Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

Е. Г. Григорьев, Б. А. Калин

Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков

Рекомендовано УМО "Ядерные физика и технологии" в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 621.762.53(075) ББК 34.39я 7 Г83

Григорьев Е. Г., Калин Б. А. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. - 152 с.

В пособии рассмотрены современные способы консолидации порошковых материалов под воздействием импульсов электрического тока, параметры которых изменяются в очень широких пределах. Приведен теоретический анализ процессов уплотнения порошковых материалов, и результаты анализа сопоставляются с экспериментальными данными по спеканию в присутствии электромагнитного поля. Описана современная серийно выпускаемая аппаратура для реализации различных способов спекания порошковых материалов с использованием импульсов электрического тока.

Предназначено для студентов 3-го и 4-го курсов МИФИ, обучающихся по специальности «Физическое радиационное материаловедение».

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. техн. наук, доц. Л. П. Лошманов

ISBN 978-5-5-7262-1094-0

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

Редактор М. В. Макарова Оригинал-макет изготовлен Е. Г. Григорьевым

Подписано в печать 20.11.2008. Формат 60?84 1/16 Уч.-изд.л. 9,5. П.л. 9,5. Тираж 150 экз. Изд. № 1/6. Заказ №

> Московский инженерно-физический институт (государственный университет) 115409, Москва, Каширское ш., 31

Типография издательства «Тровант». Г. Троицк Московской области Углубленные знания о физических свойствах различных веществ и достижения в технологии материалов позволяют получать материалы с заданными свойствами, которые удовлетворяют конкретным требованиям современной техники. Важную роль в развитии технологии создания материалов с заданными свойствами играет порошковая металлургия, которую человечество применяет с незапамятных времен.

Спекание как ремесло имеет тысячелетнюю историю. Изготовление кирпичей при нагревании глины в открытой печи является одним из наиболее ранних примеров практического использования спекания в древней цивилизации Месопотамии. Эта практика известна уже около 6000 лет. Древние египтяне спекали металлы и керамику более 3000 лет тому назад, инки Южной Америки использовали спекание для изготовления ювелирных изделий из золота и платины. Значительный эмпирический прогресс был достигнут в производстве керамики в Египте и Греции и в производстве фарфора в Китае, на Ближнем Востоке и Европе. В Дели возле мечети Кувват-уль-Ислам возвышается железная колонна высотой 7,3 м и весом около 6,5 т, изготовленная примерно в 415 г. н.э. Ученые установили, что железные изделия были изготовлены из частиц губчатого железа, полученного восстановлением богатой железной руды. Таким образом, некоторые приемы порошковой технологии известны человечеству несколько тысячелетий. Возрождение порошковой металлургии произошло в начале XIX в. Важной проблемой в то время было создание эффективной технологии переработки платины. Из-за высокой температуры плавления (1769 °С) и отсутствия соответствующих плавильных устройств платину получали сложным и небезопасным способом – плавлением мышьяковистых сплавов платины с удалением мышьяка при прокаливании. В течение семидесяти лет европейские ученые безуспешно пытались найти простейший способ получить чистую платину и привести ее в ковкое состояние. Русский инженер и ученый П.Г. Соболевский и металлург В.В. Любарский нашли оптимальный способ изготовления металлических изделий из платины: очищенная губчатая платина получалась в результате химической обработки природных соединений платины. Затем губчатая платина подвергалась прессованию и спрессованный материал нагревался и повторно обрабатывался давлением. В результате из губчатого металла получались плотные, компактные платиновые заготовки. В 1827 г. в «Горном журнале» П.Г. Соболевский опубликовал работу «Об очищении и обработке сырой платины». Открытие Соболевского положило начало новой отрасли техники – порошковой металлургии. Современная сущность метода порошковой металлургии состоит в применении исходного сырья в виде порошков металлов и неметаллов, которые прессуются или формуются в изделия заданных размеров, а затем подвергаются термической обработке (спеканию) при температуре ниже точки плавления основного компонента.

Порошковая металлургия обладает следующими достоинствами, обусловившими её развитие.

1. Возможностью получения таких материалов, которые трудно или невозможно получать другими методами. К ним относятся: некоторые тугоплавкие металлы (вольфрам, тантал); сплавы и композиции на основе тугоплавких соединений (твёрдые сплавы на основе карбидов вольфрама, титана и др.): композиции и так называемые псевдосплавы металлов, не смешивающихся в расплавленном виде, в особенности при значительной разнице в температурах плавления (например, вольфрам-медь); композиции из металлов и неметаллов (медь-графит, железо-пластмасса, алюминий - оксид алюминия и т.д.); пористые материалы (для подшипников, фильтров, уплотнений, теплообменников) и ряд др.

2. Порошковая металлургия позволяет экономить металл и значительно снижать себестоимость продукции (например, при изготовлении деталей литьём и обработкой резанием иногда до 60 – 80 % металла теряется в литники, идёт в стружку и т.п.).

3. При использовании чистых исходных порошков можно получить спечённые материалы с меньшим содержанием примесей и с

более точным соответствием заданному составу, чем у обычных литых сплавов.

4. При одинаковом составе и плотности у спечённых материалов свойства выше, чем у плавленых, в частности меньше сказывается неблагоприятное влияние предпочтительной ориентировки (текстуры), которая встречается у ряда литых металлов (например, бериллия) вследствие специфических условий затвердевания расплава. Большой недостаток некоторых литых сплавов (например, быстрорежущих сталей и некоторых жаропрочных сталей) — резкая неоднородность локального состава, вызванная ликвацией при затвердевании. Размеры и форму структурных элементов спечённых материалов легче регулировать, и главное можно получать такие типы взаимного расположения и формы зёрен, которые недостижимы для плавленого металла. Благодаря этим структурным особенностям спечённые металлы более термостойки, лучше переносят воздействие циклических колебаний температуры и напряжений, а также ядерного облучения, что очень важно для материалов новой техники.

Порошковая металлургия имеет и недостатки, тормозящие её развитие: сравнительно высокая стоимость металлических порошков; необходимость спекания в защитной атмосфере, что также увеличивает себестоимость изделий; трудность изготовления в некоторых случаях изделий и заготовок больших размеров; сложность получения металлов и сплавов в компактном беспористом состоянии; необходимость применения чистых исходных порошков для получения чистых металлов.

Недостатки порошковой металлургии так же, как и некоторые её достоинства, нельзя рассматривать как постоянно действующие факторы: в значительной степени они зависят от состояния и развития как самой порошковой металлургии, так и других отраслей промышленности. По мере развития техники методы порошковой металлургии могут вытесняться из одних областей и, наоборот, завоёвывать другие. К примеру, в середине XIX в. в связи с развитием техники получения высоких температур промышленное использование методов порошковой металлургии для изготовления платиновых монет прекратилось. Порошковая металлургия возродилась вновь на рубеже XX в. как способ производства из тугоплавких металлов нитей накала для электрических ламп. Однако развивавшиеся в дальнейшем методы дугового, электронно-лучевого, плазменного плавления и электроимпульсного нагрева позволили получать не достижимые ранее температуры, вследствие чего удельный вес порошковой металлургии в производстве этих металлов несколько снизился. Вместе с тем прогресс техники высоких температур ликвидировал такие недостатки порошковой металлургии, ограничивавшие её развитие, как, например, трудность приготовления порошков чистых металлов и сплавов: метод распыления даёт возможность с достаточной полнотой и эффективностью удалить в шлак примеси и загрязнения, содержавшиеся в металле до расплавления. Благодаря созданию методов всестороннего обжатия порошков при высоких температурах в основном преодолены и трудности изготовления беспористых заготовок крупных размеров.

Спекание порошков как раздел физики твердого тела сформировался (на результатах экспериментальных работ), начиная с 20-х – 50-х годов двадцатого столетия. В настоящее время порошковая металлургия позволяет получать материалы и изделия из них, которые невозможно изготовить другими методами: тугоплавкие материалы, сложнолегированные жаропрочные сплавы, псевдосплавы, композиции металлов с неметаллами, пористые материалы и др. При использовании методов порошковой металлургии существенно уменьшается материалоемкость изделий, увеличивается коэффициент использования материала, снижаются энергозатраты. В последние годы наметились новые направления повышения свойств конструкционных материалов за счет формирования микро- и нанокристаллической структуры. Наноматериалы конструкционного назначения получают в основном методами порошковой металлургии, кристаллизацией из аморфного состояния и интенсивной пластической деформацией. Особенности структуры таких наноматериалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают существенное влияние на их свойства. Конструкционные наноматериалы обладают высокими эксплуатационными свойствами: прочностью при достаточно высоком уровне пластичности; твердостью; износостойкостью; низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичностью;

повышенным сопротивлением мало- и многоцикловой усталости; высокодемпфирующими свойствами. Повышенная низкотемпературная пластичность интерметаллидов и керамики повышает возможность их обработки и получение новых кон-струкционных материалов. Это позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с параметрами, недостижимыми при использовании традиционных материалов. Создание наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической, электротехнической и медицинской техники. В машиностроении создание новых нанокристаллических материалов, покрытий и упрочняющих слоев приводит к оптимизации конструкций, повышению их надежности, энерго- и ресурсосбережению, улучшению трибологических, противоизносных и прочностных свойств изделий.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Общие сведения о спекании порошковых материалов

Явление спекания проявляется в том, что пористое тело, полученное прессованием порошков, после нагревания до надлежащей температуры обнаруживает «усадку» (т. е. уменьшение «внешних» линейных размеров) и становится пропорционально более плотным (пористость его уменьшается); при этом возрастает также механическая прочность тела. Иногда различают, кроме спекания, еще явление взаимного «припекания» нескольких тел, между которыми создан контакт, после нагревания из такой группы тел образуется единое тело, и первоначальный контакт, возможно, имевший место лишь в нескольких точках, оказывается сплошным, вплоть до полного «исчезновения» всяких следов поверхностей раздела между отдельными телами. Оба варианта явления по существу отвечают

«самопроизвольному» заполнению веществом свободного объёма внутри тел или между телами. В реальных технологических условиях спекание порошковых прессовок является сложным физикохимическим процессом. В нем сочетаются физические процессы, определяющие перенос массы и, следовательно, кинетику уплотнения, и химические процессы, зависящие от температуры и состава газовой среды, в которой происходит процесс спекания. На практике явление спекания часто используется не в «чистом» виде. Например, огнеупорные изделия готовят из порошков тугоплавких оксидов с добавлением так называемой «связки», назначение которой бывает различным. Иногда она служит для осуществления реакции в твёрдой фазе и образования новых соединений, цементирующих зёрна исходного материала. В других случаях «связка» добавляется для того, чтобы получить при нагревании на границах зёрен основного вещества малое количество относительно легкоплавкой эвтектики, способствующей быстрой кристаллизации и образованию единого «кристаллического сростка» у тела.

Практикуется также введение «связки» только для сохранения «прочности» у спрессованного порошка, до того как сцепление между зёрнами будет достигнуто в результате «спекания». Необходимость в такой «связке» возникает, когда прессованию подвергается порошок хрупкого вещества. Обычно в случае огнеупорных оксидов при этом вводится органическая связка, выгорающая при нагревании тела в окислительной атмосфере, не влияющей на состояние оксидов. Количество связки берётся столь небольшим, чтобы между зёрнами тела осуществлялся непосредственный контакт, приводящий к «срастанию» зёрен при нагревании. Последний указанный случай отвечает спеканию в чистом виде. Когда же введение связки приводит к реакции в твёрдой фазе или появлению жидкой фазы, развивающиеся процессы являются более сложными. Следует указать, что при прессовании порошков достаточно пластичных веществ не требуется введения «связки» для сохранения прочности прессовок. Пластическая деформация зёрен приводит к столь значительному их взаимному «зацеплнию», что и при нагревании прочность тела и хорошие контакты между зёрнами сохраняются. Практически используется спекание как однокомпонентных, так и многокомпонентных (составленных из порошков различных веществ) тел. В последнем случае, кроме спекания, при нагревании тела могут идти ещё процессы образования сплава (т. е. твёрдых растворов, новых кристаллических фаз и т. п.). Однако и в случае однокомпонентных пористых тел не всегда при нагревании будет протекать одно лишь явление спекания. При прессовании порошка кристаллическая решётка в отдельных зёрнах искажена. При нагревании до температур, при которых становится заметной самодиффузия, одновременно со спеканием будут иметь место явления отдыха и рекристаллизации. Только в пористом монокристаллическом теле с неискажённой кристаллической решёткой можно было бы наблюдать спекание в чистом виде.

В исходном состоянии пористое тело, полученное спрессовыванием порошков, является системой, удаленной от состояния термодинамического равновесия одновременно по многим параметрам. Это обусловлено значительной развитостью свободной поверхности отдельных порошковых частиц и поверхности между дисперсными элементами структуры порошинок, наличием микроискажений в решетке, дислокаций, избыточных вакансий, дефектов упаковки, микрополостей внутри порошинок и т.д. В случае смесей порошков различных веществ неравновесность системы обусловлена также полем градиентов концентрации атомов различных сортов.

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при спекании, можно условно разделить на *mpu cmaduu*. На *начальной стадии* частицы порошка сохраняют свою структурную индивидуальность, между частицами сохраняется граница и понятие контакта. Рекристаллизационное смещение границы между отдельными порошковыми частицами на этой стадии процесса энергетически невыгодно в связи со специфической границей области контакта, когда отрыв границы от вершины острого угла контакта связан с увеличением ее протяженности. На этой стадии процесса в структурах с большой пористостью существенный вклад в уплотнение может внести массоперенос вследствие перемещения порошинок как целого, который сопровождается уменьшением избыточной поверхностной энергии пористой структуры.

На второй стадии спекания пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно распределенных фаз – фазы вещества и фазы пустоты. На этой стадии замкнутые поры еще не сформировались, а контакты между частицами уже исчезают и границы между элементами структуры расположены произвольно, вне связи с начальным расположением границ между порошинками.

На *третьей стадии* в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, и уплотнение тела есть следствие уменьшения числа и общего объема изолированных друг от друга пор.

Очевидно, что эти стадии четко не разграничены: замкнутые поры могут встретиться в реальной прессовке на ранней стадии процесса и начальные контакты – на заключительной.

1.2. Спекание порошковых материалов под давлением

В настоящее время большое внимание привлекают новые матеобладающие уникальными свойствами: риалы. сверхпластичностью хрупких (в обычном состоянии) материалов, ферромагнитными свойствами у неферромагнитных материалов, полупроводниковые материалы с контролируемой шириной запрещенной зоны. Эти свойства обусловлены метастабильным состоянием вещества - аморфным, нанокристаллическим, наличием неравновесных фазовых структур. Большинство этих материалов получают в виде порошков. При консолидации таких порошков главной проблемой является сохранение их исходной метастабильной структуры, так как при высоких температурах они претерпевают фазовые превращения. Применение давления способствует процессу консолидации за счет интенсификации процессов спекания и сокращению времени воздействия высоких температур на консолидируемые порошки. Одним из известных методов получения высокоплотных материалов из порошков с использованием давлений является горячее изостатическое прессование (ГИП). При ГИП порошковый материал находится при температуре около 0,7 Т_{пл} в течение нескольких часов. В метастабильных порошковых материалах такая высокотемпературная выдержка практически всегда вызывает значительные микроструктурные изменения. Поэтому сокращение времени воздействия высоких температур на консолидируемые материалы является главной целью при разработке новых методов.

1.2.1. Механизмы процессов спекания (консолидации) порошков под давлением

Рассмотрим современные представления о механизмах процессов консолидации (спекания) порошков под давлением.

Первоначально механизмы спекания под давлением изучались для процесса горячего изостатического прессования, но физика процессов спекания порошковых материалов под давлением сохраняется неизменной и при повышении величины давления.

Процесс консолидации (спекания) порошкового материала, состоящего из частиц сферической формы, имеющих одинаковый размер, можно условно разделить на две стадии: начальную с относительной плотностью материала менее 90 % от теоретической плотности и конечную с плотностью более 90 % от теоретической. В начальной стадии консолидации можно различать контактные области между частицами, при этом структура пористости в консолидируемом материале в основном – открытая (связанная). Уплотнение материала определяется процессами деформации в областях контактов между частицами. Если для частицы радиусом *R* среднее значение площади одной контактной области есть *s*, а среднее значение контактов для одной частицы – *Z*, то отношение площади всех контактов *s_Z* на поверхности одной частицы к ее полной площади можно связать с относительной плотностью р как

$$s_{Z} = \frac{sZ}{4\pi R^{2}} = \frac{\rho(\rho - \rho_{0})}{1 - \rho_{0}}, \qquad (1.1)$$

где ρ_0 – начальное значение относительной плотности (обычно 64 %). Величина s_Z изменяется от 0 до 1 (при полном уплотнении), когда частицы контактируют по всей поверхности. На начальной стадии деформация частиц происходит в основном в областях контактов. Контактное давление P_c зависит от величины s_Z и определяется внешним давлением P, распределенным по контактным областям при текущем значении относительной плотности ρ :

$$P_c = \frac{P}{\rho s_Z} = \frac{4\pi R^2}{sZ\rho} P. \qquad (1.2)$$

Уравнение (1.2) пренебрегает поверхностным натяжением и влиянием газа в межчастичных порах, так как они незначительны по сравнению с внешним давлением на начальной стадии уплотнения. В ГИП процессе влиянием газа можно пренебречь, если дегазация порошкового материала проводится перед процессом консолидации. Положив среднюю площадь единичного контакта в виде

$$s = \frac{\pi(\rho - \rho_0)}{3(1 - \rho_0)} R^2$$
(1.3)

со средним числом контактов на одну частицу Z = 12D, контактное давление можно привести к виду

$$P_c = \frac{P(1-\rho_0)}{\rho^2(\rho-\rho_0)}.$$
 (1.4)

Для точечных контактов между частицами в начале воздействия давлением (при $\rho = \rho_0$) выражение (1.4) дает бесконечное значение для контактного давления P_c . При увеличении контактной области контактное давление падает и становится равным приложенному давлению, когда достигается полное уплотнение (ρ стремится к 1).

В конечной стадии уплотнения консолидируемый материал представляется однородным, имеющим закрытую пористость, с равными по размеру сферическими порами радиусом *r*, зависящими от относительной пористости ρ:

$$r = R \left(\frac{(1-\rho)}{6}\right)^{1/3}.$$
 (1.5)

Существуют три основных механизма, которые дают вклад в консолидацию материала под давлением: *пластическое течение*, *пороговая* (дислокационная) *ползучесть* материала, *непороговая* (диффузионная) *ползучесть*. Последний механизм определяет процесс спекания без давления и только усиливается в присутствии давления. Первые два механизма имеют место только в присутствии давления. Скорости уплотнения материала за счет пластического течения, пороговой и непороговой ползучести определяются эффективным давлением на контактных границах между частицами. Результирующая скорость уплотнения является суммой вкладов от всех трех механизмов, но для более детального анализа рассмотрим вклад каждого механизма в отдельности.

Пластическое течение. При приложении к консолидируемому материалу внешнего давления P возникающее при этом давление P_c в зонах контактов порошковых частиц существенно превышает внешнее давление. Локально высокое контактное давление может превышать *предел текучести* вещества и вызывать пластическое течение в области контактов между частицами. Пластическое течение материала увеличивает размер площади контакта и понижает контактное давление ниже предела текучести σ_T . Пластическая деформация в контактных областях имеет место в начальной стадии консолидации при условии, что: $P_c \ge 3\sigma_T$. Из выражения (1.4) следует, что величина внешнего давления, при которой имеет место пластическое течение, определяется из соотношения:

$$P_T = 3\rho^2 \frac{(\rho - \rho_0)}{1 - \rho_0} \sigma_T \approx 1.3 \frac{(\rho^3 - \rho_0^{-3})}{1 - \rho_0} \sigma_T.$$
(1.6)

Пластическое течение в начальной стадии уплотнения происходит практически мгновенно по сравнению с общим временем процесса консолидации, поэтому начальное значение относительной плотности ρ_{T1} приближенно равно:

$$\rho_{T1} \approx \left(\frac{(1-\rho_0)P}{1,3\sigma_T} + \rho_0^3\right)^{1/3}.$$
 (1.7)

На заключительной стадии уплотнения пластическое течение консолидируемого материала происходит только при той *величине* внешнего давления, которая вызывает пластическую деформацию сферической оболочки, окружающей каждую *пору*. Относительная плотность материала, при которой может наблюдаться процесс пластического течения на завершающей стадии консолидации при внешнем давлении *P*, определяется выражением:

$$\rho_{T2} = 1 - \exp\left(-\frac{3P}{2\sigma_T}\right). \tag{1.8}$$

В некоторых новых перспективных методах консолидации порошковых материалов возможно уплотнение только за счет пластического течения.

Пороговая (дислокационная) ползучесть. Когда пластическое течение прекращается, размер контактной области продолжает возрастать за счет процесса пороговой ползучести материала.

Скорость уплотнения при пороговой ползучести на начальной стадии процесса определяется выражением:

$$\rho = 3\left(\rho^2 / \rho_0\right)^{1/3} \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_0}{\sigma_0^n}\right) \left(\frac{P_c}{3}\right)^n , \qquad (1.9)$$

где $\dot{\varepsilon}_0$, σ_0 , n – константы материала, характеризующие скорость пороговой ползучести.

Скорость уплотнения материала на завершающей стадии процесса консолидации при пороговом законе ползучести имеет вид

$$\dot{\rho} = \frac{3}{2} \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \frac{\rho(1-\rho)}{\left[1 - (1-\rho)^{1/n} \right]^n} \left(\frac{3P_c}{2n} \right)^n.$$
(1.10)

Как правило, пороговая ползучесть дает малый вклад в процесс консолидации материалов при высоких давлениях в том случае, когда высокотемпературное воздействие кратковременно.

Непороговая (диффузионная) ползучесть. Диффузионный массоперенос в объеме и по границам зерен вносит вклад в процесс спекания. Диффузия ускоряется под действием внешнего давления за счет сдвиговых компонентов тензора напряжений на контактных границах между частицами. Показано, что при пластическом течении под действием внешнего приложенного давления существенно возрастает концентрация дефектов кристаллической решетки до уровня предплавильных температур и усиливается диффузионный массоперенос. При этом скорость уплотнения на начальной стадии консолидации порошкового материала определяется диффузионным ростом отдельной контактной области и увеличением количества контактных областей, приходящихся на одну частицу. Эта скорость может быть записана в виде

$$\dot{\rho} = A \frac{P_c \Omega}{R^3} \left[\frac{D_V}{kT} R(\dot{\rho} - \dot{\rho}_0) + \frac{\delta D_b}{kT} \right], \qquad (1.11)$$

где $A = C_1(1-\rho_0)^2/(\rho-\rho_0)^2$, C_1 – числовая константа; Ω – атомный объем; D_V – объемный коэффициент диффузии; δD_b – коэффициент граничной диффузии, умноженный на толщину межзеренной границы; k – постоянная Больцмана и T – температура. Так как большое число мелких межчастичных контактов приводят к более высокой скорости уплотнения при диффузионном механизме ползучести, чем малое число крупных контактных областей, поэтому скорость диффузионного механизма консолидации сильно зависит от размера частиц R в отличие от механизма пороговой ползучести, скорость которой не зависит от размера частиц (см. (1.9), (1.10)).

Диффузионный вклад в уплотнение на заключительной стадии консолидации порошкового материала дается следующим выражением:

$$\dot{\rho} = B \frac{P\Omega}{R^3} \left[\frac{D_V}{kT} R (1 - \dot{\rho})^{1/3} + \frac{\delta D_b}{kT} \right], \qquad (1.12)$$

где $B = C_2(1-\rho)^{1/2}$ и C_2 – числовая константа. При высокой температуре доминирующим механизмом непороговой ползучести является объемная диффузия, а при низких температурах – зернограничная диффузия.

Диаграмма механизмов спекания (консолидации) материалов. Результирующая скорость уплотнения материала определяется суммой вкладов от всех процессов, рассмотренных выше. Однако установлено, что один из механизмов уплотнения является почти всегда доминирующим при определенных условиях. Области доминирования различных механизмов уплотнения зависят от приложенного внешнего давления и температуры консолидации материала. Вклады от каждого механизма в процессе уплотнения можно представить в виде диаграммы, которая иллюстрирует достигаемую плотность материала как функцию давления и температуры и (или) времени процесса. Такие диаграммы, определяющие доминирующий механизм, скорости и времена уплотнения как функции внешних параметров, построены для ряда материалов (рис. 1 - 3). С использованием этих диаграмм достигается более детальное представление о действующих механизмах уплотнения в различных методах консолидации порошковых материалов в зависимости от параметров процесса.



Рис. 2. Условия уплотнения ГИП и квазиизостатического прессования для инструментальной стали с размером частиц 50 мкм при 1473 К (RELATIVE DENSITY – относительная плотность; DIFFUSION – диффузия; POWER-LAW CREEP – степенной закон ползучести; YIELD – пластическое течение; QUASI-ISOSTATIC – квазиизостатическое; TOOL STEEL – инструментальная сталь)



Рис. 3. Диаграмма уплотнения порошка TiA1 с начальной плотностью 62 % при T № 1480 К (NH-CRP 1 – закон ползучести Nabarro-Herring в начальной стадии уплотнения, PL-CRP 1 и PL-CRP2 – дислокационная ползучесть на 1 и 2 стадии уплотнения соответственно; Relative Density – относительная плотность; Normalized Presuure – безразмерное давление)

1.2.2. Примеры современных методов консолидации

Как уже отмечалось, приложение давления усиливает процесс уплотнения порошка за счет переупаковки частиц, пластического течения и ползучести, стимулируя диффузионные процессы. Разработано большое число способов консолидации порошков под давлением, которые приведены в табл. 1 соответственно применяемому диапазону давлений.

Для сравнения в табл. 1 приводятся консолидация взрывом при очень высоких давлениях и за предельно короткие времена и горячее изостатическое прессование (ГИП) с низкими давлениями, но прикладываемые в течение длительного времени.

