

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
«Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии»

Исследовательская школа «Наноматериалы и нанотехнологии»

Основная профессиональная образовательная программа аспирантуры
01.04.07 Физика конденсированного состояния

Название дисциплины Технологии создания объёмных наноматериалов

Болдин М.С.

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Электронное учебно-методическое пособие

Мероприятие 3.1: Развитие системы поддержки ведущих научно-педагогических коллективов,
молодых ученых, преподавателей и специалистов

Нижний Новгород
2012

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Болдин М.С. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания порошковых материалов. Описаны основные механизмы протекающие при спекании порошков. Излагаются принципы построения карт механизмов спекания – нового языка материаловедения для наглядной демонстрации механизмов спекания доминирующих при заданных параметрах спекания. Приведена схема установки для электроимпульсного плазменного спекания, а также инструкция по работе на установке и алгоритм аттестации полученных образцов для самостоятельного выполнения цикла технологических операций по консолидации порошкового материала.

Электронное учебно-методическое пособие предназначено для аспирантов ННГУ, обучающихся по основной профессиональной образовательной программе аспирантуры 01.04.07 Физика конденсированного состояния, изучающих курс Технологии создания объёмных наноматериалов, из раздела ОД.А.04 Дисциплины по выбору аспиранта.

Оглавление

Введение	4
1. Краткое описание технологии ЭИПС	5
1.1. Идея метода ЭИПС	5
1.2. Технологическая реализация метода ЭИПС.....	7
1.3. Возможности метода ЭИПС при спекании порошковых материалов	9
2. Физические процессы, протекающие при ЭИПС	12
2.1. Микромеханизмы спекания порошковых материалов	12
2.2. Способ представления процессов спекания – карты механизмов спекания	22
2.3. Карты механизмов спекания в случае ЭИПС.....	24
Заключительные замечания	30
Список использованных источников	32
Приложение А. Технологический процесс ЭИПС	33
A1. Функциональная схема установки и методы управления параметрами спекания	33
A1.1. Установка ЭИП спекания «Spark Plasma Sintering».	33
A1.2. Программирование режима ЭИП- спекания.	46
A1.3. Запуск дизель-генераторной установки (ДГУ).	50
A2. Электроимпульсное плазменное спекание и обработка результатов	51
A2.1. Загрузка порошка в графитовую пресс-форму	51
A2.2. Запуск и контроль процесса спекания	53
A2.3. Обработка экспериментальных данных.....	56
A2.4. Аттестация полученных образцов.....	57

Введение

Методическое пособие посвящено физическим основам технологии электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Технология ЭИПС относится к новым технологиям консолидации порошковых материалов. Основная идея ЭИПС состоит в нагреве порошкового материала путём пропускания импульсного тока с одновременным приложением давления. Электроимпульсное плазменное спекание позволяет осуществлять спекание в широком интервале скоростей нагрева и в частности, обеспечить высокоскоростной нагрев (до 10^3 °C/мин), что имеет принципиальное значения для создания наноматериалов.

В пособии приведено описание механизмов процесса спекания порошковых материалов, а также описан алгоритм построения карт механизмов спекания, позволяющих определять оптимальные режимы консолидации порошков.

В Приложении к пособию содержится инструкция по работе с установкой для электроимпульсного плазменного спекания порошковых материалов «Spark Plasma Sintering» SPS-625, SPS SYNTEX INC (НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ), которая может быть использована при проведении лабораторных работ по курсу «Технологии создания объёмных наноматериалов».

Пособие предназначено для студентов старших курсов и аспирантов ННГУ, обучающихся по основной профессиональной образовательной программе аспирантуры 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

1. Краткое описание технологии ЭИПС

1.1. Идея метода ЭИПС

Идея метода электроимпульсного плазменного спекания заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500 °С/мин). Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания, и ограничить роста частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать керамики с плотностями близкими к теоретическому значению и размером зерен близким к размеру частиц исходного порошка.

Метод электроимпульсного плазменного спекания относится к ряду высокоэффективных способов спекания порошков, интенсивно развиваемых в настоящее время во многих научных центрах. Широкий диапазон возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал обуславливает многообразие этих способов. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС) [4], электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД) [5], электроимпульсное спекание [6], электроимпульсное прессование [7], развиваемые в странах СНГ. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), and Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Dis-charge Compaction (EDC) [8] и ряд других.

Первая работа, посвященная использованию постоянного электрического тока для нагревания порошка твердого сплава в процессе горячего прессования, опубликована в 1933 году [9]. В 1944 году G.D. Cremer впервые использовал переменный ток промышленной частоты (60 Гц) совместно с механическим давлением для спекания порошков меди, латуни, бронзы и алюминия [10]. F.V. Lenel в 1955 году применил для спекания сопротивлением порошков, находящихся под внешним давлением, электрооборудование, используемое для точечной конденсаторной сварки [11]. Способ электроразрядного спекания порошков (ЭРС) и специальное оборудование для его реализации разрабатывалось в Институте проблем материаловедения НАН Украины под руководством А.И. Райченко с 1973 года [12]. Этот способ, также как и способ электроимпульсного спекания под давлением, (ЭИСД) [5] (и ряд других: FAST, PAS, SPS [5]) используют низковольтные импульсы тока. Мощные импульсы тока, создаваемые при разряде высоковольтной батареи конденсаторов, впервые использованы для спекания порошковых материалов в работах [13,14].

Для наглядного определения места ЭИПС в системе технологий консолидации порошковых материалов воспользуемся схемой приведенной на рисунке 1.

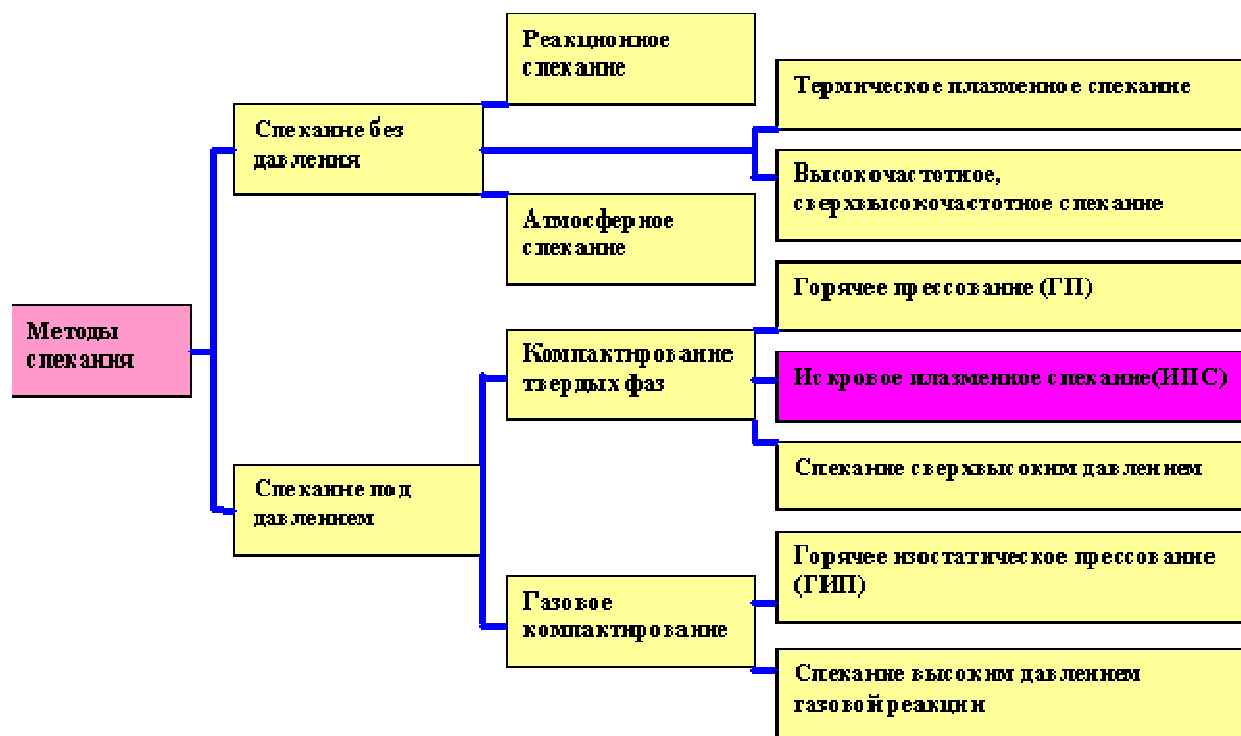


Рисунок1 – Классификация методов спекания.

Как следует из приведенной выше схемы, технология спекания порошковых материалов делится на два класса: спекание без давления и спекание с приложением давления.

Наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации, получили технологии атмосферного (свободного) спекания и горячего (в т.ч. изостатического) прессования.

Свободное спекание является наиболее простой технологией спекания заключающейся в нагреве порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в муфельных печах. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спеченный материал обладает остаточной пористостью.

Горячее прессование – прессование порошка с одновременным нагревом. Данная технология позволяет снизить остаточную пористость, однако использование схемы одноосного прессования приводит к неравномерному распределению плотности по объему спекаемого образца. Проблему неоднородности позволило решить применение технологии горячего изостатического прессования, заключающейся в нагреве сосуда содержащего газ и прессуемый порошок. В процессе нагрева сосуда газ расширяется и оказывает всестороннее давление на спекаемый порошок.

Главными недостатками описанных технологий является медленный нагрев, приводящий к увеличению длительности процесса спекания и как следствие росту зерен в спекаемых материалах, а также невозможность точного управления процессом спекания (в силу его инертности).

Сравнение основных параметров традиционных технологий спекания и технологии ЭИПС приведено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение основных параметров технологий СС, ГП и ЭИПС.

Методы Параметры	Свободное спекание	Горячее прессование (горячее изостатическое прессование)	ЭИПС
Давление	нет	высокое	среднее
Скорость нагрева	низкая	средняя	низкая, средняя, высокая
Продолжительность процесса спекания	высокая	высокая	низкая
Возможность точного управления процессом нагрева	низкая	средняя	высокая

Таким образом, метод, заложенный в основу технологии ЭИПС, делает ее гораздо более выгодной по сравнению с традиционными технологиями спекания как за счет сокращения длительности самого процесса спекания, так и за счет возможности точного контроля и управления параметрами спекания: температуры спекания, времени изотермической выдержки, скорости нагрева, давления, и т.д.

1.2. Технологическая реализация метода ЭИПС

Идея, положенная в основу метода ЭИПС была разработана в России в 50-е годы, однако его реализация в виде системы лабораторных установок впервые была осуществлена в Японии. В конце 1990-х годов японская компания Sumitomo Heavy Industries, Ltd. начала выпускать промышленное и лабораторное оборудование для реализации технологии спекания порошков: Spark Plasma Sintering (SPS) (рисунок 2).



Рисунок 2. Внешний вид установки «Spark Plasma Sintering» SPS-625, SPS SYNTEX INC. Ltd, (НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ)

Техническая реализация метода ЭИПС стала возможна за счет использования прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. Для этого спекаемый порошок засыпают в графитовую (токопроводящую) пресс-форму и помещают между плунжерами пресса, которые также являются и электродами. Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания приведено на рисунке 3.

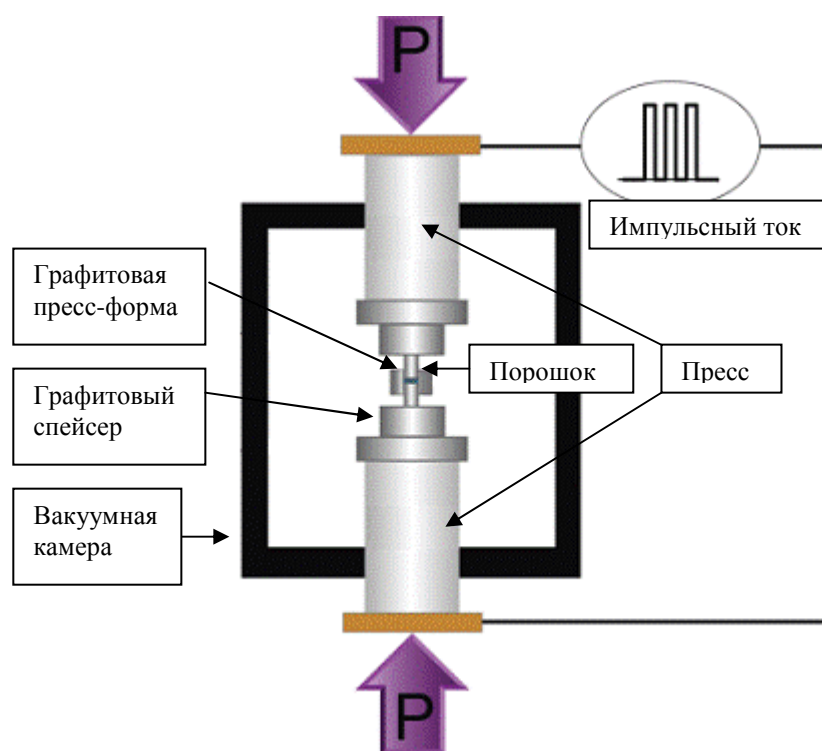


Рисунок 3 – Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания. с одновременным приложением давления до 100 кН.

Использование больших токов (до 5000А), и коротких импульсов (длительность импульса 3,3 мс) позволяет осуществлять разогрев графитовых пресс-форм с высокими скоростями и достигать заданных температур за короткое время.

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

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

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

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

Таким образом в процессе электроимпульсного плазменного спекания в режиме реального времени отслеживаются: напряжения между электродами/плунжерами пресса, сила тока, величина нагрузки пресса, температура, уровень вакуума, усадка порошка (перемещение плунжеров пресса) и скорость усадки порошка.

1.3. Возможности метода ЭИПС при спекании порошковых материалов

Поскольку электроимпульсное плазменное спекание порошкового материала осуществляется в токопроводящей графитовой пресс-форме, следовательно данная технология не имеет ограничений по типам спекаемых порошковых материалов.

Использование высоких скоростей нагрева и снижение общей продолжительности спекания оказывает положительное влияние на прочностные и эксплуатационные свойства получаемых керамических материалов, благодаря чему технология ЭИПС приобретает всё большую популярность по всему миру.

Согласно обзору [15], количество публикуемых статей посвященных электроимпульсному спеканию порошковых материалов растет с каждым годом в геометрической прогрессии (рисунок 4).

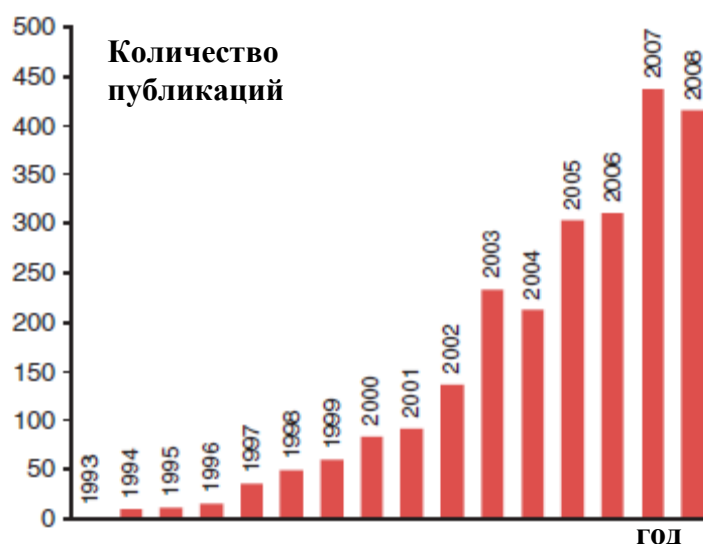


Рисунок 4 – Ежегодное увеличение количества публикаций посвященных электроимпульсному спеканию [15].

