

УДК 621.365.5

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16

О.Ю. Сорокин¹, С.Ст. Солнцев¹, С.А. Евдокимов¹, И.В. Осин¹**МЕТОД ГИБРИДНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ:
ПРИНЦИП, ВОЗМОЖНОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

Рассмотрены основные принципы и возможности применения гибридного метода искрового плазменного спекания (FAST/SPS+индукционный нагрев). Показано, что применение комбинированного (гибридного) метода нагрева, включающего как метод искрового плазменного спекания FAST/SPS, так и индукционный нагрев, позволяет благодаря дополнительному интегрированию индукционной катушки в систему добиться заметного уменьшения градиента температур в объеме крупногабаритных прессуемых образцов.

Приведены основные преимущества гибридного метода искрового плазменного спекания по сравнению с классическим методом горячего прессования. Показана перспектива получения широкой номенклатуры материалов при использовании этого метода – высокотемпературных, композиционных, наноструктурных, градиентных и других.

Ключевые слова: метод гибридного искрового плазменного спекания, FAST/SPS, композит, керамика, матрица.

The key principles and possibilities of a hybrid spark-plasma sintering method are highlighted. It was shown that the use of the hybrid spark-plasma sintering method comprising both conventional FAST/SPS, and induction heating by an induction coil can lead to the substantial decrease of the temperature across the sized samples.

The main advantages of the hybrid FAST/SPS method versus the conventional hot pressing technique are listed.

It was shown that a wide range of various materials can be manufactured by means of this method – high-temperature, composite, nanostructured and functionally graded ones.

Keywords: hybrid spark-plasma sintering, FAST/SPS, composite, ceramics, matrix.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Гибридное искровое плазменное спекание (Hybrid Spark Plasma Sintering – Hybrid SPS), известное также как гибридное спекание в электрическом поле (Hybrid Field-Assisted Sintering Technology – Hybrid FAST), в настоящее время является инновационной технологией формирования порошков, которая позволяет получать широкую номенклатуру материалов.

Согласно данным научного портала ScienceDirect интерес исследователей всего мира к методу Hybrid SPS за пять лет (2009–2013 гг.) значительно повысился, что подтверждается увеличением цитируемости аббревиатуры «SPS» в научных статьях практически в 2 раза (рис. 1).

В России все больше организаций, занимающихся научно-исследовательскими разработками материалов с уникальными свойствами. Проведен ряд семинаров, посвященных методу искрового плазменного спекания [1]. Установка искрового плазменного спекания с комбинированным нагревом (гибридный нагрев FAST/SPS+индукционный нагрев) позволяет создавать керамические композиционные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками и плотностью, близкой к теоретической. Установка успешно

введена в эксплуатацию в ВИАМ во втором полугодии 2014 г. (рис. 2, а).

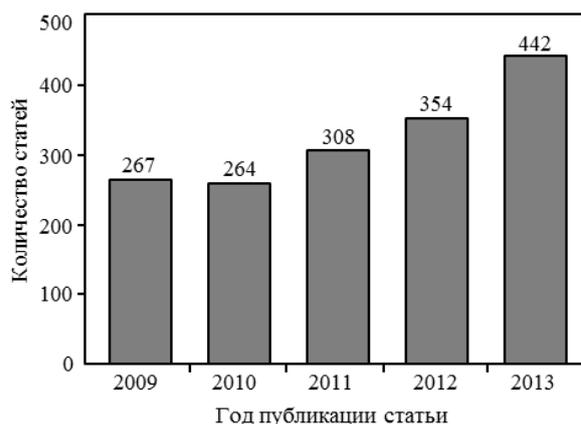


Рис. 1. Количество статей на портале ScienceDirect, цитирующих метод SPS

Лидирующими по производству установок искрового плазменного спекания являются такие компании, как FCT System GmbH (Германия), Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. (Япония), SPS Syntex (Япония), Thermal Technology LLC (США) и другие.