Таблица 1

Процесс	Давление,	Длительность,	Направление
	ГПа	с	воздействия
Горячее прессование	0,01 - 0,03	$10^3 - 10^4$	Одноосное
Горячее изостатическое прессование (ГИП)	0,1-0,3	$10^3 - 10^4$	Изостатическое
Горячая экструзия	0,1-1,0	$10^2 - 10^2$	Сложное
Быстрая равноугловая	0,1-1,0	$10 - 10^2$	Квазиизостатическое
консолидация (ROC)			
Ceracon-процесс	0,1-2,0	$10 - 10^3$	Квазиизостатическое
Плазмо-активированное	0,01 - 0,10	$10 - 10^2$	Одноосное
спекание (PAS)			
Холодное прессование	3 - 4,5	~ 10	Одноосное
Консолидация взрывом	10 - 100	10-6	Сложное

Сравнение процессов консолидации с применением давления

Холодное спекание использует высокое давление в течение короткого времени, но полное уплотнение достигается последующим теплым спеканием. Аналогичным методом холодного спекания является «давление + сдвиг» при комнатной температуре до очень высоких уровней деформации, разработанный Коржниковым. В настоящее время представляют интерес методы консолидации, сочетающие использование от средних до высоких давлений и короткие времена консолидации (порядка нескольких минут) при высоких температурах, к ним относятся Ceracon, быстрая равноугловая консолидация (ROC) и плазмо-активированное спекание (PAS). Первые два процесса проводятся при более высоком давлении, чем ГИП так, что возможен компромисс между давлением и температурой для сохранения метастабильной структуры в консолидированном материале. Плазмо-активированное спекание является недавно разработанным процессом консолидации, который включает плазменный разряд для активирования поверхности частиц порошка и, таким образом, интенсификации спекаемости частиц и сокращения времени высокотемпературного воздействия.

Направленность приложенных сил (сдвига в зависимости от компонент давления) в различных способах консолидации является полезным критерием для их сравнения (см. табл. 1). Эта направ-

ленность предполагает отношение сдвиговых компонент к нормальным компонентам тензора напряжений. Изостатическое давление состоит главным образом из нормальных сжимающих напряжений. Это соответствует ГИП, хотя некоторые девиаторные негидростатические напряжения могут возникать из-за неоднородностей в аппарате ГИП. Эти напряжения тем не менее малы и ими будем пренебрегать при этом сравнении. Применение такого квазиизостатического давления, какое используется в Ceracon- или ROC-процессах, по существу включает определенную, контролируемую величину негидростатических (сдвиговых) компонент. Сдвиговая компонента становится важной в консолидации тех систем, в которых оксидные слои на частицах порошка являются особенно прочными и стабильными (т.е. оксиды алюминия). Сдвиговое напряжение обеспечивает относительное движение между противоположными сторонами сжимающихся пор, которое приводит к механическому разрушению поверхностных оксидов. Следовательно, появляются новые чистые поверхности, по которым образуется прочное соединение между этими поверхностями порошковых частиц. Очевидно, процессы экструзии и горячей штамповки сопровождаются наибольшими сдвиговыми напряжениями. Поэтому эти процессы обладают наибольшими возможностями для консолидации порошковых систем со стабильными оксидами на поверхности частиц.

Процессы квазиизостатической консолидации под высоким давлением. Квазиизостатический процесс Ceracon (рис. 4) использует гранулированную среду в качестве передающей давление вместо жидкости, используемой в горячем изостатическом прессовании.

Заготовки уплотняемого материала помещаются в гранулированную среду, и одноосное давление прикладывается к гранулированной среде. При приложении давления частицы гранулированной среды с легкостью обтекают заготовку и перераспределяют приложенное давление квазиизостатическим способом. Сегасоп-процесс можно контролировать введением различных соотношений между сдвиговыми и нормальными компонентами напряжений за счет конструкции матрицы и выбора прессующей среды.



Рис. 4 Схема консолидации в Ceracon-процессе (DIE – матрица; ROBOT – робот; RECYCLE – повторение цикла)

Процесс быстрой равноугловой консолидации (ROC) также имеет отношение к категории процессов квазиизостатической консолидации. Главным отличием процесса ROC от Ceracon является природа передающей давление среды. В ROC-процессе «жидкая» матрица (такой сильнодеформируемый материал при рабочей температуре, как металлы или стекла) используется для прессования порошка в близком к гидростатическому поле давления.

Как уже отмечено, эти современные нетрадиционные процессы используют более высокие давления при более коротких временах воздействия, чем при ГИП. Они основываются на хорошо известном соотношении между давлением и температурой для достижения заданной плотности. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведена диаграмма взаимосвязи между давлением и температурой для достижения заданной плотности, в которой дано соответствие между давлением и температурой для конечного значения (99 %) относительной плотности консолидируемого материала, достигаемого в течение 1 ч для ряда порошковых материалов. Для порошков металлов давление возрастает на порядок в результате уменьшения температуры консолидации от 0,8 $T_{пл}$ до 0,5 $T_{пл}$ – 0,6 $T_{пл}$. Такое снижение температуры уменьшает скорость роста зерен при консолидации порошкового материала приблизительно 5 – 9 порядков величины при энергии активации ≈ 300 кДж/моль. Так как для материалов с ультрамелким зерном принципиальным требованием при их консолидации является ограничение роста зерен, то это достигается за счет приложения высокого давления. Кроме того, кратковременность приложения давления, что характерно для процессов консолидации с использованием высоких давлений, также обеспечивает сохранение ультрамелкозернистой структуры материала.

Сравнение параметров квазиизостатических процессов и горячего изостатического прессования приведено на рис. 2, который описывает уплотнение инструментальной стали.

Это сравнение отражает достаточно наглядно различия между доминирующими механизмами консолидации для ГИП и квазиизостатического прессования. Для традиционных условий ГИП при давлении около 100 МПа диаграмма (см. рис. 3) показывает, что пластическое течение дает вклад в уплотнение на начальной стадии. Эта стадия характеризуется точечными контактами между частицами. При увеличении площади контактов этого давления недостаточно для того, чтобы превысить предел текучести. Дальнейшее уплотнение достигается за счет дислокационной (пороговой) ползучести, которая является основным механизмом. Полное уплотнение достигается за счет диффузионно-контролируемого уплотнения.

При высоких давлениях, например приблизительно при 1 ГПа, пластическое течение становится доминирующим механизмом (см. рис. 2), а окончательное уплотнение достигается за счет дислокационной ползучести. При очень высоких давлениях, выше 2 ГПа для инструментальной стали, полное уплотнение может быть достигнуто исключительно пластическим течением и практически одномоментно. Данный пример наглядно показывает, что приложение высого давления значительно сокращает время консолидации. Более того высокие давления могут также заменять использование высоких температур. Компромиссные варианты между более высокими давлениями и более низкими температурами приведены на рис. 1 (линией, обозначенной как «инструментальная сталь»). Увеличение давления в четыре раза (с 100 до 400 МПа) позволяет снизить температуру консолидации примерно на 380 К при той же длительности процесса. Как уже было сказано, такой и более высокий уровни давлений достигаются при квазиизостатических процессах консолидации.

Квазиизостатические процессы - Ceracon и ROC - обеспечивают схожие условия консолидации. Например, этими процессами могут быть консолидированы трудноспекаемые порошки алюминидов титана. Эти порошки трудны для деформирования из-за присущей хрупкости интерметаллидных соединений и присутствием стабильных оксидов алюминия на поверхности частиц. Так, Ceracon-процесс применялся для консолидации быстрозакаленных порошков TiAl и беспористый материал был получен при температуре 1473 К под давлением 1.24 ГПа в течение 45 с. Данный результат свидетельствует о том, что Ceracon-процесс создает достаточные сдвиговые напряжения между частицами порошка, чтобы вызвать разрушение оксидных пленок на поверхности частиц, и обеспечивает последующее прочное соединение частиц по очищенным поверхностям. Высокий уровень давления в Ceracon процессе обеспечивает консолидацию порошкового материала за счет механизма пластического течения (см. рис. 3).

На рис. З линия, характеризующая Ceracon-процесс, лежит вблизи границы между линиями пластического течения и дислокационной ползучести. Увеличение длительности Ceracon-процесса, приводящее к более высокой плотности, свидетельствует о том, что механизмы дислокационной ползучести также дают вклад в уплотнение на конечной стадии консолидации TiA1.

При сравнении с результатами консолидации TiA1 традиционными способами Ceracon-процесс имеет преимущества. Например, при экструзии только высокая степень деформации (16:1) и высокая температура 1700 К дают такой же результат, как и Ceracon. Аналогично, горячее изостатическое прессование необходимо заменить процессом горячей экструзии, чтобы получить однородную структуру TiA1.

Применение быстрой равноугловой консолидации (ROC) позволяет получать Ti₃Al с сохранением исходной ультрамелкозернистой структуры. При этом механические свойства материалов, полученные ROC-процессом, сопоставимы или лучше, чем консолидированные традиционными способами.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ КОНСОЛИДАЦИИ (СПЕКАНИЯ) ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Способы спекания порошковых материалов с использованием электрического тока имеют общие черты с обычным и активированным спеканием, горячим прессованием, а на уровне элементарных актов – с микроэлектросваркой. Тем не менее, данный вид консолидации порошковых и дисперсных материалов имеет немало выделяющих его в самостоятельное особенностей, научнотехническое направление порошковой металлургии. Воздействие импульсов электрического тока на металлические порошки и другие дисперсные материалы порождает в них ряд специфических явлений. На контактных участках между соседними частицами под влиянием тока происходит интенсивный массоперенос в твердой фазе. Кроме этого, часть материала может расплавляться и испариться, что сопровождается еще более интенсивным массопереносом. В результате в однокомпонентных порошковых прессовках идет процесс быстрого спекания. Для поликомпонентных порошковых систем характерно интенсивное сплавообразование или возникновение новых фаз, не входящих в исходную композицию («реакционное спекание»). В зависимости от параметров процесса (давление на порошковую среду, амплитуда и длительность импульсов электрического тока) процесс спекания может протекать по-разному. В связи с этим в широких пределах изменяются структура и свойства спеченных материалов. С помощью методов электроспекания порошков можно получать материалы, обладающие неоспоримыми преимуществами перед аналогичными порошковыми материалами, изготовленными без пропускания электрического тока. Примерами служат материалы для алмазных инструментов, конструкционного и антифрикционного назначения из сплавов на основе алюминия и алюминиевой бронзы, детали из бериллия, титана и титановых сплавов, композиции типа металл-диэлектрик и ряд других. Методы спекания с использованием электрического тока позволяют во многих случаях отказаться от использования защитных газовых сред (или вакуума), а также совмещают в одной операции формование и спекание порошковых заготовок. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошок обуславливает многочисленность этих методов. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное спекание, электроимпульсное прессование, развиваемые в странах СНГ. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Discharge Compaction (EDC).

При электроспекании существенное значение имеют временные зависимости механического и электрического воздействия и их взаимосвязь. Наиболее простым примером непостоянного механического воздействия является нарастающее нагружение, при котором электроды-пуансоны движутся навстречу друг другу. Однако большего эффекта можно достичь при других способах нагружения. В зависимости от состояния межчастичных контактов приложение разности потенциалов может приводить к весьма различным явлениям. При более высоком сопротивлении межчастичного контакта по сравнению с сопротивлением металла в глубине порошковой частицы происходит более интенсивное выделение тепла в районе этого контакта, чем в объеме частицы. Это обстоятельство широко используется в электроразрядном спекании, иногда этот процесс называют электроискровым спеканием.

2.1. Электроразрядное спекание

Электроразрядное спекание (ЭРС), как правило, состоит из двух тесно связанных между собой стадий. Первая стадия включает пропускание электрического тока через слабоспрессованный порошок. При этом на многих межчастичных контактах возникает искрение, сопровождающееся разрушением поверхностных оксидных пленок, которые почти всегда имеются на частицах. Таким образом, в исходном состоянии между частицами возникают относительно слабые контактные связи при механическом давлении ≤10 МПа, что обуславливает при пропускании электрического тока пространственный разряд внутри засыпки порошка. Для спекания используется обычно суперпозиция постоянного и переменного токов (пульсирующий ток). Однако возможно использование и переменного тока, в частности тока промышленной частоты. Существенное изменение состояния поверхности частиц наблюдается и при обработке лишь одним высокочастотным током. Например, в массе предварительно окисленного железного порошка (размер частиц ~ 250 мкм) в результате пропускания тока частотой ~ 1 МГц возникало интенсивное искрообразование, и, как следствие, происходила очистка поверхности порошковых частиц от оксидных пленок. Таким образом, искровой разряд создает необходимые предпосылки для спекания частиц. Далее процесс переходит во вторую стадию, заключающуюся в образовании металлических контактов между частицами и уплотнении порошкового тела. Вторая стадия протекает при увеличенной силе тока и под более высоким давлением, чем первая. Однако это повышенное давление в конце процесса в 10 - 20 раз ниже давления при холодном прессовании, что позволяет использовать для электроразрядного спекания менее мощное прессовое оборудование. Температура достигает максимального значения в конце периода действия повышенного давления. После этого ток отключают, давление медленно понижают в течение периода охлаждения. В первой (искровой) стадии плотность тока составляет несколько ампер на квадратный сантиметр, во второй стадии (консолидации) она достигает нескольких килоампер на квадратный сантиметр. Особенности процесса электроразрядного спекания удается выяснить при использовании порош-

ков с поверхностными оксидными пленками разной толщины. В работах А.И. Райченко с сотрудниками было показано, что существенным отличием электроразрядного спекания от горячего прессования является применение предварительного уплотнения под таким небольшим давлением, что при приложении разности потенциалов обеспечиваются условия для образования между соседними частицами искрового разряда. В результате за счет ионных столкновений в промежутках между частицами и на поверхности частиц происходит интенсивное тепловыделение, значительно превышающее обычный нагрев за счет джоулева тепла. В порошковом теле имеют место диффузионные процессы: диффузия в твердых частицах и на их поверхности, а также электроперенос ионов в межчастичном пространстве под действием приложенного электрического поля. Между частицами возникают перемычки из расплавленного металла. Одновременно за счет ионных столкновений и увеличения температуры приповерхностных участков происходит интенсивная очистка поверхности частиц порошка, что приводит к интенсификации процесса спекания. Показателем важности давления подпрессовки может служить зависимость пористости спеченных образцов от указанного параметра. Эта зависимость имеет немонотонный характер. Для порошка электролитического никеля (степень окисленности 0,06 %) соответствующая зависимость имеет минимум при давлении подпрессовки 1,57 – 1,96 МПа. С ростом степени окисленности порошка минимум смещается в сторону больших давлений. При давлении подпрессовки ниже критического значения происходит локальный электрический пробой, в результате которого в образце возникает довольно большой канал, где проходил ток пробоя, причем порошок в нем не спечен, а проплавлен. Иногда такие каналы пробоя проходят не в одном, а в нескольких местах прессовки. Давление подпрессовки, не меньшее критического, обеспечивает рассредоточение большого канала пробоя на множество локальных каналов, причем они более или менее равномерно распределяются по всему объему прессовки. Аналогичные результаты получены и при опытах с алюминиевым порошком. Значение критического давления подпрессовки определяется экспериментально. Повышение давления подпрессовки от нуля до критического значения приводит к увеличению до максимального количества межчастичных промежутков, в которых происходит электрический разряд. Возникшие микродуги сваривают соседние частицы, приэтом максимальному выделению тепловой энергии в межчастичных контактах соответствует минимальная пористость полученных образцов. Давление подпрессовки существенно влияет и на механические свойства спеченных материалов. Экспериментальные данные показывают, что, изменяя величину давления подпрессовки, можно создавать условия для протекания различных процессов – электроразрядного спекания, горячего прессования, процессов промежуточного типа, – и, следовательно, получать материалы с различными физико-механическими свойствами.

Постоянная составляющая электрического тока служит преимущественно для выделения в материале тепла в соответствии с законом Джоуля – Ленца. Вместо постоянного тока может использоваться низкочастотный ток, в частности ток частотой 50 Гц. Высокочастотная составляющая служит главным образом для создания искрового разряда. Частота высокочастотной составляющей тока находится в диапазоне от 1 кГц до ~ 100 МГц. Включение тока (одно- или многократное) часто положительно влияет на результаты электроразрядного спекания. Физический механизм искрообразующего действия высокочастотной составляющей тока спекания пока полностью не выяснен. Однако известно, что оксидные пленки – в большинстве случаев слабопроводящие вещества (полупроводники). В случае переменного напряжения, кроме джоулева тепла, в них выделяется тепло, обусловленное диэлектрическими потерями. При переходе от постоянного напряжения к переменному можно ожидать, что, кроме электрического пробоя, повышается количество элементарных актов теплового пробоя. Опыт показывает, что одновременное пропускание постоянного и переменного токов ускоряет припекание частиц и способствует более высокой и равномерной по объему плотности, чем в случае какого-либо другого электрического воздействия. Выбор оптимального соотношения силы переменного и постоянного токов благодаря использованию скин-эффекта для переменного тока обеспечивает выравнивание температуры по сечению образца. Получаемый в результате консолидированный материал имеет однородные свойства.

Исходными компонентами, входящими в конечный продукт электроразрядного спекания наряду с веществами в твердой фазе. может выступать и газ. Примером осуществления такого процесса является получение образцов нитридов. Для этого формование и спекание производят одновременно, взяв в качестве исходных материалов порошок элемента, способного образовывать нитриды, и азот, которым заполняют пространство между порошковыми частицами. Пропускание электрического тока вызывает искрение и обеспечивает протекание реакции азотирования. Чем мельче исходный порошок, тем скорее и полнее осуществляется образование нитрида. Для полного протекания реакции надо подать необходимое количество азота посредством повышения его давления. Таким образом, можно изготавливать нитриды кремния, бора, олова, титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, урана, марганца, железа, фосфора, серы, алюминия, галлия, индия, германия. Возможно изготовление смешанных нитридов, для чего в исходной шихте должны быть смеси порошков соответствующих элементов. Пористость получаемых материалов регулируется в широких пределах. В частности, по этой технологии сравнительно несложно получить беспористый материал. При этом расход подводимой электрической энергии невелик, так как основную часть времени пропускается слабый ток, а сильный ток необходим только в начале процесса, затем нужная для уплотнения повышенная температура обеспечивается за счет тепла экзотермической реакции образования нитрида. Благодаря внутреннему нагреву получается изделие с однородной плотностью. Для получения оксинитридов пространство между порошковыми частицами заполняют смесью азота и кислорода в необходимой пропорции.

2.2. Электроимпульсное спекание под давлением

Эффективным методом получения материалов с требуемыми свойствами является электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД). Этот способ во многом схож с электроразрядным спеканием. Прямое пропускание через прессовку кратковременных импульсов электрического тока большой силы и низкого напряжения

при одновременном давлении активирует и ускоряет процессы уплотнения. За короткое время, измеряемое секундами (реже десятками секунд), получают материалы с заданными свойствами, зависящими от химического состава и структуры. Данным способом можно получать материалы с различной плотностью, в том числе и практически беспористые. Исследованы характер изменения электросопротивления и уплотняемости на основных стадиях процесса спекания при давлениях 13 – 118 МПа. Диапазон используемых давлений ограничен снизу начальным электросопротивлением холодной прессовки, а сверху – прочностью и стойкостью прессформ и токоподводящих пуансонов. Процесс ЭИСД начинается с холодного прессования порошковой засыпки в пресс-форме и характеризуется быстрым нарастанием плотности в результате перемещения частиц в поры, хрупкого разрушения арочных мостиков между частицами, а также пластической деформации частиц в области межчастичных контактов. Выдержка прессовки под постоянным давлением без включения тока не приводит к дальнейшему уплотнению. С момента включения тока через прессовку начинается её разогрев теплом, выделяющемся на активном сопротивлении. Импульсное включение тока способствует равномерному нагреву прессовки, стабилизации электросопротивления, предупреждает перегрев микроконтактов частиц. На начальной стадии нагрева имеет место медленное увеличение проводимости прессовки и нарастание силы тока. Уплотнение материала при этом также растет очень медленно. Каждый последующий импульс тока характеризуется меньшим напряжением и большим значением силы тока по сравнению с предыдущим. Наиболее интенсивное уплотнение наблюдается во время снижения напряжения и увеличения тока, что обусловлено нарастанием пластического течения материала и ползучестью под давлением. Начало быстрого нарастания скорости уплотнения соответствует температуре 670 – 720 °С. На конечной стадии нагрева уплотнение материала происходит с меньшей скоростью. После прекращения импульсов тока в течение некоторого промежутка времени спекаемый материал охлаждается под давлением.

Получены зависимости плотности и удельного сопротивления холодных прессовок из порошков железа, ферросплавов и тройных смесей «железо – феррохром – карбид кремния» (карбид бора) от

давления прессования и от содержания в смеси металлических и неметаллических порошков. Установлено, что значение начального vдельного электросопротивления < 10 − 15·10⁻⁴ Ом·см необходимо для стабильного проведения процесса спекания, которое достигается для металлических порошков и их смесей при 13 – 25 МПа. Для смесей, содержащих плохопроводящие порошки, давление в 118 МПа оказывается недостаточным. Применение более высоких давлений ограничено прочностью и стойкостью пресс-форм и токоподводящих пуансонов. Выбором режима электроимпульсного спекания под давлением можно получать материалы с равновесной неравновесной структурой. Большое влияние на И физикомеханические свойства спеченных материалов оказывают параметры режима ЭИСД. Материал с неравновесной структурой представляет собой матрицу с закрепленными в ней включениями твердых частиц феррохрома, карбида хрома. Для спекания и припекания такого материала к стальной подложке установлены значения основных параметров: прикладываемое давление, плотность тока, напряжение, длительность импульсов тока и их скважность. Длительность всего процесса ЭИСД зависит от размеров и конфигурации деталей. Проведенным исследованием выявлено ускорение диффузионных процессов при ЭИСД по сравнению с диффузией хрома в компактную сталь при диффузионном хромировании, что обусловлено особенностями данного метода, а также увеличенным содержанием примесей и повышенной концентрацией структурных дефектов в порошковом материале. Это способствует преобладанию поверхностной и граничной диффузии по сравнению с граничной и объемной диффузией в компактной стали. Значительное повышение эффективных коэффициентов диффузии хрома по сравнению с традиционным спеканием и динамическим горячим прессованием обусловлено спецификой термодинамических условий метода ЭИСД. Массоперенос ускоряется благодаря созданию градиента температур и появлению микрожидкой фазы в контактах частиц, повышению скорости деформации. При наличии жидкой фазы ускорению диффузии способствует воздействие электромагнитных полей, смачивание, перемешивание расплава, кристаллизация. Подбирая режимы ЭИСД, можно регулировать скорости развития химической и структурной неоднородности хрома в железе в пограничной зоне с частицами феррохрома, обеспечивая нужное легирование матрицы и частичное сохранение упрочняющих частиц феррохрома. Материалы на основе ферросплавов, полученные электроимпульсным спеканием под давлением порошковых смесей, обладают повышенной износостойкостью в условиях эксплуатации упрочненных деталей рабочих органов строительных и дорожных машин.

2.3. Электроимпульсное спекание

При электроимпульсном спекании (ЭИС) электропроводная шихта помещается в матрицу из неэлектропроводного материала. Подведенные к порошковой засыпке пуансоны поджимаются к ней только для создания электрического контакта. Сущность процесса состоит в разряде электрической энергии, запасенной в конденсаторах, в результате чего высоковольтный импульс тока протекает через порошковую засыпку. При протекании тока через засыпку порошка оксидные пленки на поверхности частиц порошка разрушаются и порошок спрессовывается в пористую заготовку с достаточной прочностью. Уплотнение порошка осуществляется только силами магнитного поля, а соединение частиц осуществляется в основном из-за оплавления контактов между частицами с образованием межчастичных перешейков. Степень уплотнения порошка зависит от параметров электрической цепи и свойств частиц порошка. Практическим и экономическим преимуществом этого процесса консолидации порошка является легкость извлечения полученных прессовок из матрицы, которая может быть изготовлена из дешевого материала и использоваться многократно. Высоковольтный импульс тока помимо пробоя оксидных пленок и нагрева порошкового материала создает сильное магнитное поле и направленный по радиусу к центру «пинч-эффект», прессущий порошковый образец. Если количество энергии электрического разряда на единицу массы металлического порошка превышает определенное минимальное критическое значение, но в то же время меньше определенного минимального значения и подведена достаточная энергия, то достигается необходимая степень уплотнения порош-

кового образца. Степень уплотнения при заданном количестве подведенной энергии зависит от таких параметров, как сопротивление окисных пленок, размер частиц порошка, физические и химические свойства материала порошка, а также геометрия порошковой заготовки и ее размеры. Наиболее важным элементом процесса электроимпульсного спекания является стадия локального плавления и последующей локальной сварки смежных частиц порошка в точках взаимного контакта, приводящей к образованию большого числа мостиков сварки между частицами. До того как этот процесс локальной сварки плавлением распространяется на весь объем засыпки порошка, невозможны ни рост прочностных свойств (путем образования и роста мостиков между частицами), ни повышение плотности (путем уплотнения в радиальном направлении давлением, создаваемым электромагнитным полем). Во время охлаждения отдельные мостики могут разрушаться вследствие уменьшения объема. Полного уплотнения порошковой заготовки не происходит, поскольку между частицами порошка заперто некоторое количество газа. Это явление встречается особенно часто в случае порошков со сферическими частицами, получаемыми распылением. Во время нагрева давление газа, оставшегося в порах и карманах, сильно возрастает, в результате чего начинается миграция молекул газа через пустоты и каналы в направлении зоны жидкого металла (растворимость газа в жидкости выше, чем в твердых телах). После попадания газа в зону жидкого металла они накапливаются и образуют пузырьки, которые после достижения критического размера мигрируют и выходят в поры. Поскольку промежуток времени, в течение которого материал остается жидким, весьма мал, в поры выходит только часть пузырьков. На последнем этапе кристаллизации, когда материал мостика не является ни полностью жидким, ни полностью твердым («рыхлое состояние»), газы, улетучиваясь из зоны мостика, образуют небольшие полости и каналы. Такие полости наблюдаются в центре мостиков, соединяющих соседние частицы. Растровая электронная микроскопия образцов, полученных электроимпульсным спеканием, отчетливо показала разрушение оксидных пленок в сплавленных участках межчастичных мостиков и целостность оксидных пленок в остальных участках поверхности частиц порошка.