Материалы получаемые с использование технологии ЭИПС можно разделить на два класса: функциональные (обладающие уникальными физическими свойствами и используемые главным образом в электронике и медицине) и конструкционные (обладающие повышенными прочностными свойствами и применяемые главным образом в конструкциях машин).

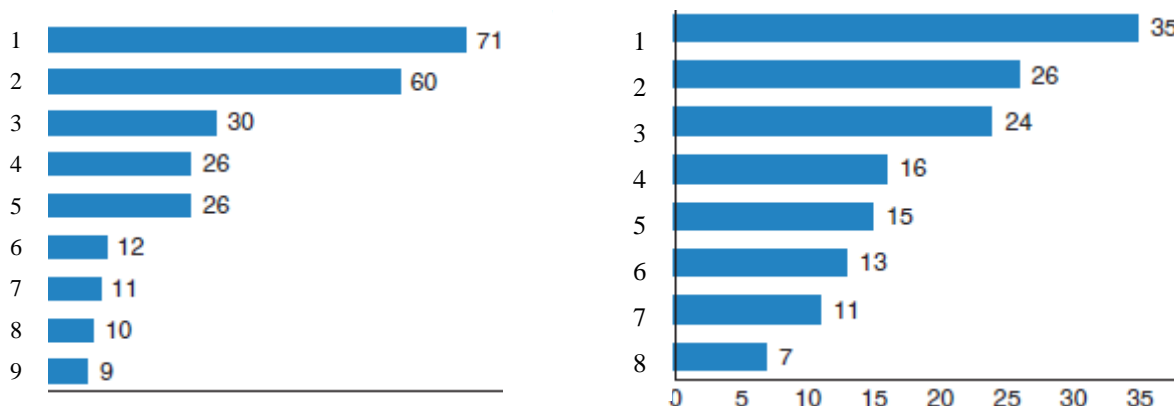


Рисунок 5 – Количество работ посвященных электроимпульсному спеканию: слева – функциональных (1- магнитные, 2- термоэлектрические, 3- материалы для микроэлектроники, 4- биоматериалы, 5- электротехнические, 6- углеродные нанотрубки, 7- мишени для распыления, 8- функционально-градиентные, 9 - оптические), справа – конструкционных материалов (1- материалы для механической обработки, 2- композиты, 3- мелкозернистые, 4- высокопрочные, 5- металлы, 6- абразивные материалы, 7- высокотемпературные материалы, 8- пористые материалы), опубликованных в период с 1900 по 2008 г. [15].

Как показано на рисунке 5, наибольший интерес среди функциональных материалов для исследователей представляют магниты и термоэлектрики, а из конструкционных материалов – высокопрочные композиты и материалы для режущего инструмента.

Классификацию материалов, получаемых с использованием метода электроимпульсного спекания можно провести по группам представленным в таблице 2.

Таблица 2 – Материалы получаемые методом электроимпульсного спекания.

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
Керамики	Оксиды	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂ , MgO, ZnO, SnO ₂
	Карбиды	SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Нитриды	Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN, CN _x
	Бориды	TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂ , MgB ₂ ,
	Фториды	LiF, CaF ₂ , MgF ₂
Металлокерамики 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
Интерметаллические соединения		TiAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇ , Nd-Fe-B, (Bi,Sb) 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.)

Таким образом, технология электроимпульсного плазменного спекания показывает свою применимость для широкого круга материалов (от металлов до полимеров) позволяя решать разнообразные задачи получения объемных образцов – от спекания заготовок для режущего инструмента, до спекания заготовок для биосовместимых протезов.

2. Физические процессы, протекающие при ЭИПС

2.1. Микромеханизмы спекания порошковых материалов

Спекание – сложный физико-механический процесс, проходящий при высоких температурах в порошковых материалах. При спекании происходит уплотнение порошкового материала, внешне проявляющееся в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости.

Спекание порошковых материалов происходит путем диффузионного массопереноса вещества под действием внешнего давления и внутренних сил, связанных, в первую очередь, с силами поверхностного натяжения. Диффузия осуществляется по определенным путям, которые определяют механизмы спекания.

Известно [13], что даже в простейшем случае свободного спекания однофазной системы при постоянной температуре можно выделить не менее шести механизмов дающих вклад в процесс спекания порошка (рисунок 6).

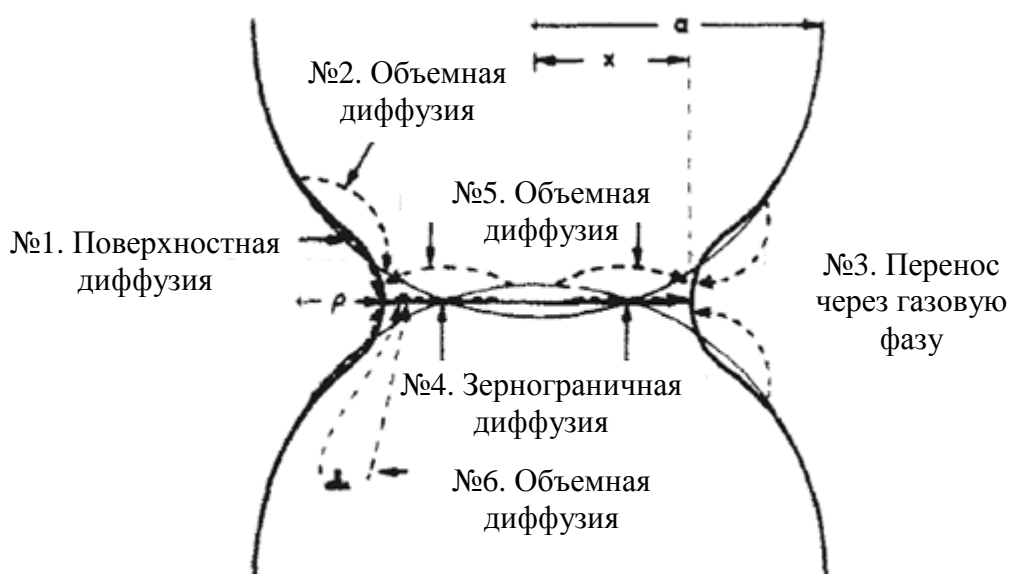


Рисунок 6 – Схематическое изображение механизмов спекания.

Таблица 3. Описание механизмов спекания.

№	Путь переноса материи	Источник материи	Сток материи
1	Поверхностная диффузия	Поверхность	Шейка
2	Объемная диффузия	Поверхность	Шейка
3	Перенос через газовую фазу	Поверхность	Шейка
4	Зернограничная диффузия	Граница между зернами	Шейка

5	Объемная диффузия	Граница между зернами	Шейка
6	Объемная диффузия	Дислокации	Шейка

Движущей силой для всех механизмов спекания является стремление уменьшить площадь поверхности, и, соответственно, свободную энергию поверхности системы. Эти механизмы отличаются путем диффузии материи и источником, из которого начинается диффузия. Все механизмы одновременно дают вклад в рост шейки, то есть скорость роста шейки или скорость спекания, (dx/dt) , есть сумма шести вкладов. К уплотнению образца приводят только те механизмы, в которых диффузия начинается с границ раздела двух частиц (механизмы 4 и 5) или с дислокаций в области шейки (механизм 6), то есть из объема частиц, тогда как перемещение материи по поверхности частиц не меняет объем пор, и не увеличивают плотность. Если граница и дислокации будут исключены из процесса тем или иным способом, то уплотнения не будет, хотя рост шейки может продолжиться.

Далее Эшби выделяет три стадии процесса спекания:

- нулевая стадия (адгезия) приводит к мгновенному формированию шеек за счет межатомных сил при приведении частиц порошка в контакт. Очевидно, что нулевая стадия особенно важна для субмикронных порошков.
- Первая стадия характеризуется тем, что отдельные частицы всё ещё различимы, а шейки тонкие.
- На второй стадии образец представляет собой компакт со сферическими порами.

При отсутствии давления фактором, регулирующим процесс спекания, является кривизна поверхности, или точнее, разность кривизны между источником материи и стоком. Эта разность отличается для различных путей диффузии и определяется геометрией и конфигурацией спекаемых частиц. Рассмотрим в качестве простого примера контакт двух сфер (рисунок 7).

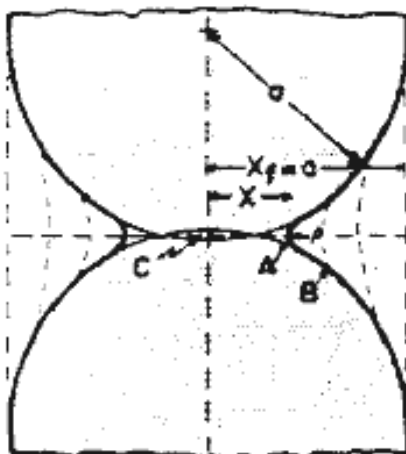


Рисунок 7 – Схематическое изображение контакта двух сферических частиц при спекании.

Пунктирной линией на рисунке 7 показаны контуры возможных положений профиля шейки. Предполагается, что когда профиль шейки достигнет последней пунктирной линии, образуется цилиндр, и движущая сила станет равной нулю. Для ранних стадий спекания разность кривизны (между точками В и А) для диффузии с поверхности сферы в область шейки задается выражением:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \left(1 - \frac{x}{a} \right) \quad (1)$$

где ρ радиус кривизны, x – радиус диска контакта двух частиц, a – радиус частиц, при этом величина $K_1 \geq 0$.

Аналогичные выражения для кривизны выводятся и для других пар источник-сток.

Реальный процесс спекания порошкового материала можно смоделировать, как образование тройного контакта плотноупакованных сферических частиц (рисунок 8).

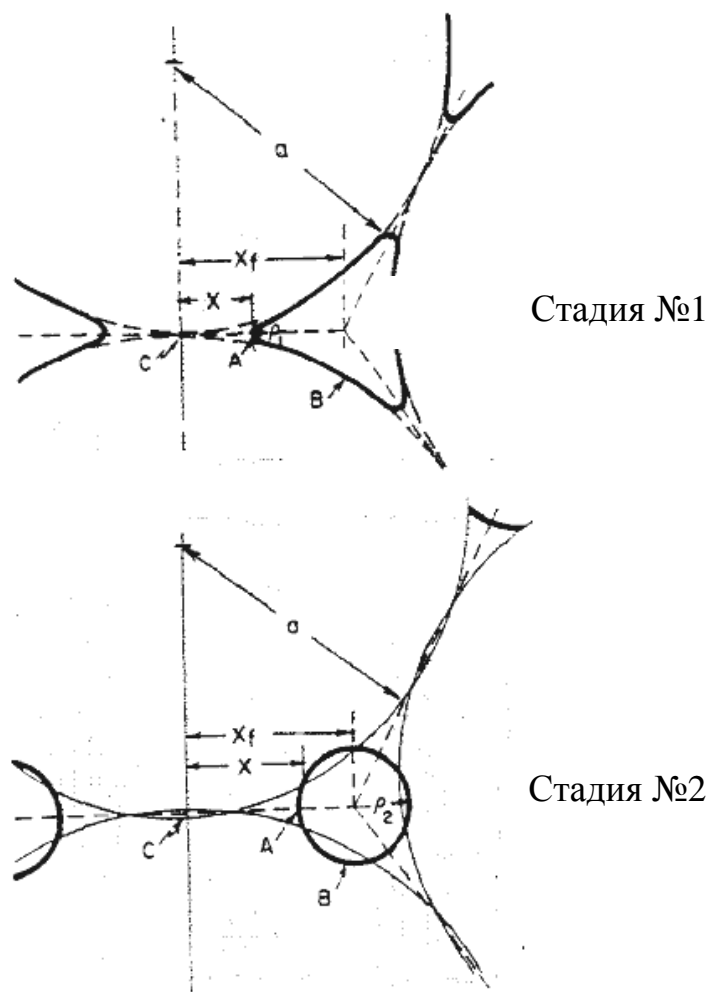


Рисунок 8 – Схематическое изображение контакта трех сферических частиц при спекании.

На первой стадии для поверхностной диффузии поток материи определяется разностью кривизны в точках А и В, а для диффузии с границы между сферами разностью кривизны в точках А и С. На второй стадии, когда поры полностью сферические, остается только диффузия с границы на поверхность пор (из С в А). После вывода геометрических выражений для кривизны в различных точках системы следующим этапом является составление кинетических уравнений.

При составлении уравнений для каждого из механизмов переноса материи, Эшби сделал упрощающее предположение о квазиравновесном состоянии системы (градиенты концентрации достигают равновесных значений за времена более короткие в сравнении с временами требуемыми для изменения геометрии частиц и шейки); считается, что концентрации равновесные на всех источниках и стоках; сделаны упрощающие предположения о геометрии диффузии и о величинах градиентов химических потенциалов. При выводе почти всех уравнений в работе использовалось выражение:

$$\dot{V} = 2\pi x \rho_1 \dot{x} \quad (2)$$

Данное выражение связывает объем материи диффундирующий в единицу времени в область шейки (\dot{V}) со скоростью роста шейки (\dot{x}).

Следует отметить, что профиль шейки на первой стадии спекания считается сферическим, то есть поверхность шейки описывается одним значением кривизны. Следовательно, в таком случае не учитывается перераспределение материи по поверхности шейки. Такое приближение оправдано только в том случае, если скорость поверхностной диффузии намного больше скорости диффузии материи на поверхность шейки, и поэтому за счет быстрого перераспределения материи всегда успеет установиться сферическая форма поверхности шейки. В противном случае, атомы будут нагромождаться на поверхности шейки, уменьшая её кривизну и тем самым движущую силу для диффузии. Кривизна будет меняться до тех пор, пока не установится баланс между диффузией к шейке и поверхностным перераспределением.

Эффект перераспределения был учтен в следующей работе Эшби [14]. Для этого вместо сферического профиля шейки использовался эллиптический профиль, тем самым, обеспечивая переменную кривизну и движущую силу для перераспределения по поверхности. В результате этого уточнения, изменению подверглись только механизм 4 (граничная диффузия) и механизм 1 (поверхностная диффузия). Полученные в работах [13, 14] уравнения для трех стадий спекания порошка сферических частиц приведены в таблице 4.

Таблица 4. Уравнения описывающее спекание на различных стадиях.

