

**МИНИСТЕРСТВО НАУКА И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И.»

Ланцев Е.А., Попов А.А., Болдин М.С.

# Электроимпульсное плазменное спекание

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета для  
студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки:  
03.03.02 Физика и 03.04.02 Физика

2-е изд., перераб. и доп.

Нижний Новгород  
2022

УДК 621.762.5(076)  
ББК К390.4я73-5  
Л 22

Ланцев, Е.А. ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ: практикум / Е.А. Ланцев, А.А. Попов, М.С. Болдин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Нижний Новгород : Изд-во ННГУ, 2022. – 42 с. – Текст: электронный.

Рецензент: канд. физ.-мат.наук, с.н.с. НИФТИ ННГУ Е.С. Смирнова

В настоящем пособии описаны стадии технологического процесса получения перспективных керамических материалов методом электроимпульсного плазменного спекания. Учебно-образовательной целью практикума является развитие у студентов и аспирантов практических навыков работы с современным технологическим оборудованием, а также ознакомление их с современными методами анализа спекания керамических материалов.

В первой части практикума студент знакомится с устройством работы установки электроимпульсного плазменного спекания и технологией создания керамических образцов. Вторая часть пособия посвящена анализу кинетики спекания порошковых заготовок с использованием различных моделей диффузии. В третьей части пособия описаны лабораторные работы по спеканию керамических материалов.

Практикум предназначен для студентов старших курсов кафедры физического материаловедения ННГУ, изучающих дисциплины «Физика спекания и современные методы спекания материалов» и «Специальный технологический практикум по физике спекания материалов».

Ответственный за выпуск:  
председатель методической комиссии физического факультета ННГУ,  
к.ф.-м.н., доцент **А.А. Перов**

УДК 621.762.5(076)  
ББК К930.4я73-5

© **Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, 2022**

## Оглавление

<b>1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ</b> .....	4
1.1 Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) .....	4
1.2 Исполнение оснастки в методе ЭИПС .....	6
<b>2. ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ</b> .....	8
2.1 Краткое описание метода электроимпульсного плазменного спекания. Общее описание установки .....	8
2.2. Краткое описание метода измерения плотности .....	9
2.3. Краткое описание метода измерения твердости и трещиностойкости .....	10
<b>3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ЭИПС</b> .....	11
3.1 Стандартная оснастка для ЭИПС .....	11
3.2 Теплоизоляция матрицы .....	12
3.3 Сборка пресс-формы .....	14
3.4 Засыпка и проперессовка порошка .....	16
3.5 Электроимпульсное плазменное спекание .....	16
3.5.1. Установка термпары .....	17
3.5.2. Установка пирометра .....	17
3.5.3. Программирование режима эипс .....	18
3.5.4. Завершение процесса спекания .....	19
<b>4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭИПС</b> .....	21
4.1. Феноменологический анализ спекания .....	21
4.2. Анализ начальной стадии спекания .....	23
4.3. Анализ промежуточной и финальной стадий спекания .....	26
4.4. Пример расчета энергии активации ЭИПС .....	28
<b>5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ</b> .....	31
5.1. Предварительные замечания .....	31
5.2. Подготовка к работе .....	31
5.3. Получение образцов для исследования .....	32
5.4. Описание лабораторных работ .....	33
5.4.1. Лабораторная работа №1. Исследование влияния режимов спекания на плотность образцов керамик. ....	33
5.4.2. Лабораторная работа №2. Определение энергии активации начальной стадии спекания порошков карбида вольфрама. ....	34
5.4.3. Лабораторная работа №3. Определение энергии активации промежуточной и финальной стадий спекания порошков оксида алюминия .....	34
5.5. Оформление отчетных материалов. ....	35
<b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ</b> .....	36
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	38
Приложение 1. Титульный лист .....	40
Приложение 2. Процедура изготовления порошковых композиций. ....	41

# 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

## 1.1 Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС)

Среди различных технологий консолидации порошков с использованием протекания электрического тока через пресс-форму, разработанных в последнее десятилетие, особое внимание стоит уделить технологии Spark Plasma Sintering (SPS) [1, 2]. Эта технология, в основу которой положен принцип «спекать быстрее чем растут зерна», особенно эффективна при быстром получении высокоплотных материалов из нано- и ультрамелкозернистых порошков керамик и металлов с превосходными микроструктурными характеристиками.

Метод электроимпульсного (искрового) плазменного спекания (ЭИПС, Spark Plasma Sintering), также известный как "технология спекания в электрическом поле" (Field Assisted Sintering Technology, FAST), встречается в литературе и под другими названиями, например, "электроимпульсное спекание" (Pulsed Electric Current Sintering, PECS) [3].

Техническая реализация технологии ЭИПС основана на использовании прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока [1, 2]. Для этого спекаемый порошок засыпают в токопроводящую пресс-форму и помещают между графитовыми спейсерами и плунжерами пресса, последние также являются и электродами, с одновременным приложением механического давления. Таким образом, технологию ЭИПС можно рассматривать как усовершенствованный вариант высокоскоростного горячего прессования порошковых материалов.

Высокие скорости нагрева, до нескольких сотен °С/мин, и применимость к широкому спектру материалов, являются одними из основных преимуществ такого метода спекания над традиционными методами консолидации порошка.

В соответствии с [3], считается, что при пропускании импульсов постоянного тока между частицами порошка проскакивает искра большой мощности, что приводит к локальной дегазации поверхности части от кислорода и других химически элементов, а также к локальному разогреву в зоне контакта двух частиц. Благодаря локальному перегреву в зоне контакта активизируются процессы диффузии. При этом температура объема частиц остается еще достаточно невысокой. Такой подход часто используется для интерпретации эффекта ускорения спекания металлических порошков при ЭИПС [4], но некоторыми исследователями данный подход используется и при описании спекания керамических материалов [5].

Другие исследователи приводят убедительный ряд доказательств несостоятельности вышеприведенной физической модели спекания методом ЭИПС, например показывая высокое сопротивление токопроводящей меди в порошковом состоянии. В работе [6] указано на невозможность протекания электрического тока через порошок, и тем более, на формирование искры между

частицами порошка. На невозможность реализации «искровых» и «плазменных» эффектов при спекании керамик сообщается также в [7].

Таким образом, к настоящему времени большинством исследователей считается общепринятым, что эффекта «Spark plasma» на поздних этапах ЭИПС нет, а технология по сути является горячим прессованием, но отличается современным конструкторским исполнением и уникально высоким уровнем автоматизации и контроля процесса спекания. К числу ключевых особенностей технологии ЭИПС относятся высокоточный контроль процесса высокоскоростного разогрева, возможность контроля усадки порошков непосредственно в процессе спекания, а также управляемая гидравлическая система приложения давления, что позволяет непосредственно в процессе спекания варьировать практически все значимые технологические параметры ЭИПС: скорость нагрева и охлаждения, температуру и время спекания, величину приложенного давления, реализовывать ступенчатые режимы спекания и др. Это дает технологии ЭИПС большие возможности по управлению плотностью, параметрами микроструктуры и физико-механическими свойствами спекаемых материалов.

ЭИПС материалов в большинстве случаев осуществляется в пресс-формах из графита, т.к. графит является хорошим проводником и сохраняет свою прочность даже при высоких температурах нагрева в вакууме или инертной среде. В ряде случаев, для повышения плотности прилегания образца к стенке графитовой пресс-формы, исследователи используют графитовую бумагу (фольгу). Для защиты спекаемого материала от загрязнения углеродом на графит наносят защитное покрытие, например, нитрид бора [8], или используют пресс-формы из других материалов (там, где это возможно или оправдано) [9].

Выделение тепловой энергии при ЭИПС происходит за счет пропускания тока. Очевидно, что схема протекания электрического тока через пресс-форму для материала из диэлектриков и проводников будет различной, и даже при плотном материале ток потечет через проводник. Пока порошковая прессовка обладает высоким удельным электросопротивлением, ток течет только через графитовую пресс-форму. В этом случае, порошковая прессовка разогревается за счет теплопроводности от пресс-формы по всей поверхности и только на финальной стадии спекания для порошков из проводящих материалов возможен процесс протекания электрического тока через объем спеченного образца. Обладая сопоставимым электросопротивлением с графитом, материал станет источником Джоулевого тепла и начнет разогревать сам себя.

Проблеме исследования и моделирования тепловых полей при ЭИПС посвящено большое число работ [10] и практически все авторы сходятся на том, что высокоскоростной нагрев при ЭИПС сопровождается неравномерным распределением температуры в образце. Отметим, что в ряде случаев это может приводить к неоднородности плотности и физико-механических свойств в спекаемых образцах [11].

В заключение краткого обзора следует отметить, что в настоящее время технология ЭИПС находит всё более широкое применение и, в частности, активно используется для диффузионной сварки разнородных материалов [7],

для создания функционально-градиентных материалов [1, 2], изготовления длинномерных заготовок [12] и др. Выпускаемые промышленные системы для ЭИПС представляют собой высокопроизводительные автоматизированные комплексы [12], использование которых позволяет существенно повысить технологичность процесса изготовления керамических материалов.

## 1.2 Исполнение оснастки в методе ЭИПС

Модельная схема пресс-формы (оснастки) для выполнения высокоскоростного нагрева порошковой прессовки в установке ЭИПС представлена на рисунке 1а, с порошковой прессовкой, которая выступает в качестве спекаемого материала.

Графит является наиболее перспективным материалом для изготовления пресс-форм, поскольку он обладает высокой термостойкостью в вакууме при нагреве до температуры 1700°C и при нагреве до температуры 2500°C в инертной среде аргона. Пресс-форма для ЭИПС в системе Dr. Sinter model SPS-625 выполнена из графита марки МПГ-7, свойства которого приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства графита МПГ-7 при нормальных условиях

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности на сжатие, МПа	Предел прочности на изгиб, МПа	Удельное электросопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /м	Содержание золы, %
1.7	79.4	34.3	18	0.05

Реализация высокотемпературного разогрева в технологии ЭИПС основана на быстром контролируемом разогреве пресс-формы. При пропускании электрического тока через проводящий материал пресс-формы будет выделяться тепловая энергия, мощность которой равна:

$$P = I^2 \frac{\rho l}{S} \quad (1)$$

где  $P$  – мощность,  $I$  – сила тока,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $l$  – длина проводника,  $S$  – площадь поперечного сечения.

В зависимости от типа проводимости спекаемого материала и материала пресс-формы, модель температурного распределения температуры в материале будет различной (табл. 2).

Таблица 2. Электропроводность материалов [12-13]

Материал	Тип проводимости	Удельное сопротивление, мкОм·м	Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Графит МПГ-7	Проводник	18 (при 20 °С)	4500 (при 150°C)
			530 (при 1000°C)
	Диэлектрик	0.4 (при 200 °С)	30 (при 400°C)

Оксид алюминия		1425 (при 2000 °С)	7 (при 2000°С)
Карбид вольфрама	Проводник	19.2 (при 20°С)	110 (при 20°С)

Рассмотрим элементарную схему пресс-формы из графита марки МПГ-7 для ЭИПС, которая представлен на рисунке 1а. Пресс-форма состоит из двух пуансонов (1), графитовой матрицы (2) и спекаемого образца (например, оксида алюминия) (3). Разобьем пресс-форму на участки и составим ее электрическую схему так, как это показано на рисунке 1б. Электрическая схема состоит из последовательно соединенных графитовых проводников  $R_{I1}$ ,  $R_{I2}$ ,  $R_{I3}$  и параллельно подключенного образца  $R_{II}$ .

