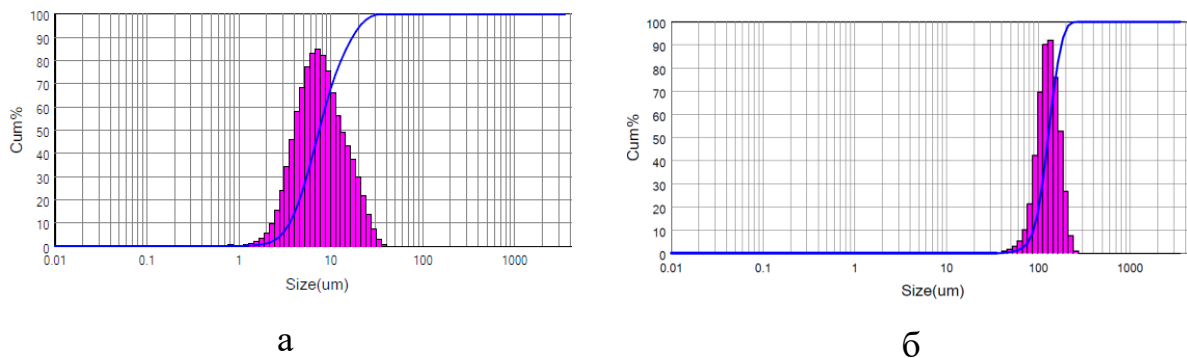


б

Рисунок 2.1 – СЕМ зображення частинок порошків заліза

а – карбонільне залізо марки Р10; б – залізо марки ПЖРЗ

На рисунку 2.2 представлено розподіли за розмірами як карбонільного, так і розпиленого заліза, визначені методом лазерної дифракції на приладі Bettersize 3 Plus (рис. 2.3). Диференціальний розподіл являє собою гістограму, в якій висота стовпчика відповідає об'ємній частці фракції з розміром частинок, що лежить в деякому інтервалі від d до $d + \Delta$. А інтегральний розподіл - крива, в якій по осі абсцис відкладається розмір часток d , а по осі ординат об'ємна частка частинок з розміром меншим d . Для опису розподілів частинок за розмірами найбільш широко використовується значення D .



а – 5 мкм; б – 100 мкм

Рисунок 2.2 – Диференціальний розподіл за розмірами порошків заліза

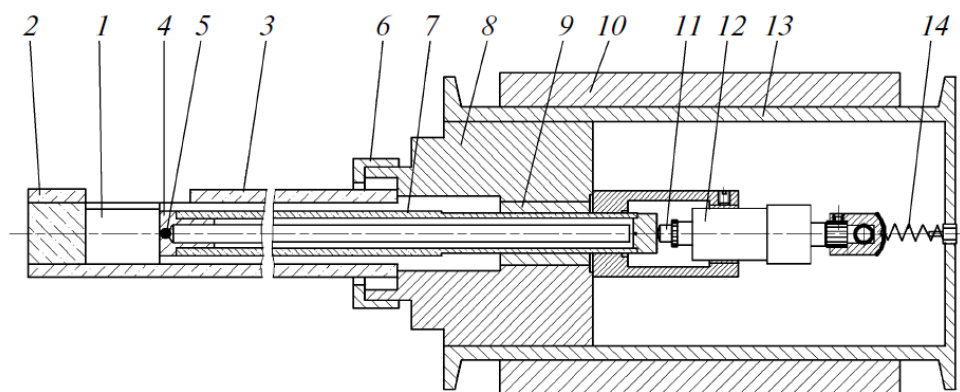
Обчислення значень D для розподілу часток за розмірами залежить від моделювання всіх частинок як сфер. При дослідженні частинок методом лазерної дифракції їх середнім розміром є значення діаметра еквівалентної сфери. Тобто частки моделюються, як сфери еквівалентного об'єму або маси. Щоб охарактеризувати ширину розподілу, в роботі розраховано стандартне відхилення навколо середнього значення або значення діапазону $((D_{90}-D_{10})/D_{50})$. Чим ширше розподіл, тим більше стандартне відхилення і діапазон. Для порошку марки ПЖРЗ $D[1,0]$ -114 мкм, а P10 $D[1,0]$ – 3,26 мкм.



Рисунок 2.3 – Прилад для вимірювання розподілу частинок за розмірами
BetterSize 3Plus

2.2 Вимірювання усадки пресовок в дилатометрі

Нагрів матеріалів проводили в установці призначеній для вивчення дилатометричних характеристик металів і сплавів у вакуумі за температури 20–1350°C. Досліджувані зразки являли собою циліндричні пресовки з діаметром 10 мм і висотою 5 мм. Точність визначення температури в робочому інтервалі $\pm 0,5^\circ\text{C}$, при швидкості (нагрівання, охолодження) - $10^\circ\text{C}/\text{хв}$, а стабільність температури протягом ізотермічної витримки $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Зміна довжина зразка реєструється ємнісним зміщенням перетворювача з динамічним діапазоном 10^6 мкм і роздільною здатністю 0,1 мкм, дані з якого записуються в пам'ять комп'ютера. Вакуумна система призначена для підтримки тиску в камері нагрівання $\leq 5 \times 10^{-3}$ Па. Схема ємнісного дилатометра зображена на рисунку 2.4.



1 – вікно завантаження зразок; 2 – торцева стінка зовнішньої трубки з лейкосапфіровою пробкою; 3 – зовнішня трубка; 4 – молибденова пробка; 5 – спай термопар; 6 – уловлювач; 7 – рухома втулка; 8 – термостат; 9 – підшипник; 10 – холодильник; 11 – рухомий стрижень датчика; 12 – дилатометричний датчик; 13 – корпус модуля; 14 – пружина

Рисунок 2.4 – Схема ємнісного дилатометра [14]

Дилатометричний модуль призначений для моніторингу коливань довжини та температури досліджуваного зразка під час випробувань. Водяний

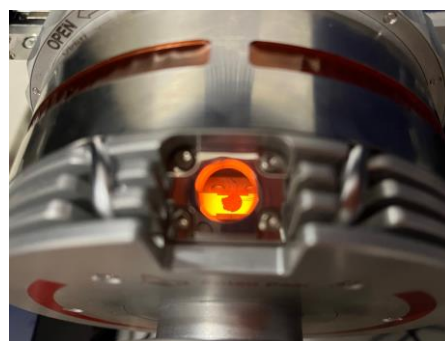
холодильник 10 розміщений на зовнішній поверхні циліндричного вакуумного корпусу 13 модуля. Мідний термостат 8 розміщений у корпусі, а дилатометричний сенсор 12 кріпиться на його торцевій стінці. Рухомий стрижень 11 датчика дотикається до пружини 14 з одного боку, і, з іншого боку, впирається в лейкосапфіровий монокристалічний трубчастий стрижень 7. Дроти від термопари WRe5/20 проходить в стержні 7. Термопара 5 прикріплена до молібденової заглушки 4 і контактує із зразком для надійних вимірювань його температури. Поверхня стрижня 7 відшліфована, і він рухається в лінійному підшипнику 9, розміщеному в термостаті.

2.3 Рентгенівські дослідження

Високотемпературні дослідження проводили в рентгенівській високотемпературній камері НТК2000 (на приладі Rigaku), яка дозволяє змінювати швидкість та час нагрівання, та безперервно контролювати період гратки, розмір областей когерентного розсіювання матеріалу частинок порошку, величину мікро- та макронапружень, коефіцієнт термічного розширення, фазові перетворення в режимі in-situ (рис.2.5).



а



б

Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд високотемпературної рентгенівської камери (а) та фото зразка в камері під час вимірювань (б)

Визначення індексів відбитків на дифрактограмі полікристалу із кубічною ґраткою. Метод рентгенівського фазового аналізу (РФА) використовує кристалографічну будову речовини і брегівське відбиття. Для кубічної ґратки обернену міжплощинну відстань (d) сімейства площин $\{hkl\}$ можна виразити через розмір комірки (a) таким чином:

$$\frac{1}{d(hkl)} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad .$$

Підставимо значення $d\{hkl\}$ в рівняння Вульфа-Брегга:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad .$$

Звідси отримаємо, що відношення синуса будь-якого брегівського кута до синуса кута першого відбитка дорівнює:

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \quad .$$

Так як квадрати індексів відбитків можуть бути тільки натуральними числами, відношення їх синусів також натуральні числа

Вимірювання мікронапружень. Під макронапруженнями розуміють пружні спотворення, які врівноважуються в об'ємі всього виробу або в його значній частині.

Рентгенівський метод визначення макронапружень оснований на залежності міжплощинних відстаней (d_{hkl}) речовини від пружної деформації кристалічної ґратки за законом Гука і є прямим методом дослідження. Зміна міжплощинних

відстаней призводить до кутового зміщення рентгенівських відбитків. Використавши закон Вульфа – Бреггів, отримаємо залежність залишкових напружень від Δd .

В результаті дії різних чинників, серед яких: цикли нагріву та охолодження, фазові переходи, деформація, сегрегація в матеріалі – з'являються мікронапруження і змінюється розмір зерен, субзерен, кристалітів. Під мікронапруженнями (ЗН II роду) розуміють напруження, які врівноважуються в об'ємі окремих кристалітів або їх частин (мозаїчних блоках, субзернах). Джерелом мікронапруження в кристалах є:

- Дислокації;
- Хімічні неоднорідності (ізоморфізм);
- Помилки пакування;
- Двійники;
- Межі зерен;
- Поверхневий натяг (у дуже малих частинок нанометрового розміру);
- Релаксація на поверхні;
- Точкові (0-мірні) дефекти;
- Включення (3-мірні дефекти); та інш.

Зазвичай в дифракції прийнято за мікронапруження приймають все те, що призводить до розкиду параметрів елементарної комірки в зразку.

Оцінити величину мікронапруження і розмір кристалітів можна рентгенівським способом. Мікронапруження призводять до розширення кутового інтервалу відбитків на рентгенограмах ($\theta \pm \Delta\theta$) за рахунок розширення значень міжплощинних відстаней в речовині при її неоднорідному розтягу-стисненню, крученню-згину.

За законом Гука пружне мікронапруження- $\sigma_{\text{мік}}$ становить:

$$\sigma_{\text{мік}} = ((E/\mu)\beta_{\varepsilon})/4\text{tg}\theta,$$

де β_{ε} – розширення лінії на рентгенограмі, рад.;

E – модуль пружності, ГПа;

μ – коефіцієнт Пуасона;

θ – кут дифракційного відбитка, град.

Для оцінки $\sigma_{\text{міс.}}$ з напівширини відбитків (FWHM) методом Вільямсона - Холла визначили його частину (β), пов'язану з $\sigma_{\text{міс.}}$, тоді деформація як $\varepsilon = \beta / 4\text{tg}\theta$.

Вимірювання областей когерентного розсіювання. ОКР – це мінімальний розмір частки речовини, що має правильну не розорієнтовану кристалічну будову, на якій рентгенівські промені розсіюються когерентно, тобто з постійною різницею фаз. Оцінку розміру ОКР, що лежать в інтервалі 100-1500 Å, виконують за розширенням дифракційних відбитків. Розмір ОКР, який визначається дифракцією, насправді, означає не фізичний розмір порошку, субзерна, тощо. Розмір ОКР це виміряна та усереднена довжина «атомної колонки» всередині області з однорідною структурою.

Загально прийнятою є формула Шеррера –Селякова:

$$D = \lambda / (\beta \times \text{Cos}\theta),$$

де β – істинне фізичне розширення лінії на рентгенограмі;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дилатометричні дослідження

На кінетику процесу ущільнення порошкових пресовок впливає розмір частинок порошку, гранулометричний склад, температура і час спікання, швидкість нагрівання. При вивченні процесу спікання в умовах дилатометричних випробувань одночасно проходять процеси нагрівання, які призводять до збільшення розміру пресовки в процесі нагрівання і до зменшення їх розмірів в процесі охолодження. Крім того, в процесі спікання зміна розмірів відбувається внаслідок фазового перетворення α -Fe в γ -Fe. При цьому величина фазового перетворення становить 6-7 об. %. в процесі нагрівання, оскільки α -Fe має ОЦК, а γ -Fe ГЦК відбувається зменшення об'єму пресовки при температурах 900-950°C.[15]

Крім того відбувається або ріст або ущільнення, як правило ущільнення пресовки внаслідок переносу атомів з об'єму частинок на міжчастинні перешийки, а також із границь зерен чи об'єму матеріалу частинок в пору. Йде фізичний процес ущільнення через зменшення пористості шляхом поатомного перенесення матеріалу в область міжчастинних перешийків та пори. Ці процеси проходять одночасно і кожен з них буде впливати на кінетику зміни розмірів пресовки і процесу ущільнення, зменшення пористості, зміцнення міжчастинних перешийків, тому зразки випробовувалися в умовах безперервного нагрівання в дилатометрі і фіксувалась зміна їх геометричних розмірів, перш за все висоти. Будувалась залежність лінійної усадки по висоті від температури за різних швидкостей нагрівання. Окрім того для з'ясування впливу фазового перетворення на процес усадки записувалась крива зміни розмірів, як в процесі нагрівання, так і в процесі охолодження. Як слідує із отриманих залежностей розмір частинок суттєво впливає на кінетичні залежності, зміни розмірів та усадку пресовок.

Розрахунки показують, що крупні частинки, розміром 100 мкм практично не приводять до ущільнення. Зміна розмірів пресовки висотою 10 мм із пористістю 29% під час безперервного нагрівання знаходиться в межах 1%, що пов'язано з термічних розширенням (рис. 3.1). Як в процесі нагрівання, так і в процесі охолодження зміна розмірів знаходиться в межах 1% і тому можна стверджувати, що спікання і усадка не відбувається.

Спікання на міжчастинних перешийках не значне і зміна розмірів обумовлена тільки тепловим розширенням і звуженням під час нагрівання та охолодження. Гранулометричний склад змінювали шляхом додавання до порошків з середнім розміром частинок 100 мкм, порошки з середнім розміром 5 мкм у кількості 30 мас.%, 50 мас.% та 70 мас. %. Під тиском 150 МПа формували пресовки з бімодальних сумішей порошків, які мали вищу щільність на 5-10% за пресовки зі 100 мкм частинок, і приблизно мали однакове значення для різного гранулометричного складу (на рівні 32-39%).