Стадия 0	
Адгезия	$\dot{x} = \frac{ca}{x}$ для $x < \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$
	$\dot{x} = 0$ для $x \geq \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$
Стадия 1	
1. Поверхностная диффузия с источником на поверхности	$\dot{V}_1 = \frac{3\pi x D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_2)}{d_2 kT}$
2. Объемная диффузия с источником на поверхности	$\dot{V}_2 = \frac{3\pi x D_v \delta_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_m)}{kT}$
3. Диффузия через газовую фазу с источником на поверхности	$\dot{V}_3 = 2\pi x \rho \theta P_v \frac{\gamma_s \Omega}{kT} \left[\frac{\Omega}{2\pi \Delta_0 kT} \right]^{1/2} (K_3 - K_m)$

4. Зернограничная диффузия с источником на границе	$\dot{V}_4 = \frac{16\pi D_b \delta_b \gamma_s \Omega}{xkT} \left(1 - \frac{K_1 x}{2}\right)$
5. Объемная диффузия с источником на границе	$\dot{V}_5 = \frac{32\pi \rho \theta D_v \gamma_s \Omega}{xkT} \left(1 - \frac{K_m x}{2}\right)$
6. Объемная диффузия с дислокационным источником	$\dot{V}_6 = \frac{8\pi x^2 \rho \theta N D_v \gamma_s \Omega}{9kT} \left(-K_m - \frac{3\mu x}{2\gamma_s a}\right)$
Скорость роста шейки	$\dot{x} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{2\pi x \theta \rho}$
Скорость линейной усадки	$\dot{y} = \frac{\sum_4^6 \dot{V}_i}{\pi x^2}$
Скорость уплотнения	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{3 \frac{\Delta(a)}{\Delta_0} \cdot \dot{y} / a}{(1 - y/a)^4}$
Стадия 2	
7. Зернограничная диффузия с источником на границе	$\dot{V}_4 = -\frac{2\pi D_b \delta_b \gamma_s \Omega K_1}{kT \left(\ln\left(\frac{x+\rho}{\rho}\right) - \frac{3}{4} \right)}$
8. Объемная диффузия с источником на границе	$\dot{V}_5 = -\frac{4\pi \rho D_v \gamma_s \Omega K_m}{kT \left(\ln\left(\frac{x+\rho}{\rho}\right) - \frac{3}{4} \right)}$
Скорость роста шейки	$\dot{x} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{4\pi \rho^2}$
Скорость линейной усадки	$\dot{y} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{\pi(x^2 - \rho^2)}$
Скорость уплотнения	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{0.2a^3 (\dot{V}_4 + \dot{V}_5)}{(x+\rho)^6 \left(1 - \frac{1.45\rho^2}{(x+\rho)^2}\right)}$

Дальнейшее развитие подхода Эшби и соавторов было проведено в работах [15, 16], в которых было учтено приложение давления (P) в процессе спекания. Однако, при этом, использовалась уже другая геометрическая модель, описание которой будет дано ниже.

При приложении давления к уплотненному порошку оно передается через контакты между частицами. Поскольку на начальной стадии площади контактов небольшие, то локальное давление в области контакта двух частиц, может существенно превышать внешнее давление, и приводить к пластическому течению материала, приводя к расплыванию точечных контактов в контактные площади. Этот процесс можно считать мгновенным. При росте площади контактов локальное давление уменьшается, и в какой то момент пластическое течение прекращается. Далее скорость уплотнения порошка начинает определяться зависящими от времени деформационными процессами, такими как степенная ползучесть контактных областей и диффузия на поверхность пустот из источника на границе между зернами. Вклады других возможных не уплотняющих процессов, такими как перенос через пар, как правило, незначительны, поскольку они не усиливаются при приложении давления.

Все эти процессы увеличивают и площадь, и число контактов между частицами, так что контактная сила, отнесенная к единице площади (эффективное давление) уменьшается. Это может изменить доминирующий механизм, который зависит не только от внешних параметров (приложенное давление P и температура T), но и от текущего эффективного давления – и следовательно от текущей геометрии.

Общее поведение системы усложняется ещё и потому, что каждый уплотняющий механизм в различной степени зависит от размера частиц $2R$, от внешних параметров P и T , и от свойств порошка и текущей геометрии.

Модель, используемая в работе [15] состоит из двух стадий. В ходе начальной стадии (относительная плотность $D < 0.9$), растёт число и размер контактов между сферическими частицами; деформации локализованы в окрестностях контактов. Поры имеют заостренную форму, и отдельные частицы и их контактные области всё ещё различимы. Уплотнение определяется деформацией контактов частиц.

В начальной стадии, предполагается, что порошок состоит из сферических частиц одного размера (радиуса R). Если пренебречь перестановкой частиц, то расположение центров частиц может характеризоваться радиальной функцией распределения. В работе [15] выбрана функция распределения случайной плотной упаковки сфер.

Для моделирования процесса уплотнения, предполагается, что сферические частицы увеличиваются в радиусе вокруг фиксированных центров. С геометрической точки зрения, этот процесс эквивалентен сближению частиц с постоянным радиусом. Если начальный радиус частицы R , то новый радиус частицы (R') задается выражением:

$$R' = R \cdot \left(\frac{D}{D_0} \right)^{1/3} \quad (3)$$

, где D - относительная плотность, D_0 начальная относительная плотность (для беспорядочной плотной упаковки $D_0=0.64$). Скорость уплотнения D' и скорость линейной усадки \dot{y} (скорость сближения центров соседних частиц) соотносятся как:

$$D' = \frac{3\dot{y}(D^2 D_0)^{1/3}}{R} \quad (4)$$

С ростом сфер появляются новые контакты между сферами, так что их текущее число Z есть:

$$Z = Z_0 + C \left(\frac{R'}{R} - 1 \right) \quad (5)$$

, где $Z_0 = 7.3$ – начальное число контактов приходящееся на одну частицу и $C=15.5$ наклон радиальной функции распределения для беспорядочной плотной упаковки в области интереса. Таким образом соседние сферы теперь перекрываются. Объем, который нужно удалить из зоны контакта любым из уплотняющих механизмов задается:

$$V = \frac{\pi}{R'^3} \left[\frac{1}{3} Z_0 (R' - R)^2 (2R' + R) + \frac{C}{12R} (R' - R)^3 (3R' + R) \right] \quad (6)$$

Производная по времени от этого объема дает избыточный объем в единицу времени связанный с уплотнением. Если предположить, что этот материал осаждается на свободных поверхностях каждой из сфер, тогда полная площадь контакта на поверхности одной частицы может быть аппроксимирована как:

$$a \cdot Z = R^2 \frac{(D - D_0)}{D} [160(D - D_0) + 16] \quad (7)$$

а радиус шейки как:

$$x = (D - D_0)^{1/2} R \quad (8)$$

В случайной упаковке внешнее давление производит контактную силу равную:

$$f = \frac{4\pi R^2}{ZD} p \quad (9)$$

Пока величина давления достаточная, чтобы поддерживать пластическое течение в компакте, уплотнение происходит мгновенно; оно прекращается, когда площадь контакта вырастает до такого размера, что предел текучести уже не превышает. Для начальной стадии в качестве критерия текучести используют выражение:

$$\frac{f}{a} = 3\sigma_y \quad (10)$$

Предельное внешнее давление, требуемое для пластического течения на начальной стадии (при $D \leq 0.9$), равно:

$$p_{\text{lim}} = \frac{3\sigma_y}{4\pi R^2} aZd \quad (11)$$

В редких случаях компакт переходит в конечную стадию только за счет пластического течения (при $D > 0.9$). Такое происходит только в тех случаях, когда внешнее давление настолько велико, что приводит к течению сферической оболочки окружающей каждую пору, в таком случае:

$$p_{\text{lim}} = \frac{2\sigma_y}{3} Ln\left(\frac{1}{1-D}\right) \quad (12)$$

В данном случае при давлениях больше предельного, уплотнение происходит мгновенно в сравнении с другими возможными механизмами, а при давлениях меньших предельного, уплотнения нет.

Когда пластическое течение останавливается, области контактов продолжают деформироваться за счет степенной ползучести. Получение точного решения для этого механизма является сложной задачей, но из соображений размерности можно получить приближенное решение.

Допустим имеем круглый kern с сечением πx^2 (площадь контакта частицы), который продавливают частицу, находящуюся в режиме ползучести, для которой:

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} \right)^n \quad (13)$$

, где $\dot{\bar{\epsilon}}$ и $\bar{\sigma}$ эквивалентные скорость деформации и напряжение соответственно.

Если эффективное давление на поверхность контакта p_1^* , то напряжение в материале под kernом должно определяться величиной p_1^* , так что:

$$\bar{\sigma} = C_1 p_1^* \quad (14)$$

Скорость перемещения kernа должна зависеть от скорости деформации ($\dot{\bar{\epsilon}}$) и радиуса контакта (x):

$$\dot{y} = C_2 \dot{\bar{\epsilon}} x \quad (15)$$

Таким образом имеем:

$$\dot{y} = C_2 \dot{\epsilon}_0 x \left(\frac{C_1 p_1^*}{\sigma_0} \right)^n \quad (16)$$

Потребовав, что в пределе $n \rightarrow \infty$ и $\sigma_0 = \sigma_y$ решение должно описывать пластическое течение, получим $C_1 = 1/3$. Далее, потребовав в упругом пределе $n=1$, $\dot{\bar{\epsilon}} \equiv \dot{\epsilon}$ и $\sigma_0 / \dot{\epsilon}_0 \equiv E$ (где E – модуль Юнга), мы воспроизведем решение Герца для смещения y при продавливании двух упругих сфер; тогда $C_2 = 9\pi/16$. В результате получим:

$$\dot{y} = \frac{9\pi}{16} \dot{\epsilon}_0 x \left(\frac{p_1^*}{3\sigma_0} \right)^n \quad (17)$$

Скорость уплотнения есть:

$$\dot{D} = 5.3(D^2 D_0)^{1/3} \dot{\epsilon}_0 \frac{x}{R} \left(\frac{p_1^*}{3\sigma_0} \right)^n \quad (18)$$

Конечная стадия, уплотнения определяется ползучестью толстой сферической оболочки окружающей каждую пору. Точное решение в этом случае будет равно:

$$\dot{D} = \frac{3}{2} \dot{\epsilon}_0 \frac{D(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{3}{2n} \frac{p_2^*}{\sigma_0} \right)^n \quad (19)$$

Материал может переноситься из зоны контакта на поверхность спекаемой шейки за счёт диффузии по границам между частицами и объемной диффузии. Этот механизм важен при свободном спекании ($P=0$), и усиливается при горячем прессовании в результате выдавливающей силы действующей на границе между частицами.

В ходе начальной стадии, объём материала осаждаемого на поверхности шейки одной частицы в единицу времени есть:

$$\dot{V} = \frac{4\pi(\delta D_b + \rho D_v)}{kT} \Omega Z p_1^* \quad (20)$$

Здесь δD_b – коэффициент граничной диффузии, умноженный на толщину границы, D_v – коэффициент объемной диффузии, Ω объём диффундирующего атома или молекулы, и k – постоянная Больцмана. Если этот объём приравнять к избыточному объему, вызванному уплотнением, получим:

$$\dot{D} = \frac{12D^2}{D_0 R^3 g(D)} \frac{(\delta D_b + \rho D_v)}{kT} \Omega Z p_1^* \quad (21)$$

где $g(D)$ – чисто геометрический множитель:

$$g(D) = \left[\left(\frac{D}{D_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \left\{ Z_0 + \frac{c}{4} \left[\left(\frac{D}{D_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (22)$$

Этот результат комбинирует кинетику диффузии для одного контакта с увеличением координации в ходе уплотнения. Необходимо подчеркнуть, что для этого механизма определяющим фактором для скорости уплотнения является не полная площадь контактов a^*Z , а средняя площадь одного контакта. То есть много маленьких контактов уплотняются быстрее, чем несколько больших контактов. У новых контактов, всегда большая кривизна, и скорость их роста, всегда превышает скорость роста старых больших контактов. Поэтому

скорость диффузионного механизма сильно зависит от размера частицы R и числа контактов, в то время как для степенной ползучести такой зависимости нет.

В ходе конечной стадии, материя переносится вдоль границ зерен на поверхность сферических пор. Решение для этого случая:

$$\dot{D} = 54 \frac{\Omega(\delta D_b + rD_v)}{kTR^3} \left\{ \frac{1 - (1-D)^{2/3}}{3(1-D)^{2/3} - [1 + (1-D)^{2/3}] \ln(1-D) - 3} \right\} P_2^* \quad (23)$$

Авторы работы [3] подчеркивают, что в данной модели не учитываются два эффекта. Первый, вероятно, самый важный, – рост зёрен. Если процесс горячего прессования происходит достаточно быстро, то времени для роста зерен будет мало; но если время выдержки компакта составляет час и более, при температуре около $0.66T_m$ (как в типичном HIP цикле), рост зерен может удалить границы зерен у многих шеек между частицами порошка. Это не окажет влияния на пластичность или ползучесть, но подавит диффузионное уплотнение. Второй неучтенный эффект - влияние поверхностной диффузии и переноса паром на установление формы поры близкой к равновесной. Эта проблема рассматривалась в работе [14] для свободного спекания, где было учтено влияние перераспределения материи по поверхности поры на скорость граничной диффузии. Подобно влияние может быть и в случае спекания под давлением, однако значимость этого эффекта осталась не исследованной.

2.2. Способ представления процессов спекания – карты механизмов спекания

С практической точки зрения приведенное выше описание механизмов спекания дает способ отображения диапазонов доминирования механизмов, или диапазона параметров при которых некий механизм дает наибольший вклад.

Карты механизмов спекания представляют собой один из возможных способов наглядного представления результатов моделирования процессов спекания. Далее будем использовать результаты работ [15, 16] для горячего прессования. Рассмотрим двухмерное пространство с осями D (относительная плотность) и P(давление) (рисунок 9).

Построение диаграмм состоит из двух стадий. Во-первых, нас интересует: в какой области пространства D/(P) доминирует данный механизм спекания, или по-другому, где его вклад в скорость уплотнения превышает вклад других механизмов.

Границы этих областей находятся путем решения пар кинетических уравнений для пар чисел (D,(P)) при фиксированных параметрах T (температура) и R (размер частиц). На границе раздела областей два механизма дают одинаковый вклад в спекание. При этом нужно выбирать те уравнения, которые соответствуют текущей стадии спекания. Рассмотрим следующий пример (рисунок 9).

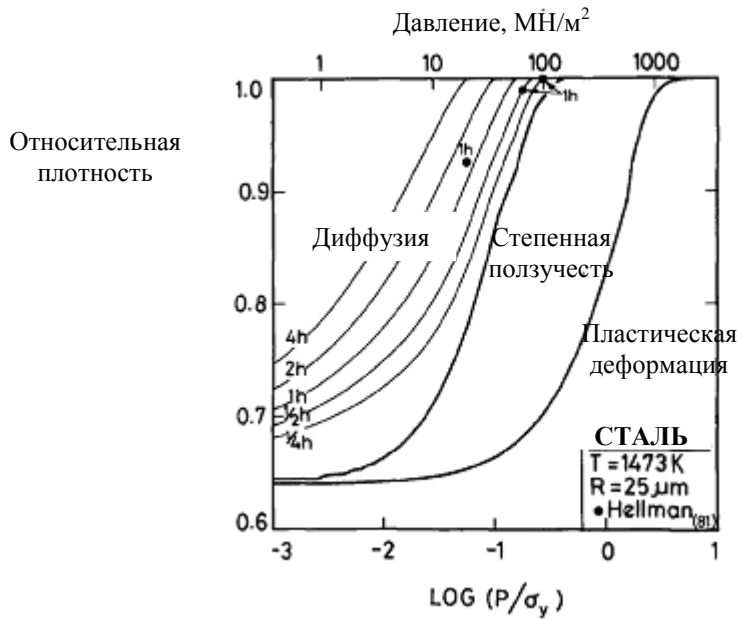


Рисунок 9 – Карта механизмов спекания [16]. Жирные линии на рис.4 разделяют границы областей доминирования разных механизмов.

