

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

МОХАММАД АБЕДИ

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Cu–Cr, Ni–Al и Al₂O₃–SiC

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и
композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: Доктор
физико-математических наук
Профессор А.С. Мукасян

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Спекание материалов	11
1.1 Технология спекания при воздействии электрического поля (FAST)	13
1.2.1 Искровое плазменное спекание (ИПС)	13
1.2.1.1 Влияние импульсного электрического тока	16
1.2.1.2 Схема электрических импульсов	26
1.2.1.3 Моделирование процесса искрового плазменного спекания материалов	27
1.2.2. Высокоскоростное спекание	35
1.2.3. Высокоскоростное искровое плазменное спекание	38
1.3 Характеристики материалов, исследованных в данной работе	42
1.3.1 Псевдосплавы Cu-Cr	42
1.3.2 Аллюминид никеля (NiAl)	45
1.3.2.1 Влияние тока на диффузию	45
1.3.2.2 Интерметаллид NiAl	46
1.3.3. Керамический композит Al ₂ O ₃ /SiC	50
1.2 Выводы и постановка задач диссертации	51
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА	55
2.1 Исходные материалы	55
2.1.1 Система Cu-Cr	55
2.1.2 Система Ni-Al	56
2.1.2.1 Металлические прутки	56
2.1.2.2 Металлические порошки	57
2.1.3 Система Al ₂ O ₃ -SiC	58
2.1 Подготовка исходных материалов	59
2.2.1 Приготовление порошковых смесей	59
2.2.1.1 Система Cu-Cr	60

2.2.1.2 Система Ni-Al	62
2.2.1.3 Система Al ₂ O ₃ -SiC	63
2.2.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе NiAl	63
2.2.3 Подготовка диффузионной пары	64
2.3 Консолидация	64
2.3.1 Схемы спекания	66
2.3.1.1 Схема искрового плазменного спекания	66
2.3.1.2 Схема высокоскоростного искрового плазменного спекания	67
2.3.1.3 Схемы ИПС диффузионных пар	68
2.3.2 Условия спекания	69
2.3.2.1 Система Cu-Cr	69
2.3.2.2 Система Ni-Al	72
2.3.2.2.1 Порошковые смеси	72
2.3.2.2.2 Диффузионная пара	72
2.3.2.3 Система Al ₂ O ₃ /SiC	73
2.4 Методы определения микроструктуры материалов	74
2.4.1 Растровый электронный микроскоп	74
2.4.2 Просвечивающий электронный микроскоп	74
2.4.3 Рентгеновская дифракция	74
2.4.4 Методы определения свойств материалов	75
2.4.4.1 Измерение относительной плотности	75
2.4.4.2 Измерение электрического сопротивления	75
2.4.4.3 Температуропроводность и проводимость	75
2.4.4.4 Микротвердость	76
2.4.4.5 Износостойкость	77
2.4.4.6 Прочность на сжатие	77
ГЛАВА 3. ФОРМУЛИРОВКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БЫСТРОЙ КОНСОЛИДАЦИИ	78

3.1 Численные методы	78
3.2 Геометрия оснастки	78
3.3 Основные уравнения для численных расчетов	79
3.4 Физико-технологические свойства исследуемых систем	81
3.5 Начальные и граничные условия	81
3.6 Проверка результатов моделирования экспериментальными измерениями	83
ГЛАВА 4: ВИПС псевдосплавов Cu-Cr – Экспериментальные и численные результаты	84
4.1. Кинетика консолидации	84
4.2. Микроструктура псевдосплавов	88
4.3. Микроструктурная однородность образцов в условиях ВИПС	90
4.4. Расчет распределения плотности тока	94
4.5. Расчет распределения температуры	96
4.6. Расчетный тепловой поток	97
4.7. Явления массообмена	99
4.8. Свойства псевдосплава Cu-Cr, обработанного ВИПС	102
ГЛАВА 5: СИСТЕМА Ni-Al – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	104
5.1. Влияние электрического поля на диффузию в системе Ni-Al	104
5.2. Реакционный ИПС и ВИПС интерметаллида на основе NiAl	113
5.2.1. Кинетика реакционных ИПС и ВИПС в системе Ni-Al	113
5.2.2. Микроструктурный анализ изготовленных материалов	124
5.2.3. Сравнение механических свойств интерметаллида, полученных методом РВИПС и ИПС	128
ГЛАВА 6. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА Al ₂ O ₃ -SiC	131
6.1 Микроструктура исходных порошков и смесей	131
6.2 Режимы спекания	133
6.3 Микроструктура и фазовый состав спеченной керамики	136
6.4. Механические свойства спеченной керамики	138
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А	188
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Технология спекания при воздействии электрического поля (field assisted sintering - FAST) использует электрический ток для ускорения процесса уплотнения различных материалов. Истоки этих методов, впервые сформировавшиеся в начале 20-го века и получившие развитие в середине этого века, стали очень популярными среди исследователей в конце 20-го века и в настоящее время являются неотъемлемой частью исследований связанных с процессами спекания.

Методы FAST можно разделить на две основные категории в зависимости от величины применяемого напряжения: i) низковольтные ii) высоковольтные. Искровое плазменное спекание (ИПС) является наиболее распространенным методом низковольтного спекания, в котором используется джоулев нагрев, генерируемый пропусканием постоянного импульсного тока (до 5000 А) низкого напряжения (обычно менее 10 В) через образец и графитовую оснастку в случае проводящих образцов и только через графитовую матрицу в случае электрически изолированных образцов.

Другим методом является высокоскоростное спекание (Flash sintering - FS), которое было изобретено в 2010 году. Этот подход основан на нагреве образца с помощью внешнего источника тепла до определенной температуры, пропускания большого электрического тока, который приводит к консолидации образца за считанные секунды (менее минуты). Благодаря большому количеству патентов, этот подход, который первоначально был предложен как технология высоковольтного спекания, получил широкое развитие и охватил многие способы спекания с использованием высоко- и низковольтного напряжения. Одним из них является высокоскоростное искровое плазменное спекание (ВИПС), основанное на модификации традиционных подходов ИПС и способе приложения энергии к консолидируемой массе.

Хотя метод ВИПС доказал свою эффективность для получения плотных материалов, имеются недостаточные научные представления о механизме спекания. Причины, которые приводят к высокой эффективности спекания материала в этом процессе, объясняются скоростью нагрева, величиной приложенного электрического поля, а также тепловыми и нетепловыми механизмами. Изучение влияния скорости нагрева на кинетику консолидации различных материалов позволит получить новые знания об использовании метода ВИПС. Нетепловая особенность ВИПС может свидетельствовать о прямом влиянии электрического тока на усиление явлений массопереноса и, следовательно, его влияние на реакционную способность химически активных систем. Для исследования таких особенностей необходимо использовать различные материалы, например, псевдосплавы в системе *Cu-Cr*, которые, благодаря нерастворимости составляющих, могут указывать на массоперенос в процессе ВИПС. Другая категория материалов, рассмотрение которых приводит к лучшему пониманию процесса, это химически активированные системы. Бинарная система Ni-Al является известной модельной системой для фундаментальных исследований реакционных систем, на которой можно эффективно продемонстрировать влияние различных параметров процесса ВИПС на реакционную способность системы. Еще один важный класс материалов — это огнеупорная керамика, которая относится к трудноспекаемым материалам. В данной работе был выбран керамический композит Al_2O_3/SiC , который можно использовать для оценки эффективности технологии ВИПС по сравнению с классическим ИПС.

Цель работы

Исследовать влияние экстремальной скорости нагрева и импульсного постоянного тока при ВИПС на явления массопереноса, реакционную способность и кинетику спекания металлических, интерметаллических и керамических композитов, а также изучение зависимости структуры и физико-

механических свойств спеченных материалов в системах Cu-Cr, Ni-Al и Al_2O_3/SiC от параметров спекания.

Основные задачи

- Исследовать кинетику уплотнения Cu-Cr в процессе ВИПС, провести микроструктурный анализ и исследовать физико-механические свойства полученных материалов.

- Провести численное моделирование с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics[®] для исследования распределения температуры и плотности электрического тока при ВИПС образцов Cu-Cr. Сопоставить результаты моделирования с экспериментальными данными для выявления особенностей процессов массопереноса при ВИПС.

- Исследовать влияние электрического тока на процессы диффузии и реакционную способность в системе Ni-Al путем проведения сравнительных экспериментов с диффузионными парами в условиях ИПС.

- Исследовать влияние скорости нагрева на стадии уплотнения, микроструктуру и механические свойства интерметаллида NiAl, полученного с помощью ИПС, реакционных ИПС и ВИПС.

- Оптимизировать параметры процессов ИПС и ВИПС для получения компактных материалов в системе Al_2O_3-SiC и исследовать влияние содержания карбида кремния на микроструктуру и физико-механические свойства керамики.

Научная новизна

1. Установлены закономерности влияния плотности тока, градиента температур и тепловых потоков в процессе ВИПС на микроструктуру псевдосплавов Cu/Cr. Установлено наличие пороговых значений плотности электрического тока, при превышении которых происходит существенное изменение размера структурных составляющих по объему образца.

2. Определены значения энергии активации процесса образования фаз NiAl_3 и Ni_2Al_3 ($Q_{\text{NiAl}_3} = 76 \text{ kJ/mol}$ и $Q_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} = 84 \text{ kJ/mol}$) и температурные зависимости коэффициента диффузии в условиях ИПС. Показано, что вследствие электромиграции пропускание импульсного электрического тока через образец приводит к двукратному снижению эффективной энергии активации диффузии в системе Ni-Al.

3. Установлены основные этапы реакционного искрового плазменного спекания эквиатомной смеси Ni:Al. Основной вклад в уплотнение материала вносит химическая реакция, инициирование которой при 530 К приводит к чрезвычайно быстрому увеличению скорости консолидации, превышающей в 4 раза максимальную скорость усадки в случае нереакционного спекания. Применение метода реакционного ВИПС позволяет значительно сократить длительность этапов спекания и менее чем за 1 минуту получить материал с плотностью до 98%.

4. Установлен эффект повышения электропроводности оксида алюминия при температуре выше 1300 °С, что значительно увеличивает скорость консолидации керамического материала $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. Предложена схема ВИПС, которая позволила консолидировать керамику в течение 40 секунд до относительной плотности 99 %.

Практическая значимость

1. Разработан регламент на процесс изготовления объемных наноструктурированных композитов Cu/Cr методом высокоскоростного искрового плазменного спекания (ВИПС).

2. Получен наноструктурированный композиционный материал Cu/Cr с относительной плотностью 98%, повышенной твердостью $5,0 \pm 0,2 \text{ ГПа}$, модулем упругости $238 \pm 19 \text{ ГПа}$, электросопротивлением $7,5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, что позволило рекомендовать его к использованию в качестве износостойкого электроконтактного материала.

3. Методом ВИПС изготовлены экспериментальные образцы режущего инструмента из композита Al_2O_3+20 вес.%SiC с высоким сочетанием трещиностойкости $7,5\pm 0,5$ МПа·м^{1/2} и твердости $20,6\pm 2$ ГПа. Материалы прошли успешные испытания в ООО «Керамобрикет М» при чистовой обработке поверхности изношенных вальцов из сверхпрочной стали, применяемых в технологическом процессе подготовки глины-сырца для кирпичного производства.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методиках исследования, взаимодополняющих методах анализа и статистической обработки результатов исследований. Публикация всех первичных данных в авторитетных научных изданиях дополнительно подтверждает достоверность полученных результатов.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Основные положения, выносимые на защиту

– результаты по кинетике уплотнения методом ВИПС наноструктурированного композиционного материала Cu/Cr, демонстрирующие возможность получения беспористого образца;

– результаты численного моделирования распределения температуры и плотности тока в процессе ВИПС для поиска оптимального режима спекания, обеспечивающего структурную однородность в радиальном направлении образца;

– численные значения коэффициентов диффузии в системе Ni-Al при внешнем и Джоулевым способах нагрева;

– результаты исследования влияния скорости нагрева на микроструктуру и механические свойства интерметаллидных сплавов в системе Ni-Al при их получении методами ИПС, реакционного ИПС и ВИПС;

– результаты влияния параметров консолидации методами ИПС и ВИПС при получении керамических материалов Al_2O_3/SiC на микроструктуру, плотность и механические свойства керамики.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации были доложены и обсуждены на Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, №. XV, 16-20 сентября 2019, Москва, Россия.

Публикации

По материалам диссертации имеется 4 публикаций в журналах ВАК и включенных в базы данных Scopus, Web of Science и 1 тезисы в сборнике трудов международной конференции.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Диссертация представлена на 191 странице, содержит 14 таблиц, 61 рисунок. Список использованной литературы содержит 334 источников.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Спекание материалов

Истоки спекания, вероятно, восходят к тому времени, когда люди осознали, что обработка изделия из глины в печи позволяет увеличить его прочность. Нет никаких сведений о том, кто или какая этническая группа открыла спекание первой, хотя археологические данные свидетельствуют о том, что оно уже использовалось примерно 24 000 лет назад [1, 2]. До начала 18 века спекание в основном применялось для производства фарфора и керамики, впоследствии оно стало привлекать больше внимания. К началу двадцатого века с его помощью был произведен широкий спектр материалов, включая медь, вольфрам, твердые сплавы, оксидную керамику и бронзовые подшипники [1]. Несомненно, переломным моментом является 1945 г, когда была опубликована первая математическая модель процесса спекания [3], в значительной степени способствовавшая развитию знаний исследователей о нём. Именно тогда было обращено внимание на разработку новых моделей, началось изучение влияния различных факторов, участвующих в процессе, на кинетику процесса, а также на различные свойства спеченых материалов [4].

Термодинамически движущей силой спекания является снижение поверхностной энергии консолидированных сред за счет образования и роста межчастичных шеек с помощью различных механизмов массопереноса [5-8]. Эти механизмы представляют собой термически активируемые процессы, означающие, что при низких температурах атомы вещества практически неподвижны, и, следовательно, частицы этого тела не спечены. Однако при нагревании до температуры, близкой к температуре плавления, атомы становятся чрезвычайно подвижными, в связи с чем процесс проводят при температурах $(0,5-0,8 T_{пл})$ [9]. Движение атомов увеличивается с нагревом, и эта подвижность в итоге вызывает образование связи между частицами, что снижает общую энергию системы. Модель на рисунке 1.1 отображает, как две сферы одинакового размера, находящиеся в точечном контакте, сливаются,

образуя большую сферу с диаметром, в 1,26 раза превышающим первоначальный размер сферы [9].

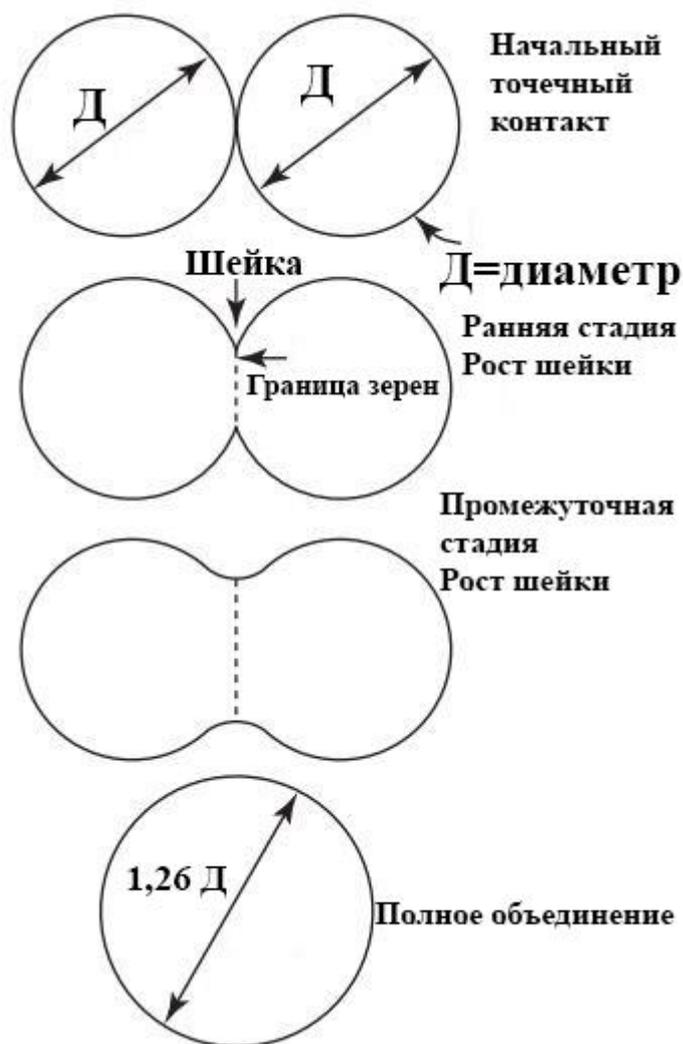


Рисунок 1.1 – Двухсферная модель спекания [9]

Однако высокая температура и длительное время выдержки, обычно применяемые при традиционном спекании, способствуют образованию оксидного слоя на поверхности металлических частиц. Это препятствие было устранено с появлением метода вакуумного спекания. Последний подход обладает и другими преимуществами, такими как испарение примесей с поверхности частиц за счет низкого парциального давления при рабочей

температуре, а также обеспечение условий для некоторых процессов реакционного спекания, для которых требуется вакуум [10]. С разнообразием материалов, используемых при спекании, важность атмосферы спекания стала более очевидной: для уплотнения некоторых материалов требуются либо реакционная (например, азот и водород), либо инертная (например, аргон) среда [10].

Контроль атмосферы был не единственной проблемой, преодоление которой позволило бы улучшить спекаемость материалов. Тугоплавкие материалы естественным образом проявляют устойчивость к уплотнению даже при высоких температурах. В связи с этим было разработано спекание с приложением внешнего давления, такое как Горячее Прессование (ГП) и Горячее Изостатическое Прессование (ГИП) для более быстрого уплотнения материалов [11, 12].

1.1 Технология спекания при воздействии электрического поля (FAST)

1.2.1 Искровое плазменное спекание (ИПС)

В 1960-х годах были поданы два патента на новый метод спекания материалов [13, 14]. Этот метод, позже названный искровым плазменным спеканием (ИПС), был основан на представленной в начале XX века концепции [15], предлагавшей использование электрического тока для нагрева среды. Метод был разработан путем объединения преимуществ предшествующих методов, таких как вакуумное спекание [16, 17] и горячее прессование [18, 19]. Его достоинства заключаются в предотвращении поверхностного окисления материалов при высоких температурах [20], испарении примесей во время процесса вследствие низкого парциального давления [21], обеспечении условий для проведения синтеза «in-situ»,

требующего вакуума [22], консолидации в инертных или реакционных атмосферах [23] и уплотнении под давлением [24].

При ИПС порошковая смесь засыпается в матрицу, изготовленную из графита или других материалов [25-27]. Пресс-форма помещается в камеру, которую можно вакуумировать до ~ 1 Па или заполнить необходимыми газами (азот, аргон) [28-30]. При таком спекании импульсный электрический ток пропускают через матрицу и порошковую прессовку, что приводит к быстрому повышению температуры среды. Кроме того, к образцу в матрице может быть приложено внешнее давление в любой момент процесса спекания. Электроды, подающие необходимый для прохождения через матрицу и образец ток, также являются частью гидравлической системы установки. Плунжеры являются водоохлаждаемыми с целью их защиты от тепла, выделяемого при спекании. Схема оборудования ИПС представлена на рисунке 1.2.

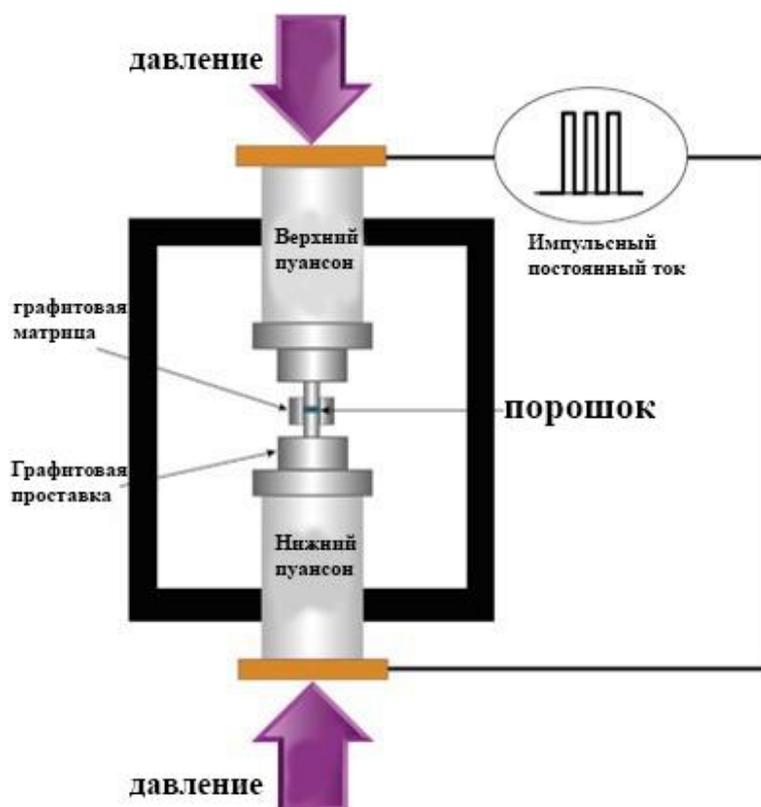


Рисунок 1.2 – Схема устройства ИПС [31]

ИПС имеет несколько преимуществ по сравнению с другими методами консолидации: более низкая температура спекания, более высокая скорость нагрева, меньшее время спекания и низкие скорости роста зерна [32-35]. Благодаря этим преимуществам материалы, полученные этим методом, обычно обладают лучшими физическими, механическими, химическими, трибологическими, электрическими и термическими свойствами [36-38].

Методом ИПС было изготовлено множество материалов с улучшенными свойствами, в том числе чистые металлы [25, 28, 34], металлические сплавы [39-42], керамика [43-47], «ex-situ» [48-55] и «in-situ» [56-61] композиты и др. Кроме того, ИПС используется не только для уплотнения материалов, но и для изготовления высокопористых материалов или пен [62-66], производства функционально-градиентных материалов [67-71], соединения и сварки разнородных материалов и тугоплавких соединений [72-75], спекания многослойных материалов в виде слоистых композитов [76-79].

Согласно первым гипотезам [80], которые были предложены для объяснения действия электрического тока на спекаемую среду, было установлено два феномена, приводящих к генерации тепла. При прохождении электрического тока через спекаемую среду, тепло выделяется в соответствии с принципом Джоулевого нагрева. Также утверждается, что степень тепловыделения в точках контактов между частицами может быть чрезвычайно высокой, что формирует большой температурный градиент внутри частиц, значительно повышая их спекаемость [81-83].

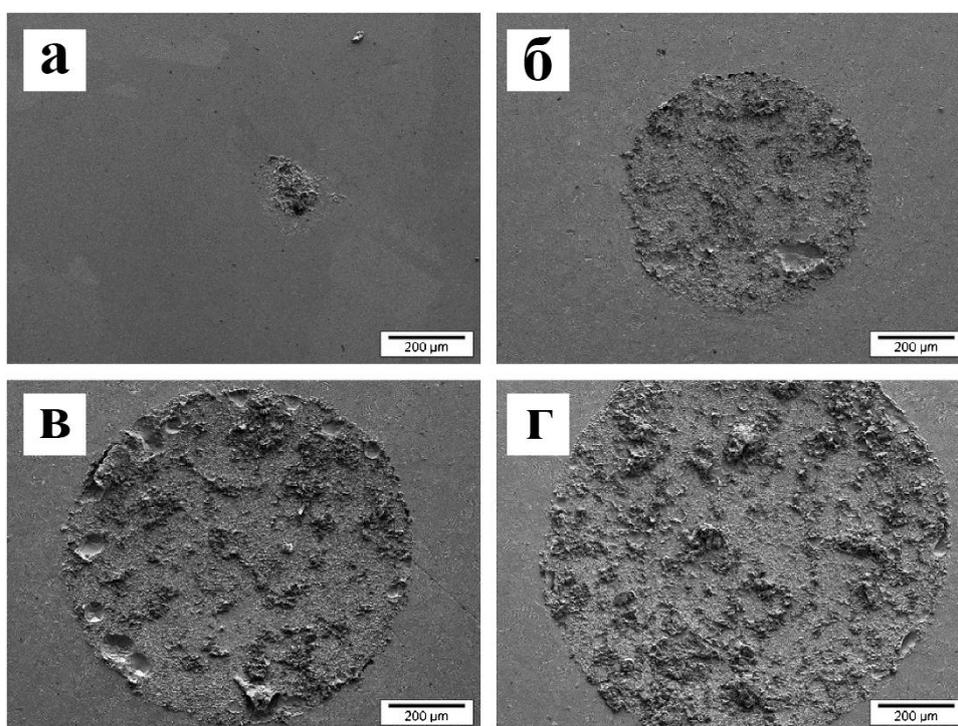
Еще одной важной особенностью этого подхода является использование постоянного электрического тока. Можно заметить, что во всех названиях, которые применялись к методу, таких как технология спекания при воздействии электрического поля (field assisted sintering - FAST)[84], электроискровое плазменное спекание (electric spark plasma sintering - ESPS) [85], спекание электрическим импульсом (electric pulse sintering - EPS) [86], спекание с помощью электрического тока (electric current assisted sintering - ECAS) [87], спекание импульсным электрическим током (pulsed electric

current sintering - PECS) [88, 89] и спекание электрическим разрядом (electric discharge sintering - EDS) [90, 91], акцент был сделан на использовании электрического тока в этом процессе. Далее мы рассмотрим влияние электрического тока на спекание материалов, а также активацию различных механизмов.

1.2.1.1 Влияние импульсного электрического тока

Возможно, наиболее отличительной чертой процесса ИПС по сравнению с другими методами спекания является использование импульсного электрического тока для улучшения спекания порошка [92]. В связи с этим важно исследовать потенциальное влияние электрического тока на спекаемость, которое можно рассмотреть на примере спекания частиц Cu. В сравнительном исследовании авторов [93] наблюдался частично расплавленный перешеек между ультрадисперсными частицами Cu, подвергнутыми ИПС в течение 5 минут при 600 °С под давлением 50 МПа. Однако на поверхности излома образцов, консолидированных в тех же условиях методами ГП и ГИП, подобные микроструктуры не обнаружены. В другой работе [94] исследовано влияние электрического тока на рост шейки между медными сферами и медными пластинами путем изменения силы тока (0, 750, 850 и 1040 А) при постоянной температуре спекания 900 °С. Было замечено, что размер шейки при максимальном токе (1040 А) почти в пять раз больше, чем при спекании в отсутствие тока в тех же условиях. Влияние тока на образование шейки между медными сферами и пластиной можно увидеть на рисунке 1.3. Было установлено, что в присутствии тока электромиграция отвечает за усиленный рост шеек, тогда как объемная диффузия с вкладом переноса вещества через газовую фазу (испарение-конденсация) являются преобладающими механизмами в отсутствие электрического тока. В другой работе [95] исследовали условия искрового плазменного спекания порошка меди в присутствии и отсутствии электрического тока, проходящего

непосредственно через образец. Было обнаружено, что порошок Си лучше уплотняется в режиме с пропуском тока по сравнению со схемой, в которой образец был изолирован. Что еще более важно, в режиме с пропуском электрического тока процесс деформации начинается при более низкой температуре. Такое поведение объяснялось возможным существованием особого механизма массопереноса в присутствии электрического тока, т. е. электропластичности.

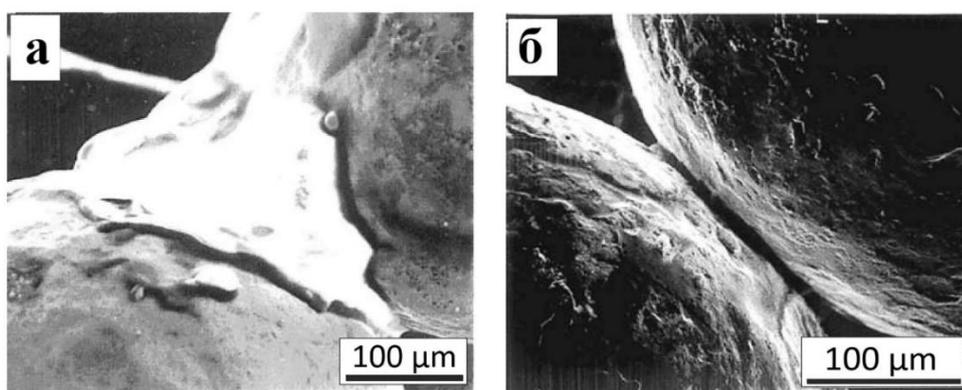


а) нулевой ток; б) 700 А; в) 850 А; г) 1040 А

Рисунок 1.3 – РЭМ-микрофотография, показывающая влияние электрического тока на образование шейки между медными сферами и медными пластинами, спеченными при 900 °С в течение 60 мин [94]

Как принято считать, на начальных стадиях процесса ИПС при подаче импульсного электрического тока между соседними частицами генерируется плазма или электрический разряд, что вызывает повышенный нагрев поверхности частиц. В результате частицы Си расплавляются и растекаются по поверхности соседних частиц, что приводит к образованию перемычек и

перешейков между ними. В работе [96] оценено тепло, выделяющееся в точке контакта частиц меди во время импульсного электрического разряда. Согласно их расчетам, при очень низкой относительной плотности прирост температуры во время импульсного электрического разряда в точке контакта частиц огромен и легко превышает 10000 °С. Высказано предположение, что на ранней стадии спекания, когда контактная площадь поверхности и относительная плотность малы, на всех контактах между частицами возникают микроскопические искры. Образование искр и плазмы считается возможным и сопровождается плавлением или испарением на металлических контактах между частицами порошка, что способствует их уплотнению и спеканию. Возникновение макроскопических искр (видимых даже невооруженным глазом) между частицами Си наблюдается при плотности электрического тока более 100 А/мм² и диапазоне давлений от 6,9 до 15,7 МПа. Такие искры с очень малой вероятностью возникновения (около 1%) не могут играть роли в уплотнении, но могут рассматриваться как свидетельство существования этого явления. Как видно из рисунка 1.4, в месте возникновения искры и плавления в точке контакта частиц появляется возможность образования перешейков между частицами.



(а) прохождение искры; (б) отсутствие искры

Рисунок 1.4 – РЭМ-изображения перешейков, образовавшихся в точке контакта частиц [96]

В другом исследовании [97] изучали потенциальное влияние импульсного электрического тока на уплотнение прессовок из медного порошка. При наличии импульсного электрического тока было обнаружено, что прессовка достигает максимальной усадки раньше, чем без него. Это свидетельствует о том, что применение импульсного электрического тока эффективно способствует уплотнению порошка меди. Эти результаты были интерпретированы изменением состояния поверхности частиц Cu во время импульсного разряда. Было предположено, что импульсный разряд может сделать поверхность частиц меди шероховатой, что увеличивает их электрическое сопротивление и приводит к выделению большего Джоулевого тепла при дальнейшем прохождении через них электрического тока. Кроме того, в работе [98] авторы сравнили механизм образования шеек на сферическом порошке меди на ранних стадиях при ИПС без приложения давления и при обычном спекании. Авторы утверждали, что нестандартное образование шеек, которое наблюдалось только в образцах, спеченных в ИПС без давления, было связано с массопереносом по механизму выброса (ejection mechanism). В случае образцов, спеченных традиционным способом, доминирующим механизмом массопереноса являлась поверхностная диффузия.

Несмотря на то, что приложенного электрического поля во время работы ИПС было недостаточно для создания плазмы, напряжение пробоя может быть снижено за счет нескольких факторов. К ним относятся:

(i) Ионно-усиленная эмиссия, которая обеспечивает лучшие условия для туннелирования между частицами меди;

(ii) Давление паров меди, которые могут действовать как носители заряда и поддерживать электрический ток в области разряда;

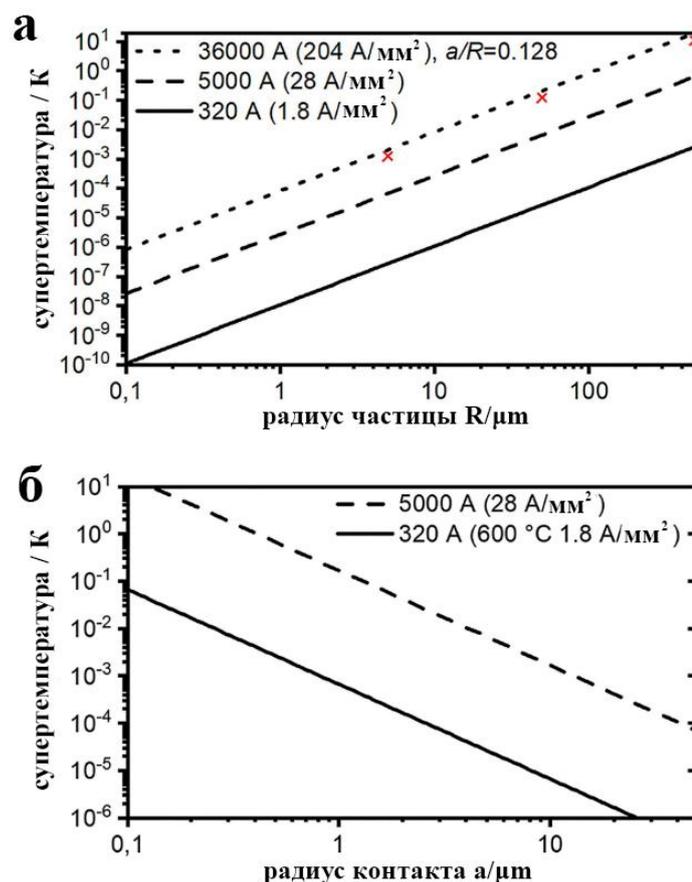
(iii) Тепло, генерируемое в процессе спекания, которое вызывает тепловую эмиссию электронов.

Как правило, плазма обладает достаточной энергией для образования связи между двумя частицами меди по механизму выброса (ejection mechanism). Кроме того, сопоставляя электрические параметры во время эксперимента с изображениями РЭМ, авторы работы [99] указали, что микросварка между частицами Cu происходила на ранней стадии ИПС в результате эффекта Бранли. Данный эффект заключается в том, что диэлектрические оксидные слои металлических частиц становятся проводящими в условиях, когда гранулированная среда находится под влиянием электромагнитных волн. Это продолжается образованием искр, резким уменьшением электрического сопротивления и микросвариванием металлических частиц.

В работах [100, 101] предложили теоретическую модель, в которой плавление, испарение и затвердевание в области контакта частиц рассматриваются в качестве основного механизма образования шеек в порошке меди. Согласно этой модели, электрическое сопротивление Cu меньше, чем у графита (матрицы); даже когда пористость высока, большая часть приложенного электрического тока протекает через прессовку. Электрический ток проходит по контактам между частицами и тем самым генерирует Джоулево тепло. Показано, что выделяемое тепло распределяется внутри частиц неоднородно, при этом максимальная температура наблюдается на поверхности частицы (т. е. в области контакта двух частиц), а при движении к центру она снижается. Температура в области контакта частиц может достигать 3000 °С, превышая тем самым температуру кипения меди. При этом поверхностные области частиц Cu частично плавятся или испаряются. Поэтому, учитывая чрезвычайно высокую разницу температур между поверхностью и центром частицы, затвердевание происходит быстро, что приводит к образованию шеек. Эта модель подтверждается авторами работ [81], которые использовали в качестве исходного порошка крупные медные сферы диаметром несколько миллиметров для усиления перегрева между краем и центром частиц. Они обнаружили, что при номинальной температуре

(измеряемой термопарой, вставленной в глухое отверстие в стенке матрицы) 200 °С слой толщиной около 18 мкм на поверхности частиц подвергается минимальному перегреву в 886 °С. Толщина слоя увеличивается с увеличением номинальной температурой.