Экспериментами по ЭИС порошков установлено, что с помощью высоковольтного электрического разряда можно консолидировать большинство металлических порошков. Этот метод обладает преимуществом высокоскоростного (в течение нескольких миллисекунд) спекания металлических порошков.

2.4. Электроимпульсное прессование

Электроимпульсное прессование (ЭИП) представляет собой метод получения компактных изделий из порошков, в котором используется одновременное воздействие на порошковую заготовку короткого мощного высоковольтного импульса электрического тока и механического давления. Длительность импульса тока, как правило, не более 10^{-3} с, а амплитуда плотности тока в импульсе: $j > 10^4$ A/см².

Принципиальная схема процесса ЭИП приведена на рис.5. Порошковый материал 1 помещается в матрицу 2 из неэлектропроводного материала. Электроды-пуансоны 3 передают давление на порошковую заготовку от пневмопресса и одновременно служат токоподводами от генератора импульсов тока к прессуемому порошку 1. Для создания мощных импульсов тока используется батарея высоковольтных импульсных конденсаторов, разряд которой обеспечивает мощное энерговыделение в порошковой прессовке.



Рис. 5. Принципиальная схема процесса ЭИП

Наиболее важной особенностью ЭИП порошковых материалов является концентрация высокой плотности выделяемой энергии в зонах контактов частиц порошка. Поэтому исходное состояние поверхности частиц порошка (толщина и структура оксидных пленок, наличие посторонних примесей и т. п.), форма самих частиц порошка и их размеры, а также внешнее давление на порошковую заготовку существенно влияют на характер физических процессов при ЭИП. Наряду с этим, определяющими факторами являются: скорость ввода энергии электромагнитного поля в порошковый материал; характер и величина механического давления, приложенного к порошковому материалу в процессе ЭИП. Высокая плотность энергии в зонах контактов частиц может переводить вещество из твердого состояния в жидкое и частично в плотную низкотемпературную плазму. Физические процессы в контактных зонах характеризуются пространственной неоднородностью и нестационарностью во времени. Их изучение и выявление основных закономерностей поведения материала в зонах контактов частиц позволяет установить оптимальные параметры процесса ЭИП. В процессе ЭИП порошковая заготовка обжимается как силами магнитного поля, создаваемого электрическим током, проходящим через заготовку, так и давлением от внешней системы нагружения. Для создания мощных импульсов тока используются высоковольтные источники тока (батареи конденсаторов). Повышение импульсного напряжения на батарее конденсаторов приводит к существенному увеличению энерговыделения в порошковой прессовке, что позволяет увеличить габариты компактных изделий. В первой работе по ЭИП, компактизация осуществлялась при пропускании мощных коротких (10⁻³ - 10⁻⁵ с) импульсов электрического тока от высоковольтных генераторов, обеспечивающих протекание тока через прессовку с плотностью до 10⁷ A/см². Короткая длительность импульса при ЭИП обеспечивает высокую скорость компактизации порошкового материала, что дает возможность проводить его в большинстве случаев на воздухе без использования защитной атмосферы или вакуума. В этом электроимпульсное прессование выгодно отличается от других методов консолидации, использующих низковольтные импульсы тока, где вследствие относительно большей длительности процесса нагрева окисление уплотняемого материала может происходить в большей степени. Высокая скорость консолилации при ЭИП позволяет также фиксировать в изделии свойства и состав исходного порошка. Импульсный нагрев без внешнего давления (электроимпульсное спекание) позволяет получать пористые изделия (с плотностью материала 60 – 70 % от теоретической). Попытки повысить величину вводимой в порошок энергии с целью повышения плотности готовых изделий без применения внешнего давления приводят к возникновению явления электрического пробоя в объеме изделия. Приложение к пуансонам-электродам давления 50 – 500 МПа и последующий импульсный нагрев позволяют существенно повысить плотность готовых изделий и получать практически беспористые материалы (до 99,98 % от теоретической). Таким образом, основными параметрами, контролирующими процесс уплотнения при ЭИП являются плотность тока в импульсе через прессовку, длительность импульса и внешнее давление прессования. Значительное влияние также оказывает форма и размер частиц, а также диаметр и высота прессовки. Меняя соответственным образом эти параметры, можно получать как достаточно пористые каркасы с плотностью порядка 25 %, например для последующей пропитки, так и практически беспористые материалы, причем, как правило, прочностные свойства материалов, полученных ЭИП, превосходят таковые у аналогичных литых материалов.

С целью более полного использования преимуществ, возникающих при прохождении коротких импульсов тока с плотностью до 10⁷ А/см² через поджатый определенным давлением брикет с помощью различных приспособлений, создают импульсные механические нагрузки на прессовку, используя этот же импульс тока. В этом способе ЭИП начальное давление дает возможность избежать пробоя засыпки, а импульсное давление, прикладываемое со скоростью несколько десятков метров в секунду, получать более плотные изделия.

Разработаны схемы ЭИП, в которых предусмотрена задержка приложения импульсного прессующего давления к разогретому импульсным током уплотняемому брикету. Высокоскоростное приложение импульсной прессующей нагрузки облегчает раскрытие ювенильных поверхностей в разогретых частицах порошка и способствует образованию физических контактов между частицами. Эти же преимущества ЭИП при динамическом механическом сжатии порошка реализуются в схеме с разогревом порошка импульсом тока и ускорением его под действием электродинамических сил, возникающих при прохождении импульса. Уплотнение порошка осуществляется под действием сил инерции, возникающих при торможении нагретого порошка в неподвижной прессформе. Такая схема динамического электроимпульсного прессования является предпочтительной в том случае, если возникает необходимость получения изделий сложной формы, не обладающих осевой симметрией.

Применение ЭИП с динамическим механическим приложением прессующего усилия оказывается оправданным, как правило, в тех случаях, когда необходимо изготовить небольшую партию изделий, к материалу которых предъявляются повышенные требования в плане прочностных свойств. Стойкость прессовой оснастки при импульсном приложении давления меньше, чем в обычных схемах прессования.

Метод ЭИП позволяет получать изделия с заранее заданным распределением остаточной пористости по объему изделия. Использование в качестве электрического ключа падающего копра, создающего импульсное механическое давление на брикет, позволяет получать изделия с переменной плотностью по оси изделия.

Неоднородное распределение остаточной пористости по радиусу изделий цилиндрической формы удается получить при использовании метода ЭИП порошка, включающего подпрессовку последнего и нагрев прямым пропусканием импульсного электрического тока с плотностью $10^4 - 10^7$ А/см² и длительностью импульса $10^{-3} - 10^{-5}$ с, причем частота тока в импульсе $10^4 - 10^6$ Гц, а давление допрессовки снимают в момент окончания прохождения импульса тока. Неравномерность распределения остаточной пористости обеспечивается неравномерностью нагрева прессовки вследствие скин-эффекта.

Таким образом, разработанные к настоящему времени схемы электроимпульсного прессования позволяют решать весьма широкий круг задач получения изделий с заданной плотностью из разнообразных классов порошковых материалов.
2.5. Спекание, активированное плазмой

Рассмотрим процесс активированного плазмой спекания (PAS). Схема PAS-процесса приведена на рис. 6.



Рис. 6. Схема PAS-процесса (Punch and Die Unit – блок из матрицы и пуансонов; Powder Material – порошковый материал; Control Switch – контрольный ключ; Power Supply – подводимая энергия; Pulsed Voltage Application for Plasma Activation – приложение импульсного напряжения для активирования плазмой; DC Voltage High Current Application for Resistance Heating – приложение сильноточного постоянного напряжения для награва сопротивлением)

В этом процессе плазма создается применением к порошковому материалу пульсирующей составляющей электрического напряжения для активации поверхности частиц. Затем порошковый материал нагревается за счет собственного сопротивления при постоянном приложенном напряжении, одновременно к порошковой заготовке в пресс-форме прикладывается осевое давление. Действие внешнего давления кратковременно, но оно вызывает пластическую деформацию уплотняемого материала, достаточную для его быстрой консолидации. PAS-процесс имеет некоторое сходство с электроимпульсным прессованием и со спеканием сопротивлением. Однако экспериментальных исследований PAS-процесса по консолидации порошковых материалов опубликовано недостаточно, чтобы однозначно установить действующие механизмы уплотнения. Считается, что совместное воздействие электрических раз-

рядов, джоулев нагрев и механическое давление вызывают ускорение процессов уплотнения. При электрических разрядах на межчастичных контактах выделяется энергия и достигается высокая температура. Концентрация тепловыделения на поверхности частиц вызывает плавление поверхностных слоев и разрушение оксидов подобно поверхностным эффектам при электроэрозионной обработке. Применение импульсов электрического тока для термосинтеза химических соединений также приводит к интенсификации процесса. Ускорение химической реакции связывается с разрушением оксидных пленок на поверхности реагирующих порошков. По-видимому, аналогичные явления имеют место и в PASпроцессе. Начальное воздействие импульсами напряжения разрушает оксидные пленки и образует участки на поверхности частиц, по которым происходит дальнейшее контактное соединение между частицами. Эту начальную стадию PAS-процесса можно рассматривать как активацию (очистку) поверхности порошковых частиц посредством удаления оксидов и адсорбированных газов. Такая поверхностная очистка важна по двум причинам. Во-первых, очищенные и активированные поверхности дают вклад в ускорение диффузионных процессов и сварки на контактах между частицами при последующем уплотнении. Во-вторых, для многих материалов наличие оксидной пленки на межчастичных границах в консолидированных материалах оказывает вредное влияние на их физические и механические свойства. Это особенно важно для легко окисляемых порошков, для которых защита от загрязнения кислородом на предварительных этапах подготовки порошка к процессу консолидации практически невозможна. Заключительным этапом в PASконсолидации является нагрев сопротивлением. Обычно нагрев сопротивлением используется в процессах жидкофазного спекания. В PAS-процессе локальное поверхностное плавление возникает изза высокого начального электросопротивления поверхностных оксидных слоев. Однако первоначальный плазмо-активационный этап удаляет поверхностные оксиды и поверхностное плавление становится менее вероятным процессом. Последующее воздействие внешнего давления на разогретый порошковый материал приводит к полному уплотнению и при твердофазной консолидации и при жидкофазном спекании. Такой вывод основан на значительном со-

кращении времени консолидации в PAS-процессе по сравнению с горячим изостатическим прессованием (см. табл. 1), не смотря на то, что в этих процессах сравнимы уровни используемых давлений. Кратковременность консолидации в РАЅ-процессе является наглядным свидетельством того, что твердофазные диффузионные механизмы, присущие ГИП-процессу, незначительно влияют на консолидацию в PAS. По-видимому, процессы жидкофазной диффузии или ускоренной поверхностной диффузии на активированной поверхности порошковых частиц приводят к полному уплотнению в данном случае. К сожалению, до настоящего времени не существует прямых экспериментов, однозначно доказывающих или опровергающих эту гипотезу. Полученные результаты микроструктурных исследований для AlN, консолидированного методом PAS, не обнаруживают никаких вторичных фаз на границах зерен в пределе разрешения трансмиссионной электронной микроскопии. Такие фазы могли бы выявить наличие механизма жидкофазного спекания в РАЅ-процессе.

В итоге рассмотрения PAS-процесса можно заключить: совместное воздействие электромагнитного поля, плазменного активирования и давления на порошок способно консолидировать порошки активных и тугоплавких материалов с их минимальными микроструктурными изменениями. К примеру, в течение 5 мин при давлении 50 МПа и температуре 2000 К консолидирован AlN с 99 %-ной плотностью и с сохранением начального субмикронного размера зерен. Сохранение исходного размера зерна можно объяснить кратковременностью воздействия высоких температур при PAS-консолидации. Для сравнения, в традиционных условиях для спекания порошков AlN необходимо поддерживать температуру не ниже 2100 К в течение нескольких часов.

2.6. Плазменно-искровое спекание

Плазменно-искровое спекание (spark-plasma sintering – SPS) – один из способов консолидации порошка в присутствии электромагнитного поля, в котором применяются низковольтные источники импульсов тока. Этот способ схож с уже известными: спекание сопротивлением в присутствии давления, электроразрядное спекание, уплотнение порошка электроразрядом, электроконсолидация, плазменное активированное спекание, электроимпульсное спекание и импульсное спекание электрическим током. SPS обеспечивает существенные преимущества для обработки и формирования структуры материалов, которая была ранее недоступна. SPS состоит по существу из совместного действия высокой температуры, высокого осевого давления, низковольтного напряжения и большого тока в присутствии электромагнитного поля (плазмы). Термин «прессование» точнее соответствует характеру процесса, так как для спекания собственно уменьшение площади свободной поверхности является определяющим фактором. Воздействие электромагнитного поля в SPS обусловлено электрическим током, проходящим через порошковый образец (рис. 7).



Рис. 7. Схема процесса SPS (upper punch – верхний пуансон; sintering die – матрица для спекания; powder specimen – порошковый образец; lower punch – нижний пуансон; power supply – подводимая энергия)

Электрическое поле вызывает джоулев нагрев порошкового материала, который создает условия для его горячего уплотнения; наряду с этим, электрический ток также может заметным образом улучшать окончательную структуру полученного материала. Такой подход значительно сокращает время обработки и улучшает качество спеченного материала. В частности, этот метод предоставляет возможность сохранения нано- и субмикроструктуры в нанопорошковых материалах в результате их консолидации. Практическое использование возможностей способа плазменно-искрового спекания (SPS), однако, ограничено недостатком в разработке теоретического описания, позволяющего предсказывать и оптимизировать процесс SPS.

Действительно, подавляющее большинство публикаций по SPS (в течение прошедшего десятилетия наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций, рис. 8) описывает, как правило, эмпирические (методом проб и ошибок) попытки консолидировать различные порошковые материалы.



Year

Рис. 8. Количество публикаций по SPS (Number of Publications – число?публикаций; Number of Patents – число патентов; Year – год)

В настоящее время велика потребность в общих физически обоснованных теоретических концепциях и моделях SPS и аналогичных с ним процессов для более глубокого понимания протекающих явлений, контроля характерных параметров, определяющих SPS и родственные с ним процессы. Из-за сложной природы различных явлений, сопутствующих проведению SPS, до настоящего времени предпринято сравнительно небольшое число попыток моделирования процесса SPS. В настоящее время общее количество публикаций по SPS около 2100 (источники – Scopus, Web of ScienceTM); и около 60 статей из них рассматривают некоторые концепции моделирования, но только всего несколько работ посвящено исследованию кинетики уплотнения и эволюции микроструктуры консолидируемого материала.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Методы спекания с использованием электроимпульсного воздействия обеспечивают ускоренную консолидацию порошковых материалов и во многих случаях ограниченный рост зерен по сравнению с традиционным горячим прессованием и спеканием. Возможные механизмы этого ускоренного процесса консолидации при воздействии импульсов электрического поля – в интенсификации диффузионных процессов, протекающих в порошковых материалах под действием электромагнитного поля. Ускоренная консолидация вызывается действующими факторами как тепловой, так и чисто электрической природы. Проанализируем влияние главного фактора, обусловненного тепловой природой: высокой скоростью нагрепорошковой прессовки. Например, при проведении SPSва процесса рассматривается взаимодействие трех возможных механизмов массопереноса: поверхностной диффузии, диффузии по границам зерен и пороговой (дислокационной) ползучести. Показано, что высокие скорости нагрева уменьшают вклад от процесса поверхностной диффузии, не вносящей вклада в уплотнение, что улучшает спекаемость порошковых систем и интенсифицирует процесс уплотнения за счет зернограничной диффузии. Моделирование показывает, что, помимо ускорения уплотнения, высокие скорости нагрева уменьшают рост зерен. Наряду с воздействием высоких скоростей нагрева на процесс уплотнения также оказывает влияние размер частиц порошка.

Помимо SPS-метода, приведенные в этой главе результаты применимы к широкому спектру методов консолидации порошков, которые используют высокие скорости нагрева. В частности, проведенные эксперименты по SPS-консолидации порошка алюминиевого сплава подтверждают теоретические предсказания по влиянию скоростей нагрева и начальных размеров зерен на скорости уплотнения при процессах консолидации под воздействием электрического тока. Заметим, что приведенный в этой главе теоретический анализ рассматривает только один из многих возможных механизмов ускорения консолидации в SPS-процессе, который может стимулировать проведение дальнейших исследований по моделированию различных процессов консолидации порошков в присутствии электромагнитного поля.

Проведенные ранее теоретические исследования, главным образом, связаны с моделированием распределений температуры и плотности электрического тока в порошковых прессовках. Полнота описания процессов в этих подходах ограничена, так как они не включают в рассмотрение изменение тепловых и электрических свойств порошковых материалов (таких, как относительная плотность, площадь межчастичных контактов, размер зерен), значения которых изменяются в течение процесса уплотнения. Некоторые работы были посвящены анализу уплотнения в течение SPS с использованием существующих моделей процессов горячего прессования. Такое упрощенное рассмотрение по существу не в состоянии дать ответ на один из самых важных вопросов: какие факторы обеспечивают ускоренное уплотнение и во многих случаях ограничивают рост зерен при SPS по сравнению с обычным горячим прессованием для тех же самых материалов? Большинство специфических тепловых явлений, вызванных высокими скоростями нагрева, характерными для обработки материалов в присутствии электромагнитного поля, не принимаются во внимание на уровне использования уравнений состояния для существующих моделей процесса консолидации порошка. Кроме того, фактически во всех упомянутых публикациях роль электрического поля сведена к получению высокой температуры путем джоулева нагрева, которая, таким образом, ограничивает теоретический анализ, необходимый для описания уплотнения порошкового материала и роста зерен с помощью уже существующих традиционных моделей консолидации порошков. Однако, как установлено многочисленными экспериментальными исследованиями, существует прямое воздействие электрического тока на массоперенос, приводящий к уплотнению порошка. Это может существенно изменить поведение материалов в течение SPS (и других процессов, использующих электроимпульсное воздействие). В первой попытке моделирования процесса спекания порошка, учитывающей прямое влияние электрического поля на процесс уплотнения при SPS, рассматриваются вклады от поверхностного натяжения, внешнего давления и электромиграции. Показано, что массоперенос, связанный с электромиграцией, может давать существенный вклад в ускорение диффузии при наличии электрического тока.

Данный анализ дает лишь частичную оценку широких возможностей механизмов ускорения процессов консолидации при проведении SPS, включающую факторы как тепловой, так и нетепловой природы.

3.1. Механизмы ускорения консолидации при SPS

Вообще говоря, различие между SPS и обычным процессом горячей консолидации порошков может быть описано с помощью следующих физических явлений тепловой и нетепловой природы эффектом влияния электрического поля. Первая группа явлений предполагает, что плазменно-искровое спекание приводит к чрезвычайно высоким скоростям нагрева, которые обеспечивают порошковым системам повышенную спекаемость и вызывают очень неоднородные локальные и эффективные температурные градиенты. Это приводит к увеличению концентрации вакансий (обеспечивая условия для термодиффузии) и вызывает локальное плавление в зонах контактов между частицами, при этом возникают термические напряжения, которые стимулируют дислокационную ползучесть. Эти явления инициируют, в свою очередь, ускоренную диффузию и увеличивают скорость уплотнения в течение плазменноискрового спекания. Вторая группа явлений связана с прямым воздействием электромагнитного поля на диффузионный массоперенос посредством электромиграции, механизмами электропластичности, пинч-эффектом, и разрушением диэлектрических оксидных пленок (эффект очистки поверхности частиц), включая генерацию дефектов на границах зерен.

В этом разделе рассмотрим процессы консолидации, связанные с воздействием первого из ранее упомянутых факторов тепловой природы – высоких скоростей нагрева. В SPS, в отличие от обычных методов консолидации порошков, скорости нагрева могут достигать величин в несколько 100 К/мин.

3.1.1. Моделирование на макроскопическом уровне

Рассматриваем модель процесса SPS, основанную на представлениях теории спекания континуума, который описывает макроскопическое поведение пористого тела в течение спекания, связывая внешнее давление, (соответствующие компоненты тензора напряжений σ_{ij}) с компонентами тензора скоростей деформаций ε'_{ij} нелинейно-вязкими определяющими соотношениями:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma(W)}{W} \bigg[\varphi \varepsilon'_{ij} + \bigg(\psi - \frac{1}{3} \varphi \bigg) e' \delta_{ij} \bigg] + P_L \delta_{ij} , \qquad (3.1)$$

где W есть эквивалентная скорость деформации и $\sigma(W)$ – эквивалентное напряжение; φ и ψ – нормированные сдвиговая и объемная вязкости; δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 1$, если i = j и $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$); e' – первый инвариант тензора скорости деформации, т. е. сумма диагональных компонент тензора: $e = \varepsilon'_{ii} = \varepsilon'_{11} + \varepsilon'_{22} + \varepsilon'_{33}$. Физически ε_{ii} представляет скорость изменения объема пористого тела. Пористость определена как доля объема пустот в пористом теле.

Эффективная эквивалентная скорость деформации *W* зависит от инвариантов тензора скорости деформации:

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\varphi \gamma'^2 + \psi e'^2} , \qquad (3.2)$$

где ү' – второй инвариант сдвиговых компонентов тензора скорости деформации, который представляет физически скорость изменения формы пористого тела:

$$\gamma' = \left[\left(\varepsilon'_{ij} - \frac{1}{3} e' \delta_{ij} \right) \left(\varepsilon'_{ij} - \frac{1}{3} e' \delta_{ij} \right) \right]^{1/2}.$$
(3.3)

Это может быть выражено в терминах основных скоростей удлинения: ε'_1 , ε'_2 , ε'_3 , т. е.

$$\gamma' = \frac{1}{3}\sqrt{\left(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2\right) + \left(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_3\right) + \left(\varepsilon'_3 - \varepsilon'_1\right)}.$$
(3.4)

Параметр W – эффективная эквивалентная скорость деформации, ответственная за поведение пористого материала. Если W дается линейными отношениями: $W = 2\eta_0 W$, где η_0 – вязкость при сдвиге полностью плотного материала. Уравнение (3.1) преобразуется к виду

$$\sigma_{ij} = 2\eta_0 \left[\varphi \varepsilon'_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) e' \delta_{ij} \right] + P_L \delta_{ij} .$$
(3.5)

Для аморфного материала коэффициент вязкости при спекании, η_0 определяется непосредственно из условий свободного спекания и испытаний одноосного нагружения. При диффузионном спекании материалов η_0 связан с эффективным коэффициентом диффузии, вычисляемым в обобщенной форме:

$$\eta_0 = \frac{kTG^2}{\Omega D_{eff}}, \quad D_{eff} = D_{eff} \left(D_{gb}, D_v, D_s \right), \tag{3.6}$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; G – размер зерна; Ω – атомный объем, и D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, который зависит от коэффициентов D_{gb} – зернограничной, D_v – объемной и D_s – поверхностной диффузии, соответственно. Эффективное давление спекания P_L определяется локальным давлением спекания $P_{L0} = 3\alpha/r_0$ (α – поверхностное натяжение, r_0 – средний радиус частицы порошка) и эффективным безразмерным давлением спекания \bar{P}_L :

$$P_L = P_{L0} \,\bar{P}_L = \frac{3\alpha}{r_0} \,\bar{P}_L \,. \tag{3.7}$$

В простейшем случае в определяющем уравнении (3.1) три главных параметра P_L , φ и ψ являются функциями пористости (P_L может также включать дополнительный член, учитывающий дав-

ление газа в поре). Реологическая модель Скорохода постулирует, что:

$$\varphi = (1 - \theta)^2, \quad \psi = \frac{2(1 - \theta)^3}{3\theta}, \quad \bar{P}_L = (1 - \theta)^2.$$
 (3.8)

В многомасштабной теории спекания P_L , φ и ψ должны быть определены на основании рассмотрения мезомасштабной пористой структуры материала, формирующейся в течение процесса спекания.

Для вычисления изменения пористости (относительной плотности) используется следующее уравнение непрерывности (закон сохранения массы):

$$\mathbf{e'} = \frac{\theta'}{1 - \theta}.\tag{3.9}$$

Выражение (3.1) – модельное уравнение состояния порошкового материала, позволяющее применять единую модель спекания в более общем случае. Из-за нелинейного характера основного определяющего уравнения (3.1) такое же соотношение можно использовать для моделирования горячего (например, в случае, если $\sigma(W) = A \cdot W^m$, где A и m – константы закона ползучести) или холодного прессования порошков (если $\sigma(W) = \Sigma_y$, где Σ_y – напряжение течения беспористого материала). В случае роста зерен размер частицы r_0 заменяется на величину размера зерна G, и сдвиговая вязкость η_0 для полностью плотного материала становится зависимой от размера зерен. В уравнении (3.1) можно использовать различные выражения для P_L , φ и ψ . Кроме того, континуальная теория спекания позволяет обобщения за счет включения различных полевых эффектов.