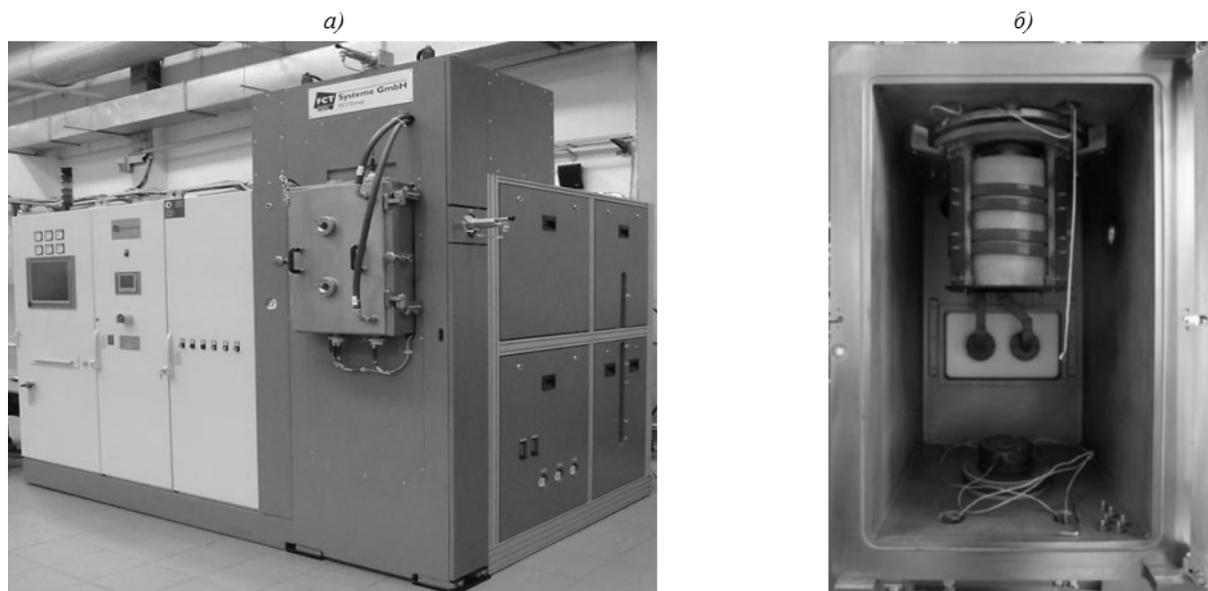


Рис. 2. Внешний вид установки гибридного искрового плазменного спекания (модель H-HP D 25-SD, FAST/SPS+индукционный нагрев) компании FCT (а), выполненной по заказу ВИАМ (project 8598-VIAM), и индукционной катушки в рабочей камере (б)

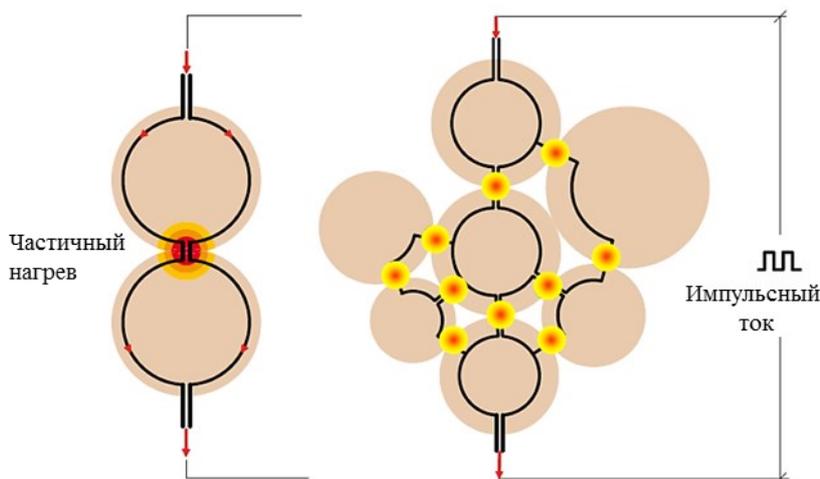


Рис. 3. Образование электрического поля на межзеренной границе с эффектом плазмы при FAST/SPS нагреве

Материалы и методы

Метод FAST/SPS наиболее близок к распространенной технологии горячего прессования (Hot Pressing – HP), однако в отличие от нее в методе FAST/SPS пресс-форма и прессуемый порошок нагреваются с помощью пропускания электрического тока. Подача электроэнергии происходит от специального генератора импульсов постоянного тока, параметры которого (длительность, амплитуда, форма) могут изменяться оператором. В результате пропускания электрического тока происходят частичный нагрев межзеренных границ прессуемого порошка и образование электрического поля с эффектом плазмы (рис. 3).