Однако стоит отметить, что у данной теории экстремального локального перегрева между частицами есть свои противники. Считается, что в работах, предполагающих избыточный локальный перегрев, не учитывался фундаментальный фактор - теплоотвод за счет проводимости частиц и расчеты были проведены в адиабатических условиях. С учетом вклада этого фактора была рассчитана величина распределения температуры внутри частиц меди [102], TiAl [103], теллурида висмута [104] и стали [105]. Было обнаружено, что хотя плотность тока в точках контакта частиц может в несколько тысяч раз превышать ее среднее значение в образце, теплопроводность при этом достаточно велика, чтобы предотвратить значительный температурный градиент внутри частицы [103]. Кроме того, неоднородность температуры внутри частицы прямо пропорциональна размеру зерна, а это означает, что чем мельче зерно, тем меньше разница температур между контактом частицы и центром частицы, и наоборот. На рисунке 1.5 показано влияние размера частиц и радиуса контакта на температурную неоднородность внутри частицы меди, называемой супертемпературой [102]. Как видно из рисунка 1.5 а, даже при размере зерна около 1 мм разница температур составляет менее 1 °С. Кроме того, за счет увеличения радиуса контакта в результате процесса уплотнения или увеличения механического давления градиент температуры значительно снижается, что показано на рисунке 1.5 б.

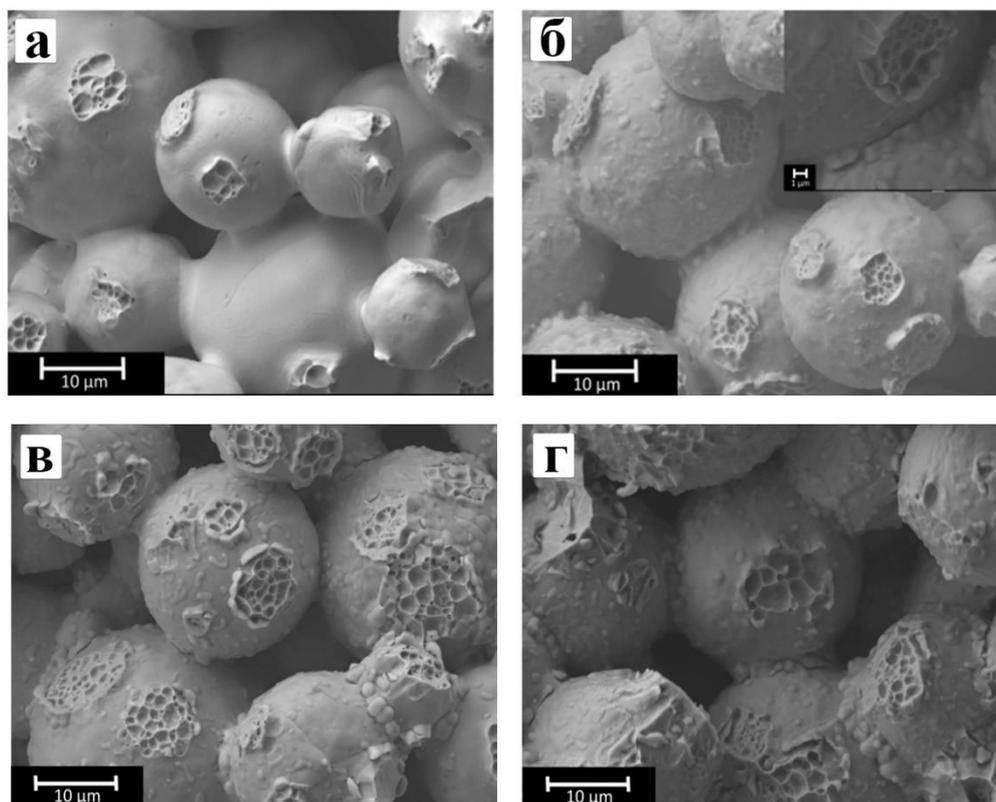


а) радиус частиц; б) радиуса контакта

Рисунок 1.5. Зависимость влияния радиуса частиц и радиуса контакта от супертемпературы для частиц Cu. X - отмечены результаты моделирования по методу конечных элементов (радиус частиц 50 мкм) [102]

В работах [85, 106] указали на еще один критический фактор — связь между временем тепловой релаксации и длительностью электрического импульса. Время тепловой релаксации, которое является характерным временем установления температурного равновесия внутри частицы, можно оценить как $\tau = \frac{c\rho D^2}{4\lambda}$, где D — диаметр частицы, c , ρ , и λ — удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность исследуемого материала, соответственно. Предполагается, что внутри прессовки возникает заметный градиент температуры, если длительность электрического импульса меньше времени тепловой релаксации. Эти сильно перегретые зоны в местах контакта наблюдались для порошка титана микронных размеров методом прямой высокоскоростной микро-видеозаписи [85, 106].

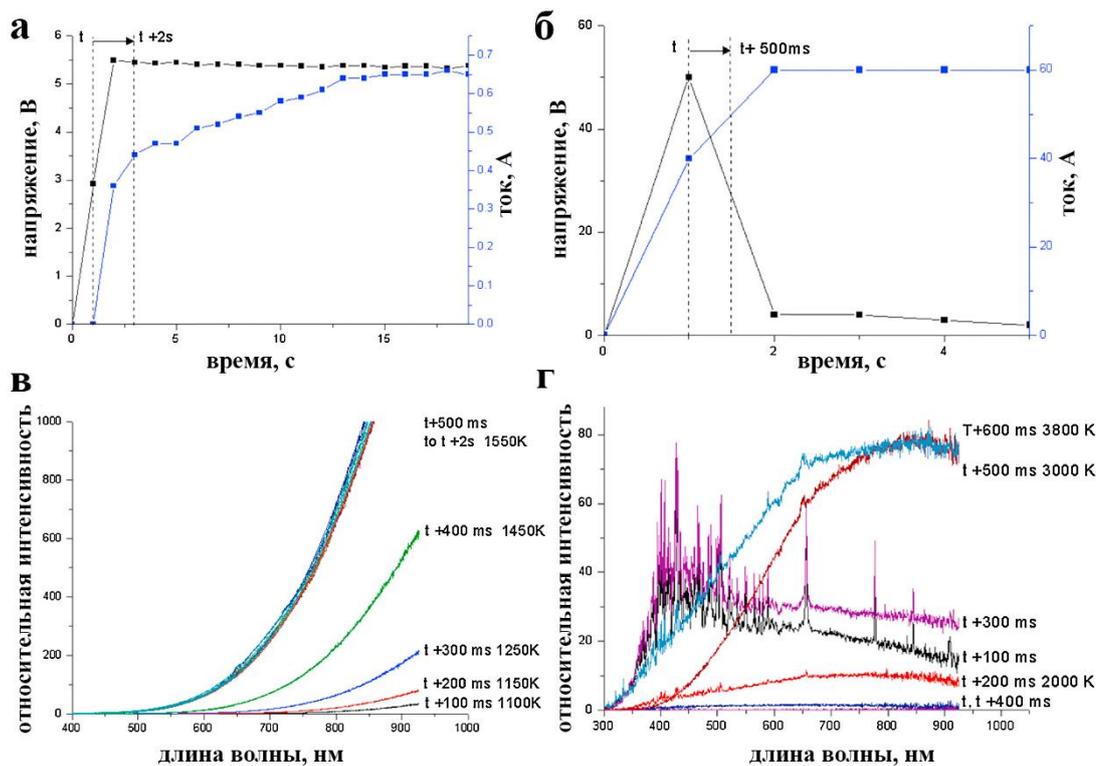
В работе [107] авторы наоборот утверждают, что в таких экспериментах отсутствует эффект очистки поверхности частиц меди в результате искры или разряда, и тогда, возможно, импульсный электрический ток не влияет на механизм спекания. Они спекали три порошка Cu с разной степенью окисления поверхности в одинаковых условиях методами ИПС и ГП. Основываясь на их результатах, существенной разницы между образцами, обработанными ИПС, и образцами, обработанными ГП, не наблюдалось. На рисунке 1.6 показана поверхность излома образцов. Исследование изломов образцов с оксидным поверхностным слоем показало, что оксид вытеснялся из межчастичных контактов, внутри же этих участков оксида не наблюдалось. Поскольку такое поведение наблюдалось не только при обработке ИПС, но и при горячем прессовании, логично предположить, что причиной этого явления должен быть другой фактор, помимо тока. Авторы утверждали, что, поскольку границы зерна Cu-Cu более стабильны и имеют меньшую энергию, чем граница Cu-оксида-Cu, происходило увеличение диффузии и оксидный слой вытеснялся из точек межчастичного контакта.



а) частицы Cu с низким содержанием кислорода, ИПС при 900 °С без выдержки, скорость нагрева 50 °С/мин, Р=4 МПа; б) окисленные частицы меди с толщиной оксида 75 нм, ИПС при 900 °С без выдержки, скорость нагрева 50 °С/мин, Р=4 МПа; в) окисленные частицы меди с толщиной оксида 160 нм, ИПС при 900 °С без выдержки, скорость нагрева 25 °С/мин Р=4 МПа; г) окисленные частицы меди с толщиной оксида 160 нм, горячее прессование при 900 °С без выдержки, скорость нагрева 25 °С/мин Р=4 МПа
 Рисунок 1.6 – Частицы меди с разной толщиной оксидной плёнки, спеченные различными способами [107]

Стоит отметить, что теория возникновения плазмы также имеет противников, которые считают её образование невозможным из-за низкого прикладываемого напряжения в процессе ИПС, и считают, что для этого требуется более высокие напряжения, которые обычно отсутствуют в установках спекания. В работе [108, 109] исследовали наличие плазмы в различных материалах с помощью «in-situ» атомно-эмиссионной спектроскопии, прямого визуального наблюдения и сверхбыстрых «in-situ» измерений напряжения. Ни один из методов не показал наличия плазмы (в любой форме, включая дуги, искры и тлеющие разряды) ни на одной из стадий

спекания. Они утверждали, что напряжения, используемого в процессе ИПС, которое обычно составляет менее 10 В, недостаточно для генерации плазмы. В связи с этим в работе [110] изучалось влияние интенсивности приложенного напряжения на вероятность появления плазмы на ранней стадии спекания. При низких напряжениях (в диапазоне 5 или 6 В) признаков плазмы обнаружено не было, но при повышении напряжения до 50 В даже невооруженным глазом наблюдались яркие вспышки. Наличие плазмы было подтверждено вольтамперным измерением (ВА), а также атомно-эмиссионной спектроскопией, что показано на рисунке 1.7. На основании приложенного напряжения и тока, а также проведения эксперимента в условиях атмосферного давления, сгенерированная плазма была отнесена к плазме дугового разряда.



а) вольтамперный профиль при напряжении в диапазоне от 5 до 6 В; б) вольтамперный профиль при напряжении в 50 В; в) Спектры, полученные при напряжении в диапазоне от 5 до 6 В, признаков плазмы нет; г) спектры, полученные при напряжении в 50 В, очевидно излучение черного тела и спектральные эмиссионные линии.

Рисунок 1.7 – Данные электро- и атомно-эмиссионной спектроскопии порошка вольфрама при различных прикладываемых напряжениях [110]

1.2.1.2 Схема электрических импульсов

В работе [111] исследована связь между числом импульсов и удельным сопротивлением порошка меди на ранних стадиях процесса спекания. Установлено, что с увеличением числа импульсов удельное сопротивление прессовок из порошка меди снижается. Это явление объясняется изменением свойств областей межчастичного контакта в результате появления металлической связи, образованной пробоем диэлектрической оксидной пленки между поверхностями порошка.

Однако в некоторых работах указывается, что электрическое сопротивление не изменяется заметно при увеличении количества импульсов.

В исследовании [105] экспериментально смоделировали процесс ИПС для исследования влияния количества и длительности импульсов тока на электрическое сопротивление. Утверждалось, что электрическое сопротивление немного уменьшалось с увеличением числа первых нескольких импульсов, когда приложенное напряжение составляло 1 В, однако последующие импульсы оказывали на него незначительное влияние и его значение оставалось практически постоянным. Снижение электрического сопротивления ограничивалось первым импульсом при напряжении более 1 В. Кроме того, было установлено, что длительность импульсов не влияла на электрическое сопротивление (в используемой временной шкале 1–1000 мс). Поэтому исследователи пришли к выводу, что длина и количество импульсов не играют важной роли в снижении электрического сопротивления. Кроме того, в работе [112] изучалось влияние различных частот импульсов постоянного тока (0, 10, 40, 300 Гц) на спекаемость порошка Al. По их результатам увеличение частоты импульсов не оказало существенного влияния на относительную плотность, удельное электрическое сопротивление, энергию активации, необходимую для уплотнения и микроструктуру спеченных прессовок.

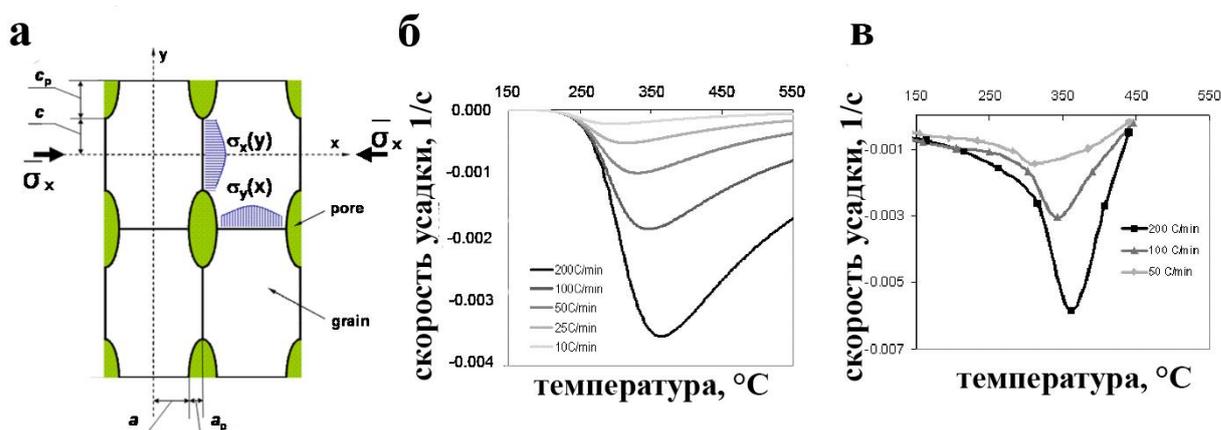
1.2.1.3 Моделирование процесса искрового плазменного спекания материалов

Моделирование свойств и процесса обработки материалов может включать как теоретические, так и численные методы. Теоретические методы исходят из механических и/или термодинамических предположений и направлены на формулирование набора уравнений, способных описать интересующую систему. Численные методы используются для решения таких уравнений и доступа к информации, которая недостижима аналитически и экспериментально. Моделирование процессов традиционно менее изучено, чем моделирование свойств, в том числе из-за сложностей, связанных с

экспериментальной проверкой множества переходных явлений, происходящих во время процесса. Такие трудности возникают также, когда речь идет об ИПС, поскольку технология является относительно новой, процедуры обработки чрезвычайно быстры и происходят в закрытой камере с ограниченными возможностями измерения параметров. Еще более сложным является случай при спекании металлических материалов, при котором электрическая проводимость позволяет электрическому току протекать через образец порошка, а не только через окружающую его оснастку. Это вызывает множество дополнительных явлений, которые могут способствовать массопереносу, фазовым превращениям, реакциям и развитию микроструктуры.

Из-за отсутствия фундаментального понимания ИПС теоретические соображения по спеканию металлических материалов в электрическом поле вряд ли можно обобщить в какую-либо систему и часто приходится опираться на результаты, полученные ранее для обычного спекания или на серии экспериментов, спланированных особым образом.

Тем не менее, существуют некоторые исключения и они касаются разработки конститутивной (составной) модели для порошкового материала, подвергнутого ИПС [113]; влияния высоких скоростей нагрева, характеризующих ИПС, на консолидацию проводящих порошков [28, 114]; роста шеек на первой стадии спекания в присутствии электрического тока [83]. Высокие скорости нагрева приводят к увеличению уплотнения посредством диффузии по границам зерен и ползучести по степенному закону (рис. 1.8), что подтверждено экспериментально для порошков алюминия, титана и Cu-Cr [28, 114, 115].



а) область моделирования; б) результаты моделирования скоростей усадки при различных скоростях нагрева; в) результаты экспериментов по скорости усадки алюминиевого порошка при различных скоростях нагрева

Рисунок 1.8 – Составное моделирование воздействия высоких скоростей нагрева в ИПС [114]

Также теоретически было показано, что другими важными факторами, способствующими консолидации при ИПС, являются поверхностное натяжение, приложение внешней нагрузки и электромиграция, причем каждый фактор преобладает при различных сочетаниях пористости и размера порошка [113, 116, 117]. Для их исследования была проведена экспериментальная проверка на алюминиевых порошках [113]. Ускоренное уплотнение в присутствии электрического тока было исследовано на порошках меди и титана, при этом проводилось систематическое моделирование с помощью многоступенчатой дилатометрии под давлением, которое исследовало доминирующие явления массопереноса как функции давления и тока [28, 118]. Теоретические соображения также подчеркивали важную роль распределения электрического тока в межчастичных контактах при росте шеек [83]. Обнаруженные неравномерности соответствовали высокотемпературным градиентам между центрами и поверхностями частиц порошка в медных порошках, хотя отдельное исследование показало, что такие градиенты пренебрежимо малы в случае алюминиевых порошков с размерами менее 20–30 мкм [119]. Температурные градиенты в ИПС являются

серьезной проблемой не только на уровне частиц, но и на уровне образца. Большинство моделей в этом контексте основаны на теоретических методах, за исключением работы Райченко и Черниковой, которые первыми рассчитали теплопередачу и генерацию Джоулевого тепла в ИПС в сборке пуансон-образец-пуансон (без матрицы), применительно к образцам, изготовленным из электропроводящих сплавов [120, 121].

Среди теоретических основ, заимствованных из классического спекания без применения поля, важная доля приходится на уплотнение наноразмерных порошков [122, 123]. Нанопорошки обладают хорошей спекаемостью, что еще больше снижает и без того низкие температуры обработки, используемые в ИПС, и позволяет получать конечные продукты с улучшенными механическими свойствами и настраиваемой функциональностью. Поскольку они имеют тенденцию к сильному росту зерна, искровое плазменное спекание с его сокращенным временем обработки является отличным альтернативным вариантом обработки [124]. Проблема агломерации, сильно влияющая на консолидацию нанопорошков, также была решена аналитически с помощью конститутивной модели, которая расширяет теорию спекания до нелинейной реологии степенной ползучести, характеризующей массоперенос во время горячей обработки мелких порошков [125]. Этот подход был разработан таким образом, что он применим как к обычному прессованию, так и к искровому плазменному спеканию, но основанная на нем оптимизация параметров обработки для получения «in-situ» деагломерации хорошо подходит для ИПС, благодаря его высокой скорости нагрева [123, 124, 126]. Также было показано, что даже при наличии таких высоких скоростей нагрева применение основных кривых спекания Эшби по-прежнему возможно [127]. Влияние высоких скоростей нагрева на диффузионные свойства и массоперенос также было рассмотрено в совместных экспериментальных и модельных исследованиях [113, 114, 117, 128-133]. Аналогично были проведены исследования роста шейки [83, 133-136], развития микроструктуры и фазового состава [130, 137-140] во время ИПС для различных металлических материалов.

Что касается моделирования процесса с помощью численных инструментов, в подавляющем большинстве исследований используются методы конечных элементов, за исключением первоначальных численных методов [141] и более поздних моделей Монте-Карло для обычного спекания [142], которые могут быть перенесены на ИПС. Моделирование методом конечных элементов (КЭ) было реализовано в ряде случаев для доступа к информации, которую невозможно получить экспериментально при нынешнем уровне технологий. В частности, такие исследования были разработаны для установления распределения температуры и тока в образце, а затем и во всей оснастке на протяжении всего процесса ИПС. Таким образом, первые модели учитывали только электрические и тепловые явления, пренебрегая механикой и уплотнением образца [143-151], которые были добавлены позже [152-157]. Для полного описания процесса ИПС методом КЭ требуются уравнения теплопередачи в сочетании с сохранением в уравнении параметра тока. Свойства материала, в свою очередь, зависят от температуры и пористости, что приводит к сопряжению с механикой уплотнения порошка, обычно реализуемой уравнениями механики сплошных сред [158]. Значительные усилия, направленные на моделирование ИПС методом КЭ, выявили множество факторов, которые необходимо учитывать при выборе процедур обработки, особенно с точки зрения температуры, напряжения и неоднородностей уплотнения. Многочисленные исследования сравнивают, в основном, диэлектрические и проводящие материалы [151, 159].

Такое разнообразие параметров, играющих роль при ИПС, особенно осложняет спекание металлических материалов из-за их способности проводить ток. С этим связаны попытки исключить различные переменные из процесса ИПС с помощью различных методов в большинстве исследований. Исследования влияния различных параметров могут быть предприняты экспериментально, но обычно требуют неэффективной процедуры проб и ошибок. Поэтому для таких исследований лучше подходят процессы

моделирования, для которых при этом эксперименты по-прежнему играют фундаментальную доказательную роль.

Отличительными особенностями ИПС металлических порошков являются протекание электрического тока и, как следствие, наличие электрического поля. Хотя в литературе существует общее мнение о незначительном вкладе электрического поля [124, 125, 160], из-за низких напряжений, типичных для ИПС, эффекты сильного тока моделировались исходя из различных предположений. В качестве механизма улучшения уплотнения, наряду с электромиграцией, были предложены локальные перегревы из-за перколяции тока [155, 161-164]. Показано, что перколяция также изменяет реакционную способность порошков [143, 165, 166]. В случае металлов также можно пренебречь эффектом Пельтье, но при этом влияние импульсного характера тока было подробно исследовано [31, 143, 167, 168]. В некоторых работах электрический ток был изолирован с помощью специальных установок [94, 169]. Что касается наличия плазмы (спорный вопрос, с которым связано само название технологии), хотя в некоторых системах она рассматривалась как способствующий фактор, в металлах не было обнаружено признаков присутствия искры и ионизированного газа [80, 109], если не применяются более высокие напряжения [170].

Основным параметром, при моделировании является температура. Вместе с эффектами высоких скоростей нагрева и внутривчастичных градиентов, макроскопические температурные градиенты также были изучены при КЭ моделировании [144, 145, 147, 149, 152, 154-156, 171-177]. Через металлические порошки проходит ток и последующий нагрев создает перегрев в центре образца. На рисунке 1.9 представлен пример на основе порошка железа.

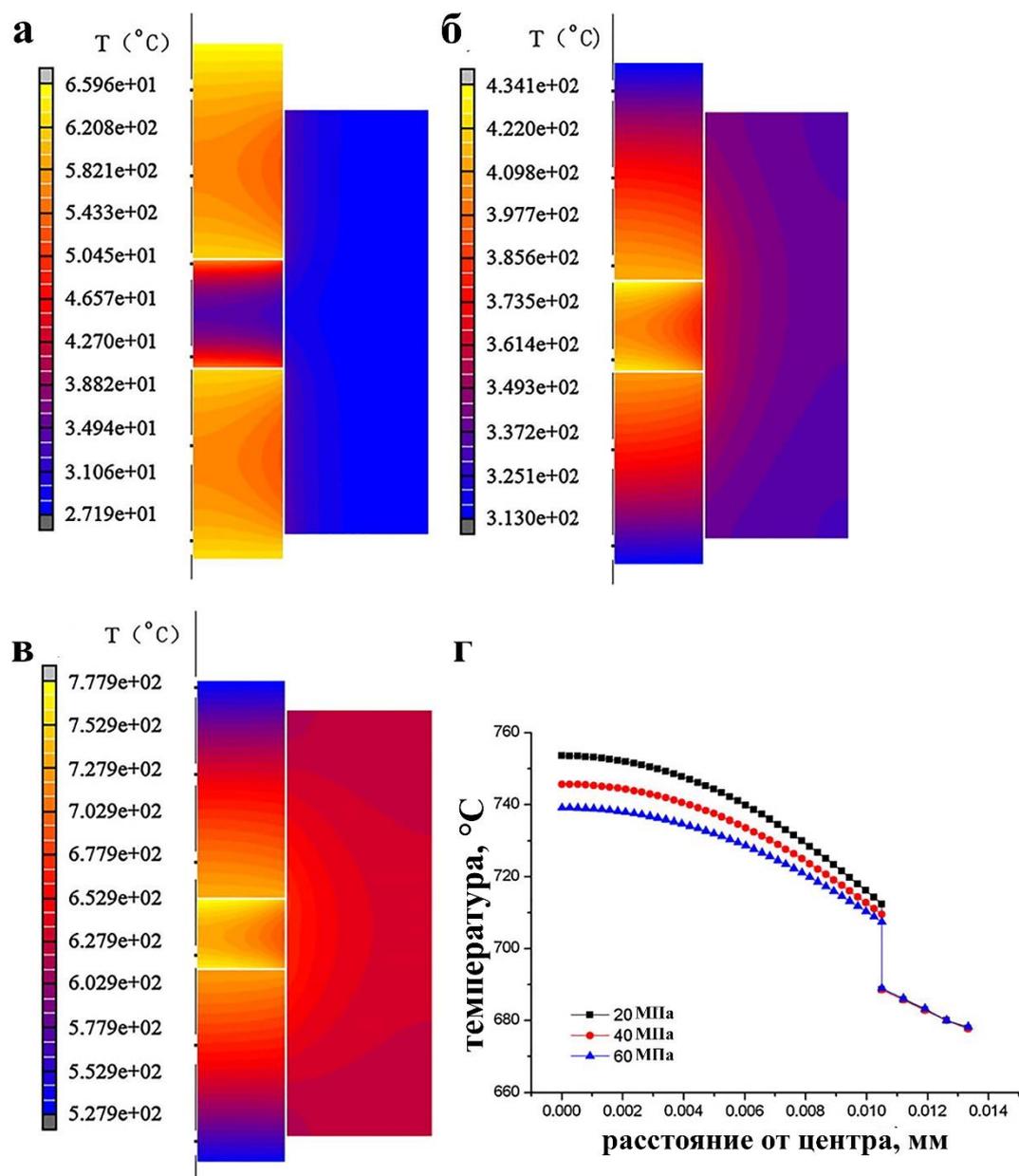


Рисунок 1.9 – Смоделированные методом КЭ распределения температур в образцах железа и окружающей оснастке на разных стадиях процесса ИПС и радиальный температурный профиль внутри образца при различных приложенных давлениях [152]

После оценки и количественного определения температурных различий была доказана их зависимость от конструкции окружающей оснастки. Были предложены стратегии разработки новой геометрии оснастки, способной снизить градиенты, уменьшить перегрев и, таким образом, повысить эффективность ИПС [175-179]. Дополнительные экспериментальные и

аналитические исследования этих же температурных неоднородностей подтвердили численные моделирования [135, 146, 179].

Непосредственно с проблемами неоднородностей связано моделирование контактных сопротивлений, связанных с границами раздела между образцом и оснасткой, а также между многими компонентами самой оснастки. Эти контакты оказались настолько актуальными, что их количественной оценке были посвящены отдельные исследования, начиная с пустой оснастки и затем переходя к порошкам с различной электропроводностью [147, 159, 180].

Из данного обзора по моделированию можно сделать вывод, что полезные подходы к теоретическому пониманию и численной обработке ИПС металлов можно найти из, казалось бы, несвязанных источников. Моделирование ИПС является трудоемкой задачей, а металлические материалы традиционно менее изучены, чем керамика, из-за отсутствия экспериментальных данных и дополнительных сложностей, связанных с протеканием тока через сам образец. В начале этого раздела уже упоминалось, что модели диффузии и уплотнения, разработанные в рамках традиционного спекания и горячего прессования, доказали свою применимость (или адаптивность) к методу ИПС. Аналогично, ценную информацию можно получить из моделирования методом КЭ, применяемого к керамике, особенно в случае проводящей керамики [162, 172, 174, 181, 182]. Предложения, касающиеся оптимизации конструкции оснастки, были разработаны для оксида алюминия и нитрида кремния, но могут быть переложены на металлы и предоставлены в качестве входных данных для метода моделирования КЭ без изменения основной математической формулировки [176, 177]. Могут оказаться полезными численные и теоретические анализы композитов с участием металлических компонентов [139, 161, 183-185], но еще более полезными могут оказаться исследования, проведенные без образца или с графитовым порошком [186, 187], из которых могут быть получены наиболее общие результаты.

Электроискровое плазменное спекание — не единственная доступная технология спекания в условиях электрического поля. В эту же категорию попадают также высоковольтное электроразрядное уплотнение [170, 188] и высокоскоростное спекание [56, 189]. Тем не менее, все эти подкатегории в основном связаны с керамическими материалами и до сих пор не имеют общей основы для моделирования. Такой же недостаток как теоретических, так и численных исследований наблюдается для новейших систем металлических материалов, которые находятся в центре внимания исследований ИПС, таких как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) и металлические стекла. Первое исследование порошков металлического стекла на основе Ti показало, что можно выделить две отдельные стадии уплотнения, при этом использованные высокие скорости нагрева оказывают сильное влияние на вязкое течение материала [130]. Необходимы дальнейшие усилия в этом направлении, наряду с изучением пока еще неясных основ процесса ИПС, чтобы полностью понять и должным образом контролировать эту широкораспространенную и многообещающую технологию.

1.2.2. Высокоскоростное спекание

Среди методов, основанных на использовании электрического тока в процессе спекания, высокоскоростное спекание (ВС) является наиболее современным и в последние годы привлекает большое внимание исследователей. В 2010 г. Колонья в лаборатории профессора Риши Раджа из Университета Колорадо в Боулдере [189] исследовал влияние электрического поля на рост зерен в стабилизированном 8 мол.% иттрия цирконии (8YSZ), которое, как сообщалось ранее, может подавлять рост зерна этого материала [190, 191]. Когда электрическое поле приближалось к определенному уровню, который в их случае составлял 60 В/см, образец немедленно излучал яркий свет и образец полностью спекался за считанные секунды. Время спекания и температура снижались по мере увеличения поля, так что в электрическом

поле 120 В/см образец спекался за 5 с при 850 °С. На рисунке 1.10 изображена связь между электрическим полем, температурой и уплотнением, описанная в работе [189].

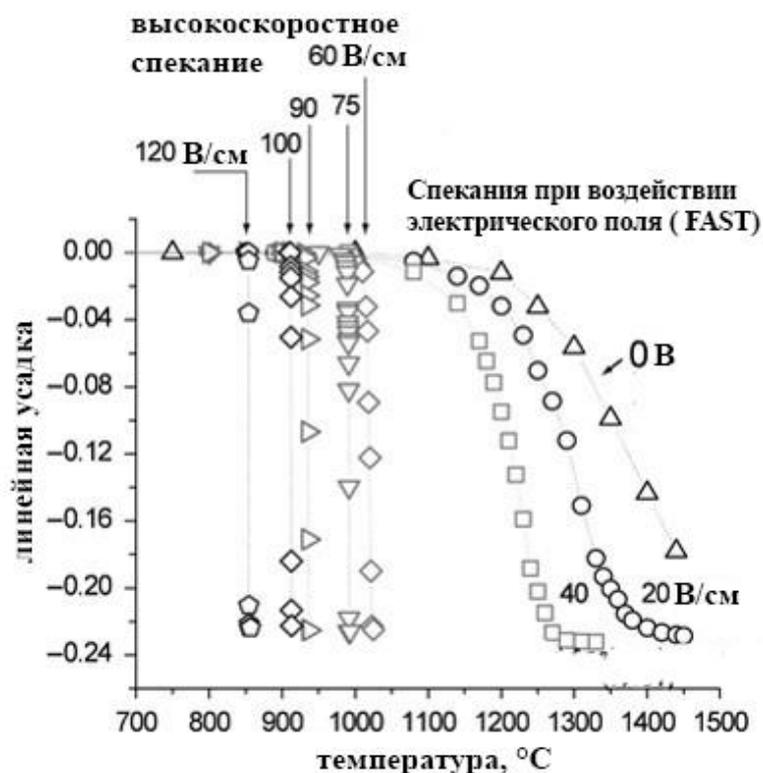


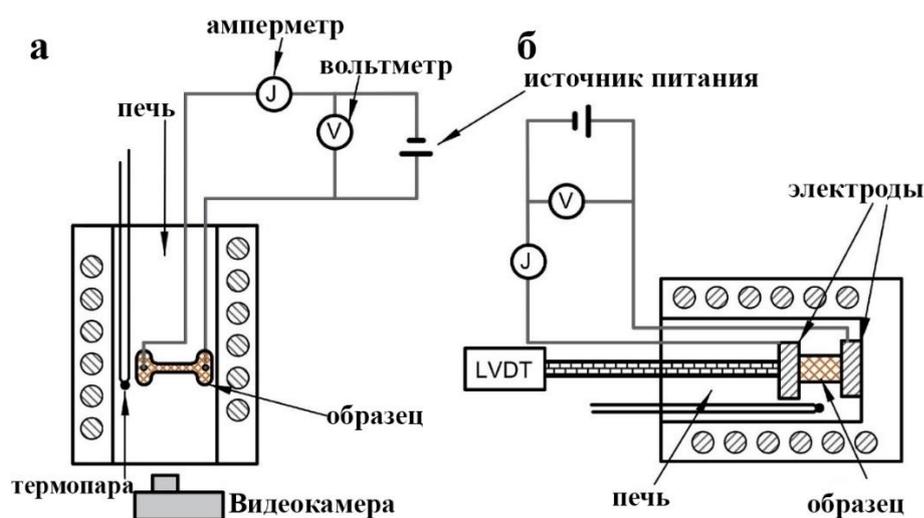
Рисунок 1.10 – Ускоренное спекание диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (3YSZ) под влиянием электрического поля постоянного тока [189]

Авторы этой работы подали заявку на патент, описывающий особенности высокоскоростного спекания [192]. Благодаря широкому охвату областей данного патента этот подход, который первоначально был предложен как высоковольтный метод, получил развитие и вошел в множество подкатегорий, в которых использовались как высокие, так и низкие напряжения: высокоскоростное искровое плазменное спекание (ВИПС) [56, 193], бесконтактное высокоскоростное спекание [194, 195], микроволновое спекание [196, 197] и селективное лазерное высокоскоростное спекание [198]. Согласно патенту [192], технология спекания должна удовлетворять двум

основным критериям, чтобы ее можно было обозначить как ВС: а) использование электрических полей в процессе спекания ($>7,5$ В/см); б) от начала до конца процесса спекания должно пройти менее одной минуты.

По сравнению с традиционными методами спекания, мгновенное спекание имеет различные преимущества, включая сокращение времени и температуры [199-202], меньший рост зерна [203-205] и неравновесность процесса [206].