Действительно, ранее упомянутые определяющие механизмы SPS могут воздействовать на величины определяющих параметров уравнения (3.1) или могут вызвать дополнительные слагаемые Y_{ij}^{k} (для компонент тензора напряжений *k*-го определяющего механизма) или Ξ_{ij}^{k} (для компонент тензора скоростей деформации *k*-го определяющего механизма):

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma(W)}{W} \left[\varphi \varepsilon'_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) e' \delta_{ij} \right] + P_L \delta_{ij} + \sum_k Y_{ij}^k \qquad (3.10)$$

или

$$\varepsilon'_{ij} = \varepsilon^{icr}_{ij} + \varepsilon'_s + \sum_k \Xi^k_{ij} . \tag{3.11}$$

Здесь є^{cr}_{ij} и є'_s – компоненты тензора скоростей деформации пороговой ползучести под действием внешнего и капиллярного давления соответственно. Другой возможный подход к обобщению может быть основан на суперпозиции диссипативных потенциалов, соответствующих различным определяющим механизмам.

3.1.2. Микроскопический анализ

Диффузия по границам зерен за счет внешнего приложенного давления и поверхностного натяжения. Ранее были перечислены основные существенные факторы, управляющие массопереносом в условиях процесса SPS. Эти факторы вызывают массоперенос различной природы. Рассмотрим два основных механизма, вносящих вклад в уплотнение посредством массопереноса для SPS: зернограничную диффузию и дислокационную ползучесть. Поэтому естественно использовать ранее разработанную схему моделирования микроскопических процессов: зернограничную диффузию при спекании под действием приложенного давления, объединенную с разработанной моделью дислокационной ползучести при горячей деформации порошковых тел как теоретический фундамент для рассмотрения SPS-процесса. На этой основе можно сформулировать микроскопическую модель уплотнения для порошковой прессовки из плотноупакованных, прямоугольных зерен с полуосями а и с и эллиптическими порами, расположенными в угловых стыках зерен, элементарная ячейка данной модели показана на рис.9. Максимальный r_c и минимальный r_a радиусы кривизны эллиптической поры определяются как:

$$r_a = \frac{c_p^2}{a_p}, \quad r_c = \frac{a_p^2}{c_p},$$
 (3.12)

где a_p и c_p – полуоси поры. Нормальные напряжения на границах зерен могут быть представлены через параболические координатные зависимости (удовлетворяющие совместности деформации смежных зерен):

$$\sigma_x = b_{1x}y^2 + b_{2x}y + b_{3x}, \ \sigma_y = b_{1y}x^2 + b_{2y}x + b_{3y}, \qquad (3.13)$$



Рис. 9. Структура элементарной ячейки пористого материала (прямоугольные зерна с полуосями *a* и *c* содержат эллиптические поры с полуосями *a_p* и *c_p*, расположенные в угловых стыках зерен; роге – пора; grain – зерно)

На основании результатов Олевского с соавторами [8] коэффициенты b_{1x} , b_{2x} , b_{3x} , b_{1y} , b_{2y} и b_{3y} могут быть определены из следующих граничных условий:

$$\int_{0}^{a} \sigma_{x} dx = -\alpha \sin \frac{\varphi}{2} - \left(\bar{\sigma}_{x} \frac{c + c_{p}}{c} \right) c,$$

$$\sigma_{x}(c) = \frac{\alpha}{r_{c}}, \quad \nabla \sigma_{x}(0) = \frac{\partial \sigma_{x}}{\partial y} (y = 0) = 0, \qquad (3.14)$$

где а – поверхностное натяжение; φ – двугранный угол; *а* и *с* – полуоси зерен; $\overline{\sigma}_x$ – эффективное (макроскопическое поле) внешних напряжений в направлении *x* (сжимающее $\overline{\sigma}_x$ отрицательно). Параметр $\overline{\sigma}_x[(c+c_p)/c]$ – локальное напряжение на границе зерна ([$(c+c_p)/c$] – коэффициент концентрации напряжений). Первое из

уравнений (3.14) – условие равновесия на границе зерна и поверхностного натяжения на поверхности поры в угловом стыке. Второе уравнение определяет нормальное напряжение в конечной точке границы зерна (условие Чуанга – Пайса), которая является также точкой на поверхности поры. Третье уравнение – условие симметрии (периодичности) распределения напряжений.

На основании уравнений (3.13) и (3.14) можно получить следующие соотношения, описывающие напряжения в *x*-направлении:

$$\sigma_{x} = \left\{ \frac{3\alpha}{2c^{2}} \left[\frac{1}{r_{c}} + \frac{1}{c} \sin \frac{\varphi}{2} \right] + \frac{3}{2c^{3}} \bar{\sigma_{x}} (c + c_{p}) \right\} y^{2} + \alpha \left[-\frac{3}{2c} \sin \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{2r_{c}} \right] - \frac{3}{2c} \bar{\sigma}_{x} (c + c_{p}).$$
(3.15)

Дислокационный закон ползучести, контролируемый приложенным внешним давлением и поверхностным натяжением. На основании континуальной теории спекания (см. (3.1)):

$$\bar{\sigma}_{x} = AW^{m-1} \left[\phi \varepsilon'_{crx} + \left(\psi - \frac{1}{3} \phi \right) (\varepsilon'_{crx} + \varepsilon'_{cry}) \right] + P_{L}, \qquad (3.16)$$

где ε'_{crx} и ε'_{cry} – компоненты тензора скорости деформации, соответствующие механизму дислокационной ползучести; *A* и *m* – константы в дислокационном законе ползучести; *W* – эквивалентная эффективная скорость деформации, которая в рассматриваемом случае дается выражением, полученным из уравнений (3.2) – (3.4):

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\frac{2}{3}} \phi \left| \varepsilon'_{crx} - \varepsilon'_{cry} \right|^2 + \psi \left(\varepsilon'_{crx} + \varepsilon'_{cry} \right)^2 . \tag{3.17}$$

Для одного из вариантов проведения процесса SPS (прессования в недеформируемой матрице) деформация происходит только в *х*направлении, в то время как $\varepsilon'_{cry} = 0$. Поэтому, учитывая также отрицательные значения скорости деформации сжатия и сжимающего осевого напряжения из уравнений (3.16) и (3.17), получаем:

$$\varepsilon'_{crx} = -\left\{ \left(\sqrt{1-\theta} \right)^{n-1} \left[P_L - \bar{\sigma}_x \right] / A \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \phi + \psi \right)^{m+1} \right\}^{1/m} . \quad (3.18)$$

Применяя соотношения (3.7) и (3.8) для ф, ψ и Р_L,

$$\varphi = (1 - \theta)^2, \quad \psi = \frac{2(1 - \theta)^3}{3\theta}, \quad P_L = \frac{3\alpha}{2G}(1 - \theta)^2.$$
 (3.19)

Уравнение (3.18) преобразуется к виду

$$\varepsilon'_{crx} = \left\{ \left(\frac{3\theta}{2} \right)^{(m+1)/2} \left[\frac{3\alpha}{2G} (1-\theta)^2 - \bar{\sigma}_x \right] / A (1-\theta)^{(m+3)/2} \right\}^{1/m}.$$
 (3.20)

Следуя Эшби [], константа *А* в дислокационном законе ползучести может быть записана как

$$A = A_0 \exp\left(\frac{Q_{cr}}{RT}\right),\tag{3.21}$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель; Q_{cr} – энергия активации процесса переползания дислокации; R – универсальная газовая постоянная.

3.1.3. Моделирование процесса уплотнения порошка при SPS (высокие скорости нагрева)

Высокая скорость нагрева – одно из необходимых условий успешной консолидации порошка SPS-методом. Для непроводящих порошков высокая скорость нагрева – главное отличие между SPS и традиционным горячим прессованием. В мночисленных экспериментальных исследованиях показано, что рост скорости нагрева значительно увеличивает скорость консолидации проводящих и непроводящих порошков при SPS-процессе. Продемонстрировано, например для порошка Al_2O_3 , что увеличение скорости нагрева от 50 до 300 °С/мин при той же самой максимальной температуре нагрева и соответствующем шестикратном уменьшении продолжительности времени спекания позволяет получать такую же конечную плотность. Это означает, что в рассмотренном интервале сред-

ние значения скоростей уплотнения прямо пропорциональны скоростям нагрева материала. Такое же увеличение скоростей уплотнения, как для Al₂O₃, было также экспериментально установлено и для оксида цинка при более низких скоростях нагрева, меньше чем 15 °С/мин. Это явление пытались объяснить с точки зрения существования дополнительных дефектов в материале, непосредственно связанных с высокими скоростями нагрева и кратковременной длительностью процесса. Это могли быть начальные дефекты структуры, обусловленные процессом получения порошков, или дефекты на границах зерен между частицами. Установлено, что длительные высокотемпературные воздействия существенно изменяют внутреннюю структуру границ зерен: доля высокоугловых случайных границ с высокой диффузионной подвижностью уменьшается со временем. Высокая скорость нагрева и кратковременность процесса консолидации способствуют, таким образом, сохранению высокой диффузионной подвижности в течение процесса спекания. Высокая скорость нагрева может также влиять на скорость уплотнения посредством воздействия на фазовые превращения, которые изменяют теоретическую плотность твердой фазы и поэтому влияют на уплотнение.

Джилиа и Бовард [9] провели ряд фундаментальных сравнительных экспериментов по спеканию порошков WC-Co с различными циклами нагрева. Они использовали циклы с одной и той же средней скоростью нагрева, но с различными температурными кривыми, путем применения последовательности линейных участков повышения температуры и изотермических выдержек. Их результаты указывают на зависимость скорости уплотнения от средней скорости нагрева, но нет никакой зависимости от характера поведения температурных кривых. Эти экспериментальные результаты могут быть использованы как обоснование того, почему традиционные теории спекания и горячего прессования явно не включают скорость нагрева как параметр в кинетических отношениях. Тем не менее, способность обычных теорий неявно учитывать скорость нагрева была ранее продемонстрирована Джонсоном [9], который качественно показал, что высокая скорость нагрева минимизирует влияние диффузионных процессов на поверхности частиц, которые не вносят вклад в уплотнение, и прессовка быстрее достигает более высоких температур, сохраняя при этом высокую способность к спекаемости. Последнее, по существу, подразумевает, что быстрое нагревание (в случае SPS-процесса) должно ускорять уплотнение при спекании из-за более ранней активации механизмов зернограничной и объемной диффузии, а также из-за механизма дислокационной ползучести и из-за сокращения низкотемпературной стадии спекания, когда доминирует поверхностная диффузия. С другой стороны, короткое время консолидации сохраняет мелкозернистую структуру материала, которая, в свою очередь, также способствует высокой скорости уплотнения.

Вслед за Джонсоном конкуренция между процессами поверхностной и зернограничной диффузии была отмечена различными авторами [9] как один из важных факторов, определяющий скорость консолидации порошкового материала. Диффузионные модели спекания, учитывающие поверхностный и зернограничный механизмы, были развиты как численно, так и аналитически. Большинство этих исследований не включает в прямой анализ влияние скорости нагрева на возможность ускорения процесса спекания; в большинстве случаев они не учитывают влияние внешнего давления. В этой главе рассматривается объединенная поверхностная и зернограничная диффузионная модель ползучести материала, для того чтобы исследовать роль скоростей нагрева в SPS. В случае структуры, показанной в рис. 9:

$$J_{y}^{gb} = \frac{\delta_{gb} D_{gb}}{kT} \left[\frac{\partial \sigma_{x}}{\partial y} \right], \qquad (3.22)$$

где J_y^{gb} – поток вещества в направлении оси *y*, вызванный зернограничной диффузией; D_{gb} – коэффициент зернограничной диффузии; δ_{gb} – толщина границы зерна; *k* – постоянная Больцмана; *T* – абсолютная температура. Подставляя (3.15) в (3.22) и учитывая соотношение между потоком вещества и скоростью деформации ε'_{gbx} (ε'_{gbx} должна быть отрицательной в случае сжатия в направлении *x*) в ортогональном направлении (Ω – атомный объем):

$$\epsilon'_{gbx} = -\frac{J_{y}^{gb}(c)\Omega}{2(a+a_{p})(c+c_{p})},$$
(3.23)

получаем следующее выражение для кинетики сжатия (для условий SPS-процесса прессования в жесткой пресс-форме), осевая компонента скорости сжатия равняется полной скорости сжатия объема:

$$\varepsilon'_{gbx} = -\frac{\delta_{gb}D_{gb}\Omega}{kT(a+a_p)(c+c_p)} \left\{ \frac{3\alpha}{c} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{c}\sin\frac{\varphi}{2} \right] - \bar{\sigma}_x \frac{c+c_p}{c^2} \right\}.$$
 (3.24)

Для простоты принимаем равновесную структуру зерен. В этом случае:

$$\varepsilon'_{gbx} = -\frac{\delta_{gb}D_{gb}\Omega}{kT(G+r_p\sqrt{\xi})(G+r_p\sqrt{\xi})} \left\{ \frac{3\alpha}{G} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{2G} \right] - \bar{\sigma}_x \frac{G+r_p\sqrt{\xi}}{G^2} \right\} . (3.25)$$

Здесь G = a = c – размер зерна, двугранный угол $\varphi = 60^\circ$, $\xi = a_p/c_p$ – аспектное отношение эллиптической поры и r_p – эквивалентный радиус поры:

$$r_p = \sqrt{a_p c_p} = c_p \sqrt{\xi} = a_p / \sqrt{\xi} , \quad r_p = r_p \xi^{3/2} .$$
 (3.26)

Рис.10 показывает принятую начальную форму поры и измененную форму поры в результате процесса спекания за счет поверхностной и зернограничной диффузии. Радиус кривизны r_c увеличивается из-за перераспределения массы вдоль поверхности поры, вызванного поверхностной диффузией. Такое сглаживание поверхности пор и уменьшение ее кривизны замедляет зернограничную диффузию (см. (3.25)).



Рис. 10. Изменение морфологии пор (pore tip approximated by an embedded elliptical pore – аппроксимация кончика поры вписанной эллиптической порой)

Для проверки предложенного механизма повышения спекаемости необходимо оценить уменьшение влияния поверхностной диффузии на начальном этапе процесса спекания (из-за более высоких скоростей нагрева) и увеличение вклада в процесс уплотнения зернограничной диффузии.

Что касается процесса уплотнения посредством зернограничной диффузии, то основные процессы происходят в областях максимальной кривизны пор, расположенных на рис. 10 в областях соединений зерен. Предполагается, что морфологические изменения поверхности поры в этих областях из-за процессов поверхностной диффузии подобны изменениям в мелких порах с такими же характерными размерами:

$$a'_{p} = -3 \frac{\delta_{s} D_{s} \alpha \Omega}{kT} \frac{(c_{p}^{2} - a_{p}^{2})}{c_{p}^{3} a_{p}^{2}},$$

$$c'_{p} = 3 \frac{\delta_{s} D_{s} \alpha \Omega}{kT} \frac{(a_{p}^{2} - c_{p}^{2})}{a_{p}^{3} c_{p}^{2}}.$$
 (3.27)

где δ_s – толщина диффузионной зоны на поверхности частиц порошка; *D_s* – коэффициент поверхностной диффузии.

Из уравнений (3.12), (3.26) и (3.27) можно получить:

$$\xi' = \frac{6\delta_s D_s \alpha \Omega}{kT} \frac{1 - \xi^2}{r_p^4}.$$
(3.28)

Фактор ξ здесь характеризует степень сферичности поры. Уравнение (3.25) включает вклады от этих двух факторов в результирующий процесс уплотнения порошка при SPS. Уравнение включает также компоненты скорости сжатия из-за поверхностного натяжения и из-за вклада внешнего напряжения в диффузионные процессы соответственно:

$$\varepsilon_{gbx}^{sst} = -\frac{3\delta_s D_s}{kT} \frac{\Omega}{\left(G + r_p \sqrt{\xi}\right) \left(G + r_p / \sqrt{\xi}\right)} \frac{\alpha}{G} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{2G}\right],$$
$$\varepsilon_{gbx}^{vdl} = \frac{\delta_{gb} D_{gb}}{kT} \frac{\Omega(G + r_p / \sqrt{\xi})}{\left(G + r_p \sqrt{\xi}\right) \left(G + r_p / \sqrt{\xi}\right)} \frac{\bar{\sigma}_x}{G^2}, \quad (3.29)$$

так как SPS-процесс включает в себя процессы горячей деформации порошка под давлением. При этих условиях в соответствии с диаграммами деформации (Эшби [9]) закон степенной ползучести для дислокаций также должен быть учтен как один из важных механизмов течения материала.

Полная скорость уплотнения при SPS-процессе равна суперпозиции скоростей сжатия, соответствующих зернограничной диффузии и степенному закону ползучести. Эти механизмы видны в уравнении (3.11). Таким образом, из уравнений (3.20), (3.21) и (3.25) имеем

$$\varepsilon'_{x} = \varepsilon'_{gbx} + \varepsilon'_{crx} =$$

$$= -\frac{\delta_{gb}D_{gb}}{kT} \frac{\Omega}{(G+r_{p}\sqrt{\xi})(G+r_{p}/\sqrt{\xi})} \left\{ \frac{3\alpha}{G} \left[\frac{1}{r_{c}} - \frac{1}{2G} \right] - \bar{\sigma}_{x} \frac{G+r_{p}/\sqrt{\xi}}{G^{2}} \right\} - \left\{ \left(\frac{3\theta}{2} \right)^{(m+1)/2} \left[\frac{3\alpha}{2G} (1-\theta)^{2} - \bar{\sigma}_{x} \right] / A_{0} \exp\left(\frac{Q_{cr}}{RT} \right) (1-\theta)^{(m+3)/2} \right\}^{1/m},$$

$$r_{p} = \frac{2G\sqrt{\xi}}{\sqrt{(1-\xi)^{2} + \frac{\pi}{\theta}} \xi - (1+\xi)}.$$

$$(3.30)$$

Уравнение (3.30) можно переписать как:

$$\theta' = -(1-\theta) \frac{\delta_{gb} D_{gb} \Omega \alpha \theta}{kT \pi G^4 \xi} \left[\sqrt{(1-\xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \xi} - (1+\xi) \right]^2 \times \left\{ \frac{3}{2\xi^2} \left[\sqrt{(1-\xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \xi} - (\xi^2 + \xi + 1) \right] - \left(\bar{\sigma}_x \frac{G}{\alpha} \right) \frac{\sqrt{(1-\xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \xi} - \xi + 1}{\sqrt{(1-\xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \xi} - \xi - 1} \right\} + (3.32) + (1-\theta) \left\{ \left(\frac{3\theta}{2} \right)^{(m+1)/2} \left[\frac{3\alpha}{2G} (1-\theta)^2 - \bar{\sigma}_x \right] / A_0 \exp\left(\frac{Q_{cr}}{RT} \right) (1-\theta)^{(m+3)/2} \right\}^{1/m}.$$

Уравнение (3.28) имеет форму

$$\xi' = \frac{3\delta_s D_s \alpha \Omega}{8kTG^4 \xi^2} (1 - \xi^2) \left[\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \xi} - (1 + \xi) \right]^4.$$
(3.33)

Проанализировать влияние изменения температуры на процесс уплотнения можно на основе уравнения (3.32) совместно с уравнением (3.33) и с кинетическим уравнением, описывающим рост зерен. Рост зерен – важное явление, которое может значительно повлиять на кинетику уплотнения порошковой заготовки. Несмотря многочисленные публикации, посвященные исследованию на структуры зерен в течение высокой температурной обработки, закономерности кинетики роста зерен при горячей консолидации порошков под давлением находятся все еще в стадии обсуждения. Нет никакого общепринятого мнения относительно воздействия внешних приложенных усилий на рост зерен. Касерес, Уилкинсон, Ким с соавторами [10] предложили модели для скорости роста зерен, учитывающие внутренние напряжения, Бессон и Абоуаф [11] развивали модель роста зерен, включая дополнительный параметр, обусловленный внутренним напряжением. Хсуе с соавторами (Ду и Соксом) [12, 13], связывают рост зерен непосредственно с относительной плотностью порошкового материала. Ради того, чтобы установить воздействие внешних напряжений на рост зерен и, в свою очередь, на кинетику уплотнения, используем закон роста зерен, полученный асимптотическим приближением Хсуг и Ду и результатами Петухова [9], которые должны позволить независимо рассмотреть этот процесс. Также важно влияние электромагнитного поля на кинетику роста зерен в течение SPS-процесса, что будет являться предметом для дальнейших теоретических исследований.

3.1.4. Расчет процесса уплотнения порошка алюминия при SPS

Для проверки сформулированной математической модели уплотнения порошкового материала рассмотрим результаты расчета уплотнения алюминиевого порошка в течение процесса SPS совместно с изученной ранее кинетикой роста зерен в алюминии.

Основываясь на асимптотическом приближении Хсуе и результатах Сокса и Ду, имеем:

$$G^{fd} = G_0^{fd} t^{6,67 \cdot 10^{-4} T - 0,355}, ag{3.34}$$

$$G' = G'_0^{fd} \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \theta^{-1,34}, \qquad (3.35)$$

где G^{fd} – скорость роста размера зерна в пористом порошковом алюминии; G'_{0}^{fd} – скорость роста размера зерна полностью плотного материала; G_{0} – начальный размер зерна пористого порошкового материала. Принимая во внимание, что $G^{fd} = G'_{0}^{fd}$, когда T = 533 K, можно видеть, что при постоянном значении скорости нагрева $\varpi t = T - 298$ K ($\varpi = dT/dt = \text{const} - \text{скорость нагрева, K/c}$), и получить из уравнения (3.34):

$$G_{0}^{,fd} = \left[6,67 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{K}\right) \varpi \ln \frac{235 \, \text{K/c}}{\varpi}\right] G_{0}^{,fd} \,. \tag{3.36}$$

Из уравнений (3.35) и (3.36):

$$G' = \begin{cases} 6,67 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{\mathrm{K}}\right) \varpi \ln \frac{235 \mathrm{K/c}}{\varpi} G_0 \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \theta^{-1,34}, & \text{если} \quad T > 533 \mathrm{K}; (3.37) \\ 0, & \text{если} \quad T \le 533 \mathrm{K}. \end{cases}$$

Кроме размера зерна, коэффициенты диффузии также являются зависящими от температуры:

$$\delta_{gb}D_{gb} = \left[\delta_{gb}D_{gb}\right]_{0} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{RT}\right),$$

$$\delta_{s}D_{s} = \left[\delta_{s}D_{s}\right]_{0} \exp\left(-\frac{Q_{s}}{RT}\right),$$
(3.38)

где $[\delta_{gb}D_{gb}]_0$ и $[\delta_sD_s]_0$ – предэкспоненциальные множители для зернограничной и поверхностной диффузии; Q_{gb} и Q_s – энергии активации для зернограничной и поверхностной диффузии соответственно; R – газовая постоянная.

Обыкновенные дифференциальные уравнения (3.32), (3.33), и (3.37) решались численно методом Рунге – Кутта, с учетом уравнений (3.38). Используемые в расчетах характеристики алюминиевого порошка приведены в табл. 2. Начальный размер зерна принимается $G_0 = 30$ мкм, начальная пористость $\theta_0 = 0,33$, приложенное давление $\sigma_x = 23,5$ МПа, начальная кривизна поверхности пор $\xi_0 = 0,1$. Вычисления выполнены для условий постоянной скорости нагрева, начиная от 25 °C до достижения максимальной температуры

600 °C без изотермических периодов выдержки. Применялись пять различных скоростей нагревания: 10, 25, 50, 100, и 200 °C/мин. Результаты модельных расчетов приведены на рис. 11 – 14.

Таблица 2

Атомный объем	Ω	1,66 [.] 10 ⁻²⁹ м ³
Поверхностное натяжение	α	1,12 Дж/м ²
Фактор зернограничной диффузии	$[\delta_{gb}D_{gb}]_0$	3,00 [.] 10 ⁻¹⁴ м ³ /с
Энергия активации зернограничной	Q_{gb}	60 кДж/моль
диффузии		
Фактор поверхностной диффузии	$[\delta_s D_s]_0$	0,05 м ² /с
Энергия активации поверхностной	Q_s	142 кДж/моль
диффузии		
Энергия активации для степенного	Q_{cr}	120 кДж/моль
закона ползучести		
Фактор степенного закона ползуче-	A_0	566 MПа [.] с
сти		
Показатель степени в законе ползу-	m	0,227
чести		

Константы материала для порошка алюминия

Рис. 11 устанавливает такое же явление, которое наблюдалось Жоу с соавторами [14], а также Шеном с сотрудниками [15]: увеличение скорости нагрева порошка до одной и той же максимальной температуры и с соответствующим уменьшением временем спекания позволяет получать одинаковую конечную плотность спеченного материала. Этот результат указывает на способность сформулированной модели для обычного спекания правильно описывать ускорение процесса уплотнения и замедления роста зерен при высоких скоростях нагрева, которые типичны для скоростей, используемых при проведении SPS, без явного введения в модель скорости нагрева в качестве дополнительного управляющего параметра. Этот же результат был также получен Роу с соавторами [16], ими установлено, что более высокая скорость уплотнения достигается при более высокой скорости нагрева для любого механизма переноса вещества (они предполагали зависимость диффузионной подвижности вакансий только от температуры).

Зависимость кинетики уплотнения от скорости нагрева, показанная на рис. 11 и полученная в условиях обычного спекания, подтверждает основную гипотезу, сформулированную в начале этого раздела. Чем выше скорость нагрева, тем меньше проявляется увеличение радиуса кривизны поры и, в свою очередь, выше движущая сила для зернограничной диффузии, полученная в пределах данного промежутка времени.



Рис.11. Кинетика сжатия алюминиевого порошка (Porosity – пористость; Тіте – время, с)

Другими словами, при высоких скоростях нагревания у поверхностной диффузии недостаточно времени, чтобы уменьшить кривизну поверхности пор до такой степени, чтобы препятствовать спеканию посредством механизма зернограничной диффузии, которая вызывает уплотнение порошкового материала. Этот механизм спекания остается эффективным при более высоких температурах, так как движущие силы при зернограничной диффузии обратно пропорциональны радиусу кривизны поры. В то же самое время известный эффект стабилизации размеров пор, ограничивающих рост зерен, исчезает, когда поры становятся достаточно малыми из-за уплотнения порошкового материала. Если же после этого время спекания остается достаточно продолжительным, то происходит существенный рост зерен. Но при высоких скоростях нагрева рост зерен может быть уменьшен за счет кратковременности процесса консолидации. Однако время должно быть достаточным, чтобы завершить процесс уплотнения материала.