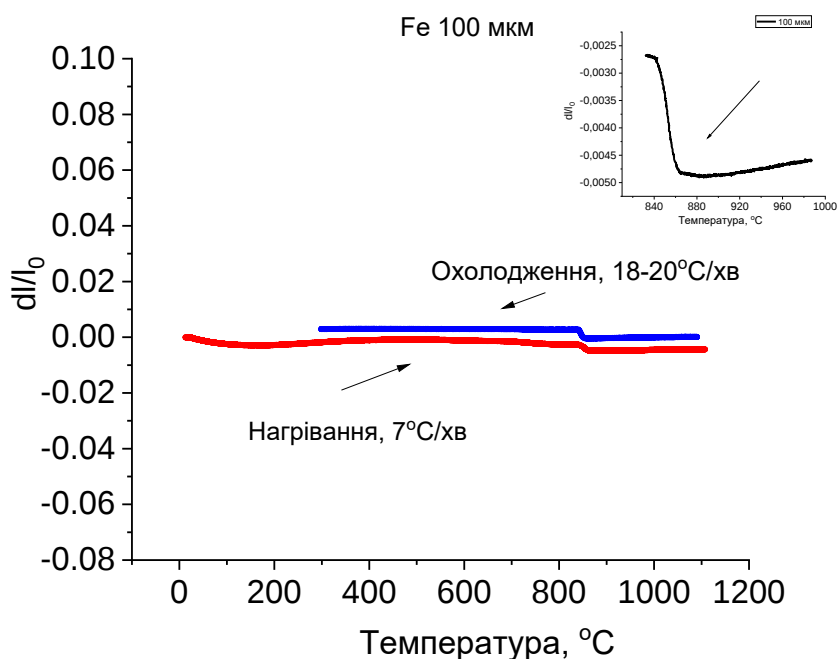


Рисунок 3.1 – Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 29%, сформованих із порошків заліза з розміром частинок 100 мкм під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °С/хв та наступного охолодження зі швидкістю 18 °С/хв

Як показали дилатометричні дослідження по мірі збільшення долі порошків з розміром частинок 5 мкм, збільшується величина усадки під час безперервного нагрівання (рис. 3.2–3.4).

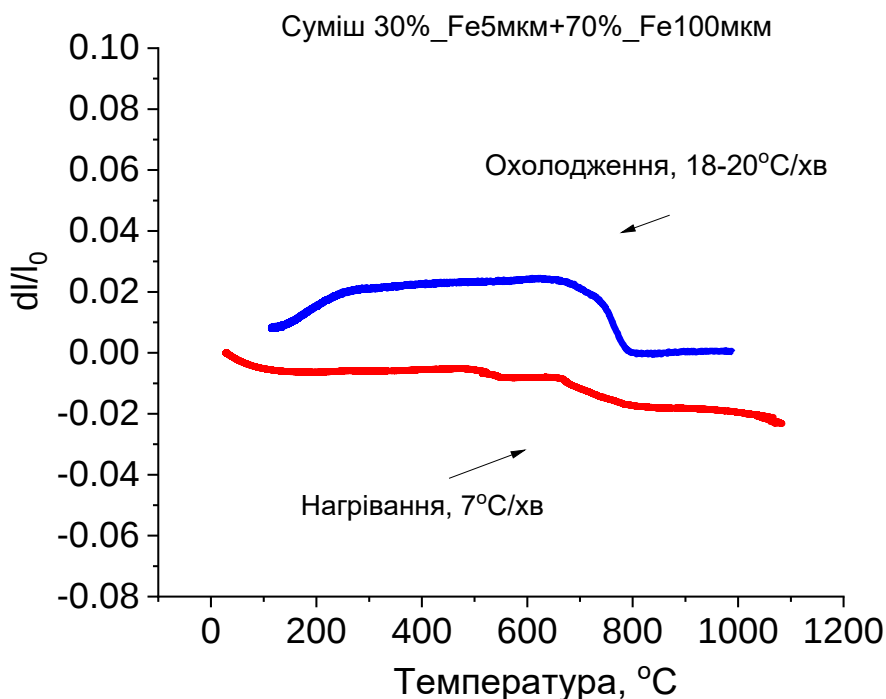


Рисунок 3.2 – Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 32,83%, сформованих із суміші порошків що містить 30 мас.% з середнім розміром 5 мкм та 70 мас.% з середнім розміром частинок 100 мкм, під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °C/хв та наступного охолодження зі швидкістю 18 °C/хв

Окрім того, по мірі збільшення полідисперсності спостерігається різна величина і закономірність зміни розмірів пресовок. Всі пресовки практично при охолодженні мають перегин у області фазового перетворення α -Fe в γ -Fe. При чому температура початку перегину по мірі збільшення дисперсності зміщується у бік нижчих температур. Відбувається розширення температурної області фазового перетворення. При охолодженні практично усі пресовки із всіма

полідисперсними порошками збільшують свої розміри, а пресовки із самих дрібних порошоків зменшують свої розміри.

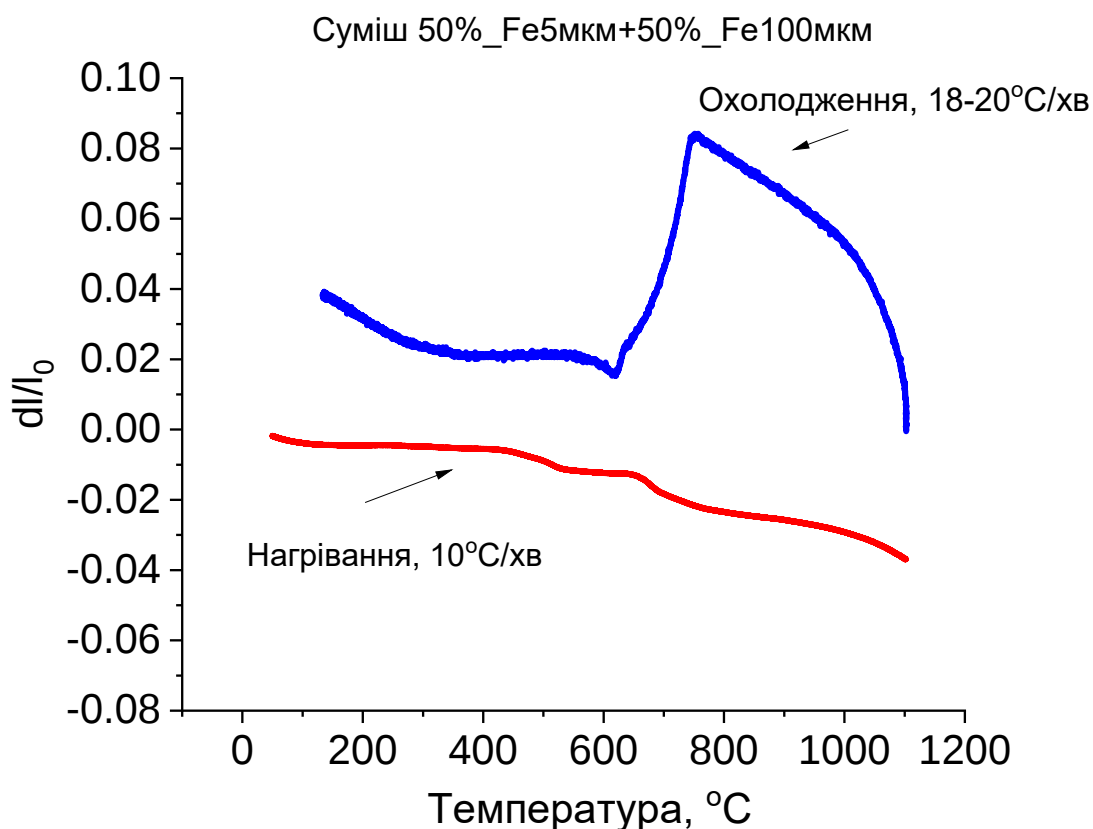


Рисунок 3.3 – Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 32,49%, сформованих із суміші порошоків що містить 50 мас.% з середнім розміром 5 мкм та 50 мас.% з середнім розміром частинок 100 мкм, під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °C/хв та наступного охолодження зі швидкістю 18 °C/хв

В процесі охолодження, коли дифузійна рухливість ще висока – фазове перетворення, яке починається – активує процес ущільнення і йде процес спікання інтенсивніше, ніж під час нагрівання. Фазове перетворення стримується і проходить в більш широкому інтервалі температур у пресовках із 5 мкм монопорошками, а крім того йде інтенсивна усадка до моменту 930–940 °C температури початку фазового перетворення. Найбільше значення усадки і найвища швидкість спостерігається в порошоків з розміром частинок 5 мкм (рис. 3.5).

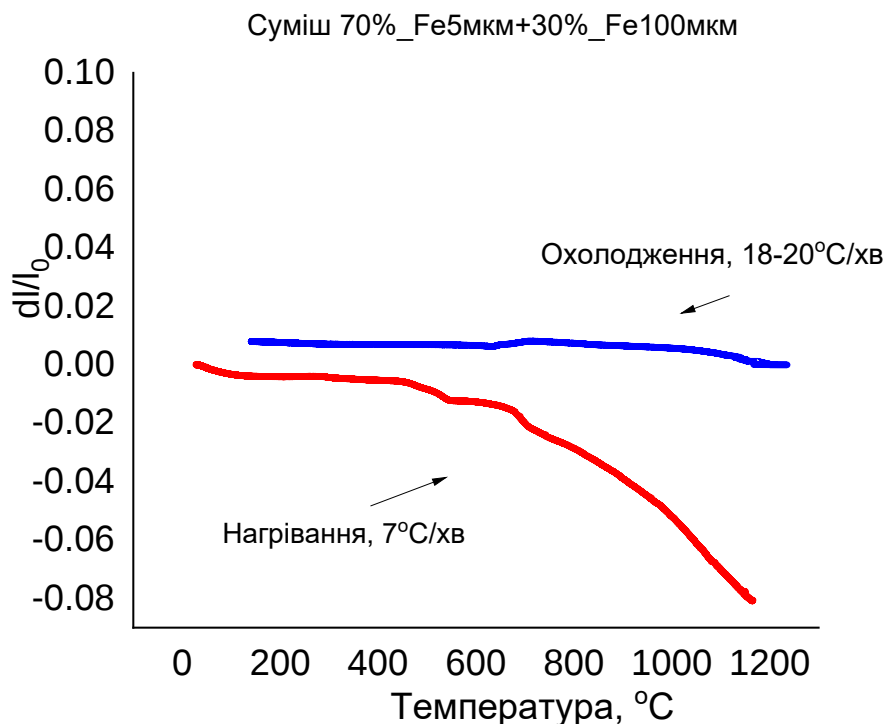


Рисунок 3.4 - Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 39,39%, сформованих із суміші порошків що містить 70 мас.% з середнім розміром 5 мкм та 30 мас.% з середнім розміром частинок 100 мкм, під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °C/хв та наступного охолодження зі швидкістю 18 °C/хв

Взаємодія процесів масопереносу і процесу фазового перетворення, перебудова ґратки призводить до збільшення коефіцієнтів дифузії і спостерігається інтенсифікація процесу ущільнення. По мірі охолодження йде зменшення розмірів, що обумовлено термічною усадкою. Встановлено, що термічні напруження, які виникають в пресовці в результаті фазового перетворення, активують процес спікання під час охолодження. Спікання відбувається в умовах стискаючих напружень і йде затікання – дифузійний перенос в пору матеріалу, що дає можливість отримати практично безпористі вироби із порошку заліза.

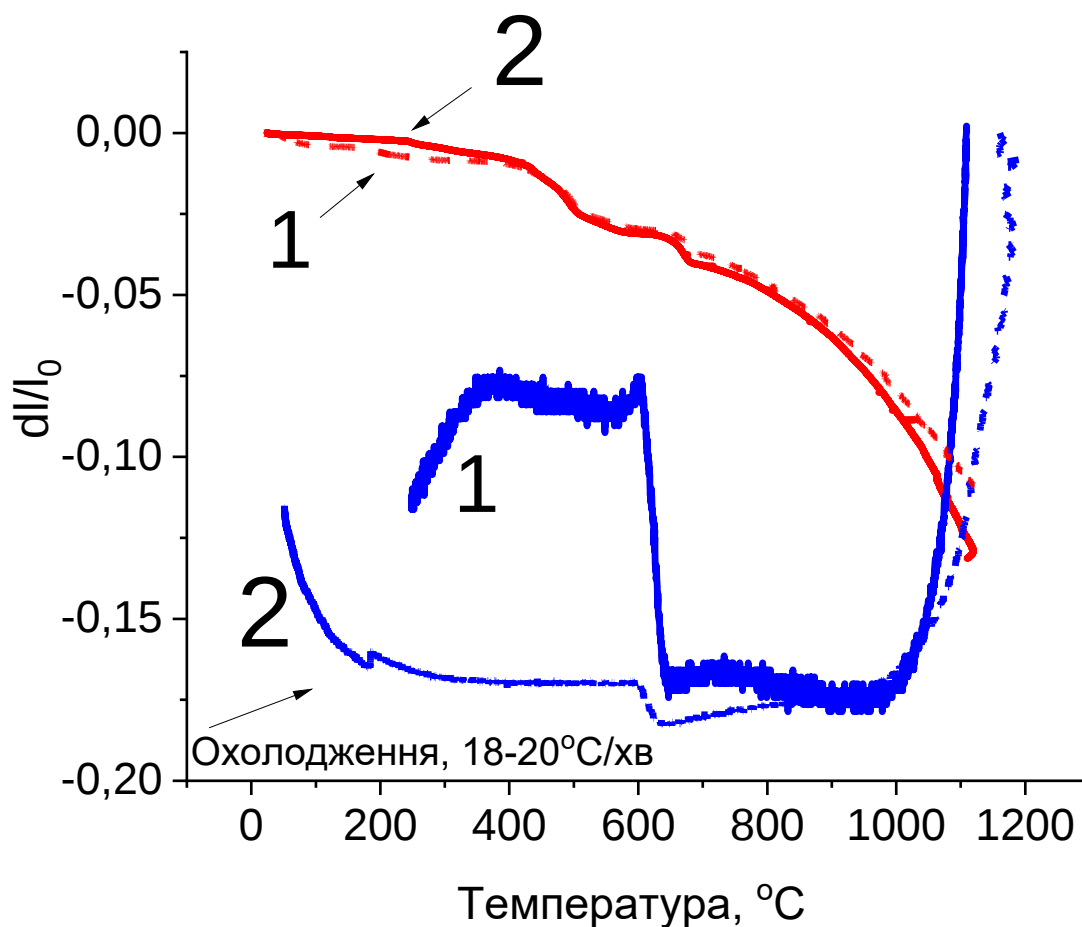


Рисунок 3.5 – Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 41,61%, сформованих із порошків заліза з середнім розміром частинок 5 мкм під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °C/хв (1) та 15 °C/хв (2) з наступним охолодженням зі швидкістю 18 °C/хв

Напруження, які виникають у пресовці можуть активувати процес спікання тільки після того, коли сформовані міцні міжчастинні контакти, тобто коли пресовка представляє собою міцний жорсткий каркас, коли цього немає, то жодні напруження, створені чи за рахунок фазового перетворення або термічного розширення – не можуть активувати процес ущільнення.