Устройство для высокоскоростного спекания состоит из мультиметра для регистрации электрических параметров (силы тока и напряжения), датчика перемещения для измерения усадки образца, пирометра для измерения фактической температуры образца в процессе, спектрометра для регистрации спектров оптического излучения (УФ, видимого диапазона, ближнего инфракрасного) во время вспышки, систему дифрактометрического (рентгеновского или синхротронного) анализа для обнаружения структурных изменений материала во время процесса и термографическую камеру (т. е. рядом с электродами или между анодом и катодом). На рисунке 1.11 показаны две альтернативные установки для экспериментов по ВС.



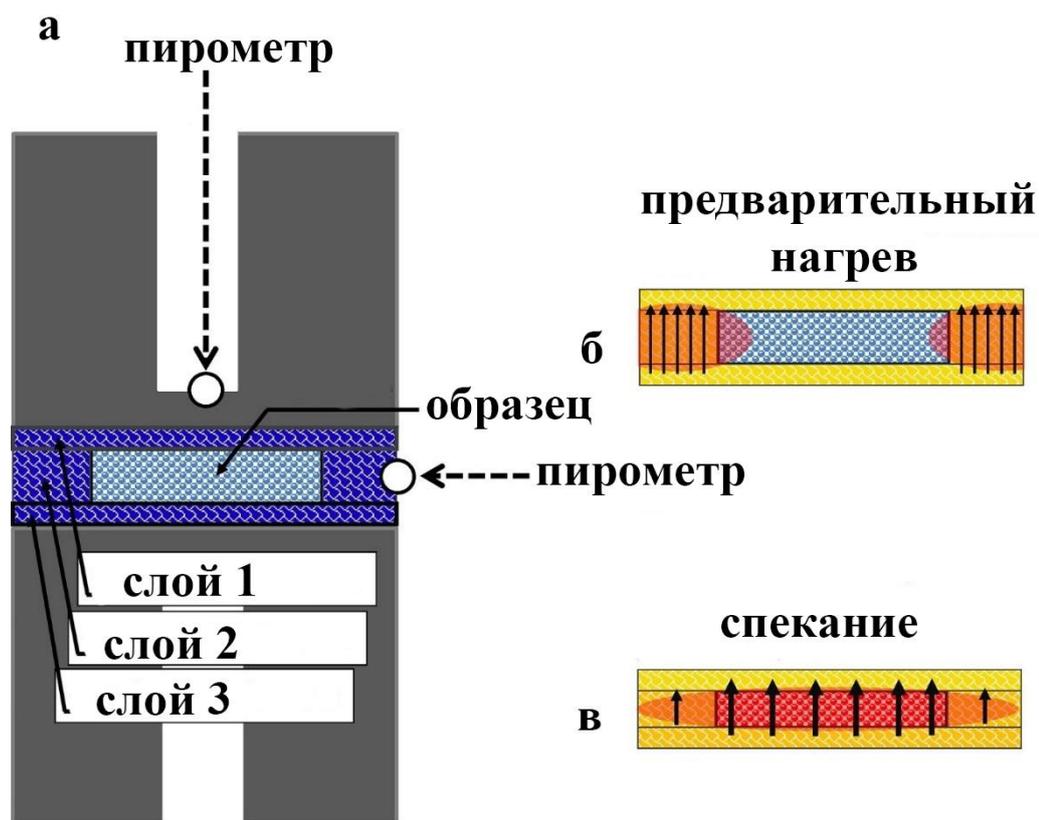
а) с помощью видеокамеры; б) по линейно регулируемому дифференциальному трансформатору (LVDT)

Рисунок 1.11 – Установки для экспериментов по высокоскоростному спеканию с различными способами контроля [207]

1.2.3. Высокоскоростное искровое плазменное спекание

Как указывалось ранее, исследователи в последние годы разработали многочисленные модификации метода ВС на основе критериев, предоставленных его патентообладателями, наиболее известным из которых является высокоскоростное искровое плазменное спекание (ВИПС). Идея ВИПС основана на модификации инструментов для спекания таким образом, чтобы большая часть подаваемого тока направлялась на образец, а не проходила через матрицу. Далее мы рассмотрим историю и конфигурации, которые до сих пор использовались для этой цели.

Авторы работы [208] провели первый эксперимент по ВС с использованием устройства ИПС. Они проводили ВИПС с использованием порошка ZrB_2 , который был частично спечен под давлением 16 МПа при 1600 °С в течение 20 минут. Относительная плотность после ИПС составляла 63,6 % и образец был достаточно прочным, чтобы его можно было обрабатывать методом ВИПС. Материал был помещен между двумя графитовыми пуансонами диаметром 3 см для выполнения ВИПС. На расстоянии 4 мм от образца верхний пирометр фокусировался на графитовом пуансоне для определения температуры. Поскольку в устройстве ВИПС не использовалась графитовая форма, ток проходил полностью через образец. Во время спекания ZrB_2 был обернут графитовым войлоком, чтобы уменьшить потери тепла из-за излучения. Для ВИПС порошка SiC использовали ту же схему [209-211]. С помощью ИПС порошки SiC предварительно спекали при 16 МПа и 1600 °С в течение 5 минут. После предварительного уплотнения плотность составляла от 50 до 55% (в зависимости от состава порошка). Для нагрева образцов до 1600 °С использовали индукционный нагрев. Образец становился проводящим при этих температурах, поэтому спекание осуществлялось примерно в течение 60 секунд. На рисунке 1.12 изображена экспериментальная установка, использованная в этих исследованиях.



- а) экспериментальная установка для ВИПС SiC (10% B₄C);
 б) предварительный нагрев образца через войлок; в) ток, проходящий через образец SiC после нагрева до 1600 °С

Рисунок 1.12 – ВИПС SiC (10% B₄C) [210]

В ходе другого исследования пластичное многослойное изолирующее кольцо из оксида алюминия было помещено вокруг неспеченной прессовки для ограничения потерь тепла и температурного градиента в радиальном направлении (рис. 1.13) [212]. Двойной слой электропроводящих дисков из графитовой бумаги и один слой диска из графитового войлока помещали между неспеченной прессовкой и электродами ИПС для уменьшения теплопроводности. Все вспомогательные компоненты использовались в качестве теплоизоляционных или буферных слоев, включая бумагу из оксида алюминия и графитовый войлок. В эксперименте не использовались ни матрица, ни токопроводящая графитовая бумага. В результате весь подаваемый ток проходил через неспеченную прессовку. Для осуществления высокосортного спекания прессовка должна иметь соответствующее

электрическое сопротивление во всем диапазоне температур обработки, чтобы одновременно поддерживать достаточное падение напряжения (градиент электрического поля) и ток для обеспечения необходимого прямого нагрева.

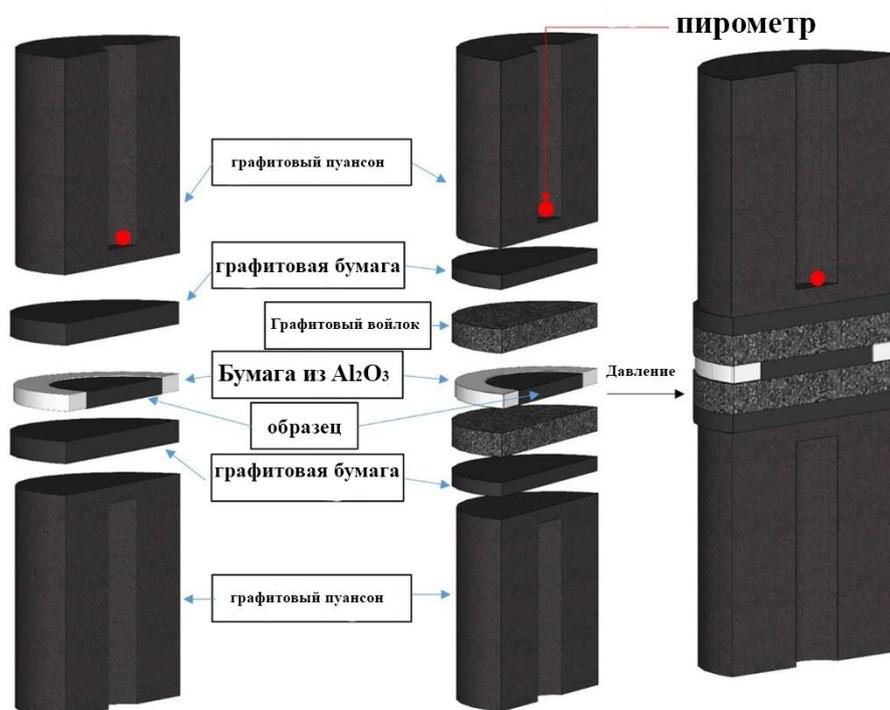


Рисунок 1.13 – Экспериментальная установка ВИПС без и с пористым графитовым войлоком [213]

В работе [214] авторы использовали другую схему для создания условий ВИПС. Для этого была создана тонкая графитовая матрица. Проводили ИПС порошка при постоянном одноосном усилии 2,7 кН (давление 15,3 МПа). Для обеспечения высокой плотности тока и, как следствие, быстрой скорости нагрева матрица имела небольшую площадь поперечного сечения. Было показано, что спекание материалов из порошка в компактный материал происходило мгновенно за короткий промежуток времени. Такая схема использовалась также для HfV_2 и TiV_2 [215, 216]. В исследовании [217] разработали матрицу из нержавеющей стали для ВИПС термоэлектрических порошков, основываясь на результатах работы [214]. Как показано на рисунке 1.14 тонкостенная матрица из нержавеющей стали была помещена между

пуансонами. Сама матрица при этом обладала низкой удельной теплоемкостью и обеспечивала высокую скорость нагрева ($> 5000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

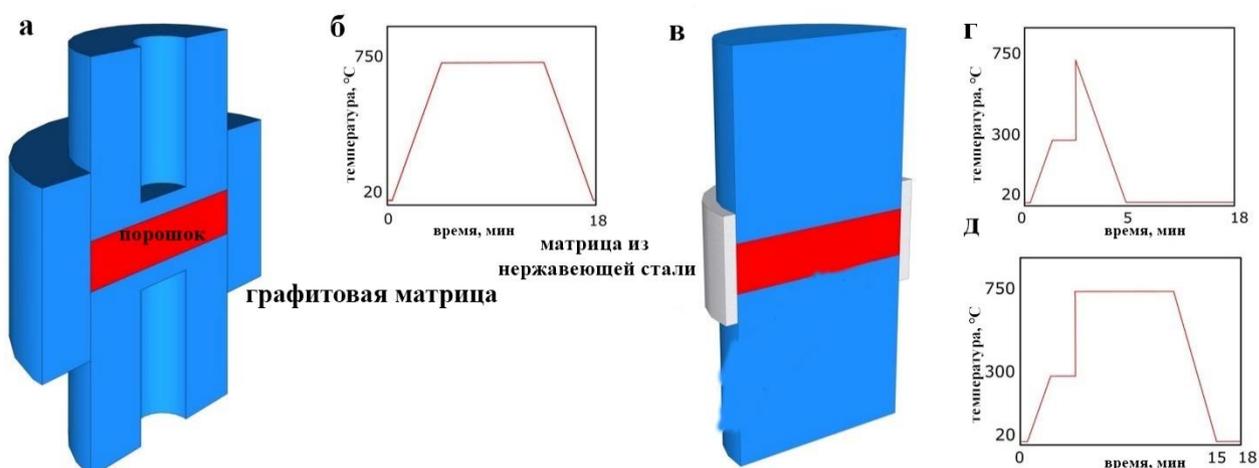


Рисунок 1.14 – Схемы различных установок [217]

Маньер и его коллеги разработали новую схему [218]. Два слоя графитовой бумаги помещались в зазор 0,4 мм между пуансоном и матрицей. Внутренняя поверхность матрицы покрывалась электроизоляционным напылением из нитрида бора (BN) для направления электрического тока только через образец, как показано на рисунке 1.15. При этом, образец может подвергаться гибриднему нагреву пропусканием тока через него и/или за счет окружающей графитовой бумаги.

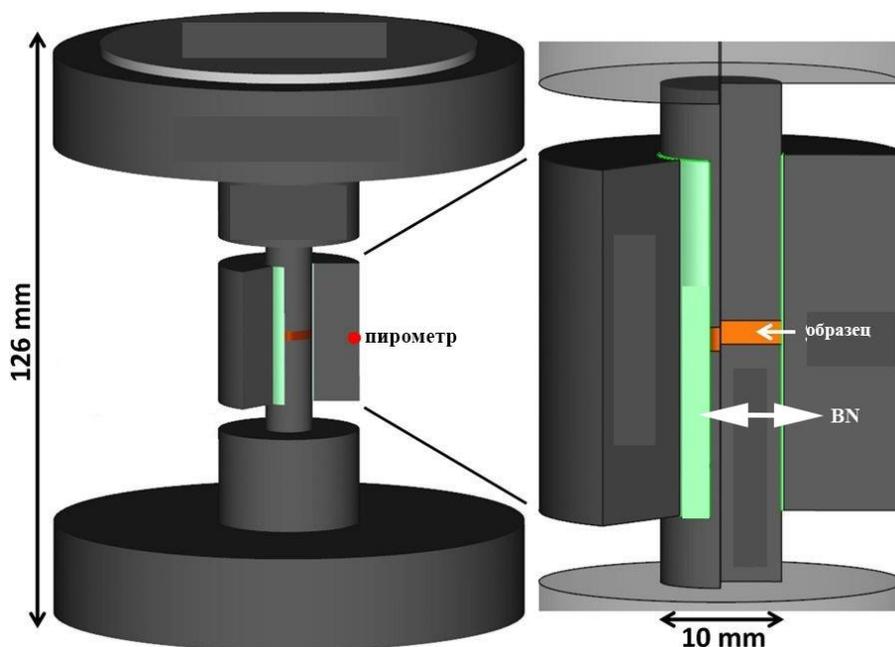


Рисунок 1.15 – Графитовая бумага для искрового плазменного спекания, покрытая нитридом бора для электрической изоляции матрицы и направления электрического тока только через образец [218]

1.3 Характеристики материалов, исследованных в данной работе

1.3.1 Псевдосплавы Cu-Cr

Благодаря своим уникальным механическим, термическим и электрическим свойствам наноструктурированные псевдосплавы на основе меди и хрома используются в различных областях, в частности в качестве вакуумных выключателей [219]. Этот тип контактного материала с момента его появления преобладает в автоматических вакуумных выключателях и вакуумных прерывателях. Поскольку из-за отсутствия окружающего газа не происходит загрязнения контактных поверхностей, обеспечиваются значительные преимущества при работе контактных материалов. В результате могут быть исследованы смеси материалов, которые нельзя рассматривать для использования в газообразных средах, таких как воздух или SF_6 . Кроме того, на изменения контактной поверхности после образования дуги влияет исключительно взаимодействие самих контактных материалов, а не сложные

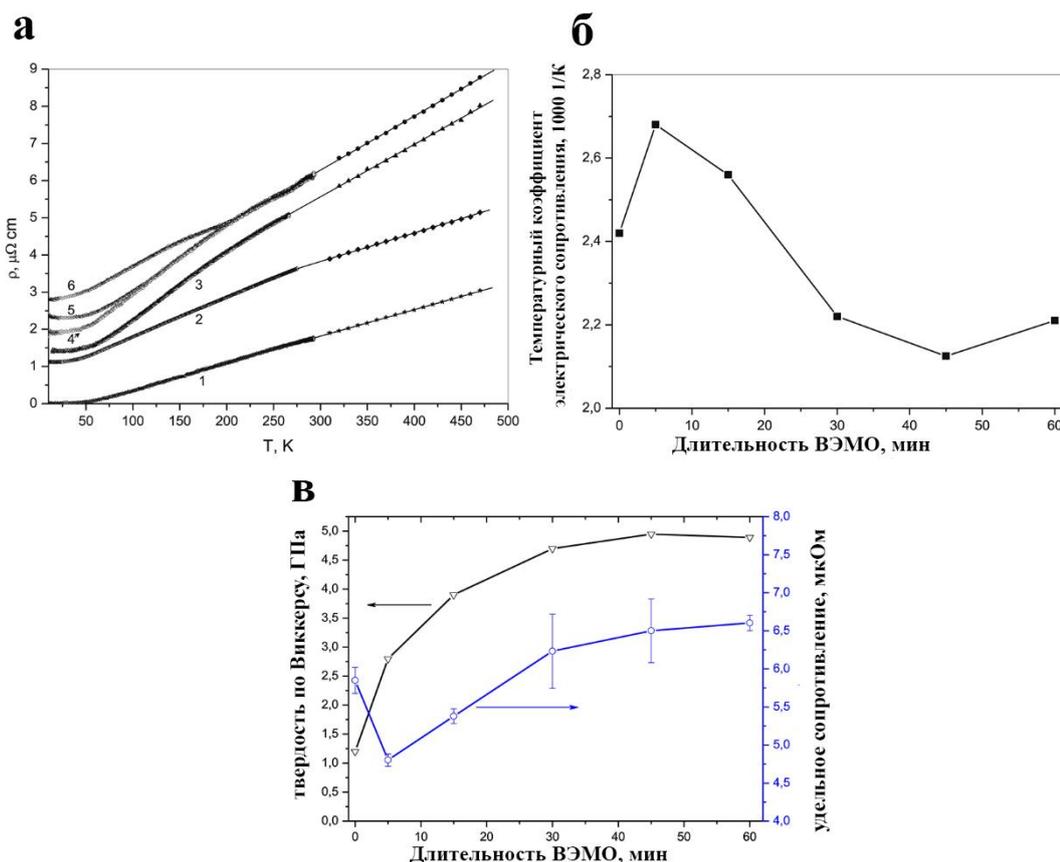
оксиды, которые могут образовываться, например, на воздухе. В результате, как только контактная поверхность стабилизируется, контактное сопротивление остается постоянным и стабильным в течение всего срока службы вакуумного прерывателя.

Эти материалы, которые в основном изготавливаются с использованием методов порошковой металлургии, чрезвычайно чувствительны к условиям производства [220, 221]. Например, для сохранения требуемой тонкой структуры в процессе спекания требуется низкая температура и короткое время термообработки. При воздействии высоких температур в течение длительного периода эти нанокompозиты, которые обычно формируются с помощью высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) в планетарной мельнице, имеют тенденцию к сегрегации составных элементов, и образованию крупных зерен меди и хрома. Таким образом, традиционные процессы спекания не совсем подходят для их консолидации и необходимо использовать инновационные методы для минимизации времени и температуры спекания.

Одним из уникальных методов производства деталей Cu-Cr являются аддитивные методы производства, такие как селективное лазерное плавление (СЛП) и селективное электронно-лучевое плавление (СЭЛП) [222-224]. В работе [223] авторы использовали процесс СЭЛП для получения комбинации порошков, состоящей из частиц элементарной меди и 25 % частиц хрома. При их исследовании частицы меди начинают плавиться на начальном этапе, а частицы хрома остаются неизменными, после чего и они расплавляются из-за высоких локальных температур во время СЭЛП. Согласно микроструктурным исследованиям, из-за высокой скорости охлаждения сверхмелкие частицы Cr образуются и распределяются в матрице Cu. Более того, в работе [224] использовали ту же смесь для изготовления образца Cu-Cr с использованием процедуры СЛП. Ими было установлено, что фаза, богатая хромом, может иметь размер от 50 до 800 нм, а медь образовывать пересыщенный твердый раствор из-за быстрого затвердевания во время СЛП. Образцы, разработанные

в ходе исследования, имели твердость 265 HV и электропроводность 39 МСм/м. Однако, поскольку эти подходы по своей сути основаны на плавлении исходных материалов, они не способны сохранять наноструктурированный пересыщенный твердый раствор исходных порошков из-за расслоения жидкой фазы.

Еще одним решением, которое рассматривалось для производства этих нанокompозитов, является ИПС. Несколько исследований показали, что материалы, изготовленные по этой технологии, претерпевают незначительные микроструктурные изменения и имеют улучшенные механические, электрические и термические характеристики по сравнению с компонентами, изготовленными с использованием других подходов [221, 225, 226]. В исследовании [221, 227] изучали влияние ВЭМО на тепло- и электропроводность образца Cu-Cr, полученного методом ИПС. Они показали, что обработка порошков в мельнице приводит к довольно значительному изменению электрических и термических свойств материалов, что выражается в увеличении удельного электрического сопротивления и снижении теплопроводности и температурных коэффициентов удельного электрического сопротивления. Рост удельной поверхности границ зерен вследствие измельчения зерна объясняет увеличение электрического сопротивления и твердости при увеличении механического воздействия. На рисунке 1.16 показаны результаты исследования различных свойств рассматриваемого материала.



а) температурные зависимости удельного электрического сопротивления для композита Cu/Cr при ИПС; б) зависимость температурного коэффициента удельного электрического сопротивления от продолжительности ВЭМО; в) зависимость твердости по Виккерсу и удельного сопротивления при комнатной температуре в зависимости от времени ВЭМО при ИПС 1173 К

Рисунок 1.16 – Свойства композитов Cu-Cr [221].

1.3.2 Аллюминид никеля (NiAl)

1.3.2.1 Влияние тока на диффузию

Известно, условия ИПС могут повлиять на энергию активации реакций, протекающих в обрабатываемых материалах. В нескольких исследованиях сообщалось о влиянии электрического тока на твердофазную диффузию в бинарных системах, происходящую во время реакционного искрового плазменного спекания (РИПС), однако наблюдаемые эффекты у различных исследователей разнятся. Например, было обнаружено, что в случае сплава

Cu-Al, CuAl₂ легче зарождается на границе раздела Cu-Al, чем Cu₉Al₄, при этом в условиях ИПС Cu₉Al₄ образуется раньше из-за ускоренной взаимной диффузии атомов Cu и Al [228]. В работе [229] получили коэффициент скорости диффузии (*K*) для системы Cu-Ti при ИПС на изотермической стадии. Результаты показали, что полученные *K* для CuTi и Cu₄Ti по крайней мере в два раза выше, чем *K* при спекании обычными методами. Было показано, что диффузия атомов ускоряется под действием импульсного электрического тока. Кроме того, для различных систем, таких как Ni-Ti [165, 230] и Fe-Al [231], было обнаружено повышение коэффициента диффузии во время ИПС из-за эффекта электромиграции.

Однако ряд исследований показывает, что электрический ток либо не влиял на диффузию, либо даже уменьшал ее. В системе Ag-Zn в условиях ИПС было показано, что интерметаллидные слои, формирующиеся на границе Ag и Zn, не зависят от плотности тока, а это означает, что наличие или отсутствие электрического тока не влияет на рост этих слоев [232]. В другой сравнительной работе [233, 234] исследовали влияние электрического тока на диффузию в системе Cu-Ni во время ИПС. Авторами была также проведена изотермическая термообработка в печи при температурах от 750 до 1000 °С. Выявлено, что расстояние диффузии в образцах как после ИПС, так и после печного отжига был одинаковым при температуре ниже 950 °С. А при более высоких температурах расстояние диффузии у образцов после ИПС было меньше, чем после отжига. Уменьшение объяснялось потерей ферромагнетизма никеля при наличии электрического тока при повышенных температурах вследствие перегруппировки электронов в структуре никеля и увеличением электронов в области проводимости.

1.3.2.2 Интерметаллид NiAl

Благодаря своим превосходным физическим и химическим свойствам система никель-алюминий, как одна из наиболее важных бинарных систем

жаропрочных сплавов, широко используется в качестве конструкционных материалов при повышенных температурах, а также в качестве полупроводниковых гетероструктур, высокотемпературных покрытий, катализаторов и сильноточных вакуумных выключателей [235, 236]. Усилия исследователей также направлены на создание сплавов на основе упорядоченного интерметаллического комплекса для высокотемпературных применений в конструкциях самолетов и силовых установках [237]. Среди различных интерметаллических соединений, которые существуют на фазовой диаграмме, в промышленности наиболее широко используются NiAl и Ni₃Al. Как Ni₃Al, так и NiAl обладают высокими температурами плавления, низкой плотностью, высокой стойкостью к окислению и теплопроводностью, что привело к их значительным исследованиям в последние десятилетия [237, 238].

Помимо своей привлекательности в качестве инженерного материала, NiAl обладает многими физическими свойствами, включая простую кристаллическую структуру, высокоупорядоченную решетку, стабильностью в широком диапазоне концентраций, различные структурные дефекты, обратимый эффект памяти формы и анизотропное упругое и пластическое поведение [237]. Несмотря на выдающиеся физические и химические характеристики, эти материалы обладают ограниченной пластичностью и ударной вязкостью при комнатной температуре, что затрудняет их производство с использованием традиционных методов обработки.

Литье, быстрая кристаллизация, порошковая металлургия и механический синтез применяются для получения NiAl. Между тем, из-за высокой температуры плавления NiAl и требований к вакуумным установкам методы литья имеют значительные производственные затраты [239]. Метод порошковой металлургии ослаблен наличием стабильного поверхностного оксидного слоя Al₂O₃, в связи с чем большинство алюминидов трудно спекать до максимальной плотности без давления [240].

Другой метод производства NiAl - это синтез горением (СГ). Этот метод является альтернативным для получения широкого спектра материалов, таких как керамика, композиты, металлы и сплавы. Он основан на использовании самоподдерживающихся экзотермических реакций, которые приводят к образованию твердых продуктов с требуемыми фазовыми и микроструктурными характеристиками, а также физическими свойствами. Этот метод был открыт в СССР в конце 1960-х годов [241] и его история и развитие отражены в нескольких обзорных публикациях и исследованиях [242-244].

Основные этапы образования фазы NiAl в процессе синтеза горением были выдвинуты на основе исследований механизмов горения в системе Ni-Al [245, 246]. При достижении на первом этапе температуры 640 °С, в местах контакта частиц образуется жидкая фаза, которая приводит к образованию NiAl₃ в результате взаимодействия между жидким Al и Ni. Повышение температуры до температуры плавления Al (660 °С) приводит к увеличению количества жидкой фазы, за счет чего частицы никеля смачиваются Al, приводя к образованию фазы Ni₂Al₃. Поскольку процессы диффузии и массопереноса ускоряются при повышении температуры, диффузия Ni в жидкой фазе также ускоряется с ростом температуры; приводя к увеличению количества Ni₂Al₃. При температурах выше 1133 °С начинает образовываться фаза NiAl. Полностью однофазный продукт образуется при температурах выше 1683 °С. На рисунке 1.17 схематически изображены этапы получения NiAl в процессе синтеза горением.

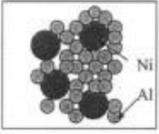
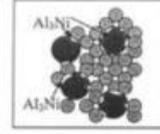
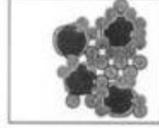
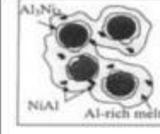
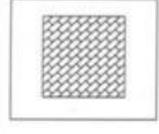
				
исходные порошки Ni и Al	Образование Al_3Ni при контактном плавлении	Слияние мелких частиц на поверхности частиц Ni и образование пленки Al_3Ni	Начало формирования фазы NiAl	Кристаллизация фазы NiAl

Рисунок 1.17 – Этапы формирования фазы NiAl в процессе синтеза горением [247]

Кроме того, некоторые исследования показывают, что активация исходной смеси с помощью ВЭМО оказывает значительное влияние на кинетику горения [248-250]. В работе [251] показано, что использование кратковременной ВЭМО реакционноспособных частиц Ni+Al приводит к формированию наноструктурированных композиционных частиц. Было обнаружено, что увеличение доли нанослоистой структуры, содержащейся в композиционных частицах, снижает температуру их воспламенения в пределах от 700 до 500 К. Также показано, что по сравнению с необработанными частицами, материалы с нанослоистой микроструктурой более восприимчивы к воспламенению механическим импульсом. Согласно анализу кинетики и механизма реакции, быстрое растворение никеля в решетке алюминия является причиной низкой температуры воспламенения.

Кроме того, преимущества синтеза горением и спекания под действием электрического поля могут быть объединены в процесс, известный как реакционное искровое плазменное спекание (РИПС). Протекание экзотермической химической реакции позволяет внести дополнительную энергию во время ИПС [252]. Чтобы сохранить тонкую структуру наночастиц или нанокомпозитов в результате химической реакции в ИПС необходимо тщательно осуществлять подбор реагентов и способа их получения. Инициирование реакции при РИПС осуществляется одновременно во всем объеме образца, поэтому необходимо максимально измельчить частицы реагентов и тщательно их перемешать, чтобы избежать анизотропии микроструктуры [253].

1.3.3. Керамический композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$

Керамические композиты на основе оксида алюминия обладают высокими механическими свойствами, включая высокую твердость, износостойкость, химическую стойкость и стойкость к термическому удару [254-259]. При этом применение керамик из Al_2O_3 ограничено из-за относительно низкой вязкости разрушения, обусловленной низкой подвижностью дислокаций [260]. Как было показано в [261], вязкость разрушения может быть повышена как за счет армирования, так и за счет изменения его микроструктуры.

В последние десятилетия особое внимание уделялось тугоплавкой керамике $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, в которой матрица оксида алюминия армирована фазой карбида кремния (SiC) в виде дискретных частиц или волокон [262]. Было показано, что добавка SiC повышает прочность, сопротивление износу и ползучести, а также вязкость разрушения материала [258, 263-270]. В исследовании [271] представили концепцию создания нанокompозитов путём добавления наноразмерных частиц SiC в матрицу Al_2O_3 , благодаря чему были получены материалы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ с прочностью на изгиб более 1 ГПа и улучшенной вязкостью при разрушении.

Эффект упрочнения в основном связан с изменением микроструктуры керамики, в частности с измельчением зерна [272]. Кроме того, введение частиц SiC в оксид алюминия приводит к изменению механизма разрушения с межкристаллитного на транскристаллитный [269]. Кроме того, было показано, что керамика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ обладает эффектом самозалечивания [272, 273].

Несмотря на то, что механические свойства композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ выше, чем свойства объемного оксида алюминия, их коммерциализация ограничена из-за фактического отсутствия доступного и простого метода изготовления плотных, бездефектных керамических образцов со сложной формой, содержащих однородно распределенные армирующие включения SiC [255]. В большинстве исследований для получения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ использовалось горячее

прессование [256-258, 274], а с ростом популярности ИПС в последние годы появилось несколько работ, в которых этот метод также применялся для изготовления композитов [267, 275, 276]. Основной целью исследователей было выявление влияния содержания SiC в диапазоне до 20 масс.% на механические свойства композитов. Также было изучено влияние размера частиц SiC (от микро до нано) [256, 257, 266, 277]. Сообщается, что при одной и той же объемной доле SiC твердость по Виккерсу композитов Al_2O_3/SiC , изготовленных методом горячего прессования, остается постоянной в диапазоне используемых размеров частиц SiC от 50 до 200 нм (например, ~20 ГПа при 20 масс.% SiC). Кроме того, было отмечено, что композиты, содержащие SiC с размером частиц 50 нм, имели несколько меньшую относительную плотность по сравнению с композитами с частицами SiC размером 200 нм (98 и 99% соответственно). В работе [276] изготовили композит Al_2O_3/SiC с помощью ИПС, и было показано, что материал с микронным размером зерен SiC демонстрирует более высокие механические свойства по сравнению с наночастицами SiC. Эффект объясняли значительной агломерацией наночастиц, что тормозило спекание и, как следствие, приводило к снижению относительной плотности и механических свойств образцов. Авторы работы [278] сформировали новые представления о механизмах формирования структуры для композитов Al_2O_3 и показали, что увеличение добавки SiC приводит к заметному измельчению зерен оксидной фазы.

1.2 Выводы и постановка задач диссертации

При рассмотрении проблем, описанных в различных разделах этой главы, становится очевидным, что так как метод ВИПС используется всего несколько лет, существует недостаток знаний о процессах, протекающих при его реализации. В результате нехватка фундаментальных исследований

ощущается больше, чем данных, которые сосредоточены исключительно на экспериментах и характеристике материалов. Согласно исследованию литературы, следующие темы и вопросы привлекли меньше внимания и нахождение ответов на них были сосредоточены усилия в данной работе.

В случае псевдосплавов Cu–Cr необходимо решить следующие проблемы:

- I. Какое влияние оказывает скорость нагрева на кинетику уплотнения в процессе ВИПС?
- II. В чем отличие воздействия ВЭМО на микроструктуру этих псевдосплавов по сравнению с традиционным смешиванием?
- III. В чем разница между потреблением энергии в процессах ВИПС и ИПС?
- IV. Как тепло и электрический ток распределяются в процессе ВИПС?
- V. Какое влияние окажет такое распределение на окончательную микроструктуру материала?
- VI. Каковы наилучшие условия для получения однородного образца и что следует учитывать во время обработки ВИПС?

После изучения предыдущих публикаций о влиянии электрического тока на реакционную способность материалов, как указано в разделе 1.3.2.1, было обнаружено, что этот эффект совершенно по-разному описан для разных материалов. Разброс результатов по влиянию электрического тока на твердофазную диффузию в бинарных системах металл-металл может свидетельствовать о том, что эффект зависит от природы системы; таким образом, каждую систему следует исследовать независимо. С другой стороны, это может быть связано с используемой методологией. Например, исследования, заявляющие о положительном эффекте влияния на твердофазную диффузию имеют два фундаментальных недостатка. Во-первых, результаты, полученные в экспериментах в условиях ИПС, были сопоставлены с теми, которые описаны в литературе. Хорошо известно, что сравнение данных исследований, в которых использовались разные

экспериментальные процедуры, не дает четкого понимания явления. Во-вторых, во всех случаях контролировалась температура на поверхности матрицы. Экспериментальные и расчетные исследования выявили значительную разницу температур (до 100 К) между образцом и матрицей, особенно для электропроводящих материалов [279-281]. Точный мониторинг температуры образца имеет решающее значение для исследования явлений массопереноса.

Поэтому необходимо провести исследование, имеющее следующие условия:

- I. Исследовать влияние электрического поля на реакционную способность в бинарной системе металл-металл в условиях ИПС, избегая недостатков предыдущих исследований.
- II. Использовать уникальную конструкцию матрицы, которая позволяет анализировать процесс диффузии не только с прохождением электрического тока через среду и без него, но и в других идентичных условиях.

Также установлено, что процессу реакционного высокоскоростного искрового плазменного спекания (РВИПС), являющегося одним из перспективных методов получения различных материалов, до сих пор уделялось очень мало внимания. В связи с этим исследования по данной теме требуют решения следующих вопросов:

- I. Какое влияние оказывает электрический ток на кинетику химических реакций?
- II. Какова взаимосвязь между процессом консолидации и химическими реакциями при различных параметрах ИПС и ВИПС (скорость нагрева, давление, температура)?
- III. Каковы наилучшие условия РИПС и РВИПС для использования их особенностей?

Наконец, важно понимать, как РИПС работает с высокотемпературными материалами. Для этого необходимо выбрать трудно спекаемый материал и изготовить его с использованием нескольких процессов, таких как ВИПС, ИПС и РИПС. Затем следует сравнить кинетику консолидации, микроструктуру и физико-механические характеристики образцов, полученных с использованием различных процедур, чтобы оценить преимущества и недостатки этих подходов по сравнению друг с другом.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Исходные материалы

В данной работе использовали порошки металлов, оксидов и литые прутки, характеристики которых представлены ниже.