Исходя из модели развитой в работе [15], известно, что при больших давлениях спекание определяется пластическим течением и степенной ползучестью. Поэтому для нахождения границы, на которой вклады этих механизмов равны, в общем случае нужно приравнять уравнения для двух механизмов. Однако, поскольку пластическое течение приводит к мгновенной деформации, то для нахождения границы достаточно найти предельное давление p_{lim} , при котором прекращается течение и начинается ползучесть.

Для нахождения границы областей степенной ползучести и диффузии нужно приравнять и решить следующие уравнения.

Для $D \leq 0.9$: $\dot{D} = 5.3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{x}{R} \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{p_2^*}{3\sigma_0} \right)^n$	$\dot{D} = \frac{12D^2}{D_0 R^3 g(D)} \frac{(\delta D_b + \rho D_v)}{kT} \Omega Z p_2^*$
--	--

Для $D > 0.9$

$\dot{D} = \frac{3}{2} \dot{\epsilon}_0 \frac{D(1-D)}{[1 - (1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{3 p_2^*}{2n \sigma_0} \right)^n$	$\dot{D} = 54 \frac{\Omega(\delta D_b + r D_v)}{kTR^3} \cdot \left\{ \frac{[1 - (1-D)^{2/3}]}{3(1-D)^{2/3} - [1 + (1-D)^{2/3}] \ln(1-D) - 3} \right\} p_2^*$
--	--

Вторая стадия, это построение контурных линий постоянного времени спекания.

Например, чтобы рассчитать линию соответствующую 1 часу спекания необходимо составить сумму трех вкладов (фактически мы должны использовать две суммы, для каждой стадии спекания): $\dot{D} = \dot{D}_{полз} + \dot{D}_{тек} + \dot{D}_{дифф}$

Далее, необходимо проинтегрировать это уравнение по времени. Интегрирование осуществляется с помощью численных методов, что имеет свои неоспоримые преимущества. Например, не составляет большого труда учесть временную зависимость любого параметра, который входит в кинетическое уравнение. Для этого нужно на каждой итерации по времени дать приращение параметру в соответствии с известной временной зависимостью последнего.

Таким способом можно ввести в задачу рост зерён, циклограммы температуры и т.д. В результате интегрирования мы получим одну точку контурной линии, которая даст нам значение плотности D, которая получится за 1 час спекания при определенном значении давления P. Если при интегрировании плотность D, превысит значение 0.9, мы должны остановить процесс интегрирования, и продолжить его с другим уравнением соответствующим следующей стадии спекания. После этого, необходимо дать приращение величине давления, и повторить интегрирование, чтобы получить следующую точку контурной линии.

Аналогичным образом строятся и любые другие карты механизмов спекания, в которых переменными могут быть температура, давление, плотность, радиус шейки и т.д.

2.3. Карты механизмов спекания в случае ЭИПС

В данном разделе приведен пример построения карт механизмов спекания при электроимпульсном плазменном спекании порошка карбида вольфрама. Для расчетов использовались данные, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. Данные механизмов спекания порошка карбида вольфрама.

Механизм спекания	Данные
Пластическое течение	<p>Предел текучести σ_y</p> $\sigma_y = \sigma_y^0 \left(1 + \frac{T - 300}{T_M} \left(\frac{T_M}{\sigma_y^0} \frac{d\sigma_y}{dT} \right) \right)$ <p>$\sigma_y^0 = 4.5$ ГПа $\sigma(T) \approx -1$ ГПа</p>
Степенная ползучесть	<p>$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-E/kT)$</p> $A = 3.1 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[-\frac{69.31 \cdot 10^3}{T} \right], \quad n=3.57$

Диффузия	Коэф. Объемной диффузии
	$D_v=0.45 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-20kTm/kT) \text{ (m}^2/\text{s)}$
	Коэф. зернограничной диффузии
	$D_b=0.45 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-10kTm/kT) \text{ (m}^2/\text{s)}$

Кроме того, при расчетах использовалась следующая температурная циклограмма:

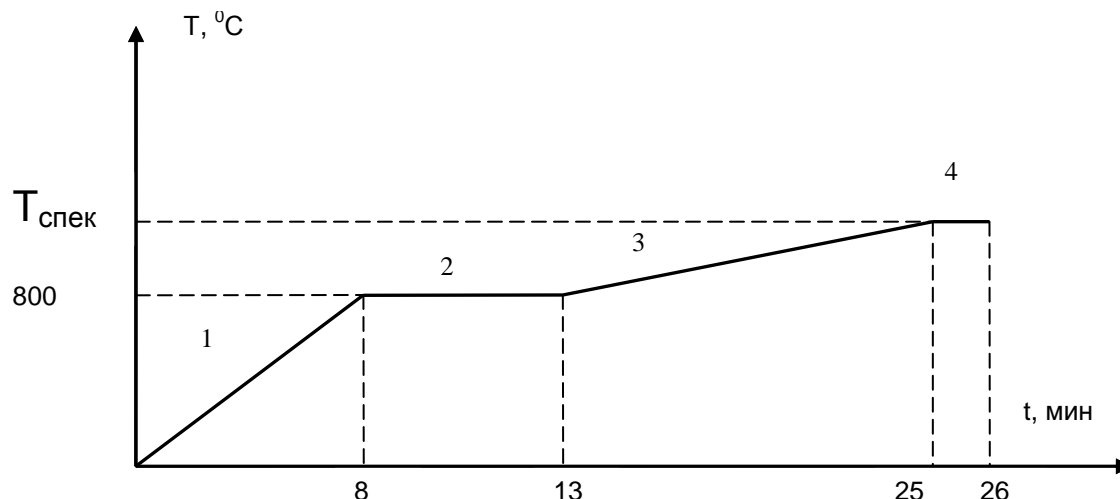


Рисунок 10 – Температурная циклограмма процесса спекания. 1- нагрев от 20⁰С до 800⁰С (100⁰С/мин); 2 – выдержка при 800⁰С; 3 – нагрев от 800⁰С до T спекания (25⁰С /мин) ; 4 – выдержка при T спекания.

Согласно алгоритму, приведенному в предыдущем разделе, найдем области доминирования каждого из механизмов. Результаты приведены на рисунке 11. На рисунке также представлены две экспериментальные точки, полученные при давлении 24 МПа.

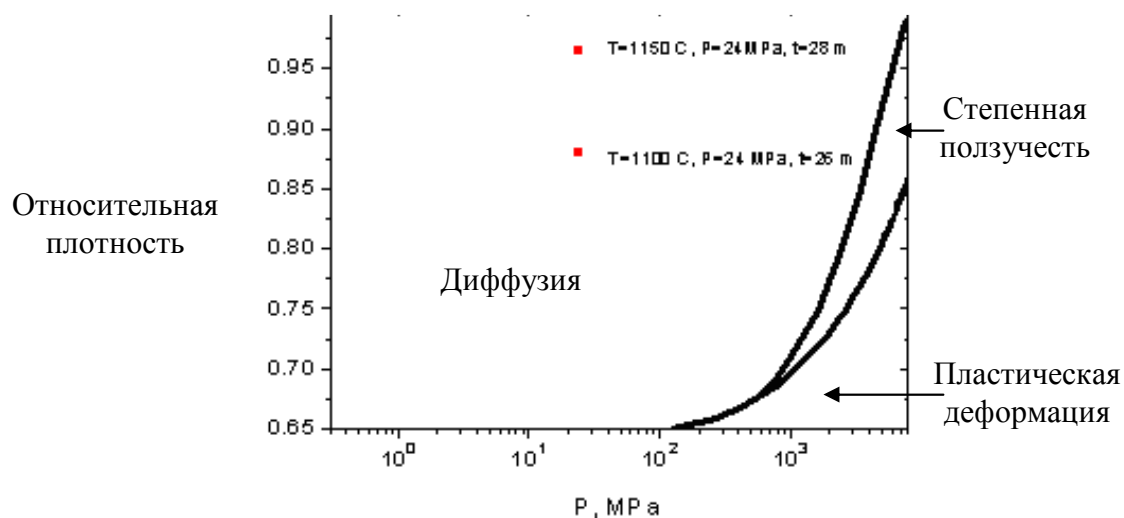


Рисунок 11 - Карта плотность /давление при ЭИПС.

Как видно на рисунка 11. в интересной с практической точки зрения области давлений (до 100 МПа) доминирующим механизмом является диффузия. Тогда как пластическое

течение и степенная ползучесть заметно проявляются при давлениях больших на порядок. Это связано с большой твердостью карбида вольфрама, и с большой величиной предела текучести и коэффициента ползучести.

Далее, рассчитаем контурные линии для двух значений температуры спекания (1100 и 1150 °С). При этом отличие в температурных циклограммах состоит в длительности участка 3 (рисунок 10), то есть полное время спекания для $T_{\text{спек}}=1150$ °С на 2 мин больше, чем для $T_{\text{спек}}=1100$ °С. На рисунок 12 представлен результат расчета.

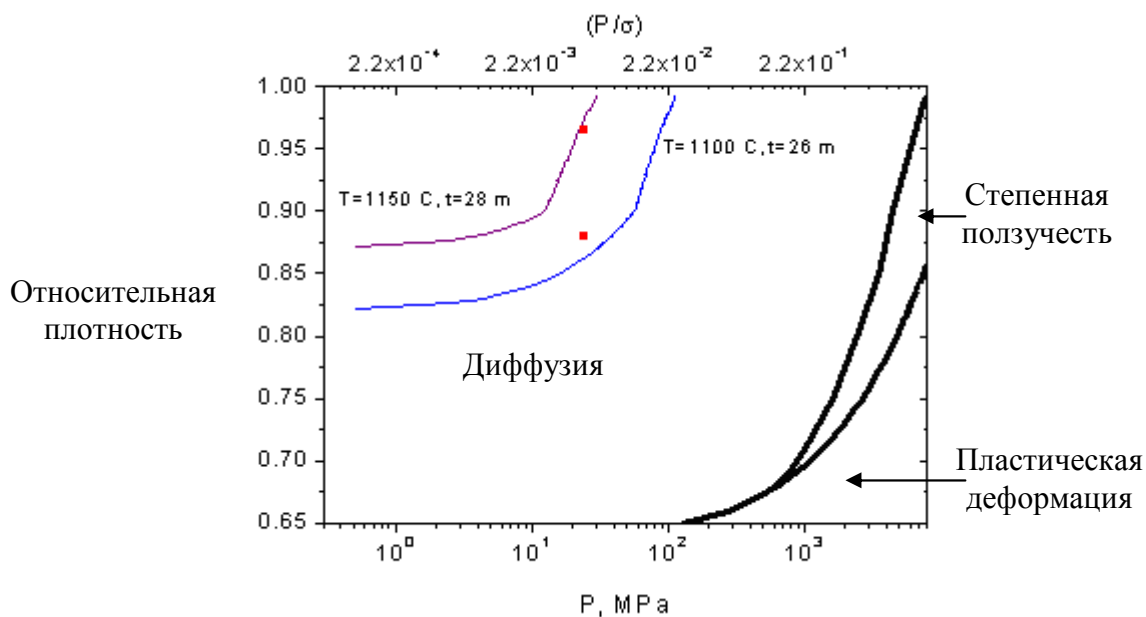


Рисунок 12. Карта плотность /давление с кривыми постоянного времени спекания.

Как уже отмечалось, неточность материальных данных может существенно отразиться на виде карт спекания. Анализ диффузионных вкладов для расчетов проведенных при $T=1100$ - 1150 °С показал, что при таких температурах доминирует диффузионный поток вдоль границы зерен. То есть вид расчетных зависимостей в нашем примере определяется в основном двумя параметрами материала предэкспоненциальным множителем A и энергией активации E граничной диффузии: $D_b=A \cdot \exp(-E/kT)$. Это позволяет наглядно продемонстрировать чувствительность расчетных кривых к параметрам материала (рисунок 13).

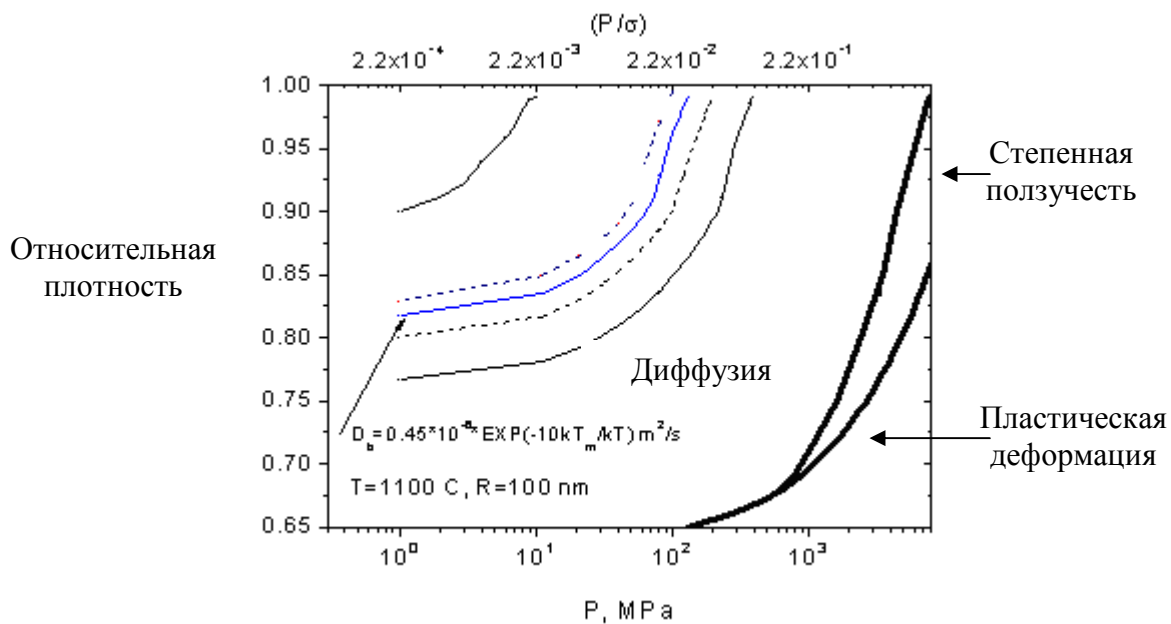


Рисунок 13. Карта плотность/давление. Чувствительность линии постоянного времени спекания к значениям диффузионных параметров

На рисунке пунктирными линиями показано положение расчетной линии при изменении множителя A на $\pm 10\%$, а сплошными линиями положение расчетной линии при изменении энергии активации E на $\pm 5\%$. Полученный результат не трудно обобщить и для задач с одновременным действием нескольких механизмов спекания. Очевидно, для получения хорошего согласия с экспериментальными данными нужны достаточно точные параметры материалов.

Влияние температурных режимов спекания

На процесс спекания порошковых материалов, независимо от технологии спекания, оказывает существенное влияние выбранная температурная циклограмма. В методе горячего прессования основными инструментами для изменения режима спекания являются скорость нагрева, и длительность выдержки. На (рисунке 14) представлены расчеты для трех режимов с одинаковой температурой спекания $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кривые 2 и 3 имеют одинаковую скорость нагрева, и разную выдержку при $T_{\text{спек}}$, кривые 1 и 3 имеют разную скорость нагрева, и одинаковую выдержку, кривые 1 и 2 имеют разную скорость нагрева, разную выдержку при $T_{\text{спек}}$, но одинаковое полное время спекания.