В результате моделирования процесса нагрева методом конечных элементов и экспериментального измерения разности температур на поверх-

ности заготовки, проведенных специалистами компании FCT, показано, что градиент температур между периферией и центром заготовки может достигать нескольких десятков и даже сотен градусов в зависимости от ее диаметра [2–4].

Показано также, что в случае применения порошка диэлектрического материала в наибольшей степени перегревается периферия, а в случае электропроводящего материала – центр заготовки (рис. 4).

Таким образом, получение крупногабаритных деталей представляет собой сложную научную и технологическую задачу вследствие появления заметной разнородности и неоднородности материала после его прессования.

Исходя из вышесказанного, для уменьшения градиента температур по всему объему заготовки приняты следующие технические решения:

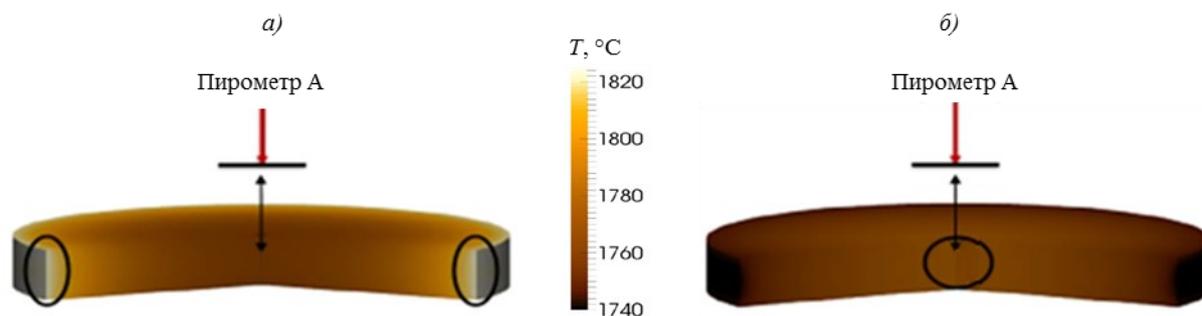


Рис. 4. Результаты моделирования теплового поля методом конечных элементов в случае спекания порошка диэлектрического (а) и электропроводящего материалов (б)

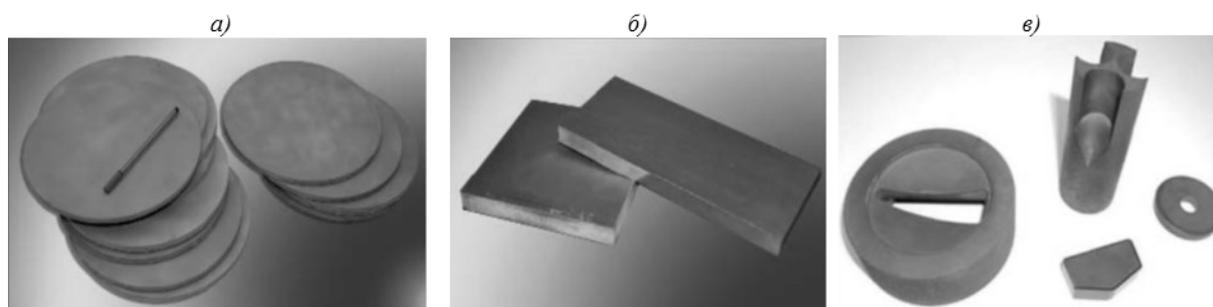


Рис. 5. Керамические образцы простой геометрической формы (а, б) и сложнопрофильные детали (в)

– применение комбинированного (гибридного) метода нагрева, включающего в себя как метод искрового плазменного спекания FAST/SPS, так и индукционный нагрев благодаря дополнительному интегрированию в систему индукционной катушки (рис. 2, б);

– применение специальной пресс-формы, например, с уменьшенной толщиной графитовой стенки; изготовление нескольких отверстий для засыпания прессуемого порошка и/или нескольких кольцевых пазов в пресс-форме;

– поиск альтернативных материалов (вместо графита) для изготовления пресс-формы с определенными электрическими, теплофизическими, физико-механическими характеристиками.