2.1.1 Система Cu-Cr

В работе использовали электролитические порошки меди и хрома. Порошки меди имели дендритную форму со средним размером частиц 63 мкм, производства АО «Уралэлектромедь» (Россия). Порошок хрома с удлинённо-граненной морфологией со средним размером частиц от 20 до 63 мкм, производства АО «Полема» (Россия). В таблице 2.1 показано содержание примесей в данных порошках согласно паспортным данным, морфология показана на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Содержание примесей в порошках меди и хрома

Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %							
	Fe	Pb	As	Sb	O ₂	SO ₄	HNO ₃	Влага
Cu	0,018	0,05	0,003	0,005	0,1	0,01	0,04	0,05
	Примеси, максимальное значение (ppm)							
Cr	C	N	O		S			
99,99	50	40	120		20			

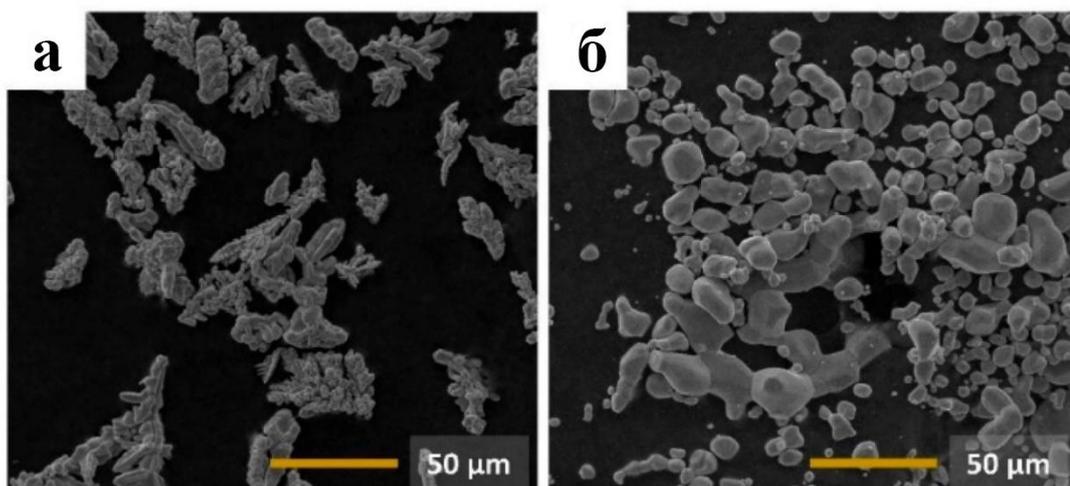


Рисунок 2.1 – Морфология исходных порошков Cu (а), Cr (б)

2.1.2 Система Ni-Al

2.1.2.1 Металлические прутки

В работе использовали литые прутки алюминия (чистота 99,9 %, Genggang, Китай) и никеля (чистота 99,99 %, Blueprints, Китай) круглого сечения, диаметром 10 мм. В таблице 2.2 представлено содержание примесей в данных прутках согласно паспортным данным производителя.

Таблица 2.2 – Содержание примесей в прутках алюминия и никеля

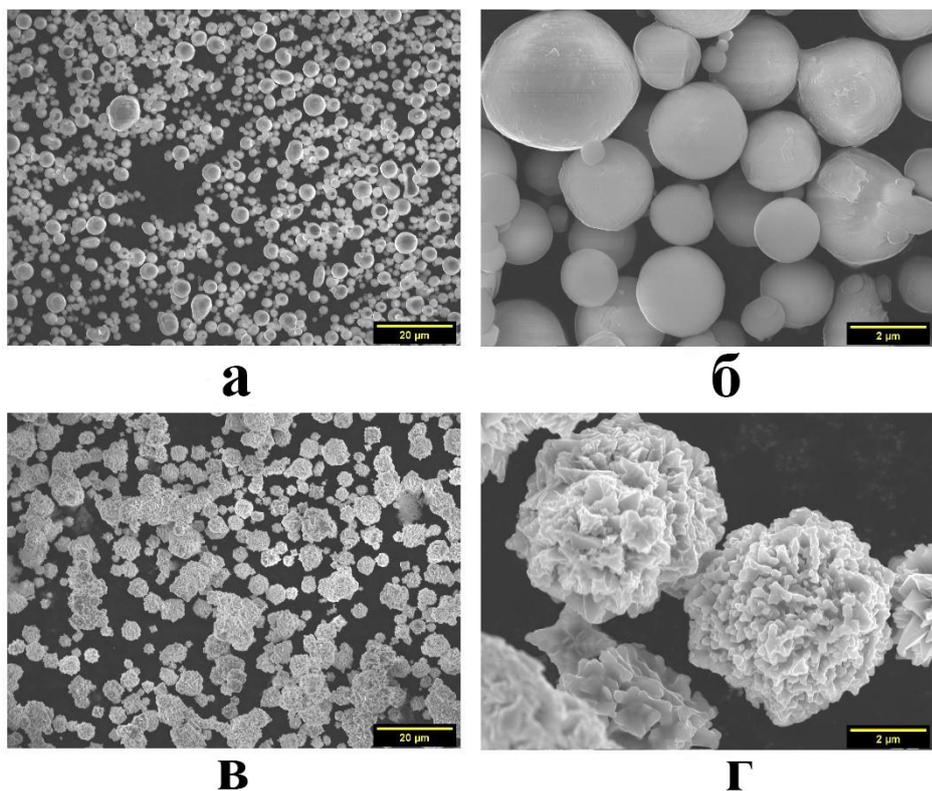
Алюминиевый пруток							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
Al	Fe + Si	Cu	Mn	Zn			
99,9	0,095	<0,005	<0,005	<0,001			
Никелиевый пруток							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
Ni	Mn	Cu	Fe	C	Si	Cr	S
99,9	< 0,035	< 0,025	< 0,03	< 0,015	< 0,03	< 0,02	< 0,001

2.1.2.2 Металлические порошки

Коммерческий порошок Al (Полема, Россия) с чистотой > 98,6 %, средним размером частиц 3 мкм и сферической формой частиц. А также порошок никеля чистотой 99,9 % со средним размером частиц 5 мкм (Полема, Россия). В таблице 2.3 показано содержание примесей в никелевых и алюминиевых порошках по данным производителей, Морфология порошков Al и Ni показана на рисунке 2.2.

Таблица 2.3 – Содержание примесей в порошках никеля и алюминия

Алюминиевый порошок							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
Al	Fe	Cu	Si	H ₂ O			
98,6	0,02	< 0,015	< 0,02	< 0,001			
Никелиевый порошок							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
Ni	Zn	Cu	Fe	C	Co	P	S
99,9	< 0,001	< 0,01	< 0,03	< 0,056	< 0,05	< 0,005	< 0,05



а, б) порошок алюминия; в, г) порошок никеля

Рисунок 2.2 – Морфология порошка и частицы различных прекурсоров

2.1.3 Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$

Использовали два порошка оксида алюминия, со средним размером 10 мкм (ООО «Сапфир», Россия) и 50 нм (БелГУ, Россия). Порошок карбида кремния (ООО «Сапфир», Россия) со средним размером 5 мкм. Для приготовления реакционных смесей Si/C использовали кремний со средним размером частиц 63 мкм и сажу марки Н-330 со средним размером частиц 50 мкм, оба порошка производства ООО «Сапфир», Россия. Содержание примесей в порошках карбида и оксида кремния, сажи и кремния приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Содержание примесей в порошках SiC, Al₂O₃, Si и сажи

Порошок SiC							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
SiC	Fe ₂ O ₃	Si+SiO ₂	Другие	H ₂ O			
99	0,3	0,2	< 0,4	< 0,1			
Порошок Al ₂ O ₃							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение масс. %						
Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
99,5	< 0,02	< 0,001	< 0,06	< 0,04	< 0,03	< 0,3	< 0,03
Порошок Si							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
Si	Al	Fe	Ca	P			
>99,5	0,2	≤ 0,2	0,2	0,004			
Сажа							
Основной элемент (%)	Примеси, максимальное значение, масс. %						
C	H	O	S	N	Пепел		
98,2	0,4	0,4	0,8	0,001	0,2		

2.1 Подготовка исходных материалов

2.2.1 Приготовление порошковых смесей

В данной работе использовали два типа мельниц, одна для приготовления порошковых смесей без значительного изменения размера и морфологии порошков, другая с применением процесса ВЭМО. Для смешивания порошков применяли шаровую валковую мельницу WiseMixSBML (DAIHAN Scientific, Корея), которая показана на Рисунок 2.3



Рисунок 2.3 – Шаровая валковая мельница «Wise Mix»

ВЭМО порошков проводили на шаровой планетарной мельнице «Активатор-2S» (Активатор, Россия), представленной на Рисунок 2.4.



Рисунок 2.4 – Планетарная шаровая мельница «Активатор-2S»

2.2.1.1 Система Cu–Cr

Порошки смешивали и измельчали в пропорции 55 масс. % Cu и 45 масс. % Cr. Прекурсоры в необходимом весовом соотношении помещали в стальной барабан и подвергали перемешиванию в течение 12 часов при скорости вращения 175 об/мин на валковой мельнице. Порошковая смесь, приготовленная по этой методике, обозначается как «Cu + Cr». Для приготовления нанокпозиционного порошка Cu/Cr применяли ВЭМО.

Порошки Cu и Cr в массовом соотношении 55 масс. % Cu и 45 масс. % Cr загружали в специальные барабаны из нержавеющей стали. Соотношение шаров диаметром 8 мм и порошковой смеси составляло 20:1. Размольные барабаны вакууммировали и наполняли газообразным аргоном под давлением 0,4 МПа, для защиты смеси от окисления на протяжении всей операции механической обработки. Затем проводили ВЭМО с использованием планетарной шаровой мельницы Активатор-2S со скоростью вращения 694 об/мин. Процесс состоял из четырех 15-минутных цикла, разделенных 5-минутными периодами охлаждения. Морфология и структура порошков после ВЭМО представлена на Рисунок 2.5. Видно, что после ВЭМО размер частиц увеличивается по сравнению с исходными прекурсорами и находится в пределах от 2 до 100 мкм при среднем размере ~35 мкм. Однако каждая частица, полученная с помощью ВЭМО, включает в себя как Cu, так и Cr, смешанные на наноструктурном уровне. Порошковая наноконпозиционная смесь, приготовленная с помощью ВЭМО, обозначается как «Cu / Cr».

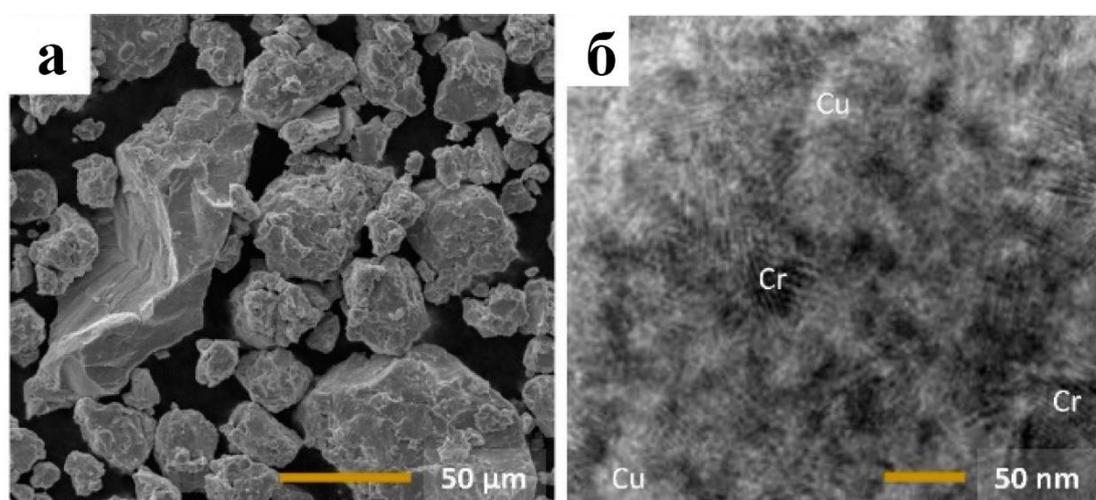


Рисунок 2.5 – РЭМ (а) и ПЭМ (б) микроструктура механически обработанных частиц Cu / Cr

2.2.1.2 Система Ni-Al

Для приготовления нанокomпозиционного порошка Ni/Al применяли ВЭМО, порошки смешивали при атомарном соотношении 1:1, на мельнице Активатор 2S. Соотношение шаров диаметром 7 мм и порошковой смеси составляло 40:1. Размольные барабаны вакууммировали и наполняли газообразным аргоном под давлением 0,4 МПа. Процесс ВЭМО был разделен на две стадии. Вначале, смесь обрабатывали 3 мин в сухом режиме ВЭМО, затем добавляли 10 мл гексана для последующей обработки в течение 2 мин. Скорость вращения водила составляла 694 об/мин. Морфология нанокomпозиционных порошков после ВЭМО показана на Рисунок 2.6. Из полученно микроструктуры видно, что полученные частицы состоят из металлов Ni и Al, которые равномерно распределены на наноструктурном уровне. Средний размер частиц после ВЭМО составляет около 25 нм. Порошковая нанокomпозиционная смесь, приготовленная с помощью ВЭМО, обозначается как «Ni / Al».

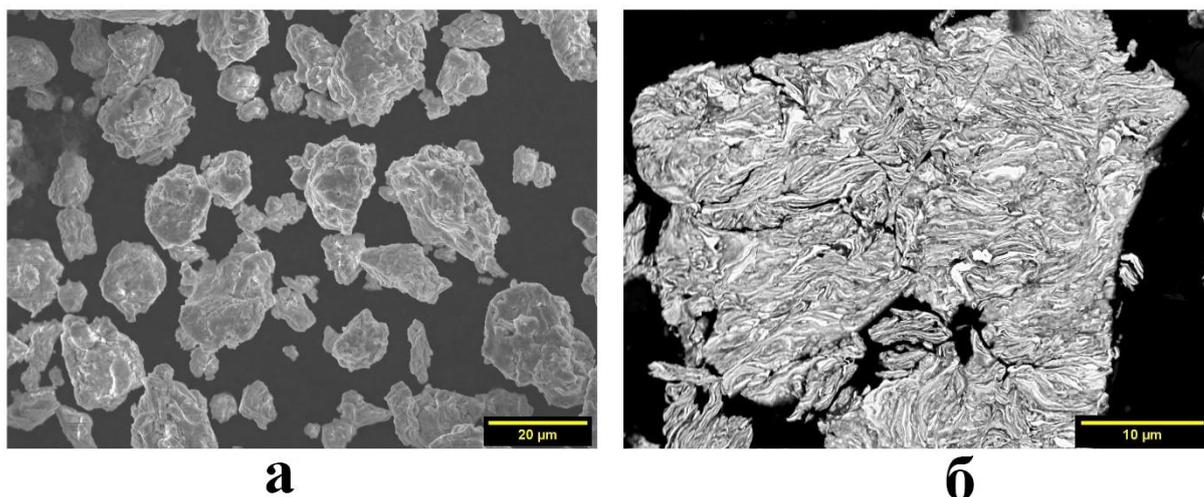


Рисунок 2.6 – Морфология порошка (а) и шлиф поперечного сечения нанокomпозиционных частиц (б) смеси Ni/Al

2.2.1.3 Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$

Смесь Si/C при атомарном соотношении 1:1, получали методом ВЭМО в планетарной шаровой мельнице Активатор-2S. Порошки обрабатывались в течение 15 минут в атмосфере аргона (0,4 МПа). Порошковые смеси $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Si/C}$ перед спеканием также подвергались ВЭМО в течение 5 мин в атмосфере аргона. Масса загружаемой порошковой смеси составляла 18 г, соотношение шаров к порошковой смеси 20:1.

2.2.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе NiAl

Порошок NiAl был получен из реакционных смесей Ni/Al с использованием технологии синтеза горением (СВС). Для подготовки реакционных брикетов смесь загружалась в цилиндрическую пресс-форму диаметром 10 мм и прессовалась под давлением 30 МПа. Затем полученный компакт Ni/Al помещался внутрь лабораторного химического реактора. Реактор вакууммировался, затем заполнялся аргоном под давлением 0,8 МПа. Реакция инициировалась нагревом вольфрамовой спирали. Далее проходил синтез в режиме СВС, продуктом реакции которого являлся интерметаллид NiAl. После синтеза и охлаждения, образец вынимали из реактора, измельчали до порошкообразного состояния. Морфология порошка и поперечное сечение синтезированных порошков представлены на рисунке 2.7.

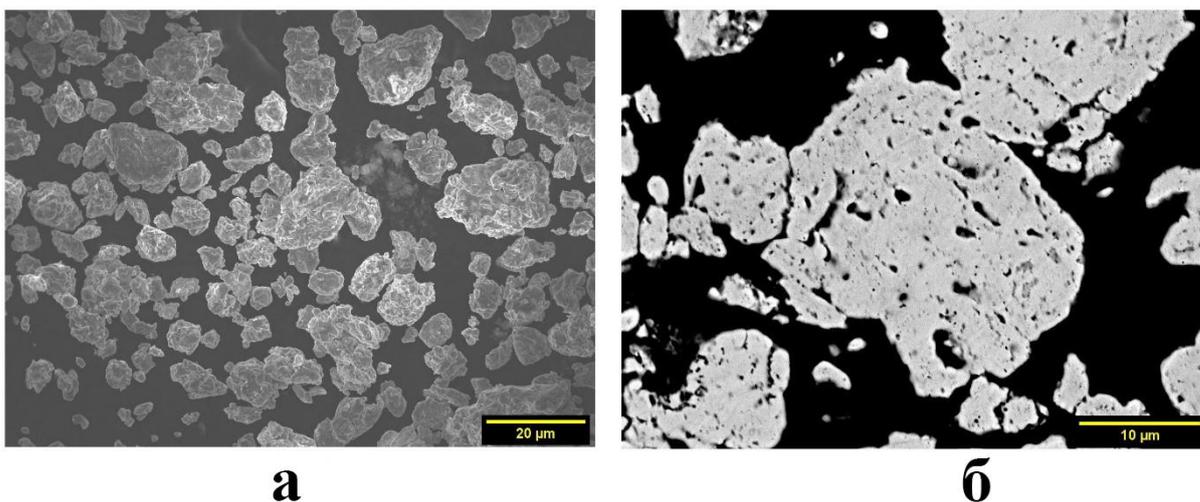


Рисунок 2.7 – Морфология порошка (а) и поперечное сечение частиц (б) синтезированных частиц NiAl

2.2.3 Подготовка диффузионной пары

Алюминиевые и никелевые прутки разрезали на части для получения дисков высотой 5 мм и диаметром 10 мм. Для данного процесса использовалась графитовая матрица, в которую устанавливалось от 5 до 6 образцов. Для подготовки шлифов образцов использовалась шлифовально-полировальная установка и полировальные диски Tegamin (Struers, Дания). После механической полировки образцы снимались с держателя, чтобы не повредить их поверхность. Затем образцы очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне в течение 20 мин. После всех этапов подготовки каждый образец алюминия и никеля имел форму дисков диаметром 10 мм и высотой 4 мм.

2.3 Консолидация

Все эксперименты по ИПС проводились на установке SPS LABOX 650 (SinterLand, Япония). На Рисунок 2.8 показан внешний вид данной установки, технические характеристики установки приведены в Таблица 2.5.

Для всех экспериментов, проведенных в этом исследовании, использовали режим импульсного постоянного тока, с длительностью импульсов 40 мс и паузой в 7 мс. Во избежание окисления образцов все

эксперименты проводили при вакууме ~ 10 Па. В зависимости от системы материалов и температуры спекания использовали два типа контроля температуры. Для экспериментов, проводимых при температуре до 1000 °С, температуру образца измеряли термопарой типа К (диаметр 200 мкм), расположенной внутри отверстия, просверленного в стенке графитовой матрицы на расстоянии 2 мм от боковой поверхности образца и на половине высоты матрицы. Расположение термопары обеспечивало близость измеряемой температуры к истинной температуре образца. Для экспериментов, проводимых при температуре выше 1000 °С, температуру контролировали с помощью пирометра (серия IR-АН, Япония), который был сфокусирован внутри отверстия, просверленного в стенке графитовой матрицы. Начальный порог измерения температуры пирометром составляет 570 °С.



Рисунок 2.8 – Установка искрового плазменного спекания SPS LABOX 650

Таблица 2.5 – Основные характеристики установки искрового плазменного спекания SPS LABOX 650

Название модели	LABOX 650
Максимальное давление прессования	60 кН
Перемещение по оси Z	150 мм (высота в открытом состоянии 250 мм)
Диаметр электрода	90 мм
Максимальная температура	2500 °С (2200 °С при нормальном использовании)
Вакуумная система	Роторный насос (максимальный вакуум; 6 Па)
Максимальный ток	5000 А

В ходе ИПС регистрируются такие параметры как температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение пуансонов и вакуумметрическое давление камеры. Усадка образцов фиксируется путем регистрации перемещения электродов с точностью 1 мкм. Термическое расширение пресс-оснастки при проведении экспериментов учитывается путем калибровки системы по эталонным измерениям, полученным в идентичных условиях без спекаемых образцов.

2.3.1 Схемы спекания

2.3.1.1 Схема искрового плазменного спекания

Схема проведения ИПС представлена на рисунке 2.9. Для проведения ИПС спекаемые порошки помещали в цилиндрическую графитовую прессформу, между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,4 мм. Применяемая графитовая бумага также действует как твердая смазка, уменьшая трение между подвижными частями.

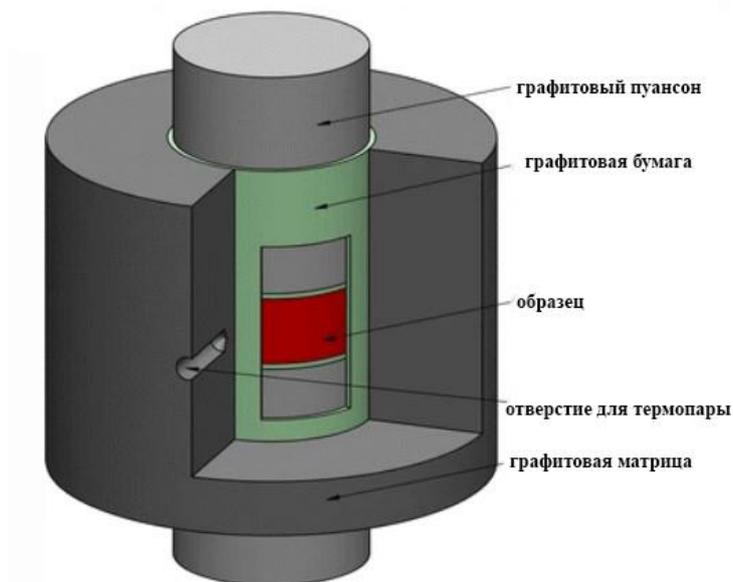


Рисунок 2.9 – Схема ИПС

2.3.1.2 Схема высокоскоростного искрового плазменного спекания

Схема ВИПС аналогична схеме ИПС, но с одним отличием. В случае консолидации методом ВИПС (Рисунок 2.10) на внутреннюю поверхность матрицы наносился электроизолирующий слой нитрида бора (BN) или оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 0,2 мм. Электрическая изоляция между графитовой матрицей и пуансонами проверялась до и после каждого эксперимента с помощью мультиметра. Представленная схема используется для всех экспериментов ВИПС и РВИПС.

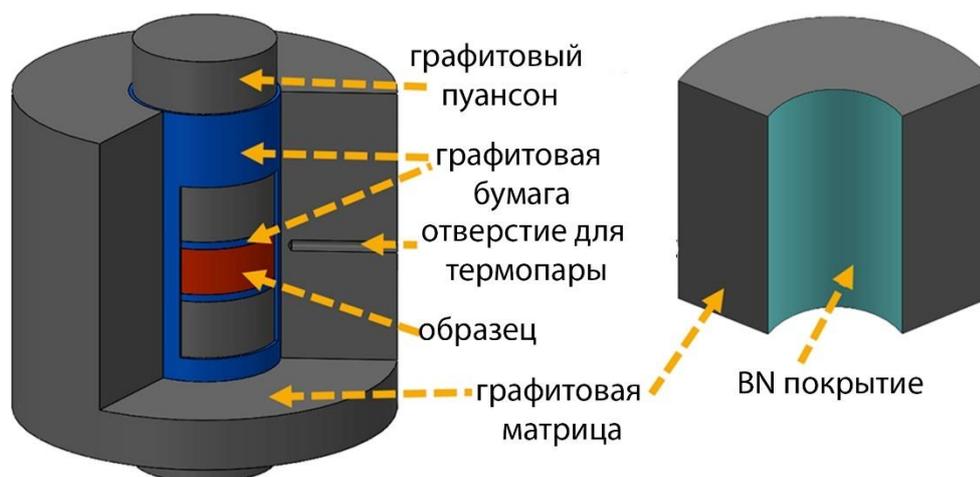
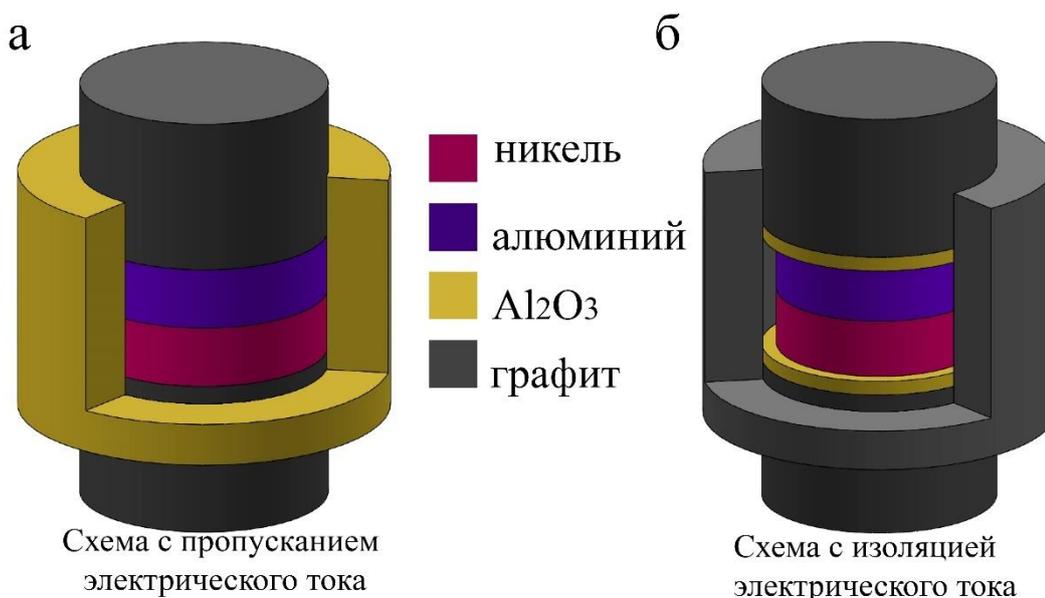


Рисунок 2.10 – Схема ВИПС

2.3.1.3 Схемы ИПС диффузионных пар

Для исследования влияния электрического тока на реакционно–диффузионную систему были использованы две конфигурации, которые показаны на рисунке 2.11. Пресс-форма из оксида алюминия с толщиной стенки 10 мм и высотой 20 мм была использована в первой конфигурации, обозначенной как схема с применением электрического тока (рисунок 2.11а). Поскольку матрица в первом случае была изготовлена из электроизоляционного материала, электрический ток проходил только через диффузионную пару. Данная конфигурация позволила исследовать влияние электрического тока на диффузионные процессы между Ni и Al. Во второй конфигурации (рисунок 2.11б) диффузионная пара располагалась в графитовой матрице с внешним диаметром 40 мм и внутренним диаметром 20 мм. Стоит обратить внимание, что боковые поверхности дисков Ni и Al не контактировали с графитовой матрицей, т.к. их диаметр составлял 10 мм. Кроме того, между верхними поверхностями диффузионной пары и графитовыми пуансонами были вставлены пластины из Al_2O_3 толщиной 10 мм. Следовательно, электрический ток не мог проходить как через боковые стороны (геометрический фактор), так и через верх или низ (электроизолирующий оксид алюминия) диффузионной пары. Предварительный нагрев образца происходил за счет конвекции, излучения (сбоку) и теплопроводности (сверху/снизу). Эта конфигурация обозначается как схема с изоляцией электрического тока.



(а) схема с пропусканием электрического тока; (б) схема с изоляцией электрического тока

Рисунок 2.11 – Схема ИПС диффузионных пар

2.3.2 Условия спекания

2.3.2.1 Система Cu-Cr

Для каждого эксперимента ВИПС порошковую смесь помещали в пресс-форму для предварительного холодного прессования при давлении 50 МПа. Цилиндрические графитовые пресс-формы имели внутренний диаметр 13 мм, внешний диаметр 30 мм и высоту 30 мм. Относительная плотность прессовок перед стадией предварительного нагрева составляла $55 \pm 1 \%$ и $65 \pm 1 \%$ для нанокomпозиционных частиц Cu/Cr и смесей Cu + Cr соответственно.

Применяемые в работе условия спекания показаны на рисунке 2.12. При ВИПС температуру повышали со скоростью 100 К/мин до 473 К, после достижения данной температуры, за 5 сек увеличивали значения тока до необходимой величины. Таким образом, в схеме ВИПС максимальная температура не выбирается заранее, а измеряется по факту. Выдержка при ВИПС составляет 10 сек. Также в работе использовали два варианта приложения давления прессования (обозначены как план А и план Б). При

осуществлении плана А давление 50 МПа прикладывалось при комнатной температуре и поддерживалось постоянным до завершения спекания. При плане Б, задавалось минимальное давление 0,1 МПа и поддерживаемой до 473 К, с последующим его быстрым повышением до 50 МПа. В таблице 2.6 приведены экспериментальные условия для различных экспериментов. Для идентификации образцов использовали обозначение W_X_Y_Z, где «W» — вид спекания (ИПС или ВИПС), «X» — тип используемого порошка (Cu + Cr или Cu/Cr), «Y» — температура спекания, «Z» — вариант приложения давления прессования (план А или Б).

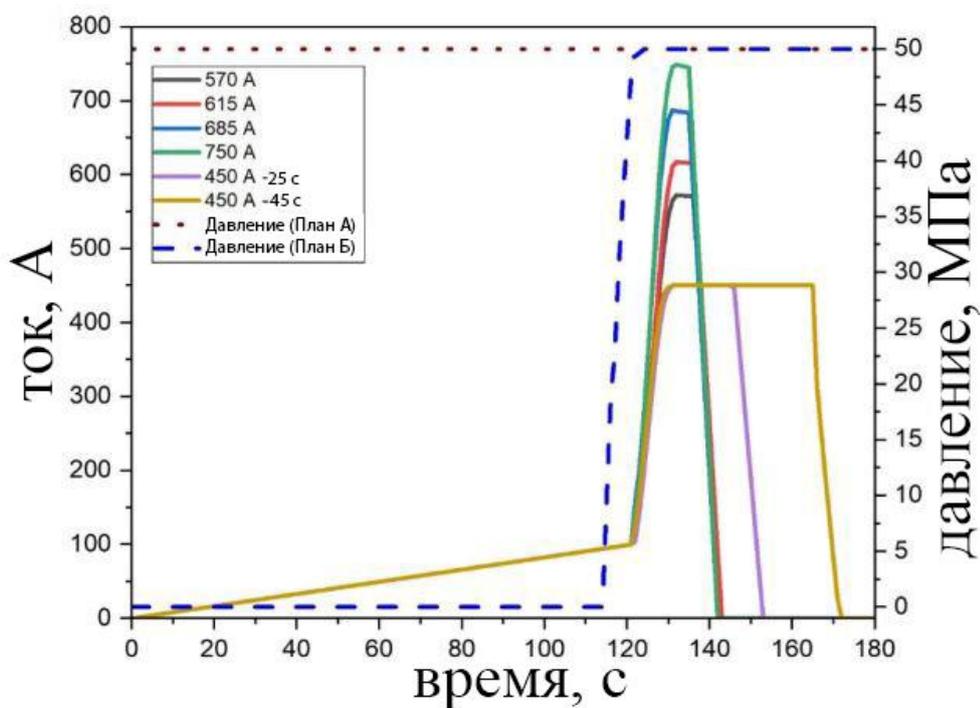


Рисунок 2.12 – Условия спекания ВИПС для различных схем консолидации

Таблица 2.6 – Условия спекания для разных схем консолидации

Диаметр образца (мм)	Электрический ток (А)	Порошок	Длительность (сек)	T* (К)	Приложенное давление (МПа)	Номенклатура
12.7	450	МА	25	823	План А**	ВИПС_Cu/Cr_823
		МА	45	1043	План А	ВИПС_Cu/Cr_1043
	570	МА	15	673	План А	ВИПС_Cu/Cr_673
	615	МА	15	698	План Б***	ВИПС_Cu/Cr_698_Б
		без МА	15	698	План А	ВИПС_Cu+Cr_698
		МА	15	698	План А	ВИПС_Cu/Cr_698_А
	685	МА	15	748	План Б	ВИПС_Cu/Cr_748_Б
		МА	15	748	План А	ВИПС_Cu/Cr_748_А
	750	МА	15	818	План Б	ВИПС_Cu/Cr_818_Б
		МА	15	818	План А	ВИПС_Cu/Cr_818_А
26	600	МА	15	-	План А	Образец А
	760	МА	15	-	План А	Образец Б
<p>* В случае экспериментов ВИПС температура спекания заранее не задавалась, а фиксировалась в конце стадии нагрева.</p> <p>** Давление 50 МПа применялось с начала эксперимента и до его окончания;</p> <p>*** Минимальное давление 0,1 МПа применялось до 473 К, затем его быстро увеличивали до 50 МПа;</p>						

Для изучения влияния температуры и распределения электрического тока на микроструктурную однородность в процессе эксплуатации ВИПС были изготовлены образцы большего диаметра. При этом порошок Cu/Cr (3 г), полученный с помощью ВЭМО, помещали в графитовую пресс-форму с внутренним радиусом 13 мм, толщиной стенки 10 мм и высотой 40 мм. Затем нанокпозиционный порошок подвергали холодному прессованию при внешнем давлении 50 МПа. Давление, приложенное к образцам, сохранялось на протяжении всей процедуры спекания. Для консолидации образцов

методом ВИПС температуру повышали до 473 К при скорости нагрева 100 К/мин; после этого мощность была резко увеличена до желаемого уровня, и устройство было выключено. В данном исследовании использовались два значения 27 % и 33 % мощности устройства, что соответствовало 600 и 760 А приложенного тока соответственно. Далее «Образец А» относится к образцу, полученному с использованием 27% мощности, а «Образец Б» соответствует образцу, полученному с использованием 33% мощности.

2.3.2.2 Система Ni–Al

2.3.2.2.1 Порошковые смеси

Для каждого эксперимента спекания порошковую смесь помещали в пресс-форму для предварительного холодного прессования при давлении 35 МПа. Цилиндрические графитовые пресс-формы имели внутренний диаметр 12,7 мм, внешний диаметр 48 мм и высоту 52 мм. Относительная плотность прессовок перед стадией предварительного нагрева составляла 53 ± 1 % и 47 ± 1 % для нанокпозиционных частиц Ni/Al и интерметаллида NiAl соответственно. В экспериментах по ИПС использовали следующие скорости нагрева: 5, 100, 200 и 400 К/мин. Максимальная температура составляла 1273 К, при данной температуре образец выдерживали 5 мин. В случае применения ВИПС, устанавливали электрический ток величиной 460 А, который оставался постоянным в течение 58 с.