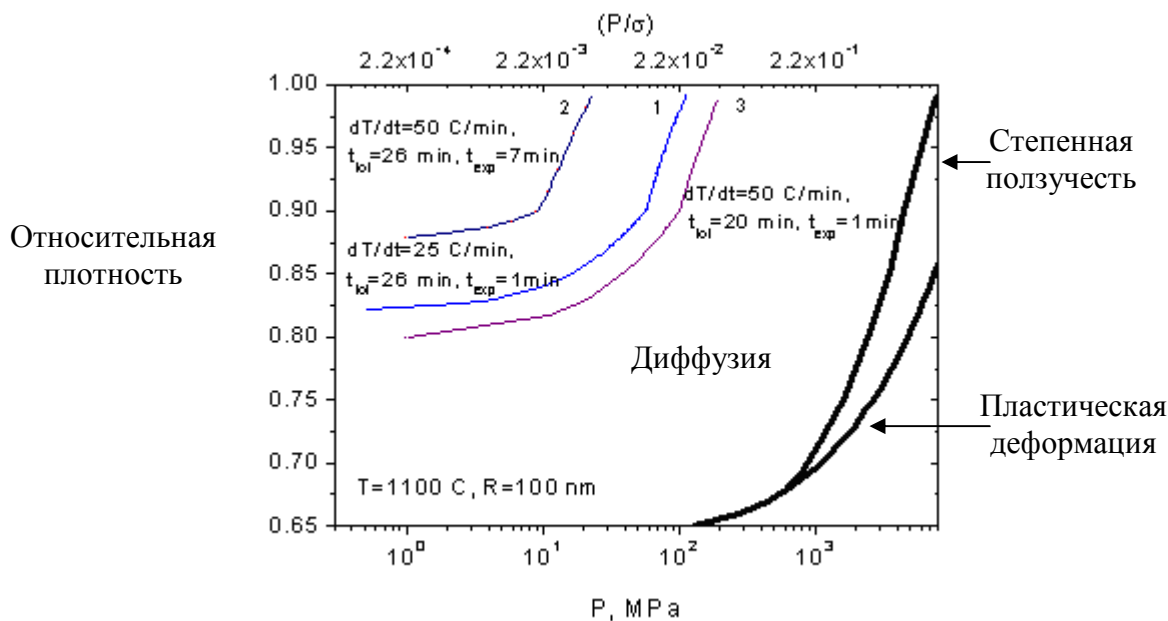


Рисунок 14. Влияние температурных режимов на процесс спекания.

Поскольку в рамках модели Эшби и соавторов [15, 16] уравнения определяющие скорость спекания имеют вид:

$$\frac{dD}{dt} = f(T(t), \dots) \quad (24)$$

то есть правая часть не зависит явно от скорости нагрева, то при интегрировании мы получаем:

$$D = f(T_{\text{сред}}) \cdot \Delta t, \quad (25)$$

где $f(T_{\text{сред}})$ – среднее значение функции. Это значит, что эффект от изменения скорости нагрева на спекание полностью эквивалентен эффекту влияния полного времени спекания образца Δt при $T_{\text{сред}}$. Так, например, если сравнить кривые 1 и 2, то видно, что увеличение скорости нагрева при одинаковом полном времени спекания (и соответственно удлиненном времени выдержки при $T_{\text{спек}}$) приводит к более эффективному спеканию. В данном случае можно говорить об увеличении среднего значения функции $f(T_{\text{сред}})$. Если же сравнить кривые 1 и 3, то увеличение скорости нагрева, при уменьшенном полном времени спекания (одинаковое время выдержки), приводит к снижению эффекта спекания. Это связано с уменьшением Δt , при неизменном $f(T_{\text{сред}})$.

Очевидно, что упрощения принятые при построении этой модели весьма ограничивают её применение. Практика подсказывает, что большая скорость нагрева приносит дополнительную движущую силу для спекания, а длительные выдержки при высоких температурах, как правило, приводят к росту зерен, что может отрицательно сказаться на спекании. Кроме того, известно, что поверхностная диффузия активируется при меньших температурах, чем граничная диффузия, и при этом отрицательно сказывается на уплотнении. Это связано с тем, что диффузия по поверхности приводит к сфероидизации пор, что уменьшает движущую силу для уплотняющих механизмов. Таким образом, при долгом нагреве, когда образец достаточно длительно находится при низких температурах, ранняя сфероидизация пор отрицательно скажется на спекании при включении высокотемпературных механизмов диффузии.

Влияние давления и размеров частиц на спекание.

Включение давления при спекании порошков позволяет достичь больших плотностей при тех же температурах. Давление проявляется в «механических» эффектах, приводящих к перемешиванию частиц, разрушению скоплений и т.д. Кроме того, давление усиливает движущую силу, связанную с поверхностным натяжением, которое в свою очередь приводит к эффектам текучести и ползучести, усиливает диффузию с границ между зёрнами. В модели Эшби и соавторов [15, 16], учитывается только последние эффекты. Внешнее давление и поверхностное натяжение входят в уравнения симметрично, то есть при достаточно малом размере частиц, эффект поверхностного натяжения может сравняться и превысить эффект внешнего давления. Перспектива получать требуемые свойства спеченных материалов без использования внешнего давления выглядит крайне привлекательной, поскольку существенно упрощает и удешевляет технологический процесс.

На рисунке 15 представлены рассчитанные карты механизмов спекания для двух размеров частиц.

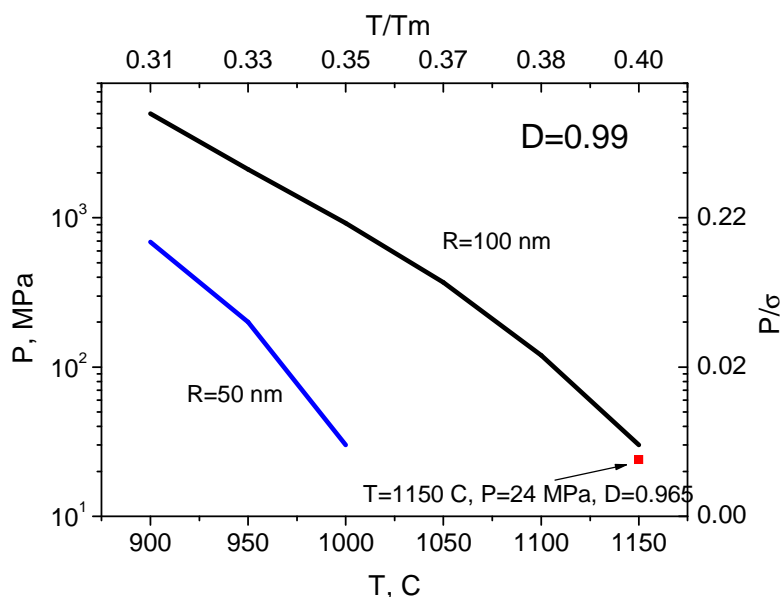


Рисунок 15 – Карта давление/температура для относительной плотности 0.99. Размеры частиц 50 и 100 нм. Для расчетов использовалась одна и та же температурная циклограмма. Разные температуры спекания достигались за счет изменения времени нагрева на участке 3.

Из рисунка видно, что увеличение давления позволяет заметно понизить температуру спекания. Кроме того, уменьшение размера частиц в 2 раза позволяет существенно уменьшить внешнее давление и температуру спекания. Следует отметить, что поверхностное натяжение не единственный фактор, который можно усилить при уменьшении размера частиц. Размер частиц в третьей степени входит в знаменатель уравнений описывающих диффузионный механизм спекания. Чем меньше частицы, тем меньшее расстояние нужно преодолеть диффундирующим атомам и тем быстрее будет происходить спекание.

Заключительные замечания

Технология ЭИПС – современная перспективная технология консолидации порошковых материалов. ЭИПС – сложный многофакторный процесс изучение которого находится в начальной стадии. В последних литературных обзорах отмечено, что многие процессы протекающие при электроимпульсном плазменном спекании ещё не достаточно ясны.

В основе физического описания ЭИПС лежит классическая теория спекания, однако целый ряд аспектов, связанных с тем, что при высокоскоростном нагреве процесс спекания осуществляется в существенно неравновесных и нестационарных условиях, не удается описать на основе классической теории спекания.

Перспективным способом анализа и описания ЭИПС является использование языка карт механизмов спекания, которые позволяют «уловить» специфику этого процесса и эффективно сравнивать его кинетику с кинетикой традиционного спекания.

Развитие этого языка является весьма перспективным направлением исследования.

Список использованных источников

1. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока М.: Metallurgia, 1987. 128 с.
2. Рыморов Е.В. Исследование и разработка износостойких порошковых материалов и технология упрочнения деталей электроимпульсным спеканием под давлением: Дисс. на соиск. канд. тех. наук.— Киев, 1974.
3. Заводов Н.Н., Козлов А.В., Лузганов С.Н. и др. Спекание металлических порошков серий сильнооточных импульсов //Теплофизика высоких температур, 1999. т.37. №1. с.135-141.
4. Баланкин С.А., Горбачев Л.П., Григорьев Е.Г. и др. Тепловые процессы при электроимпульсном прессовании порошков //Физика и химия обработки материалов, 1984. N2. с. 124-129.
5. Zhang J., Zavaliangos A., Groza J. R FIELD ACTIVATED SINTERING TECHNIQUES: A COMPARISON AND CONTRAST //P/M Science & Technology Briefs, 2003. Vol. 5. N 3. pp. 17-21.
6. G.F. Taylor //U.S. Patent 1896854, 1933.
7. G.D. Cremer //U.S. Patent 2355954, 1944.
8. F.V. Lenel Resistance sintering under pressure //Journal of Metals, 1955. Vol.7. N1. pp.158-167.
9. A.I. Raychenko, G.L. Burenkov, V.I. Leshchinskiy Theoretical analysis of the elementar act of electric discharge sintering //Physics of Sintering, 1973. Vol.5. N2/2. pp.215-225.
10. S. Clyens, S.T.S. Al-Hassani, W. Johnson //British Patent No.45778, 1975.
11. Д.М. Скоров, С.А.Баланкин, С.С.Башлыков, Е.А. Данилкин Способ изготовления изделий из электропроводных порошковых материалов //Авторское свидетельство СССР №760570, 1975.
- 12.0 Z. A. Munir, D.V. Quach. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process. J. Am. Ceram. Soc., 94 [1], pp. 1-19, 2011.
13. M. F. Ashby, Acta Metallurgica, 22, 1974, pp. 275–290.
14. F.B. Swinkels , M.F. Ashby, Acta Metallurgica, 29, 1981, pp. 259-281.
15. F. B. Swinkels, D. S. Wilkinson, E. Arzt, M.F. Ashby, Acta Metallurgica, 31, 1983, pp. 1829-1840.
16. E. Arzt, M.F. Ashby, K. E. Easterling, Metall. Trans., 14A, 1983, pp. 211-221.

Приложение А. Технологический процесс ЭИПС

Спекание порошковых материалов есть совокупность сложных физических процессов, знание которых является залогом успешной научно-исследовательской работы, однако отстраненность исследователя от реальной технологии спекания может сыграть негативную роль при обработке экспериментальных результатов.

Приложение содержит инструкцию по работе с установкой электроимпульсного плазменного спекания имеющейся в распоряжении НОЦ «Нанотехнологии» и позволяет исследователю, делая первые шаги в консолидации порошковых материалов, планировать эксперимент исходя из возможностей установки, оценивать возможности управления параметрами спекания, уметь отделять физические процессы происходящие при спекании от технологических особенностей поведения установки.

А1. Функциональная схема установки и методы управления параметрами спекания

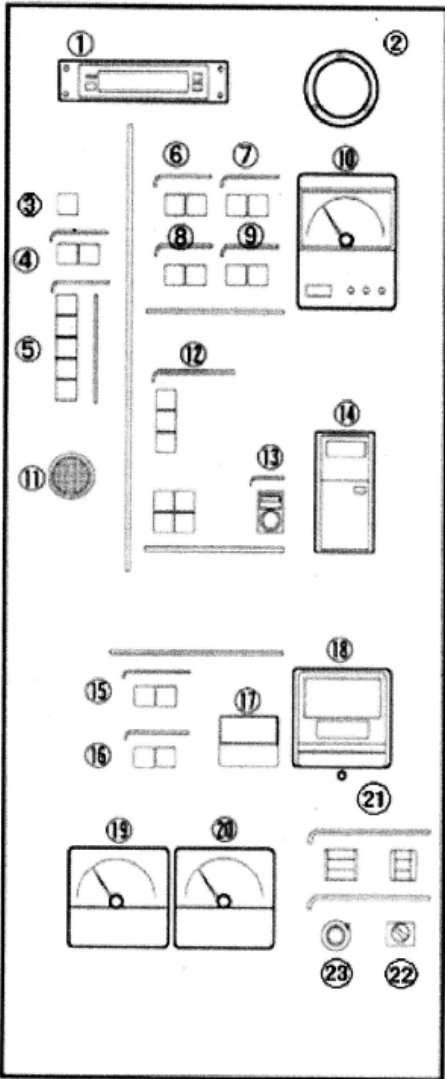
А1.1. Установка ЭИП спекания «Spark Plasma Sintering».

Установка для электроимпульсного плазменного спекания состоит из четырех блоков (слева направо): блок спекания, блок контроля процесса спекания, блок анализа и силовой блок (блок генератора импульсов постоянного тока).

Таблица А1. Основные компоненты блока спекания

1 Камера	Водяное охлаждение внутренних поверхностей. Давление внутри в процессе использования не должно превышать 0.015МПа.
2 Дверь камеры	Водяное охлаждение по наружному периметру. Блокировка системы подачи энергии к образцу, если дверь вакуумной камеры открыта.
3 Смотровое окно	Предназначено для непосредственного наблюдения за процессом спекания и бесконтактного измерения температуры.
4 Гидравлический цилиндр	Приводит в движение нижний электрод. Рабочий ход – 150мм. Давление передается образцу при движении поршня (электрода) вверх.