На рис. 12а и 12б показано изменение размеров зерен в зависимости от времени (см. рис. 12а) и от температуры (см. рис. 12б) при пяти ранее приведенных скоростях нагрева.



Рис. 12а. Кинетика роста зерна алюминиевого порошка от времени (Grain size – размер зерна, м; Time – время, с)



Рис. 126. Кинетика роста зерна алюминиевого порошка от температуры (Grain size – размер зерна, м; Temperature – температура, °С)

Приводимые результаты расчетов указывают, что более высокая скорость нагрева в большей степени задерживает рост размера зерен. Однако для определенного конечного значения уровня пористости (например, для 5 %) окончательный размер зерна проявляет немонотонную зависимость от скорости нагрева (см. рис. 12а). Это является результатом конкуренции между скоростью роста зерна и продолжительностью времени для роста зерна.



Рис. 13. Изменение аспектного отношения радиусов кривизны поры для различных средних начальных размеров зерен и скоростей нагрева (Pore Aspect Ratio – аспектное отношение поры; Temperature – температура, °С)

Рис. 13 показывает зависимость аспектного отношения радиусов кривизны поры от различных значений скорости нагрева порошкового материала при спекании. Можно видеть, что при более высоких скоростях нагрева замедляется процесс сфероидизации пор, это, в свою очередь, способствует лучшей спекаемости порошковых материалов при более высоких скоростях нагрева. Такой эффект наиболее выражен для больших начальных размеров зерен. В этом случае вклад в уплотнение за счет диффузии по границам зерен увеличивается благодаря замедлению процессов сфероидизации поры. Действительно, скорость роста аспектного отношения радиусов кривизны поры обратно пропорциональна четвертой степени размера зерна (см. уравнения (3.28) и (3.31)).



Рис. 14. Скорости уплотнения в зависимости от температуры для различных скоростей нагрева (Shrinkage rate – скорость уплотнения, с⁻¹; Temperature – температура, ?С)

Рис. 14 показывает зависимость скорости уплотнения порошкового материала от температуры. Наблюдаемая немонотонная зависимость характерна для процессов уплотнения порошков, когда после первоначального увеличения скорость процесса уплотнения падает из-за уменьшения пористости и общего упрочнения материала. Результаты моделирования, приведенные на рис. 14, качественно согласуются с экспериментальными данными для процесса спекания порошка из алюминиевого сплава методом SPS, показанного на рис. 9.

3.1.5. Результаты экспериментов по уплотнению порошка алюминиевого сплава (PM-Al) методом SPS

Результаты моделирования, описанного ранее, предполагают сильную зависимость скорости уплотнения в течение процесса SPS от двух специфических параметров: скорости нагрева и начального размера частицы зерен. Эксперименты, описанные здесь, были выполнены ради проверки, главным образом качественной, воздействия указанных параметров на кинетику уплотнения сплава алюминиевого порошка.

Порошок алюминиевого сплава (PM-Al) был получен методом распыления в воздухе. В SPS-экспериментах использовался порошок с составом Al-17Si-5Fe-3.5Cu-1.1Mg-0.6Zr (масс. %) производства Powder Light Metals GmbH PLM (Германия). Этот сорт порошка имеет широкое применение в различных конструктивных элементах автомобилей из-за хорошей своей износостойкости и низкого теплового расширения. Средний начальный размер частиц был 75 мкм.

Оборудование для проведения процесса SPS (модель HP D 25/1, FCT Systems GmbH, Rauenstein, Германия), имеющее 250 кН пресс и полностью автоматизированное тепловое и гидравлическое управление процессом, было использовано в этих экспериментах. Порции порошка РМ-А1 по 25 г были загружены в стальные матрицы диаметром 30 мм; к порошку через стальные пуансоны прикладывалось давление до 121 МПа (максимальное значение). В экспериментах графитовые листы толщиной 0.35 мм (марки Carbone Lorraine N998) использовались в качестве изолятора на границах раздела «матрица – порошок» и «пуансон – матрица». Температура измерялась в течение процесса термопарой, вставленной через отверстие в верхнем пуансоне с корольком термопары, расположенным в 2 мм от верхней поверхности спекаемого порошка. В течение процесса SPS на порошок воздействовал пульсирующий ток одного направления (частотой – 200 Гц: длительностью импульса – 5 мс и интервалом между импульсами – 5 мс). Такое воздействие током позволило управлять скоростью нагрева прессовки: 50, 100 и 200 ?С/мин до максимальной температуры прессовки 450 %. Скорость приложения давления изменялась таким образом, чтобы увеличение давления начиналось при 100 % и заканчивалось приблизительно при 150 % (такой выбор наклона прямой повышения давления не искажает результаты спекания при различных скоростях нагрева прессовок). Уплотнение определялось по относительному движению пуансона и проверялось, кроме

того, после окончания процесса SPS измерением плотности по принципу Архимеда.



Рис. 15. Зависимость скорости уплотнения от температуры для различных скоростей нагрева (для PM-A1) (Shrinkage rate – скорость уплотнения, с⁻¹; Temperature – температура, °C)

Результаты экспериментов приведены на рис. 15 в форме зависимости скорости уплотнения от температуры для различных скоростей нагрева.

Эти результаты качественно очень хорошо согласуются с результатами моделирования, приведенными на рис. 14. Максимальная скорость уплотнения прессовки (и ее среднее значение) увеличиваются с повышением скорости нагрева. Самый примечательный факт – экспериментальное подтверждение сдвига максимума скорости уплотнения к более высоким температурам с увеличением скорости нагрева. Сдвиг максимума скорости уплотнения коррелирует со сдвигом максимума на кривой, описывающеей зависимость радиуса кривизны поры, к более высоким температурам, показанным на рис. 13. Последний факт служит как другое подтверждение гипотезы воздействия скорости нагрева на взаимодействие между механизмами поверхностной диффузии и диффузии по границам зерен. Для исследования влияния размера частиц на кинетику уплотнения порошок PM-Al был просеян для разделения по различным диапазонам размеров частиц и было проведено его спекание методом SPS. В процессе спекания он находился под давлением, изменявшимся по описанному выше способу (с максимальной величиной давления 121 МПа) и при двух различных скоростях нагрева (50 и 150 °С/мин) с нагреванием до 450 °С. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 16 в виде зависимости скорости уплотнения прессовки от температуры для двух различных скоростей нагрева: 50 и 150 °С/мин, и для двух различных средних размеров частиц: 75 и < 50 мкм.



Temperature, C

Рис. 16. Влияние размера частиц на кинетику уплотнения при SPS (эксперимент) (Shrinkage rate – скорость уплотнения, с⁻¹; Temperature – температура, ?C)

Результаты на рис. 16 указывают на большее различие в максимальных скоростях уплотнения, а также больший сдвиг максимальной скорости уплотнения прессовки к более высоким температурам для большего среднего размера частиц (75 мкм). Это подтверждает установленный ранее вывод, основанный на результатах моделирования (см. рис. 13), что взаимодействие между механизмами массопереноса за счет по-верхностной диффузии и диффузии по границам зерен при SPS и, в свою очередь, воздействие скорости нагрева на кинетику уплотнения более явно выражено для больших размеров частиц.

Экспериментальные результаты на рис. 16 показывают, что для определенного диапазона размеров зерен порошка и при высоких скоростях нагрева спекание можно ускорить, если использовать более крупные частицы порошка. Это явление исчезает с уменьшением скорости нагрева и меняется на обратную зависимость скорости спекания от размеров частиц для традиционных методов порошковой металлургии.

3.1.6. Спекание порошкового алюминия методом SPS

Дополнительная, количественная проверка результатов моделирования может быть проведена при сравнении теоретически предсказываемой кинетики уплотнения с экспериментальными данными по SPS порошка чистого алюминия. Циклограммы «температура и давление от времени», используемые в расчетах, воспроизводят условия эксперимента по SPS для алюминиевого порошка со средним размером частиц 55 мкм. Давление считается постоянным и равным 23,5 МПа. Параметры порошкового материала соответствуют табл. 2. Кинетика уплотнения прессовки так же, как и температурное изменение, показаны на рис. 17. Результаты моделирования получены на основе численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений (3.32), (3.33), и (3.37) с учетом уравнения (3.38), методом Рунге – Кутта четвертого порядка точности. Экспериментальные данные по кинетике уплотнения прессовки также показаны на рис. 17. Необходимо отметить, что рассмотренный здесь механизм SPS-интенсификации за счет высоких скоростей нагрева – один из возможных действующих факторов. В частности, не учитывается ускорение процесса уплотнения порошкового материала за счет электромагнитного поля. Следовательно, некоторые различия между теоретическими и экспериментальными данными указывают, что и другие факторы, перечисленные в разд. 1.2, должны быть также учтены. Примечательно, что модельные расчеты, учитывающие вклад механизма массопереноса за счет электромиграции, показывают более близкое соответствие с экспериментальными данными по кинетике уплотнения алюминиевого порошка при SPS.



Рис. 17. Кинетика пористости при SPS алюминиевого порошка. Сравнение результатов расчета с экспериментом (Temperature – температура, %; Time – время, с⁻¹; Porosity – пористость)

3.2. Моделирование процесса спекания методом Монте-Карло

Как правило, все керамические материалы и многие из высокотемпературных металлов получены технологией спекания, потому что этот процесс позволяет формировать компактные материалы при температурах значительно ниже их точек плавления, которые располагаются в диапазоне от 1400 до 3000 % в зависимости от материала. Начальная относительная пористость порошковой прессовки перед началом спекания обычно имеет значение от 35 до 50?% от плотности беспористого материала. В течение спекания отдельные частицы порошковой прессовки соединяются вместе, образуя плотное, прочное монолитное соединение.

Движущей силой для процесса спекания является сокращение поверхностной свободной энергии частиц порошковой прессовки. Это сокращение достигается диффузионным переносом материала от центров частиц к контактным перешейкам между соприкасающимися частицами. Поведение каждого отдельного межчастичного контакта подобно индивидуальному плавкому предохранителю при протекании по нему импульса тока. Макроскопически движущая сила процесса спекания может представляться как напряжение спекания. Таким образом, в отличие от классических проблем механики, где микроструктура материала определяет отклик материала на некоторую прикладываемую нагрузку и изменяется при этом под воздействием приложенной нагрузки, в спекании, как и во многих других проблемах в материаловедении (например, при перекристаллизации), микроструктурные изменения определяют движущую силу деформации материала. Поэтому точное моделирование микроструктурного поведения (изменение размеров частиц, их формы и упаковки, изменение размеров пор, их формы и распределения в объеме прессовки, механизмы массопереноса и т.д.) в течение процесса спекания необходимо для предсказания макроскопических сил и деформации в спекаемом материале.

Подобное другим разделам материаловедения, моделирование процесса спекания включает два различных подхода: на основе микроструктурных мезоскопических моделей и на основе макроскопических моделей континуального описания материала. Несмотря на существенное продвижение, достигнутое в понимании микроструктурных процессов спекания, связь между микро- и макроструктурными моделями все еще устанавливается на основе феноменологических определяющих соотношений, основанных на остаточно идеализированных схемах. Последнее утверждение верно не только для текущего состояния дел в моделировании процессов спекания, но также и вообще для моделирования широкого диапазона различных явлений, для которых макроструктурное изменение определяется, по крайней мере, хотя бы частично, изменениями в микроструктуре материала. Проблема состоит в том, что макроскопическое поведение материала зависит от целого набора коллективных микроструктурных явлений.

До недавнего времени моделирование микроструктурных изменений больших систем было невыполнимо из-за ограничений вычислительных возможностей компьютеров. В настоящее время становится все более и более возможным моделирование микроструктурного поведения больших систем, и это прокладывает путь к объединению микроструктурного моделирования и макроскопических моделей поведения материалов.

В моделировании спекания потребность в объединении мезоскопических моделей с макроскопическими моделями еще больше, потому что микроструктурные изменения обеспечивают движущую силу для макроскопической деформации при спекании. Поэтому мезоскопическая модель спекания способная моделировать уплотнение макроскопических объемов порошка, является необходимым шагом к более реалистическим макроскопическим моделям. Потребность в такой модели трудно переоценить. За прошедшие 50 лет достигнуты значительные успехи в понимании микроструктурного поведения материала в течение спекания. Однако существующие модели спекания все еще рассматривают слишком идеализированные схемы с ограниченным числом круглых или сферических частиц. В то время как эти модели обеспечили достаточно детальное понимание процесса спекания, предсказывая скорости уплотнения, изменения в геометрических формах частиц и другую информацию, их способность предсказать, каковы особенности поведения реальной порошковой прессовки остались ограниченными.

Рассмотрим модель, которая позволяет моделировать процесс уплотнения и рост зерен в порошке на всех стадиях процесса спекания. Такая модель позволяет предсказывать распределение плотности в порошковой прессовке и макроскопические изменения формы в прессовке в течение процесса спекания.

Как правило, существующие модели рассматривают отдельные стадии спекания и основаны на различном наборе предположений, в то время как было бы удобно иметь объединенную модель, способную к анализу всех стадий спекания и основанную на базовых физических принципах.

Рассмотрим моделирование процесса спекания на основе кинетического метода Монте-Карло. Такая модель (Ву, 1982) была успешно использована для моделирования роста зерен и перемещения пор (Андерсон, 1984; Уичерт, 1986). Хассолд и др. (1990) использовали подобную кинетическую модель Монте-Карло, чтобы моделировать заключительные стадии спекания. Вместо того чтобы уменьшать поры, подобно Хассолду (1990), смоделируем процессы образования, миграции и рекомбинации вакансий. Механизм рекомбинации вакансии, основанный на представлении, развитом в стереологической теории спекания (ДеХоффа, 1989), добавлен в настоящую модель, чтобы описывать уплотнение материала. Этот механизм включает перемещение вакансии от пор к границам зерен и уничтожение вакансий на границах. Уничтожение происходит с постоянной скоростью по границам зерен и приводит к уплотнению порошкового материала. Центры масс смежных зерен сдвигаются ближе друг к другу в процессе спекания. Данная методология была применена к спеканию трех частиц в работе [17] (Тикаре и др., 2003). В настоящем рассмотрении усовершенствуем эту модель, чтобы смоделировать процесс спекания в сложной порошковой прессовке, состоящей из большого количества частиц произвольной формы.

Сформулированная модель дополняется термодинамической связью между мезомасштабным моделированием и макроскопическими моделями спекания сплошной среды. Проводится обсуждение методологии получения напряжения спекания в зависимости от результатов мезоскопического моделирования и сравниваются результаты с некоторыми аналитическими формулами.

3.2.1. Описание модели

Кинетическая модель Монте-Карло (Ву, 1982) использовалась, чтобы описать микроструктурные изменения в течение процесса спекания. Она может моделировать следующие процессы:

1) рост зерен за счет мелкомасштабной диффузии атомов от одной стороны границы зерна к другой;

2) крупномасштабную диффузию пор за счет поверхностной диффузии и перемещения вакансий материала за счет диффузии по границам зерен;

3) аннигиляции вакансий на границах зерен.

В модели ансамбль частиц порошка и ансамбль пор расположены в квадратной решетке. Участки зерна могут принимать одно из Q значений вырожденных состояний, где индивидуальное состояние определяется символом q; $q_{3ерн} = [1, 2, ..., Q]$. Участки поры могут принять только одно состояние, $q_{nop} = 1$. Смежные участки зерна с одинаковым состоянием q формируют зерно, и смежные участки поры формируют пору. Границы зерна существуют между соседними участками зерна с различными состояниями q, и границы раздела между зернами и порами существуют между соседней порой и участками зерна. Уравнением состояния для такого моделирования является сумма всех соседних пограничных энергий взаимодействия в системе, даваемая выражением:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{8} (1 - \delta(q_i, q_j)), \qquad (3.39)$$

где N – общее количество участков; $\delta(q_i, q_j)$ – символ Кронекера с $\delta(q_i = q_j) = 1$ и $\delta(q_i \neq q_j) = 0$, q_i – состояние зерна или поры на участке *i*, и q_j – состояние ближайшего соседа на участке *j*. Таким образом, единственная энергия, которую рассматривают в моделировании – граничная энергия с каждым состоянием, отличным от соседа, вносящего одну произвольную единицу добавления энергии к системе. Поскольку участки поры могут принять только одно состояние $q_{nop} = -1$, то нет никаких границ поры, и все участки пор объединяются. Напротив, участки зерна могут принимать много различных состояний, образуя возможные границы зерен. Это дает двухкомпонентную, двухфазную систему с однородными, изотропными граничными энергиями между зернами и между зернами и порами.

Рост зерна моделируется, используя метод, развитый в литературе (Андерсон и др., 1984; Уэйчерт и др., 1986; Хольм и др., 1991). Сначала участок зерна выбран произвольно из пространства моделирования. Тогда новое состояние q выбирается наугад из Q возможных состояний в системе. Участку зерна временно присваивается новое состояние и изменение в энергии оценивается, используя (3.39). Затем стандартный алгоритм Метрополиса используется, чтобы выполнить шаг роста зерна, основанный на статистике Больцмана. Генерируется равномерно распределенная случайная
величина *R* между 0 и 1. Вероятность перехода *P* вычисляется, используя

$$P = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) & \text{для} \quad \Delta E > 0; \\ 1 & \text{для} \quad \Delta E \le 0, \end{cases}$$
(3.40)

где k – постоянная Больцмана; T – температура. Если $R \le P$, то шаг роста зерна принимается, в противном случае оригинальное состояние восстанавливается. Температура моделирования, используемая для роста зерен, была kT = 0, которая показала, что при этом реализуется корректное моделирование роста зерен (Хольм и др., 1991; Тикаре и Коулей, 1998).

Перемещение поры моделируется, используя закон сохранения количества вещества (Хассолд и др., 1990), так, чтобы общее количество участков поры и участков зерен было то же самое после шага перемещения поры. Участок поры выбирается и затем выбирается соседний участок зерна. Эти два участка временно обмениваются с участком зерна, принимающим новое состояние q, где q приводит к минимальному значению энергии. Такая минимизация энергии при обмене между зерном и порой моделирует перемещение поры за счет поверхностной диффузии (Тикаре и др., 2003). Изменение в энергии для этого обмена вычисляется, используя (3.39), и снова стандартный алгоритм Метрополиса (3.40) применяется, чтобы определить вероятность перехода и выполнить шаг перемещения поры. Температура моделирования, принимаемая для шага перемещения поры, была kT = 0.7. Эта высокая температура была необходима для моделирования перемещения поры и обсуждается в работе Тикаре и Хольма [17]. Время в такой модели измеряется в единицах шагов метода Монте-Карло (MCS); 1 MCS соответствует N предпринятым изменениям, где N – общее количество участков в системе.

Вакансия в данной работе определяется как единственный участок поры, окруженный участками зерна. Аннигиляция вакансии моделируется заменой вакансии на участок зерна. Участок зерна для этого события аннигиляции вакансии был выбран, как лежащий на прямой линии, соединяющей изолированный участок поры и центр масс смежного зерна около внешней границы этой частицы. Этот алгоритм сохраняет массу в целом, перемещая центр масс смежного зерна к участку аннигиляции, и уничтожает вакансию. Распространение этого алгоритма на макроскопическую систему со многими частицами не тривиально, поскольку очень небольшое количество зерен имеет свободную внешнюю поверхность. Детальное рассмотрение алгоритма аннигиляции будет рассмотрено далее.

3.2.2. Моделирование поведения микроструктуры при уплотнении

Настоящая модель включает процесс уплотнения порошкового материала, рассматриваемый в стереологической теории спекания (ДеХофф, 1989). При таком подходе, механизм уплотнения включает перемещение вакансии от поры к границам зерен и аннигиляцию вакансии на границе зерна. ДеХофф визуализировал этот процесс как окрашенные вакансии на границе зерна с аннигиляцией всего монослоя вакансий так, чтобы центры масс смежных зерен переместились к этой границе зерна. Скорость процесса ограничивается временем, которое необходимо для диффузии вакансий, и покрытием ими всей поверхности границы зерна. Этот процесс моделируется следующим образом. Выбирается участок поры и, если случается так, что этот участок есть – изолированный участок поры?- вакансия - в контакте с границей зерна, то вакансия аннигилирует. Исследовано несколько различных алгоритмов для моделирования аннигиляции. Все алгоритмы были обязаны сохранять массу в целом и перемещать центры масс зерен, смежных с аннигилируемым участком, ближе друг к другу. Частота событий аннигиляции соотносится обратно пропорционально к средней длине границ зерен выражением:

$$t \propto \left(\frac{L_{gb}}{L_0}\right)^2 \tag{3.41}$$

для моделирования однородной аннигиляции вакансий по границам зерен.

Алгоритм уплотнения. В этом алгоритме аннигиляция поры моделируется заменой вакансии (изолированный участок поры на границе зерна) на участок зерна на поверхности прессовки. Участок зерна для замены выбирается на пересечении прямой линии, проведенной от изолированного участка поры до центра масс смежного зерна, и внешней границы спекаемого компактного образца.



Рис. 18. Схема алгоритма прыжков. Черный цвет обозначает поры и границы зерен; белый цвет – зерна (Center of Mass – центр масс; Pore – пора)

После замены участок зерна принимает состояние *q* смежного зерна. Посредством таких «прыжков» на внешнюю границу прессовки моделируется операция макроскопической деформации прессовки в зависимости от локальной деформации на микроуровне. Схема данного алгоритма приведена на рис. 18. Для реализации этого алгоритма необходимо наличие свободной поверхности для спекаемой прессовки. Следовательно, периодические граничные условия не могут быть использованы в данной модели.

Примеры изменения микроструктуры. Первоначально выполняется моделирование с идеальными плотноупакованными круглыми частицами как с исходной конфигурацией. Получающиеся в результате моделирования микроструктуры для разных времен показаны на рис. 19. Кривая уплотнения изображена на рис. 20. Время, как общепринято при таком моделировании, измеряется в шагах метода Монте-Карло (MCS). Микроструктуры, показанные на рис. 19, совершенно аналогичны классическим экспериментальным результатам (Александер и Балуффи, 1957) по спеканию медных проволок. В течение времени поры становятся меньшего размера благодаря диффузии вакансий вдоль границ зерен и их последующей аннигиляции, центры масс смежных зерен смещаются ближе друг к другу.



Рис. 19. Микроструктуры, полученные для исходной идеальной плотноупакованной конфигурации: а) после 104 MCS; б) после 3 • 104 MCS; в) после 105 MCS

Внутренние зерна остаются постоянного размера, так как границы зерен между ними не имеют кривизны. Они, как и ожидается, принимают равновесную шестиугольную форму. Внешние зерна, которые не могут принять шестиугольную форму, имеют тенден-

цию к уменьшению в размерах, чтобы снизить площадь свободной поверхности и, следовательно, полную энергию системы.



Рис. 20. Кривая уплотнения плотноупакованной порошковой прессовки (relative density – относительная плотность; time – время)

Один потенциальный артефакт модели - возможность искусственных различий размеров между внешними и внутренними зернами. Для того чтобы проверить, возможно ли это, вычисляются средние размеры внешних и внутренних зерен. Эти отдельные статистические данные, показанные на рис. 21, необходимы для того, чтобы понять, изменяет ли замена пор на участки зерен (на свободной границе) статистику размеров зерен сколь-нибудь существенным способом. Для плотноупакованной начальной конфигурации эти различия являются довольно маленькими (менее чем 5?%) относительно среднего размера зерен в течение моделирования. Помимо того, благодаря тенденции внешних зерен к уменьшению в размерах для минимизации энергии системы только часть такого различия должна быть отнесена к возможному артефакту применяемой модели. Таким образом, алгоритм хорошо работает для идеальной плотноупакованной начальной конфигурации сферических порошковых частиц и приводит к разумным результатам.

Для того чтобы проверить данную методологию моделирования далее, выполнены расчеты со случайно упакованными равноосными частицами различных размеров и с более высокой начальной пористостью.





Как в предыдущих расчетах, моделировалась диффузия вакансий по границам зерен и сжатие пор из-за аннигиляции вакансий. Но в отличие от случая плотноупакованной начальной конфигурации частиц одинакового размера, который приводил к правильным (шестиугольным) границам зерен, системы со случайной начальной конфигурацией обнаруживают наличие пор и увеличение размеров зерен, которое возникает из-за искривления границ зерен.

Рост зерен ускоряется, поскольку поры аннигилируют, что и предполагает, как ожидалось, то укрупнение зерна благодаря наличию пор. Кривая уплотнения и микроструктуры в разные моменты времени показаны на рис. 22 и 23 соответственно.



Рис. 22. Кривая уплотнения случайно упакованного неоднородного порошка (relative density – относительная плотность; time – время)



Рис. 23. Изменения микроструктуры прессовки для случайно упакованного неоднородного порошка (after – после)

Как было указано, одной из существующих проблем является возможность того, что предложенный алгоритм изменяет статистику размера зерен.

Рис. 24 показывает статистику размера зерен и пор для результатов моделирования случайной начальной конфигурации частиц в прессовке. Здесь в отличие от случая идеальной упаковки различие в размере зерна внешних и внутренних зерен более явно, особенно, если рассматриваются относительные размеры зерен.



Рис. 24. Статистика размеров зерен и пор для уплотнения прессовки со случайно упакованным неоднородным порошком (grain/pore size – размер зерна/поры; time – время, в MCS; All grains – все зерна; Interior grains – внутренние зерна; Exterior grains – внешние зерна; Pores – поры)

Тем не менее, рост всех зерен, включая и внешние зерна, как видно из рис. 24, намного больше, чем скорость внешнего сжатия зерен из-за аннигиляции. Кроме того, число внешних зерен намного меньше, чем число внутренних зерен в приведенных модельных расчетах. Поэтому полная статистика размеров зерен изменяется совсем незначительно.