2.3.2.2.2 Диффузионная пара

Для изотермической термообработки дисков Ni и Al были выбраны три различные температуры 803, 833 и 863 К, которым соответствовали следующие плотности тока 4000, 5000 и 6400 кА/м² соответственно. Скорость

нагрева составляла 100 К/мин, выдержка при спекании течение 5400 с (1,5 ч), 10800 с (3 ч) и 18000 с (5 ч) при каждой из выбранных температур.

2.3.2.3 Система Al_2O_3/SiC

Внутренний диаметр графитовой пресс-формы для всех испытаний составлял 15 мм. Условия спекания для различных экспериментальных схем приведены в таблице 2.7. ИПС и ВИПС проводили при следующих условиях: температура спекания 1400-1700 °С, время выдержки 10 мин, давление прессования 50-70 МПа, вакуум 10 Па. При ВИПС величина электрического ток составляла 775 А и давление прессования 50 МПа.

Таблица 2.7 – Параметры спекания для разных схем консолидации

Тип спекания	Исходный порошок	Номенклатура	Температура спекания, °С	Приложенное давление, МПа ^{***}	Выдержка, мин	Вакуум, Па
ИПС	Микрон-ный размер $Al_2O_3 - SiC$	A_mSX^*	1400 – 1700	$P_1=10$ $P_2=50-70$	10	10
	Нано-размер $Al_2O_3 - SiC$	A_nSX				
РИПС	Микрон-ный размер $Al_2O_3 - Si/C$	A_mS_rX	1600	$P_1=10$ $P_2=50-70$	10	10
ВИПС	Микрон-ный размер $Al_2O_3 - SiC$	A_mS_fX	1650 **	$P=50$	0	10

*Х показывает массовую долю SiC.

** В случае экспериментов ВИПС температура спекания заранее не задавалась, а фиксировалась в конце стадии нагрева.

*** В случае ИПС и РИПС начальное давление (P_1) применялось до температуры 600 °С, затем его повышали до требуемого значения (P_2); для ВИПС давление (P) оставалось постоянным на протяжении всего эксперимента.

2.4 Методы определения микроструктуры материалов

2.4.1 Растровый электронный микроскоп

Для исследования систем Cu–Cr, Ni–Al и Al₂O₃/SiC микроструктурный и элементный анализы проводили с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ) JSM F7600 (JEOL Ltd., Япония) с детекторами электронов обратного рассеяния (BSE) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) со спектральным разрешением 130 эВ (INCA, Oxford Instruments). Для исследования диффузионных пар Ni-Al использовали РЭМ (Vega 3 SB, Tescan, Чехия) с приставкой EDX (Oxford Instruments, Великобритания).

2.4.2 Просвечивающий электронный микроскоп

Структурный анализ на атомном уровне проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) FEI-Titan 80–300 при напряжении 300 кВ.

2.4.3 Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Дифрей 401 (ОАО «Научные приборы», Россия) с использованием монохроматического Cr-K излучения ($\lambda=0,22909$ нм). Рентгенограммы сканировали от 30° до 110° (2°) в режиме пошагового сканирования с шагом сканирования 0,1°. Рентгенограммы были обработаны с использованием порошковых дифракционных данных (PDF).

2.4.4 Методы определения свойств материалов

2.4.4.1 Измерение относительной плотности

Относительную плотность (Δ) образца рассчитывали с помощью формулы $\Delta = \frac{(m/V)}{\rho_{th}}$, где m – масса, V – объема, и ρ_{th} – теоретической плотности образца. Диаметр и высоту образца измеряли с точностью до 1 мкм. Объем спеченных образцов измеряли методом Архимеда с помощью аналитических весов Sartorius ME235 (не менее десяти измерений на воздухе и в дистиллированной воде).

2.4.4.2 Измерение электрического сопротивления

Для измерения удельного электрического сопротивления образцы разрезали на прямоугольные пластины размером 11 мм × 5 мм × 0,2 мм. Измерения проводили с помощью четырехконтактного метода при постоянном токе на установке ООО «КРИОТЕЛ» (Москва, Россия). Выполняли не менее пяти измерений для получения средних значений удельного электрического сопротивления и соответствующих стандартных отклонений.

2.4.4.3 Температуропроводность и проводимость

Температуропроводность материалов измеряли методом лазерной вспышки в интервале температур 25–300 °С в потоке аргона (50 мл/мин) на анализаторе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия). Для этого эксперимента использовали диски диаметром 12,7 мм и высотой от 1,5 до 2 мм. Для каждого образца испытание проводили не менее 5 раз. Теплопроводность (λ) рассчитывали, как $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$, где ρ – плотность материала, C_p – теплоемкость материала, a – температуропроводность.

2.4.4.4 Микротвердость

Механические свойства спеченных образцов Cu-Cr, включая твердость и модуль упругости, измеряли на полированных шлифах с помощью прибора для измерения микротвердости (CSM Instruments, Peuseux, Швейцария) по методу Оливера и Фарра, что позволило определить характеристики путем анализа полученных кривых нагрузки-перемещения. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду (испытание на твердость по Виккерсу), максимальная нагрузка 100 мН, продолжительность одного цикла нагружения-разгрузки составляла 72 с.

В случае образцов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ твердость и трещиностойкость измеряли методом Виккерса с использованием индентора с алмазной пирамидой (LECO, США). Твердость рассчитывали по уравнению (2.1):

$$Hv = 1.8544 \times \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

где P – приложенная нагрузка [кг], d – длина диагонали отпечатка [м], H_v – твердость [ГПа]. Нагрузку 2,94 кг прикладывали в течение периода выдержки 20 с. Для каждого образца проводили не менее 10 индентирований. Трещиностойкость рассчитывали по формуле:

$$K_{1c} = 0.016 \left(\frac{E}{Hv} \right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{P}{c^{\left(\frac{3}{2}\right)}} \quad (2.2)$$

где K_{1c} – вязкость разрушения [$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$], P – нагрузка [Н], c – длина трещины от центра углубления до вершины трещины в метрах [м], E – модуль Юнга [ГПа] и H_v – твердость [ГПа]. Коэффициент Пуассона и модуль Юнга измеряли ультразвуковым методом ASTM E1875-00 на установке Olympus 38DL PLUS.

2.4.4.5 Износостойкость

Коэффициент трения и скорость износа определяли на установке TRIBOMETER (CSM Instruments, США) при следующих условиях: радиус дорожки 6,8 мм, нагрузка 2 Н, максимальная скорость 10 см/с, длина пробега 214 м, воздушная атмосфера влажностью 80 %. В качестве контртела использовали шарики диаметром 3 мм из оксида алюминия. Стандартное отклонение для трибологических измерений составляет 7%.

2.4.4.6 Прочность на сжатие

Прочность образцов на сжатие измеряли с помощью испытательной машины LF-100 (Walter+bai, Швейцария). Для каждого образца было выполнено не менее 10 измерений.

ГЛАВА 3. ФОРМУЛИРОВКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БЫСТРОЙ КОНСОЛИДАЦИИ

3.1 Численные методы

Для оценки полученных экспериментальных результатов важно изучать распределение электрического тока и градиента температуры по объему образца при ИПС и ВИПС. Для решения данных задач проводили численное моделирование с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics®. Расчет градиента температуры в процессе ИПС необходим по двум причинам. Во-первых, измерение точной температуры образца при ИПС является затруднительной задачей, поскольку регистрация температуры происходит через отверстие в боковой поверхности графитовой пресс-формы. Глубина такого отверстия не достигает несколько миллиметров до спекаемого образца, что и приводит к снижению точности определения фактической температуры спекания образца. Во-вторых, присутствующий при ИПС градиент температуры играет существенную роль в определении как однородности микроструктуры образца, так и химического состава. Оценка таких параметров помогает повысить воспроизводимость экспериментов и изготовить детали с идентичной структурой и фазовым составом. Следует отметить, что неоднородность распределения температуры улучшается с увеличением скорости нагрева, что связано с сокращением времени термодинамического равновесия. Такие расчеты подтверждают важность моделирования градиента температуры для процесса ВИПС, который имеет скорость нагрева на порядок выше, чем у ИПС.

3.2 Геометрия оснастки

При расчетах задавали параметры и геометрию графитовых изделий, которые использовали при проведении процессов ИПС и ВИПС. Сборка

состояла из графитовых пуансонов (того же диаметра, что и образец), графитовой матрицы, которая содержала спекаемый образец. Образец оборачивали в графитовую бумагу и слой из оксида алюминия. Схема геометрии графитовых изделий показана на рисунке 3.1.

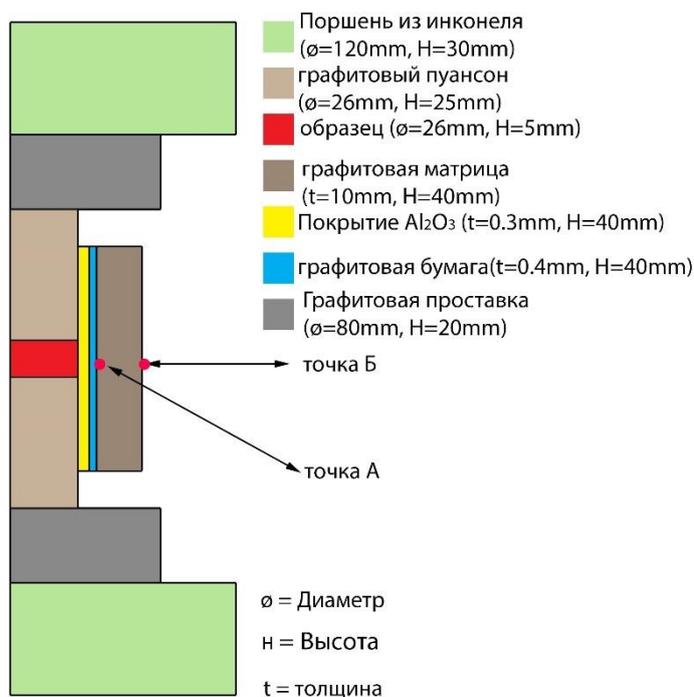


Рисунок 3.1 – Схема геометрии графитовых изделий

3.3 Основные уравнения для численных расчетов

В результате явления Джоулевого нагрева электрический ток, проходящий через материал, создает тепло в процессе ВИПС. Тепло генерируется при прохождении электронов через вещество за счет межмолекулярного трения и колебаний. Для получения равномерного распределения температуры необходимо решить два основных уравнения, а именно уравнения электрического заряда и сохранения энергии.

Уравнения Максвелла описывают электрический ток в системе следующим образом:

$$\nabla J = \nabla(\sigma E) = \nabla(-\sigma \nabla U) = 0 \quad (3.1)$$

где J , σ , E и U — плотность тока, электропроводность, электрическое поле и электрический потенциал, соответственно.

Уравнение энергии для цилиндрической геометрии:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial z} \left(r K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_i \quad (3.2)$$

где, r и z указывают направления; T - температура; K , ρ , и C_p — теплопроводность, плотность и теплоемкость выбранных материалов, соответственно. Основными зависимостями, определяющими расчет являются уравнения теплопроводности, возникающие из-за градиента температуры, и уравнения электрического тока, которые характеризуют протекание тока через проводящую среду.

Параметр q_i относится к Джоулевому теплу, которое рассчитывается как:

$$q_i = JE \quad (3.3)$$

Уравнение электрического тока для цилиндрической формы выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r i_r)}{\partial r} = - \frac{\partial i_z}{\partial z} \quad (3.4)$$

где i_r и i_z обозначают плотности тока в радиальном и осевом направлениях, соответственно.

Для учета рассеиваемой мощности при спекании необходимо определить среднеквадратичное значение плотности тока и напряжения, которое дается уравнением (3.5), где u , P и τ — напряжение, период импульсного постоянного тока и время, соответственно.

$$U_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{P} \int_{t-T}^t u^2(\tau) d\tau} \quad (3.5)$$

1.4 Физико-технологические свойства исследуемых систем

Электрические и тепловые характеристики неразрывно связаны с термоэлектрическими. Из-за значительных перепадов температуры характеристики материала следует рассматривать как функцию температуры. В таблице 3.1 перечислены физические характеристики различных материалов, использованных в численных расчетах в этом исследовании.

Таблица 3.1 – Физические характеристики различных материалов, использованных для моделирования (T в градусах Кельвина)

Материал	Плотность ρ (кг·м ⁻³)	Электрическое сопротивление ρ_e (Ом·м)	Теплоемкость C_p (Дж·кг ⁻¹ К ⁻¹)	Теплопроводность K (Вт·м ⁻¹ К ⁻¹)
Графит [282]	1904 – 0,01414T	$1,7 \times 10^{-5}$ – $1,87 \times 10^{-8}T$ + $1,26 \times 10^{-11}T^2$ – $2,44 \times 10^{-15}T^3$	$34,27 + 2,72T$ – 9,6 $\times 10^{-4}T^2$	123 – $6,99 \times 10^{-2}T$ + $1,55 \times 10^{-5}T^2$
Алюминий [283]	3899	$8,7 \times 10^{19}T^{-4.82}$	850	$39500T^{-1.26}$
Инконель [284]	8430	$9,82 \times 10^{-7}$ + $1,6 \times 10^{-10}T$	3,44 + $2,5 \times 10^{-1}T$	10,1 + $1,57 \times 10^{-2}T$
Cu/Cr [226, 227]	8066	$2,36 \times 10^{-8}$ + $1,37 \times 10^{-10}T$	414	103,5 + $7,57 \times 10^2T$

3.5 Начальные и граничные условия

Начальная температура при ИПС составляла 300 К, а электрический потенциал был равен нулю при $t = 0$. Внешняя поверхность оснастки считалась электрически изолированной. Электрический ток подавался от верхнего

электрода, а нижний использовался в качестве заземления. Коэффициент конвективной теплопередачи для обеих поверхностей составлял $880 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ [285]. Конвективным отводом тепла от внешних поверхностей оснастки при спекании пренебрегали, поскольку рабочая камера вакуумировалась до 10 Па . Радиационное тепловыделение определялось следующим образом:

$$q_r = \sigma_s \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_a^4) \quad (3.6)$$

где ε – коэффициент излучения для графита и инконеля, $0,92$ и $0,67$ соответственно; σ_s – постоянная Стефана-Больцмана; T_e – температура поверхности графитовой матрицы и пуансона; T_r – температура стенок камеры.

Тепловое контактное сопротивление этой поверхности раздела пуансон-электрод моделируется как тонкий слой с эквивалентной толщиной $0,1 \text{ мм}$ и теплопроводностью $0,04 \text{ (Вт/м} \cdot \text{К)}$ [286]. В свою очередь в работе [286], электрическое контактное сопротивление (ЭКС) не учитывают из-за его большой поверхности и низкой плотности тока, которая приводит к низкому рассеиванию тепла. В работе [287] показано, что при повышении температуры и приложенного давления между собранными изделиями оснастки ЭКС уменьшается. При температуре выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении выше 40 МПа ЭКС может быть близок к нулю. В данной работе давление и температура составляют порядка 50 МПа и около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, следовательно можно считать, что ЭКС также равен нулю. Согласно работе [284], остальные границы раздела оснастки можно объединить, т.к. эти материалы изготовлены из одного материала (графита) и имеют одинаковые значения тепло- и электропроводности.

Рисунок 3.2 показывает смоделированную сетчатую ячейку оснастки. Различные размеры неструктурированных треугольных частей были протестированы на независимость от сетки, и независимость от сетки была достигнута 1700 элементами.

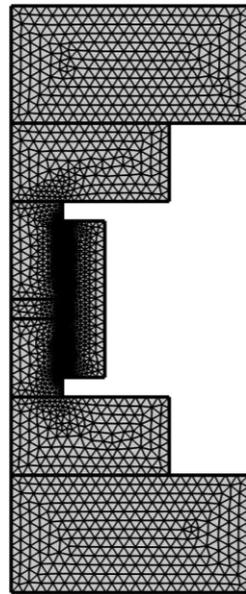


Рисунок 3.2 – Смоделированная сетчатая ячейка оснастки

3.6 Проверка результатов моделирования экспериментальными измерениями

Для проверки теоретической модели рассчитывали температурно-временные профили в точках А и Б (рисунок 3.1) в вышеупомянутых условиях и сравнили их с экспериментально измеренными профилями. На рисунке 3.3 показаны результаты данных сравнений, видно, что численные и экспериментальные результаты хорошо согласуются.

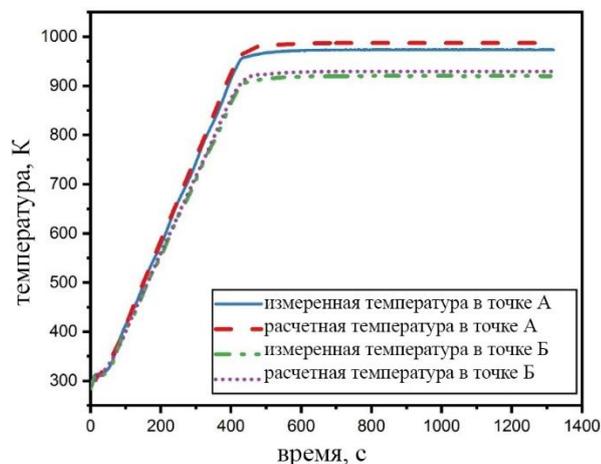


Рисунок 3.3 – Сравнение экспериментальных результатов и моделирования

ГЛАВА 4: ВИПС псевдосплавов Cu-Cr – Экспериментальные и численные результаты

4.1. Кинетика консолидации

Процесс ВИПС проводился в два этапа. Сначала осуществлялся предварительный нагрев порошковой смеси до ~ 473 К с относительно низкой скоростью ~ 100 К/мин. Затем в течение ~ 10 с резко увеличивали силу тока, проходящего через спекаемый образец, до значений 450–685 А, что приводило к его быстрому нагреву. Общая продолжительность процесса от нарастания электрического тока до его полного отключения составляла 15 с.

Точно измерить скорость изменения температуры на втором этапе не представлялось возможным, поэтому она была оценена исходя из точно измеренных значений максимально достигнутых температур. Оценка показала, что при ВИПС скорость нагрева находилась в пределах от 900 до 3000 К/мин (т.е. до 50 К/с), что в 10 – 30 раз превышает скорость нагрева во время процесса ИПС при 100 К/мин.

В таблице 4.1 представлена конечная плотность ($\Delta\rho$) образцов Cu/Cr после ВИПС в течение 15 с.

Типичные кинетические кривые ВИПС (615 А/15 с) для Cu+Cr и Cu/Cr показаны на рисунке 4.1а. Для количественного анализа полученных данных введем так называемый параметр уплотнения (χ), который можно получить из уравнения (4.1):

$$\chi = \frac{\rho_{исх} - \rho_0}{\rho_m - \rho_0} \quad (4.1)$$

где $\rho_{исх}$ – исходная плотность на момент начала консолидации,

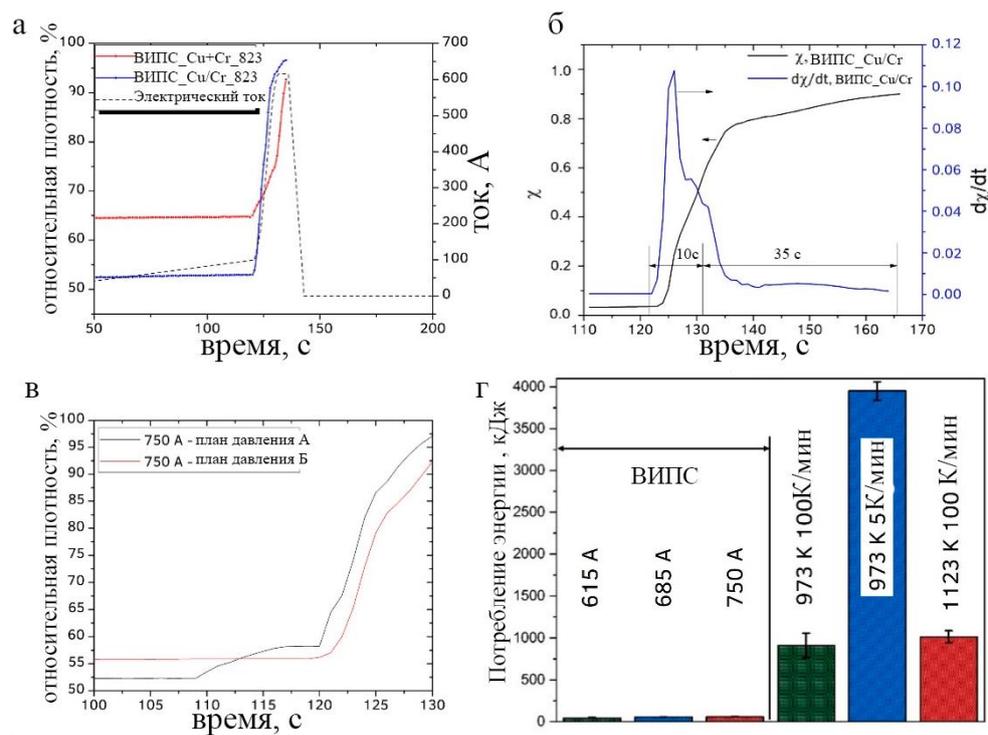
ρ_0 – плотность в момент времени t ,

ρ_m – теоретическая плотность.

Таблица 4.1. Структурные характеристики материалов Cu/Cr, консолидированных методом ВИПС.

Режим	Условия спекания		Относительная плотность (%)	Относительная площадь богатой медью фазы (%)	Размер богатых хромом частиц (мкм ²)
ВИПС	40 К/сек	Схема А	96,1 ± 0,4	4,3 ± 0,3	0,02 ± 0,01
	698/15 сек	Схема Б	97,1 ± 0,3	14,5 ± 0,6	0,05 ± 0,03
	45 К/сек	Схема А	96,1 ± 0,4	4,3 ± 0,3	0,02 ± 0,01
	748/15 сек	Схема Б	97,5 ± 0,4	19,7 ± 0,9	0,93 ± 0,07
	50 К/сек	Схема А	98,9 ± 0,1	38,3 ± 1,2	0,86 ± 0,60
	818/15 сек	Схема Б	99,3 ± 0,2	45,4 ± 2,6	2,13 ± 0,70

Оценка показала, что средние значения скорости консолидации с учетом изменения параметра уплотнения ($d\chi/dt$) составляют в $0,065 \text{ с}^{-1}$ и $0,05 \text{ с}^{-1}$ для образцов Cu/Cr и Cu+Cr соответственно. При этом максимально достигнутые значения $d\chi/dt$ составляли $0,14 \text{ с}^{-1}$ (Cu/Cr) и $0,12 \text{ с}^{-1}$ (Cu+Cr). Таким образом, средние значения скорости консолидации в условиях ВИПС превышали в 20 и 50 раз значения, наблюдаемые при ИПС со скоростью нагрева 100 К/мин [288]. Стоит отметить, оценки исходят из предположения, что $d\chi/dt$ пропорциональна скорости нагрева. Тем не менее, разница в $d\chi/dt$ при спекании механоактивированной смеси Cu/Cr и смеси Cu+Cr была меньше при ВИПС по сравнению с условиями ИПС (см. [288]).



а – влияние механической обработки на уплотнение образцов, изготовленных методом ВИПС; б – кинетические кривые Cu/Cr при ВИПС; в – влияние приложенного давления на относительную плотность; г – потребление энергии при различных способах спекания

Рисунок 4.1 – Параметры консолидации в системе Cu-Cr

Для сравнения скоростей уплотнения на стадии быстрого изменения силы тока и на стадии выдержки при постоянном значении силы тока были проведены эксперименты с относительно низким максимальным током (450 А/45 с) и относительно длительной (35 с) выдержкой при постоянной силе тока (рис. 4.1 б). Видно, что максимальная скорость консолидации ($\sim 0,1 \text{ с}^{-1}$) наблюдается в течение первых 4 с стадии быстрого нарастания тока (общая продолжительность 10 с), затем $d\chi/dt$ снижается до $(3 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ во время выдержки при неизменном значении силы тока (длительность 35 с). Эти значения сопоставимы с аналогичными для этапа предварительного нагрева при ИПС [288]. Данный эффект можно объяснить тем, что при достижении этапа с постоянным значением силы тока температура продолжает расти, как показано на рисунке 4.2. В итоге после 45-секундного процесса спекания было достигнуто практически полное уплотнение.

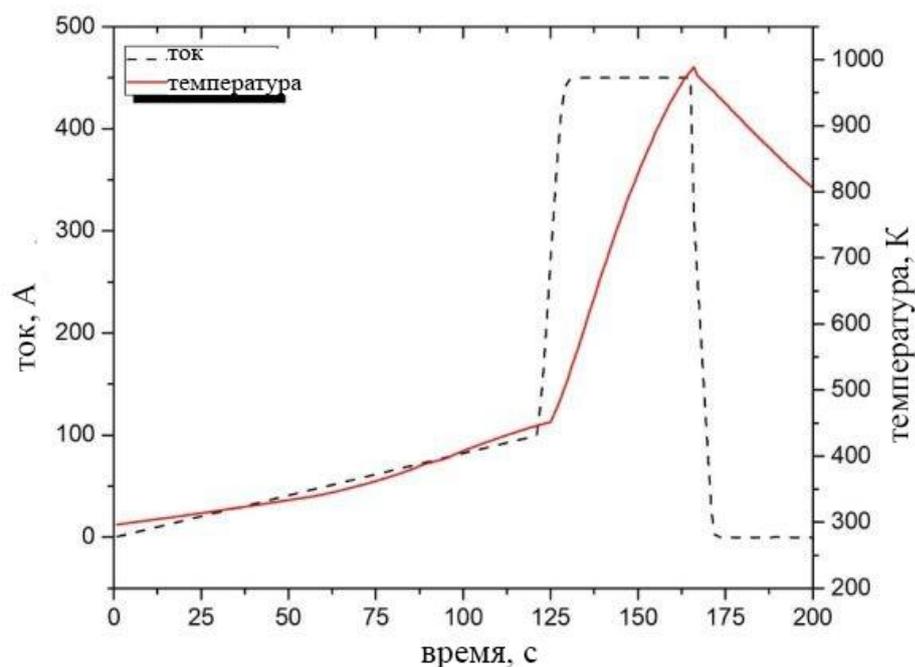


Рисунок 4.2. Зависимость температуры и силы тока от времени для ВИПС

Также было установлено, что в случае приложения нагрузки непосредственно перед стадией увеличения силы тока (750 А/15 с), конечная плотность материалов повышается (рис. 4.1 в). Вероятно, это связано с лучшей прессуемостью частиц Cu/Cr при 573 К по сравнению с комнатной температурой. Действительно, как видно из рис. 4.1в, разница между начальными плотностями образцов, обработанных по схеме А ($\Delta_0^A = 55,85$) и Б ($\Delta_0^B = 52,35$) составила 3,5 % и не менялась на стадии предварительного нагрева до 573 К. Однако при приложении нагрузки к образцу В ($t = 109$ с) через 10 с его плотность превышала плотность образца А, что позволило получить более высокую конечную плотность после увеличения тока до 750 А. Наконец, рис. 4.1г иллюстрирует очевидный вывод о том, что ВИПС позволяет значительно сэкономить количество энергии при получении сплавов.

Таким образом, на основе экспериментальных данных по консолидации материалов можно отметить следующие выводы:

– в условиях ВИПС наблюдаемые максимальные скорости консолидации в 20–30 раз выше, чем для ИПС со скоростью нагрева 100 К/мин;

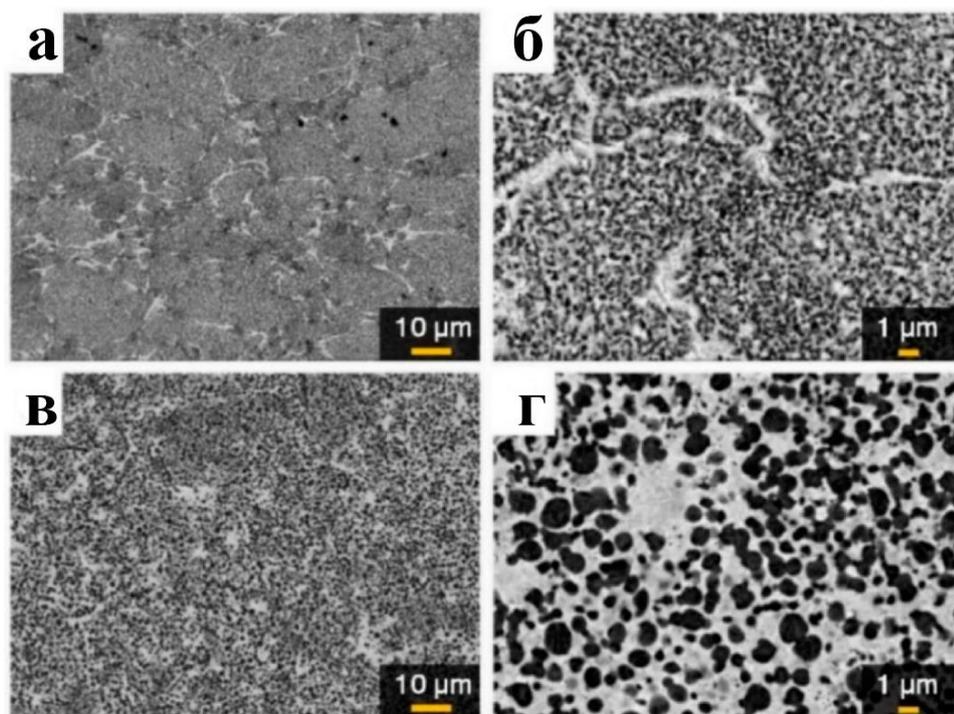
– оценочные значения скорости изменения температуры $\beta = dT/dt$ во время ВИПС оказались в диапазоне от 900 до 3000 К/мин, таким образом чрезвычайно высокие скорости консолидации могут быть объяснены увеличением β . При этом механизм массопереноса, ответственный за изменение параметра уплотнения от температуры $d\chi/dT$, остался прежним;

– вышеуказанные особенности делают ВИПС эффективным методом изготовления сплавов. Схема приложения нагрузки также является параметром при оптимизации процесса консолидации.

4.2. Микроструктура псевдосплавов

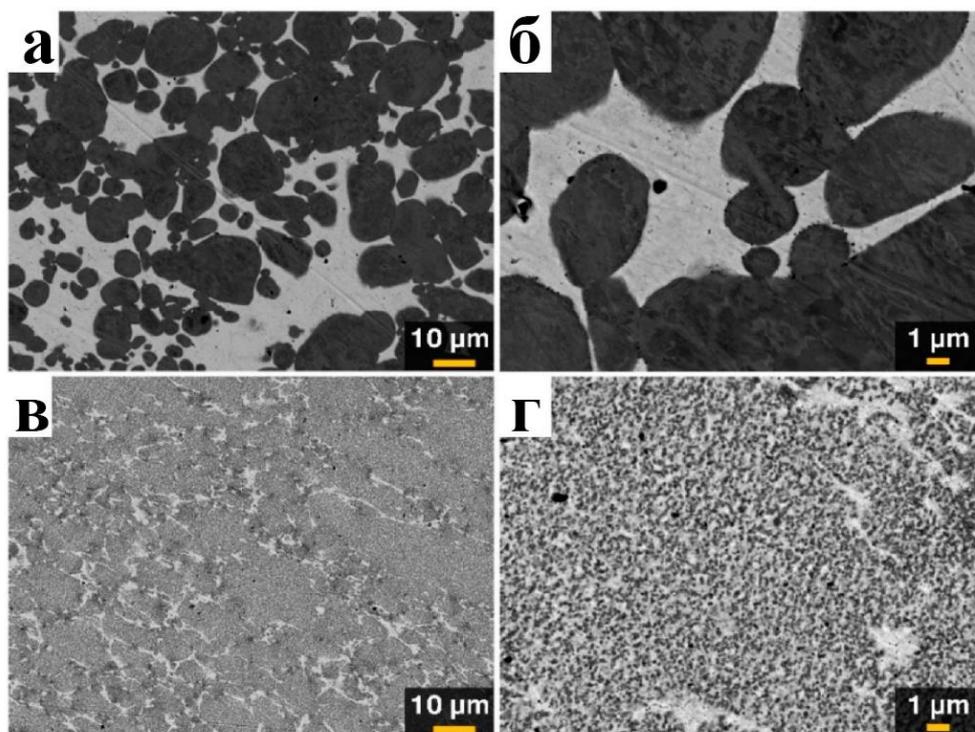
Микроструктура образца ВИПС_Cu/Cr_823, для которого максимально достигнутая температура составляла 823 К, показана на рисунке 4.3 а,б. Полученная структура имеет наноструктурированные зерна Cu/Cr и тонкие слои Cu. Увеличение температуры спекания до 1043 К приводит к гомогенизации микроструктуры на микронном уровне и рост зерен Cr до 1 мкм (рисунок 4.3 в,г).

Сравнение микроструктур образцов ВИПС_Cu+Cr_698К и ВИПС_Cu/Cr_818К показано на рисунке 4.4. Можно отметить, что сплав Cu+Cr (рисунок 4.4 а, б) после термообработки в течение 15 с имеет схожие микроструктурные характеристики с образцами, полученными после ИПС с 10-минутной выдержкой при 923 К.



а, б - образец ВИПС_Cu/Cr_823К (450 А, 25 с); в, г ВИПС_Cu/Cr_1043К (450 А, 45 с).

Рисунок 4.3 – Типичные микроструктуры материалов, изготовленных в различных условиях ВИПС



а, б - порошок Cu + Cr после ВИПС; в, г - Cu/Cr после ВИПС при максимальной температуре 818 К и общей продолжительности 15 с.

Рисунок 4.4 – Микроструктуры материалов Cu + Cr и Cu/Cr после ВИПС

Образец Cr/Cu (Рисунок 4.4 в,г) имел наибольшую относительную плотность (~ 99 %), которая была достигнута после 15 с процесса консолидации при $T_{\max} = 818$ К. Сплав Cu/Cr обладал гораздо более тонкой структурой по сравнению со сплавом Cu+Cr. Микроструктурные характеристики сплавов, полученных при различных условиях консолидации, приведены в таблице 4.1.

Можно сделать вывод, что после кратковременного (~ 15 с) процесса ВИПС микроструктура сплава была аналогична микроструктуре сплава, полученного после ИПС в течение 10 минут, описанного в работе [288]. Также стоит отметить, что псевдосплавы изготовленные из наноструктурированных композиционных частиц Cr/Cu имели значительно более тонкую структуру по сравнению со сплавами, полученными из смеси Cu+Cr.

4.3. Микроструктурная однородность образцов в условиях ВИПС

Выше было продемонстрировано, что при использовании метода ВИПС можно получать образцы с практически полным отсутствием пористости при значительно меньшем потреблении энергии и времени обработки, чем при использовании обычного метода ИПС. Однако в связи с тем, что скорость нарастания мощности и нагрева чрезвычайно высока, возникает вопрос об однородности распределения тока и температуры по поперечному сечению образца. Последняя может также влиять на микроструктуру консолидированного материала. Поэтому, с целью изучения однородности микроструктуры образца в радиальном направлении во время ВИПС была проведена серия экспериментальных и теоретических исследований. Для этой цели были изготовлены два образца, диаметр которых был увеличен до $\varnothing = 26$ мм для лучшей демонстрации их потенциальной неоднородности. Процесс спекания был аналогичен рассмотренному в предыдущем разделе, включал предварительный нагрев, затем подачу тока высокой мощности.