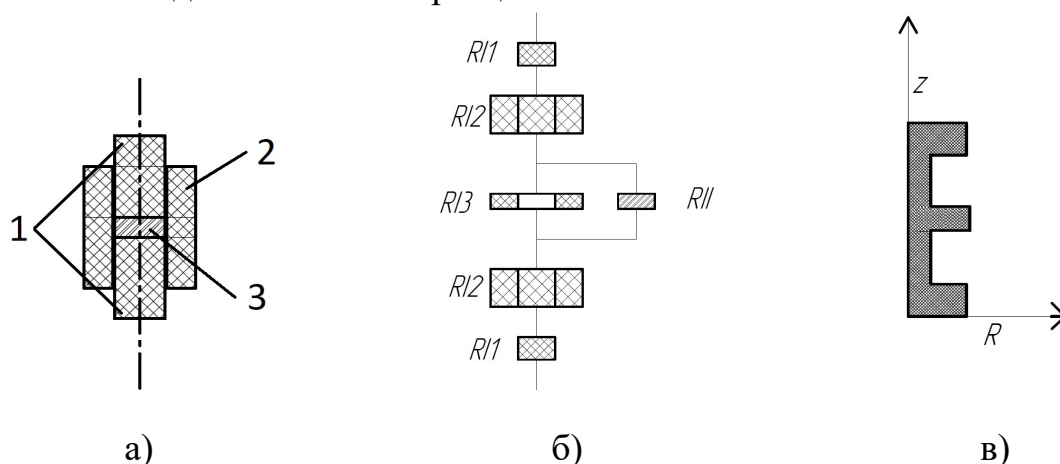


Рисунок 1 – а) схема оснастки; б) электрическая схема; в) распределение электрического сопротивления пресс-формы по высоте

При моделировании распределения температуры, электрическое сопротивление порошков оксида алюминия в первом приближении можно принять бесконечно большим. Тогда вся схема превратится в последовательное соединение. Мощность, выделяющаяся при последовательном соединении, не зависит от силы тока, но зависит от величины электрическое сопротивление. Электрическое сопротивление пресс-формы приведено на рисунке 1в, откуда наглядно видно, что источником тепловой энергии являются элементы  $R_{I1}$  и  $R_{II}$ .

Из рисунка 1в следует, что в зависимости от размеров «нагревательного элемента», в системе будет выделяться различная мощность тепла. При несимметричном расположении спекаемого порошка его нагрев с двух сторон будет различным. Рассмотренная модель показывает важность конструкторского исполнения оснастки для ЭИПС в условия высокоскоростного нагрева. Идеальной является ситуация, при которой пресс-форма создает одинаковую температуру по всей поверхности образца, тем самым обеспечивая однородность его нагрева.

Приведенная модель не учитывает процесс уплотнения порошка, теплопроводность материала пресс-формы и тепловые потери, вызванные излучением при высокой температуре.

Большое внимание при моделировании процесс разогрева пресс-формы необходимо уделять изменению свойств графита и материала от температуры. Модель разогрева графитовой пресс-формы с учетом всех физических процессов, протекающих при высокоскоростном разогреве, приведена в следующем параграфе.

## 2. ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1 Краткое описание метода ЭИПС. Общее описание установки

Как уже было описано в Главе 1, идея метода ЭИПС заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью. Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания, и ограничить роста частиц порошка в процессе консолидации. В силу широких возможностей по управлению параметрами процесса спекания (температура, скорость нагрева, время выдержки, приложенное давление и т.д.) данный метод позволяет получать материал с плотностью близкой к теоретической и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка.

Техническая реализация метода ЭИПС основана на прямом нагреве графитовой пресс-формы с порошковым материалом путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока с одновременным приложением нагрузки. Для этого спекаемый порошок засыпают в графитовую (токопроводящую) пресс-форму и помещают между плунжерами пресса, которые также являются электродами. Схематическое изображение установки для ЭИПС приведено на рисунке 2 [15].

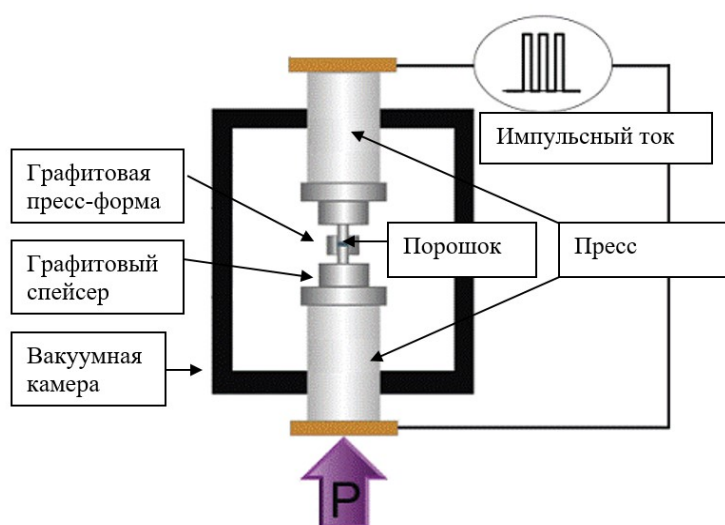


Рисунок 2 – Схематическое изображение установки для ЭИПС [15]

Использование больших токов (до 5000 А) и коротких импульсов (длительность импульса 3.3 мс), позволяет осуществлять разогрев графитовых



пресс-форм с высокими скоростями (до 2500 °С/мин) и достигать заданных температур за короткое время.

Контроль температуры при использовании описанной схемы нагрева осуществляется при помощи термопары размещенной в стенке пресс-формы или оптического пирометра, находящегося вне вакуумной камеры и сфокусированного на внешнюю стенку пресс-формы через смотровое окно.

Управление температурой спекания осуществляется при помощи контроллера температуры (ПИД регулятора), имеющего обратную связь с термопарой и пирометром.

Управление прессом осуществляется при помощи контроллера нагрузки (ПИД регулятора), имеющего обратную связь с электронным динамометром.

Усадка порошка в процессе спекания контролируется при помощи прецизионного электронного дилатометра, контролирующего перемещение плунжеров пресса, а программное обеспечение установки позволяет по полученным данным контролировать скорость перемещения плунжеров пресса в процессе спекания.

Ниже кратко описаны основные методики, которые будут использоваться при выполнении лабораторной работы (практикума).

## 2.2. Краткое описание метода измерения плотности

Плотность спеченных образцов измеряется методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи аналитических весов Sartorius CPA или аналогичного оборудования. Методика измерения плотности описана в ГОСТ 20018-74.

Для устранения влияния влажности воздуха на получаемый результат, перед началом измерений каждый образец сушится в муфельной печи типа СНОЛ или ЭКПС-10 при температуре 100°С в течение 1 ч.

Высушенный образец взвешивается на аналитических весах Sartorius CPA, фиксируется его масса на воздухе ( $m_1$ ). После чего образец погружается в дистиллированную воду, где фиксируется его масса в воде ( $m_2$ ). Далее образец вынимается из воды, высушивается с помощью фильтрованной бумаги и еще раз взвешивается на воздухе ( $m_3$ ).

Значение плотности рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{образца}} = \rho_{\text{воды}} \left( \frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \quad (2)$$

где  $\rho_{\text{воды}}$  – плотность дистиллированной воды при температуре испытания.

При измерении плотности пористых образцов допускается, в первом приближении, проводить грубую оценку плотности путем измерения массы и геометрических размеров образца.

### 2.3. Краткое описание метода измерения твердости и трещиностойкости

Аттестация твердости  $H_v$  и коэффициента трещиностойкости  $K_{IC}$  образцов проводится при помощи автоматизированного микротвердомера HVS-1000 или твердомера Qness A60+. Расчет  $H_v$  проводится по длинам диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца согласно ГОСТ 2999-75.

Размеры диагоналей стандартного индентора равны 500 мкм, угол при вершине пирамиды равен  $136^\circ$  (рисунок 3).

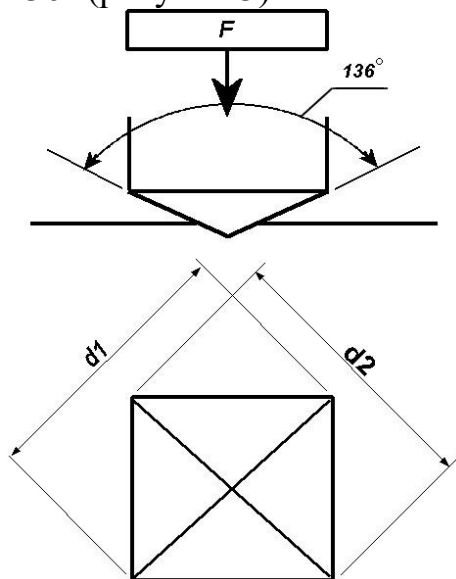


Рисунок 3. Схема вдавливания индентора в исследуемый образец.

С помощью программного обеспечения микротвердомера задаются основные параметры нагружения: выбор объектива ( $\times 400$ ), рекомендуемая нагрузка на индентор (2000 г), рекомендуемое время нагружения (30 с).

Коэффициент трещиностойкости ( $K_{IC}$ ) определяется на основе максимальной длины радиальных трещин от отпечатка индентора Виккерса. Значения  $K_{IC}$  [ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ] рассчитывается по методу Палмквиста:

$$K_{IC} = 0.016 \frac{P}{c^{3/2}} \sqrt{E/H_v} \quad (3)$$

где  $P$  – нагрузка на индентор, г;  $c$  – среднее расстояние от центра отпечатка до конца самой длинной трещины, м;  $H_v$  – твердость по Виккерсу, ГПа;  $E$  – модуль упругости материала, ГПа.

### 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ЭИПС

Одна из ключевых задач любого технологического процесса – это обеспечение повторяемости результатов, а также контроль качества продукции на каждом из технологических этапов (на каждой технологической операции, входящей в состав технологического процесса). Применение технологии ЭИПС для спекания порошковых материалов требует для каждого образца подготавливать и вновь собирать пресс-форму. Для возобновляемости и повторяемости результатов, рассматриваемый в данном пособии процесс ЭИПС для удобства читателя разделен на отдельные технологические операции, объединенных в единую технологическую цепочку.

#### 3.1 Стандартная оснастка для ЭИПС

К стандартной относится оснастка цилиндрической формы 1 категории сложности. Для стандартной оснастки при переходе от одного размера к другому сохраняются пропорции размеров. В конструкции такой оснастки применяется графитовая бумага (фольга). Такая оснастка наиболее оптимально подходит для спекания различного рода материалов. Данный тип оснастки массово используется в Лаборатории технологии керамик НИФТИ ННГУ. Типичные размеры оснастки приведены в таблице 3.

Для реализации технологического процесса ЭИПС с использованием стандартной оснастки в Лаборатории технологии керамик НИФТИ ННГУ принято, что минимальная глубина заглабления одного пуансона должна составлять 20% от его высоты. Это влечет ограничения на максимальную засыпку порошка.

Таблица 3. Перечень стандартной оснастки

№	Размеры матрицы $\text{ØD}_m \times \text{Ød} \times h_m$ , мм	$H_{\text{засыпки}}^{\text{max}}$ , мм	Размеры пуансонов $\text{ØD}_n \times h_n$ , мм	Комплектация
1	30× <b>10.8</b> ×30	16.8	<b>10</b> ×17	1 матрица + 2 пуансона
2	30× <b>12.8</b> ×30	16.8	<b>12</b> ×20	
3	40× <b>20.0</b> ×40	22.8	<b>20</b> ×33	
4	60× <b>25.8</b> ×60	34.8	<b>25</b> ×42	
5	60× <b>30.8</b> ×60	34.8	<b>30</b> ×50	
6	60× <b>40.8</b> ×60	34.8	<b>40</b> ×67	
7	70× <b>50.8</b> ×60	40.8	<b>50</b> ×83	

Примечание:  $D_m$  – внешний диаметр матрицы,  $d$  – внутренний диаметр матрицы,  $h_m$  – высота матрицы,  $D_n$  и  $h_n$  – диаметр и высота пуансонов, соответственно.

## 3.2 Теплоизоляция матрицы

Теплоизоляция пресс-формы играет важную роль в обеспечении однородности температурного поля внутри пресс-формы. Теплоизоляция помогает уменьшить скорость остывания матрицы, а значит и скорость охлаждения образца, и, тем самым, снизить риск возникновения остаточных термических напряжений и растрескивания керамического образца.

Теплоизоляционным материалом для графитовых матриц в методе ЭИПС является материал, состоящий из графитовых волокон.

Ниже описана последовательность реализации технологической операции теплоизоляции матрицы.

### ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ МАТРИЦЫ

- 1 Выбирается матрица и пуансоны в соответствующих допусках на размеры (таблица 3). Если контроль температуры планируется проводить при помощи термопары, то необходимо сделать глухое отверстие в матрице под термопару (рисунок 4). В этом случае операция 4 пропускается.

- Характеристики отверстия: диаметр 1.5 мм,
- 2 глубина 3 мм.
    - Сверло: Ø1.5 мм.
    - Отверстие делают на половине высоты пресс-формы
    - Операция выполняется на сверлильном станке при зажатой в тиски матрице.