3.2 Дослідження структура пресовок

3.2.1 Структура пресовок на основі порошку 5 мкм

На рисунку 3.6 можемо побачити знімок поверхні пресовки з порошку заліза 5 мкм нагрітої до 600°C. З рисунка можна помітити, що частинки, що знаходяться глибше в об'ємі пресовки і які, відповідно, мали більше точок контакту з іншими частинками, починають утворювати контактні перешийки. Морфологія практично не змінюється і залишається близькою до сферичної.

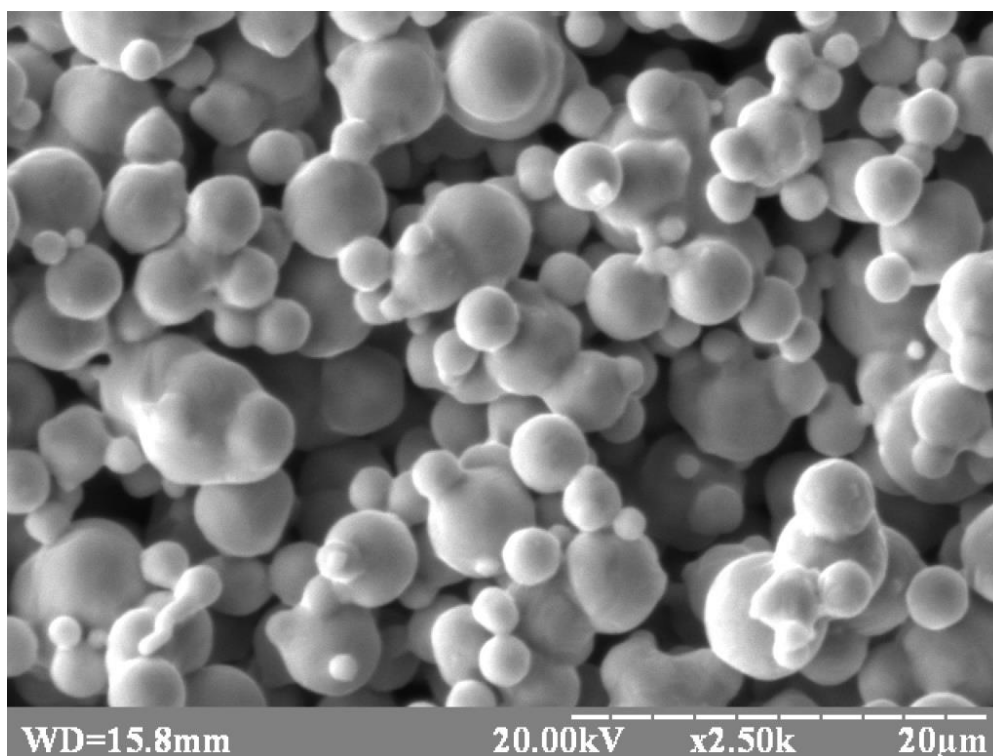
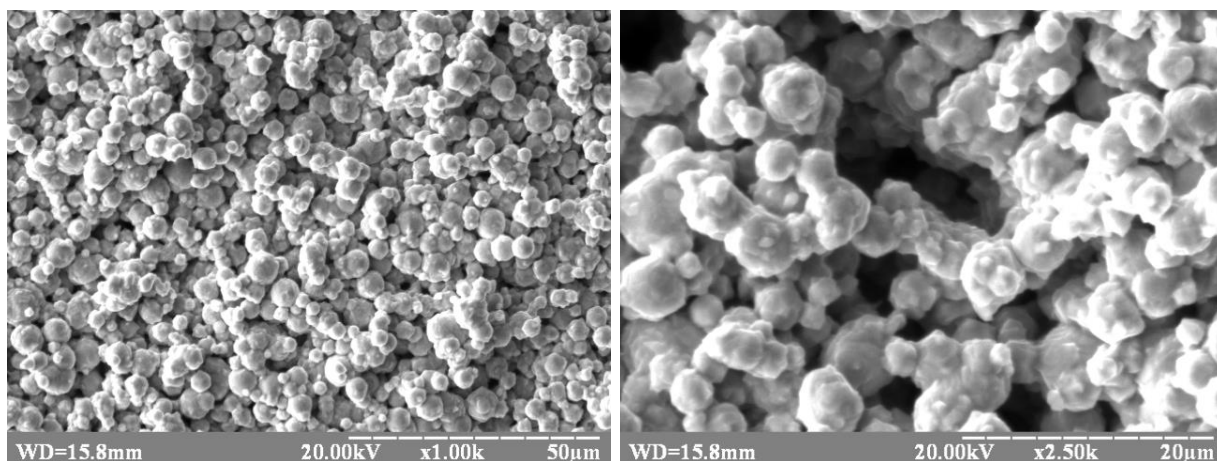


Рисунок 3.6 – Знімок поверхні пресовки з порошку заліза 5 мкм нагрітої до 600°C, збільшення x2500

На рисунку 3.7 бачимо, що при температурі 700°C пресовка стала більш щільною, контактні перешийки зросли, а форма їх поверхні змінилася зі сферичної на більш неправильну.

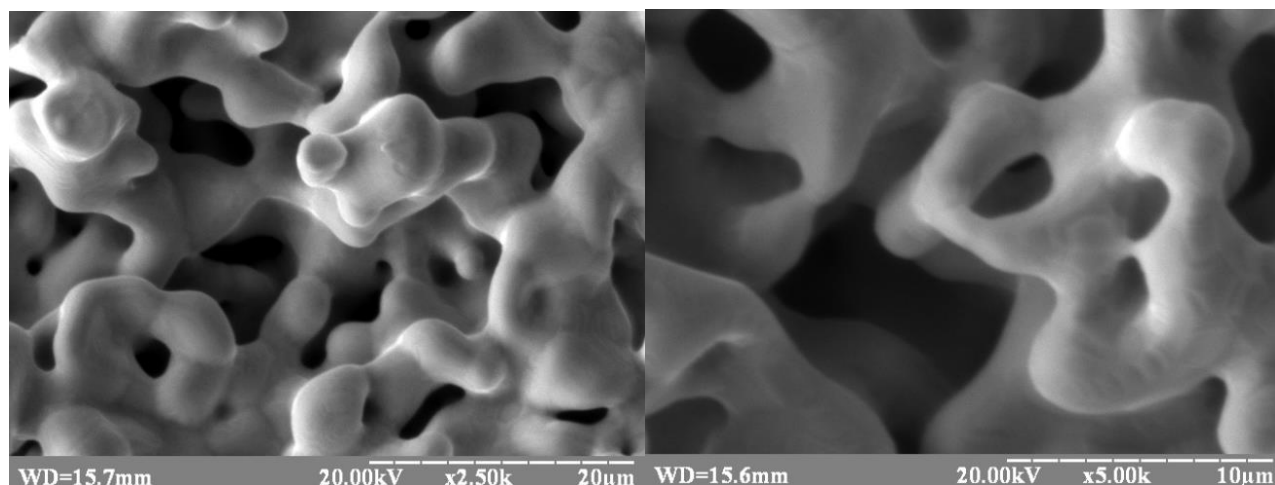


а

б

Рисунок 3.7 - Знімок поверхні пресовки з порошку заліза 5 мкм нагрітої до 700°C, збільшення x1000(а) та x2500(б)

При подальшому нагріванні пресовки можемо спостерігати, що структура стає більш однорідною, і при температурі 750°C (рис. 3.8) частинки вже втратили свою ідентичність.



а

б

Рисунок 3.8 – Знімок поверхні пресовки з порошку заліза 5 мкм нагрітої до 750°C, збільшення x2500(а) та x5000(б)

Також, на рисунку 3.8, в області контактних перешийків можемо спостерігати лінії ковзання дислокацій, спричинені деформацією. Дрібні

порошки, в силу своєї високої питомої поверхні, піддаються значному впливу Лапласівських сил. Разом з цим, в процесі спікання, виникає додатковий капілярний тиск на контактних перешийках через їх кривизну. Також, в реальних пресовках, через несиметричність контактних площин відносно центрів частинок, виникають тангенціальні напруження, які прагнуть «повернути», перемістити частинку в об'ємі пресовки, яка в свою чергу гальмується через інші, взаємнорозташовані в об'ємі пресовки частинки. Разом з цим, через нерівномірність розмірів частинок, виникає різниця усадки в об'ємах пресовки. Одночасна дія вище перерахованих сил обумовлює складний напружений стан в пресовці і спричиняє деформацію в контактних перешийках і об'ємах частинок.

В області температур фазового перетворення сходинок стають ще більш явними (рис. 3.9). Це пов'язано з тим, що до початку фазового перетворення у пресовці вже утворився каркас, а ГЦК гратка γ -заліза має більшу щільність пакування атомів, ніж ОЦК гратка α -заліза, що, відповідно, призводить до зменшення об'єму матеріалу, що в свою чергу спричиняє пластичну деформацію.

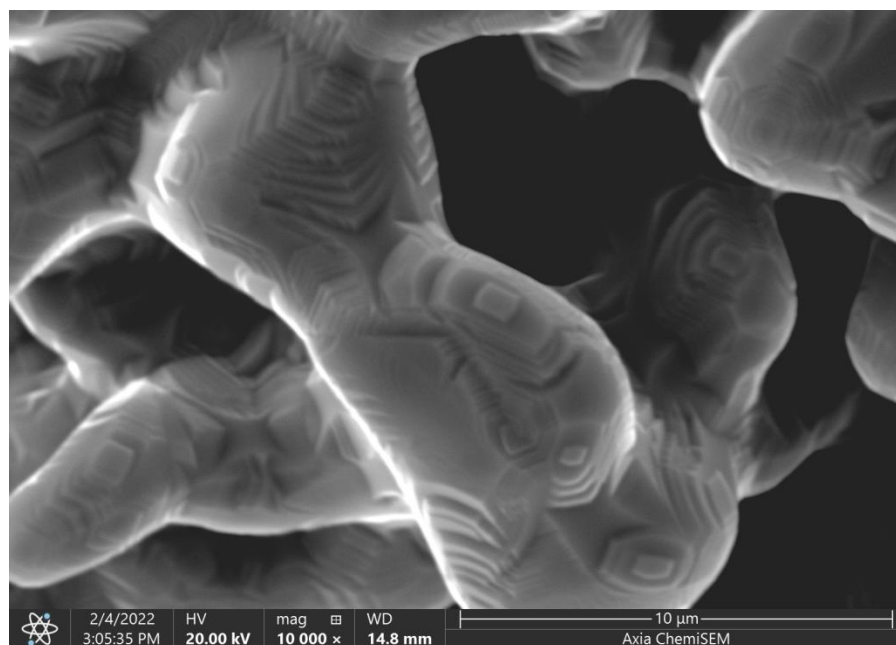


Рисунок 3.9 – Знімок поверхні пресовки з порошку заліза 5 мкм нагрітої до 950°C

3.2.2 Структура пресовок на основі порошку 100 мкм

Процес спікання порошків з середнім розміром частинок 100 мкм суттєво відрізняється від процесу спікання порошків розміром 5 мкм, що ще раз підтверджує значний вплив розмірів на кінетику спікання.

На рисунку 3.10 зображено залежність лінійної усадки по висоті пресовки з порошку 100мкм від температури. Як видно з рисунка, пресовка з крупних частинок практично не зазнає ущільнення. Спостерігається зміна розмірів в межах 1%, що пов'язано з термічним розширенням.

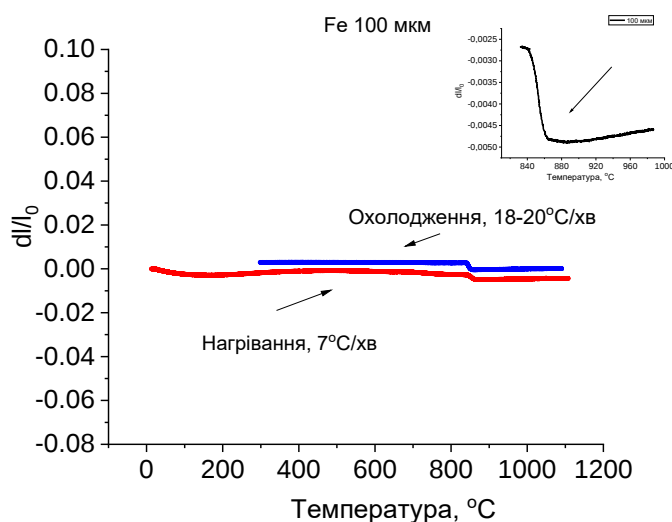
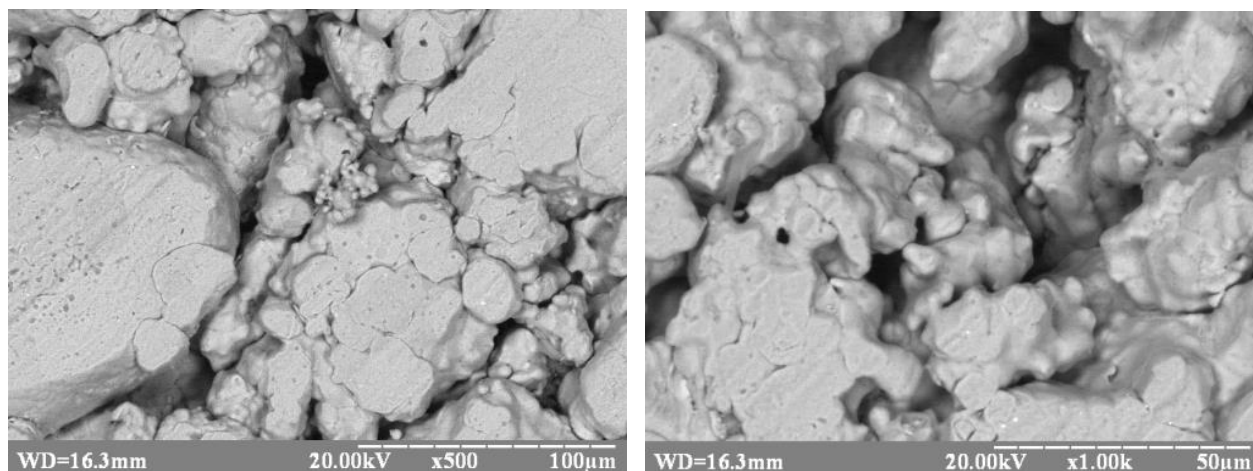