Вышеописанные мероприятия позволяют добиться минимального градиента температур (разброс $<20^{\circ}\text{C}$) для пресс-форм диаметром до 300 мм, а также получать образцы простой геометрической формы и сложнопрофильные детали (рис. 5) [4].

Результаты

Основными преимуществами гибридного метода FAST/SPS по сравнению с классическим методом горячего прессования являются:

- сверхбыстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла и выдержки при температуре спекания;
- низкий градиент температур по всему объему заготовки;
- подавление роста зерна и получение равновесного состояния прессуемого материала;

– энергосберегающая технология, позволяющая сэкономить значительный объем электроэнергии по сравнению с традиционными методами спекания.

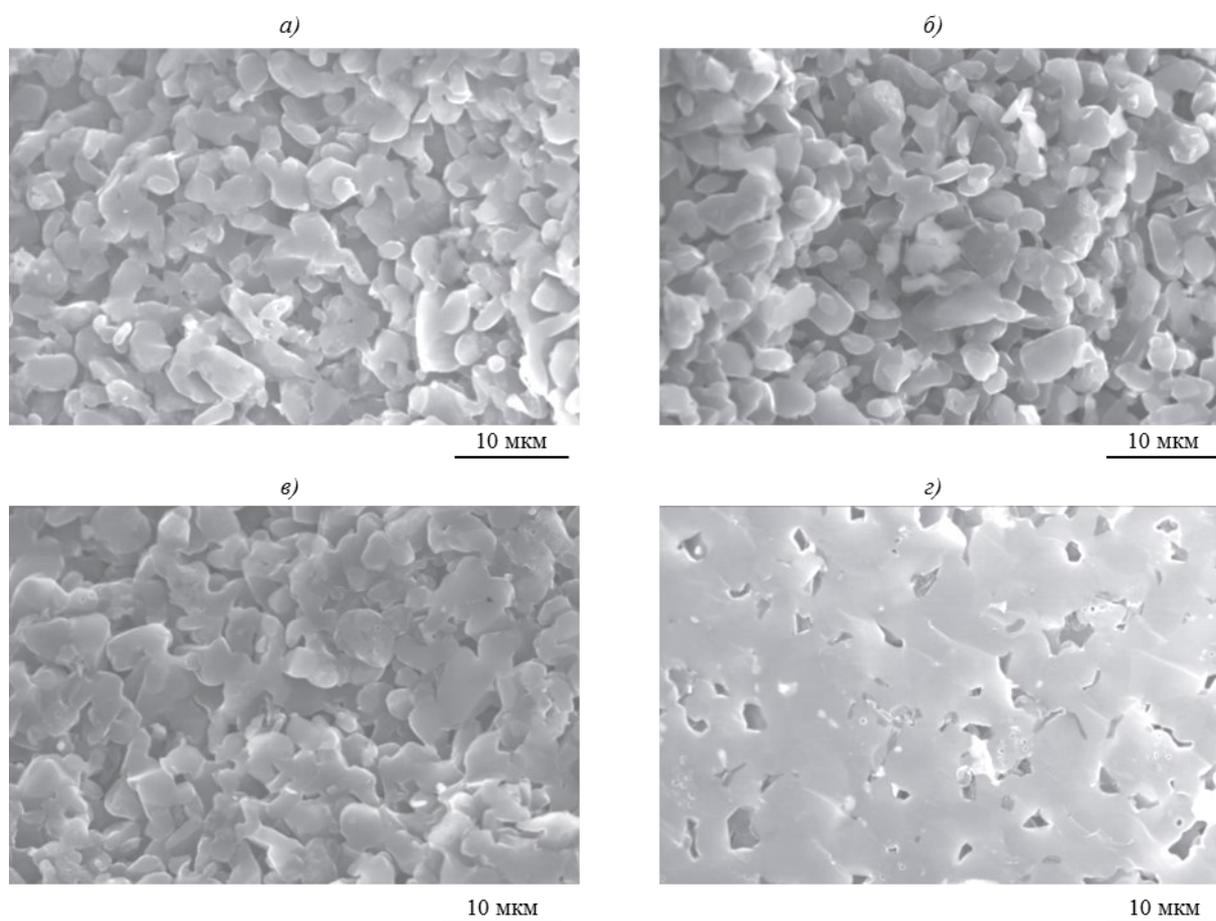
Прессование одного керамического образца методом горячего прессования при температуре $1800\text{--}1900^{\circ}\text{C}$, как правило, длится в течение одного рабочего дня, а изготовление аналогичного образца гибридным методом FAST/SPS занимает приблизительно 2 ч. Общая продолжительность прессования при этом может быть сильно сокращена благодаря тому, что скорость нагрева в диапазоне от 100 до $400^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ практически не оказывает влияния на микроструктуру и плотность компактов, в частности компактов на основе TiN. Основными параметрами, контролирующими микроструктуру материала, являются давление прессования, максимальная температура и продолжительность выдержки [5].