- Из полотна теплоизоляционного материала вырезается заготовка по шаблону. Размеры заготовки 36×113 мм (h×l). Ширина заготовки на 6 мм больше высоты матрицы:  $H_{\text{теп.м.}} = h_{\text{матрицы}} + 6\text{мм}$ . Это обусловлено следующими факторами. Во-первых, теплоизоляционный материал из-за своего строения крайне хрупок и при деформировании крошится, что приводит к уменьшению ширины. Во-вторых, структура материала является волокнистой из-за чего при деформации (при оборачивании) он разрушается. Длина заготовки определена эмпирическим путем, таким образом, чтобы теплоизоляционный материал после оборачивания матрицы подходил «стык в стык»:

$$L_{\text{ленты}} = 2\pi(r_{\text{матрицы}} + 4\text{мм}).$$



Рисунок 4. Глухое отверстие под термопару

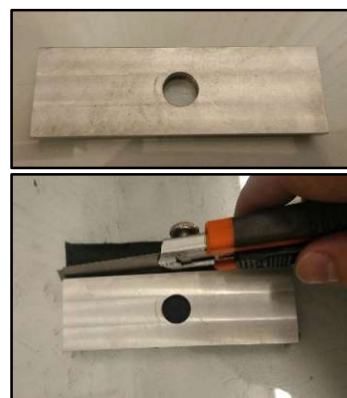


Рисунок 5. Шаблон заготовки

- Если контроль температуры будет осуществляться при помощи пирометра, то необходимо сделать отверстие в теплоизоляционном материале. Специальным пробойником с внешним диаметром 14 мм делается отверстие в теплоизоляционном материале.
- 4 Для этого размерный шаблон кладется на заготовку из теплоизоляционного материала, пробойник устанавливается в отверстие и усилием руки пробивается отверстие.

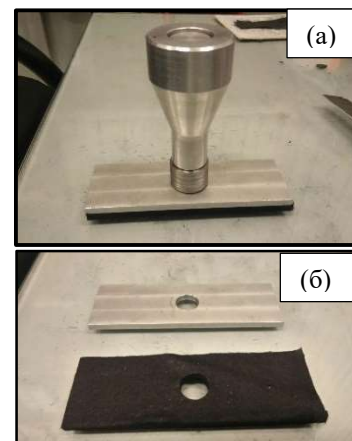


Рисунок 6. Подготовка теплоизоляции.

- Матрица оборачивается в заготовку из теплоизоляционного материала. Если заготовка растянулась при попытках обернуть матрицу, то необходимо уменьшить длину заготовки ножницами на усмотрение исполнителя. Затем матрица выравнивается посередине ленты и помещается в цилиндрическую державку. Державка выравнивается посередине изоляционной ленты.
- 5

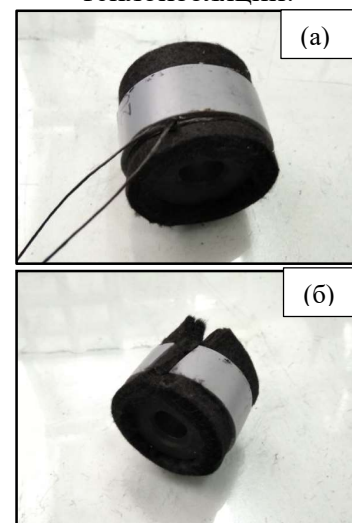


Рисунок 7. Обертка матрицы теплоизоляционным материалом

- Фиксируем теплоизолирующий материал на матрице при помощи графитовой нити. С обеих сторон делаем по одной намотке. Важно! Усилие при наматывании должно быть слабым. Графитовая нить крайне слабая на разрыв. Количество оборотов в намотке оптимально 3. Количество узлов оптимально 2. Важно! При завязывании узла достаточно средних усилий чтобы графитовая нить не порвалась.
- 6

- В плоскости торца (или под углом  $90^\circ$  к оси матрицы) подрезаем излишки теплоизоляционного материала. Аккуратно достаем матрицу из державки, чтобы не порвать графитовую нить.
- 7



Рисунок 8. Обработка внешних краев теплоизоляционного материала.

### 3.3 Сборка пресс-формы

Берем подготовленную матрицу и пуансоны в соответствующих допусках на размеры (таблица 3). При сборке графитовых пресс-форм, применяемых в Лаборатории технологии керамик НИФТИ ННГУ, используется графитовая бумага (фольга). Графитовая бумага призвана защищать материал пресс-формы от порошков и, одновременно, защищать материал от диффузионного прилипания к графиту, что часто приводит к загрязнению поверхности спекаемого материала углеродом. Свойства используемой графитовой бумаги приведены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства графитовой бумаги

Свойства	Значения
Сжимаемость ( $P = 35$ МПа)	35-40%
Восстанавливаемость	10-20%
Прочность при растяжении	3-7 МПа
Теплопроводность вдоль листа поперек листа	130-200 Вт/м·К 3-5 Вт/м·К
Электропроводность вдоль листа	$1-1.25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^5$
Газопроницаемость по азоту	$2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$
Коэффициент трения по стали	не более 0.11
Токсичность	нетоксична
Пожароопасность	негорюча, не поддерживает горение

Ниже описана последовательность технологической операции сборки пресс-формы.

#### СБОРКА ПРЕСС-ФОРМЫ

- 1 Взять графитовую бумагу толщиной 0.2 мм. Графитовая бумага не должна иметь видимых наружных дефектов (разрывов, вмятин и т.д.). Отрезать от графитовой бумаги ленту в соответствии с размерами применяемой графитовой пресс-формы (таблица 5).



Рисунок 9. Графитовая бумага (фольга)

- 2 Берем два пуансона с одинаковым допуском на размер или на размер меньше, чем у матрицы, и накручиваем на них графитовую ленту. Для обеспечения наилучшего контакта между матрицей и пуансонами необходимо выполнить два полных оборота бумаги вокруг пуансонов. Лишнюю бумагу необходимо отрезать.



Рисунок 10. Накрутка бумаги на пуансоны

3 Берем подготовленную матрицу и вставляем скрутку в матрицу. Вставлять пуансоны с графитовой бумагой нужно делая плавные повороты против стороны намотки, для того чтобы не повредить графитовую бумагу, так как она может порваться.



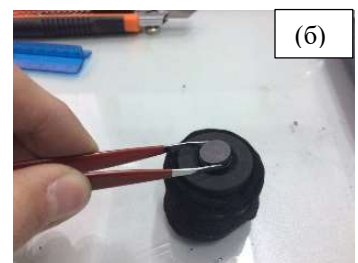
Рисунок 11. Вставка пуансонов с графитовой бумагой в матрицу

4.1 В случае, если порошковый материал не реагирует с углеродом и спекается при малых температурах, допускается спекание без применения «барьерных» изделий.



Для изоляции пуансонов от материалов, которые при спекании легко деформируются, и для получения образцов с хорошей шероховатостью торцевых поверхностей, применяются графитовые шайбы.

4.2 Для изоляции пуансонов от порошка вынимаем один пуансон. Вставляем графитовую шайбу шероховатой стороной к пуансону, полированной к порошку. После засыпки порошка вставляем шайбу и пуансон по вышеуказанному принципу.



4.3 Для изоляции пуансонов от материалов, которые при спекании диффузионно свариваются с графитом оснасткой, применяются одноразовые графитовые прокладки, изготавливаемые из графитовой бумаги.

Для всех стандартных пресс-форм имеются вырубные насадки.



Рисунок 12. Установка графитовых шайб в матрицу

4.4 Для изоляции порошка от загрязнения графитом применяется порошковый раствор нитрида бора. Нитрид бора, размешанный в спирте в пропорции 1:4, кисточкой наносится на все поверхности, контактирующие с порошком. Данный метод может применяться в комбинации с пунктами 4.1-4.3.

Таблица 5. Размеры графитовой бумаги для пресс-форм

Размеры матрицы $\varnothing D_M \times \varnothing d \times h_M$ , мм	Размеры графитовой ленты $H \times L$ , мм
30×10.8×30	30×65
30×12.8×30	30×78
40×20.0×40	40×128
60×25.8×60	60×160
60×30.8×60	60×191
60×40.8×60	60×254
70×50.8×60	70×317

### 3.4 Засыпка и пропрессовка порошка

Засыпка порошкового материала и правильное его предварительное прессование («пропрессовка») имеет большую важность для получения конечных свойств материала. Требуется защитить порошковую навеску от внешних воздействий: графитовой пыли, комнатной пыли, волокон материала повседневной одежды и т.д.

Предварительное прессование порошка в пресс-форме позволяет увеличить плотность засыпанного образца и достичь максимальной плотности упаковки порошков. Необходимо уплотнить порошок и обеспечить образование контактов между частицами. Это позволит сократить продолжительность спекания порошка и обеспечит наибольшую конечную плотность образца.

Ниже описана последовательность реализации технологической операции по засыпке и предварительному прессованию порошка.

#### ЗАСЫПКА И ПРОПРЕССОВКА ПОРОШКА

- 1 Берем полиэтиленовую салфетку и одноразовую пластиковую ложку, протираем их спиртом.  
Включаем весы, выкладываем на них салфетку и тарируем.
- 2 Берем нужный порошок. Тару с порошком вскрываем в вытяжном шкафу.  
Пластиковой ложкой насыпаем навеску согласно ТЗ.
- 3 Ссыпаем порошок с салфетки в пресс-форму.  
Вставляем графитовую шайбу и пуансон.  
Руками выравниваем порошковую засыпку посередине матрицы.
- 4 Устанавливаем пресс-форму с порошком на гидравлический пресс.  
Экспериментально подбираем выравнивающие пластины применительно к напряжению прессования 70 МПа.
- 5 Выполняем суммарно два подхода по пропрессовке с обеих сторон пресс-формы.

### 3.5 Электроимпульсное плазменное спекание

При ЭИПС контроль температуры может осуществляться двумя методами – в зависимости от температурного режима спекания и интервала наблюдения за процессом спекания (см. таблицу 6). Ниже кратко описана последовательность основных технологических операций.

Таблица 6. Выбор способа измерения температуры при ЭИПС

Температурный интервал спекания	Способ измерения температуры
20 - 1000 °С	Термопара (хромель-копель)
600 - 1000 °С	Термопара (хромель-копель)/пирометр CHINO IR-АН
600 - 2000 °С	Пирометр CHINO IR-АН



### 3.5.1. УСТАНОВКА ТЕРМОПАРЫ

- 1 Открыть камеру спекания. Извлечь верхние спейсеры. Подобрать симметричное количество спейсеров сверху и снизу.
- 2 Проверить центровку нижних пейсеров. Установить пресс-форму по центру верхнего спейсера отверстием под термопару «на себя».
- 3 Собрать верхние спейсеры в стопку. На вытянутой руке подвести к верхнему плунжеру пресса. Перевести пресс в режим «CONT», нажать кнопку «UP». Пресс-форма зажмется между двумя плунжерами пресса.
- 4 Проверить отсутствие перекосов при поджатии пресс-формы. Установить термопару в глухое отверстие до упора. Убедиться, что перегибы термопары у матрицы исключены. Закрыть защитный экран.

- 5 

<b>MODE 0</b>
<b>RUN PARA</b>

 Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим»
- 6 

<b>MODE 5</b>
<b>INPUT SET</b>

 Используя клавиши «меньше» или «больше» выбрать нужный режим (5)
- 7 

<b>INPUT KIND</b>
<b>0 5 K 1 ?</b>

 Активировать режим нажатием клавиши «выбор» и выбрать позицию 5, используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг»
- 8 

<b>INPUT KIND</b>
<b>0 5 K 1</b>

 Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» исчезает)

### 3.5.2. УСТАНОВКА ПИРОМЕТРА

- 1 Открыть камеру спекания. Извлечь верхние спейсеры. Подобрать такое количество спейсеров, при котором окно в теплоизоляционном материале будет расположено на уровне смотрового окна камеры спекания.
- 2 Проверить центровку нижних спейсеров. Установить пресс-форму таким образом, чтобы центр пресс-формы по горизонтали совпадал с центром пирометра по горизонтали.
- 3 Далее вращением пресс-формы вокруг своей оси нацелить пирометр на середину смотрового окна.
- 4 Собрать верхние спейсеры в стопку. На вытянутой руке подвести к верхнему плунжеру пресса. Перевести пресс в режим «CONT», нажать кнопку «UP». Пресс-форма зажмется между двумя плунжерами пресса.
- 5 Проверить отсутствие перекосов при поджатии пресс-формы. Установить внутренний защитный экран пирометра так, чтобы отверстие в экране лежало своим центром на оси пирометра. Закрыть защитный экран.