3.2.3. Напряжение спекания: связь микроструктурного моделирования с макроскопическими моделями

Для того чтобы моделировать процесс спекания, макроскопические континуальные модели содержат напряжение спекания, которое рассматривается как макроскопическое и является эквивалентом микроскопическим диффузионным силам, вызывающим деформацию в течение процесса спекания. Определение этого эффективного напряжения и его зависимости от микроструктурных параметров, особенно от пористости, было центральным во многих работах (Эшби, 1990; Биира, 1975; Бордиа и Шерера, 1988; ДеДжонже и Рахамана, 1988; Рахамана и др., 1986; Скорохода, 1972), приведенных в [18]. Эти работы основаны на результатах, которые используют идеализированные конфигурации частиц в прессовках.

Разработав метод для реалистичного моделирования микроструктурных изменений в течение процесса спекания, можно использовать результаты такого моделирования для вычисления напряжения спекания в определяющих соотношениях для макроскопических моделей. В следующем разделе анализ таких соотношений представлен для модели вязкого течения материала в процессе спекания. Термодинамический подход предложен ранее Скороходом (1972).

Легко показать, что если материал характеризуется свободной энергией Гемгольца, которая зависит только от температуры и объема, второй закон термодинамики можно записать как

$$\left(\sigma_{ij} - \rho \frac{\partial H}{\partial V} \delta_{ij}\right) \varepsilon'_{ij} \ge 0.$$
(3.42)

Здесь *H* обозначает свободную энергию Гемгольца; *V* – объем; ρ – плотность; σ_{ij} - тензор напряжений; ϵ'_{ij} – тензор скорости деформаций. В (3.42) использован тот факт, что тензор вязких напряжений в материалах и энтропия зависят от тензора скорости деформаций, но не зависят от температуры. Также предполагалось, что рассматриваемая система не имела теплового потока. Сравнивая (3.42) с классическим термодинамическим требованием для вязкого материала

$$\sigma_{ij}\varepsilon'_{ij} \ge 0, \qquad (3.43)$$

можно определить дополнительный член как напряжение спекания:

$$P_{ij} = \rho \frac{\partial H}{\partial V} \delta_{ij} \,. \tag{3.44}$$

Отметим, требование, что свободная энергия Гемгольца зависит от объема, приводит к гидростатическому напряжению спекания. С таким определением уравнение состояния для спекания вязкого пористого тела можно записать в виде

$$\sigma_{ij} = \Lambda_{ij}[\varepsilon'_{ij}, \theta, \dots] + P_{ij}, \qquad (3.45)$$

где $\Lambda_{ij}[\epsilon'_{ij}, \theta, ...] - функциональное определение уравнения состояния вязкого материала. В то время как такой функционал может зависеть от многих микроструктурных параметров, зависимость от пористости <math>\theta$ необходима для модели спекания.

Как уже было сказано, предложено много моделей для определения напряжения спекания, основанных на идеализированных геометрических конфигурациях порошковой среды и микроскопической кинетики спекания. Приведенный в этом разделе метод микроструктурного моделирования (кинетический метод Монте-Карло) обеспечивает прямой метод вычисления напряжения спекания из (3.44). Действительно, модель микроструктурных изменений позволяет вычислять и объем, и свободную энергию как функцию времени. Однако не вся свободная энергия, вычисленная при микроструктурном изменении, связана с деформацией объема.

Так, некоторые такие микроструктурные изменения, как рост границ зерен, уменьшая свободную энергию системы, необязательно приводят к изменениям объема. Невозможно определить точный вклад в свободную энергию от микроструктурной составляющей, связанной с деформацией. Однако свободная энергия поверхности пор является очень хорошим приближением, потому что она точно определяется уменьшением площади поверхности пор, что приводит к спеканию порошкового материала.

Рис. 25 показывает рассчитанное напряжение спекания для начальной плотноупакованной конфигурации в сравнении с моделью Эшби (1990) и моделью Скорохода (1972).

Напряжение спекания, полученное на основе микроструктурного моделирования, очевидно, существенно отличается от результатов аналитических моделей. Это не удивительно, так как аналитические модели используют конфигурации, которые отличаются от фактического микроструктурного состояния. В частности, Скороход (1972) принимает статистическое распределение сферических пор, в то время как модель Эшби (1990) на второй стадии процесса спекания предполагает закрытую пористость с однородно распределенными сферическими порами в углах зерен, имеющих форму додекаэдра.



Рис. 25. Напряжение спекания как функция относительной плотности для идеальной плотноупакованной прессовки (Sintering pressure – давление спекания; relative density – относительная плотность; Simulation – моделирование; Model Stage – стадия моделирования; Skorohod – Скороход; Ashby – Эшби)

Точная проверка микроструктурного моделирования для плотноупакованной начальной конфигурации показывает, что в процессе спекания пора подвергается топологическому изменению от вогнутых пор начальной конфигурации к выпуклым порам, которые исчезают в завершающей стадии процесса спекания. Кроме того, аналогичное поведение замечено в классическом эксперименте Александера и Балуффи (1957) при спекании медных проволок. В данном моделировании нет необходимости делать какие-либо предположения о частице или формах поры и, таким образом, можно получить более точное напряжение спекания для различных микроструктур.

В данном рассмотрении принимается гипотеза о том, что топологическое изменение ответственно за форму зависимости напряжения спекания от плотности. Для проверки этой гипотезы разработана аналитическая модель специально для плотноупакованной микроструктуры с акцентом на топологию поры. Из-за изменения в топологии модель состоит двух частей: начальной стадии с вогнутыми порами и заключительной стадии с выпуклыми порами. Принимая идеальную плотноупакованную структуру, можем ограничиться рассмотрением только единственной поры.



Рис. 26. Схема формы поры в начальной стадии спекания для плотноупакованной структуры. Серая область принадлежит зернам, сплошные черные линии – границы зерен и поверхности поры, пунктирные черные линии показывают начальную форму поры

На начальной стадии модель рассматривает пору на стыке между тремя порошковыми частицами в плотноупакованной структуре, имеющей девять сферических сегментов в качестве границ поверхности поры (рис. 26). Три границы – поверхности частиц, в то время как вещество, сжимаемое в пору при спекании, формирует шесть границ поменьше.

Схема с двумя частицами, показывающая геометрические детали этой конструкции, приводится на рис. 27. Меньшие границы необходимы, чтобы гарантировать угол в 120° в тройных стыках зерен. Этот угол – естественное предположение, которое следует из баланса энергии в тройном стыке.



Рис. 27. Геометрия начальной стадии двумерной модели спекания

Частицы, предполагается, остаются сферическими за исключением границы поры и границ зерна, которые являются плоскими. Поскольку центры частиц смещаются друг к другу, лишний материал от наложившихся зон сжат в смежные поры. Это приводит к увеличению радиусов малых границ, что, по существу, является причиной для уменьшения давления спекания. Поскольку границы сближаются, то они, в конечном счете, приходят в соприкосновение, что случается при относительной плотности приблизительно 0,96. Пора тогда становится с тремя вогнутыми границами (рис. 28).

Связь между поверхностью поры, которая определяет свободную энергию, и расстоянием между центрами частиц находится на основе закона сохранения массы – количество материала, сжатого в пору, должно быть равным наложившимся областям между частицами:

$$(\beta - \frac{1}{2}\sin(2\beta))R^2 = \frac{1}{2}d(h-f) - (\alpha - \beta)R^2 - \delta^2(\gamma - \sin(\gamma)) - \frac{1}{2}\delta(2\cos(\alpha) - 1)(h-l). \quad (3.46)$$



Рис. 28. Форма поверхности поры. Прямолинейные черные сегменты являются границами зерен, пунктирные линии показывают самоподобное сжатие поры

Описание дается на рис. 27. Кроме того, имеем геометрические соотношения между различными переменными:

$$\gamma = \frac{\pi}{3} - \alpha;$$

$$d = \sqrt{\frac{2\pi}{\rho\sqrt{3}}}R;$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right);$$

$$\alpha = \cos^{-1}\left(\frac{d+\delta}{2R}\right);$$

$$f = R\sin(\beta);$$

$$h = \left(R + \delta - \frac{\delta}{2\cos(\alpha)}\right);$$

$$l = (R + \delta)\sin(\alpha) - \delta\cos\left(\frac{\pi}{6}\right).$$
 (3.47)

Здесь р обозначает относительную плотность, как и ранее.

К сожалению, проблема не имеет аналитического решения, но она может быть сведена к трансцендентному уравнению, которое может быть решено численно. Это было сделано с использованием пакета программ Mathematica 3. Численные результаты для такого напряжения спекания, отмеченного «Model Stage I», приведены на рис. 25.

Для вогнутой поры рис. 28 напряжение спекания может быть определено аналитически. Действительно, периметр поры и область поры могут быть легко вычислены как

$$L_{\rm nop} = \pi R,$$

$$A_{\rm nop} = \frac{1}{2} R^2 (\pi - \sqrt{3}),$$
(3.48)

что приводит к давлению спекания:

$$P = \frac{\gamma}{R} \sqrt{\frac{\pi}{\pi - \sqrt{3}}} \sqrt{\frac{\rho}{1 - \rho}} . \tag{3.49}$$

Это напряжение спекания отмечено «Model Stage II» на рис. 25. Как указано ранее, переход к этой стадии происходит при относительной плотности, приблизительно равной 0,96. Как видно из рис. 25, рассматриваемая модель ведет себя качественно так же, как и результаты моделирования методом Монте-Карло, которые учитывают то, что давление спекания очень чувствительно к топологическим изменениям формы пор. Количественно аналитическая модель не совпадает с результатами численного моделирования потому, что идеализированные предположения – то, что частицы остаются сферическими, за исключением границы поры и границ зерен, которые являются плоскими, – не выполняются в точности при микроструктурном моделировании. Это еще раз подчеркивает главное утверждение: для того чтобы определить напряжение спекания, нужно рассмотреть реалистическую микроструктурную топологию порошковой прессовки.

В результате выполненных расчетов на основании предложенной модели определено напряжение спекания для случайно упакованной неоднородной порошковой прессовки.



Рис. 29. Напряжение спекания для случайно упакованного неоднородного порошка (Sintering stress – напряжение спеания; Relative density – относительная плотность; Microstuctural simulation – моделирование микроструктуры; Skorohod model – модель Скорохода)

Как видно из рис. 29, это напряжение остается практически постоянным в течение всего процесса спекания. Для случая плотноупакованной прессовки сравнение с аналитическими моделями показывает, что результаты расчетов по модели Скорохода (на рис. 29) расходятся с результатами численного моделирования.

3.2.4. Обсуждение результатов моделирования

Модель, способная к реальному описанию изменений в микроструктуре сложного компактного порошкового образца, должна удовлетворять нескольким критериям. Во-первых, модель не должна иметь никаких априорных геометрических предположений об исходной структуре прессовки. Во-вторых, модель не должна основываться на разделении процесса спекания на стадии, а скорее учитывать более детально протекающие физические процессы.

Проблема со стадиями заключается в том (современные модели спекания имеют, как правило, две или три стадии), что до сих пор нет никаких точных утверждений, когда заканчивается одна стадия и начинается следующая, потому что различие между стадиями основано на макроскопических или средних характеристиках прессовки. Рассмотрим, например, модель Эшби (1990), которая имеет две стадии спекания (различающиеся микроструктурой с открытой и закрытой пористостью) с различными законами уплотнения. Плотность в этой модели используется как критерий для рассмотрения поведения прессовки в первой или во второй стадии, со второй стадией, начинающейся при относительной плотности 0,92 от теоретической плотности компактного материала. Это значение основано на рассмотрении порошковой прессовки с частицами сферической формы и, таким образом, включает геометрические предположения. Другие модели также используют подобные подходы к критериям, разделяющим процесс спекания на стадии. И, втретьих, заключительное требование – модель должна быть масштабируемой, т. е. должна быть в состоянии моделировать макроскопический процесс уплотнения порошковой прессовки.

Метод моделирования, который здесь рассмотрен, удовлетворяет всем трем требованиям. Модель не нуждается ни в каких геометрических предположениях, потому что микроструктурное поведение моделируется на основании простых законов и с учетом законов термодинамики. Состояние каждого участка прессовки зависит только от состояния соседних с ним участков в каждый данный момент времени, а не от состояния системы в целом. Таким образом, система может описывать открытую и закрытую стадии пористости прессовки, как было замечено на микроструктурах рис. 23. Однако модель не требует никакой априорной информации относительно этих стадий или какого-либо изменения в правилах моделирования, когда пористость становится закрытой. Модель, которая основана на предложенной модели спекания, показала, что является масштабируемой (Андерсон и др., 1984; Уэйчерт и др., 1986; Хольм и др., 1991). Дополнение механизма аннигиляции, понятно, замедляет вычисления, но не слишком значительно и не требует большего количества использования памяти компьютера. Поэтому третье требование также удовлетворяется.

Незначительный артефакт, который вносит алгоритм аннигиляции, а именно различие в среднем размере зерен между внешними и внутренними зернами в прессовке из-за процедуры аннигиляции, не существенен, потому что скорость роста зерен намного выше, чем скорость искусственного сжатия внешних зерен. Кроме того, будучи пограничным эффектом этот артефакт становится еще меньше с увеличением размера моделируемой прессовки.

Есть другая важная особенность модели, на которую необходимо обратить внимание: перемещение пористости в пограничные области – эта процедура гомогенизирует деформацию области моделирования. Такая особенность даже способствует связи между микроскопическими процессами деформации и макроскопическими моделями континуума, которые требуют некоторого усреднего значения свойств микроструктуры, но, к сожалению, данный алгоритм не учитывает роста дефектов, который происходит во многих материалах в течение спекания. Алгоритм однако учитывает такие изменения, как «прыжки» к дефектам в дополнение к «прыжкам» к границе прессовки, которые могут моделировать рост дефекта. Эта проблема вместе с обобщением на трехмерный случай, который является обычно простым для кинетических алгоритмов Монте-Карло, и является основой для дальнейшего развития рассматриваемой модели.

Термодинамическая связь между микроструктурным моделированием и макроскопическими моделями спекания континуума является одним из самых важных пунктов модели. Рассмотренная методология моделирования применима для систем с гидростатическим напряжением спекания, которое обычно используется на практике. В настоящее время обсуждение процесса анизотропного спекания и, следовательно, возможности существования негидростатического напряжения спекания также появляются в литературе [18]. Данная методология моделирования напряжения спекания непосредственно не применима к такому случаю. Причина заключается в том, что термодинамическое описание процесса спекания требует вычисления производной тензора свободной энергии относительно макроскопического напряжения, в то время как в моделировании компоненты макроскопического напряжения даются как функции времени и, следовательно, существенно зависят от процесса моделирования, которым управляют. В то время как мезоскопическая модель применима к случаю анизотропного спекания (это показано Тикаре и др., 1999), использование определяющих соотношений для случая негидростатического напряжения спекания требует дальнейшего исследования.

3.3. Экспериментальное моделирование процесса спекания импульсами тока

Использование электрического тока для активации процессов спекания (PECS) предоставляет значительные преимущества перед обычными методами спекания и традиционного горячего прессования. Эти преимущества заключаются в более низкой температуре спекания, более коротком времени проведения процесса спекания, что позволяет спекать до беспористого состояния материалы с нано-структурой из порошков с сохранением исходной микроструктуры порошкового материала. Способность изготавливать плотные материалы и при этом сохранять их наноструктуру обеспечивает возможности, которые невозможно было достичь другими методами порошковой металлургии.

Из более чем 1000 публикаций по методам спекания с применением импульсов тока (SPS, PAS, FAST, PECS и т. д.), изданных в прошлом десятилетии, немногие пытались исследовать фундаментальные закономерности протекающих при этом процессов. Таким образом, причины эффективности этих методов спекания и их превосходство над обычными способами остаются в значительной степени недостаточно хорошо понятыми. Общее объяснение, предлагаемое во многих публикациях, - роль плазмы, которая может возникать и существовать между порошковыми частицами в течение спекания. Предполагается, что плазма удаляет поверхностные примесные слои и возможно активизирует процесс спекания. Однако возникновение плазмы однозначно не продемонстрировано. Пульсирование постоянного тока частично оправдывает возможность возникновения плазмы. Но в недавних исследованиях основных принципов процесса PECS показано, что импульсный ток не оказывал никакого эффекта на массоперенос. В то время как дебаты по существованию плазмы остаются нерешенными, два рассмотрения, которые отличают метод PECS (кроме давления, которое также используется в горячем прессовании), обычно принимаются как его дополнительные преимущества – высокие скорости нагрева и ускоренный массоперенос за счет электромиграции. Скорости нагрева от 1000 °С/мин и выше вполне достижимы, и таким образом обходятся диффузионные механизмы, происходящие в низких температурах и препятствующие процессу спекания. Недавно Олевский и Фройен разработали подход для моделирования процесса PECS и установили, что электромиграция вносит значительный вклад в наблюдаемую ускоренную диффузию [19].

Однако в то время как существование электромиграции или электропереноса признано, его роль в усилении массопереноса в процессе PECS адекватно не рассмотрена. В недавних исследованиях показано, что возрастает реакционная способность в многослойных системах при диффузионном соединении в экспериментах с PECS. Ванг провел исследование диффузии в условиях PECS и сравнил свои результаты с результатами, полученными при горячем прессовании [19]. В этой работе влияние электрического тока при спекании сфер оценивалось по измерениям сжатия, с информацией относительно роста шейки между сферами, полученными косвенно по измерениям пористости. В то время как публикация [20] представляет важный шаг в обеспечении более детального понимания процесса PECS, она не обеспечении более детального понимания процесса PECS, она не обеспечивала прямой оценки влияния тока, так как сравнивалось поведение, полученное независимо двумя различными методами, PECS и горячим прессованием.

Трудность в проведении исследования, которое непосредственно позволяет оценить влияние электрического тока, – необходимо отделить эффект джоулевого нагрева от специфических эффектов тока. В условиях PECS и температура, и ток – зависимые параметры. Как более подробно описано далее, существует экспериментальный метод, по которому можно изменять эти параметры независимо. При этом исследовано влияние тока на рост контактных мостиков (перешейков) между медными сферами и медными пластинами в аппарате PECS.

3.3.1. Экспериментальный метод и материалы

Рост перешейков между медными сферами и медными пластинами был исследован при помощи метода PECS. Медные сферы были с 99,9 %-ной чистотой диаметром 3 ± 0,01 мм. Медные пластины в форме дисков были также с 99,9 %-ной чистотой. Пластины были 1 мм толщиной и имели диаметр 18,25 мм. Пластины и сферы полировались, используя алмазную пасту до 1 мкм и очищались 100:1 (объемным) раствором азотной кислоты. Полировка и очистка гарантируют, что поверхности являются свободными от неровностей и поверхностных загрязнений. Сферы были помещены между пластинами и находились в пределах кварцевого кольца, толщина которого составляет 2,5 мм, с внешним диаметром 18 мм и внутренним диаметром 16 мм. Высота кольца была меньше чем диаметр сфер настолько, чтобы верхняя пластина только касалась сфер. Размещение сфер в кварцевом кольце гарантирует воспроизводимое расположение частиц между пластинами, в то время как они помещены в аппарате PECS. Кварц был выбран потому, что это?- электрический изолятор, который имеет высокую температуру плавления с низким изотропным тепловым расширением. В такой экспериментальной сборке 21 соприкасающаяся сфера может быть помещена между пластинами в любом заданном эксперименте

Медный плунжер размещен и выше, и ниже установки «сферыпластины». Между медной пластиной и медным плунжером расположен тонкий слой фольги из графита. Так как графит совершенно нерастворим в меди, эта тонкая фольга отделяет пластину от плунжера для предотвращения возможного прилипания между ними в течение процесса PECS. Маленькое отверстие просверлено в центре медного плунжера основания, чтобы разместить там термопару *К*-типа, которая была изолирована керамикой (оксидом алюминия). Провода термопары – 250 мкм в диаметре и находились в контакте с нижней медной пластиной. Установка схематично изображена на рис. 30.

Наименьшая сила, оказываемая одноосным прессом в аппарате PECS достаточно высока, что пластическая деформация медных сфер и пластин при высоких температурах спекания имела место.

Тонкие диски графитового фетра были добавлены выше верхнего и ниже нижнего медных плунжеров (см. рис. 30). Графитовый фетр используется потому, что под относительно малыми нагрузками он возвращается к своей первоначальной форме, будучи сжатым даже при высоких температурах.

Как отмечено ранее, температура и электрический ток – зависимые параметры в методе PECS. Чтобы иметь возможность изучить влияние тока независимо от температуры, были сделаны изменения на стандартной установке. Были изготовлены медные плунжеры, многослойные с обеих сторон, состоящие из слоя меди и тонкого менее проводящего слоя из графитовой фольги. Цель добавления этих слоев состояла в том, чтобы увеличить полное сопротивление, которое уменьшает плотность тока при той же самой подводимой электрической мощности. Это происходит из-за добавленных сопротивлений от фольги графита и контактных сопротивлений. Так как единственным источником высокой температуры в методе SPS является джоулев нагрев, то можно показать, что подводимая мощность для поддержания установившейся температуры постоянна.

Таким образом, генерируемая мощность может быть записана как

$$P = I^{2} \Big[2R_{cp} + 2(x-1)R_{cu} + 4xR_{co} + 2xR_{gf} + R_{sa} \Big], \qquad (3.50)$$

где R представляет сопротивление элемента, обозначенного индексом (*cp* – медный плунжер, *cu* – медный диск, *co* – контакт, *gf* – графитовая фольга, *sa* – образец); *I* – ток; *x* – число слоев графита в верхнем плунжере; R_{co} – сопротивление контакта между медной пластиной и фольгой графита. Так как R_{co} и R_{gf} намного больше, чем другие сопротивления, уравнение (3.50) можно упростить:

$$I = \frac{1}{x^{1/2}} \left(\frac{P}{4R_{co} + 2R_{gf}} \right)^{1/2}.$$
 (3.51)



Рис. 30. Схема геометрии спекания образца из сферы и плоскости (Copper Plunger – медный плунжер; Graphite Foil – графитовая фольга; Quartz Washer – кварцевое кольцо; Termocouple – термопара)

Так как для любой мощности P (и таким образом температуры) R_{co} и R_{gf} – константы, ток обратно пропорционален квадратному корню из числа слоев в верхнем плунжере. Необходимо отметить, что уравнение (3.51) справедливо только тогда, когда R_{co} и R_{gf} намного больше чем R_{cp} , R_{cu} и R_{sa} . Таким образом, уравнение не может быть использовано для точного определения тока для установок с одним или менее слоями фольги графита, x < 1. Рис. 31 показывает экспериментально определенные значения тока, полученные при измеренной постоянной температуре 900 °C как функции от числа графитовых слоев. Рис. 31 также показывает наиболее подходящую кривую для выражения (3.51).



Рис. 31. Зависимость полного тока от числа графитовых слоев при 900 °С (Current – ток; Number of Graphite Layers – число графитовых слоев)

Чтобы определить формирование контактного перешейка в отсутствии тока, ансамбль сферы – пластины был помещен в графитовую матрицу, которая была просверлена в обоих концах до 2,54 см (1 дюйм) в диаметре и глубиной 1,27 см (0,5 дюйма). Это ограничивает глубину плунжера и создает бестигельное оборудование для установки «сферы – пластины» из меди. Вместо медных плунжеров, как предварительно отмечено, теперь использовались 2,54 см плунжеры из графита. Выше медной пластины помещался графитовый фетр, который действовал как источник, который в данном случае приближенно прикладывал силу к медным сферам. Ансамбль «сферы – пластины» был окружен тонким слоем фетра из глинозема (оксида алюминия), который является достаточно тонким, чтобы позволить теплопередачу высокой температуры к меди, одновременно для дальнейшей электрической изоляции меди от графита. В дальнейшем электрически изолируют медь; все стенки графита, которые образуют пространство, где установлен медный образец, покрываются распыленным нитридом бора.

Для оценки влияния тока на спекание в условиях PECS вначале было сконцентрировано внимание на надежности результатов, полученных в условиях без присутствия тока. Одна из трудностей точного измерения скорости роста перешейка состоит в том, чтобы гарантировать, что присутствует достаточное давление на медные пластины и сферы, чтобы обеспечить хороший электрический контакт, в то же самое время минимизируя эффекты давления на деформацию сферы. Два набора тестов были проведены, используя нулевую установку тока, для проверки, что максимальная приложенная сила в 3 Н, используемая в эксперименте, незначительно влияет на измерения размеров роста перешейка. Первый набор состоял из образцов спеченных при 900 °С с использованием установки, описанной выше. Графитовый фетр помещен между глиноземным фетром и верхним графитовым плунжером, передававшим усилие не больше чем 3 Н. Во втором наборе графитовый фетр был удален из пространства между глиноземным фетром и графитовым плунжером, таким образом эффективно устранены все внешние силы на медном ансамбле «сферы – пластины». Измеренные перешейки при обоих условиях были в пределах максимума ошибки в 4 %, указывая отсутствие влияния силы в 3 Н, приложенной в течение спекания.

Используемый аппарат PECS – это SPS-устройство модели 1050, изготовленное компанией Sumitomo (Токио, Япония). Скорость нагрева до экспериментальной температуры 900 °C была приблизительно 90 °C/мин. Пульсирующий постоянный ток – 12 импульсов, подавались и 2 импульса – пауза (12:2); продолжительность каждого импульса – 3 мс. Так как требуется приблизительно 10 мин для достижения экспериментальной температуры, измерения перешейка были сделаны на образцах, нагретых до 900 °C и охлажденных без временной выдержки. Этот диаметр перешейка считают нулевым временным значением, представленным в результатах.