Необходимо отметить, что применение метода гибридного искрового плазменного спекания позволяет значительно расширить номенклатуру спекаемых материалов, в том числе тугоплавких, среди которых металлические порошки, керамические, интерметаллидные и другие материалы (см. таблицу).

В работе [8] подтверждена возможность снижения температуры спекания B_4C более чем на 200°C в случае применения метода SPS (по сравнению со способом горячего прессования). По результатам исследований установлено, что уже при температуре 1950°C удастся достичь высоких значений относительной плотности материала ($98,4\%$) на основе карбида бора (рис. 6). При тра-

Материалы, получаемые методом искрового плазменного спекания [6, 7]

Группы		Материалы
Металлы		Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be, Ir (фактически – все возможные металлы)
Сплавы		W–Ni–Fe, W–Cu, Cu–30Cr, Ni–49Ti, Fe–5Mn, Ti–6Al–4V, Ti–Al–B, Al–Si–Cu–Fe
Керамика	Оксиды	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂ , MgO, ZnO, SnO ₂ SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN, CN _x TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂ , MgB ₂ LiF, CaF ₂ , MgF ₂
	Карбиды Нитриды Бориды Фториды	
Металлокерамика и композиты		Si ₃ N ₄ +SiC, BN+Fe, Ti+TiB+TiB ₂ , YSZ, (Na _{1-x} K _x)NbO ₃ +PbTiO ₃ , Al ₂ O ₃ +Ni, Al ₂ O ₃ +TiC, Al ₂ O ₃ +Nd ₂ Ti ₂ O ₇ , Al ₂ O ₃ +SiC, Al ₂ O ₃ +GdAlO ₃ , Al ₂ O ₃ +Ti ₃ SiC ₂ , Al ₂ O ₃ +C, ZrO ₂ +Ni, ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +TiC _{0,5} N _{0,5} , WC/Co+VC, WC/Co+Fe
Интерметаллидные соединения		TiAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇ , Nd–Fe–B, (BiSb) ₂ Te ₃ , BaTiO ₃ , BaZrO ₃ , Al–Al ₃ Ti SiC+MoSi ₂ , SiC+HfB ₂ , SiC+AlN, Si ₃ N ₄ +AlN
Другие материалы		Органические материалы (полиимид и т. д.)

Рис. 6. Микроструктуры скола образцов керамики V₄C, спеченных при давлении прессования 90 МПа и температурах 1800 (а), 1850 (б), 1900 (в) и 1950°С (г)

диционном спекании порошков V₄C образцы на их основе с низким значением пористости удается получить лишь при температуре ~2200°С.

Вышеперечисленные преимущества гибридного метода FAST/SPS открывают широкие возможности его применения по ряду направлений.

Одно из перспективных направлений исполь-

зования SPS-спекания – производство распылительных мишеней, которые необходимы как исходный материал для различных методов нанесения покрытий [9–11]. Мишени из металлов/карбидов металлов, а также из керамических композиций, не поддающихся плавлению, обычно получают методами порошковой металлургии.