- 6 

<b>MODE 0</b>
<b>RUN PARA</b>

 Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим»
- 7 

<b>MODE 5</b>
<b>INPUT SET</b>

 Используя клавиши «меньше» «больше» выбрать нужный режим (5)
- 8 

<b>INPUT KIND</b>
<b>3 5 5 V ?</b>

 Активировать режим нажатием клавиши «выбор» и выбрать позицию 35, используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг»
- 9 

<b>INPUT KIND</b>
<b>3 5 5 V</b>

 Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» исчезает (гаснет))
- 10 

<b>LINEAR RANGE. SET</b>
<b>Z - 0.000 S 0.000</b>

 Активировать режим нажатием клавиши «выбор»
- 11 

<b>LINEAR RANGE. SET</b>
<b>Z - 1.000 ? S 1.000 ?</b>

 Выбрать необходимые значения используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» Знак минус появляется при нажатии «меньше» в позиции «0».

12	<b>LINEAR RANGE. SET</b> Z-1.000 S1.000	Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» исчезает (гаснет))
13	<b>LINEAR SCALE. SET</b> 0000 ~ 0000	Активировать режим нажатием клавиши «выбор»
14	<b>LINEAR SCALE. SET</b> -1800? ~ 3000?	Выбрать необходимые значения используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» Знак минус появляется при нажатии «меньше» в позиции «0».
15	<b>LINEAR SCALE. SET</b> -1800 ~ 3000	Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» исчезает (гаснет))

### 3.5.3. ПРОГРАММИРОВАНИЕ РЕЖИМА ЭИПС

Управление процессом спекания осуществляется при помощи двух контроллеров – контроллера температуры и контроллера давления. Внешний вид контроллера приведен на рисунке 13. Значения отображаемых параметров и функциональные клавиши описаны ниже.

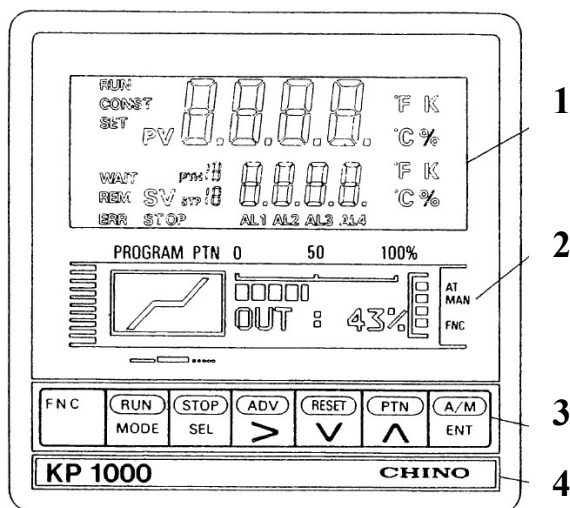


Рисунок 13 – Внешний вид контроллера, используемого для программирования режима нагрева и режима приложения давления: 1 – верхний дисплей, 2 - нижний дисплей, 3 – панель функциональных клавиш, 4 – нижняя крышка.

### ПРОГРАММИРОВАНИЕ РЕЖИМА СПЕКАНИЯ

1	MODE 2 PATTERN STEP	Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим». Используя клавиши «меньше» «больше» выбрать нужный режим (2)
2	PTN01 SV 0000 STP00 START:SV?	Активировать режим нажатием клавиши «выбор». Используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» установите температуру и условия (SV или PV) запуска программы.
3	PTN01 SV 0000 ? STP01 TIM001:05?	Задайте температуру и время выхода на нее системы на каждом шаге программы. Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод».
4	PTN01 SV 0000 ? STP01 TIMEND:00?	На предпоследнем шаге «занулите» температуру и время. Последний шаг – END

Установка для ЭИПС оборудована системой обратной связи с PID контроллером. Применение мультиспектрального пирометра накладывает

ограничение на нижнюю границу измерения температуры (до 570°C). В связи с этим, до температуры 600 °С происходит «слепой» разогрев. Для успешной реализации этого процесса требуется экспериментальный поиск параметров управления контроллером.

### 3.5.4. ЗАВЕРШЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ

После завершения режима спекания в установке предусмотрено два режима охлаждения: первый – естественное охлаждение в вакууме или в инертной среде; второй – контролируемое охлаждение. Для охлаждения по первому режиму, необходимо снять давление пресса на образец нажав кнопку «STOP» на контроллере давления. Когда температура измеряемая по пирометру опустится ниже 600°C, выждать один час и открывать камеру. Если температура измеряется по термопаре, то необходимо дождаться того момента, когда температура внутри образца опустится до 100°C, после чего открываются камера.

Для охлаждения по второму режиму, необходимо при программировании режима добавить последний шаг охлаждения, указав температуру, до которой необходимо контролировать охлаждение и задать время выхода на эту температуру. После этого необходимо дождаться полного остывания установки, как и в первом случае, и открывать камеру.

По окончании режима программное обеспечение установки выдаст файл \*.txt с набором всех измеряемых параметров в процессе спекания: Напряжение, В; Ток, А; Температура, °С; Нагрузка, кН; Усадка прессовки, мм; Скорость усадки прессовки, мм/с; Давление в камере, Па (рис.14).

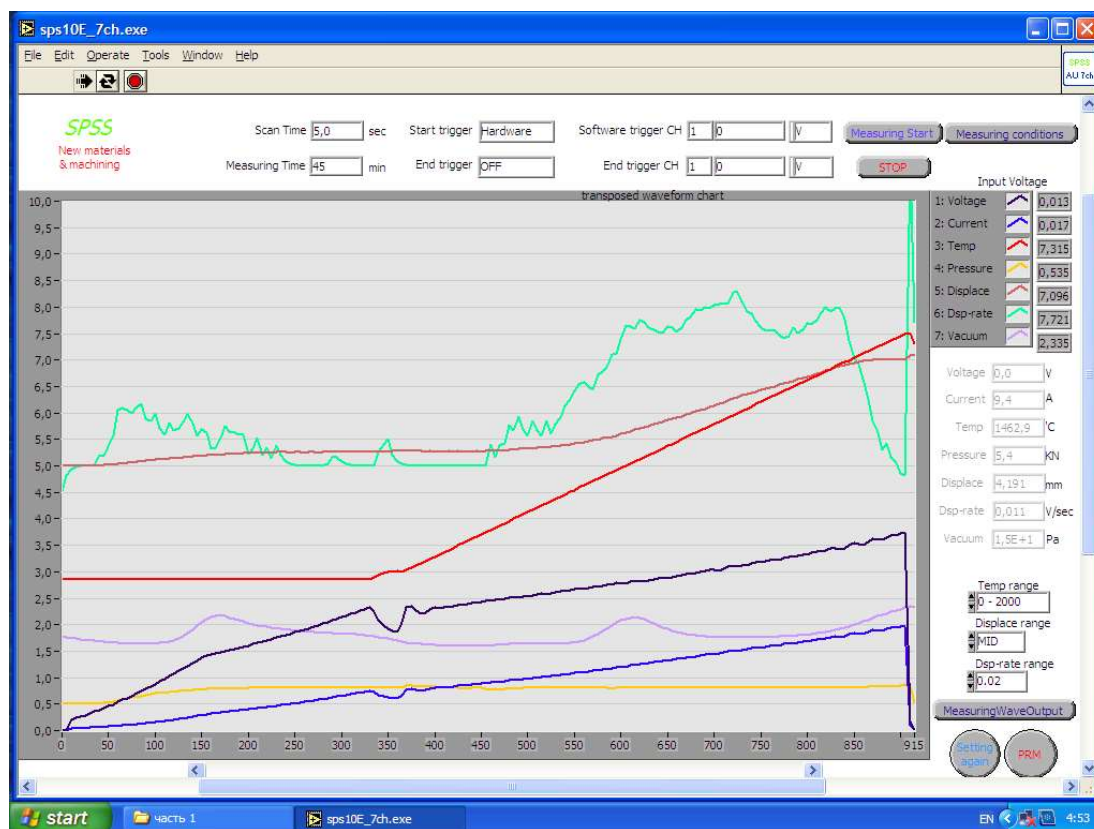


Рисунок 14 – Типичное графическое изображение данных, получаемых при ЭИПС

После полного остывания камеры необходимо напустить в неё воздух, открыв соответствующий клапан и открыть дверцу. Зафиксировав на вытянутой руке остывшие верхние спейсеры, нажать кнопку «DOWN» на контроллере давления. Нижний плунжер пресса начнет отъезжать вниз, после чего можно достать верхние спейсеры и пресс-форму со спеченным образцом.

Ниже описана последовательность реализации технологической операции распрессовки пресс-формы и очистки образца от графита.

#### РАСПРЕССОВКА ПРЕСС-ФОРМЫ И ОЧИСТКА ОБРАЗЦА ОТ ГРАФИТА

- 1 Устанавливается пресс-форма со спеченным образцом на гидравлический пресс.
- 2 Экспериментально подбираем металлические пластины высотой большей, чем высота, на которую выступает из матрицы нижний пуансон.
- 3 Прикладывая нагрузку к верхнему пуансону, выдавливаем нижний пуансон и образец вниз, на металлическую подставку гидравлического пресса.
- 4 После распрессовки образца необходимо скальпелем или острым ножом очистить внешние торцевые поверхности образца, а также очистить образец по диаметру в тех местах, в которых он контактировал с графитовой бумагой.
- 5 Если образец – оксид алюминия, то необходимо отжечь остатки продифундировавшего графита во внутренние слои образцы с помощью муфельной печи СНОЛ при 700°C в течение 1 ч. Если образец – карбид вольфрама, то необходимо провести гидроабразивную чистку.

При проведении лабораторной работы спеченные образцы рекомендуется фотографировать на белой бумаге (рис.15), вместе с линейкой, а также провести визуальный осмотр спеченных образцов на предмет наличия макродефектов (трещин, сколов, крупных пор и др.).



Рисунок 15. Характерный внешний вид образцов Ø12мм после ЭИПС.

## 4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭИПС

### 4.1. Феноменологический анализ спекания

Предварительно следует отметить, что в настоящее время существует большое число моделей, описывающих процесс спекания порошковых заготовок, и, соответственно, моделей, позволяющих рассчитать энергию активации спекания (см., например, [16]). Аналогичное замечание полностью относится и к методам оценки энергии активации ЭИПС – в настоящее время их достаточно много [16, 17, 18], каждая из этих моделей имеет свои ограничения, и провести их даже самый краткий обзор в рамках данного пособия не представляется возможным. Мы остановимся лишь на двух наиболее важных моделях, которые будут использоваться в рамках данной лабораторной работы – модели Янга-Катлера [19], часто используемой для определения энергии активации начальной стадии ЭИПС [20], и ранее разработанной нами процедуры расчета энергии активации ЭИПС на финальной стадии уплотнения [21].

Спекание поликристаллических материалов происходит за счет диффузионного массопереноса вещества по определенным путям, определяющим механизмы спекания [22, 23]. Массоперенос направлен от областей с более высоким химическим потенциалом (называемых «источниками вещества») к областям с меньшим химическим потенциалом (называемым «стоками вещества»). В поликристаллических материалах существует, по крайней мере, шесть различных механизмов спекания. На рисунке 16 приведено схематическое изображение механизмов спекания для системы, состоящей из трех частиц. Все указанные механизмы приводят к образованию и росту контактов (перешейков) между частицами, поэтому во время спекания прочность порошковой заготовки увеличивается. Механизмы спекания обычно принято разделять на те, которые приводят к уплотнению («уплотняющие») порошковой заготовки и те, которые не приводят к уплотнению («неуплотняющие»). Поверхностная диффузия, объемная диффузия, направленная от поверхности частиц к области перешейка, и диффузия через газовую фазу (механизмы 1, 2 и 3) приводят к росту перешейка без уплотнения и называются «неуплотняющими механизмами». Зернограничная диффузия и объемная диффузия, направленная от границы зерен к области перешейка (механизмы 4 и 5), являются наиболее важными «уплотняющими» механизмами спекания поликристаллических материалов. Массоперенос, направленный от зернограничной области к краю перешейка, дает возможность для роста перешейка и приводит к уплотнению спекающихся частиц. Пластическое течение вещества за счет движения дислокаций (механизм 6) также приводит к росту перешейка и уплотнению, но оно более характерно для спекания металлических порошков.