После каждого эксперимента спекания медные пластины и сферы были заключены в эпоксидную смолу и выдерживались минимум 24 ч. Это гарантировало, что сферы, перешейки и пластины остаются в неподвижном расположении. Используя острую бритву, чтобы удалить нижнюю пластину от сфер в эпоксидной смоле, раскрывались два измеримых положения перешейка. Один – в интерфейсе шеи эпоксидной смолы, где сферы заключены в кожух в эпоксидной смоле, а другой находится на предварительно спеченных, связанных областях на удаленных пластинах. Нижняя пластина использовалась просто потому, что она находится в прямом контакте с термопарой, и следовательно, измеренная температура представляет температуру измеренных перешейков.

Конечно, точность измерения перешейка основана на условии, что местоположение, где медная пластина отделяется от сфер, – в перешейке. Это предположение разумно, так как перешеек составляет поперечное сечение наименьшего диаметра, который делает это самым вероятным местоположением разрушения. Многие авторы считают такой метод как действительный и точный способ измерять диаметры размера перешейка в течение начальных стадий спекания, т. е. $x/R \le 0.3$, где x – радиус перешейка, R – размер диаметра сферы, которые были измерены на изображениях сканирующего электронного микроскопа (SEM), полученных с Philips XL30s, оборудованного полевой эмиссионной пушкой, управляемой 5 кВ и 200 нА.

3.3.2. Результаты экспериментов

На рис. 32 показаны SEM-изображения типичных конфигураций перешейков на медной пластине (с одинаковым увеличением) в результате спекания при 900 °С в течение 60 мин при различных величинах тока. Снимки на рис. 32 показывают перешейки, сформированные токами 0, 750, 850 и 1040 А соответственно. Влияние тока на рост перешейка ясно видно на этих фотографиях. Как будет показано далее, поверхности разрушения перешейков, сформированные при больших токах и за более длительные времена, содержат доказательство формирования полостей. Рис. 33 показывает увеличение размера перешейка со временем при спекании в 900 °С при различных токах, включая отсутствие тока. На рисунке дана зависимость отношения x/R от времени с интервалами ошибок, представляющими стандартные отклонения в размерах перешейка. Как уже отмечалось, отношение при t = 0 представляет перешеек,

сформированный в течение подъема температуры до постоянного значения без временной выдержки. Размер перешейка после 60 мин спекания в присутствии самого высокого (1040 A) тока, почти в пять раз больше, чем этот же размер, следующий из спекания в отсутствии тока при тех же самых условиях.



Рис. 32. SEM-изображения образующихся перешейков между медными сферами и медными пластинами, показывающие влияние тока на процесс их образования при 900 °C за 60 мин: а) без тока; б) 700 A; в) 850 A; г) 1040 A



Рис. 33. Зависимость от времени роста перешейка между медной сферой и пластиной при 900 °С при различных токах



Рис. 34. Логарифмическая зависимость *х*/*R* от времени для спекания медных сфер и пластин при 900 °C

В течение начальной стадии спекания для упрощенной модели для сфер при изотермических условиях зависимость времени отношения перешейка выражена как

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{Bt}{R^m},\tag{3.52}$$

где B (содержащий коэффициент диффузии) – константа; n и m – константы, зависящие от механизма. График зависимости x/R от t, полученный в результате данного исследования, показан на рис. 34. Наклон, который представляет аналог постоянной n, заметно уменьшается с увеличением значения прикладываемого тока. Табл. 3 дает расчетные значения для n при различных токах через медную сферу.

Таблица 3

Расчетные	значения	константы,	зависящей	0T	механизма	спекания
	для меди	ных сфер и	плоскостей	пр	и 900 °C	

Общий постоянный ток,	Постоянный ток в сфере,	Показатель степени в	
А	А	законе спекания n	
0	0	4,13	
700	33,33	8,76	
850	40,47	11,89	
1040	49,52	20,64	

Расчетное значение n = 4,13 для образца в табл. 3 для спекания без тока предполагает механизм объемной диффузии с возможным вкладом от механизма, вероятно, испарения-конденсации. В существующем исследовании механизм испарения-конденсации является также возможным, так как присутствие напыления было замечено особенно, когда применялся ток, как будет сказано далее.

Из табл. З видно, что наличие тока приводит к эффективным константам образца, которые не имеют никакого физического обоснования в терминах классических механизмов спекания. Ускоренный массоперенос посредством электромиграции вносит значительный вклад в отмеченное увеличение роста перешейка, когда спекание проходит под действием тока. Из геометрических условий плотность тока является самой высокой в области перешейка, особенно около периметра перешейка, что можно видеть по результатам моделирования, изображенным на рис. 35.



Рис. 35а. Моделирование распределения тока в медном шаре между двумя медными пластинами: распределение плотности тока (Logarithm of current density – логарифм плотности тока)

Моделирование проводилось так, чтобы приблизить условия для одной сферы между двумя пластинами к воздействию током в 30 А. Рис. 35а показывает двумерное распределение плотности тока для выбранной геометрии. Профиль плотности тока вдоль линии, проходящей через центр перешейка радиусом 300 мкм по направлению к пластине, показан на рис. 35б и соответствующий температурный профиль – на рис. 35в.



Рис. 35б. Моделирование распределения тока в медном шаре между двумя медными пластинами: профиль плотности тока (Current density – плотность тока, ?10⁸ A/м²)



Рис. 35в. Моделирование распределения тока в медном шаре между двумя медными пластинами: профиль температуры (Temperature – температура, К)

Результаты моделирования показывают, что температура в перешейке постоянна, но уменьшается очень незначительно вне периметра перешейка. Напротив, текущее распределение плотности тока неравномерно, достигая максимума на краю перешейка и уменьшаясь до нулевого значения вне периметра. Существование высокой плотности тока вне периметра перешейка, кажется, оказывает влияние на напыление и развитие соответствующей поверхностной морфологии, как будет сказано далее.

Плотность тока – функция размера перешейка и, следовательно, изменяется со временем спекания. Используя полные измеренные области перешейков для всей 21 сферы в различные времена и полный ток, вычисляем изменение плотности тока со временем спекания для трех общих уровней тока. Результаты показаны на рис. 36.



Рис. 36. Изменение рассчитанной плотности тока со временем при спекании медного шара с медными пластинами при различных приложенных полных токах (Time – время, мин)

Результаты для полных токов 850 и 1040 А лежат значительно ниже, чем для случая 700 А. Например, при t = 30 мин плотность тока для случая 700 А почти на 2 кА выше чем значение для других полных токов. Это различие связано с формированием полости в областях перешейка для больших токов, как уже было сказано. Формирование пустот можно ясно видеть на рис. 37, который представляет изображения SEM-перешейков, сформированных в разное время с полным током 1040 А. При 15 мин микроструктура кажется свободной от пустот, но пустоты становятся видными около периферии с увеличением времени спекания.

Наличие пустот следует из слияния вакансий, как следствие электромиграции. Это наблюдалось в многочисленных исследованиях и было изучено на металлических проводах в устройствах интегральных микросхем. Показано, что формирование полостей зависит от плотности тока, и что присутствие пустот не влиет на локальную температуру, пока они не составляют больше, чем 95 % от полного поперечного сечения. Увеличение концентрации вакансий обнаружил Асока-Кумар при применении тока на мелноалюминиевых сплавах. Объединение этих вакансий и их ассоциации с примесями приводит к формированию наблюдаемых пустот. Более точный анализ на рис. 37 показывает, что формирование полостей происходит предпочтительно около края внешней поверхности перешейка, и что время спекания является фактором в формировании пустот. Местоположение пустот соответствует самой высокой плотности тока, который, как показано на рис. 37, б, расположено по периметру перешейка.



Рис. 37. SEM-микрофотографии образования полости при спекании на 900 °C с полным током 1040 А для: *a*) 15 мин; *б*) 30 мин; *в*) 60 мин (см. также с. 106)



Рис. 37. Окончание

Интересное микроструктурное наблюдение в этом исследовании – присутствие подобных ореолу особенностей, окружающих перешеек, как можно видеть в оптическом микроскопе на рис. 38. Более детальный осмотр на SEM показывает, что гало – это действительно образцы выступов и гравированные границы зерна, как показывает рис. 39. Образцы выступа предполагают испарение в этой области. Доказательство испарения меди было получено при наблюдении тонких медно-красных отложений в соседних более холодных областях в аппарате. В существующем исследовании, однако, возникновение выступов не было однородно, но зависело от расстояния от края перешейка. Выступы стали менее часто встречаться, когда увеличилось расстояние от перешейка. Кроме того, их возникновение, как замечено, связано с величиной тока, как можно видеть на рис. 40. В отсутствии тока эти особенности фактически отсутствуют (в пределах разрешения изображений), а когда ток воздействует, их кажущаяся плотность уменьшается с радиальным расстоянием от перешейка.

При 900 °C давление паров меди – приблизительно 10⁴ Па (~ 10⁻⁶ Торр), относительно низкая величина, которая не должна вносить заметный вклад в массоперенос. Таким образом, возникновение выступов испарения в присутствии тока и их уменьшения с расстоянием от перешейка предполагает сильную зависимость от плотности тока. Нет никаких литературных данных, в которых демонстрируется прямое влияние тока на скорость испарения металлов. Однако доказательство испарения в экспериментах по электромиграции получено для алюминия и меди. Также недавние исследования показали, что применение постоянного пульсирующего тока в течение испарения кремния приводит к отмеченным изменениям в морфологии, как следствие нагромождения ступенек на локальных поверхностях. Происхождение нагромождения ступенек связано с поверхностной электромиграцией адатомов под влиянием внешней силы, определяемой током. Сила F, действующая на адатомы, выражается как:

$$F = Z^* e E , \qquad (3.53)$$

где Z^* – эффективный заряд адатома; e – заряд электрона; E – электрическое поле на поверхности. Параметр Z^* представляет вклады от электростатической силы и силы электронного ветра. Область поверхностной диффузии под влиянием тока может вызвать силу притяжения между поверхностными степенями, и эта сила противодействует обычным последовательным отталкивающим взаимодействиям.

В дополнение к влиянию на поверхностную диффузию можем предположить, что сила электромиграции также влияет на отделение адатомов от выступов или их десорбцию от террас, и таким образом, можно ожидать влияния тока на испарение. Это объяснило бы возникновение выступов и присутствия значительного медного отложения, когда спекание было выполнено в присутствии тока. Как установлено ранее, медные отложения фактически отсутствовали, когда ток не использовался, и выступы не наблюдались. С таким предполагаемым объяснением можем ожидать пространственную зависимость влияния тока, продиктованного распределением плотности, как показано приведенными результатами моделирования на рис. 356. Более высокие плотности тока около края перешейка дают начало более высокому нагромождению ступенек и более высокой скорости испарения. Нагромождение ступенек облегчает их наблюдение посредством электронной микроскопии (SEM).



Рис. 38. Оптическая металлография изображений перешейков на медной пластине, иллюстрирующая образования «гало» вокруг периметров перешейков: отсутствие тока (*a*); 700 A (*b*); 1040 A (*b*), также см. с. 109


Рис. 38. Окончание



Рис. 39. SEM-изображение около края перешейка, иллюстрирующее образование выступов



Рис. 40. SEM-изображения, иллюстрирующие зависимость множества выступов?от тока и расстояния от перешейка при спекании 15 мин: *a*) без тока; *б*) для 1040 А

Таким образом, припекание медных сфер к медным пластинам под влиянием тока было исследовано при значениях параметров импульсов тока, соответствующих условиям метода PECS. Специальное экспериментальное оборудование разработано для того, чтобы воздействовать током различной амплитуды, но при этом поддерживать постоянную температуру спекания. Проведенными исследованиями показано, что ток дает существенный вклад в интенсификацию процесса роста межчастичного перешейка между сферами и пластинами. В отсутствии тока спекание имеет механизм, основанный на объемной диффузии с учетом процессов испарения – конденсации. Ускоренный рост перешейка под действием импульсов тока связывается с процессом электромиграции.

Микроструктурные исследования поверхности разрушения перешейков, сформированных при больших значениях импульсов тока, показали формирование полостей значительных размеров в зоне контакта, вследствие коагуляции вакансий, формирование которых увеличено за счет протекающего тока. Эти наблюдения совпадают с предшествующими результатами на соединительных проводах в устройствах интегральных схем. Помимо этого обнаружено, что импульсы тока привели к увеличенному испарению с последующим формированием ступенек конденсации, а это было связано с процессом электромиграции. Формирование этих ступенек и их местоположение относительно перешейка соответствует распределению плотности импульсов тока. Результаты этого исследования устанавливают прямые доказательства влияния импульсов электрического тока на процесс спекания в условиях метода PECS.

ГЛАВА 4. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПРЕССОВАНИИ

Электроимпульсный метод прессования порошков заключается в совместном воздействии на порошковый материал кратковременным ($10^{-3} - 10^{-5}$ с) мощным электрическим разрядом (энергия в разряде 1 – 100 кДж) и механическим давлением. Материал в зоне

воздействия разогревается до очень высоких температур вплоть до плазменного состояния. При этом механическое давление в зоне воздействия формирует требуемые свойства получаемых изделий. Достоинствами данной технологии являются: экологическая чистота; высокая экономичность: энергозатраты при её использовании на порядок ниже, чем в традиционных порошковых технологиях; проведение технологического процесса без создания вакуума или инертной атмосферы. Электроимпульсный метод относится к ряду высокоэффективных способов спекания порошков, интенсивно развиваемых в настоящее время во многих научных центрах. Принципиальным отличием этих способов спекания порошковых материалов от традиционных технологий является концентрация высокой плотности выделяемой энергии на контактах между частицами порошка. При этом существенное влияние на процесс спекания и свойства получаемых материалов оказывают: скорость ввода энергии электромагнитного поля в порошковый материал; пространственное распределение вводимой энергии в течение процесса спекания; характер и величина механического давления, приложенного к порошковому материалу в процессе электроимпульсного спекания. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошковый материал обуславливает многочисленность этих способов

4.1. Экспериментальная установка для электроимпульсного спекания порошков

Принципиальная схема процесса электроимпульсного прессования, разработанного в МИФИ, приведена на рис. 5 (см. разд. 2.4). Для создания мощных импульсов тока с длительностью менее 10⁻³ с используется батарея высоковольтных импульсных конденсаторов с запасаемой энергией 75 кДж, разряд которой обеспечивает мощное энерговыделение в порошковой прессовке. Внешний вид экспериментальной установки приведен на рис. 41. Установка состоит из: блока накопления энергии, коммутатора, блока прессования, системы измерения параметров импульса тока, системы измерения температуры прессуемых образцов, системы регистрации кинетики уплотнения прессуемого материала.



Рис. 41. Внешний вид экспериментальной установки электроимпульсного прессования порошковых материалов

Блок накопления энергии включает в себя батарею из 30 конденсаторов ИС5-200 суммарной емкостью 6 мф, зарядное устройство, создающее напряжение на батарее конденсаторов до 5 кВ, систему электрической блокировки и схему контроля напряжения на батарее конденсаторов. Величина запасаемой энергии в батарее при зарядке до напряжения 5 кВ составляет 75 кДж.

Электрическим коммутирующим устройством в электроимпульсной установке является вакуумный разрядник – тригатрон, который служит для замыкания электрической цепи. Тригатрон способен пропускать импульсы тока до 10⁶ А.

Блок прессования (рис. 42) предназначен для проведения процесса электроимпульсного прессования порошковых материалов. Он состоит из нагружающего устройства I, рабочего устройства II, станины III и электрической и механической блокировок IV.



Рис. 42. Схема блока прессования

В качестве нагружающего устройства используется пневмоцилиндр 3, создающий усилие до 50 кН. Рабочее устройство включает в себя две стальные плиты (16, 20), скрепленные друг с другом четырьмя вертикальными стойками 17, подвижный (верхний – 18) и неподвижный (нижний – 25) штоки. Верхняя плита электрически изолирована от нижней с помощью непроводящих текстолитовых втулок 2. Через центральное отверстие верхней плиты проходит подвижный верхний шток 18, приводимый в движение толкателем поршня пневмоцилиндра 9 через шаровую опору 10. На хвостовике подвижного верхнего штока жестко закреплена контактная плита

13. соединенная с помощью набора гибких плоских медных шин 14 и общей мелной шины 15 с блоком накопления энергии. Подвижный шток электрически изолирован от толкателя поршня пневмоцилиндра с помощью текстолитовой втулки 11. Для возвратнопоступательного движения верхнего штока толкатель пневмоцилиндра 9 соединен с ним стальным штифтом 12, заключенным в изолирующую текстолитовую втулку. В торцы верхнего и нижнего штоков установлены электроды-пуансоны (26 и 32) с закрепленными на них флажками (27, 31). Электроды-пуансоны входят в диэлектрическую матрицу 30 закрепленную в стальную обойму 29, снабженную масштабной линейкой 28. Нижняя плита 20 рабочего устройства соединена плоской медной шиной с заземленным полюсом батареи конденсаторов. Нагружающее и рабочее устройства смонтированы на станине 22, изготовленной из стального уголка. Для обеспечения безопасности работы станина обшита стальным листом, снабжена вытяжной вентиляцией 7 и заземлена. Доступ к рабочему устройству блока прессования возможен лишь через две системы блокировок (электрической и механической), которые отключают блок накопления энергии и обеспечивают сброс накопленной энергии «на землю».

Процесс изготовления изделий методом электроимпульсного прессования начинается с приготовления и дозировки шихты. Подготовленная навеска порошка помещается в технологическую сборку, состоящую из матрицы и пуансонов, и сборка устанавливается на неподвижном штоке рабочего устройства блока прессования. Далее подается давление (контролируемое газовым манометром) в пневмоцилиндр, которое через верхний подвижный шток и пуансон производит подпрессовку порошка. Затем с помощью форвакуумного насоса создается необходимый вакуум в разрядном промежутке тригатрона. Батарея конденсаторов заряжается до необходимой величины напряжения от зарядного устройства. Далее на тригатрон подается инициирующий импульс от схемы управления, электрическая цепь замыкается и конденсаторная батарея разряжается через подпрессованный порошок. После этого снимается давление и спрессованный образец извлекается из технологической сборки. Процесс электроимпульсного прессования, как правило, проводится без использования защитной атмосферы или вакуума.

Полученные образцы имеют вид таблеток диаметром 10 – 15 мм и высотой 20 – 45 мм. Проводится визуальный осмотр полученных образцов, рабочей поверхности диэлектрической матрицы и электродов-пуансонов. Измеряются геометрические размеры образцов и определяется их плотность методом гидростатического взвешивания.

Основными параметрами процесса электроимпульсного прессования являются внешнее давление и импульс тока от разряда батареи.

Система измерения параметров импульса регистрирует амплитуду и форму импульса тока, протекающего в разрядной электрической цепи электроимпульсной установки. В качестве измерительного устройства используется пояс Роговского с интегрирующей *RC*-цепочкой. Сигнал с пояса Роговского регистрируется запоминающим осциллографом C8-12 (C8-14), снабженным фотоприставкой и устройством синхронизации, обеспечивающим запуск осциллографа в момент включения разрядника. Типичные осциллограммы импульсов тока, проходящего через порошковую заготовку при электроимпульсном прессовании, представлены на рис. 43.



Рис. 43. Осциллограммы импульсов тока: 1 – 50 кА; 2 – 80 кА; 3 – 110 кА

Они имеют форму затухающих колебаний, которые характеризуются амплитудным значением тока первого полупериода, длительностью полупериода и общей продолжительностью импульса. Экспериментальные результаты исследования формы импульса разрядного тока показывают, что длительность первого полупериода импульса тока всегда короче всех последующих полупериодов. Количество полупериодов в импульсе зависит от начального напряжения на батарее конденсаторов и может изменяться от одного до четырех полупериодов в диапазоне напряжений от 0,5 до 4,5 кВ. Амплитудное значение тока первого полупериода J определяется начальным напряжением U на батарее конденсаторов. На рис. 44 приведены экспериментальные зависимости между начальным напряжением на батарее и максимальным амплитудным значением тока в разрядном контуре, полученные с помощью пояса Роговского.



Рис. 44. Зависимость амплитуды импульса тока от напряжения на батарее конденсаторов: *1* – пуансоны замкнуты накоротко; *2* – ПЖ2М3; *3* – ПЖ3М3, при давлении 2·10⁸ Па; *4* – ПЖ2М3; *5* – ПЖ3М3 при давлении 10⁷ Па

Различный наклон прямых на рис. 44 говорит о влиянии начального сопротивления порошковых прессовок на амплитудное значение тока разряда в первом полупериоде.

Энергия импульса разрядного тока, проходящего через порошковый материал, передается порошку посредством тепловыделения. Разряд батареи конденсаторов позволяет за короткое время (~?10⁻⁴ с) осуществить импульсный нагрев порошкового материала. Степень нагрева прессуемого порошка зависит от начального сопротивления прессовки, запасенной энергии в конденсаторной батарее, условий теплоотдачи от прессовки. Начальное электросопротивление порошкового материала существенно зависит от давления, прикладываемого к прессовке. При изменении давления в диапазоне, используемом при электроимпульсном прессовании, сопротивление прессовки для порошка ПЖ (рис. 45) изменяется более чем на три порядка.



Рис.45. Зависимость удельного электрического сопротивления порошка ПЖ2М3 от давления

4.2. Регистрация температуры порошковой прессовки

Система измерения температуры регистрирует температуру поверхности прессуемого образца после прохождения по нему электрического импульса. Она включает термопару, термостат, устройство задержки и регистрирующее устройство. Для измерения температуры используются термопары типа хромель-алюмель (ТХА) и вольфрам-рений (5 % рения) – вольфрам-рений (20 % рения) (ТВР 5/20). ТХА используются до 13000 °С, а ТВР 5/20 свыше 10000 °С. Одним из недостатков термоэлектрических пирометров является необходимость учета холодного спая. Поэтому для обеспечения заданной температуры холодного спая при измерении температуры используется термостат типа «О прибор». При срабатывании коммутирующего устройства, замыкающего высоковольтную цепь установки, на прессуемом образце возникает относительно земли потенциал в сотни вольт. Предотвратить попадание высокого напряжения на вход регистрирующего устройства позволяет устройство задержки, обеспечивающее включение регистрирующего прибора в в измерительную цепь после прохождения высоковольтного импульса. В качестве устройства задержки используется реле, имеющее время срабатывания 25 мс. Устройство регистрации представляет собой автоматический потенциометр типа КСП-4. Для измерения температуры поверхности образца контактным методом с помощью термопары использовалась матрица специальной конструкции (рис. 46).



Рис. 46. Схема матрицы для регистрации температуры образца при электроимпульсном прессовании

На схеме (см. рис. 46) показано положение горячего спая термопар 1, изолирующая диэлектрическая втулка 2, стальная матрица 3, нижний 4 и верхний 5 электроды-пуансоны. Пример типичной зависимости температуры поверхности образца от времени, зарегистрированной системой измерения температуры при электроимпульсном прессовании, приведен на рис. 47.



Рис. 47. Зависимость от времени температуры образца из порошка ПЖ2М3 при давлении 1,06·10⁸ Па и амплитуде импульса тока 170 кА/см²

Построенная по экспериментальным точкам зависимость логарифма среднеинтегральной температуры поверхности образца от времени линейна. Это означает, что охлаждение идет в регулярном режиме первого рода. Поэтому экстраполяция на начальный момент времени экспериментальной кривой охлаждения образца дает значение максимальной температуры поверхности несколько меньше истинного, так как при высоких температурах теплообмен с поверхности происходит более интенсивно чем при регулярном режиме.

Результаты экспериментального исследования зависимости температуры прессуемых порошковых материалов от их начального удельного электрического сопротивления приведены на рис. 48 для различных значений амплитуд плотности тока в первом полупериоде импульса: I - 234 кА/см², 2 - 210 кА/см², 3 - 187 кА/см², 4?– 156 кА/см², 5 - 117 кА/см², 6 - 78 кА/см², 7 - 39 кА/см².



Рис. 48. Зависимость температуры образцов при электроимпульсном прессовании от исходного удельного сопротивления прессовки

Экспериментальные данные свидетельствуют о линейной зависимости температуры образцов от исходного удельного сопротивления прессовки. Зависимость температуры прессуемых образцов от энергии, запасаемой в батарее конденсаторов, имеет нелинейный характер (рис. 49) при различных давлениях на порошковую прессовку: I - 71 МПа, 2 - 106 МПа, 3 - 176 МПа, 4 - 247 МПа. Это свидетельствует о неравномерном распределении энергии в объеме прессуемого материала и, вследствие этого, появлении некоторого количества расплавленного материала в процессе электроимпульсного прессования. Количество расплавленного вещества порошкового материала определяется величиной отклонения экспериментальных кривых от линейной зависимости (рис. 49).



Рис. 49. Зависимость температуры образца при электроимпульсном прессовании от квадрата напряжения на батарее конденсаторов

Изменение температуры образца после прохождения импульса тока представлено на рис. 50. На рисунке показано изменение температуры боковой поверхности прессуемого образца (кривые 1 - 4) и температуры внешней поверхности керамической втулки (кривые 5 - 8). Данные зависимости получены для порошка ПЖ2М3 (масса прессовки – 9,4 г, диаметр прессовки – 14 мм, диаметр керамической втулки – 18 мм). Напряжение на батарее конденсаторов: для кривых 1 и 5 – 4,0 кВ; 2 и 6 – 3,5 кВ; для 3 и 7 – 3,0 кВ; для 4 и 8 – 2,5 кВ соответственно. Полученные данные показывают, что характерное время охлаждения прессуемых образцов находится в пределах от 10^{-1} до 10 с. Время нагрева прессовки определяется длительностью импульса тока и составляет ≤ 800 мкс.