Применялись два значения силы тока 600 и 760 А. Далее в тексте «Образец А» относится к образцу, полученному при 600 А, а «Образец Б» соответствует образцу, полученному при 760 А.

Зависимость стандартных параметров при ВИПС от времени для образцов в условиях А и Б показаны на рисунке 4.5. Можно заметить, что в обоих случаях начальная стадия (~ 120 с) включает предварительный нагрев образцов со скоростью 100 К/мин до 473 К (рисунок 4.5 а и б). За этой стадией следует быстрый (за 15 с) рост электрической мощности (до 3,5 и 5,8 кВт для условий А и Б соответственно), что приводит к быстрому (~ 2000 К/мин) увеличению температуры до максимального значения в 728 и 963 К для условий А и Б соответственно. Общая продолжительность процесса после быстрого нарастания электрической мощности до ее полного отключения в обоих случаях составила 20 с.

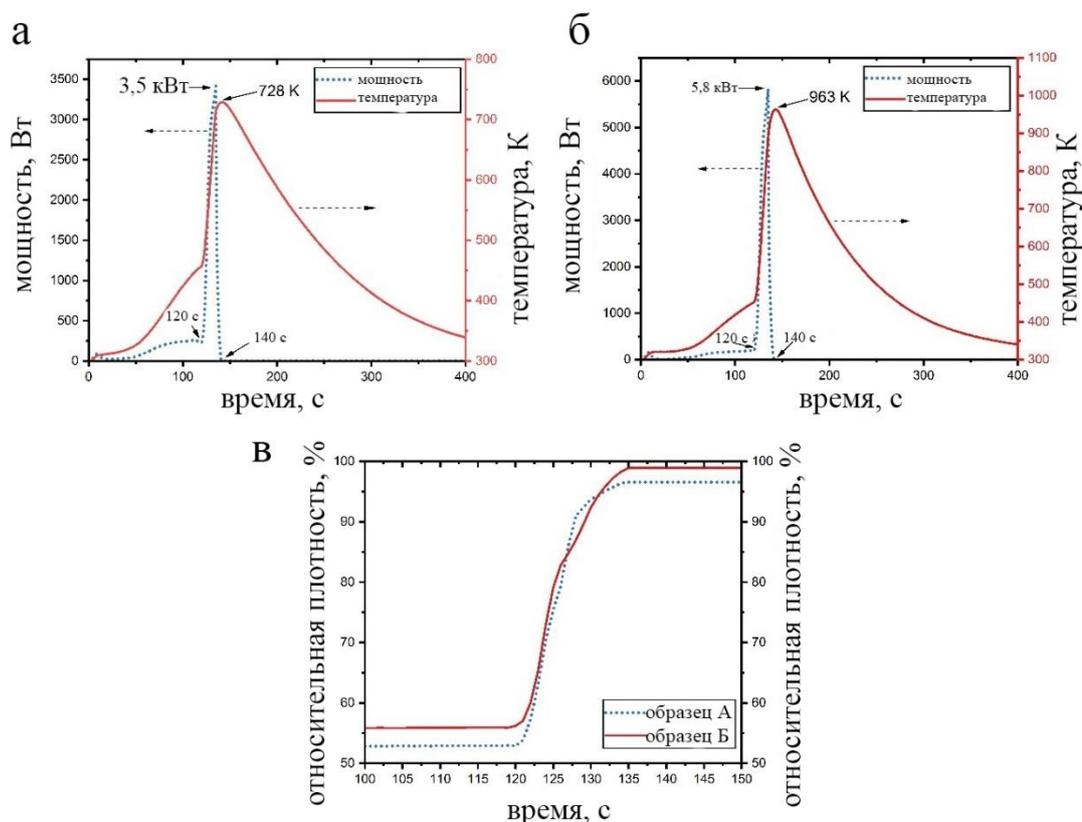


Рисунок 4.5 – Условия ВИПС при исследовании неоднородности микроструктуры

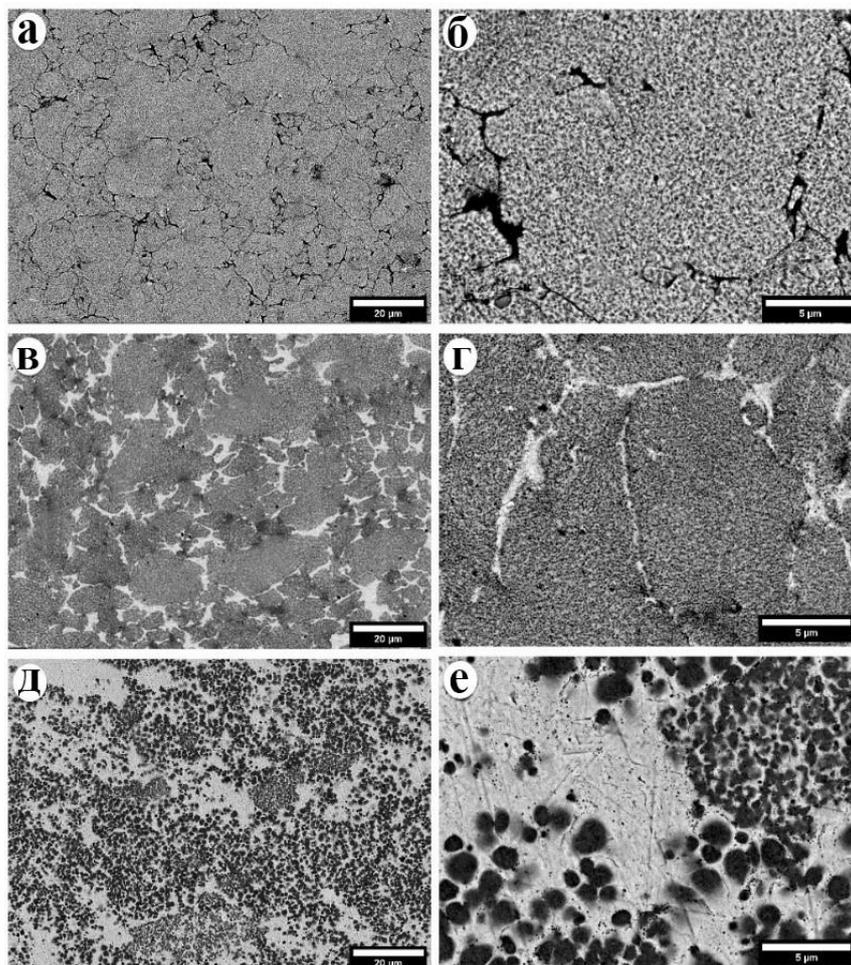
Уплотнение материала происходит быстро (рисунок 4.5 в), достигая конечных относительных плотностей $97 \pm 0,2 \%$ и $99 \pm 0,3 \%$ для условий А и В, соответственно.

На рисунке 4.6 представлены микроstructures центральных областей образцов, полученных методом ИПС в различных условиях. На рисунке 4.6 а,б показаны микроstructures центра образца, нагретого со скоростью 100 К/мин до 475 К. Видно, что спекание, т.е. образование шеек между частицами нанокompозита до этого момента не происходило, а межзеренная пористость слегка уменьшалась под действием приложенного внешнего давления и повышенной температуры (рисунок 4.6 а). Каждая композиционная частица Cu/Cr (рисунок 4.6 б), изготовленная методом ВЭМО, содержит наноразмерные (5 – 10 нм) зерна Cr (темная фаза) и Cu (светлая фаза). Она может считаться исходной микроstructureй перед применением процесса ВИПС.

После ВИПС в условиях А (рисунок 4.6 в и г) микроstructure изменилась: значительно уменьшилась пористость, а вокруг частиц Cu/Cr образовались слои Cu (светлая фаза). Однако в условиях Б, микроstructure в центре образца значительно отличалась (рисунок 4.6 д и е). В структуре не наблюдалось областей первоначальных наноструктурных частиц Cu/Cr, теперь образец состоял из сферических субмикронных зерен Cr, распределенных в медной матрице.

Структуры краев образцов показаны на рисунке 4.7. Видно, что микроstructure образца А (рисунок 4.7 а,б) немного отличается от структуры центра, толщина богатых медью слоев между зернами композита меньше (рисунки 4.6 в и 4.7 а), при этом слои имеют разную текстуру (рисунок 4.7 а). Этот же эффект наглядно показан на краях образца Б (рисунок 4.7 в,г). Более того, внимательное рассмотрение показывает, что предпочтительная ориентация этих слоев параллельна направлению приложенного электрического поля (обозначено красной стрелкой на рисунках 4.7 а,в). В обоих случаях несмотря на то, что наноструктурированные зерна Cu/Cr

выглядят так же, как и в исходном образце, слои богатые медью ориентированы в направлении, параллельном направлению приложенного поля.



а, б - после нагрева до 473 К, в, г - Образец А; д, е - Образец Б

Рисунок 4.6 – Микроструктура в центре образца

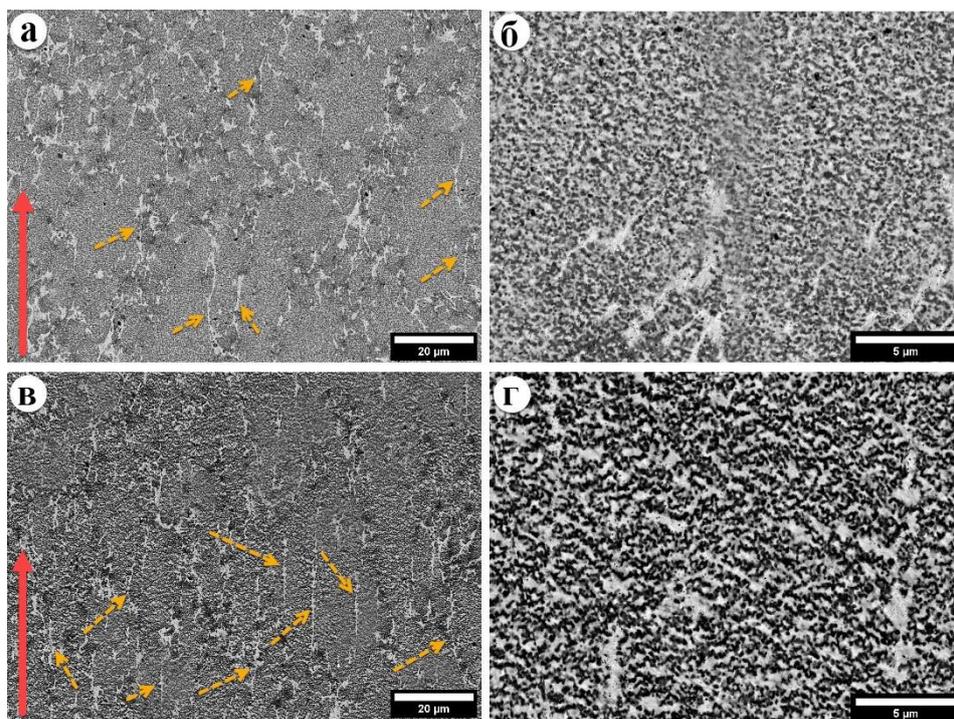


Рисунок 4.7 – Микроструктуры краев образцов А (а, б) и Б (в, г)

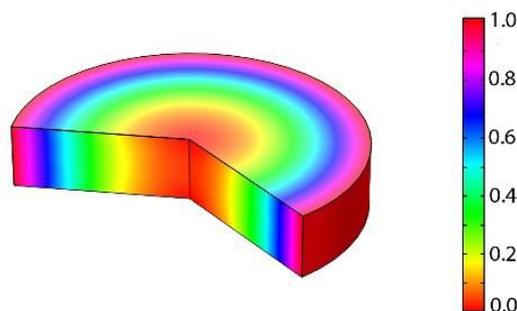
4.4. Расчет распределения плотности тока

Определение плотности электрического тока внутри образца при ВИПС позволяет не только оценить среднее распределение температуры по объему, но также позволяет выявить микроструктурные изменения, связанные с процессами массопереноса, вызванным воздействием электрического тока. На эту особенность в основном влияют три фактора: геометрия, тепло- и электропроводность структурных составляющих образца, а также оснастка для спекания. На рисунке 4.8 а показана расчетная безразмерная плотность тока $\theta = \frac{i - i_{min}}{i_{max} - i_{min}}$ в конце эксперимента ($t = 135$ с; рисунок 4.5 а и б) для спеченных нанокомпозитов Cu/Cr.

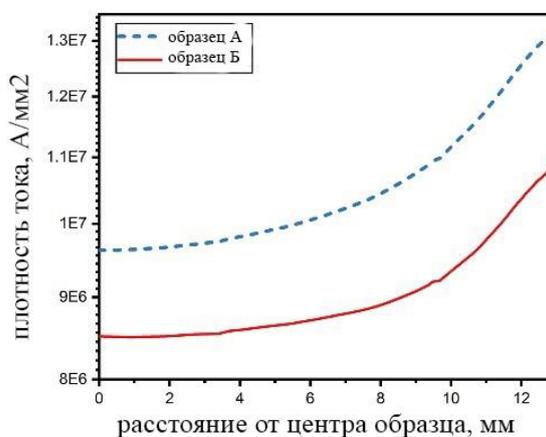
Видно, что во время ВИПС возникала значительная неравномерность распределения тока внутри образца: края имели максимальное значение θ , которое постепенно уменьшалось, пока не достигало наименьшего значения в центре образца.

а

безразмерное распределение плотности тока



б



а) распределение безразмерной плотности тока в образце, б) плотность тока как функция расстояния от центра к краю внутри образцов при различных условиях ВИПС

Рисунок 4.8 – Распределение плотности тока в образце

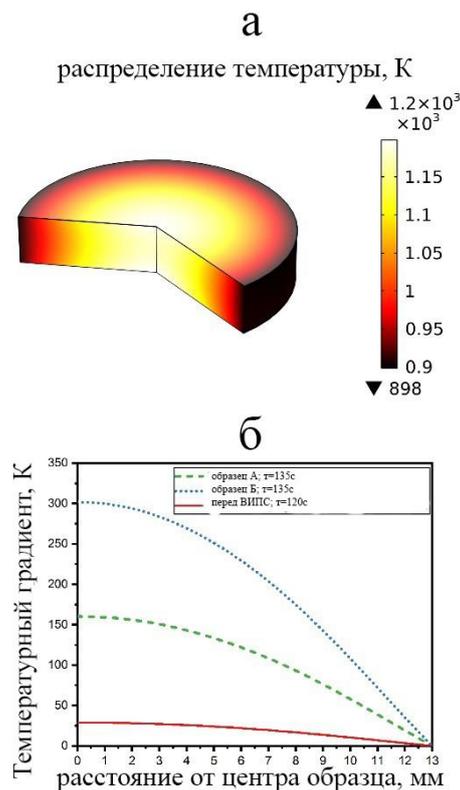
На рисунке 4.8 б показаны значения плотности тока в зависимости от расстояния от центра для образцов А и Б. Хотя оба образца имели одинаковую зависимость распределения плотности тока от расстояния, образец Б имел большую плотность тока. Для образца В минимальная плотность тока составила $9,6 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$, а максимальная $1,32 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$, тогда как в образце А минимальные и максимальные значения плотности тока составили $8,5 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ и $1,1 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно.

Распределение плотности тока внутри образца хорошо согласуется с численным моделированием и экспериментальными результатами для

проводящих материалов [280]. Такой градиент плотности можно отнести к скин-эффекту. В результате этого явления плотность тока увеличивается по краям проводящего тела. Хотя этому явлению было уделено больше внимания в условиях переменного тока, было продемонстрировано [289], что аналогичный эффект имеет место в случае импульсного постоянного тока, используемого в оборудовании ИПС.

4.5. Расчет распределения температуры

Соответствующее расчетное распределение температуры для образца Б ($t = 135$ с; рисунок 4.5 в) показано на рисунке 4.9 а.



а) распределение температуры внутри образца Б в конце эксперимента ($t=135$ с), б) температурный градиент как функция расстояния от центра к краю для обоих образцов до и в конце приложения пиковой амплитуды тока ($t=120$ с и 135 с соответственно)

Рисунок 4.9 – Распределение температуры по образцу

По данным расчета максимальная температура достигалась в центре образца и составила ~ 1200 К, тогда как на краях самая низкая температура ~ 898 К. Радиальные градиенты температуры как для условий ВИПС, так и их значения до подачи пиковой амплитуды тока ($t = 120$ с) показаны на рисунке 4.9 б. В момент времени непосредственно перед достижением высоких значений амплитуды тока ($t = 120$ с) разница температур между центром и краями образца составляла примерно 25 К. По мере приближения подаваемой электрической мощности к максимуму, радиальный тепловой градиент значительно возрастал, достигая 160 и 300 К в конце спекания для образцов А и Б, соответственно.

4.6. Расчетный тепловой поток

Логично ожидать прямой корреляции между плотностью тока и распределением температуры внутри образца, подразумевая, что чем выше плотность тока, тем больше тепла вырабатывается. Эта логика работает в адиабатических условиях. Моделирование показывает, что это не так в применяемых условиях ВИПС. Чтобы понять этот эффект, сначала была рассмотрена разница в граничных условиях для ИПС и ВИПС.

В ИПС электропроводящего образца через матрицу и образец проходит электрический ток (пропорциональный электропроводности каждого компонента). В случае ВИПС ток не проходит через графитовую матрицу. На рисунке 4.10 показаны различия в линиях передачи потока тока между этими конфигурациями.

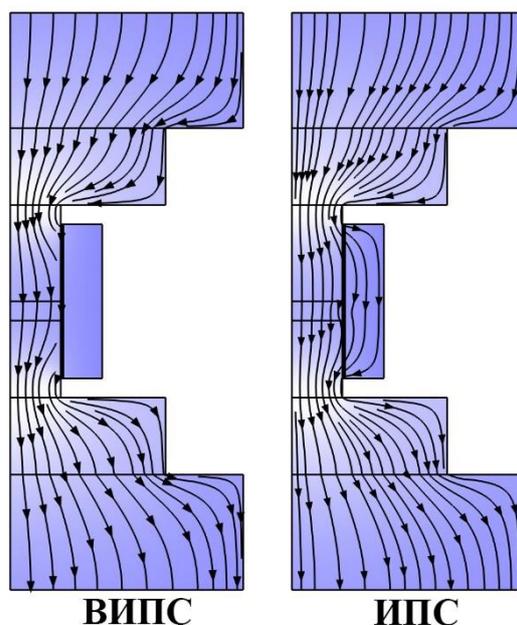


Рисунок 4.10 – Линии потока плотности тока для режимов ВИПС и ИПС

Таким образом, в схеме ИПС основным источником тепловыделения является излучение от поверхностей оснастки. Однако в схеме ВИПС, используемой в этом исследовании, поток электрического тока через матрицу блокировался, в результате чего матрица действовала как охлаждающая стенка. Рассчитанный тепловой поток внутри образца показан на рисунке 4.11, из которого видно, что высокие потери тепла происходят по краям образца. Рассеивание тепла в радиальном направлении объясняет разницу в температурах края образца и его центра несмотря на то, что на краях находится максимальную плотность тока.

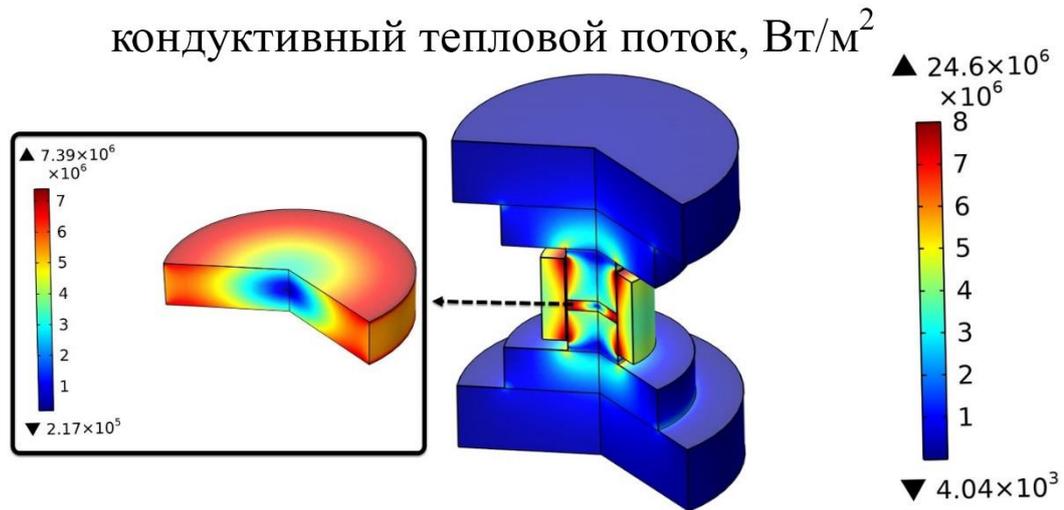


Рисунок 4.11 – Рассчитанный кондуктивный тепловой поток в образце и оснастке при спекании в последнюю секунду эксперимента ($t = 135$ с)

4.7. Явления массообмена

Теперь, когда было установлено распределение температуры внутри образца во время ВИПС нанокompозита Cu/Cr, мы можем объяснить наблюдаемые микроструктурные изменения (рисунки 4.6 и 4.7) с термодинамической и кинетической точек зрения.

Соотношение Ленгмюра-Маклина формулирует термодинамику сегрегации следующим образом [290]:

$$\frac{X_I^{GB}}{1 - X_I^{GB}} = \frac{X_I}{1 - X_I} \exp\left(\frac{-\Delta G_I}{RT}\right) \quad (4.2)$$

где ΔG_I — свободная энергия сегрегации;

X_I^{GB} – заполняемость участка границы зерен элемента I

X_I – и концентрациями разделяющего элемента I соответственно.

Из уравнения (4.2) видно, что сегрегация усиливается с увеличением температуры и снижением свободной энергии. Следовательно, по мере повышения температуры в процессе спекания увеличивается сегрегация, известная как термодиффузионная. Сегрегация меди была зарегистрирована в

нескольких несмешивающихся системах [291 – 294], где медь осаждается на дислокациях и дефектах упаковки в матрице. Из рисунков 4.6 б – е видно, что возникновение сегрегации значительно более выражено в образце Б, чем в образце А, из-за более высокой температуры обработки, что приводит к существенному разрушению исходной наноструктуры. Тем не менее, на краях обоих образцов (показанных на рисунках 4.7 а – г) сегрегация была значительно меньше из-за более низкой температуры этих участков.

Следует отметить, что при прохождении электрического тока через проводящее вещество система приобретает дополнительную свободную энергию, которую можно выразить следующим образом [295]:

$$G_I = G_0 + G_e \quad (4.3)$$

где G_0 — свободная энергия системы без тока;

G_e — увеличение свободной энергии за счет взаимодействия между электрическими токами.

При наличии более чем одной фазы, распределение электрического тока в матрице изменяется из-за разной электропроводности, что приводит к электрическому току, связанному со свободной энергией ΔG_e . Это выражение можно записать следующим образом [295]:

$$\Delta G_e = \frac{\sigma_{Cu} - \sigma_{Cr}}{2\sigma_{Cu} + \sigma_{Cr}} b j^2 \gamma \quad (4.4)$$

где b — положительный геометрический коэффициент (фактор);

γ — объем осадка;

j — плотность тока;

σ_{Cu} и σ_{Cr} — электропроводность Cu и Cr соответственно.

Поскольку σ_{Cu} выше, чем σ_{Cr} [221], можно сделать вывод, что $\Delta G_e < 0$. Отсюда следует, что свободная энергия сегрегации меньше, чем у системы без

тока из-за наличия дополнительной свободной энергии ΔG_e . В результате сегрегация усиливается в присутствии электрического тока, проходящего через матрицу. Уравнение (4.4) также предполагает, что абсолютная величина ΔG_e увеличивается с увеличением плотности тока (j). Следовательно, везде, где проходит более высокая плотность тока, можно ожидать большей сегрегации. Вероятность изменения границ зерен при высоких плотностях тока и температуре окружающей среды была выявлена в работе [295]. Авторами были обнаружены нанодвойники, параллельные направлению приложенного тока, после подачи импульса электрического тока плотностью примерно $10^9 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для образцов сплава Cu-Zn при комнатной температуре.

Рассмотрим это с кинетической точки зрения. В нескольких публикациях [94, 165, 296, 297] утверждается, что массоперенос в процессе ИПС усиливается на несколько порядков по сравнению с альтернативными методами, в которых электрический ток не подается к материалу на протяжении всего процесса. Усиленный массоперенос, вызванный подачей электрического тока непосредственно на образец, известен как электромиграция. Для ускорения массопереноса посредством электромиграции необходимы плотности тока, превышающие $10^5 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а также высокая подвижность атомов. Последнее коррелирует с кинетикой механизмов атомной диффузии, которые, как было показано, становятся намного более интенсивными с повышением температуры и наличием путей быстрой диффузии. Границы зерен — хорошая иллюстрация таких путей.

Объединяя эти факты можно констатировать, что влияние электрического тока на вызываемую им сегрегацию с большей вероятностью можно ожидать на краях образца из-за большей плотности тока по сравнению с центром. В данной работе согласно рисунок 4.7 а – г увеличение эффекта сегрегации с увеличением плотности тока подтверждается. Богатые медью слои в образце Б имеют более заметное выравнивание с направлением приложенного электрического тока, чем слои в образце А.

4.8. Свойства псевдосплава Cu-Cr, обработанного ВИПС

В таблице 4.2 суммированы механические, электрические и термические свойства материалов Cr/Cr и Cu+Cr, консолидированных методом ВИПС. Электрическое сопротивление наноструктурированного сплава Cu/Cr было $\sim 7,5$ мкОм·см, что сравнительно выше показателей сплава Cu+Cr равное 6,3 мкОм·см. Температуропроводность сплавов Cu/Cr (~ 30 мм²/с) была ниже, чем для сплавов Cu+Cr (45 мм²/с). Также материалы на основе Cu/Cr обладали более высокими механическими характеристиками по сравнению с материалами на основе Cu+Cr. Стоит отметить, что модуль Юнга для сплавов Cu/Cr был в интервале близком к таковому у чистого хрома (197 – 238 ГПа), в то время как для смеси Cu+Cr значение модуля Юнга ближе к 134 ГПа.

Таблица 4.2 – Свойства псевдосплавов Cu-Cr

Тип композита	Образец	План приложенного давления	Удельное электрическое сопротивление,	Температуро-проводность, (мм ² /с)	Твердость, (ГПа)	Микротвердость, (ГПа)	Модуль упругости, (ГПа)
Cu/Cr	ВИПС _698	А	$7,6 \pm 0,2$	$29,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	238 ± 19
		Б	$7,8 \pm 0,2$	$30,0 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0,2$	202 ± 22
	ВИПС _748	А	$7,9 \pm 0,2$	$30,5 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,7$	228 ± 45
		Б	$8,8 \pm 0,2$	$28,4 \pm 0,2$	$4,0 \pm 1,0$	$3,4 \pm 0,3$	214 ± 13
	ВИПС _818	А	$8,9 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,2$	197 ± 24
		Б	$7,5 \pm 0,1$	$30,8 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	201 ± 20
Cu+Cr	ВИПС _818	А	$6,3 \pm 0,3$	$44,9 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	134 ± 15

Значительное расхождение в микроструктуре сплавов позволяет объяснить все вышеперечисленные значения. На рисунке 4.4 видно, что материал Cu/Cr состоит из наноструктурированных зерен Cu/Cr в которых металлы смешаны на субмикронном уровне, в то время как в материалах на

основе смеси Cu+Cr независимо от способа консолидации можно увидеть большие (20 мкм) зерна Cr, распределенные в матрице из меди.

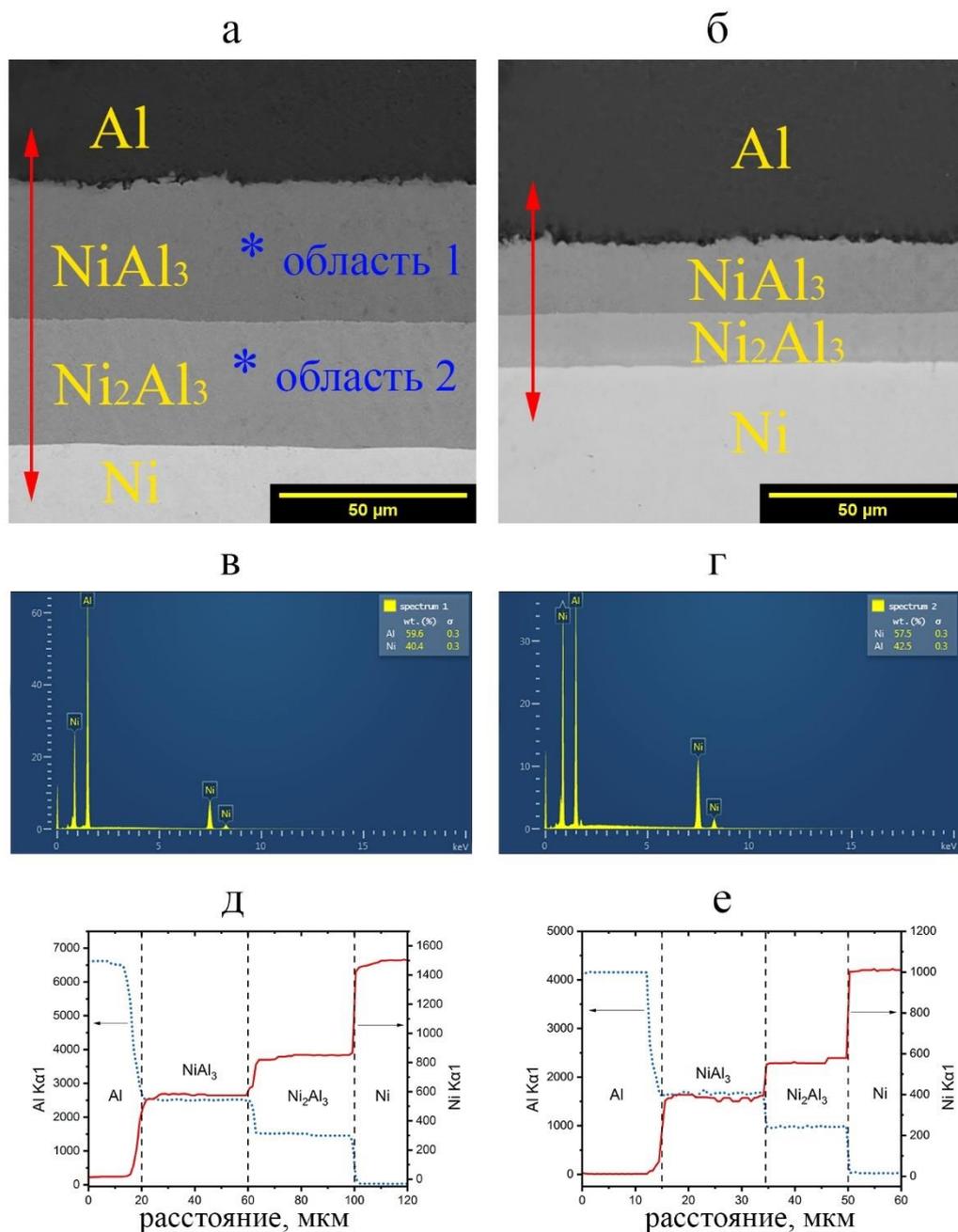
Наноструктурированные зерна Cu/Cr обладают высокой твердостью и упругостью. С другой стороны, в сплавах Cu+Cr достигнуты более высокие электро- и теплопроводность за счет более развитой сетки включений меди. В заключении важно отметить, что применение ВИПС позволяет получать материалы структурно и качественно сопоставимые с материалами, полученными методом ИПС, при этом с меньшими энергетическими и временными затратами.

ГЛАВА 5: СИСТЕМА Ni-Al – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

5.1. Влияние электрического поля на диффузию в системе Ni-Al

Все интерметаллические равновесные фазы из бинарной фазовой диаграммы могут быть получены с помощью диффузионных пар при условии достаточной длительности термообработки. Фазовая диаграмма Ni-Al имеет шесть интерметаллических фаз: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_4Ni_3 , $AlNi$, Al_3Ni_5 и $AlNi_3$ [298]. На рисунке 5.1, а и б показаны РЭМ-изображения поперечных сечений диффузионных пар Ni-Al после термообработки в камере ИПС в течение 18×10^3 с при 863 К как по схеме с пропусканием электрического тока, так и для изолированной схемы, соответственно.

В обеих диффузионных парах наблюдались только две интерметаллидные фазы. В отмеченных на рисунке 5.1 а областях для определения их элементного химического состава был проведен статистический анализ ЭДС. Примеры спектров показаны на рисунках 5.1 в и г. Концентрации Ni и Al в области 1 составили $40,5 \pm 1,5$ и $59,5 \pm 1,5$ вес.% соответственно, что соответствует составу фазы $NiAl_3$. В области 2 концентрации Ni и Al составили $59,0 \pm 1$ и 41 ± 1 вес.% соответственно, что соответствует составу фазы Ni_2Al_3 . На рисунке 5.1 д и е приведены результаты анализа методом ЭДС вдоль линий, перпендикулярных границе между областями. Эти данные позволяют точно измерить толщину сформированных слоев (L), соответствующих различным фазам.



а) схема с пропуском тока, б) схема с изоляцией образца, в) ЭДС спектры области 1, г) ЭДС спектры области 2, д) ЭДС профиль вдоль линии на рисунке а, е) ЭДС профиль вдоль линии на рисунке б.

Рисунок 5.1 – Анализ РЭМ и энергодисперсионной спектроскопии поперечных сечений диффузионных пар Ni–Al, обработанных в течение $18 \cdot 10^3$ с при 863 К

Важно подчеркнуть, что во всем исследованном диапазоне температур и времени наблюдалось только образование фаз NiAl₃ и Ni₂Al₃. Несколько исследований при более длительных выдержках и при более высоких температурах отжига показали аналогичные результаты [299 – 302]. Однако в

другом исследовании наблюдались четыре фазы (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi и Ni_3Al) в объемной диффузионной паре Al-Ni после отжига при 873 К в течение $1224 \cdot 10^3$ с [303]. Тем не менее получение всех интерметаллидных фаз не входило в задачу настоящего исследования.