Обычно считается, что спекание имеет три последовательные стадии: (1) начальная, (2) промежуточная и (3) финальная стадия. Каждая из стадий представляет собой временной интервал или интервал значений плотности, в котором микроструктура считается достаточно хорошо определенной. На рисунке 17 показаны идеализированные геометрические структуры трех стадий спекания, предложенные Коблом для поликристаллических материалов [24].

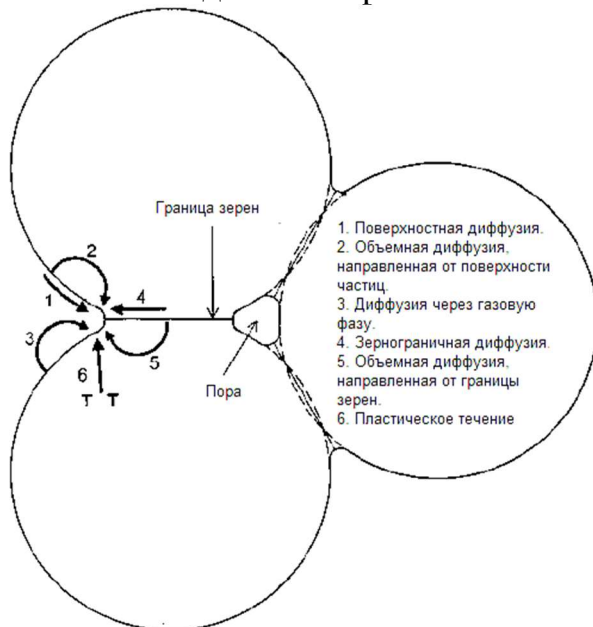


Рисунок 16 – Схематическое изображение основных механизмов, вносящих вклад в процесс спекания частиц: (1) поверхностная диффузия, (2) объемная диффузия, направленная от поверхности частиц, (3) диффузия через газовую фазу, (4) зернограничная диффузия, (5) объемная диффузия, направленная от границы зерен и (6) пластическое течение

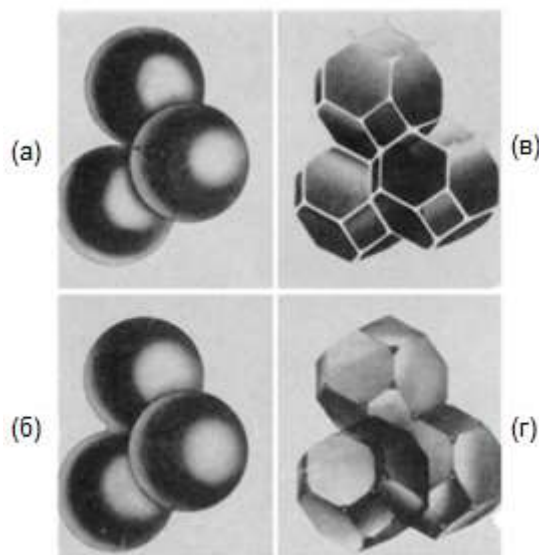


Рисунок 17 – Идеализированные модели, характеризующие три стадии спекания: (а) начальная стадия: структура представлена моделью соприкасающихся сфер; (б) вблизи окончания начальной стадии: начался процесс *коалесценции* сфер, рост перешейка соответствует усадке между центрами сфер, равной 4%, (в) промежуточная стадия: зерна принимают форму тетрадекаэдра (темный цвет) и окружены каналами пор по краям (светлый цвет), (г) финальная стадия: поры представляют собой тетраэдрические включения, расположенные в стыках четырех тетрадекаэдров.

Мы не будем здесь подробно останавливаться на описании каждого из механизмов спекания и отсылаем читателя к классическим монографиям и статьям, где эти вопросы подробно рассмотрены [16].

#### 4.2. Анализ начальной стадии спекания

Модель, используемая для описания начальной стадии спекания, рассматривает две сферы одинакового размера, находящихся в контакте (рис. 18). Исходя из предложенной Джонсоном модели [25], предполагается, что все атомы, образующие перешеек между частицами, диффундируют от границы зерен между частицами. В этой модели используются следующие допущения:

(1) Форма частиц не конкретизируется, за исключением того, что они являются телами вращения вокруг оси, перпендикулярной границе зерен между частицами, т.е. перешеек имеет круглое поперечное сечение.

(2) Поверхностное натяжение  $\gamma$  изотропно, как и натяжение вблизи границы контакта.

(3) Напряжение непосредственно под поверхностью перешейка вблизи границы зерна описывается уравнением Гиббса-Томсона:

$$\sigma = \gamma \left[ \left( \cos \frac{\alpha}{x} \right) - \left( \frac{1}{\rho} \right) \right] \quad (4)$$

где  $\sigma$  = напряжение,  $\alpha = \frac{1}{2}(\pi - \beta)$ .

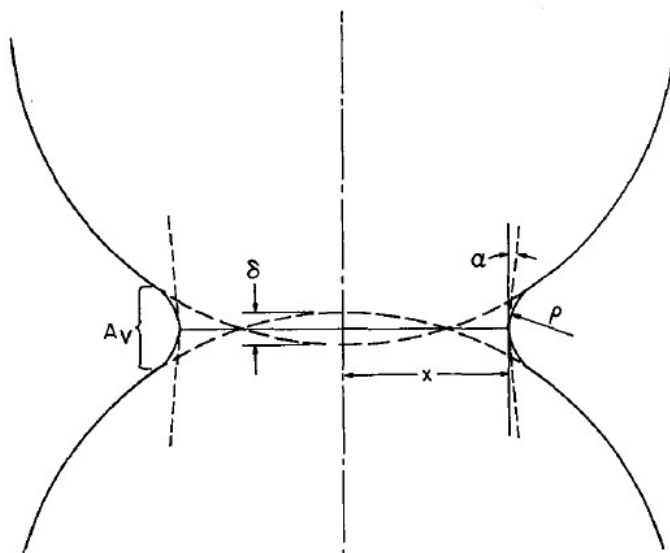


Рисунок 18. Схематическое изображение модели двух сферических припекающихся частиц.  
Угол зернограничной «впадины» -  $\beta = \pi - 2\alpha$ .

(4) Перенос вещества за счет движения дислокаций пренебрежимо мал. Это означает, что соотношение интенсивностей зернограничного и объемного диффузионного потоков должна быть постоянной везде на границе зерна в любой момент времени.

(5) Концентрация вакансий соответствует своей равновесной величине.

(6) Существует квазистационарное состояние, т.е. скорость миграции вакансий велика по сравнению со скоростью изменения геометрических размеров порошинок.

(7) Градиенты химического потенциала для зернограничной диффузии и для объемной диффузии к границе зерна между частицами идентичны.

На основании предположения (5), уравнение потока атомов для зернограничной или объемной диффузии атомов от границы зерна к поверхности перешейка имеет вид:

$$j = -B_a C_a \nabla \mu_a \quad (5)$$

где  $j$  – поток на единицу площади,  $B_a$  – подвижность атомов,  $C_a$  – концентрация атомов, а градиент химического потенциала  $\nabla \mu_a$  задается как:

$$\nabla \mu_a \cong \nabla \sigma(r) \Omega \cong \Omega \nabla \sigma(r) \quad (6)$$

где  $\sigma(r)$  – напряжение по нормали к границе зерна на расстоянии  $r$ , измеренного от центра перешейка,  $\Omega = 1/C_a$  – атомный объем. Из предположений (4) и (7), а также из уравнений (5) и (6), следует:

$$\nabla j = -B_a \nabla^2 \sigma(r) = \text{const} \quad (7)$$

Или

$$\nabla^2 \sigma(r) = \text{const} \quad (8)$$

Граничные условия задаются как:

$$\sigma = \gamma \left[ \left( \cos \frac{\alpha}{x} \right) - \left( \frac{1}{\rho} \right) \right] \text{ при } r = x \quad (9)$$

$$\frac{d\sigma(r)}{dr} = 0 \text{ при } r = 0 \quad (10)$$

$$\int_0^x \sigma(r) dA = 2\pi \int_0^x \sigma(r) r dr = 2\pi x \gamma \cos \alpha \quad (11)$$

Решение уравнения (8) с учетом условий (6) и (7) приводит к следующему выражению для потока атомов на единицу площади:

$$j = \frac{4\gamma D(x + \rho \cos \alpha)}{kT \rho x^2} \quad (12)$$

где  $D = B_a kT$  – коэффициент диффузии. Уравнение (12) применимо для диффузии, направленной перпендикулярно оси цилиндра и, таким образом, применимо как для массопереноса как по объему, так и по границам зерен.

Полный поток атомов, направленный к перешейку от границы зерна за счет объемной и зернограничной диффузии, в соответствии с предположением (7), может быть представлен в следующем виде:

$$J = j_v A_v + j_B A_B = j_v A_v + 2\pi x b j_B \\ = \left[ \frac{4\gamma D_v A_v (x + \rho \cos \alpha)}{kT x^2 \rho} \right] + \left[ \frac{8\pi \gamma b D_B (x + \rho \cos \alpha)}{kT x \rho} \right] \quad (13)$$

где  $b$  – ширина области «усиленной диффузии» на границе зерна. Соотношение между потоком и скоростью взаимопроникновения двух спекающихся тел может быть представлено в виде:



$$J = \left( \frac{\pi x^2}{\Omega} \right) \left( \frac{d\delta}{dt} \right) \quad (14)$$

где  $\delta$  – расстояние взаимной диффузии.

Из предыдущих уравнений следует:

$$\left[ \frac{x^3 \rho}{x + \rho \cos \alpha} \right] \dot{\delta} = \left( \frac{4\gamma\Omega D_v}{\pi kT} \right) \left( \frac{A_v}{x} \right) + \left( \frac{8\gamma\Omega b D_B}{kT} \right) \quad (15)$$

где  $\dot{\delta} = d\delta/dt$ .

Стоит отметить, что в условиях, когда все предположения верны, это уравнение не зависит от поверхностной диффузии, процесса испарения-конденсации и объемной диффузии от поверхностей частиц к перешейку. Более того, оно применимо к любым двум частицам, ограниченными поверхностями вращения с общей осью вращения, или к любому такому телу, припекающемуся к плоскости. Полученное уравнение описывает скорость припекаания в терминах изменения геометрии области контакта (отношения  $x$  к  $\rho$ ).

Если можно точно измерить все три геометрических параметра, а также  $\delta$ , то уравнение (15) может быть использовано непосредственно для определения коэффициентов объемной и зернограничной диффузии. Однако это практически невозможно осуществить на практике, поэтому приходится прибегать к некоторым дополнительным приближениям (упрощениям).

Рассмотрим случай двух одинаковых сфер. Если предположить, что радиус сферы  $a$  не меняется со временем, то

$$\dot{\delta} = 2a\dot{y} \quad (16)$$

где  $y = \Delta L/L_0$  – усадка порошка. Тогда выражение (15) преобразуется к виду:

$$\left[ \frac{X^3 R}{X + R \cos \alpha} \right] \dot{y} = \left( \frac{2\gamma\Omega D_v}{\pi kT a^3} \right) \left( \frac{A_v}{ax} \right) + \left( \frac{4\gamma\Omega b D_B}{kT a^4} \right) \quad (17)$$

где  $X = x/a$ ,  $R = \rho/a$ . Если предположить, что весь материал в перешеек поступает от границы зерна, т.е. перенос материала за счет поверхностной диффузии, переноса пара и объемной диффузии с поверхностей сфер незначителен и что  $\beta = \pi$ , то величины  $x$ ,  $\rho$ ,  $a$  и  $A_v$  можно рассчитать исходя из усадки (см. ниже). В этом случае уравнение (17) для первых 3.5% усадки принимает вид:

$$\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)^2 \frac{\partial(\Delta L/L_0)}{\partial t} \cong \left( \frac{2.63\gamma\Omega D_v}{\pi kT a^3} \right) \frac{\Delta L}{L_0} + \frac{0.7\gamma\Omega b D_B}{kT a^4} \quad (18)$$

Отметим, что несколько путей диффузионного массопереноса могут давать одинаковый вклад в усадку порошков. Хотя конкурирующие механизмы могут «перекрываться» (быть сопоставимы) в изотермических условиях спекания, эксперименты, проведенные при разных температурах, легко разделяют механизмы с разными энергиями активации. В настоящее время случай, когда интенсивность спекания контролируется одновременно несколькими механизмами диффузионного массопереноса не может быть рассмотрен аналитически в экспериментах с постоянной скоростью нагрева. По этой причине случаи, когда процесс спекания может контролироваться

одновременно зернограничной и объемной диффузией, обычно рассматривают отдельно.