Таблица А2. Основные компоненты блока контроля процесса спекания

 <p>Рисунок А1 – Основные компоненты блока контроля процесса спекания</p>	<p>1. Z-AXIS POSITION</p>	<p>1. Дилатометр отслеживающий положение подвижного пуансона по оси Z</p>
	<p>2. CHAMBER PRESSURE</p>	<p>2. Манометр контролирующий давление в камере спекания</p>
	<p>3. POWER</p>	<p>3. Индикатор электропитания с ключом</p>
	<p>4. MAIN ON/OFF</p>	<p>4. Выключатель электропитания установки (включить/выключить)</p>
	<p>5. INDICATORS UP.LIMIT / LOW.LIMIT WATER/ ENERGIZ/ ALARM</p>	<p>5. Индикаторы верхний предел/ нижний предел/ вода/ энергия/ тревога</p>
	<p>6. VAC. PUMP I ON/OFF</p>	<p>6. Вакуумный насос 1 (включить/выключить)</p>
	<p>7. VAC. VALVE OPEN/CLOSE</p>	<p>7. Вакуумный клапан (открыть/закрыть)</p>
	<p>8. VAC. PUMP II ON/OFF</p>	<p>8. Вакуумный насос 2 (включить/выключить)</p>
	<p>9. GAS VALVE OPEN/CLOSE</p>	<p>9. Газовый клапан (открыть/закрыть)</p>
	<p>10. VAC. GAUGE (PIRANI GAUGE)</p>	<p>10. Датчик вакуума (Датчик Пирани)</p>
	<p>11. EMERGENCY</p>	<p>11. Аварийный выключатель.</p>

12. Z-AXIS CONTROL UP/STOP/DOWN CONT/STEP HIGH/LOW	12. Контроль положения по оси Z вверх/стоп/вниз непрерывно/пошагово Уровень давления: высокий/ низкий	
13.P.SET	13. Регулятор давления	
14.SPS PRESSURE	14. Индикатор давления	
15. SINTER (ON/OFF)	15. Выключатель процесса спекания (включить/выключить)	
16.TIMER ON/OFF	16. Выключатель таймера (включить/выключить)	
17.SPS TIME	17. Таймер	
18. TEMP. CONTROL	18. Контроллер температуры	
19. SPS VOLTAGE	19. Вольтметр	
20. SPS CURRENT	20. Амперметр	
21. SINTERING CONDITION ON-TIME/OFF-TIME	21. Импульсные условия спекания	
22. SPS POWER MANUAL/AUTO	22 Режим управления мощностью (автоматический/ ручной)	
23. POWER SET	23. Регулятор мощности	

Таблица А3. Характеристика компонентов блока контроля процесса спекания.

1.	Z-AXIS POSITION	Дилатометр отслеживающий положение подвижного пуансона по оси Z
Отображает величину перемещения (относительное положение образца) с точностью до 0,01мм. Перемещение осуществляется гидравлическим цилиндром.		
2.	CHAMBER PRESSURE	Манометр контролирующий давление в камере спекания
Отображает величину давления в камере спекания, измеряемую встроенным датчиком.		
3.	POWER	Индикатор электропитания с ключом
Индикатор электропитания подсвечивается, если главный ключ (находится слева от индикатора) повернут в положение ON.		
4.	MAIN ON/OFF	Выключатель электропитания установки (включить/выключить)
Управляет включением блока спекания. Установка переключателя в положение ON активирует гидравлическую систему (начинается регулирование температуры масла).		
5.	INDICATORS	Индикаторы
UP.LIMIT верхний предел	Подсвечивается, если достигнут верхний предельный уровень перемещения по Z.	
LOW.LIMIT нижний предел	Подсвечивается, если достигнут нижний предельный уровень перемещения по Z.	
WATER вода	Подсвечивается, если подача охлаждающей воды прекращается, и мигает в случае возобновления подачи. Одновременно с WATER подсвечивается ALARM (см.ниже), если подача охлаждающей воды прекратилась не в процессе спекания (Когда этот индикатор горит или мигает, то подача энергии невозможна.)	

	Нажатие клавиши ALARM может выключить индикатор, если проблемы устранены.
ENERGIZ подача энергии	Подсвечивается во время процесса спекания (включен переключатель SINTER.ON) и гаснет после окончания спекания. Спекание не может быть нажато, если камера открыта. Мигание этого индикатора может быть устранено нажатием клавиши ALARM.
ALARM тревога	Подсвечивается, если температура охлаждающей воды повышается, и мигает, если температура возвращается к нормальному уровню. Когда этот индикатор горит или мигает, то подача энергии останавливается и не может быть возобновлена. Нажатие клавиши ALARM выключает индикатор.
ABNORMAL ENERGIZ (расположен на генераторе импульсов)	Подсвечивается в случае короткого замыкания. Одновременно срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания.
ELEMENT HIGT TEMP (расположен на генераторе импульсов)	Подсвечивается, если термостат системы охлаждения тиристора активирован. Одновременно срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания.
FAN STOP (расположен на генераторе импульсов)	Подсвечивается, если нарушается работа охлаждающего вентилятора. Одновременно срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания.
OVER CURRENT (расположен на генераторе импульсов)	Подсвечивается, если средний уровень постоянного выходного превышает 5000А тока. Одновременно срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания.

6.	VAC. PUMP I ON/OFF	Вакуумный насос 1
Включает и выключает роторный форвакуумный насос.		
7.	VAC. VALVE OPEN/CLOSE	Вакуумный клапан (открыть/закрыть)
Открывает или закрывает вакуумный клапан.		
8.	VAC. PUMP II ON/OFF	Вакуумный насос 2 (включить/выключить)
Включает и выключает бустерный механический насос.		
9.	GAS VALVE OPEN/CLOSE	Газовый клапан (открыть/закрыть)
Открывает или закрывает клапан подачи газа.		
10.	VAC. GAUGE (PIRANI GAUGE)	Датчик вакуума (Датчик Пирани)
Имеет две шкалы (переключается автоматически). Показания снимаются со шкалы, соответствующей цвету лампочки. Включается и выключается кнопкой OFF.		
11.	EMERGENCY	Аварийный выключатель.
<p>Нажимается в аварийной ситуации. Индикаторы аварийной ситуации: включение лампочки индикатора ALARM или звуковой сигнализации. При нажатии все операции останавливаются. Система переходит в состояние MAIN OFF.</p> <p>Для разблокирования системы переключите EMERGENCY на OFF (отжать поворотом по часовой стрелке), и переключите MAIN в положение ON. Если аварийные условия не устранены, то сработает сирена и снова загорится ALARM на панели контроля процесса спекания.</p>		
12.	Z-AXIS CONTROL	Контроль положения по оси Z
<p>Активируется при закрытой камере.</p> <p>Управление перемещением пуансона осуществляется нажатием следующих кнопок:</p> <p>UP: Движения пуансона вверх.</p> <p>Убедитесь, что этот переключатель подсвечен перед включением SINTER ON.</p>		

STOP: Остановка пуансона в промежуточной позиции.

DOWN: Движения пуансона вниз.

Регулировка подачи масла в гидросистему осуществляется по двум схемам:

CONT: Создание в гидросистеме постоянного давления масла. Управление работой цилиндра в соответствии с переключателями UP, STOP и DOWN.

Убедитесь, что P.SET установлено на «0».

Убедитесь, что этот переключатель подсвечен перед включением SINTER ON.

STEP: Управление работой цилиндра в соответствии с переключателями UP или DOWN нажаты.

13. P.SET	Регулятор давления
------------------	--------------------

Поворотом регулятора изменяется давление в гидросистеме. Так как измерение механического усилия тензодатчиком (отображается на индикаторе давления) немного запаздывает, рекомендуется медленное изменение.

14. SPS PRESSURE	Индикатор давления
-------------------------	--------------------

Отображает механическое усилие на образец в килоньютонах. Усилие измеряется по оси Z с использованием тензодатчика.

15. SINTER ON/OFF	Выключатель процесса спекания (включить/выключить)
--------------------------	--

Нажатие активирует процесс передачи энергии на образец. Если используется таймер, этот переключатель показывает OFF после того, как установленное время спекания истекло. Перед включением POWER ON (генератор импульсов) необходимо проверить, что спекаемый образец размещен между верхним и нижним электродом.

Импульсные условия спекания не могут быть изменены в процессе спекания (когда включено SINTER ON).

16. TIME ON/OFF	Выключатель таймера (включить/выключить)
------------------------	--

При необходимости использования таймера необходимо нажать ON. Если таймер используется, отсчет времени начинается с момента включения SINTER ON и возвращается

		к нулю, когда процесс заканчивается.
17.	SPS TIME	Таймер
<p>Время спекания определяется временем подачи энергии на образец. Максимальное устанавливаемое время составляет 99 мин 59 сек.</p>		
18.	TEMP.CONTROL	Контроллер температуры
<p>Программируемый контроллер температуры. Автоматически контролирует подачу энергии на образец в процессе спекания по выбранной программе. Для использования программного режима установите переключатель режима управления мощностью в положение AUTO (автоматическое). Программа начинает выполняться при нажатии SINTER ON. Инструкция по пользованию контроллера в Приложение А.</p>		
19.	SPS VOLTAGE	Вольтметр
<p>Отображает величину напряжения во время подачи энергии на образец.</p>		
20.	SPS CURRENT	Вмперметр
<p>Отображает величину тока во время подачи энергии на образец.</p>		
21.	SINTERING CONDITION	Импульсные условия спекания.
	ON-TIME/OFF-TIME	
<p>Установка импульсных параметров подачи энергии на образец. Импульсы подаются группами (ON-TIME). Длительность одного импульса 3,3мсек.</p> <p>ON -TIME ВРЕМЯ ВКЛЮЧЕНИЯ 1~99 импульсов</p> <p>OFF -TIME ВРЕМЯ ВЫКЛЮЧЕНИЯ 1~9 импульсов</p>		
22.	SPS POWER	Режим управления мощностью (автоматический/ручной))
	MANUAL/AUTO	
<p>Управление мощностью производится либо вручную, либо с использованием программируемого контроллера температуры.</p>		
23.	POWER SET	Регулятор мощности
<p>Регулятор управления мощности позволяет управлять процессом спекания вручную.</p>		

Диапазон выходных параметров составляет от 0 до 12В, и от 0 до 5000А. регулятор задает величину мощности, подводимой к образцу.

В случае использования программируемого контроллера температуры, регулятор должен быть установлен в крайнее правое положение (максимальная мощность).

Таблица А4. Основные компоненты блока анализа.

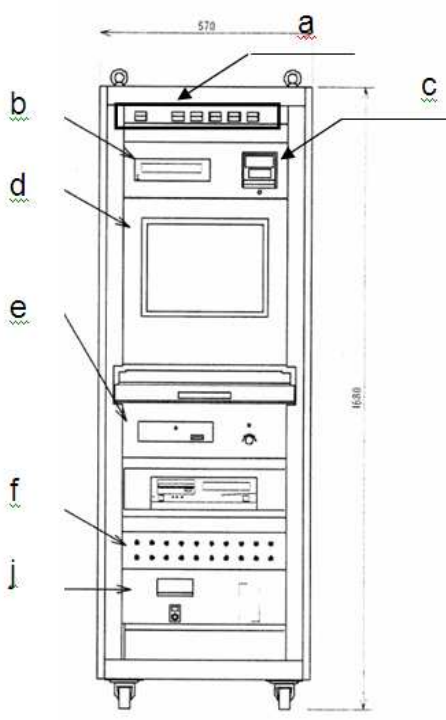
 <p>Рисунок А2 – основные компоненты блока анализа</p>	a. AU POWER	Панель включения элементов блока анализа
	b. SPECIMEN DISPLACEMENT	Блок измерения положения образца по оси Z
	c. PRESSURE CONTROL	Программируемый контроллер механического давления при спекания
	d. MONITOR	ЖК дисплей
	e. SPECIMEN DISPLACEMENT RATE	Блок измерения скорости относительного перемещения образца
	f. TERMINAL	Терминал выходных параметров
	j. GAS FLOW CONTROL	Блок контроля потока газа

Таблица А5. Характеристики компонентов блока анализа.

a	AU POWER	Панель включения элементов блока анализа
<p>Блок включается нажатием клавиши AU POWER (индикаторная лампочка подсветиться красным цветом).</p> <p>На панели «а» располагаются клавиши включения элементов блока анализа.</p>		
b	SPECIMEN DISPLACEMENT	Блок измерения положения образца по оси Z

<p>Отображает величину перемещения (относительное положение образца) с точностью до 0,01мм. Перемещение осуществляется гидравлическим цилиндром.</p>		
c	<p>PRESSURE CONTROL</p>	<p>Программируемый контроллер механического давления при спекания</p>
<p>Контроллер включается нажатием соответствующей клавиши на панели «а» (индикаторная лампочка подсветиться красным цветом).</p> <p>Программируемый контроллер механического усилия. Автоматически контролирует приложение механического усилия на образец по выбранной программе. Программа начинает выполняться при нажатии SINTER ON.</p> <p>Использование контроллера давления возможно только одновременно с автоматическим контролем температуры</p> <p>Примечание: нельзя осуществить программный контроль давления без программного контроля температуры</p>		
d	<p>MONITOR</p>	<p>ЖК дисплей</p>
<p>Отображает данные спекания в реальном времени на ЖК дисплее компьютера.</p> <p>Данные сохраняются в стандартном текстовом файле и могут быть считаны с применением электронных таблиц, например Excel</p> <p>Позволяет осуществить запуск дизельного генератора с помощью соответствующей программы. Описание программы и последовательности запуска в Приложении Б.</p>		
e	<p>SPECIMEN DISPLACEMENT RATE</p>	<p>Блок измерения скорости относительного перемещения образца.</p>
<p>Контроллер включается нажатием соответствующей клавиши на панели «а» (индикаторная лампочка подсветиться красным цветом).</p> <p>Отображает скорость перемещение пуансона (относительное положение)</p>		

f	TERMINAL	Терминал выходных параметров.	
Терминал внешних выходных параметров выдает данные в вольтах и может быть соединен с автоматическим записывающим устройством.			
g	GAS FLOW CONTROL	Блок контроля потока газа.	
Контроллер включается нажатием соответствующей клавиши на панели «а» (индикаторная лампочка подсветится красным цветом). Регулирует поток газа в камеру.			
		Диапазон измерений	Диапазон измерений в вольтах
Напряжение		0~12 В	0~10 В
Ток		0~5000 А	0~5 В
Температура		Выбирается при установке	0~10 В
Давление		0~100 кН	0~10 В
Позиция перемещения		Высокая ±99,9мм Средняя ±9,9мм Низкая ±0,99 мм	±10 В
Скорость перемещения		Зависит от диапазона	±1 В
Уровень вакуума по Пирани		$1,3 \times 10^{-1} \sim 1,01 \times 10^5$ Па	0~10 мВ

Таблица А6. Основные компоненты силового блока.

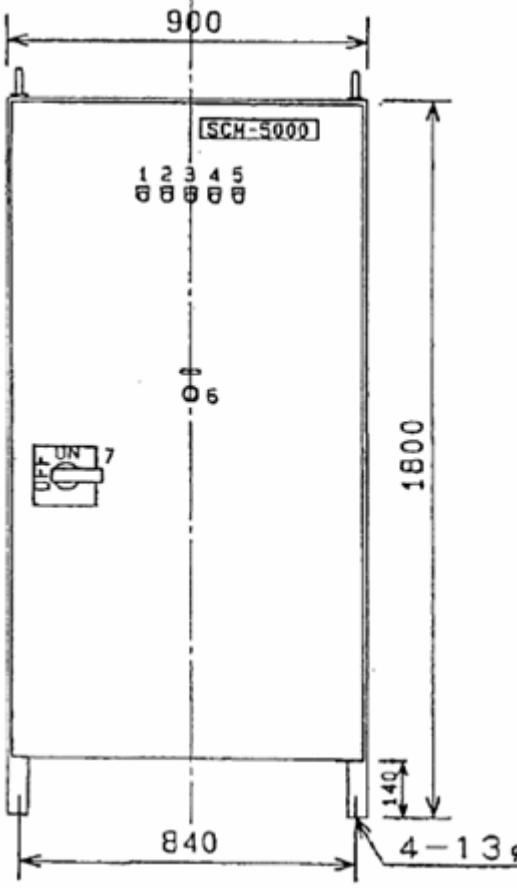
 <p>Рисунок А3 – Основные компоненты силового блока</p>	1. POWER ON	Индикаторная лампочка готовности (энергия включена)
	2. OVER CURRENT	Превышение тока
	3. ELEMENT HIGH TEMP	Высокая температура элементов
	4. FAN STOP	Нарушена работа вентилятора
	5. SHORT CIRCUIT	Индикатор короткого замыкания.
	6. EMERGENCY STOP	Аварийный выключатель.
	7. MAIN BREAKER	Главный ключ импульсного генератора постоянного тока

Таблица А7. Характеристики компонентов силового блока

1. POWER ON	Индикаторная лампочка готовности (энергия включена)
<p>Подсвечивается, если главный ключ генератора импульсов постоянного тока повернут в положение ON; не подсвечивается, если главный ключ генератора импульсов постоянного тока повернут в положение OFF.</p> <p>Генератор импульсов останавливается в следующих ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания. <p>Нажатие ALARM OFF (панель контроля процесса спекания) может выключить индикатор,</p>	

сирену и цепь аварийной сигнализации. Аварийная сигнализация не может быть выключена, если проблемы не устранены. Проверьте нарушение условий, устраните причину и снова нажмите **ALARM OFF**;

нажатие **EMERGENCY STOP**

**2. OVER
CURRENT**

Превышение тока

Подсвечивается, если средний уровень постоянного выходного превышает 5000А тока

Возможные причины и способы их устранения:

- Перегрузка: уменьшите нагрузку (измените параметры пресс-формы) или подводимую мощность (**POWER SET**).