Рисунок 3.10 – Вплив температури на зміну висоти пресовок пористістю 28%, сформованих із порошків заліза з розміром частинок 100 мкм під час нагрівання у вакуумі зі швидкістю 7 °C/хв та наступного охолодження зі швидкістю 18 °C/хв

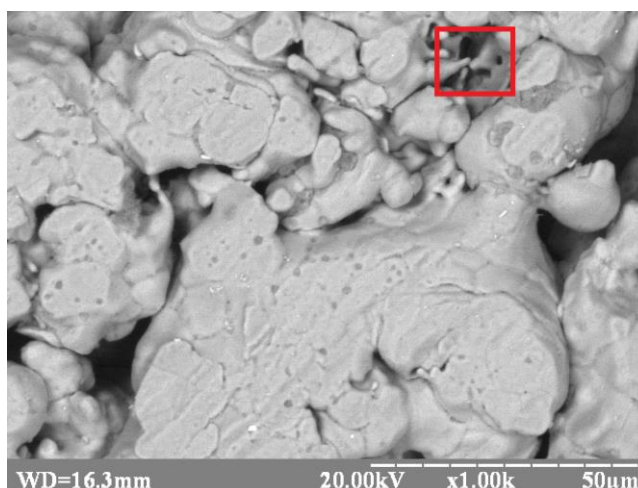
На рисунку 3.11 зображено знімки поверхні пресовки порошку 100мкм після спікання при 950°C. Як можемо спостерігати на рис.3.8, в пресовці переважає мережа механічних контактів, які утворилися під час пресування. Спікання на міжчастинних перешийках зовсім незначне, а іноді навіть можемо бачити зруйновані контакти, що, скоріш за все, було викликано різницею усадки в об'ємах частинок.

Враховуючи вищевказані факти, можемо стверджувати, що спікання в даній пресовці не відбулося.



а

б



в

а – 600 °C, б – 700 °C, в – 950 °C

Рисунок 3.11 – Знімки поверхні пресовки порошку 100мкм під час нагрівання

3.3 Рентгенівські дослідження

3.3.1 Рентгенівські дослідження спікання пресовок з порошків 100 мкм

Рентгенограми пресовок з порошків 100 мкм при нагріванні, отримані «in-situ» у високотемпературній камері представлені на рисунку 3.12.

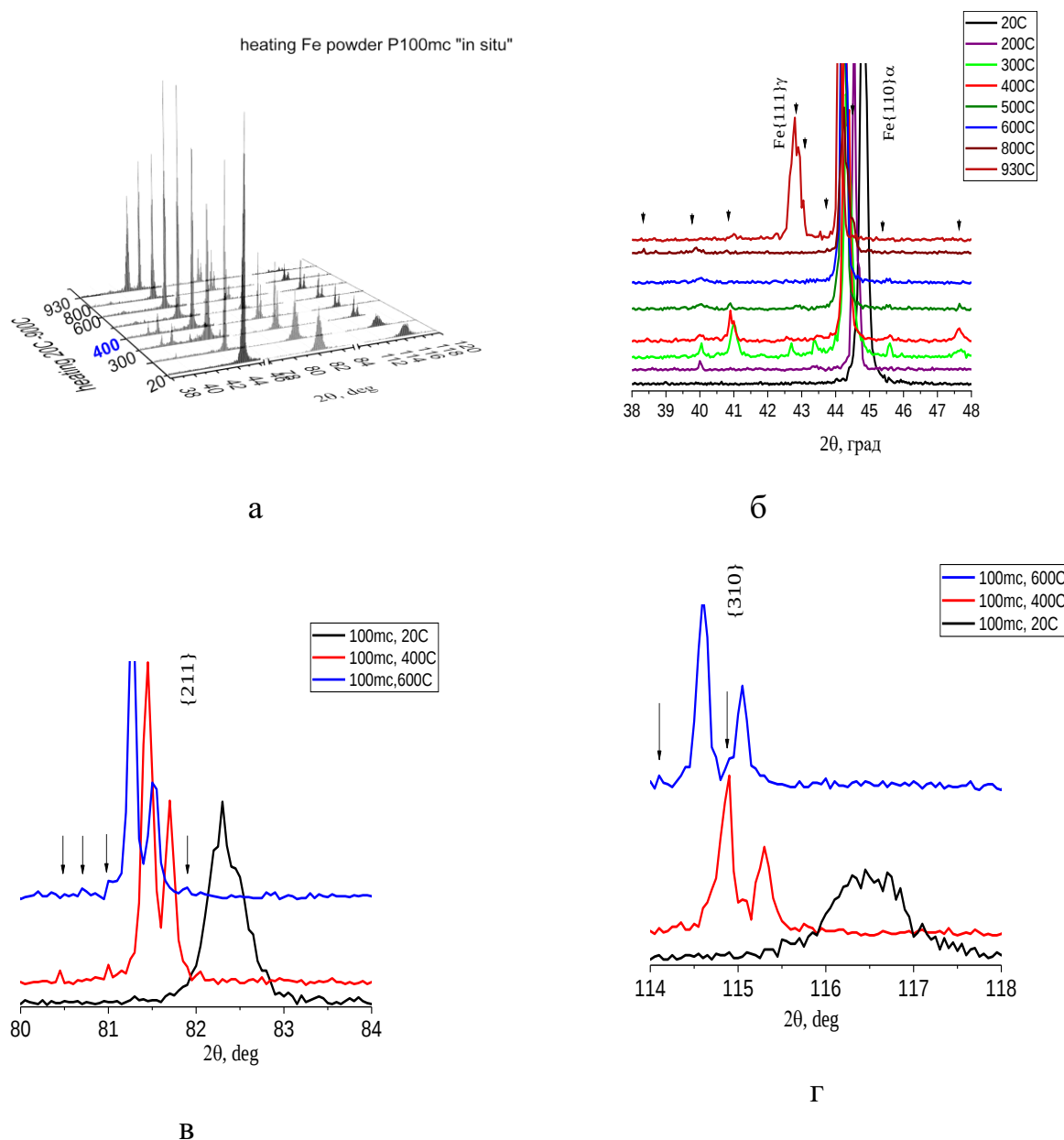


Рисунок 3.12 – “ θ – 2θ ” рентгенограми “in situ” пресовок з порошків 100 мкм і $I_{q_{\parallel}}$ розподіли $\{110\}$ (б) $\{211\}$ (в), $\{310\}$ (г)

Особливістю $I_{q_{\parallel}}$ розподілів «in situ» порошку 100 мкм є:

- а) зниження значень інтенсивності відбиття з температурою нагріву від 20°C до 400°C-500°C;
- б) подальше з температурою зростання значення інтенсивності та її зниження поблизу температури фазового перетворення;

в) в інтервалі температур $\sim 200-400^\circ\text{C}$ з'являються рефлекси додаткових фаз (ДФК);

г) при температурі нагріву вище $\sim 400^\circ\text{C}$ ДФК рефлекси стають менш інтенсивні, але не зникають, а, можливо, зміщуються і до них додаються нові;

д) рефлекси ДФ залишаються на рентгенограмі до температури появи $\alpha\text{-Fe}$ фази ($\sim 930^\circ\text{C}$).

При нагріванні в 100мкм порошку з'являються ДФ рефлекси ($T \geq 200^\circ\text{C}$) (рис.3.12); з підвищенням температури нагрівання інтенсивність ДФ рефлексів зменшується, але вони не зникають, а можливо зміщуються і додаються нові. ДФ рефлекси спостерігаються на рентгенограмі до температури фазового переходу ($\sim 930^\circ\text{C}$). Мінімальна інтенсивність рефлексів не дозволяє точно провести ідентифікацію цих фаз.

На рисунку 3.13 зображено графіки зміни мікро-(а) і макронапружень (б) в пресовках з порошку заліза 100 мкм при нагріванні.

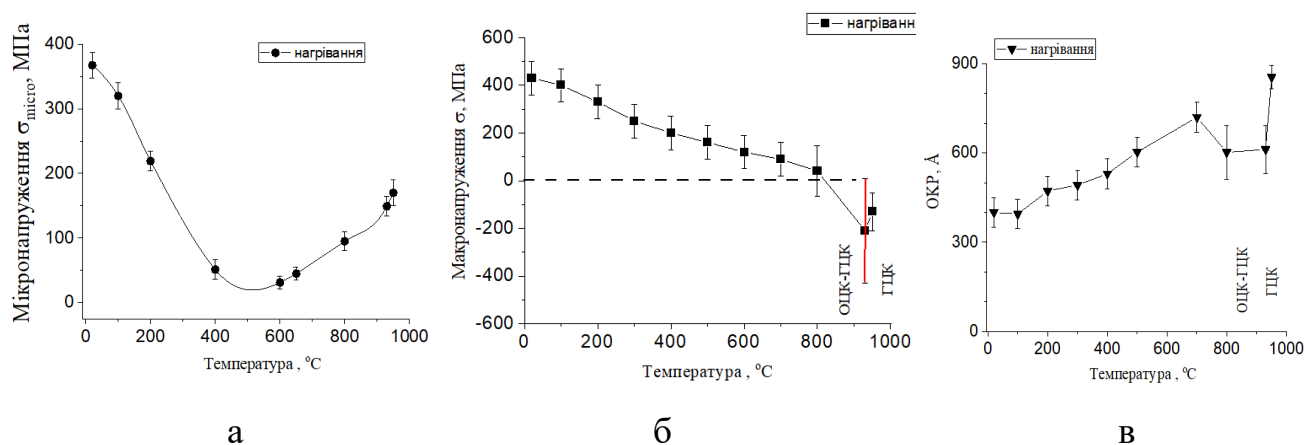


Рисунок 3.13 – Зміна мікро-(а) і макронапружень (б) та розмірів ОКР(в) в пресовці з порошку заліза 100 мкм при нагріванні

У вихідному стані в частках порошку 100 мкм присутні залишкові напруження ($\sigma_{\text{мас.}} \sim 430\text{МПа}$, $\sigma_{\text{mic.}} \sim 340\text{МПа}$), які майже лінійно зменшуються зі зростанням температури нагрівання. У області температур $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення, розтягуючі макронапруження змінюються стискаючим. Особливостями

напруженого стану за цієї температури є значні розбіжності значень $\sigma_{мас.}$ по кристалографічних площинах з розкидом від стискаючих до розтягуючих величин у різних площинах, ділянках опромінення та зразках. У $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - області напруження та розкид їх значень зменшуються. Залишкові мікронапруження також майже лінійно, але швидше з температурою зменшуються і починають особливо інтенсивно зростати поблизу фазового $\alpha \leftrightarrow \gamma$ переходу. Розмір ОКР незначно зростає при нагріванні до 400 °С і дещо більшим темпом зростає при подальшому нагріванні до 700 °С. Поблизу фазового переходу розмір ОКР знижується, а після нього відносно різко зростає.

3.3.2 Рентгенівські дослідження спікання пресовок з порошків 5 мкм

Рентгенограми пресовок з порошків 5мкм при нагріванні, отримані «in-situ» у високотемпературній камері представлені на рисунку 3.14.

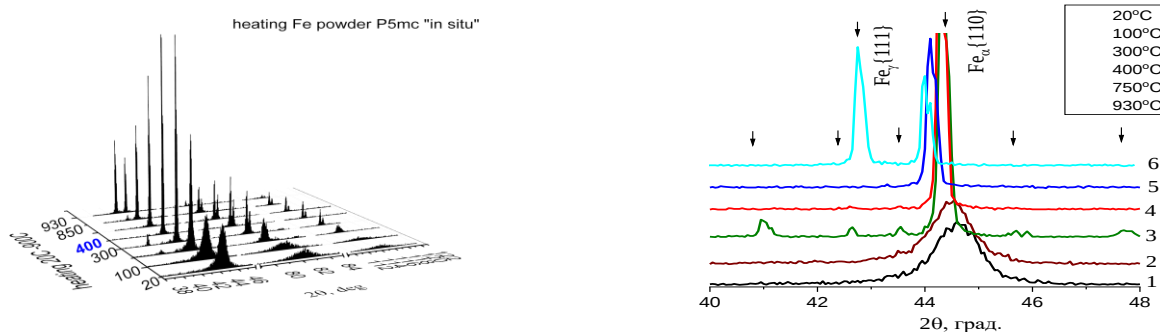


Рисунок 3.14 – “ θ – 2θ ” рентгенограми “in situ” пресовок з порошків 5 мкм

До особливостей $I_{q\parallel}$ розподілів «in situ» пресовок з порошків 5мкм можна віднести:

1) зростання значень інтенсивності з температурою нагріву від 20 °С до 400 -500°С та її падіння поблизу температури фазового перетворення;

2) в інтервалі температур 200–400 °C поблизу рефлексів α -Fe фази з'являються рефлекси ДФК, які можна віднести до оксидів заліза чи домішок;

3) при температурі нагріву вище 400 °C рефлексів від ДФК в експериментах «in-situ» не виявлено.

Можливо, у високотемпературній рентгенівській камері через високий вакуум ($\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.), який за технічними умовами необхідно забезпечити перед початком нагріву і підтримувати протягом усього експерименту, спостерігається більш інтенсивне виділення кисню, а ДФК, що утворилися, знаходяться в нерівноважних нестійких станах і розкладаються при нагріванні вище 400 °C. При радіаційному спіканні ДФК, що утворилися в області температур 300–400 °C при достатній витримці (20–30 хв) також відновлюються, але якщо такої зупинки в області ~ 400 °C немає, а нагрівання триває, ДФК набувають рівноважного стану і зберігаються до температури ~ 900 °C.