Если зернограничная диффузия контролирует процесс усадки, то уравнение (18) принимает вид:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 \frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{0.7\gamma\Omega b D_B}{kT a^4} \quad (19)$$

При  $T = ct$ , т.е. в случае нагрева с постоянной скоростью, получаем:

$$T \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} = \frac{0.7\gamma\Omega b D_B}{k a^4} \quad (20)$$

Если получившееся выражение сначала проинтегрировать, а затем продифференцировать, то получим:

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} \cong \left(\frac{2.14\gamma\Omega b D_{B0} RT}{k a^4 c Q}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{Q}{3RT}\right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{Q}{3RT}\right) \quad (21)$$

В случае доминирования объемной диффузии, проводя аналогичные преобразования, получаем:

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} \cong \left(\frac{5.34\gamma\Omega D_{V0} RT}{k a^3 c Q}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Q}{2RT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \quad (22)$$

В соответствии с [18], угол наклона зависимости усадки от температуры в координатах  $\ln(T \cdot \partial(\Delta L/L_0)/\partial T) - T_m/T$  соответствует эффективной энергии активации спекания  $mQ$ , где  $m$  – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма спекания ( $m = 1/3$  – для случая зернограничной диффузии,  $m = 1/2$  – для объемной диффузии). Если начальную стадию спекания контролирует процесс пластической деформации, то к уравнению (18) добавляется слагаемое в виде  $\frac{A\gamma\Omega D}{kT^n} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2$  и тогда коэффициент  $m=1$ .

### 4.3. Анализ промежуточной и финальной стадий спекания

В случае ЭИПС, плотность порошковой заготовки связана с усадкой следующим соотношением [23]:

$$\rho(T) = \frac{L_{\text{конечн}}}{(L_{\text{нач}} - L(T))} \rho_{\text{конечн}} \quad (23)$$

где  $\rho(T)$  – текущее значение плотности при температуре  $T$ ,  $L(T)$  – текущая высота порошковой заготовки при температуре  $T$ ,  $L_{\text{нач}}$  – начальная высота порошковой заготовки,  $L_{\text{конечн}}$  – конечная высота порошковой заготовки,  $\rho_{\text{конечн}}$  – конечное значение плотности достигнутой в процессе спекания.

Рассчитав, на основании зависимости  $L(T)$ , зависимость плотности от температуры нагрева, можно оценить величину энергии активации спекания [23].

Ограничимся анализом стадии интенсивного уплотнения. Заменяя отношение величин усадки на отношение объемов пор  $V_p(T)$ , получим:

$$\frac{\rho(T)}{\rho_{\text{теор}}} = \frac{V_{\text{теор}}}{V_{\text{теор}} + V_p(T)}, \quad (24)$$

где  $\rho_{\text{теор}}$  – теоретическая плотность материала,  $V_{\text{теор}}$  – объем материала в отсутствии пор ( $V_p \approx 0$ ).

Предположим, что процесс уплотнения материала при спекании связан исключительно с процессом диффузионного растворения пор, обеспечиваемого потоком вакансий «от поры». Если предположить, что при уплотнении отсутствует взаимодействие между порами (например, их коалесценция), то выражение для диффузионного потока вакансий от пор можно представить в виде:

$$\frac{\partial N^-}{\partial t} = -D \cdot S(R) \cdot \nabla C, \quad (25)$$

где  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$  - коэффициент диффузии; величина  $R$  имеет смысл эффективного размера растворенной части поры;  $S(R)$ - элементарная площадка, через которую проходит диффузионный поток;  $\nabla C$  - градиент объемной концентрации.

В первом приближении величина  $\nabla C \approx C_1 - C_2/R$  пропорциональна разности концентраций вблизи поверхности поры  $C_1 \approx C_0$  и на произвольном расстоянии от поры  $C_2 \approx C^-$ , деленной на характерный размер  $R$  ( $\nabla C \approx C_0 - C^-/R$ ). (Здесь  $C_0$  - концентрация вакансий в поре исходного размера,  $C^-$  - концентрация вакансий, диффундирующих от поры). В этом приближении выражение для диффузионного потока (25) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{D \cdot S(R)}{R \cdot V_{\text{яч}}} \cdot (N_0 - N^-), \quad (26)$$

где величина  $V_{\text{яч}}$  - объем «ячейки» материала, на которую приходится одна пора.

Умножая левую и правую части уравнения (26) на объем вакансии  $\Omega$ , получим уравнение, описывающее изменение объема пор:

$$\frac{dV^-}{dt} = \frac{DS(R)}{RV_{\text{яч}}} \cdot (V_p^{\text{max}} - V^-), \quad (27)$$

Рассмотрим случай, когда процесс растворения поры контролируется зернограничной диффузией. При  $D = D_b$  и  $S(R) = R\delta$  перепишем (27) в виде:

$$\frac{dV^-}{dt} = \frac{\delta D_b}{V_{\text{яч}}} \cdot (V_0^- - V^-), \quad (28)$$

где  $D_b(T) = D_{b0} \exp(-Q_b/kT)$ ;  $D_{b0}$  и  $Q_b$ - предэкспоненциальный множитель и энергия активации зернограничной диффузии.

Учитывая, что подобный механизм справедлив для пор, находящихся вблизи границ зерен на расстоянии  $l$  существенно меньшем размера зерна  $l \ll d$ , выражение для объема ячейки примет вид:

$$V_{\text{яч}} = \frac{d}{f_{v\text{max}} l}, \quad (29)$$

где  $f_{v\text{max}}$  - исходная объемная доля пор.

Подставляя (29) в (28) и интегрируя, получим выражение для изменения объема пор:

$$V^-(t, T) = V_p^{\text{max}} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (30)$$

Здесь  $\tau(T) = \tau_0 \exp(-Q_b/kT)$ ,  $\tau_0 = d/(f_{v\text{max}} \cdot L \cdot \delta D_{b0})$  - численный коэффициент.

Вычитая из величины исходного объема пор  $V_p^{\max}$  значение  $V(T)$ , полученное из уравнения (30), запишем выражение для объема пор  $V_p(T)$  в виде:

$$V_p(T) = V_p^{\max} \exp(-t/\tau) \quad (31)$$

Подставляя в (24) выражение (31), получим соотношение, описывающее кинетику уплотнения  $\rho/\rho_{\text{теор}}(T)$  в виде:

$$\frac{\rho(T)}{\rho_{\text{теор}}} = \frac{V_{\text{теор}}}{V_{\text{теор}} + V_p^{\max} \exp(-t/\tau)} \quad (32)$$

Используя выражение (32), можно вычислить величину энергии активации спекания  $Q_b$  из экспериментальной зависимости  $\rho/\rho_{\text{теор}}(T)$ , представленной в двойных логарифмических координатах от обратной температуры  $T_m/T$ :

$$\frac{Q_b}{kTm} = \frac{\partial \ln \ln \left( \left( \frac{V_p^{\max}}{V_{\text{теор}}} \right) \cdot \left( \frac{\rho(T)/\rho_{\text{теор}}}{1 - (\rho(T)/\rho_{\text{теор}})} \right) \right)}{\partial \left( \frac{T_m}{T} \right)} \quad (33)$$

где  $T_m$  – температура плавления керамики.

#### 4.4. Пример расчета энергии активации ЭИПС

Предваряя расчет величины энергии активации уплотнения необходимо учесть, что измеряемое dilatометром установки для ЭИПС изменение размеров системы  $\Delta L$ , включающей прессовку, оснастку и элементы системы нагружения, включает также тепловое расширение материалов пресс-форм и плунжеров пресса. Для учета этих факторов и получения температурной зависимости истинной усадки порошка из измеренной dilatометром «эффективной» величины  $\Delta L$  следует вычесть вклад изменения размеров системы при нагреве в отсутствие порошковой прессовки  $\Delta L_0$ . Характерные графики температурных зависимостей  $\Delta L$  и  $\Delta L_0$  приведены на рисунке 18. Измеряемое dilatометром расширение материалов пресс-форм и плунжеров пресса отображается на рисунке 19 в отрицательной области.

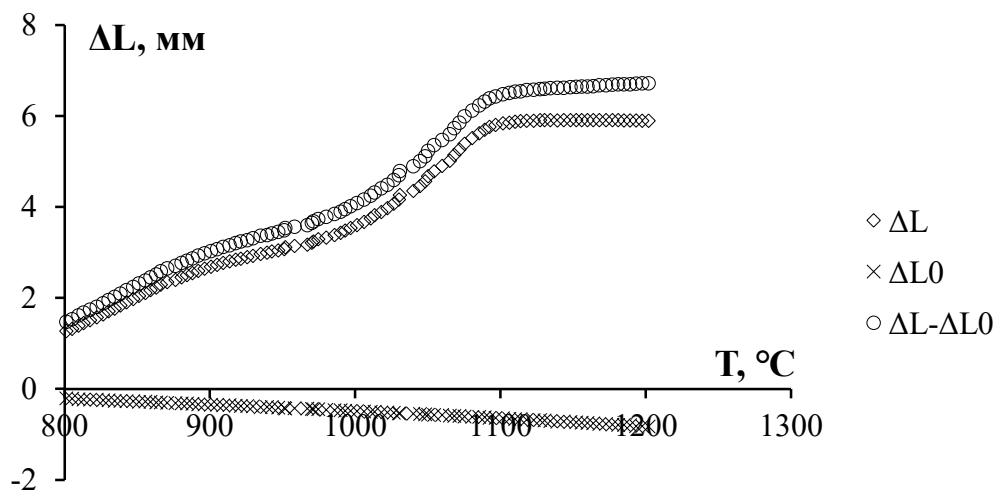


Рисунок 19 – Графики температурных зависимостей усадки порошка  $Al_2O_3$

В соответствии с выражением (23), преобразуем найденную температурную зависимость истинной усадки  $\Delta L(T)$  в график зависимости плотности от температуры. Примем, что начальной высоте прессовки соответствует относительная плотность, равная 50% от теоретического значения, а максимальному значению усадки соответствует плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания на спеченном образце (в данном примере, для удобства, эта величина принята равной 99%).

Характерный графики уплотнения порошков в координатах  $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$  приведен на рисунке 20.

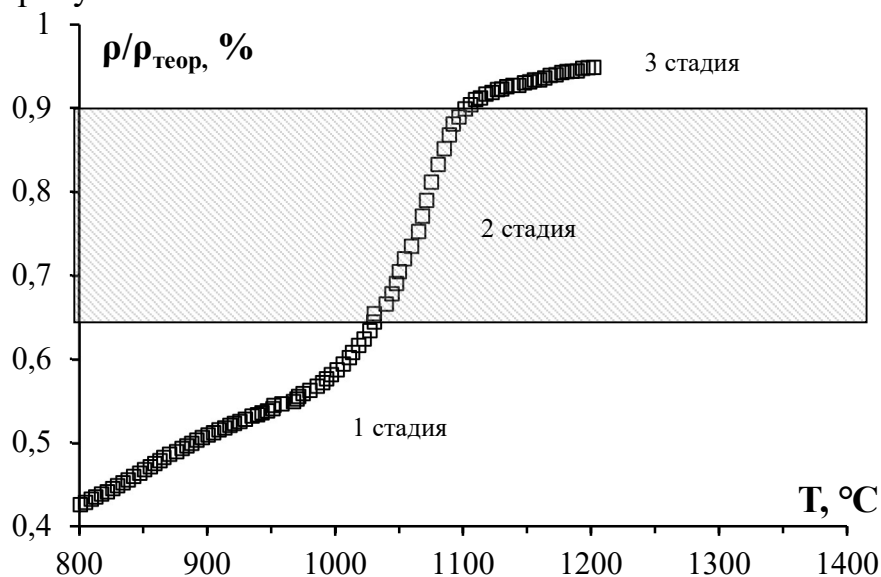


Рисунок 20 –График усадки порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в координатах  $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$ .