- Короткое замыкание в нагрузке: проверьте промежуток между электродами на предмет проводимости

Внутреннее короткое замыкание: проверьте элементы схемы, трансформатор и проводку.

**3. ELEMENT
HIGH TEMP**

Высокая температура элементов

Термостат, установленный на ребрах охлаждения тиристора, активирован.

Возможные причины и способы их устранения:

- Проверьте, что охлаждающий вентилятор включен.

Проверьте, не заблокированы ли входные и выходные воздушные отверстия. Разблокируйте отверстия.

4. FAN STOP

Нарушена работа вентилято

Активировано термореле магнитного переключателя в охлаждающем вентиляторе цепи энергоснабжения. Возможные причины и способы их устранения:

- Если это вызвано нарушением работы мотора охлаждающего вентилятора, замените мотор.

- Если это вызвано дефектом подшипника, вентилятор не возможно повернуть вручную,

<p>когда выключена подача энергии. Проверьте, нет ли посторонних предметов в лопастях вентилятора. Если охлаждающий вентилятор в норме, то проверьте термореле и цепь питания. Термореле может быть перезагружено клавишей электромагнитного переключателя на плате электропитания</p>	
<p>5. SHORT CIRCUIT</p>	<p>Индикатор короткого замыкания.</p>
<p>Подсвечивается, если в цепи произошло короткое замыкание. Одновременно срабатывает сирена и загорается ALARM на панели контроля процесса спекания.</p>	
<p>6. EMERGENCY STOP</p>	<p>Аварийный выключатель.</p>
<p>Нажимается в аварийной ситуации. При этом генератор импульсов и сирена отключаются (клавиша SINTER на панели контроля процесса спекания отключается).</p> <p>Если отжать выключатель (поворот по часовой стрелке) при не устраненной неисправности, звуковая сирена возобновится.</p> <p>Если неисправность устранена и звуковая сирена не воспроизводится, для включения системы подачи энергии на образец, необходимо повторно включить генератор импульсов, переключив главный ключ генератора импульсов тока в положение ON</p>	
<p>7. MAIN BREAKER</p>	<p>Главный ключ импульсного генератора постоянного тока</p>
<p>Генератор импульсов готов к работе (ON), если индикаторная лампочка (POWER ON) подсвечивается</p>	

A1.2. Программирование режима ЭИП- спекания.

Управление процессом спекания осуществляется при помощи двух контроллеров – контроллера температуры и контроллера давления. Внешний вид контроллера приведен на

рисунке А4. Значения отображаемых параметров и функциональные клавиши описаны в таблице А8

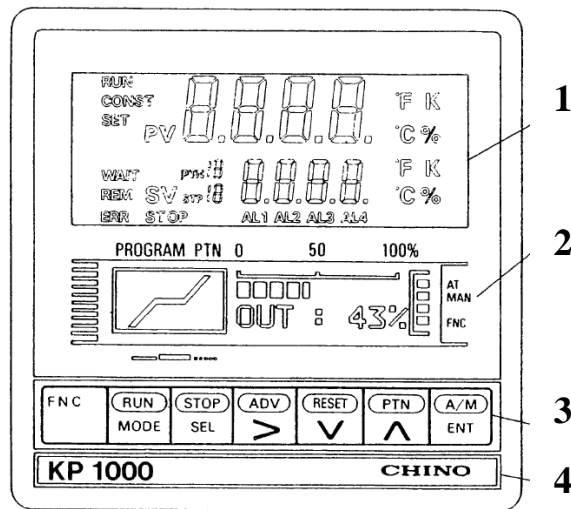


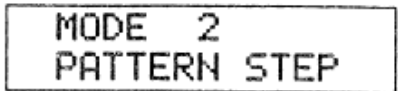
Рисунок А4 – внешний вид контроллера используемого для программирования режима нагрева и режима приложения давления: 1 – верхний дисплей, 2- нижний дисплей, 3 – панель функциональных клавиш, 4 – нижняя крышка.

Таблица А8. Значения отображаемых параметров и функциональные клавиши контроллера.

Верхний дисплей				
		1	PV	значение параметра процесса (температуры), заданного программой
		3	RUN	подсвечивается, если выполняется программа
			CONST	Подсвечивается, если активирован режим «CONST»
			SET	Подсвечивается, если активирован режим программирования
2	SV		WAIT	Подсвечивается в аварийной ситуации
	PTN		REM	Подсвечивается, если активирован режим внешнего запуска
	STP		ERR	Подсвечивается в случае не соответствия внутренних данных процессу
4	°C °F K %		STOP	Подсвечивается, если программа временно остановлена
5	Al1-Al4			Подсвечивается, в случае ошибки

Нижний дисплей					
			Вид дисплея во время выполнения программы 1 отображаются типы режимов (нагрев, выдержка, охлаждение) на предыдущем, выполняемом и последующем шаге 2. величина мощности, подводимой к образцу		
3 подсвечиваются значения:			AT MAN  FNC	во время автонастройки в режиме ручного управления В режиме MAN для выходного канала когда активированы клавиши FNC	
			Вид дисплея во время выбора режима работы контроллера		
Функциональные клавиши					
					
Клавиши управления процессом			Клавиши выбора		
	«верх»	Активирует «верхнее» значение клавиш			Переключает дисплей между режимом программирования и выполнения программы
	Запуск	Запускает программу		режим	
	Стоп	Временно останавливает программу		выбор	Выбор отображаемых экранов
	Переход	Переход на следующий шаг программы		сдвиг	Перемещает курсор для изменения параметров
	Сброс			меньше	Уменьшает значение выбранного параметра
	Выбор програм	Изменяет номер выполняемой программы		больше	Увеличивает значение выбранного параметра
	Авто/ручное	Переключение между режимами		ввод	Фиксирует выбранные параметры

Таблица А9. Программирование контроллера.

Программирование режима спекания	
	Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим». Используя клавиши «меньше» «больше» выбрать нужный режим (2)

<p>номер программы температура</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> PTN01 SV 0000 STP00 START:SV? </div> <p>номер шага условие запуска</p>	<p>Активировать режим нажатием клавиши «выбор».</p> <p>Возможно задание 19 различных программ</p> <p>Используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» установите температуру и условия (SV или PV) запуска программы. Первый шаг – STP00</p>
<p>номер программы температура</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> PTN01 SV 0000 ? STP01 TIM001:05? </div> <p>номер шага время шага (час:мин)</p>	<p>Задайте температуру и время выхода на нее системы на каждом шаге программы. Время отсчитывается от момента старта программы.</p> <p>Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» пропадет)</p>
<p>номер программы температура</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> PTN01 SV 0000 ? STP01 TIMEND:00? </div> <p>номер шага время шага (час:мин)</p>	<p>На предпоследнем шаге «занулите» температуру и время.</p> <p>Последний шаг - END</p>

Установка оборудования для измерения температуры

Установка термопары.

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> MODE 0 RUN PARA </div>	<p>Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим»</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> MODE 5 INPUT SET </div>	<p>Используя клавиши «меньше» «больше» выбрать нужный режим (5)</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> INPUT KIND 0 5 K 1 ? </div>	<p>Активировать режим нажатием клавиши «выбор» и выбрать позицию 5, используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг»</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> INPUT KIND 0 5 K 1 </div>	<p>Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» пропадет)</p>

Установка термопары завершена

Установка пирометра.

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> MODE 0 RUN PARA </div>	<p>Перейти на экран выбора режима программирования нажатием клавиши «режим»</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> MODE 5 INPUT SET </div>	<p>Используя клавиши «меньше» «больше» выбрать нужный режим (5)</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> INPUT KIND 3 5 5 V ? </div>	<p>Активировать режим нажатием клавиши «выбор» и выбрать позицию 35, используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг»</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> INPUT KIND 3 5 5 V </div>	<p>Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» пропадет)</p>

LINEAR RANGE. SET Z - 0.000 S 0.000	Активировать режим нажатием клавиши «выбор»
LINEAR RANGE. SET Z - 1.000 ? S 1.000 ?	Выбрать необходимые значения используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» Знак минус появляется при нажатии «меньше» в позиции «0».
LINEAR RANGE. SET Z - 1.000 S 1.000	Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» пропадет)
LINEAR SCALE. SET 0000 ~ 0000	Активировать режим нажатием клавиши «выбор»
LINEAR SCALE. SET - 1800 ? ~ 3000 ?	Выбрать необходимые значения используя клавиши «меньше», «больше» и «сдвиг» Знак минус появляется при нажатии «меньше» в позиции «0».
LINEAR SCALE. SET - 1800 ~ 3000	Зафиксировать выбранные параметры клавишей «ввод». (знак «?» пропадет)
Установка пирометра завершена	

А1.3. Запуск дизель-генераторной установки (ДГУ).

Запуск, контроль рабочих параметров и останов дизельного генератора производится с помощью программы Wintelys, установленной на компьютере блока анализа установки SPS625 (ярылок располагается на рабочем столе).

Перед запуском необходимо убедиться, что:

- посторонние отсутствуют внутри контейнера с ДГУ (располагается во внутреннем дворе НИФТИ ННГУ) и в непосредственной близости к нему
- рубильник на внешней стене НИФТИ ННГУ (за ДГУ) установлен в положение «включено» (верхнее положение)
- блок генератора импульсов постоянного тока установки SPS625 закрыт и главный выключатель блока находится в положении «выключено»
- установка SPS-625 готова к подаче энергии (образец загружен, выбран и запрограммирован режим спекания, в камере вакуум, нет сообщений об ошибках и т.п.)

Запуск ДГУ:

- осуществляется с вкладки Controls меню Configuration (для входа необходимо набрать пароль) с помощью клавиши **Manu**.

– проверить параметры электрической мощности (вкладка Electrical Values).
Необходимые параметры: 380В, 3 фазы, 50Гц.

– проверить параметры двигателя (вкладка Mechanical Values). Необходимые параметры:
заряд аккумуляторных батарей 14В, частота вращения 1500об/мин, уровень топлива не менее
30литров, время наработки (журнал технического обслуживания).

По окончании работы:

– остановить ДГУ с вкладки Controls меню Configuration с помощью клавиши **Auto** и
убедиться, что ДГУ остановлен (вкладка Electrical Values и визуально).

– выйти из программы.

A2. Электроимпульсное плазменное спекание и обработка результатов

A2.1. Загрузка порошка в графитовую пресс-форму

Спекание порошковых материалов методом ЭИПС осуществляется в графитовых пресс-формах круглого сечения. Диаметр используемых пресс-форм ограничивается размерами вакуумной камеры и в случае лабораторных установок типа SPS-625 может быть равен 10÷100 мм. Внешний вид используемых пресс-форм приведен на рисунке А5.



Рисунок А5 – Внешний вид графитовых пресс-форм.

Для получения объемного образца с высокой степенью однородности по сечению и плотностью близкой к теоретической необходимо, чтобы высота спекаемого образца не

превышала половину его радиуса. Для этого, взяв значение теоретической плотности и размер необходимой пресс-формы рассчитываем массу навески порошка.

Взвешивание порошка для спекания осуществляется при помощи электронных весов KERN EW 2200-2NM, после чего необходимое количество порошка пересыпается в собранную пресс-форму (сборку).

Для улучшения электрического контакта подвижных частей пресс-формы (пуансонов и матрицы), а также для облегчения извлечения спеченного образца из матрицы используется графитовая бумага.

Сборка пресс-формы включает в себя следующие этапы:

- Измерение высоты пресс-формы (h),
- Расчет длины окружности пуансонов (l),
- Вырезание из графитовой бумаги листа размером $(h+4\text{мм}) \times (l+4\text{ мм})$,
- Оборачивание половины одного плунжера изготовленным листом графитовой бумаги,
- Установка перевернутого плунжера в матрицу,
- Засыпка порошка,
- Закрывание матрицы вторым плунжером.

Внешний вид сборки графитовой пресс-формы приведен на рисунке А6.



а)



б)

Рисунок А6 – Внешний вид сборки а) до засыпки порошка, б) после засыпки порошка

Полученная сборка помещается между плунжерами пресса, на поверхность пресс-формы свободную от графитового войлока фокусируется оптический пирометр.

Далее рабочая камера вакуумируется, на контроллерах температуры и давления выбирается необходимая программа и начинается процесс спекания.

A2.2. Запуск и контроль процесса спекания

Подача охлаждающей воды

Перед началом спекания необходимо открыть вентиль подачи охлаждающей воды (расположен на стене за блоком спекания).

Включение напряжения питания

Для включения электропитания необходимо включить автоматы «общий» и «SPS» в щите расположенном на капитальной стене за генератором импульсов постоянного тока. Включить автоматы на согласующем трансформаторе.

Повернуть ключ электропитания установки **POWER ON**

Включить электропитание установки **MAIN ON/OFF**. При этом активируется гидравлическая система (начинается регулирование температуры масла) и включается индикация функциональных клавиш установки и контроллера температуры.

Включение генератора импульсов постоянного тока (ключ **MAIN BREAKER** на передней панели генератора импульсов) производится непосредственно перед спеканием.

Установка температурных условий спекания

Для установки температурных условий необходимо определиться с максимальной температурой спекания и изменить тип детектора температуры (пирометр либо термопара) на контроллере температуры, если это необходимо. Перевести переключатель режима управления мощностью (панель контроля процесса спекания) **POWER** в положение **AUTO**

На контроллере температуры установить программу подъема температуры, времени выдержки и времени охлаждения. После установки, убедиться, что на дисплее контроллера высвечен **RESET**.

Установка режима приложения давления

Для автоматического управления давлением необходимо нажать клавишу **PRESSURE CONTROL** на блоке анализа в положение **AUTO** (подсвечивается красным). При этом в контроллер давления задается программа для времени роста механического усилия, времени с постоянным усилием и времени уменьшения усилия.

Открытие вакуумной камеры

Перед открытием дверцы вакуумной камеры необходимо убедиться в том, что датчик давления в камере **CHAMBER PRESSURE** показывает, что давление равно атмосферному. Если в камере вакуум или избыточная атмосфера инертной среды, то перед открытием камеры

необходимо открыть вакуумный натекательный клапан **VACUUM LEAK VALVE** и дождаться, пока давление в камере не сравнится с атмосферным.