В диффузионной паре, состоящей из твердых тел, связь между толщиной сформированного слоя (L) и временем диффузии (t) обычно выражается параболическим уравнением [300]:

$$L^2 = Dt \quad (5.1)$$

где L – толщина реакционного слоя;

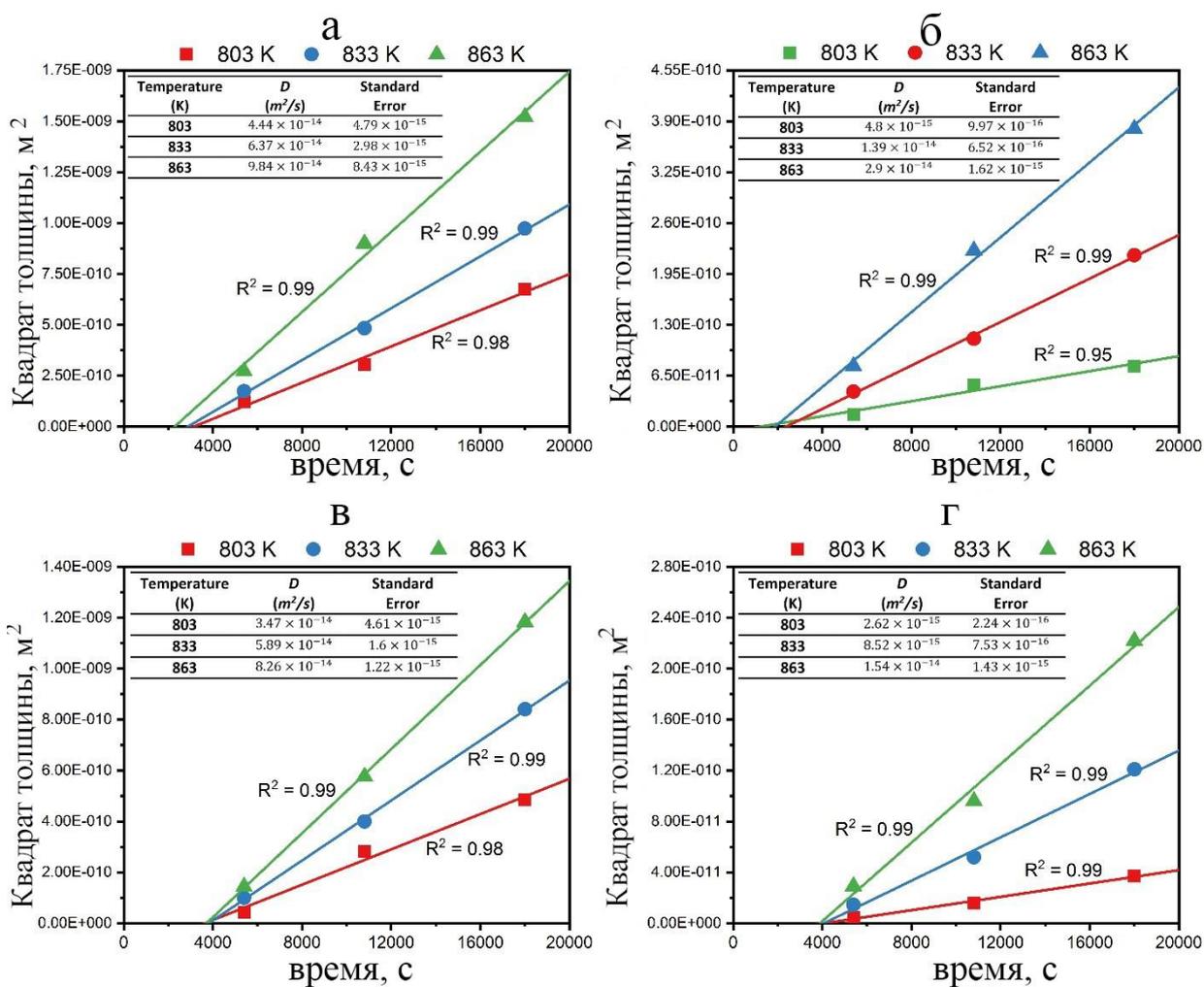
D – коэффициент диффузии или скорость роста;

t – время диффузии.

На рисунке 5.2 приведены зависимости между квадратом толщины слоя и временем диффузии для различных фаз, полученных при различных температурах для обеих экспериментальных схем. При всех исследованных условиях рост обоих слоев NiAl_3 и Ni_2Al_3 хорошо согласуется (R^2 : 0,95 – 0,99) с уравнением (5.1), это означает, что рост контролируется объемной диффузией [304]. Затем были рассчитаны коэффициенты диффузии (D). На рисунке 5.2 показаны значения D в таблицах в левом верхнем углу каждого рисунка для всех исследованных температур и обеих экспериментальных схем.

Главным открытием этой работы является то, что полученные коэффициенты диффузии для обеих фаз оказались значительно выше для образцов, подвергнутых термообработке при воздействии электрического тока, чем для изолированных образцов. Увеличение коэффициента диффузии отличается для разных фаз и температур. Так, для фазы NiAl_3 , термообработанной при 863 К оно составило 3,4 раза, а для фазы Ni_2Al_3 , отожженной при 803 К – 13,2 раза.

Например, максимальный коэффициент диффузии ($9,84 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$) для фазы NiAl_3 , полученной при пропускании тока при 863 К, примерно в 3,4 раза выше, чем для пары, термообработанной без пропускания тока, при прочих равных температурно-временных условиях ($2,9 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$). Для соединения Ni_2Al_3 эта разница еще более выражена: значение D для пары, отожженной с пропусканием тока при 863 К, составило $8,26 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, что примерно в 5,33 раза выше, чем у изолированного образца.



а) NiAl_3 , схема с пропусканием тока б) NiAl_3 , схема с изоляцией образца, в) Ni_2Al_3 , схема с пропусканием тока, г) Ni_2Al_3 , схема с изоляцией образца

Рисунок 5.2 – Зависимость квадрата толщины интерметаллидной фазы от времени отжига при различных температурах и рассчитанные коэффициенты диффузии (D) для обеих фаз при каждой температуре

Согласно последовательности образования фаз в системе Ni-Al [301], интерметаллид NiAl_3 является первым соединением, образующимся при изотермической обработке путем диффузии и реакции атомов Ni со слоем Al, поскольку при температурах выше 773 К диффузия атомов Ni в Al существенно выше, чем атомов Al в Ni. Когда NiAl_3 достигает определенной толщины, образуется второй интерметаллид (Ni_2Al_3), и обе фазы растут одновременно. Поскольку Ni является основным диффундирующим элементом во время роста фазы Ni_2Al_3 , а Al доминирует в NiAl_3 , можно сделать вывод, что электрическое поле оказывает большее влияние на диффузию Ni, чем на диффузию Al.

Температурная зависимость коэффициента твердофазной диффузии обычно соответствует уравнению Аррениуса [305]:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (5.2)$$

где R — газовая постоянная;

Q — энергия активации;

D_0 — предэкспоненциальный множитель.

Таким образом, отображая данные $D = F(T)$ в аррениусовских координатах $\ln D = F(1/T)$, мы можем определить энергию активации процесса Q , а также предэкспоненциальный множитель D_0 (рис. 5.3). Энергии активации реакционно-диффузионных процессов образования обеих фаз (NiAl_3 и Ni_2Al_3) значительно ниже при использовании схемы с пропусканием электрического тока.

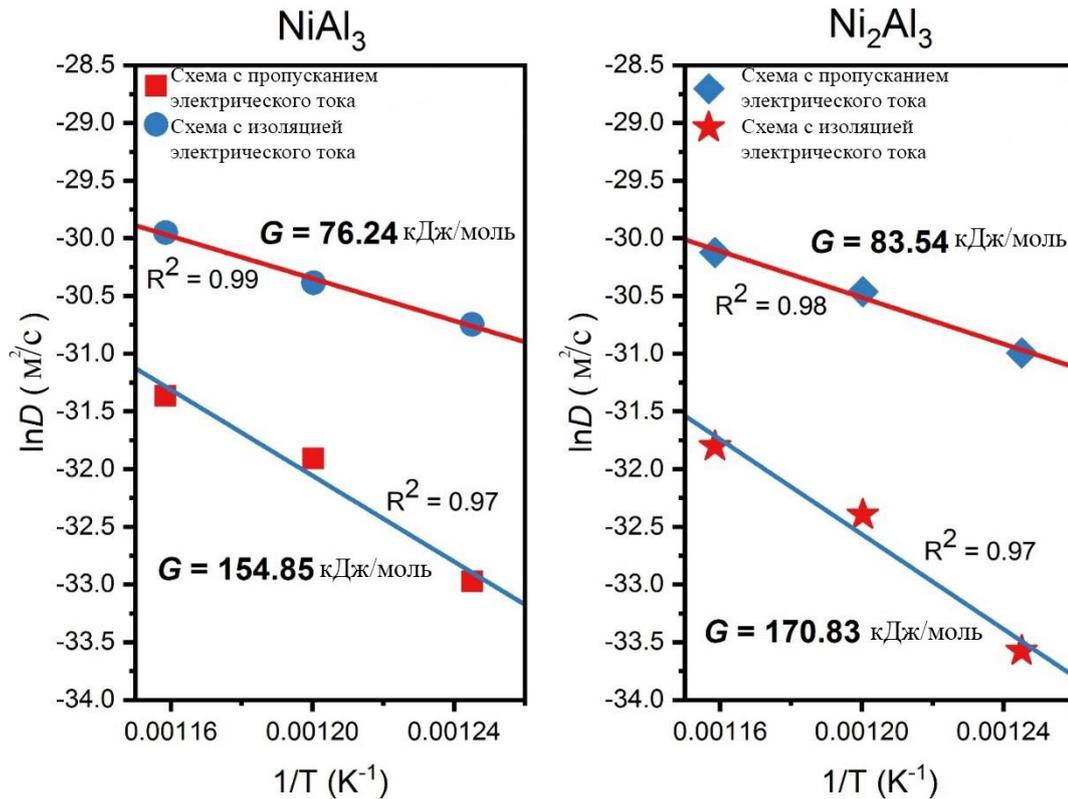


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость диффузии

Анализ приводит к следующим уравнениям коэффициентов реакции-диффузии для образования фазы NiAl₃:

$$\begin{cases} D_{СП} = 4.0 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{76}{RT}\right) \\ D_{СИ} = 6.1 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{155}{RT}\right) \end{cases} \quad (5.3)$$

где $D_{СП}$ – коэффициент диффузии по схеме с пропуском тока

$D_{СИ}$ – коэффициент диффузии по схеме с изоляцией.

Аналогично, уравнения коэффициентов реакции-диффузии Ni₂Al₃ выражаются следующим образом:

$$\begin{cases} D_{СП} = 9.7 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{84}{RT}\right) \\ D_{СИ} = 3.7 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{171}{RT}\right) \end{cases} \quad (5.4)$$

Причиной значительного снижения энергии активации диффузии в присутствии электрического поля является механизм массопереноса, известный как электромиграция [306]. Сила, создаваемая потоком электронов за счет эффекта электронного ветра, может быть выражена следующим образом:

$$F_{eff} = |e|z^*E \quad (5.5)$$

где z^* – эффективный заряд,

E – электрическое поле

e – электронный заряд.

Соответственно общий диффузионный поток под действием тока (J_T) можно представить как совокупность химического и электромиграционного факторов [307]:

$$J_T = \frac{DN}{RT} \left(\frac{RT \partial(\ln N)}{\partial x} + Fz^*E \right) \quad (5.6)$$

где N — атомная доля мигрирующих частиц;

F — постоянная Фарадея;

D — коэффициент диффузии атома.

Соответственно, электрический ток увеличивает подвижность атомов, тем самым индуцирует дополнительный диффузионный поток и увеличивает скорость роста образующихся интерметаллических фаз.

Другим фактором, который может объяснить усиление диффузии в условиях ИПС (схема с пропуском тока), является природа электрического тока, используемого в этом методе, то есть импульсный постоянный ток (PDC). Хотя как устойчивый постоянный ток (DC), так и PDC могут обеспечивать индуцированную током диффузию посредством явления электромиграции, этот эффект более выражен в последнем случае [308]. При

электромиграции в проводнике в диффузионных слоях образуется градиент напряжений. Как только амплитуда этого напряжения превышает пороговый уровень, образуются пустоты, которые в итоге служат диффузионным барьером. Интервалы подачи тока между импульсами обеспечивает время релаксации для электрического напряжения и, как следствие, предотвращает образование пустот [309]. Таким образом, электрический ток, используемый в подходе ИПС, по своей сути способствует диффузии.

В таблице 5.1 обобщены результаты экспериментов по определению коэффициентов диффузии и проведено их сравнение с ранее опубликованными данными. Есть две заметные тенденции: (а) за исключением одного исследования, энергия активации образования NiAl_3 (Q_{NiAl_3}) меньше, чем ($Q_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$) образования Ni_2Al_3 ; (б) данные в основном разбросаны: диапазон для Q_{NiAl_3} составляет от 119 до 163 кДж/моль, а для $Q_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$ от 100 до 197 кДж/моль. Это несоответствие в основном связано с различными методами приготовления диффузионных пар. Таким образом, как указано выше, очень важно подготовить и испытать образцы в идентичных условиях, чтобы определить влияние электрического тока на массоперенос в твердых средах.

Таблица 5.1. Энергия активации (Q) и предэкспоненциальный фактор (D_0), полученные в этой работе, и ранее опубликованные данные.

Фаза	Способы приготовления/ Используемая схема	T, (K)	t, (кс)	D_0 , ($m^2/c \times 10^{-4}$)	Q, (кДж/моль)	Ссылка
NiAl ₃	СП*	803 – 863	5,4 – 18	$3,97 \times 10^{-5}$	76	Эта работа
	СИ**			$6,08 \times 10^{-1}$	155	
Ni ₂ Al ₃	СП			$9,65 \times 10^{-5}$	84	
	СИ			3,67	171	
Ni ₂ Al ₃	Гальванопокрытие	803 – 863	28,8 – 115,2	3,57 – 5,91	155	[308]
NiAl ₃	твердая/жидкая диффузия	723 – 793	28,8 – 115,2	$3,80 \times 10^{-4}$	119	[307]
Ni ₂ Al ₃				$7,57 \times 10^{-4}$	99	
Ni ₂ Al ₃	–	773 – 893	10,8 – 172,8	$3,7 \times 10^{-6}$	126	[309]
Ni ₂ Al ₃	тонкопленочное осаждение	648 – 773	7,2 – 151,2	–	190	[299]
NiAl ₃	тонкопленочное осаждение	600 – 650	0,9 – 9	0,387	135	[310]
Ni ₂ Al ₃	–	700 – 883	–	–	197	[301]
Ni ₂ Al ₃	твердая/жидкая диффузия	823 – 1273	57,6 – 90	$2,16 \times 10^{-8}$	165	[311]
NiAl ₃	тонкопленочное осаждение	548	93,6	–	163	[312]
NiAl ₃	тонкопленочное осаждение	573 – 648	1,8 – 5,4	5,6	154	[313]
Ni ₂ Al ₃				2,4	154	
Ni ₂ Al ₃	обычная диффузионная пара	823 – 908	57,6 – 2592	–	167	[304]
* схема с пропуском тока						
** схема с изоляцией образца						

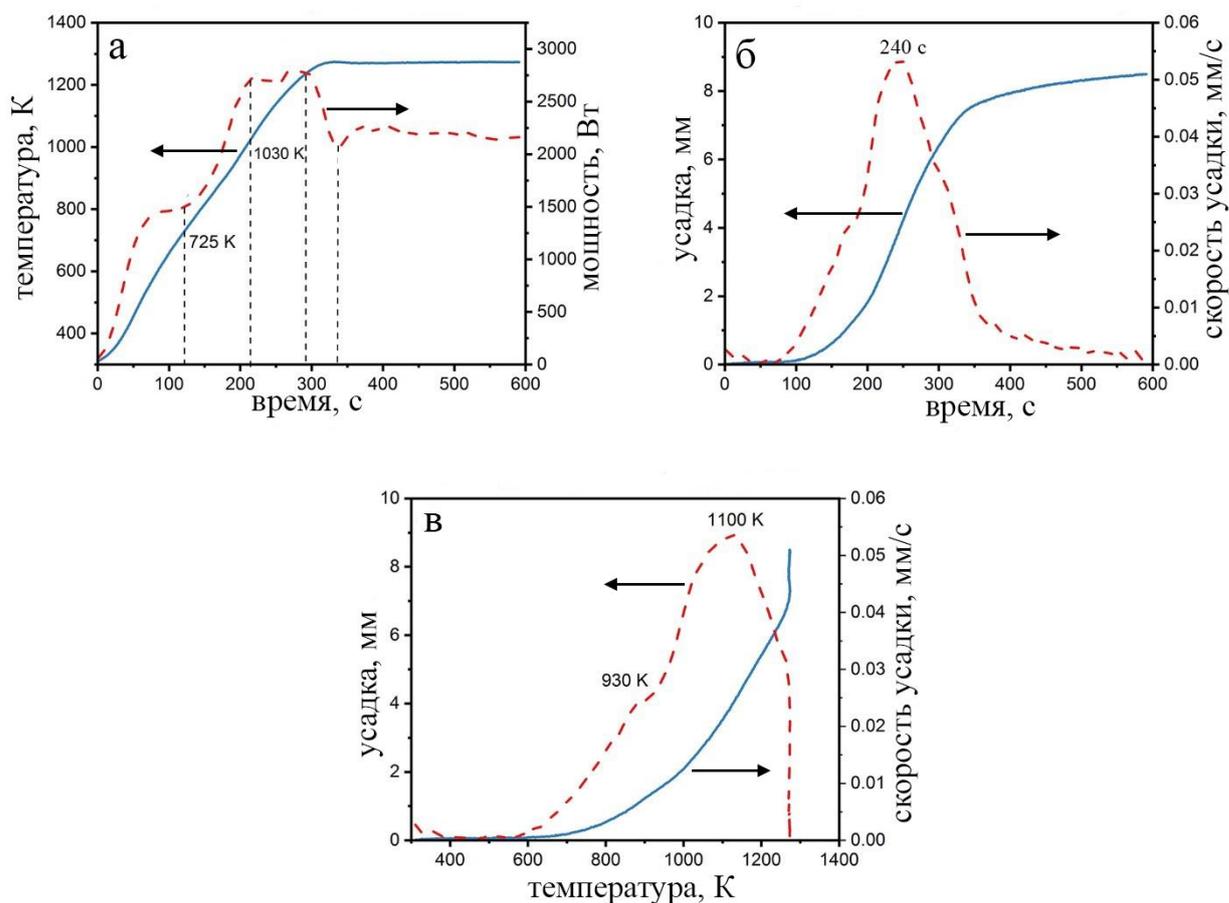
С одной стороны, значения, полученные в данной работе для схемы с изоляцией образца, хорошо укладываются в диапазоны ранее опубликованных данных. С другой стороны, энергии активации, рассчитанные для схемы с пропуском тока, имеют рекордно низкие значения. Это прямо указывает на то, что электрический ток влияет на процесс массопереноса в системе Ni–Al, приводя к значительному снижению энергии активации диффузии.

5.2. Реакционный ИПС и ВИПС интерметаллида на основе NiAl

5.2.1. Кинетика реакционных ИПС и ВИПС в системе Ni-Al

В этом разделе были проведены две серии экспериментов, с химически инертным порошком NiAl (ИПС) и реакционноспособными композитными частицами Ni/Al (РИПС). В схемах ИПС и РИПС все образцы нагревались при постоянном приложении давления 30 МПа до одинаковой максимальной температуры 1273 К и выдерживались при этой температуре в течение 5 мин. Влияние скорости нагрева на консолидацию и химическую кинетику подробно обсуждалось в [28, 252]. Как правило, более высокая скорость нагрева приводит к более быстрой консолидации [28] и контролирует скорость химической реакции [252]. На этом участке скорость нагрева варьировалась в диапазоне от 5 до 10^3 К/мин. Последнее значение было достигнуто за счет применения схем реакционного ВИПС. Основная цель состояла в том, чтобы найти различия в кинетике консолидации химически инертного порошка NiAl и реакционноспособных частиц композита Ni/Al со сходной морфологией и средним размером частиц.

На рисунке 5.4 а показан пример зависимости приложенной электрической мощности от времени и соответствующий температурно-временной профиль для инертного (синтезированного) интерметаллического образца NiAl, предварительно нагретого со скоростью 200 К/мин. Можно видеть, что для поддержания практически линейной скорости предварительного нагрева мощность-температура должна быть комплексной. Стоит отметить, что такая сложность может повлиять на кинетику консолидации. На рисунке 5.4 б представлены типичные кривые зависимости усадки от времени и изменения скорости консолидации в зависимости от времени. Соответствующие зависимости от температуры представлены на рисунке 5.4 в.



а) температурно-мощностной профиль образца; б) изменение усадки и степени усадки в процессе спекания; в) изменение усадки и скорости усадки в зависимости от температуры

Рисунок 5.4 – Характеристики спекания предварительно синтезированного образца NiAl, спеченного в режиме ИПС со скоростью нагрева 200 К/мин.

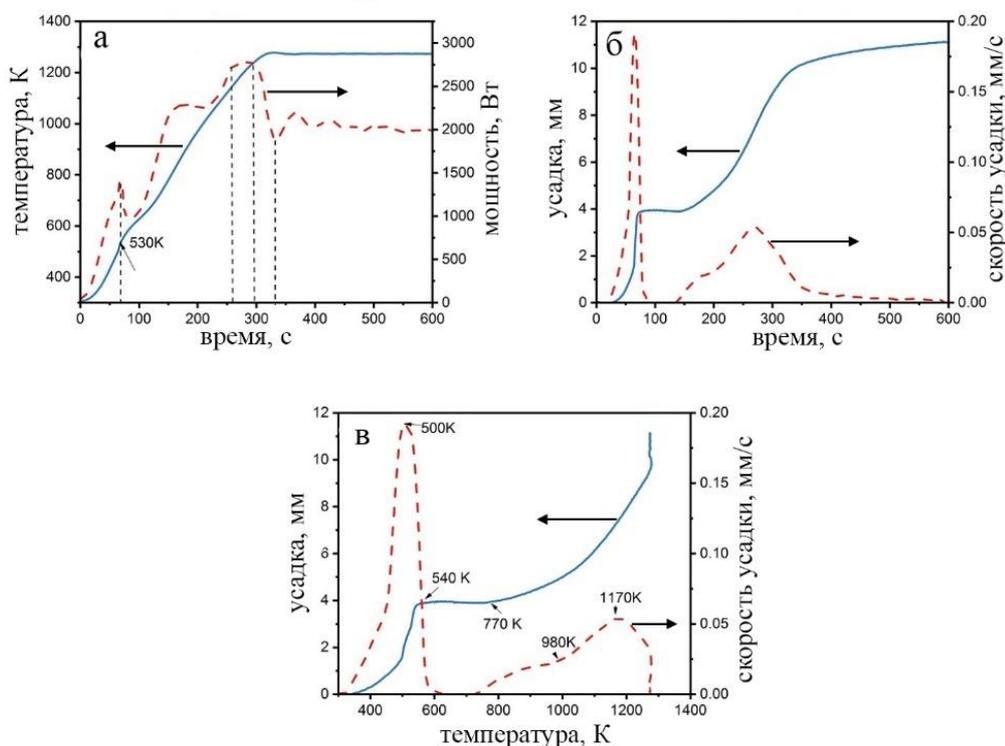
Скорость нагрева 200 К/мин позволяет достичь 1273 К примерно за 300 с. Усадка начинает увеличиваться через 100 с (рисунок 5.4 б) предварительного нагрева около 600 К, достигая максимальной скорости (0,55 мм/с) при ~ 1100 К (рис. 5.4 в). В то время как температура продолжает расти, скорость усадки резко снижается, достигая минимального значения при максимальной температуре ~ 1273 К. Стоит отметить, что на момент времени 300 с относительная плотность материала составляла 90 %. Такое поведение наблюдалось ранее и было связано со скоростью нагрева, т. е. скорость консолидации выше на стадии предварительного нагрева, чем на изотермической стадии, а более высокая скорость нагрева приводит к более

высокой скорости консолидации [28]. Из приведенных выше данных (рис. 5.4 а и б) становится ясно, что скорость консолидации зависит не от профиля температуры, а от профиля электрической мощности. Действительно, сравнение рисунков 5.4 а и 5.4 б показывает, что характерные точки зависимости скорости консолидации от времени совпадают с таковыми для изменения электрической мощности, т. е. некоторая нелинейность при $t \sim 120$ с, окончание ускорения при $\sim 215 - 295$ с и т. д. Возможно также, что температура, измеренная на поверхности матрицы термопарами К-типа толщиной 200 мкм, дает неверную информацию о профиле температуры на образце. В любом случае важно понимать, что скорость консолидации соответствует профилю зависимости электрической мощности от времени.

На рисунке 5.5 представлены примеры зависимостей электрической мощности, консолидации от времени и консолидации от температуры для активированных частиц Ni/Al, которые имеют практически одинаковые средние размеры с предварительно синтезированным интерметаллидом NiAl. Скорость нагрева также составляет 200 К/мин (рисунок 5.5 а).

Однако, хотя профиль T-t такой же, как на рисунке 5.4 а для синтезированного интерметаллида NiAl, профиль мощность-время отличается. Падение мощности происходит при $t \sim 70$ с, а это означает, что для поддержания заданной скорости нагрева требуется меньшее тепло. Последнее подразумевает дополнительный источник тепла, которым является химическая реакция. Реакция между Ni и Al является экзотермической с адиабатической температурой горения около 1900 К [314]. Температура самоинициации частиц Ni/Al, использованных в экспериментах, составляет около 530 К, что близко к температуре для таких частиц, исследованных ранее [251]. Стоит отметить, что эта температура значительно ниже температуры плавления Al (912 К). Таким образом, температура реакции быстро возростала до ~ 1900 К и снижалась через $\sim 50 - 60$ с. Из-за значительного времени релаксации термопары и места измерения, находящегося в матрице, на профиле T-t не отображается быстрого изменения температуры. Второе плато

(150 – 200 с) на профиле мощности может быть связано с экзотермической кристаллизацией интерметаллических нанозерен (подробнее см. [251])



а) температурно-мощностной профиль образца; б) изменение усадки и степени усадки в процессе спекания; в) изменение усадки и скорости усадки в зависимости от температуры

Рисунок 5.5 – Характеристики спекания активированных частиц Ni/Al, спеченных по схеме РИПС со скоростью нагрева 200 К/мин

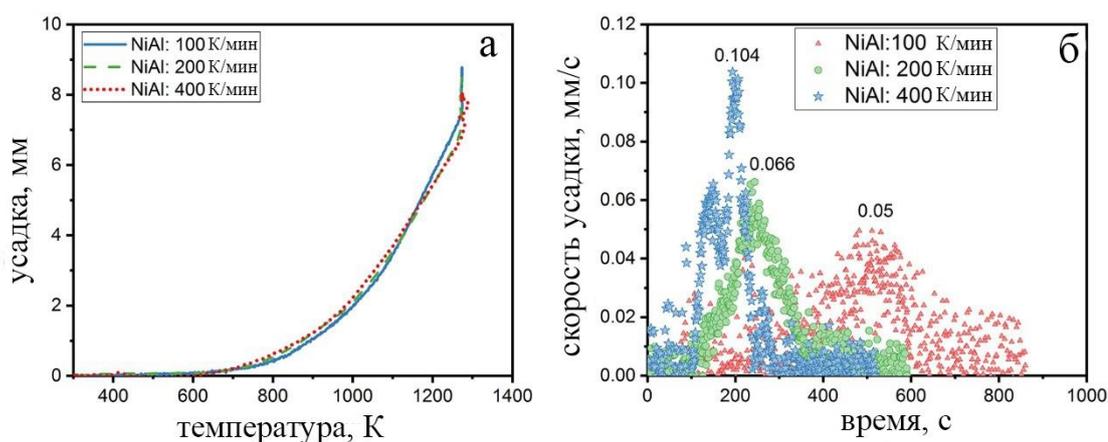
Еще более выраженные различия между системами NiAl и Ni/Al наблюдаются для профилей консолидация-время (рисунки 5.4 б, в и 5.5 б,в). Во-первых, при $t \sim 65$ с происходит чрезвычайно быстрое увеличение скорости консолидации, что соответствует началу химической реакции. Стоит отметить, что максимальная скорость консолидации (до 0,2 мм/с) на этой стадии в четыре раза выше, чем наблюдаемая для системы NiAl при температуре ~ 1100 К. Однако, высокая скорость усадки сохраняется около 30 с и затем падает почти до нуля. Эта стадия, так называемая реактивная консолидация является специфическим признаком РИПС, когда реакция протекает в самоподдерживающемся режиме (см. [252]). Во-вторых, после

реакции, когда локальная температура снизилась до равновесной (600 К), интерметаллический образец с температурой плавления (~ 1900 К) обладает практически нулевой скоростью консолидации, что хорошо согласуется со скоростью, наблюдаемой при ИПС порошка NiAl (рисунок 5.4 б и в). Согласно кинетике консолидации NiAl, измеримая скорость усадки возникает при температуре около 700 К (рисунок 5.4 б). Таким образом, мы наблюдаем плато на профиле усадки после стадии реакции консолидации (рисунок 5.5 б и в). Кроме того, спекание исходной системы Ni/Al происходит с кинетикой, аналогичной для случая NiAl.

На основании приведенных выше данных можно сделать несколько важных выводов. Временной профиль электрической мощности позволяет точно отслеживать различные стадии спекания. Для исследуемой реакционноспособной системы Ni/Al скорость нагрева 200 К/мин допускает самоподдерживающийся режим РИПС. РИПС в этом случае состоит из трех стадий: (i) стадия реактивного спекания с чрезвычайно высокой скоростью консолидации; (ii) стадия плато с практически нулевой стадией консолидации; (iii) стадия спекания продукта реакции с кинетикой, аналогичной наблюдаемой при консолидации «инертной» системы. Поскольку стадия (i) протекает при низкой температуре, при которой затвердевание продукта (т.е. NiAl) имеет нулевые скорости, а затвердевание на стадии (iii) протекает с такой же кинетикой, как и для порошка NiAl, мы имеем более высокую конечную усадку и, следовательно, большую плотность продукта РИПС по сравнению с материалом, полученным при ИПС.

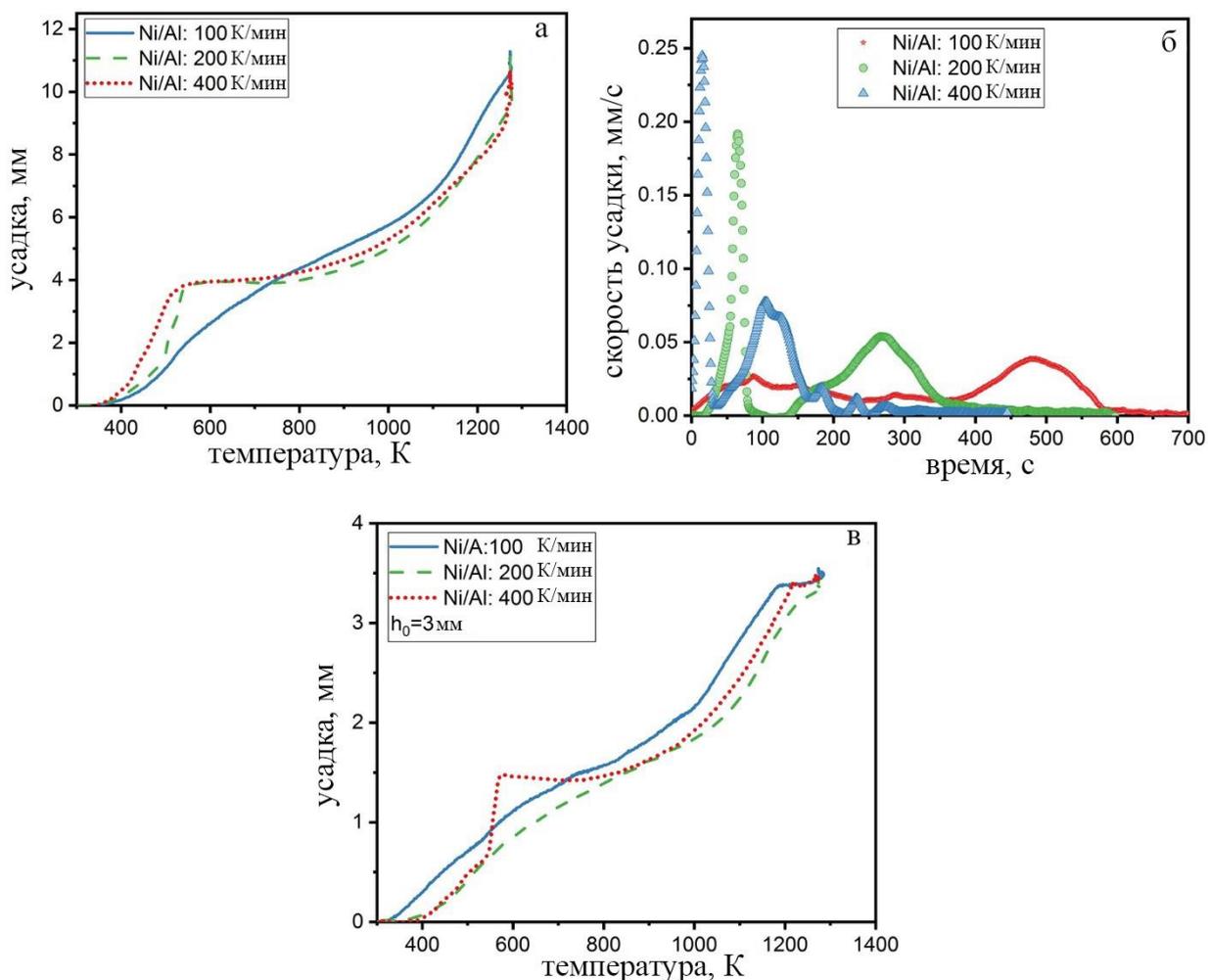
Как обсуждалось в [252, 315], скорость нагрева и тепловые потери являются эффективными параметрами для управления реакцией при РИПС. Например, самоподдерживающийся режим горения может иметь место, когда скорость нагрева выше, а потери тепла ниже критических значений. Рассмотрим сначала, как скорость нагрева влияет на кинетику РИПС. На рисунках 5.6 и 5.7 представлены профили скорости усадки и консолидации при различных скоростях нагрева для схем ИПС и РИПС соответственно.

Видно, что температурно-усадочные зависимости образцов ИПС (рисунок 5.6 а) совпадают для разных скоростей нагрева. Такое поведение соответствует модели спекания, опубликованной в недавней работе [115]: при любой степени консолидации (χ) ее производная по температуре ($\partial\chi/\partial T$) не должна зависеть от скорости нагрева. Также подтверждено, что более высокая скорость нагрева приводит к более высокой скорости консолидации (рисунок 5.6 б). Конечные плотности материалов, изготовленных при разных скоростях нагрева, практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что более высокая скорость нагрева позволяет проводить ИПС материалов в течение более короткого периода времени. Однако важно отметить, что более короткая термообработка позволяет сохранить наноструктуру, что может привести к улучшению механических свойств [137].



а) усадка образцов в зависимости от температуры; б) профиль скорости усадки образцов во времени

Рисунок 5.6. Предварительно синтезированные порошки NiAl, консолидированные по схеме ИПС с различной скоростью нагрева 100, 200 и 400 К/мин.



а) усадка образцов в зависимости от температуры, когда начальная высота образца составляла 10 мм; б) профиль скорости усадки образцов во времени для образца высотой 10 мм; в) усадка активированных образцов в зависимости от температуры, когда начальная высота образцов составляла 3 мм.