Далее, для нахождения энергии активации спекания на первой стадии, в соответствии с выражениями (19)-(22) необходимо перестроить графики зависимости  $\Delta L(T)$  в координатах  $\ln(Td(\Delta L/L_0)/dT) - T_m/T$ . По углу наклона данной зависимости в температурных интервалах, соответствующих началу и окончанию начальной стадии спекания, следует определить эффективную энергию активации спекания  $mQ$ . Согласно на рис.20, эффективная энергия активации ЭИПС для оксида алюминия равняется  $mQ = 16 \text{ kT}_m$ . Предполагая, что коэффициент  $m = 1/2$  [19], мы получим значение энергии активации ЭИПС равное  $Q \sim 32 \text{ kT}_m$ . Данное значение близко к энергии активации объёмной диффузии кислорода в решетке оксида алюминия [26].

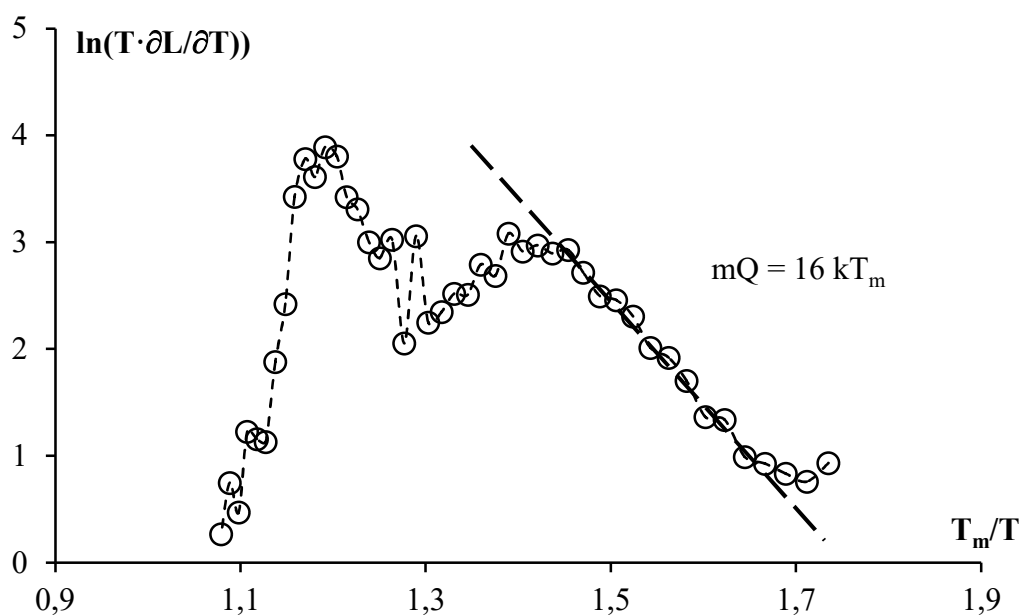


Рисунок 20. Зависимость усадки от температуры нагрева порошка оксида алюминия в координатах  $\ln(Td(\Delta L/L_0)/dT - T_m/T$ .

Для нахождения энергии активации второй и третьей стадии спекания ограничим дальнейший анализ найденной зависимости стадией интенсивного уплотнения. В соответствии с выражением (33), приведем найденную зависимость  $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$  к виду  $\ln[\ln[(V_p^{\text{max}}/V_{\text{теор}})(\rho/\rho_{\text{теор}}/(1 - \rho/\rho_{\text{теор}}))]] - T_m/T$ , принимая, что  $V_p^{\text{max}}/V_{\text{теор}} = 0.5$ .

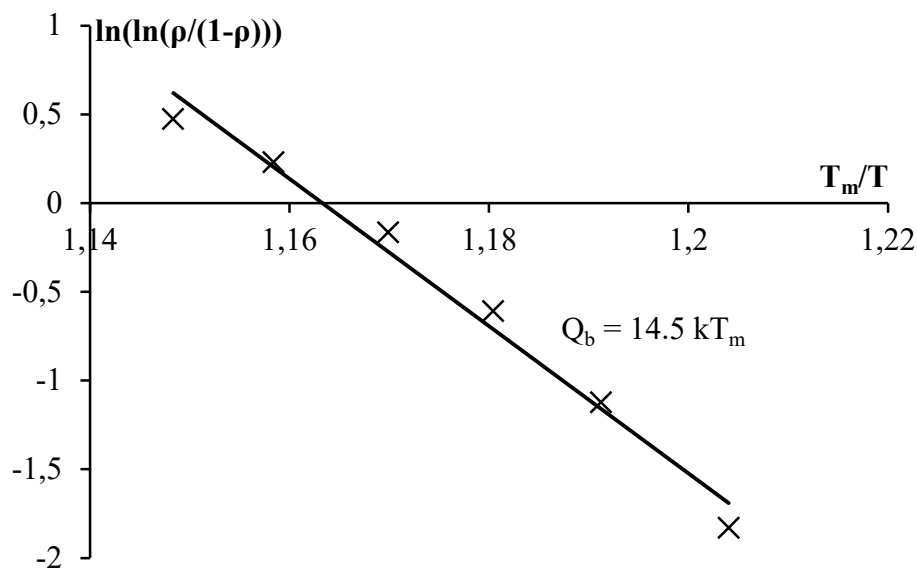


Рисунок 21 – График усадки порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в двойных логарифмических координатах

Найденное значение энергии активации зернограничной диффузии равно  $Q_b = 14.5 \text{ kT}_m$ , что близко к энергии активации зернограничной диффузии атомов кислорода в оксиде алюминия [26].

## 5. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 5.1. Предварительные замечания

Целью практикума является знакомство студентов с современным оборудованием для получения керамик методом ЭИПС, изучение особенностей спекания керамики и определение энергии активации спекания.

В качестве объектов исследования в работе выступают, как правило, порошки карбида вольфрама WC и оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Каждому студенту выдается по три порошка оксида алюминия или карбида вольфрама, имеющих три различных начальных размера частиц. Например, студентам №1-3 выдается три порошка карбида вольфрама с начальным размером частиц 100 нм, 0.8-1 мкм и 3 мкм, а студентам №4-6 выдается три порошка оксида алюминия с начальным размером частиц 0.1, 0.2 и 1 мкм.

В качестве объектов исследования также могут выступать порошки оксида алюминия или карбида вольфрама с различным содержанием частиц второй фазы. Например, студентам могут быть выданы порошки оксида алюминия с содержанием 1, 3, 5 и 10% ZrO<sub>2</sub>, или порошки карбида вольфрама с содержанием 3, 6 и 10% кобальта. Преподавателем, в качестве задания повышенной сложности, или с целью дополнительного развития профессиональных компетенций, может быть поручено студенту самостоятельно подготовить порошковую композицию заданного состава (см. Приложение 2).

В выполняемую лабораторную работу может быть включен этап групповой работы, в рамках которого студентам будет предложено проанализировать влияние начального размера частиц или концентрации частиц второй фазы на кинетику спекания керамики.

### 5.2. Подготовка к работе. Общие требования и рекомендации

1. Сдать технику безопасности и получить допуск для работы с порошковыми материалами.
2. Ознакомиться с принципами работы установки электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) в установке «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Сдать технику безопасности и получить допуск для подготовки порошковой прессовки в графитовой пресс-форме для спекания.
3. Ознакомиться с устройством и принципом работы аналитических весов «Sartorius - CPA225D» и «KERN EW2200». Сдать технику безопасности и получить допуск для проведения работ по исследованию плотности образцов.
4. В случае необходимости – ознакомиться с устройством и принципом работы оборудования, которое дополнительно используется для проведения

исследований в рамках лабораторной работы (микротвердомер HVS1000, металлографический микроскоп Leica IM DRM или иное оборудование).

### 5.3. Получение образцов для исследования

1. Получить исходные порошки карбида вольфрама или оксида алюминия с различным начальным размером частиц или с различными концентрациями добавок.
2. Преподавателем может быть дополнительно предложено студенту самостоятельно изготовить порошковую заготовку с заданным содержанием добавок (см. Приложение 2).
3. Преподавателем может быть предложено студенту дополнительно провести аттестацию используемого порошка (оценить его гранулометрический состав, насыпную плотность, провести рентгенофазовый анализ).
4. Подготовить графитовую пресс-форму необходимых размеров для проведения режима спекания. По умолчанию спекание проводится в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром  $\varnothing 12.8$  мм. Взвесить необходимое количество порошка на весах и засыпать порошок в пресс-форму. Установить пресс-форму в камеру установки электроимпульсного плазменного спекания.
5. По согласованию с преподавателем выбрать режим высокоскоростного нагрева (величину приложенного давления, скорость нагрева, время изотермической выдержки, скорость охлаждения и др.) порошковых прессовок с использованием лабораторной установки «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Выполнить лабораторную работу в соответствии с п. 5.4 практикума.
6. После окончания спекания и очистки образца от остатков графита необходимо:
  - сфотографировать полученный образец (полученные образцы) на белом листе вместе с линейкой;
  - измерить геометрические размеры спеченного образца.
  - провести визуальный осмотр образца и, в случае необходимости, зафиксировать наличие или отсутствие макродефектов в спеченном образце (трещин, сколов и др.).



## 5.4. Описание лабораторных работ

### 5.4.1. Лабораторная работа №1. Исследование влияния режимов спекания на плотность образцов керамик.

1. Провести спекание выбранных порошков карбида вольфрама или оксида алюминия с заданной скоростью  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и давлением  $50\text{ МПа}$  до температуры окончания усадки  $T_s$ . Время выдержки при температуре спекания отсутствует.
2. Зафиксировать температуру окончания усадки порошков. Провести спекание еще двух партий порошков в режиме, отличающемся одним из выбранных параметров (скоростью нагрева, температурой спекания, временем изотермической выдержки при температуре спекания, величиной приложенного давления – по согласованию с преподавателем).  
Например:
  - провести ещё два режима спекания при таких же условиях, но с различными временами изотермической выдержки при температуре спекания (например, 5 и 15 мин).
  - провести дополнительное спекание при двух различных скоростях нагрева (например, 10 и  $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ );
  - провести нагрев образцов до двух различных температур спекания (например,  $T_1 = T_s - 50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2 = T_s - 100^{\circ}\text{C}$ );
  - провести дополнительное спекание образцов керамик при двух различных значениях приложенного напряжения (например, 75 и  $100\text{ МПа}$ ).
3. Провести аналогичные выбранным режимы разогрева пустых пресс-форм. Определить зависимости теплового расширения пустой пресс-формы от температуры (времени) нагрева. Рассчитать зависимости истинной усадки от температуры (времени) нагрева порошков.
4. Измерить гидростатическим методом плотность спеченных образцов.
5. Дополнительное задание 1: Измерить микротвердость и трещиностойкость спеченных образцов керамик.
6. Дополнительное задание 2: Измерить средний размер зерна и аттестовать пористость спеченных образцов керамик.
7. Дополнительное задание 3: Аттестовать фазовый состав керамик с использованием рентгеновских методов.
8. Этап групповой работы: Проанализировать влияние режима ЭИПС и/или количества введенных добавок в исходные порошки, и/или начального размера частиц порошка на конечную плотность, средний размер зерна, фазовый состав или микротвердость/трещиностойкость спеченных образцов. Объяснить полученные результаты.

#### 5.4.2. Лабораторная работа №2. Определение энергии активации начальной стадии спекания порошков карбида вольфрама.

1. Провести спекание порошков карбида вольфрама с различным начальным размером частиц (или с различной концентрацией кобальта) с заданной скоростью 50°C/мин до температуры окончания усадки.
2. Получить экспериментальные кривые расширения пресс-формы без порошков по аналогичным режимам.
3. Построить истинные графики зависимости усадки и скорости усадки от температуры нагрева.
4. Измерить гидростатическим методом плотность спеченных образцов.
5. Перестроить графики зависимости усадки от температуры спекания в графики зависимости плотности прессовок от температуры спекания. Установить температуры начала и окончания трех стадий спекания.
6. Оценить энергии активации начальной стадии спекания с использованием модели Янга-Катлера. Сделать вывод о доминирующем механизме диффузионного массопереноса на этой стадии спекания.
7. Дополнительное задание 1: Измерить микротвердость и трещиностойкость спеченных образцов керамик.
8. Дополнительное задание 2: Измерить средний размер зерна и аттестовать пористость спеченных образцов керамик.
9. Дополнительное задание 3: Аттестовать фазовый состав керамик с использованием рентгеновских методов.
10. Этап групповой работы: проанализировать влияние начального размера частиц или концентрации введенных добавок на величину энергии активации начальной стадии спекания. Объяснить полученные результаты.
11. Дополнительный этап групповой работы: провести анализ влияния начального размера частиц или концентрации добавок на плотность, средний размер зерна, фазовый состав и микротвердость / трещиностойкость спеченных образцов карбида вольфрама. Объяснить полученные результаты.