По результатам «in-situ» рентгенівського дослідження пресовок на основі порошків заліза 5 мкм при нагріванні було проведено розрахунок макро- і мікронапружень та ОКР. У 5 мкм порошку рефлекси у вихідному стані мають величезне розширення ($\text{FWHM}_{\{110\}} \geq 1^0$) і зміщені у бік менших кутів відбиття ($\delta 2\theta_{\{110\}} \geq 0.13^0$). Ця особливість рефлексів 5 мкм порошку у вихідному стані відбувається через значний обсяг окисленої поверхневого шару зразка, яке потрапляє в область опромінення і маскує відображення від більш глибоких шарів частинок, створюючи ефект близький до «рентгеноаморфного» стану. Так розподіл інтенсивності (уширення і кут відбиття рефлексів) в 5 мкм порошку формуються під впливом 4–6 поверхневих окислених шарів частинок в опромінюваному об'ємі, оскільки шар напівпоглинання Cu_α рентгенівського випромінювання в Fe становить ~ 24 мкм., тоді як в порошку 100 мкм в об'єм опромінення потрапляє ~ 1 поверхневий шар частинок. З урахуванням однакової товщини цих шарів і різниці в радіусах частинок 5 мкм і 100 мкм в опромінюваний обсяг 5 мкм порошку потрапляє в $\sim 10^2$ більше обсягу окисних шарів, ніж у порошку 100 мкм. Атомне розупорядкування та дефекти решітки у

зовнішніх шарах частинок 5 мкм порошку спільно з об'ємом окисленого шару і призводять до великого розширення та зміщення його рефлексів. Оцінку напружень і розміру ОКР у вихідному стані порошку 5 мкм проведено за рентгенограмою, знятою при $T \sim 20^\circ\text{C}$ після ~ 20 хв перебування у високовакуумній рентгенівській камері та вирівнюванні кутів відбиття $\{110\}$ рефлексу 5 мкм та 100 мкм порошоків. Великі зсуви рефлексів $\{211\}$ і $\{310\}$ у порошку 5 мкм проти 100 мкм визначають більше значення залишкових напружень у цьому порошку ($\sigma_{\text{мас.}} \sim 490$ МПа), в порівнянні з 100 мкм.

На рисунку 3.15 зображено графіки зміни мікро-(а) і макронапружень (б) в пресовках з порошку заліза 5 мкм при нагріванні.

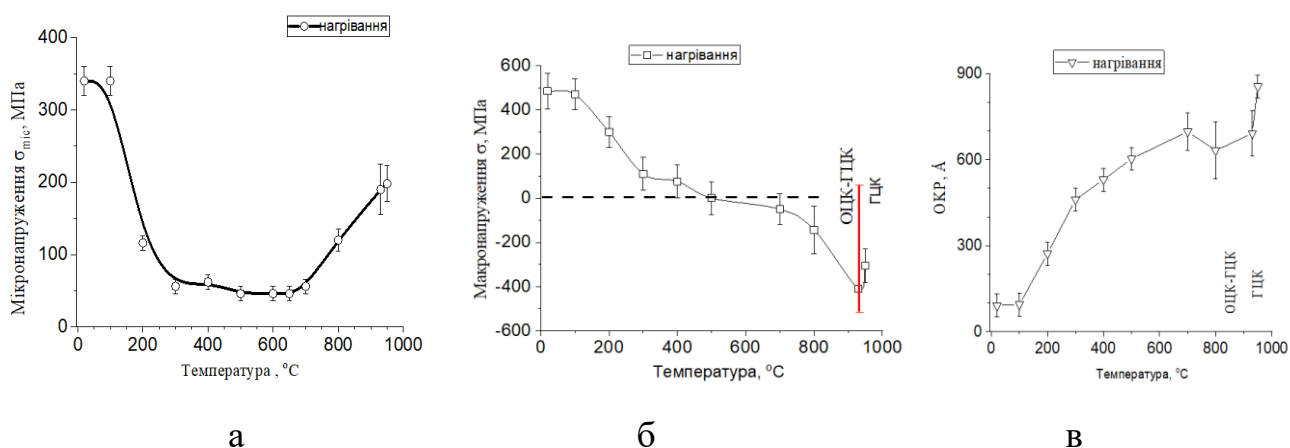


Рисунок 3.15 – Зміна мікро-(а) і макронапружень (б) та розмірів ОКР(в) в пресовці з порошку заліза 5 мкм при нагріванні

Як бачимо з рисунка 3.15, при нагріванні зразка до температури 300°C , мікронапруження швидко зменшуються. Розміри ОКР в цьому температурному інтервалі стрімко ростуть.

Високий рівень мікронапружень, який корелює з розміром ОКР, пов'язаний з нерівноважним станом вихідних порошоків[16], який урівноважується в процесі нагрівання.

При подальшому нагріванні зразка, в інтервалі температур $300^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$, значення мікронапружень знаходяться в межах $\sim 30-70$ МПа. Ріст ОКР дещо уповільнюється.

На графіку макронапружень починаємо бачити зміни при нагріванні зразка вище температури 500°C . Це може свідчити про те, що починається процес спікання порошків і пресовка починає утворювати суцільне тіло. Підтвердженням цього є знімки мікроструктури пресовки на рисунку 3.6, де можемо бачити утворенні незначних перешийків між частинками.

При температурі 750°C на рисунку 3.8 можемо бачити, що в пресовці уже утворився каркас, поверхня структури стала зглаженою і кривизна знизилась. Такі умови є сприятливими для початку в'язкого запливання пор. Відбувається зближення центрів частинок, зменшенням об'єму пресовки і збільшенням інтенсивності усадки, що ми і спостерігаємо на графіках дилатометричних кривих. Разом з цим, на даному етапі можемо спостерігати сліди пластичної деформації на контактних перешийках і областях поряд з ними. Це корелює зі значення мікро- і макронапружень. При нагріванні зразка вище 750°C і до 950°C мікронапруження ростуть і досягають значень 200 МПа , що перевищує межу текучості більшості матеріалів. Розмір ОКР при цьому дещо знижується, а потім знову починає рости.

Макронапруження зростають до значень $\sim -400\text{ МПа}$, а при нагріванні до температури вище фазового переходу, зменшуються.

3.4 Вплив тиску пресування

Для дослідження впливу тиску пресування зразки з порошків із середнім розміром 5 мкм і 100 мкм ущільнювали в прес-формі одновісним тиском 100 МПа і 300 МПа із використанням $5\text{ мас. \%}$ фенольної зв'язки. Спікання проводилося при трьох температурах 400°C , 700°C і 900°C протягом 5 та 15 хвилин. Швидкість нагрівання складала 10°C /хв. , охолодження з піччю до 30°C .

В порошках 5 мкм , спресованих під тиском 150 МПа і 300 МПа , при температурі спікання 400°C і витримці 5 хв. розмір ОКР не змінюється і залишається на рівні вихідного стану $\sim 80\text{ \AA}$ (рис. 3.16(a)). Із підвищенням

температури спікання до 700°C і 900°C розмір ОКР в цих зразках підвищується майже лінійно до розміру $\sim 450\text{\AA}$ ($\pm 20\text{\AA}$) і $\sim 780\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$) відповідно. В порошках 5 мкм спресованих під тими ж тисками (150 МПа і 300 МПа), але витримці 15 хв., розмір ОКР лінійно збільшується при температурах спікання 400°C і 700°C до розміру $\sim 480\text{\AA}$ ($\pm 25\text{\AA}$) і $\sim 840\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$), і в зразках із тиском пресування 150 МПа при спіканні 900°C продовжує лінійно зростати до $1060\text{\AA}$ ($\pm 40\text{\AA}$), а в зразках із тиском 300 МПа залишається практично незмінним ($830\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$)).

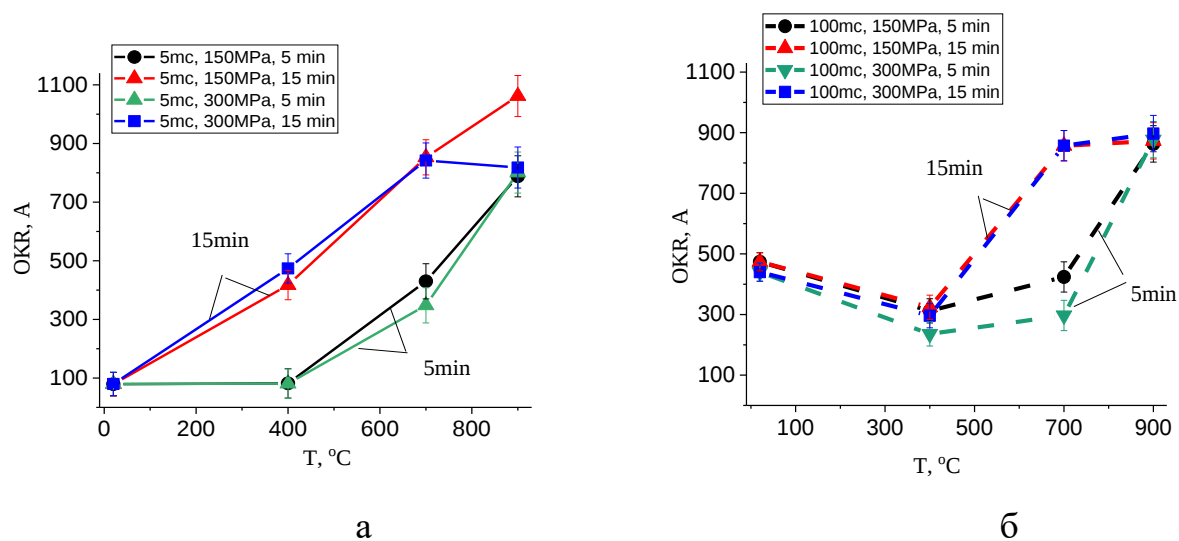


Рисунок 3.16 – Розмір ОКР після спікання порошків 5 мкм (а) і 100 мкм (б) при різних температурах (400°C, 700°C, 900°C) і термінах витримки (5хв, 15 хв.)

В порошках 100 мкм спресованих під тиском 150 МПа і 300 МПа після спікання при температурі 400°C розмір ОКР дещо зменшується до значення $\sim 280\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$) як при витримці 5 хв., так і 15 хв (рис. 3.16(б)). Із підвищенням температури спікання до 700°C розмір ОКР в цих зразках підвищується до значень $350\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$) і $870\text{\AA}$ ($\pm 40\text{\AA}$) при витримках 5 хв і 15хв відповідно, а після спікання при 900°C він стає практично однаковим ($910\text{\AA}$ ($\pm 35\text{\AA}$)). В досліджених умовах розмір ОКР в зразках обох типів порошку заліза практично не залежить від терміну витримки при спіканні, за виключенням зразків 5 мкм при $T=900^\circ\text{C}$ і витримка 15 хв., а визначається температурою спікання і тиском пресування.

Збільшення розмірів ОКР безпосередньо пов'язано з відновленням оксидів заліза і швидкістю дифузійних процесів в зразках. Відновлення поверхневих і об'ємних оксидів призводить до зміни $ЗН_{\text{макро}}$ і $ЗН_{\text{мікро}}$ в порошках.

$ЗН_{\text{макро}}$ при спіканні порошку 5мкм швидко спадають із температурою відновлення і при витримці 15хв. зменшуються в 6 разів вже при температурі 400 °С, а при витримці 5хв досягають цього ж рівня при температурі 700 °С (рис. 3.17(а)). В подальшому $ЗН_{\text{макро}}$ при витримці 5хв продовжують зменшуватися при 900°С. а при витримці 15 хв.практично не змінюються і дещо зростають при 900°С.

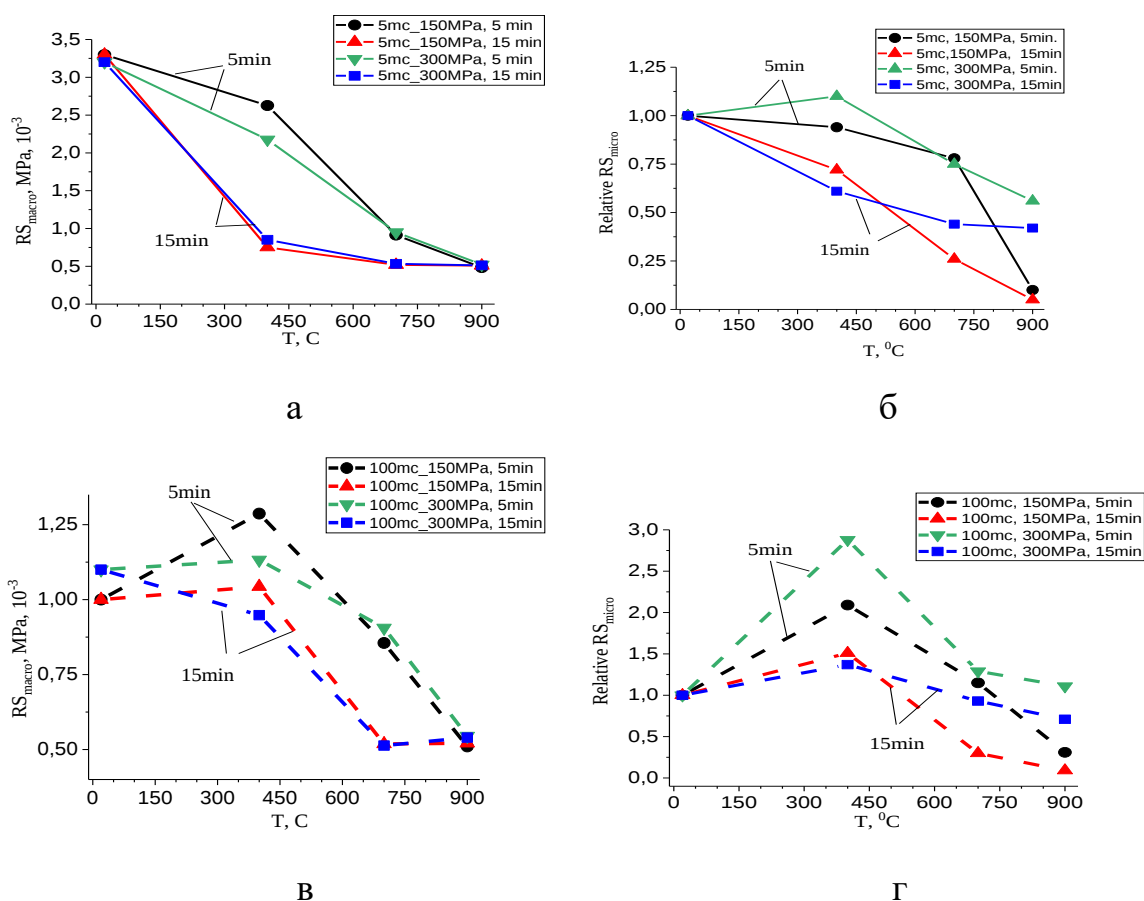


Рисунок 3.17 – $ЗН_{\text{макро}}$ (а,в) і $ЗН_{\text{мікро}}$ (б,г) після спікання порошків 5 мкм (а, б) 100мкм (в, г)

Відносна зміна $ЗН_{\text{мікро}}$ в порошках 5мкм після спікання представлена на рис.3.17(б). Витримка 5 хв практично не призводить до зменшення $ЗН_{\text{мікро}}$ при 400°С при обох тисках пресування. При температурі 700°С $ЗН_{\text{мікро}}$ зменшуються

на 75% при обох тисках пресування. При 900°C спостерігається суттєва залежність зменшення $ЗН_{\text{мікро}}$ від тиску: значне падіння його величини до ~5% при тиску 150 МПа і до до ~55% при тиску 300 МПа. Зміна $ЗН$ корелює в зміною розмірів ОКР – зменшення $ЗН$ призводить до збільшення розмірів ОКР. Необхідно відмітити, що при тиску 150 МПа розмір ОКР збільшується при витримці 5хв. тоді як при тиску 300 МПа зростання розміру ОКР не спостерігається. В цьому випадку потрібно звернутися до фазового стану в цих зразках. На « θ -2 θ » рентгенограмах для зразків із тиском пресування 150 МПа, температурі спікання 900°C і витримці 5 хв рефлексів від ДФК практично відсутні, тоді як при 15хв. витримки вони чітко присутні. Можна вважати, що в цьому випадку утворюються ДФК, збільшують $ЗН$, які затримують зростання ОКР. Для усунення такого ефекту необхідно додавати більшу витримку зразків при температурі 400°C, при якій збільшення ОКР, зменшення $ЗН$, відносно найбільші.