Установка собранной пресс-формы в вакуумную камеру

Перед установкой пресс-формы в вакуумную камеру необходимо убедиться, что регулятор давления **P.SET** установлен в позицию, соответствующую минимальному значению давления (крайнее левое положение). Пресс-форма устанавливается на нижний плунжер пресса после чего он поднимается так, чтобы верх собранной пресс-формы пришел в контакт с верхним плунжером (верхний электрод), для этого необходимо осуществить следующую последовательность действий: на контроллере **Z-AXIS CONTROL** необходимо нажать последовательно **LOW, STEP, UP** (до касания верхнего электрода и пресс-формы).

При использовании низких температур спекания необходимо установить термопару в соответствующее отверстие в пресс-форме, при высоких температурах спекания необходимо настроить фокус пирометра на отверстие для термопары в пресс-форме.

По окончании установки пресс-формы необходимо закрыть дверь камеры, и на контроллере **Z-AXIS CONTROL** нажать **CONT, UP**.

Выбор атмосферы спекания

В качестве атмосферы в процессе спекания могут быть использованы вакуум либо инертные газы (Ar, N₂).

Для создания разреженной атмосферы (вакуума) необходимо закрыть вакуумный натекательный клапан **VACUUM LEAK VALVE**, включить форвакуумный насос-1 **VAC.PUMP 1 - ON**, открыть вакуумный клапан **VAC VALVE - OPEN**. При достижении давления 100Па включить высокопроизводительный вакуумный насос-2 **VAC.PUMP 2 - ON**.

Инертная среда, как правило, рекомендуется при высоких температурах спекания исходя из характеристик спекаемого материала и для предотвращения окисления пресс-форм. Для создания инертной атмосферы необходимо сначала откачать воздух из камеры (повторить действия для откачки вакуума), после чего открыть газовый клапан **GAS FLOW VALVE**.

Включение и выключение процесса спекания

Перед началом спекания необходимо убедиться в то, что температурный контроллер переустановлен и на дисплее горит **RESET.**, программы приложения давления и набора температуры установлены в контроллерах, дизель-генератор включен.

Для начала процесса спекания необходимо:

- Перевести переключатели **SPS POWER** и **PRESSURE CONTROL** в положение **AUTO**.
- Установить в нулевое положение регулятор давления **P.SET**.
- Установить в максимальное положение регулятор мощности **SPS POWER..**
- Включить подачу энергии на образец **SINTER – ON..**
- Включить таймер **TIME – ON**.

Энергия включится через несколько секунд после нажатия, отсчет времени начинается с момента подачи энергии на образец.

Извлечение спеченного образца

Для извлечения спеченного образца (пресс-формы) из камеры необходимо:

- Открыть вакуумную камеру.
- Установить в нулевое положение регулятор давления **P.SET**.
- Нажать на регуляторе перемещения **Z-AXIS CONTROL** индикаторы **STEP** и **DOWN**.

Пуансон движется вниз и полученный образец отделяется от верхнего электрода. Необходимо придерживать пресс-форму для предотвращения ее падения

Завершение операции

По окончанию процесса спекания необходимо:

- Закрыть вакуумную камеру
- Произвести процедуру откачки вакуума
- Закрыть вакуумный клапан **VAC VALVE – CLOSE**.
- Выключить 2 форвакуумный насос **VAC.PUMP 2 – OFF**.
- Выключить 1 форвакуумный насос **VAC.PUMP 1 – OFF**.
- Выключить электропитание установки **MAIN – OFF**.
- Повернуть ключ **POWER – OFF**.

Для безопасного проведения операций следует помнить, что:

- Запрещено касаться электродов, термопары, шинопровода и других токонесущих частей при включенном напряжении.
- Пресс-формы, пуансоны и прокладки и др. элементы после процесса спекания могут иметь высокую температуру, поэтому для извлечения спеченного образца (пресс-формы) из камеры необходимо использовать щипцы и термоустойчивые перчатки.

A2.3. Обработка экспериментальных данных.

По окончании спекания в компьютере установки сохраняется графический и текстовый файл со значениями параметров спекания в процессе консолидации.

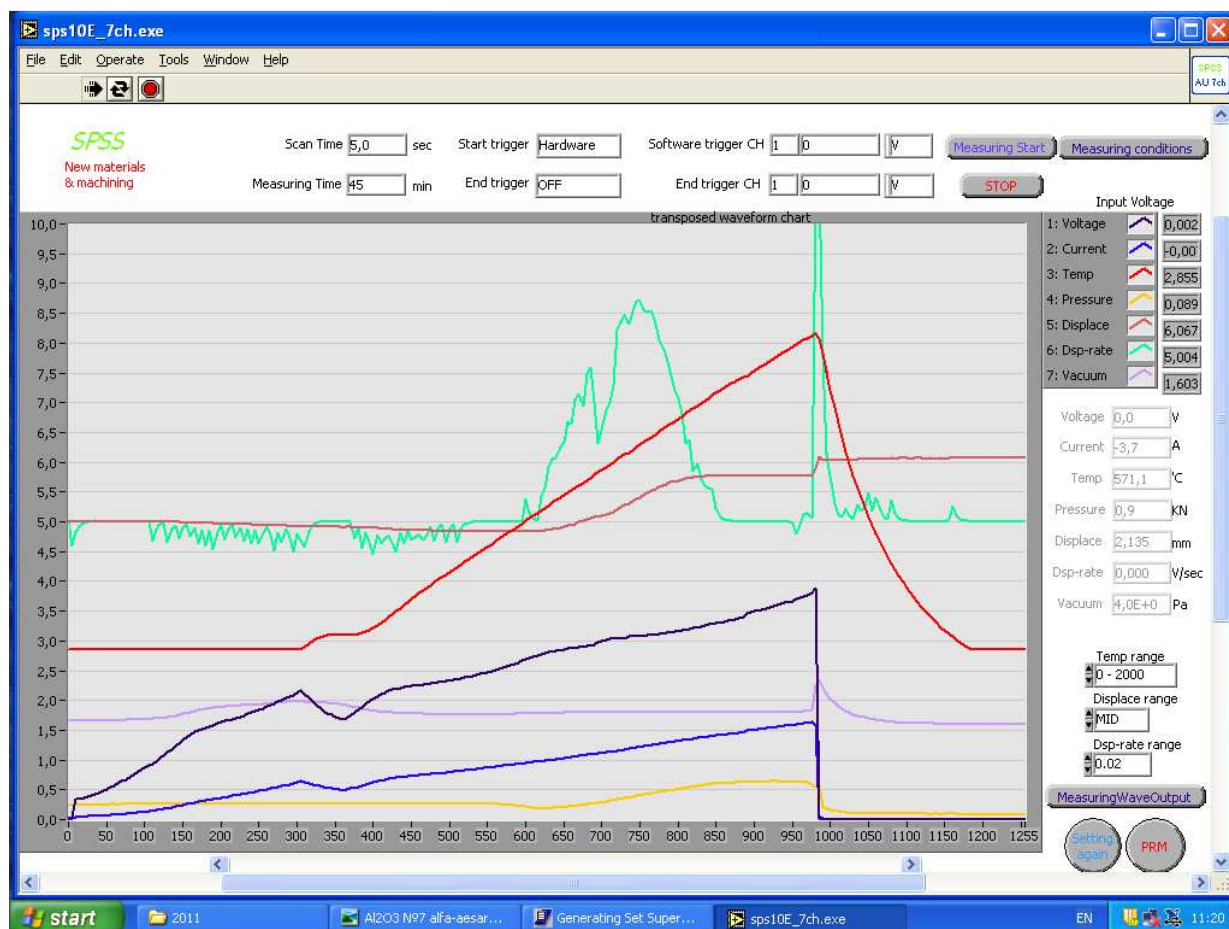


Рисунок А7 – Графики параметров спекания образца Al_2O_3 .

Таблица А10. Параметры спекания образца Al_2O_3 .

t, c	U, В	I, А	T, °C	P, кН	L, мм	S, мм/с	Vac, Па
1	0,017643	4,287431	570,67	2,470694	0,028168	0,000004	4,67893
5	0,055141	7,181993	570,867	2,470694	0,007774	-0,00164	4,672352
10	0,404857	23,82573	570,67	2,497271	0,009748	-0,000625	4,665773
15	0,422224	25,27301	570,802	2,493949	0,007116	-0,00023	4,665773
20	0,440381	26,17756	570,407	2,487304	0,009748	-0,000074	4,649327
25	0,465643	28,34848	570,604	2,497271	0,006458	0,000017	4,655906
30	0,490115	29,07212	570,538	2,490627	0,006458	0,000035	4,649327
35	0,511035	30,70031	570,538	2,523848	0,010406	0,000048	4,639459
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-

-	-	-	-	-	-	-	-
1225	0,00225	-4,21534	570,473	0,895986	2,13332	0,000023	4,04739
1230	0,003039	-3,67261	570,933	0,895986	2,134636	0,000022	4,050678
1235	0,00146	-3,85352	571,196	0,892664	2,139241	0,000018	4,0441
1240	0,00146	-4,39626	570,802	0,90263	2,137925	0,000013	4,030943
1245	0,001065	-3,67261	571,065	0,912597	2,137925	0,000018	4,027653
1250	0,00225	-4,21534	570,538	0,899308	2,138583	0,000017	4,027653
1255	0,00225	-3,67261	571,065	0,895986	2,134636	0,000014	4,034232

Анализируя кинетику изменения параметров спекания можно сделать вывод о температурах начала и окончания усадки порошка, определить максимальную скорость усадки и температуру при которой она достигается.

На основе полученных данных делаются корректировки последующих режимов спекания с целью получения материалов с плотностью близкой к теоретической.

A2.4. Аттестация полученных образцов.

Образцы полученные методом электроимпульсного плазменного спекания проходят аттестацию физико-механических свойств (плотность, твердость, трещиностойкость) и аттестацию параметров структуры (размер зерна, распределение и объемная доля пор).

Плотность спеченных образцов измеряется методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Для устранения влияния влажности воздуха на результат измеряемой плотности образцы необходимо высушивать при температуре 100 °С на воздухе в течение 1 часа.

Высушенный образец взвешивается на аналитических весах Sartorius CPA и фиксируется его масса на воздухе (m_1), после чего образец погружается в дистиллированную воду, где фиксируется его масса в воде (m_2). Далее образец вынимается из воды, промакивается фильтрованной бумагой и взвешивается (m_3).

Значение плотности рассчитывается по формуле :

$$\rho_{\text{образца}} = \rho_{\text{воды}} \left(\frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \quad (A1)$$

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

Определение открытой пористости проводится по формуле:

$$P_{откр} = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right) \cdot 100\% \quad (A2)$$

Определение общей пористости проводится по формуле:

$$P_{общ} = \left(\frac{\rho_{теор} - \rho_{образца}}{\rho_{теор}} \right) \cdot 100\% \quad (A3)$$

где $\rho_{теор}$ – теоретическая плотность материала.

Аттестация параметров твердости и трещиностойкости образцов проводилась при помощи автоматизированного микротвердомера «Struers Duramin-5», по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца (уровень шероховатости ~ 0÷1 мкм). Размеры диагоналей индентора равны 500 мкм, угол при вершине пирамиды равен 136° (рисунок А8).

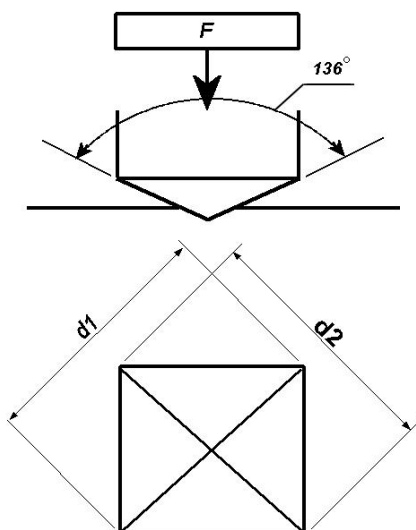


Рисунок А8 – Схема вдавливания индентора в исследуемый образец.

С помощью программного обеспечения микротвердомера задаются основные параметры микроиндентирования: выбор объектива (×400), нагрузка на индентор (2000 г), время нагружения (30 с).

Коэффициент трещиностойкости (K_{IC}) определяется на основе длины радиальных трещин от отпечатка индентора Виккерса. Значения K_{IC} рассчитывались по методу Палмквиста:

$$K_{IC} = 0.016 \frac{P}{c^{3/2}} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2}, \quad (A4)$$

где P – нагрузка на индентор в граммах, c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины, H_V – твердость по Виккерсу, E – модуль упругости материала.

Аттестация параметров структуры проводится при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором INCA 350.

Микрофотография поверхности излома спеченного образца Al_2O_3 приведена на рисунке А9.

Гистограмма распределения пор по диаметру в данном образце, полученная при помощи обработки микрофотографии в программном пакете GoodGrains приведена на рисунке А10.

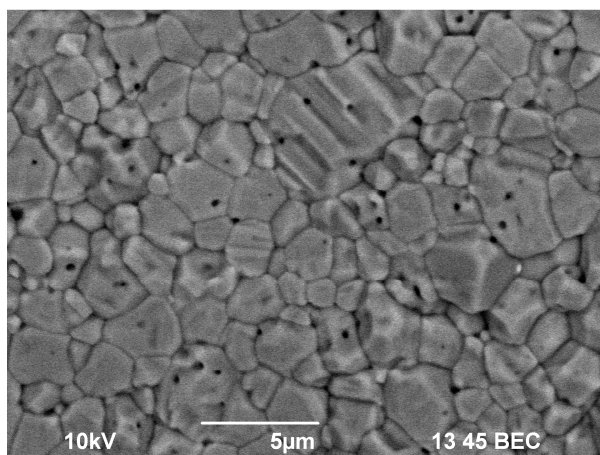


Рисунок А9 – Микроструктура образца Al_2O_3 полученного электроимпульсным спеканием

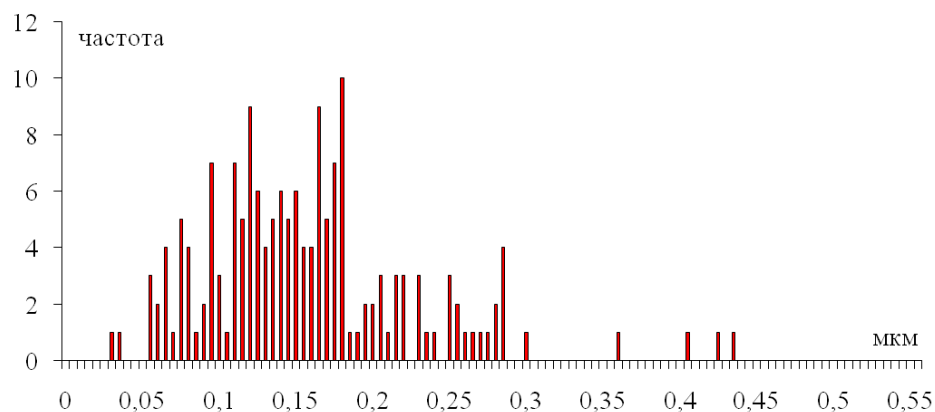


Рисунок А10 – Гистограмма распределения пор по диаметру в образце Al_2O_3 .