При применении метода FAST/SPS достигаются высокие однородность и плотность мишеней (>98% от теоретической), а также значительно сокращается длительность технологического процесса их получения.

Другое важное направление применения гибридного SPS-спекания – изготовление пуленепробиваемых материалов с высоким уровнем защиты (класс защиты 5–6а) на основе наноразмерных порошков с применением гибридной установки с максимальным усилием прессования (вплоть до 4000 кН) и возможностью получения крупногабаритных образцов диаметром до 400 мм. Применение карбида бора, обладающего наибольшей (после алмаза и кубического нитрида бора) твердостью и низкой удельной массой (2,52 г/см³), является наиболее перспективным по сравнению с применением Al₂O₃ и SiC, несмотря на его высокую стоимость и дефицит на рынке РФ [12].

По данным научно-технической литературы в настоящее время открываются широкие возможности для синтеза алмазов из различных углеродных материалов, в том числе из фуллеренов. По результатам экспериментальных данных работы [13] показана относительно высокая степень аллотропического превращения (полиморфизма) фул-

лерена C₆₀ в алмаз, равная 30%.

Для материалов, полученных гибридным методом FAST/SPS, характерны также высокие значения коэффициента трещиностойкости вследствие получения плотных, малодефектных материалов. Высокие физико-механические характеристики полученных материалов позволяют рекомендовать их для применения в различных областях промышленности при производстве подшипников скольжения, шариков для подшипников качения, торцевых уплотнений для центробежных насосов, режущего инструмента и абразивных сопел, лопаток турбин и огнеупорных изделий [14].

Обсуждение и заключения

Важной областью в авиационном материаловедении в настоящее время является использование композиционных керамических материалов и сверхвысокотемпературной керамики [15–20]. Применение гибридного метода FAST/SPS позволяет в полной мере реализовать потенциал данных материалов, обеспечивая возможность работы конструкций на их основе в чрезвычайно жестких условиях (при высоких температурах, в окислительной среде и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Е.Г. Особенности процессов уплотнения порошковых материалов при электроимпульсной консолидации /В сб. тезисов докладов III научного семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей». М.: НИЯУ МИФИ. 2014. С. 8–9.
2. Kessel H.U., Hennicke J. Aspects concerning the superfast sintering of powder metallic and ceramic materials //Intereram High-Performance Ceramic. 2007. V. 56. №3. P. 164–166.
3. Kessel H.U. Sintered materials on the way to production by means of modern SPS technologies //Beichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 2009. V. 86. №10. P. 145–152.
4. Kessel H.U., Hennicke J. Field Assisted Sintering Technology («FAST») for the consolidation of innovative materials //Beichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 2004. V. 81. №11. P. 14–16.
5. Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Юрлова М.С. Закономерности плазменно-искрового спекания высокодисперсных порошков нитрида титана //Вектор науки ТГУ. 2013. №13. С. 91–94.
6. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: Учебно-методич. пособие. Нижний Новгород: Нижегород. гос. ун-т. 2012. 59 с.
7. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications /In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.
8. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда //Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. №2. С. 58–62.
9. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутениевого сплава марки ВЖМ4 //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 01 (viam-works.ru).
10. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
11. Способ нанесения покрытия для защиты от высокотемпературного окисления поверхности внутренней полости охлаждаемых лопаток турбин из безуглеродистых жаропрочных сплавов на основе никеля: пат. 2471887 Рос. Федерация; опубл. 17.10.2011.
12. Литвинов В.Б. Предложение по применению керамических броневых материалов для защиты экипажа и техники /В сб. тезисов докладов IV Международной науч.-практич. конф. «КерамСиб–2012». М. 2012 (CD-диск).
13. Zhang F., Ahmed F., Holzhter G., Burkel E. Growth of diamond from fullerene C₆₀ by spark plasma sintering //Journal of Crystal Growth. 2012. №340. P. 1156–1161.
14. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ мето-

- дом высокоимпульсного плазменного спекания //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. №2. С. 107–114.
15. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н. и др. Получение сверхвысокотемпературных композиционных материалов $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и исследование их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха //Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. №11. С. 1419–1426.
16. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
17. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 380–385.
18. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 08 (viam-works.ru).
19. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
20. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.