$ЗН_{\text{макро}}$ при спіканні порошку 100мкм при відновлення 400°C зростають. Також значною мірою (до 5-300%) зростають і $ЗН_{\text{мікро}}$. Це призводить до зменшення розміру ОКР при обох тисках пресування і термінах витримки. Можливим поясненням цього ефекту є утворення контактів голчатого типу, коли виступи на одних частинках порошку 100мкм із складною морфологією поверхні починають утворювати перешийки, а дифузійні процеси уповільнені. Збільшення температури спікання і витримки зменшують $ЗН$ і збільшують розмір ОКР. Однак їх зростання при температурі 900°C не відбувається - в фазовому складі зразків дуже чіткі відбитки від ДФК, які, на нашу думку, і створюють перешкоджання зростанню ОКР і розмірів зерен. Оскільки $ЗН_{\text{макро}}$ і $ЗН_{\text{мікро}}$ значно менші при витримці 15 хв при температурах 400°C і 700°C – час витримки при спіканні порошку 100мкм в цьому температурному діапазоні потрібно збільшити для усунення ДФК. Механічні властивості спеченого матеріалу покращуються із зниженням $ЗН$, однак без досягнення необхідної густини вони будуть завжди поступатися литому матеріалу.

На усадку порошків впливають декілька факторів. Одним з головних є утворення перешийків між частинками та подальша дифузія атомів заліза. На рисунку 3.18 представлена усадка (в %) порошків 5 мкм і 100 мкм із різним тиском пресування, температурою і часом витримки при спіканні. Для порошків 5 мкм для обох значеннях тиску пресування усадка спостерігається після витримки 15 хв вже при 400°C і практично відсутня, якщо витримка зменшена (5 хв.). Збільшення температури спікання до 700 °C призводить до усадки порошків із витримкою 5 хв. і залишає її незмінною для витримки 15хв. Після спікання при 900°C усадка порошку 5 мкм продовжує збільшуватися при обох термінах витримки і дещо вища при 15 хв. витримки порівняно із 5 хв. Величина усадки в порошку 5мкм найбільше залежить від часу витримки при температурі спікання.

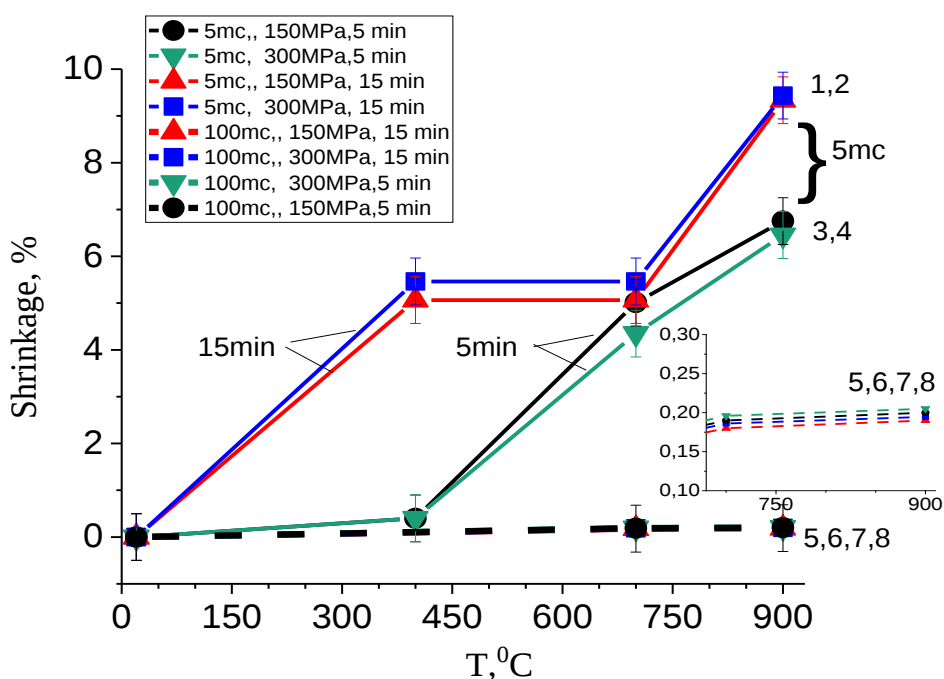


Рисунок 3.18 – Залежність усадки порошків заліза 5 мкм і 100 мкм від температури спікання

Декілька факторів, серед яких напруження на границях зерен, визначають можливість збільшення областей розширення перешийків. Порівняння зміни $3N_{\text{макро}}$ (рис.3.17 (а)) і усадки (рис. 3.18) дозволяє зробити наступний висновок:

усадка зворотно пропорційна $3N_{\text{макро}}$ і коли напруження зменшуються – усадка зростає.

Усадка порошків 100мкм при спікання в досліджених умовах не відбувалася з точністю експерименту для обох значеннях тиску пресування, температури та часу витримки при спіканні (рис.3.18 криві 5-8). В цьому випадку доречно додати ще один фактор, що впливає на області контакту і розширення перешийків між частинками. Таким фактором є фазовий склад на границях зерен і субзерен частинок порошку. Тиск пресування порошків викликає перегрупування та деформацію частинок, а також можливе створення закритих об'ємів із обмеженням доступу відновлювальної атмосфери, що спричиняє утворення ДФК. В порошок 100 мкм при всіх умовах експерименту рентгенографічними дослідження визначено утворення таких ДФК, що на нашу думку і стало чинником, яке уповільнило усадку порошку при спіканні.

Для збільшення областей контакту і утворенню перешийків між частинками було проведено дослідження усадки при тиску пресування 2 ГПа і 6 ГПа та спіканні 700°C 15хв. На рис. 3.19 представлено усадку порошку 100мкм при тиску пресування 0.3 ГПа (1), 2 ГПа (2), 6 ГПа (3) і значення штриховою лінією – КТР Fe- α фази[18].

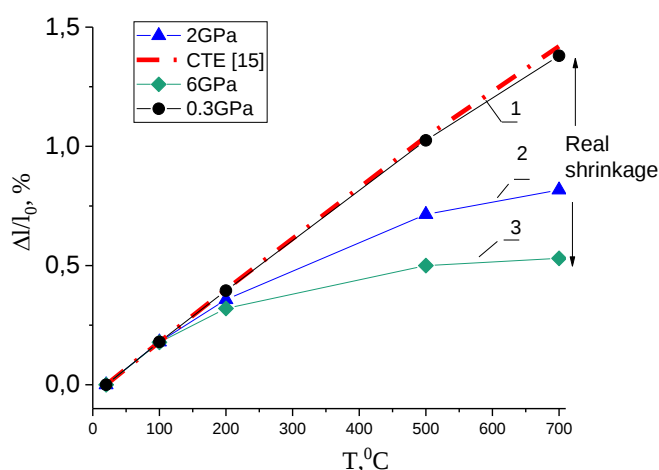
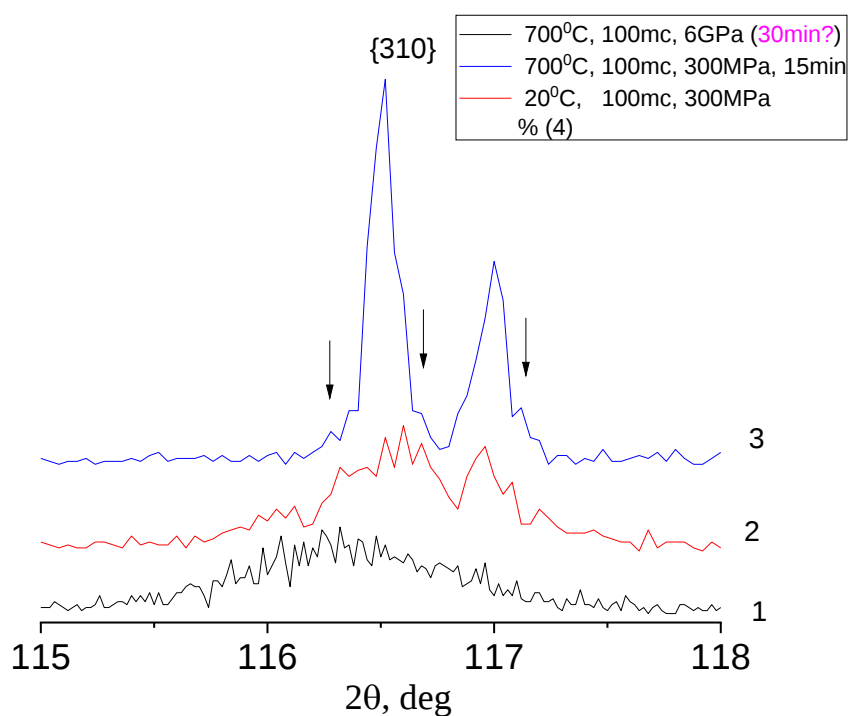


Рисунок 3.19 – Усадка в порошок 100 мкм після спікання при 900°C після тиску пресування 0.3ГПа (1), 2 ГПа (2) і 6 ГПа (3) штрихова лінія – КТР Fe- α фази

Збільшення тиску пресування призвело до збільшення усадки при спікання. Для порівняння характеристик утвореної структури після різних тисків пресування були проведені рентгенографічні дослідження. На рис. 3.20 представлено частини розподілу інтенсивності відбитка $\{310\}$ « θ -2 θ » рентгенограм зразку порошку 100мкм після тиску 6ГПа і спікання 700°C і початкового та після спікання при 700°C стану зразка із тиском 300МПа. Результати дослідження показують, що в зразку після тиску пресування 6ГПа утворюються великі ЗН і ДФК (Рис.3.20, крива 1). Оцінка $ЗН_{\text{макро}}$ складає ~ 1000 МПа, $ЗН_{\text{мікро}} \sim 750$ МПа, а розмір ОКР знаходиться в інтервалі 210-240Å. Такі дані співставленні із початковим станом порошку 100мкм і значно перевищують його по рівню ЗН після спікання 700°C 15хв. і тиску 300МПа.



1 - після тиску пресування 6 ГПа і спікання 700 °С; 2- тиск пресування 300МПа без спікання; 3- тиск пресування 300 МПа, спікання 700 °С 15 хв

Рисунок 3.20 – Частини « θ -2 θ » рентгенограм порошку 100мкм:

Ефект великих значень ЗН в порошках 100мкм після тиску пресування 6ГПа і спікання при 700°C пов'язаний із розтріскуванням шару оксидів на

поверхні порошків складної морфології, формуванням закритих об'ємів на поверхні частинок, які утворили конгломерати, що уможлиблює відновлення поверхневих і об'ємних оксидів заліза. Кисень утворює стійкіДФК (оксиди, шпінелі) на поверхнях частинок порошку, перешкоджає розширенню перешийків, призводить до утворення значних ЗН, унеможлиблює зростання розмірів ОКР. Для ефективного створення спечених перешийків важливо видаляти поверхневі оксиди, щоб спростити механізм переносу матеріалу, який є основою утворення необхідної густини і фазового стану матеріалу при спіканні. Відновлення порошків заліза, як визначено в дослідженні, відбувається вже при початкових температурах спікання і найменших тисках пресування. Перенос матеріалу в перешийках безпосередньо пов'язаний з коефіцієнтом самодифузії заліза, який становить $4\text{--}5\text{E}^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при температурі близько 900°C [17, 18] і знижується до $5,1\text{E}^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 970°C , тобто знижується в ~ 600 разів в області $\alpha \rightarrow \gamma$ фазового перетворення [17, 18]. Потрібно мати на увазі, що на коефіцієнт дифузії заліза має вплив магнітний перехід у точці Кюрі ($\sim 770^\circ\text{C}$), а вирівнювання його значень в аустенітній фазі до рівня у фериті (при 900°C) настає тільки при $\sim 1200^\circ\text{C}$. Підвищений коефіцієнт дифузії у фериті підкреслює значний вплив початкової стадії спікання на встановлення фазового стану матеріалу при відновлення порошків заліза, утворення і розширення перешийків між частинками порошків.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Охорона праці включає організаційні і технічні заходи, спрямовані на усунення причин травматизму і захворювань робітників та службовців на виробництві, створення для них безпечних умов, поступову ліквідацію шуму і вібрацій, запиленості виробничих приміщень, будівництво і реконструкцію санітарно-побутових приміщень, поліпшення забезпечення робітників засобами індивідуального захисту. Правильний розрахунок і організація заходів по усуненню дії шкідливих факторів на організм людини є одним з основних елементів, які повинні розроблятися на самому початку науково-дослідницької роботи, оскільки від цього залежить здоров'я та ефективність роботи персоналу [19].