Рис. 50. Температура поверхности прессуемого образца (1 – 4) и внешней поверхности керамической втулки (5 – 8)

4.3. Кинетика уплотнения прессуемого материала

Система регистрации кинетики уплотнения прессуемого материала использует метод высокоскоростной киносъемки (рис.51). Этот метод является одним из наиболее эффективных для исследования быстропротекающих процессов. Он имеет целый ряд преимуществ: принадлежит к классу бесконтактных методов измерений; дает возможность получать значительное количество снимков объекта через определенные интервалы времени; по кинограмме можно исследовать кинетику целого ряда точек, образующих контур; производить повторную расшифровку и уточнение данных; не требует тщательной экранировки.



Рис. 51. Аппаратура для регистрации кинетики уплотнения

Так как скорость перемещения поршня пневмоцилиндра массой 20 кг под действием усилия 15 кН при отсутствии сопротивления на участке 15 мм не превышает 5 м/с, то для фиксирования кинетики процесса уплотнения при электроимпульсном прессовании необходимо использовать аппарат с непрерывным движением кинопленки. Среди аппаратов с непрерывным движением кинопленки наиболее широкое распространение получили аппараты с призменными компенсаторами, поскольку имеют ряд важных преиму-

ществ: продолжительное время регистрации, сменную оптику, хорошее качество изображения, возможность демонстрации непосредственно после проявления кинопленки с достаточной устойчивостью кадра. По литературным данным более 80 % всех исследований быстропротекающих процессов производится такими аппаратами. Поэтому для исследования кинетики уплотнения использовался скоростной аппарат этого класса СКС-1М. Этот аппарат позволяет производить киносъемку на 16 - мм пленке с частотой до 4.10^3 кадр/с при формате кадра 7,5 x 10,5 мм² (и фотографической разрешающей способности до 25 линий/мм). При этом четырехгранная призма вращается со скоростью 60.103 об/мин, а пленка перематывается со скоростью 30 м/с. Емкость бобины составляет 30 м. Кроме скоростной кинокамеры СКС-1М в систему регистрации кинетики уплотнения входят устройство управления киносъемкой и осветитель. Устройство управления киносъемкой предназначено для питания электромоторов аппарата, регулировки скорости перематывания пленки, запуска коммутирующего устройства после разгона аппарата до необходимой скорости перемотки пленки и питания осветителя.

Экспериментальное исследование кинетики высокоскоростного уплотнения порошка ПЖ2М3 проводилось на образцах диаметром 9 мм и массой $9,4\cdot10^{-3}$ кг для различных значений параметров импульса тока и давления. На рис. 52, 53 приведены зависимости от времени высоты прессуемого образца при различных параметрах прессования, полученные из обработки кинограмм процесса.

Параметры электроимпульсного прессования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рис.52		Рис.53		
Зависимость	Плотность тока, кА/см ²	Зависимость	Давление, МПа	
1	156	1	106	
2	195	2	176	
3	234	3	247	
		4	282	

Параметры процесса ЭИП (рис. 52 и 53)



Рис. 52. Зависимость высоты прессовки от времени при давлении 176 МПа

Из приведенных результатов экспериментов следует, что движение пуансонов в процессе электроимпульсного прессования происходит с постоянной скоростью. Величина скорости зависит от амплитуды плотности тока и прессующего давления. Плотность материала, полученного электроимпульсным методом, определяется амплитудным значением импульса тока.



Рис. 53 Зависимость высоты прессовки от времени при амплитуде плотности тока 234 $\kappa A/cm^2$

Длительность процесса уплотнения порошкового материала находится в пределах от 6 до 16 мс для всех исследованных режимов электроимпульсного прессования. Прямыми экспериментами подтвержден вывод, полученный ранее на основе математического моделирования процессов, протекающих при электроимпульсном прессовании:

$$\tau_0 < \tau_1 << \tau_2, \tag{4.1}$$

где τ_0 – длительность импульса разрядного тока; τ_1 – время уплотнения порошковой прессовки; τ_2 – время охлаждения спрессованного образца за счет теплоотдачи через пуансоны и матрицу.

В результате экспериментов по электроимпульсному прессованию для всех исследованных порошков установлен одинаковый характер изменения плотности полученных материалов. Плотность консолидированных материалов методом электроимпульсного прессования возрастает при увеличении до определенного порогового значения амплитуды импульса тока (каждому порошковому материалу соответствует свое пороговое значение). На рис.54 приведена зависимость средней плотности материала, полученного электроимпульсным прессованием стандартного промышленного порошка твердого сплава BK20 при давлении 200 МПа.



Рис. 54. Зависимость средней по объему плотности консолидированного материала от амплитуды импульса тока

Совершенно аналогичный характер зависимости средней по объему плотности образцов от амплитуды импульса тока установлен для всех исследованных порошковых материалов. Зависимость плотности получаемого методом электроимпульсного прессования

порошкового материала от амплитуды импульса тока и давления немонотонна и имеет максимум (см. рис. 54). В области параметров, обеспечивающих максимальную плотность консолидированного материала, получаются образцы с наивысшими прочностными характеристиками. При дальнейшем увеличении амплитуды импульса средняя по объему плотность материала резко уменьшается (см. рис. 54).

Процесс электроимпульсного прессования становится неустойчивым и сопровождается выбросом порошкового материала и разрушением пресс-оснастки. Исследование структуры материалов, полученных электроимпульсным прессованием, выявило различный характер макропористости в зависимости от амплитуды импульса тока. Структура макропористости материала, консолидированного на неустойчивых режимах, существенно отличается от однородной структуры образцов, полученных при устойчивых режимах электроимпульсного прессования.

При дальнейшем увеличении амплитуды импульса тока макроструктура спеченных образцов (порошки тантала различных классов) имеет следующий вид (рис. 55).



Рис. 55. Структура макропористости образцов, полученных на неустойчивых режимах ЭИП

Данный характер макропористости образцов, полученных на неустойчивых режимах электроимпульсного прессования, говорит о крайне высоких скоростях деформации порошкового материала на этих режимах.

ГЛАВА 5. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОРОШКОВ

В настоящее время для реализации различных вариантов электроимпульсных технологий консолидации порошковых материалов разработаны и выпускаются серийно и опытными экземплярами различные виды оборудования как в нашей стране, так и за рубежом. В этой главе сделан не претендующий на полноту обзор некоторых применяемых в исследовательской работе и в промышленных целях экспериментальных установок для консолидации материалов из порошков различными способами с использованием импульсов электрического тока и механического давления.

До середины 80-х годов прошлого столетия для консолидации порошков, как правило, использовались уникальные исследовательские установки. В середине 80-х и в начале 90-х годов исследования в области спекания, активированного электрическим полем, начали проводиться более активно и привели к разработке второго поколения оборудования полупромышленного масштаба. Эти установки начали изготавливаться маленькими партиями (установки для процесса «спекания активированного плазмой») главным образом для экспериментальной работы лабораторного масштаба. Генерируемый в них ток был ограничен амплитудой 800 А.

5.1. Оборудование компании Sumitomo Coal Mining Group (Япония)

Начало широкого применения – искроплазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) в Японии связывается с третьим поколением оборудования, производимого уже серийно для использования SPS в промышленных масштабах как передовой технологии в области порошковой металлургии. Современное поколение выпускаемого оборудования имеет генераторы однополярных импульсов тока амплитудой от 2 до 20 кА и более. В настоящее время установки с различными параметрами для реализации SPS-процесса выпускаются японской фирмой Sumitomo Coal Mining Group. Эти установки позволяют изготавливать порошковые изделия с размерами более чем 150 мм в диаметре. Проводится также интенсивная работа по автоматизации этого процесса в целях применения в промышленных масштабах.

На рис. 56 представлены различные типы оборудования для проведения SPS порошковых материалов [21].



Рис. 56. Установки для SPS-процесса, выпускемые Sumitomo Coal Mining Group (см. также с.130)

SPS Sintering Systems – установки для спекания SPS-способом; Systems for research and development of a new materials, and academic and vocational training – установки для создания и исследования новых материалов, академического и профессионального обучения; Standard systems for new materials R&D – стандартные установки для создания и исследования новых материалов; Production systems – производственные установки; Standard systems for research and production – стандартные установки для исследований и производства; Automatic SPS production systems with materials handling robot – автоматические промышленные SPS установки с роботизированным управлением; Fully automated tunnel type – полностью автоматизированные туннельного типа; Multi-head SPS system – многопозиционная SPS установка; SPS batch type production system – промышленная SPS установка пакетного типа; Specifically designed for production run – специально сконструированные для производственных линий; SPS system with atmosphere control specifically designed for R&D for new ma terials with glove box – SPS установка с контролем атмосферы специально сконструированная с горячей камерой для создания и исследования новых материалов.



Рис. 56. Окончание

Multi Axial Energizing Sintering System (New Hot Press) – многоосная установка для электроспекания (новое горячее прессование); A sintering system for the fabrication of diamond grinding tools – установка для спекания алмазного шлифовального инструмента.



Высоковакуумная установка для синтеза материалов

Установка ударно-волнового синтеза материалов

Установка высокоскоростного электроформования

Рис. 57. Специализированное оборудование, использующее процессы с высокой плотностью энергии В дополнение к установкам для электроспекания (см. рис. 56) применяется специализированное оборудование, использующее процессы высокой плотности энергии, изображенное на рис. 57.

Внешний вид серийно выпускаемых установок для SPS представлен на рис. 58 – 65. Значения эксплуатационных параметров для этих установок приведены в табл. 5 – 10.

Таблица 5

Основные параметры 1000-й серии (малогабаритные установки)

Модели	SPS-1020	SPS-1030	SPS-1050	SPS-1080
Максимальный импульс тока, А	2000	3000	5000	8000
Максимальное давление	100			
спекания, кН				
Максимальная температура, Х	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)			
Внутренний диаметр камеры				
спекания, мм	450			
Ход поршня, мм	150			
Максимальный диаметр	300			
матрицы, мм				
Размеры установки, мм	1350 x 1615 x 1800			
Вес установки, кг		220	0	



Рис. 58. Стандартная исследовательская установка 1000 - й серии (SPS-1030)

Модели	SPS-2040	SPS-2050	SPS-2080		
Максимальный импульс тока, А	4000 5000 8000				
Максимальное давление	200				
спекания, кН					
Максимальная температура, ?С	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)				
Внутренний диаметр камеры					
спекания, мм	450				
Ход поршня, мм	150				
Максимальный диаметр	300				
матрицы, мм					
Размеры установки, мм	1350 x 1615 x 1800				
Вес установки, кг	2200				

Основные параметры 2000-й серии (среднегабаритные установки)



Рис. 59. Стандартная исследовательская установка 2000-й серии (SPS-2050 с измерительной аппаратурой)

Модели	SPS-3.20MK-II	SPS-3.20MK-V		
Максимальный импульс тока, А	4000	10000		
Максимальное давление	200			
спекания, кН				
Максимальная температура, Х	1300 (дополнительные	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)		
Внутренний диаметр камеры				
спекания, мм	450			
Ход поршня, мм	250			
Максимальный диаметр	340			
матрицы, мм				
Размеры установки, мм	990 x 1050 x 2368			
Вес установки, кг	2200			

Основные параметры 3.20-й серии (среднегабаритные установки)



Рис. 60. Стандартная исследовательская установка 3.20-й серии (SPS-3.20МК-IV с измерительной аппаратурой)

Модели	SPS-5.40MK-III	SPS-5.40MK-VI	
Максимальный импульс тока, А	5000	15000	
Максимальное давление спекания, кН	500		
Максимальная температура, ?С	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)		
Внутренний диаметр камеры			
спекания, мм	540		
Ход поршня, мм	300	350	
Максимальный диаметр	40	00	
матрицы, мм			
Размеры установки, мм	1200 x 1350 x 2670	2200 x 1400 x 2900	
Вес установки, кг	6000	8000	

Основные параметры 5.40-й серии (крупногабаритные установки)



Рис. 61. Стандартная установка 5.40-й серии (SPS-5.40SMK-VI)

Основные параметры 7.40-й серии (крупногабаритные установки)

Модель	SPS-7.40MK-V		
Максимальный импульс тока, А	10000		
Максимальное давление	1000		
спекания, кН			
Максимальная температура, ?С	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)		
Внутренний диаметр камеры	590		
спекания, мм			
Ход поршня, мм	300		
Максимальный диаметр	410		
матрицы, мм			
Размеры установки, мм	1350 x 1300 x 2670		
Вес установки, кг	6500		



Рис. 62. Стандартная установка 7.40-й серии (SPS-7.40MK-V с измерительной аппаратурой)

Основные параметры 9.40-й серии (крупногабаритные установки)

Модель	SPS-9.40MK-VIII		
Максимальный импульс тока, А	30000		
Максимальное давление	3000		
спекания, кН			
Максимальная температура, ?С	1300 (дополнительные опции: 1700 и 2700)		
Внутренний диаметр камеры	850		
спекания, мм			
Ход поршня, мм	350		
Максимальный диаметр матри-	670		
цы, мм			
Размеры установки, мм	1650 x 1640 x 3500		
Вес установки, кг	15000		



Рис. 63. Стандартная установка 9.40-й серии (SPS-9.40 – автоматическая промышленная установка с роботизированным управлением)



Рис. 64. Установка SPS с контролем атмосферы специально сконструированная с горячей камерой для создания и исследования новых материалов (SPS-511ET)



Рис. 65. Полностью автоматизированные промышленная SPS-установка туннельного типа

5.2. Оборудование фирмы FCT Systeme GmbH (Германия)

В Германии фирмой FCT Systeme GmbH для проведения процесса FAST – Field Assisted Sintering Technology (аналога процесса Spark Plasma Sintering), выпускается подобное оборудование, параметры и внешний вид которого приведены на рис. 66



Рис. 66. Установка для спекания под воздействием электрического поля (FAST)

Таблица 11

Технические параметры установки

Параметры пресса	Электрические параметры	
Усилие пресса: 0 – 250 кH	Напряжение: 0 – 10 В	
Ход поршня: 0 – 100 мм	Ток: 0 – 8000 А	
Скорость поршня: 0 > 100 мм/мин	Длительность импульса: 1 – 255 мс	
Температура: 2200 ?С	Длительность паузы: 0 – 255 мс	
Давление газа: 5·10 ⁻² – 1100 мбар	Число имульсов: 1 – 255	
Размер матрицы: О 200 х 180 мм	Экстра пауза: 0 – 255 мс	
Диаметр образца: 30 – 160 мм		

Аналогичного типа установку, параметры которой и внешний вид приведены на рис. 67, производят в Китае.



Рис. 67. Установка для спекания под воздействием электрического поля (Китай)

5.3. Оборудование для магнитно-импульсного прессования (Россия)

В нашей стране разработано и изготавливается оборудование для электроимпульсной и магнитно-импульсной обработки порошковых материалов. Некоторые из них и их характеристики приведены в табл. 12.

МИУ производственного назначения (рис. 68) предназначена для выполнения технологических операций штамповки, резки и сборки крупногабаритных заготовок из алюминиевых и медных сплавов толщиной 1 – 6 мм. Конструкция энергоблока – моноблочная, стационарная.

Высокочастотная МИУ универсального назначения (рис. 69) предназначена для технологических операций штамповки, резки, сборки и импульсной сварки заготовок из стали, алюминиевых и медных сплавов толщиной 0,5 – 3 мм. Конструкция - моноблочная, стационарная.

Марка	Запасаемая энергия, кДж	Напряжение заряда, кВ	Частота раз- ряда, кГц	Габаритные размеры, м	Масса, кг
МИУ-50	50	5-20	33 - 40	1,5 x 1,3 x 1,7	1200
МИУ-15	18	1 - 20	55	1,1 x 0,7 x 1,5	500
МИУ-10	10	1 - 20	55	0,8 x 0,9 x 1,2	350
МИУ-3	5	1 – 6	32	0,6 x 0,7 x 0,8	100
МИУ-1	1,25	1 – 7,5	70	0,65 x 0,36 x 0,5	50
ГИТ 5-30	15	12 – 32	30	1,8 x 2,5 x 1,3	1100

Основные характеристики магнитно-импульсных установок



Рис. 68. Магнитно-импульсная установка МИУ-50



Рис. 69. Магнитно-импульсная установка МИУ-15

Высокочастотная МИУ универсального назначения (рис. 70) предназначена для производственных и учебно-научных целей. Конструкция – моноблочная, с возможностью перемещения в пределах производственного участка.



Рис. 70. Магнитно-импульсная установка МИУ-10



Рис. 71. Магнитно-импульсная установка МИУ-3

Низкочастотная МИУ предназначена для обработки малогабаритных деталей (рис. 71), металлорежущего инструмента, питания привода магнитно-импульсного пресса и клепального одноударного молотка. Конструкция – мобильная, с возможностью перемещения в пределах производственного участка.



Рис. 72. Магнитно-импульсная установка МИУ-1

Высокочастотная малогабаритная МИУ (рис. 72) предназначена для специальных видов обработки материалов (жидкий металл, сварные швы, биологические объекты и т.д.) для работы в производственных условиях и учебно-научных целях. Конструкция – моноблочная, малогабаритная.

Данные установки разработаны и изготавливаются на базе ВФ ИМЕТ имени А.А.Байкова и СГАУ (НИЛ-41) в региональном центре – Самарском инновационно-исследовательском центре разработки и исследования магнитно-импульсных технологий.

Метод и оборудование магнитно-импульсного прессования порошков разрабатывается также в лаборатории прикладной электродинамики ИЭФ для магнитно-мпульсного прессования (МИП) объемных наноструктурных материалов.

Принципиальное отличие созданных конструкций импульсных прессов состоит в возможности компактирования наноразмерных порошков. Экспериментальные установки экономичны, допускают автоматизацию процесса и значительное повышение производительности. Импульсное прессование нанопорошков может производиться при температурах до 500 °C в условиях вакуума после термической дегазации, обеспечивающей удаление адсорбированных веществ с поверхности частиц.

В имеющихся установках МИП двух типов реализовано прессование с использованием плоских и радиально сходящихся волн сжатия.



Рис. 73. Схема плоского магнитно-импульсного пресса
Принцип действия плоского (одноосного) МИ пресса поясняется рис. 73. Одноосный пресс содержит плоский спиральный индуктор и расположенный рядом механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим зазором. Индуктор и концентратор вместе представляют осесимметричную индукторную систему. При пропускании разрядного тока *i* накопителя через индуктор в зазоре между ним и концентратором создается импульсное магнитное поле *B*, индуцирующее ток плотностью *j* в проводящей поверхности концентратора. Результирующая импульсная сила $f_{\rm M}$, выталкивающая концентратор из области магнитного поля, представляется результатом взаимодействия индуцированного тока *j* и магнитного поля. Концентратор, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице.

Характеристики одноосного магнитно-импульсного пресса:

амплитуда импульсной силы – до 900 кН; длительность импульсной силы 200 – 500 мкс; энергоемкость первичного накопителя – 30 кДж; ток в разрядном контуре – до 50 кА; амплитуда магнитного поля индуктора – до 15 Т; диаметр прессовок из нанопорошков – до 40 мм; высота прессовок – меньше диаметра; дегазация перед прессованием – при температуре до 600 °С, и при степени вакуума до 1 Па.

Основные узлы установки: генератор импульсных токов; рама пресса с индукторной системой; блок дегазации; пресс-инструмент; датчики для измерения тока в индукторе, давления прессования и перемещения пресс-инструмента.

Внешний вид пресса приведен на рис. 74.



Рис. 74. Магнитно-импульсный пресс для прессования порошковых материалов



Рис. 75. Зависимости от времени тока в индукторе и прессующего давления

Характерные временные зависимости прессующего давления P(t) и тока в индукторе i(t) на примере прессования диска из нанопорошка Al₂O₃ диаметром 30 мм представлены в виде графиков на рис. 75.

Приведенные примеры используемого оборудования для реализации процессов консолидации порошковых материалов с применением электромагнитного поля представляют далеко не полный перечень существующего оборудования. Тем не менее, даже эти примеры говорят о возможностях консолидации порошковых материалов с использованием электроимпульсных способов и перспективах дальнейшего развития этого направления в порошковой металлургии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На применении импульсов электрического тока для консолидации порошковых материалов основан целый ряд современных высокоэффективных способов спекания порошков, интенсивно развиваемых в настоящее время во многих научных центрах. Принципиальным отличием этих способов спекания порошковых материалов от традиционных технологий является концентрация высокой плотности выделяемой энергии на контактах между частицами порошка. При этом существенное влияние на процесс спекания и свойства получаемых материалов оказывают скорость ввода энергии электромагнитного поля в порошковый материал, пространственное распределение вводимой энергии в течение процесса спекания, характер и величина механического давления, приложенного к порошковому материалу. Высокая концентрация энергии в зонах контактов частиц порошка переводит вещество из твердого состояния в жидкое и частично в плазменное. Физические процессы в контактных зонах характеризуются высокой пространственной неоднородностью и нестационарностью во времени. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошковый материал обуславливает многочисленность этих способов. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное спекание, электроимпульсное прессование, развиваемые в странах СНГ. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Discharge Compaction (EDC) и ряд др. Эти методы позволяют получать компактные материалы с уни-кальными эксплуатационными свойствами, которые не могут быть достигнуты другими способами порошковой металлургии.

1. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М.: Металлургия, 1987.

2. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.

3. Баранов Ю. В., Троицкий О. А., Аврамов Ю. С., Шляпин А. Д. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы. М.: МГИУ, 2001.

4. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987.

5. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д. и др. Порошковая металлургия. Справочник / Отв. ред. И. М. Федорченко Киев: Наук. Думка. 1985.

6. Белявин К.Е., Мазюк В.В., Минько Д.В., Шелег В.К. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов. Минск: Ремико, 1997. 180 с.

7. Миронов В. А. Магнитно-импульсное прессование порошков. Рига: Зинатне, 1980. 196 с.

8. Olevsky E. A., at all Modelling of anisotropic sintering in crystalline ceramics // Philos. Mag. 2005. 85.

9. Olevsky E. A., Kandukuri S., and Froyen L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. 2007. 102.

10. Kim K. T. and Jeon Y. C. Densification behavior and grain growth of tool steel powder under high temperature // Acta Materialia. 1998. 46 16. 5745.

11. Besson J.and Abouaf M. Grain growth enhancement in Alumina during Hot Isostatic Pressing // Acta Metall. Mater. 1991. 39. 2225.

12. Hsueh C. H., Evans A. G., Cannon R. M., and Brook R. J. Viscoelastic Stresses and Sintering Damage in Heterogeneous Powder // Compacts Acta Metall. 1986. 34. 927.

13. Du Z. Z. and Cocks A. C. F. Constitutive Models for the Sintering of Ceramic Components—I. Material Models // Acta Metall. Mater. 1992. 40. 1969.

14. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., and Kanzaki S. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina // Scr. Mater. 2003. 48. 1631.

15. Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., and Nygren M. J. Am. Ceram. Soc. 85, 1921 (2002).

16. P. Roura, J. Costa, and J. Farjas, Mater. Sci. Eng., A 337, 248 (2002).

17. Tikare V., Braginsky M., and Olevsky E. A. Numerical simulation of solid - state sintering: I. Sintering of three. Particles. J. Am. Ceram. Soc. 86, 49–53 (2003).

18. Braginsky M., Tikare V., Olevsky E. Numerical simulation of solid state sintering. International Journal of Solids and Structures 42 621–636 (2005).

19. Frei J. M., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 101, 114914 (2007).

20. Wang K., Tan T., Fu Z., Zhang J., Wang Y., Wang W., and Zhang Q. // Study on atom diffusion under the treatment by pulse current heating. Mater. Sci. Eng. 2006. B 135. 154.

21. SPARK PLASMA SINTERING (SPS), PECS (Pulsed Electric Current Sintering), technology and fabricating system for leading edge High Density processing // http://www.scm-sps.com/index.html

СОДЕРЖАНИЕ

Введение
Глава 1. Методы спекания порошковых материалов7
1.1. Общие сведения о спекании порошковых материалов7
1.2. Спекание порошковых материалов под давлением10
1.2.1. Механизмы процессов спекания (консолидации) порошков под
давлением
1.2.2. Примеры современных методов консолидации
Глава 2. Методы консолидации (спекания) порошковых
материалов с помощью электроимпульсного воздействия23
2.1. Электроразрядное спекание
2.2. Электроимпульсное спекание под давлением
2.3. Электроимпульсное спекание
2.4. Электроимпульсное прессование
2.5. Спекание активированное плазмой
Глава 3 Молепирование физических явлений в порошковых
материалах при электроимпульсном возлействии 42
3.1. Механизмы ускорения консопилации при SPS
311 Моделирование на макроскопическом уровне 45
3.1.2. Микроскопический анализ
3.1.3. Моделирование процесса уплотнения порошка при SPS (высокие
скорости нагрева)
3.1.4. Расчет проиесса уплотнения порошка
алюминия при SPS
3.1.5. Результаты экспериментов по уплотнению порошка алюминиевого сплава (PM-Al) методом SPS
3.1.6. Спекание порошкового алюминия методом SPS
3.2. Моделирование процесса спекания методом Монте-Карло68
3.2.1. Описание модели
3.2.2. Моделирование поведения микроструктуры при уплотнении 74
3.2.3. Напряжение спекания: связь микроструктурного моделирования с
макроскопическими моделям80
3.2.4. Обсуждение результатов моделирования
3.3. Экспериментальное моделирование процесса спекания
импульсами тока
3.3.1. Экспериментальный метод и материалы 93
3.3.2. Результаты экспериментов

Глава 4. Макроскопические процессы в порошковых	
материалах при электроимпульсном прессовании	111
4.1. Экспериментальная установка для электроимпульсного	
спекания порошков	112
4.2. Регистрация температуры порошковой прессовки	119
4.3. Кинетика уплотнения прессуемого материала	124
Глава 5. Оборудование для электроимпульсных технол	огий
формирования материалов из порошков	130
5.1. Оборудование компании Sumitomo Coal Mining	
Group (Япония)	130
5.2. Оборудование фирмы FCT Systeme GmbH (Германия)	140
5.3. Оборудование для магнитно-импульсного	
прессования (Россия)	141
Заключение	147
Список литературы	149