#### 5.4.3. Лабораторная работа №3. Определение энергии активации промежуточной и финальной стадий спекания порошков оксида алюминия.

1. Провести режим спекания порошков оксида алюминия с начальным размером частиц и различной концентрацией добавок оксида циркония (например, 1, 3 и 5 масс.% ZrO<sub>2</sub>) с заданной скоростью 50°C/мин до температуры окончания усадки.
2. Получить экспериментальные кривые расширения пресс-формы без порошков по аналогичным режимам.
3. Построить истинные графики зависимости усадки и скорости усадки от температуры нагрева.

4. Измерить гидростатическим методом плотность спеченных образцов.
5. Перестроить графики зависимости усадки от температуры спекания в графики зависимости плотности прессовок от температуры спекания. Установить температуры начала и окончания трех стадий спекания.
6. На второй и третьей стадиях спекания перестроить графики зависимости плотности от температуры нагрева в соответствии с моделью, описанной в п.4.3. Определить энергию активации доминирующего механизма спекания на этих стадиях уплотнения. Проанализировать полученные результаты.
7. Дополнительное задание 1: Измерить микротвердость и трещиностойкость спеченных образцов керамик.
8. Дополнительное задание 2: Измерить средний размер зерна и аттестовать пористость спеченных образцов керамик.
9. Этап групповой работы: Установить влияние начального размера частиц или концентрации введенных добавок на величину энергии активации второй и третьей стадий спекания.
10. Дополнительный этап групповой работы: провести анализ влияния начального размера частиц или концентрации добавок на плотность, средний размер зерна, фазовый состав и микротвердость / трещиностойкость спеченных образцов оксида алюминия. Объяснить полученные результаты.

### 5.5. Оформление отчетных материалов.

Отчет должен содержать следующие обязательные разделы:

1. Титульный лист (приложение 1).
2. Список используемых терминов, обозначений и сокращений.
3. Реферат с постановкой задачи.
4. Описание объектов исследований и используемых методик.
5. Описание экспериментальных результатов.
6. Обобщение и анализ результатов индивидуальной работы.
7. Обобщение и анализ результатов групповой работы.
8. Выводы.
9. Список используемой литературы.
10. Приложение с протоколами спекания, фотографиями образцов, а также протоколами исследований микроструктуры и свойств образцов

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое спекание? Какие бывают движущие силы спекания?
2. Чем уникальна технология электроимпульсного плазменного спекания? В чем её преимущества и недостатки по сравнению с другими технологиями спекания?
3. Почему ЭИПС порошковых заготовок проводится в пресс-формах? Могут ли пресс-формы быть сделаны из любого доступного материала?
4. Постарайтесь поразмышлять о том, почему в процессе ЭИПС наблюдается неравномерное распределение температуры по образцу? Почему при ЭИПС наблюдается неравномерное распределение напряжения в образце в процессе спекания.
5. Как измениться электрическая схема (рис.1) если материал спекаемого образца будет токопроводящим?
6. Опишите принцип действия термопары и оптического пирометра.
7. Почему минимальная глубина захода пуансона в матрицу должна составлять 20% от его высоты?
8. Зачем необходимо делать теплоизоляцию пресс-формы?
9. Почему необходимо делать именно два оборота графитовой бумаги вокруг пуансонов? Можно ли сделать один оборот или три?
10. Для чего между пуансонами и порошком располагаются графитовые шайбы? Влияет ли наличие графитовых шайб на токопроводность всей сборки?
11. Какие бывают механизмы спекания?
12. Почему одни механизмы спекания не приводят к уплотнению порошковой заготовки, а другие приводят?
13. Какие бывают стадии спекания? В чем их отличие? Опишите их.
14. В каких случаях для анализа начальной стадии спекания можно применять модель Джонсона?
15. Выведите уравнение (5). Как уравнение (5) соотносится с уравнением Фика? В каком случае закон Фика не работает?
16. Как измениться уравнение (18) если начальная стадия спекания контролируется пластической деформацией?
17. Учитывается ли в уравнении (18) давление, прикладываемое к порошковой прессовке в процессе ЭИПС?
18. Пора – это пустота. Если на финальной стадии спекания пора окружена со всех сторон зернами материала, то куда она исчезает? Может быть такое, что при нагреве будет наблюдаться усадка порошковой прессовки на финальной стадии уплотнения, но её плотность расти не будет?
19. Выведите уравнение (23).
20. Какой физический смысл имеет энергия активации спекания?
21. Как наличие приложенного давления в процессе ЭИПС будет влиять на энергию активации  $Q_в$  в уравнении (33)?
22. Почему размерность энергии активации рассчитывается в  $[кТ_m]$ ? В чем смысл данной размерности? Переведите энергию активации объемной диффузии

кислорода в оксиде алюминия из 636 кДж/моль в единицы [ $kT_m$ ].

23. Почему происходит смена стадий спекания? Может ли контролирующим механизмом диффузионного массопереноса может выступать сначала объемная диффузия, потом зернограничная и наоборот?
24. Как наличие добавок в исходной порошковой композиции могут влиять на процесс спекания?
25. Могут ли внесенные на стадии приготовления порошковых композиций добавки влиять на энергии активации зернограничной и объемной диффузии при ЭИПС?
26. В каких случаях необходимо проводить нагрев пустой (без порошка) пресс-формы?
27. Как Вы понимаете принцип технологии ЭИПС: «спекать быстрее, чем растут зерна»?
28. Может ли при ЭИПС наблюдаться пластическая деформация керамической заготовки?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokita M. Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition): Materials, Applications, Processing, and Properties. Chapter 11.2.3.: Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. – Waltham, USA: Academic Press, 2013. – 1258 p.
2. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization // Ceramics. – 2021 – V.4. – Iss.2 – P.160-198.
3. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Materials Science and Engineering R – 2009 – V.63. – P. 127–287.
4. Yanagisawa O., Hatayama T., Matsugi K. Recent research on Spark Sintering // Materia Japan. – 1994. – V.33. – Iss.12. – P.1489-1496.
5. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906–2008 // Science and Technology of Advanced Materials. – 2009 – V.10 – Iss.5. – 053001.
6. Hulbert D.M., Anders A., Dudina D.V., Andersson J., Jiang D. The absence of plasma in Spark Plasma Sintering // Journal of Applied Physics – 2008 – V.104 – 033305.
7. Olevsky E.A. Dudina D.V. Field-Assisted Sintering. Science and Applications. – Springer International Publishing AG, 2018. – 425 p.
8. Yong S.-M., Choi D. H., Lee K., Ko S.-Y., Cheong D.-I., Park Y.-J., Go S.-I. Study on carbon contamination and carboxylate group formation in  $Y_2O_3$ -MgO nanocomposites fabricated by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society – 2020 – V.3 – Iss.3 – P.847-851.
9. Grasso S., Kim B.-N., Hu C., Maizza G., Sakka, Y. Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering // Journal of the American Ceramic Society – 2010 – V.93 – Iss.9 – P.2460–2462.
10. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Munir Z.A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions // Materials Science and Engineering A – 2005 - V.394 – Iss.1-2 – P.139-148.
11. Yushin D. I., Smirnov A. V., Pinargote N.S., Peretyagin P. Yu., Kuznetsov V. A., Torrecillas R. Spark Plasma Sintering of Cutting Plates // Russian Engineering Research – 2016 – V.36. – No.5. – P. 410-413.
12. Giacomo C., Estournès C., Garay J., Orrù R. Spark Plasma Sintering – Elsevier, 2019. – P.340.
13. Физические величины. Справочник. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
15. Munir Z.A., Quach D.V. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process // Journal of the American Ceramic

- Society. – 2011. – V.94. – Iss.1. – P. 1–19.
16. Rahaman M. Ceramic Processing and Sintering. Second Edition. – Marcel Dekker, Inc., 2003. – 876 p.
  17. Olevsky E.A. Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS // Journal of American Ceramic Society – 2009. – V.92. – P.122-132.
  18. Olevsky E.A. Spark-Plasma Sintering and Related Field-Assisted Powder Consolidation Technologies - Elsevier Science, 2019, 340 p.
  19. Young W.S., Cutler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // Journal of the American Ceramic Society – 1970. – V.53. – Iss.12. – P.659-663.
  20. Nanda Kumar A.K., Watabe M., Kurokawa K. The sintering kinetics of ultrafine tungsten carbide powders // Ceramics International. – 2011. – V.37. – P.2643-2654.
  21. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков  $Al_2O_3-ZrO_2-Ti(C,N)$  // Неорганические материалы. – 2015. том 51. № 9. – С. 1–7.
  22. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1984 – 312 с.
  23. Чувильдеев В.Н., Левинский Ю.В., Вершинина Е.В. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ. – М.: Научный мир, 2020. – 306 с.
  24. Coble R. L. Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts // Journal of Applied Physics. – 1961. – V.32. – Iss.787. – P.793.
  25. Johnson D.L. New method of obtaining volume, grain boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data // Journal of Applied Physics – 1969. – V.40. – P.192-200.
  26. Фрост Г.Дж, Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации – Пер. с англ. – Челябинск: Metallurgia, 1989. – 328 с.

# Приложение 1. Титульный лист

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Физический факультет ННГУ  
Кафедра физического материаловедения ННГУ

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ (Отчет по лабораторной работе)

Учебный курс: \_\_\_\_\_  
(приводится полное название учебного курса, по которому проводится работа)

Выполнили  
студенты \_\_\_\_\_ группы:

_____ / _____ (подпись студента) / Фамилия И.О. студента
_____ / _____ (подпись студента) / Фамилия И.О. студента
_____ / _____ (подпись студента) / Фамилия И.О. студента

«Отчет принят» / «отчет не принят»:

Преподаватель, уч.степень, уч.звание

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(подпись преподавателя) / Фамилия И.О. преподавателя

Нижегород 20 \_\_\_\_ г.



## Приложение 2. Процедура изготовления порошковых композиций

Для того, чтобы изготовить порошковую композицию необходимо выполнить ряд описанных ниже действий на примере изготовления смеси WC-10масс.%Co массой 100 гр.

1. Рассчитать какое количество каждого из порошков WC и Co необходимо взять для приготовления смеси WC-10масс.%Co.
2. Изучить принцип работы гомогенизатора UP200Ht (Hielscher UP 200 Ht).
3. Изучить принцип работы планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6.
4. Изучить принцип работы вакуумного сушильного шкафа Binder.
5. Подготовить стакан для перемешивания.
6. Взвесить необходимое количество порошка кобальта и карбида вольфрама.
7. Высыпать порошок кобальта в стакан для перемешивания.
8. Вылить в стакан для перемешивания 20 мл изопропилового спирта.
9. Провести гомогенизацию суспензии в течении 10 мин с помощью гомогенизатора UP200Ht (Hielscher UP 200 Ht) на мощности прибора – 60%
10. Высыпать в стакан с суспензией (кобальт+спирт) половину от необходимого количества порошка карбида вольфрама.
11. Добавить в стакан 20 мл изопропилового спирта.
12. Провести гомогенизацию суспензии в течении 10 мин, после чего высыпать в стакан оставшееся количество порошка карбида вольфрама и провести гомогенизацию ещё в течении 10 мин.
13. Высыпать в стакан шары для перемешивания диаметром Ø1.6 мм и закрыть стакан крышкой.
14. Установить стакан в державку планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6.
15. Провести режим перемешивания с указанием скорости вращения мельницы и длительности режима.
16. После окончания перемешивания достать стакан из державки планетарной мельницы и установить в камеру вакуумного сушильного шкафа Binder. Установить режим сушки при давлении 150 мбар и температуре 50°C в течении 3 ч.
17. По истечении времени достать стакан из камеры вакуумного сушильного шкафа.
18. С помощью поддона и металлического сита с размером сетки 1 мм просеять порошок вместе с шарами.
19. Готовую порошковую композицию пересыпать в банку. Банку подписать, указав химический состав полученной композиции и дату её изготовления.
20. Стакан для перемешивания, поддон и сито тщательно промыть используя ПАВ. Протереть спиртом и провести сушку, используя сушильный шкаф Binder при 50°C и давлении 1000 мбар в течении 30 мин.

# **ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ**

*Практикум*

Авторы:

**Евгений Андреевич Ланцев**  
**Александр Андреевич Попов**  
**Максим Сергеевич Болдин**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.