Метою розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» є аналіз небезпечних та шкідливих чинників в процесі виготовлення та дослідження зразків на основі порошків заліза, розроблення заходів та засобів по їх усуненню, а також вимог безпеки в надзвичайних ситуаціях.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

При виконанні даної роботи основними процесами, що несуть в собі потенціальну небезпеку, є:

- а) дозування порошків;
- б) підготовка шихти;
- в) пресування заготовок;
- г) сушка зразків;
- д) спікання зразків.

Дозування порошків заліза та змішування шихти, являє собою перемішування дрібнодисперсних порошкових частинок які легко осідають на будь-яких поверхнях. Гранично допустима концентрація ураження Fe становить

10 мг/м³ . Таким чином контакт з порошком усувається використанням гумових рукавичок, респіратора, спеціальних захисних окулярів та одягу, що запобігає потраплянню порошинок в дихальні шляхи, на шкіру та слизову оболонку.

Наступним кроком являється замішування шихти. Цей процес включає в себе контакт оператора з різними рідинами – пластифікаторами. У ролі розчинника зазвичай використовують бензин в рідкому стані. . Пари бензину, що виникають під час проведення операцій є токсичним і викликають небезпеку виникнення пожежі. Бензини, будучи токсичними матеріалами, здатні проникати в організм через органи дихання, шкіру і травний тракт. Концентрація парів бензину в повітрі не повинна перевищувати 0,3 мг/л. Під час нетривалого вдихання повітря, що містить бензин в кількості від 5 мг/л до 10 мг/л, настає гостре отруєння, характерними ознаками якого є головний біль, неприємні відчуття в горлі, кашель, подразнення слизової оболонки носа і очей, нестійка хода, запаморочення, збудження. Для запобігання цих небезпек застосовують резинові рукавиці та респіратор для уникнення потрапляння парів в дихальні шляхи та шкіру.

Під час проведення дослідження використовувався ручний механічний гідравлічний прес. При пресуванні заготовок основною небезпекою являється те що при високих тисках пресування можливе руйнування матриці прес-форми та пуансонів. Це супроводжується відскоком уламків та нанесенням ушкоджень оператору. Також небезпека рухомих частин полягає у можливості потрапляння частин одягу чи волосся у незакриті механізми пресу. Для запобігання таких небезпек прес оснащений захисним кожухом, для ізоляції зони пресування.

Сушка зразків відбувається в сушильній шафі СНОЛ 20/350. Під час цієї операції оператор піддається впливу інфрачервоного випромінювання, а також дії високих температур. Сушильні шафи оснащені захисною оболонкою, а також системою що не дає увімкнути нагрівні елементи шафи доки дверцята не будуть зачинені. Діставання заготовок проводиться з використанням вогнетривких рукавиць та спеціального щупа.

Спикання проводиться в вакуумній GraphMIM 3045. При спіканні зразків температури досягають 1340 °С в зоні нагріву. Для уникнення небезпеки необхідно чітко слідувати правилам роботи з даною установкою перевіряти заземлення та справність елементів установки, використовувати захисний одяг, рукавиці.

4.1.1 Аналіз освітленості приміщення

Приміщення з постійним перебуванням людей повинно мати, як правило, природне освітлення. Без природного освітлення допускається проектування приміщень, які визначені державними будівельними нормами на проектування будинків і споруд, а також приміщення, розміщення яких дозволено в підвальних поверхах будинків [20].

Природне освітлення поділяється на бокове, верхнє і комбіноване (верхнє і бокове). В лабораторії наявне комбіноване природне бокове і штучне освітлення, а зорова робота яка проводиться належить до середньої точності.

Штучне освітлення поділяється на робоче, аварійне, охоронне, чергове. Робоче освітлення слід передбачати для всіх приміщень будинків, а також ділянок відкритих просторів, призначених для роботи, проходу людей та руху транспорту.

Недостатнє та нераціональне освітлення веде до втомлення очей, розладу центральної нервової системи, зниженню розумової та фізичної працездатності, а у ряді випадків може бути причиною травматизму. Надмірна яскравість джерел світла може спричинити головний біль, різь в очах, розлад гостроти зору; світлові відблиски — тимчасове засліплення.

Характеристика зорової роботи поділяється за класами точності :

- а) найвищої точності;
- б) дуже високої;
- в) високої;
- г) середньої;

д) малої;

е) дуже малої точності.

Ця робота підпадає під клас середньої точності. У лабораторії, використовується система сумісного освітлення – освітлення, при якому в світлий час доби використовується природне та штучне освітлення, що відповідає нормам освітлення згідно ДБН В.2.5-28- 2006 [21].

4.1.2 Шум та вібрація

Лабораторія оснащена наступними приладами, які є джерелом шуму, а саме: гідравлічні преси, печі для спікання та вібросита.

За часовою характеристикою шум відноситься до постійного – рівень звуку за весь робочий день при роботі обладнання не змінюється більш ніж на 5дБА. За походженням шум поділяється на електромагнітний (джерело – електроустаткування) та механічний (джерело – вібросита, гідравлічні преси). При одночасній роботі всього устаткування рівень шуму може перевищувати допустимі норми [22], що призводить до виникнення профзахворювань.

Шум може викликати різні загально-біологічні подразнення, патологічні зміни, функціональні розлади та механічні ушкодження. Для зменшення шкідливого впливу виробничого шуму на працівників шумних виробництв, послаблення передавання його в сусідні приміщення застосовують звуко- і віброізоляцію, звуко- і вібропоглинання та глушники шуму. Також для зменшення шкідливого впливу шуму використовуються індивідуальні засоби захисту від шумового впливу, або обмеження часу перебування в зоні підвищеного шуму. Так як всі установки одночасно не використовувались, а період роботи на окремих з них не великий, то вплив шуму не значний, тому в даних умовах застосовувати захист не потрібно.

4.1.3 Виробниче випромінювання

Джерелом теплового випромінювання є піч для спікання та сушильна шафа. Внаслідок тривалої роботи печі, теплове випромінювання може привести до теплового удару та головного болю, до ослаблення уваги. Допустиме значення густини потоку ІЧВ складає 140 Вт/кв. м. [23], за рахунок високої температури є висока небезпека опіків.

З метою захисту від теплового впливу та опіків при роботі із нагрівальною піччю використовували спецодяг – рукавиці та спеціальний інструмент (металеві щипці) для завантаження та вивантаження зразків.

У виробничих умовах з високою температурою і вологістю навколишнього середовища тепловіддача утруднена, організм людини може перегрітися. Таке явище називають гіпертермією. Внаслідок перегрівання організму і втрати ним великої кількості рідини з потом можливе порушення водно-електролітного обміну, що проявляється судомною хворобою.

Під час завантаження та вивантаження зразків використовувались металеві щипці та рукавиці.

4.1.4 Аналіз наявності шкідливих речовин

Чистота повітря в лабораторії визначається вмістом пилу і шкідливих речовин. В [24] встановлено гранично допустимі концентрації шкідливих речовин ГДК в повітрі робочої зони виробничих приміщень. Шкідливими вважаються речовини, що при контакті з організмом людини за умов порушення вимог безпеки можуть призвести до виробничої травми, професійного захворювання або розладів у стані здоров'я, що визначаються сучасними методами як у процесі праці, так і у віддалені строки життя теперішнього і наступних поколінь.

Гігієнічне нормування шкідливих речовин проводять у відповідності з нормативними документами. Для робочих місць визначається гранично допустима концентрація в робочій зоні – ГДКрз.

З матеріалів, які використовуються в твердому стані, шкідливих речовин немає. Проте при змішуванні, дозуванні та пресуванні можливе утворення дрібнодисперсного пилу із порошоків заліза. Пил впливає на організм людини переважно як фіброгенний фактор, що викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів та осідаючи в легенях практично не потрапляє до кровообігу внаслідок поганої розчинності в біологічних середовищах. Найбільшу небезпеку чинить дрібнодисперсний пил. Він практично не осідає в повітрі приміщення, а знаходиться у зваженому стані і легко потрапляє до легень. Концентрація шкідливих речовин у лабораторії в умовах експерименту не перевищує гранично допустимих концентрацій. Для запобігання попадання пилу у дихальні шляхи рекомендується при роботі змішування та дозування використовувати респіратор.

4.1.5 Оцінка мікроклімату та повітря навколишнього середовища

Лабораторія оснащена системами опалення, вентиляції та кондиціонування для забезпечення потрібних мікрокліматичних умов приміщення. Умови мікроклімату виконуються завдяки встановленому водяному опаленню у холодний період року та штучній припливно-витяжній вентиляції у теплий період року. Параметри мікроклімату знаходяться у допустимих межах, встановлених ДСН 3.3.6.042-99 [25] .

Робота, яка виконується у лабораторії, відноситься до категорії середньої важкості Па, оскільки робота пов'язана з ходінням, переміщенням дрібних (до 1 кг) виробів або предметів у положенні сидючи або стоячи і які потребують незначного фізичного навантаження. Енерговитрати організму становлять від 151 ккал/год до 200 ккал/год.

Значення показників температури, відносної вологості та швидкості руху повітря для категорії робіт середньої важкості Па у лабораторії відповідають допустимим вимогам встановлених для постійного робочого місця в холодний та теплий період року.

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

Технологічний процес підготовки зразків відбувається за такого обладнання:

- а) гідравлічний прес лабораторний П-50;
- б) вакуумна піч серії GraphMIM 3045;
- в) сушильна шафа
- г) лабораторні сита

Специфікація технологічного обладнання та оснащення наведена в таблиці 4.1

Таблиця 4.1 – Специфікація технологічного обладнання та оснащення вибраного приміщення

п.п.	Найменування	Розміри Д/Ш/В	Основні характеристики	Кількість	Позиційна рисунку
1	Гідравлічний прес лабораторний П-50	1120x690x2230	тиск до 1,2 ГПа	1	1
2	Вакуумна піч серії GraphMIM 3045	1000x400x1500 Діаметр труби 20 мм;	Температура нагріву до 1400°C; електричне живлення від трифазної мережі 380В.	1	2

Продовження таблиці 4.1

3	Сушильна шафа	590x610x400	Електроживлення 220В, температура нагріву до 350°C	1	3
4	Лабораторні сита	435 x 335 x 330	Електроживлення 220В.	1	4

Гідравлічний прес П-50 під час пресування досягає тиску до 1,2 ГПа. За такого високого тиску існує можливість розколу прес-форми та нанесення тяжких тілесних ушкоджень. Для унеможливлення отримання травм під час пресування на робочу частину преса накладений та закріплений металевий заслін. Оскільки прес механічний, для запобігання потрапляння частин волосся чи одягу до рухомих частин, варто використовувати спеціальний одяг. Використання металевого кожуха закриває механічні частини, що рухаються і створює безпечні умови для роботи працівника.

Відновлення та спікання проводилося в вакуумній печі серії GraphMIM 3045, Elnik Systems. Робоча температура печі лежить у межах від 200 °C до 1400 °C, під час виконання роботи проводили відновлення при 400 °C і 950 °C та спікання при 950 °C, 1000 °C, 1100 °C і 1340°C. За високих температур існує небезпека інтенсивного теплового випромінювання, також є значна небезпека опіків. У виробничих умовах з високою температурою і вологістю навколишнього середовища тепловіддача утруднена, організм людини може «перегрітися». Таке явище називають гіпертермією. Унаслідок перегрівання організму і втрати ним великої кількості рідини з потом можливе порушення водно- електролітного обміну, що проявляється судомною хворобою. Тому для захисту використовувалися захисні екрани для печей, а також спеціальний одяг згідно з ДСТУ EN 420-2017 [26], а також окуляри та захисні килимки. Піч має електричне живлення від трифазної мережі 380В. Для створення безпечних умов роботи обладнання заземлено та оснащено спеціальними табличками та

попереджувальними написами. Дана установка відповідає вимогам ПУЕ-2017 [27].

Весь персонал, що обслуговує спеціальне обладнання періодично проходить інструктаж про безпеку, пов'язану з роботою з установками, та способи надання першої до медичної допомоги.

План приміщення, в якому проводиться лабораторне дослідження зображений на рисунку 4.1

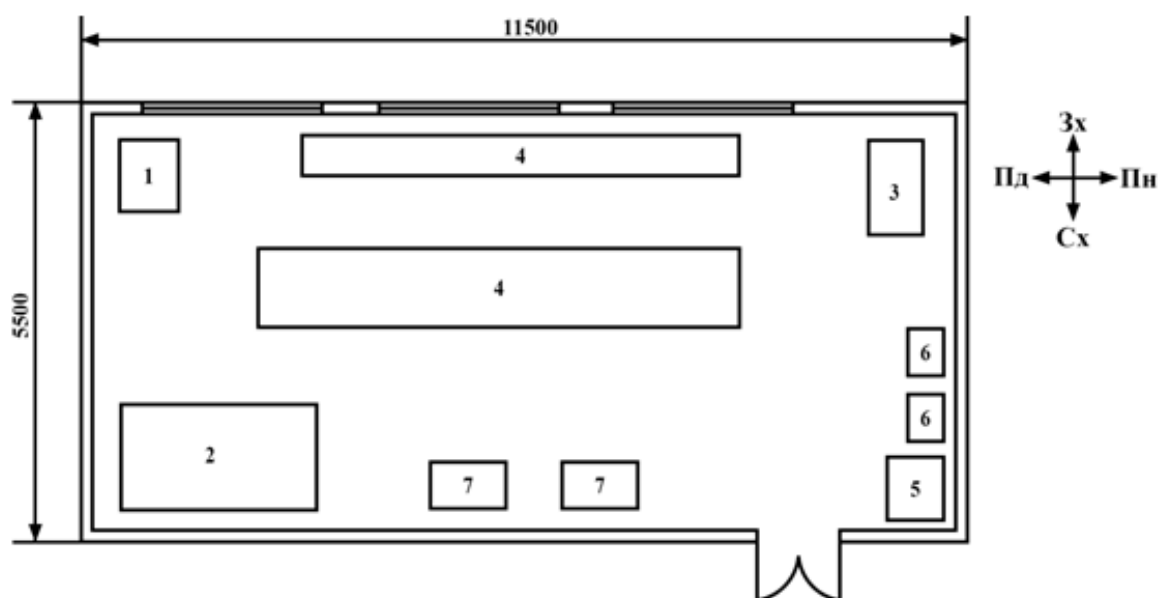


Рисунок 4.1 – План науково-дослідної лабораторії:

1 – гідравлічний прес лабораторний П-50; 2 – вакуумна піч серії GraphMIM 3045; 3 – сушильна шафа; 4 – робочий стіл; 5 – сейф; 6 – умивальник; 7 – шафа

Відповідно основним вимогам до будівель виробничого призначення, висота виробничих приміщень повинна бути не менше 3,2 м, а об'єм і площа – 15 м³ та 4,5 м² відповідно на кожного працівника [28].

У даному випадку площа приміщення складає $S = 11,5 \cdot 5,5 = 63,25 \text{ м}^2$, а об'єм приміщення $V = 11,5 \cdot 5,5 \cdot 4,5 = 284,625 \text{ м}^3$. Під час досліджень в лабораторії працює 4 чоловіки, звідки ми отримуємо, що площа на одну людину складає $S_{\text{ч}} = 63,25/4 = 15,81 \text{ м}^2/\text{чол.}$, а об'єм – $V_{\text{ч}} = 284,625/4 = 71,16 \text{ м}^3/\text{чол.}$

Отже, приміщення за геометричними параметрами відповідає основним

вимогам до будівель виробничого призначення.

Таблиця 4.2 – Реальні та нормативні значення приміщення і розміщення технологічного обладнання

№	Параметр приміщення	Реальне значення лабораторії	Нормативні значення [28]
1	Площа на 1-го працюючого	15,81 м ²	4,5 м ²
2	Об'єм на 1-го працюючого	71,16 м ³	15 м ³
3	Мінімальна ширина проходу	2,5 м	1,5 м

4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.3.1 Пожежна безпека

Відповідно до ДБН В.1.1-7-2002 науково-дослідницька лабораторія, у якій проводилась робота, належить до категорії Б, відповідно до характеристик речовин і матеріалів, що знаходяться у приміщенні (горючий пил, волокна, легкозаймисті рідини з температурою спалаху більше 28°C, горючі рідини (ГР) в такій кількості, що можуть утворювати вибухонебезпечні пилоповітряні або пароповітряні суміші, у разі займання яких розвивається розрахунковий надлишковий тиск вибуху у приміщенні, що перевищує 5 кПа [29].

Для запобігання пожежі застосовані наступні заходи забезпечення пожежної безпеки:

а) технічні:

- 1) лабораторія оснащена автоматичною пожежною сигналізацією;
- 2) будівельні конструкції лабораторії не спалимі з межею вогнестійкості від 0,75 години до 2,5 годин;
- 3) передбачено систему знеструмлення при пожежі електроустаткування;
- 4) проведення планово-попереджувальних робіт і оглядів електроустановок, опалювального, вентиляційного, технічного

устаткування;

5) в лабораторії знаходиться порошковий вогнегасник ВП.

б) організаційні:

1) розроблено інструкції про міри пожежної безпеки;

2) вивішені на поверхах плани евакуації;

3) персонал проходить інструктаж з пожежної безпеки та інші види протипожежної підготовки;

4) призначено відповідальних осіб за протипожежний стан лабораторій та інших приміщень;

в) режимні:

1) обмеження числа осіб, що здійснюють експлуатацію устаткування;

2) виділено визначені місця для паління.

У приміщенні лабораторії встановлено 4 пожежні сигналізатори ИП-105, сигнал з яких надходить на основну панель пожежної сигналізації. Сигналізатори ИП-105 спрацьовують на підвищення температури до $t = 72\text{ }^{\circ}\text{C}$. У коридорі знаходиться пожежний кран із приєднаним пожежним рукавом.

Лабораторія має схему евакуації людей під час пожежі. План евакуації наведено на рисунку 4.2.

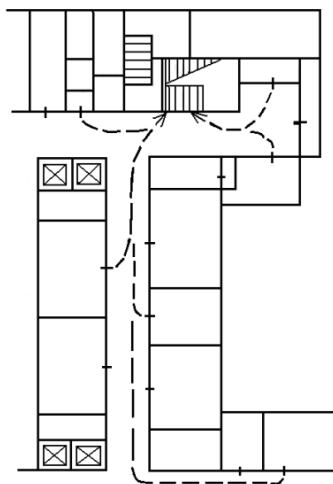


Рисунок 4.2 – План евакуації

4.3.2 Безпека в аварійних ситуаціях

При затисканні частини тіла робітника під гідравлічним пресом потрібно одразу зняти тиск преса відкрутивши вентиль, звільнити постраждалу частину тіла та якнайшвидше викликати швидку за номером 103. При опіках частини тіла робочого об печі для спікання, слід негайно обробити місце опіку прохолодною водою та викликати швидку допомогу за номером 103. У випадку загорання обладнання необхідно відімкнути його від електропостачання і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загорання, зобов'язаний:

- негайно сповістити про це в заводську пожежну охорону за телефоном 101;
- приступити до гасіння вогню пожежі наявними в цеху (на ділянці) засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо);
- викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, ділянки).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника ділянки та звернутися в медпункт.

ВИСНОВКИ

Встановлено вплив розміру частинок порошку та гранулометричного складу на кінетику процесу ущільнення пресовок порошку заліза з середнім розміром частинок 5 мкм і 100 мкм під час безперервного нагрівання в умовах вакууму.

Показано, що величина усадки пресовок різного гранулометричного складу залежить від швидкості та ступеня протікання процесу термічного розширення пресовок, дифузійного спікання та фазового перетворення α -заліза в γ -залізо.

Встановлено, що чим менший середній розмір частинок порошку, тим інтенсивніше відбувається процес дифузійного спікання і супроводжується відсутністю об'ємних змін при α - γ перетворенні. Зміна швидкості усадки порошоків 5 мкм більша, ніж зміна усадки обумовленої фазовим перетворенням.

Вперше експериментально встановлено, що величина мікронапружень в пресовках порошку заліза, сформованих під тиском 300 МПа може досягати 200 МПа і немонотонно залежить від температури спікання.

Вперше показано, що мікронапруження в матеріалі частинок пресовки по мірі підвищення температури зменшуються від ~350 МПа до ~50 МПа, і в інтервалі температур 400-700°C мікронапруження в пресовках порошоків з середнім розміром 5 мкм і 100 мкм знаходяться на рівні 50 МПа. Зростання напружень відбувається після температури 700°C, при якій формується жорсткий каркас між частинками. Формування напружень в процесі спікання задовільно узгоджується з фізичною теорією спікання.

Вперше встановлено, що в пресовці під час спікання формуються макронапруження величиною 430-450 МПа і які знижуються по мірі підвищення температури спікання, та змінюються з розтягуючих на стискаючі. Чим менший середній розмір порошку, тим нижча температура зміни знаку. Швидкість зменшення напружень тим більша, чим дисперсніші частинки порошку пресовки і більша швидкість ущільнення, що пояснюється більшою рушійною силою процесу спікання для порошоків 5мкм в порівнянні з порошками 100мкм.

Виявлено закономірне збільшення ОКР матеріалу пресовки під час спікання, при чому розмір ОКР збільшується як для частинок з середнім розміром 5 мкм так і для 100 мкм, хоча й має відмінності до температури зняття залишкових напружень (400 °C). Після 400 °C характер зміни областей когерентного розсіювання у порошкових матеріалах подібний до температури фазового переходу. Корелює зі збільшенням усадки та зміною знаку напружень обумовлених дифузійним спіканням та фазовим перетворенням.

На фізичних моделях методом мікроскопічного аналізу виявлені сліди пластичної деформації в області міжчастинних контактів, що формують сходинки внаслідок проковзування дислокацій.

CONCLUSIONS

The influence of powder particle size and particle size composition on the kinetics of the compaction process of iron powder compacts with an average particle size of 5 μm and 100 μm during continuous heating under vacuum conditions was determined.

It is proved that the amount of shrinkage depends on the speed and extent of the process of thermal expansion of pressings, diffusion sintering and phase transformation of α -iron into γ -iron.

It has been established that the most active shrinkage of the pressings occurs only after the formation of a continuous frame from particles connected by isthmuses formed as a result of diffusion sintering.

It has been proven that the smaller the average size of the powder particles, the more intense the process of diffusion sintering takes place and is accompanied by the absence of volumetric changes during the α - γ transformation. The change in the rate of shrinkage of 5 μm powders is greater than the change in shrinkage due to phase transformation.

It was experimentally established for the first time that the magnitude of microstresses in pressed iron powder formed under a pressure of 300 MPa can reach 200 MPa and depends non-monotonically on the sintering temperature.

For the first time, it was proved that the microstresses in the material of the pressed particles decrease from ~ 350 MPa to ~ 50 MPa as the temperature increases.

It was found that in the temperature range of 400-700°C, the microstresses in the compacts of powders with an average size of 5 μm and 100 μm are at the level of 50 MPa.

Stress increases after a temperature of 700°C, at which a rigid framework is formed between the particles. The formation of stresses in the sintering process is satisfactorily consistent with the physical theory of sintering.

For the first time, it was established that macro-stresses of 430-450 MPa are formed in the press during sintering, which decrease as the sintering temperature

increases, and change from expansion to compression. The smaller the average powder size, the lower the sign change temperature. The speed of stress reduction is greater, the more dispersed the particles of the pressed powder and the higher the compaction speed, which is explained by the greater driving force of the sintering process for 5 μ m powders compared to 100 μ m powders.

A natural increase in the OCR of the pressing material during sintering was revealed, in which the OCR size increases both for particles with an average size of 5 μ m and for 100 μ m, although it has differences up to the residual stress release temperature (400 °C). After 400 °C, the nature of the change in the regions of coherent scattering in powder materials is similar to the temperature of the phase transition. Correlates with an increase in shrinkage and a change in the sign of stresses caused by diffusion sintering and phase transformation.

Traces of plastic deformation in the area of interparticle contacts forming steps as a result of slippage of dislocations were found on the physical models by the method of microscopic analysis.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания: книга / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. –312с.
2. Song J. Experiments, modeling and numerical simulation of the sintering process for metallic and ceramic powders : dissertation / Song J .–Franche-Comte': 2007.– pp 5–23
3. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания : книга/ В. В, Скороход.– К.: Наукова думка, 1976.– 146с.
4. Тазетдинов, Р. Г. Физико-химические основы технологических процессов производства и обработки конструкционных материалов : учеб. пособие / Р.Г. Тазетдинов.— М. : ИНФРА-М, 2018. — 400 с
5. Yu. I. Boiko and R. B. Lakhterman, Stresses formed in diffusion sintering sets of real powder particles/ Yu. I. Boiko// Poroshk.Metall.–1976,– No. 8,– p 31-34.
6. Yuly V. Milman a , Alexander Slipenyuk. The Role of Plastic Deformation in the Process of Powder Sintering /Yuly V. Milman a , Alexander Slipenyuk// Solid State Phenomena. –2006.– Vol. 114.– pp 199-210
7. S. Erdmann-Jesnitzer, F. Günther. Gesetzmässigkeiten bei verwachsungsvorgängen von kristallen. II. Ront-egenographische untersuchungen an verklebten steinsalzkristallen./ S. Erdmann-Jesnitzer //Metallkunde.–1955.– No. 12.– P 801-809 .
8. 13. Evolution of stresses in metal injection molding parts during sintering / W. Fang, X. He, R. Zhang [et.al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol.25(2). – P. 552-558.
9. 14. Stresses and distortion due to green density gradients during densification / S. E. Schoenberg, D. J. Green, A. E. Segall [et.al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89. – P. 3027–3033.
10. 15. Heaney D. F. Numerical analysis of debinding and sintering of MIM parts / D. F. Heaney, R. Spina // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – Vol. 191. – P. 385–389.

11. Sintering of bimodal micrometre_nanometre iron powder/Swathi K. Manchili, Johan Wendel, Eduard Hryha, Lars Nyborg // Powder Technology. – 2021. – Volume 391. – Pages 557-568
12. Sintering behaviour of compacted water-atomised iron powder: effect of initial state and processing conditions/Johan Wendel , Swathi K. Manchili , Eduard Hryha & Lars Nyborg // POWDER METALLURGY. – 2020. – VOL. 63, NO. 5. – Pages 338–348
13. Guo-Jiun Shu, Kuen-Shyang Hwang. Effect of Heating Rate and Phase Transformation on the Dimensional Control of Ferrous PIM Compact // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46, No. 2. – pp. 298 to 302
14. An Automated Dilatometric System /O.M. Ivasishin, V.T. Cherepin, V.N. Kolesnik, N.M. Gumenyak// Instruments and Experimental Techniques. – 2010. – Vol. 53. – No. 3. – pp. 457–460.
15. Zhiyao Feng. THE LATTICE PARAMETER OF GAMMA IRON AND IRON-CHROMIUM ALLOYS : book / Zhiyao Feng. – 2015. – 82с.
16. ВПЛИВ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК НА ВІДНОВЛЕННЯ ТА СПІКАННЯ FE ПОРОШКІВ/ О.П. Карасевська, Т.О. Соловійова, П.І. Лобода та ін. // НАУКОВІ ПОСИЛАННЯ. – № 72. – с 136-143.
17. Buffington FS, Hirano K, Cohen M./ Self diffusion in iron.// Acta Metall. – 1961. – 9. – p434–439.
18. Birchenall CE, Mehl RF. Self-diffusion in alpha and gamma iron./ Birchenall CE//JOURNAL OF METALS . – 1950. – vol.188. – p 144–149.
19. Про охорону праці [Електронний ресурс] : Закон України від 14.10.1992, № 2694-XII. / Верховна Рада України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>. – Назва з екрана. – Дата перегляду : 15.05.2021.
20. ДБН В 2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення. – К.:Держстандарт України, 2008.
21. ДБН В.2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення.

22. Документація. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку: ДСН 3.3.6.037-99. – Чинний від 1999-12-01. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.

23. ДСН 3.3.6.042-99. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – К.: Держстандарт України, 1999.

24. «Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони, N 741/35024 від 03.08.2020 р».

25. Документація. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень: ДСН 3.3.6.042-99. – Чинний від 1999-12-01. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.

26. Загальні вимоги та методи випробування [Текст] : ДСТУ EN 420:2017. – [Чинний від 2018-02-01]. – К. : ДП «УкрНДНЦ», 2018. – 35 с.

27. Правила улаштування електроустановок [Текст] : ПУЕ-2017. – К. : Міненерговугілля України, 2017. – 617 с.

28. Система стандартів безпеки труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам [Текст] : ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009. – Чинний від 2009-02-01. – Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2009. – 65 с.

29. Пожежна безпека об'єктів будівництва [Текст] : ДБН В.1.1.-7-2002. – Чинний з 2002-12-03. – Київ — Держбуд України, 2003. – 42 с.