Рисунок 5.7 – Активированные порошки Ni/Al, консолидированные по схеме РИПС с различной скоростью нагрева 100, 200 и 400 К/мин

Иная тенденция наблюдается для РИПС частиц Ni/Al (рисунок 5.7). Температурно-усадочные кривые качественно изменяются при изменении скорости нагрева (рисунок 5.7 а). Максимальные скорости консолидации на низкотемпературной (500 – 600 К) стадии при скоростях нагрева 200 и 400 К/мин высоки и достигают 0,19 и 0,24 мм/с соответственно (рисунок 5.7 б). Для ИПС образцов NiAl при этих температурах наблюдалась нулевая скорость спекания. Причем эти скорости значительно выше тех (0,06 и 0,05 К/мин), которые наблюдаются при спекании интерметаллидов на

высокотемпературной стадии (800 – 1200 К). При этих скоростях нагрева вновь наблюдается относительно продолжительное (600 – 800 К) плато на кривых усадки. Однако РИПС со скоростью нагрева 100 К/мин показывает качественно иную картину. Как было предсказано в [252], при меньшей скорости нагрева реакция должна протекать постепенно (медленно), т.е. аналогично обычному режиму реактивного спекания. Можно выделить две особенности этого традиционного режима консолидации (рис. 5.7; скорость нагрева 100 К/мин): (i) спекание с измеримой скоростью происходит при относительно низкой температуре (500 – 600 К); (ii) отсутствие стадии плато. Максимальная скорость консолидации в диапазоне 500 – 800 К составляет ~ 0,03 мм/с, что значительно меньше, чем при более высокой скорости нагрева, но значительно выше, чем в режиме ИПС. Более важно, чтобы спекание происходило во всем исследованном интервале температур.

Аналогичные эксперименты проводились на образцах с меньшей начальной высотой ($h_0 = 3$ мм по сравнению с 10 мм для остальных испытаний), чтобы проиллюстрировать влияние другого фактора, т. е. тепловых потерь, на реакцию горения. Потери тепла пропорциональны отношению поверхности к объему, в нашем случае: $\frac{S}{V} = \frac{1}{h_0}$. Таким образом, потери тепла в опытах с $h_0 = 3$ мм были примерно в три раза выше, чем при $h_0 = 10$ мм. Типичные зависимости усадки от температуры показаны на рисунке 5.5 в. Видно, что, как и предсказывалось [252], при увеличении тепловых потерь критическая скорость нагрева для самоподдерживающегося режима также увеличивается: стандартные режимы медленной реакции наблюдаются при 200 К/мин для образцов с $h_0 = 3$ мм. Самовоспламенение происходит при более высокой температуре ~ 550 К, тогда как при $h_0 = 10$ мм она была ниже 500 К (рисунки 5.7 а и 5.7 в). Приведенные выше результаты доказывают, что нашего понимания процесса РИПС достаточно, чтобы прогнозировать и, таким образом, контролировать процесс консолидации.

Стоит отметить, что конечные относительные плотности всех рассмотренных выше интерметаллидов составляли около $90 \pm 2 \%$.

Сравнивая схемы РИПС и ИПС, мы однозначно пришли к выводу, что реакционный режим обеспечивает более высокое уплотнение. Однако, определить эффективность консолидации при различных режимах реакции непросто. Какой режим, т.е. быстрое самоподдерживающееся (для данной системы наблюдается при скоростях нагрева 200 и 400 К/мин) или медленное обычное реакционное спекание (100 К/мин), обеспечивает более высокую конечную плотность материала? С одной стороны, скорость уплотнения, наблюдаемая на низкотемпературной самоподдерживающейся стадии, намного выше, чем при обычном реакционном спекании (рисунок 5.7 б). С другой стороны, быстро образующиеся тугоплавкие интерметаллиды обладают практически нулевой скоростью спекания в относительно широком диапазоне температур после завершения реакции (рисунок 5.7 а). В то же время, при медленной реакции материалы, содержащие металл с относительно низкой температурой плавления (Al), позволяют измерять параметры консолидации во всех исследованных температурных интервалах.

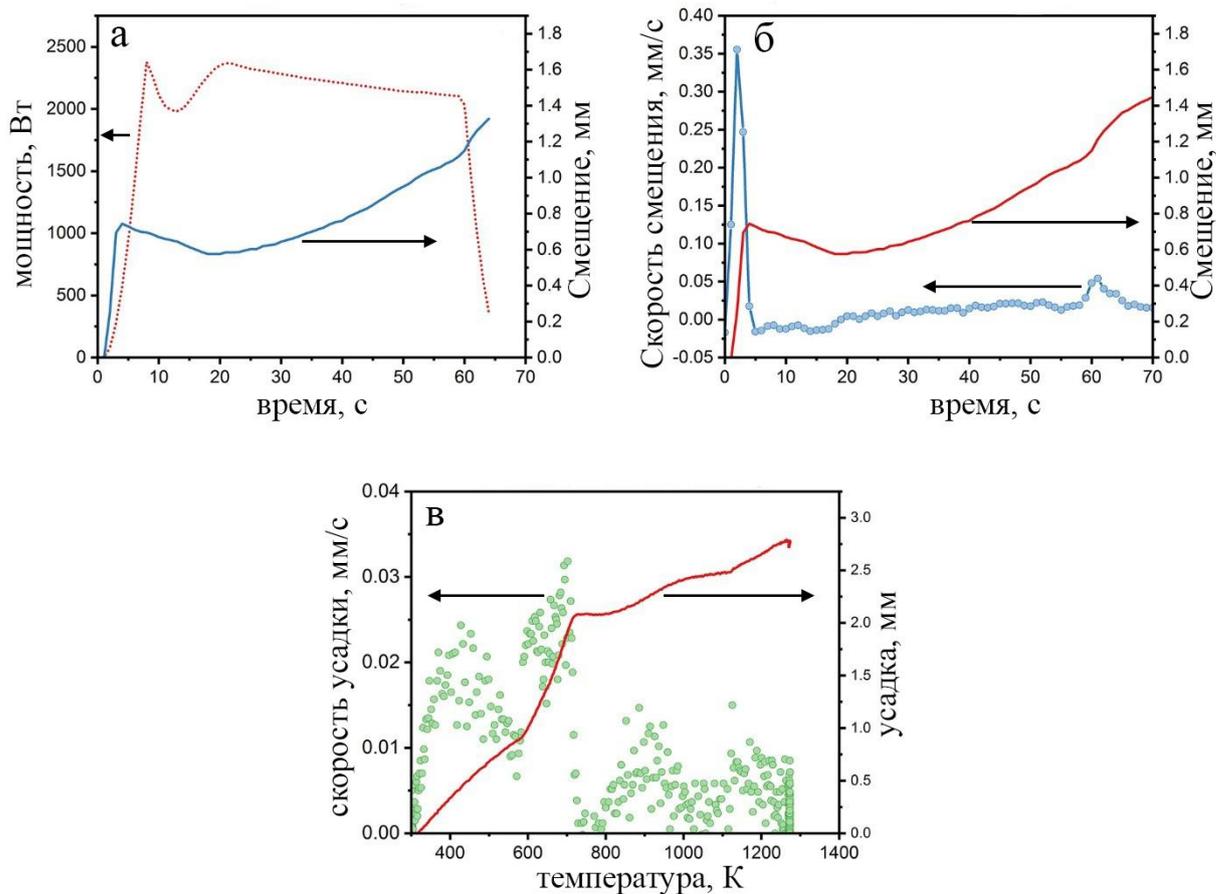
Поскольку исходная смесь, как правило, содержит металлы с более низкой температурой плавления, чем тугоплавкие продукты (карбиды, бориды, интерметаллиды и др.), а рассматриваемые реакции, как правило, крайне экзотермичны (адиабатические температуры 2000 – 4000 К), приведенное выше наблюдение предполагает две стратегии для РИПС тугоплавких соединений.

Стратегия I: РИПС в самоподдерживающихся условиях (например, высокая скорость нагрева, большое отношение объема к поверхности) с достижением очень высокой степени уплотнения, когда мгновенная локальная температура в каждой частице примерно равна температуре адиабатической реакции. К сожалению, из-за тепловых потерь температура быстро падает. Следовательно, на этом этапе (~ 30 с) мы должны приложить максимальное внешнее давление, чтобы достичь максимально возможного уплотнения.

Также предпочтительна относительно высокая начальная относительная плотность материала.

Стратегия II: РИПС в условиях относительно низкой скорости реакции (например, низкая скорость нагрева или высокие тепловые потери) и оптимизация скорости консолидации во всем температурном интервале. В этом случае также предпочтительно, чтобы микроструктура реакционной среды обеспечивала максимально возможную температуру воспламенения для рассматриваемой системы.

Предельным случаем стратегии I является консолидация в условиях так называемого реактивного высокоскоростного искрового плазменного спекания (РВИПС), где скорость нагрева составляет около 10^3 К/мин [56]. Как обсуждалось выше, из-за времени релаксации термодпары измерение температуры при высоких скоростях нагрева дает большую ошибку, и профиль электрической мощности во времени дает более надежную информацию о процессе. На рисунке 5.8 а показаны временная зависимость мощности и соответствующая зависимость усадки от времени для образца Ni/Al. Видно, что электрическая мощность быстро (10 с) увеличивалась до максимального значения. Максимальная скорость смещения, наблюдаемая на этом этапе, составила 0,35 мм/с (рисунок 5.8 б), что выше, чем в случае РИПС со скоростью нагрева 400 К/мин. Прикладывалось внешнее давление 50 МПа происходило при исходной относительной плотности образца 74 %. Конечная плотность интерметаллидов NiAl, полученных при таком кратковременном (60 с) спекании, составила 97 ± 2 %. Таким образом, РВИПС в оптимальных условиях позволяет быстро получать практически беспористые материалы.



а) профиль мощность-перемещение-температура образца; б) изменение смещения и скорости смещения образца в процессе спекания. в) изменение усадки и скорости усадки в зависимости от температуры обычной смеси Ni+Al, спеченной в режиме РИПС со скоростью нагрева 200 К/мин.

Рисунок 5.8 – Активированные порошки Ni/Al, консолидированные с помощью РВИПС при приложенном электрическом токе 460 А

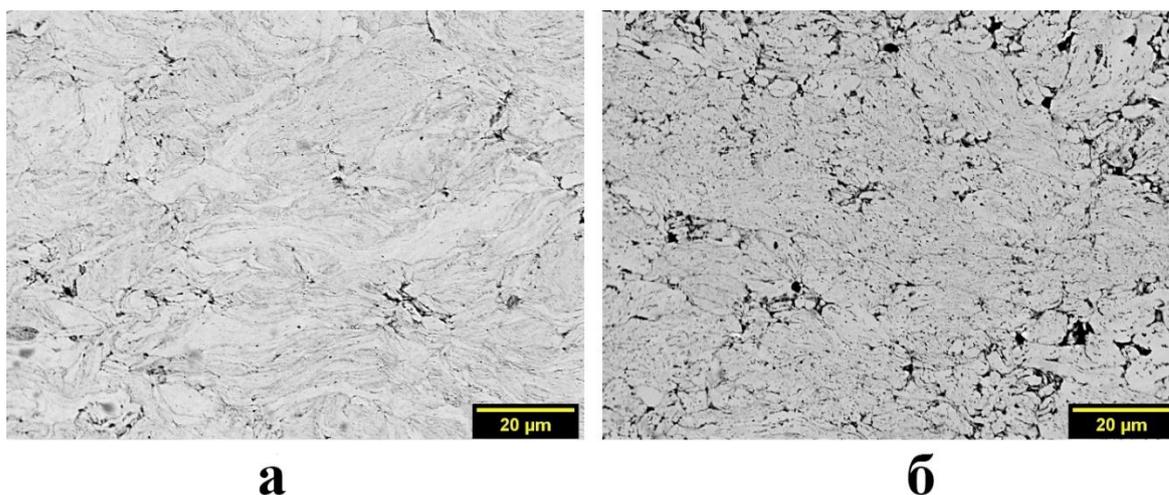
Также была подготовлена реакционная смесь с максимально возможной для рассматриваемой системы температурой воспламенения для реализации стратегии II. Показано, что ВЭМО и формирование наноструктурированных частиц композита Ni/Al приводит к значительному снижению температуры воспламенения [316]. В то же время традиционная смесь Ni+Al воспламеняется примерно при температуре плавления Al (~ 912 К) независимо от микроструктуры среды [314].

Кроме того, среда с меньшей начальной плотностью характеризуется более длительным временем задержки воспламенения. Таким образом, мы применили метод РИПС со скоростью нагрева 200 К/мин для консолидации

смеси Ni+Al, приготовленной традиционным перемешиванием. Начальная плотность среды составляла ~ 50 %, приложенное давление – 30 МПа. Кривые зависимости усадки и скорости консолидации от времени показаны на рисунке 5.8 в. Видно, что до реакции горения, происходящей при температуре чуть ниже 800 К, материал непрерывно спекался со скоростью ~ 0,025 мм/с. Далее следует короткая стадия плато (780 – 850 К), за которой следует стадия консолидации образовавшихся интерметаллидов. Конечная плотность материала составила $97,5 \pm 2$ %. Опять же, беспористый материал был изготовлен в оптимальных условиях РИПС.

5.2.2. Микроструктурный анализ изготовленных материалов

На рисунке 5.9 показана микроструктура спеченных образцов в режимах ИПС и РИПС при скорости нагрева 100 К/мин. Образец, спеченный в условиях ИПС более плотный, чем образец РИПС, в его структуре меньше пор. Образец, полученный методом ИПС (рисунок 5.9 а), имеет относительную плотность 96 %, в то время как образец, полученный методом РИПС (рисунок 5.9 б), имеет плотность 90 %.

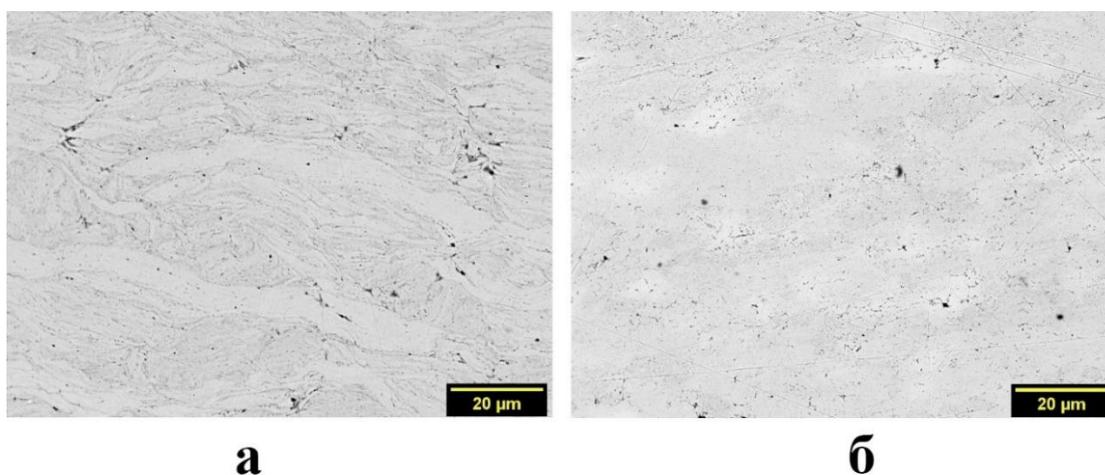


а) ИПС, б) РИПС

Рисунок 5.9. РЭМ изображения микроструктуры образцов NiAl, спеченных со скоростью нагрева 100 К/мин

Уменьшение пористости можно объяснить двумя преимуществами подхода РИПС по сравнению с методом ИПС. Во-первых, экзотермическая реакция, которая приводит к синтезу продуктов, обеспечивает дополнительный источник тепла для процесса спекания, приводя к более высокой степени уплотнения порошковой прессовки. Вторая причина заключается в том, что во многих экзотермических системах в ходе реакции образуется часть жидких фаз материала с более низкой температурой плавления, что приводит к тому, что процесс некоторое время проходит в режиме жидкофазного спекания. За счет уменьшения когезионных сил между частицами и наличия жидкой фазы, а также постоянного приложения внешнего механического давления, мы наблюдаем более высокую степень уплотнения по сравнению с ИПС неактивных систем. Во многих реакционных системах наблюдается повышенное уплотнение из-за использования режима РИПС [317-320].

На рисунке 5.10 представлена микроструктура двух образцов, полученных в реактивном режиме с самой низкой (5 К/мин) и максимальной (1000 К/мин, РВИПС) скоростями нагрева, изученными в данной работе. Сравнивая микроструктуру этих двух образцов, можно сделать вывод о влиянии скорости нагрева на конечную структуру алюминид никеля (NiAl).



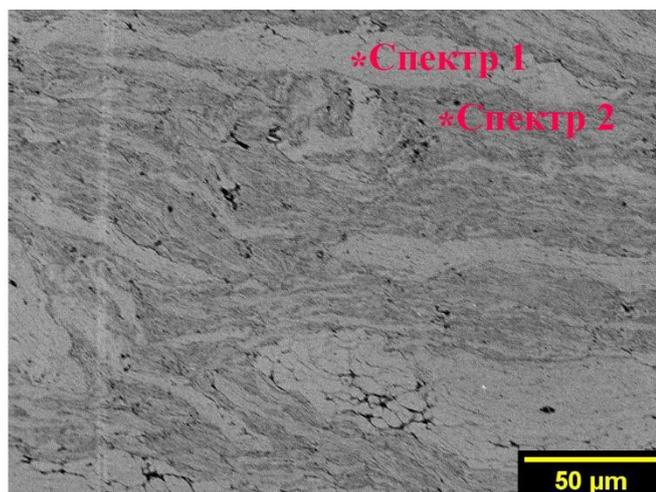
а) 5 К/мин, РИПС; б) 1000 К/мин, РВИПС

Рисунок 5.10 – РЭМ изображения образцов NiAl, спеченных при разных скоростях нагрева

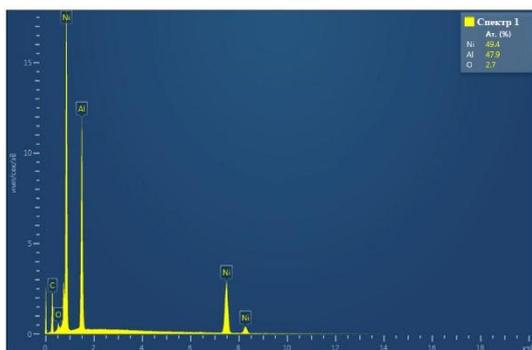
В первую очередь следует отметить, что величина остаточной пористости в обоих образцах составляет менее 3%. При этом время обработки спеканием образца, изготовленного со скоростью нагрева 5 К/мин, в 55 раз выше, а энергозатраты примерно в 40 раз больше, чем у образца, полученного методом РВИПС. Еще одним моментом, на который следует обратить внимание, является наличие в микроструктуре образца, полученного при температуре 5 К/мин, двух разных фаз (более темной и более светлой), формирующихся в слоисто-подобной форме. Слоистую структуру можно наблюдать и в некоторых частях образца, полученного методом РВИПС, при более высоких увеличениях, но ее количество существенно меньше, чем в образце РИПС.

На рисунке 5.11 показан точечный элементный анализ двух различных фаз, наблюдаемых в образце, изготовленном методом РИПС при скорости нагрева 5 К/мин. Как показано на рисунке 5.11 б, более светлая фаза содержит NiAl с содержанием кислорода около 2,7 %; в то время как процентное содержание кислорода в более темной фазе резко возросло и превысило 11 % (рисунок 5.11 в).

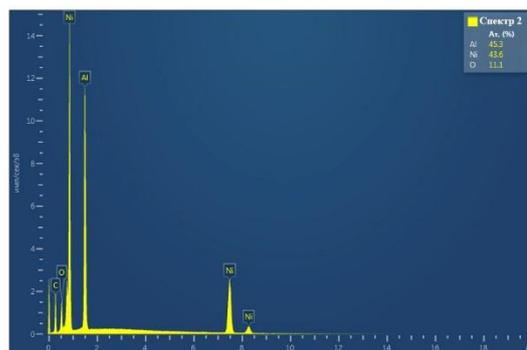
Так же обнаружено образование фазы оксида, которое происходило в ходе процедуры РИПС, поскольку, если бы она образовывалась при ВЭМО, то должна была быть обнаружена и в образцах, полученных синтезом горением. Однако, как показано на рисунке 5.9 б, в микроструктуре предварительно синтезированного образца методом горения отсутствуют признаки фазовой неоднородности (вторая фаза), что указывает на отсутствие значительного поглощенного кислорода в активированном порошке Ni-Al.



а



б

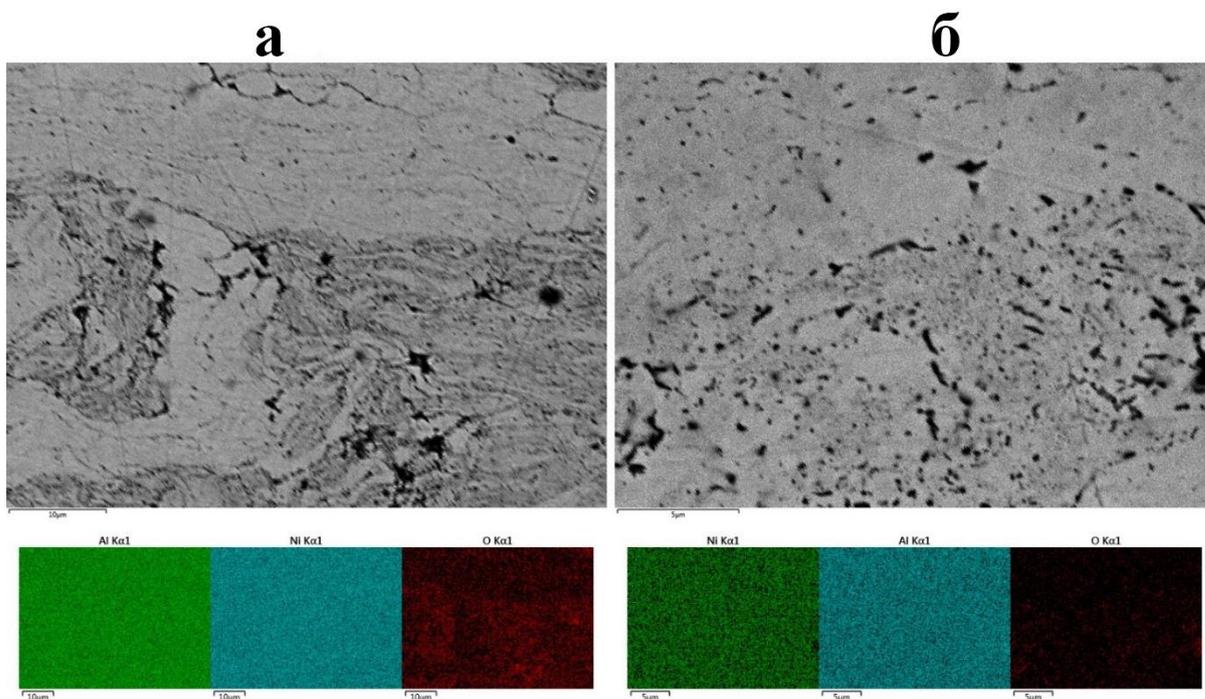


в

а) РЭМ изображения микротрунктуры, б) ЭДС спектры области 1, в) ЭДС спектры области 2

Рисунок 5.11 – РЭМ изображения микротрунктуры и элементный анализ образца, спеченного при скорости нагрева 5 К/мин в режиме РИПС

На рисунке 5.12 показан ЭДС анализ образцов, изготовленных с самой низкой (5 К/мин) и самой высокой (1000 К/мин, РВИПС) скоростями нагрева, оцененными в данной работе, чтобы лучше понять влияние скорости нагрева на поглощение кислорода во время реактивного спекания.



а) 5 К/мин, РИПС, б) 1000 К/мин, РВИПС

Рисунок 5.12 – EDS анализ отображения образцов NiAl, спеченных с разными скоростями нагрева

Количество поглощенного кислорода в образце, синтезированного при скорости нагрева 5 К/мин, существенно больше, чем в образце, полученном методом РВИПС (скорость нагрева 1000 К/мин). Следовательно, можно сделать вывод, что количество кислорода, поглощаемого в процессе реактивного спекания, обратно пропорционально скорости нагрева, или, другими словами, чем выше скорость нагрева, тем меньше поглощение кислорода. В результате метод РВИПС может быть целесообразным выбором для получения образцов из систем материалов, склонных к поглощению кислорода и последующему образованию оксидных фаз, отрицательно влияющих на конечные характеристики образцов.

5.2.3. Сравнение механических свойств интерметаллида, полученных методом РВИПС и ИПС

Микротвердость, модуль упругости и относительная плотность образцов системы Ni-Al, изготовленных по различным схемам, приведены в

таблице 5.2. При одинаковой скорости нагрева образцы, полученные в результате процессов реакционного спекания, имеют более высокие механические характеристики. Например, при скорости нагрева 100 К/мин образец РИПС имеет твердость 5,5 ГПа и модуль упругости 155 ГПа, тогда как образец обычного ИПС имеет твердость 3,6 ГПа и модуль упругости 144 ГПа.

Таблица 5.2 – Микротвердость, модуль упругости и относительная плотность образцов NiAl, полученных при различных режимах спекания

Образец	Микротвердость HV (ГПа)	Модуль упругости (ГПа)	Относительная плотность (%)
РИПС 5 К/мин	6,1 ± 0,4	190 ± 6	96 %
РИПС 100 К/мин	5,8 ± 0,1	155 ± 4	97 %
ИПС 100 К/мин	3,6 ± 0,3	144 ± 7	90 %
РИПС 200 К/мин	5,4 ± 0,3	166 ± 11	95 %
ИПС 200 К/мин	3,3 ± 0,3	128 ± 8	88 %
РИПС 400 К/мин	3,3 ± 0,5	138 ± 14	89 %
РВИПС	4,2 ± 0,4	154 ± 9	97 %

Общеизвестно, что твердость металлов и сплавов преимущественно зависит от двух основных факторов: (i) относительной плотности и (ii) размера зерна (соотношение Холла-Петча). Если предположить, что размер зерна одинаков как для реакционного, так и для нереакционного методов спекания, определяющим фактором улучшения механических свойств в режиме РИПС является превосходство конечной плотности этой процедуры по сравнению с нереакционным ИПС. Например, при скорости нагрева 100 К/мин конечная плотность образца, изготовленного методом РИПС, составляет 97 %, а методом ИПС – 90 %.

Другой интерес представляет влияние скорости нагрева на механические характеристики. Микротвердость образца, полученного методом РИПС со скоростью нагрева 5 К/мин, составляет 6,1 ГПа, тогда как образец, полученный методом РВИПС, со скоростью нагрева 1000 К/мин

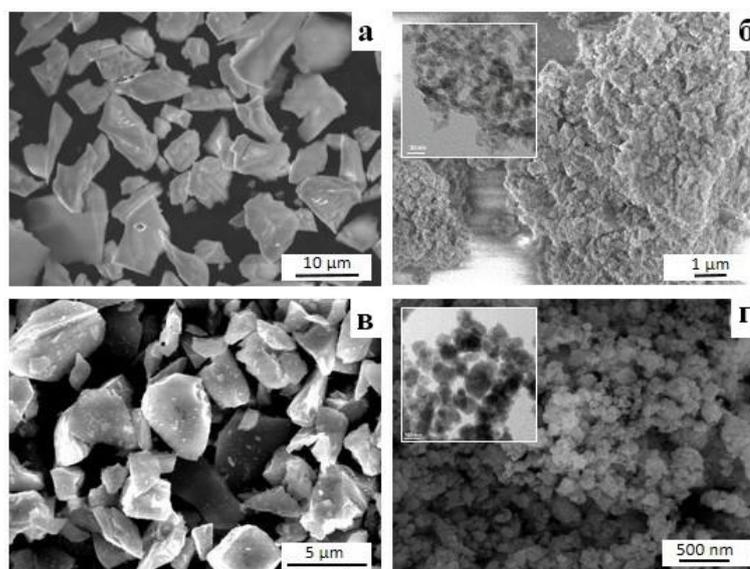
имеет микротвердость 4,2 ГПа, как показано в таблице 5.2. Причина этого может быть связана с поглощением большего количества кислорода при использовании более низких скоростей нагрева. Адсорбированный кислород реагирует с алюминием с образованием оксидов, которые являются более твердыми по сравнению с NiAl. В результате мы больше не имеем дело с однородным материалом, твердость образца которого определяется в первую очередь конечной плотностью и размером зерна. По сути, мы имеем дело с композитом на основе NiAl, армированным оксидами никеля и алюминия, где решающую роль в определении механических характеристик материала играет дополнительный фактор, а именно концентрация армирующей фазы. В результате мы обнаруживаем лучшие механические характеристики при скорости нагрева 5 К/мин, чем при скорости нагрева 1000 К/мин из-за образования большего количества оксидов.

ГЛАВА 6. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА Al_2O_3 -SiC

6.1 Микроструктура исходных порошков и смесей

Морфология исходных порошков Al_2O_3 и SiC показана на рисунке 6.1. В работе использовали порошок оксида алюминия двух типов: микронного размера (рисунок 6.1 а) и наноразмерный (рисунок 6.1 б). Нанопорошок Al_2O_3 состоит из агломератов сферических наночастиц размером ~ 50 нм. Порошок SiC (рисунок 6.1 в) имеет оскольчатую форму и размер частиц в диапазоне от 5 до 10 мкм. Реакционная смесь, полученная методом ВЭМО, состоит из агломерированных (рисунок 6.1 г) нанокomпозиционных частиц Si/C со средним размером от 50 до 200 нм, в состав которых входят зерна кремния и углерода размером несколько нанометров. На рисунке 6.2 приведено изображение микроструктуры такой частицы, полученное с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Видно, что зерна Si размером ~ 15 нм распределены в объеме композиционной частицы ($d \sim 100$ нм), что подтверждается соответствующим анализом ЭДС (рисунок 6.2 б).

Порошковые смеси, полученные с использованием наноразмерного и микронного порошков Al_2O_3 , маркируется как A_nSX и A_mSX , соответственно. Материалы, консолидированные с помощью РИПС и ВИПС, маркируются как A_mS_rX и A_mS_fX соответственно, где «X» обозначает весовую долю SiC в композите. Рентгенограммы порошковых смесей A_mS20 , A_nS20 и A_mSr20 (20 % SiC) до консолидации представлены на рисунке 6.3 а – в. В исходной смеси A_mS20 (рисунок 6.3 а) содержится две кристаллические фазы: оксид алюминия и карбид кремния. На дифрактограмме смеси A_nS20 присутствуют в основном пики SiC, в то время как наноксид алюминия аморфизуется после ВЭМО (рисунок 6.3 б). Для реакционной смеси A_mS_r20 (рисунок 6.3 в) были обнаружены пики Al_2O_3 , а также пики кремния и графита низкой интенсивности.



а – микронный порошок Al_2O_3 ; б – наноразмерный Al_2O_3 ; в – микронный порошок SiC ; г – реакционная смесь Si/C

Рисунок 6.1 – Морфология исходных порошков

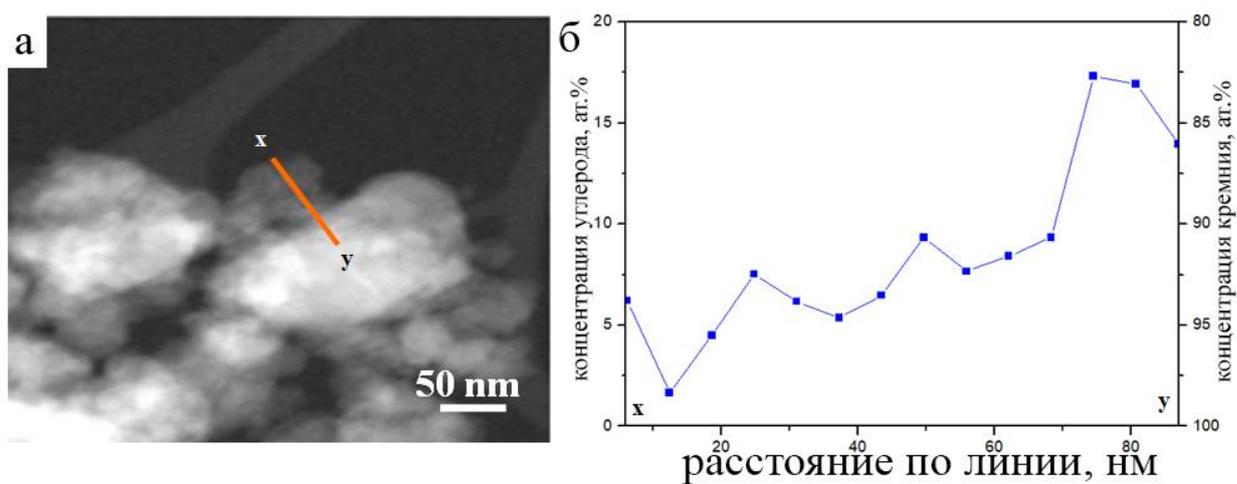


Рисунок 6.2 – СПЭМ реакционной смеси Si/C (а) и анализ ЭДС вдоль линии x-y (б)

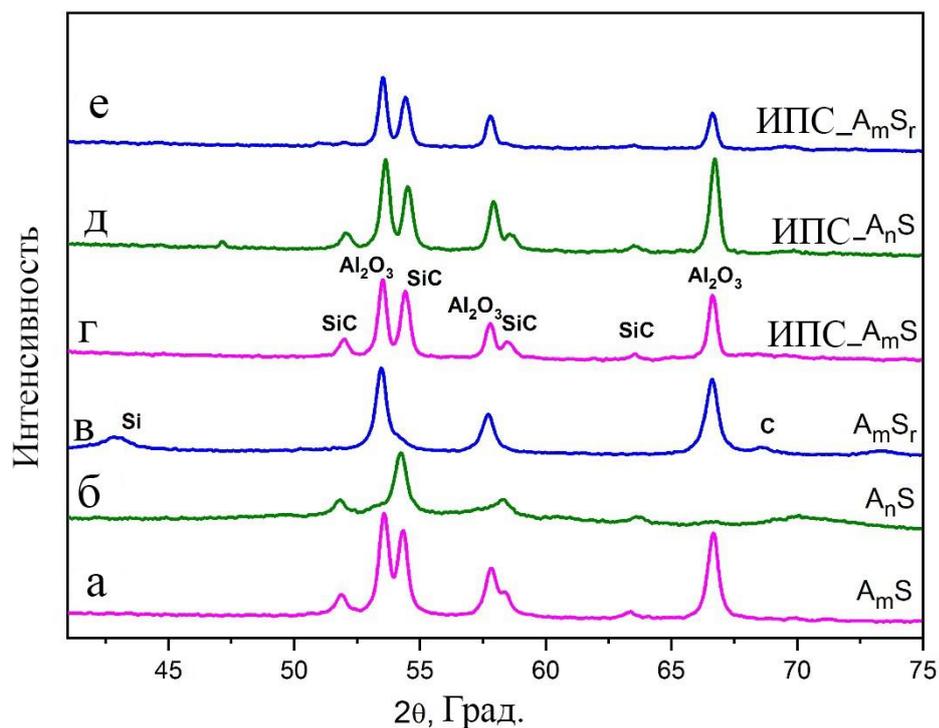


Рисунок 6.3 – Рентгенограмма для материалов, содержащих 20 % SiC до и после ИПС: A_mS (а, г), A_nS (б, д); и A_mSr (в, е)

6.2 Режимы спекания

Временные зависимости параметров спекания (температуры (Т), силы тока (I), напряжения (V), смещения электрода и давления) при спекании композита Al_2O_3 -20%SiC методами ИПС, РИПС и ВИПС для представлены на рисунке 6.4. Как упоминалось выше, ИПС и РИПС проводились в одинаковых условиях. Стоит отметить, что во время РИПС не было зафиксировано резких скачков параметров температуры, давления или электрического тока. Это можно объяснить низким содержанием реакционных частиц Si/C, а также относительно слабой экзотермичностью реакции в системе Si-C (73 кДж/моль).

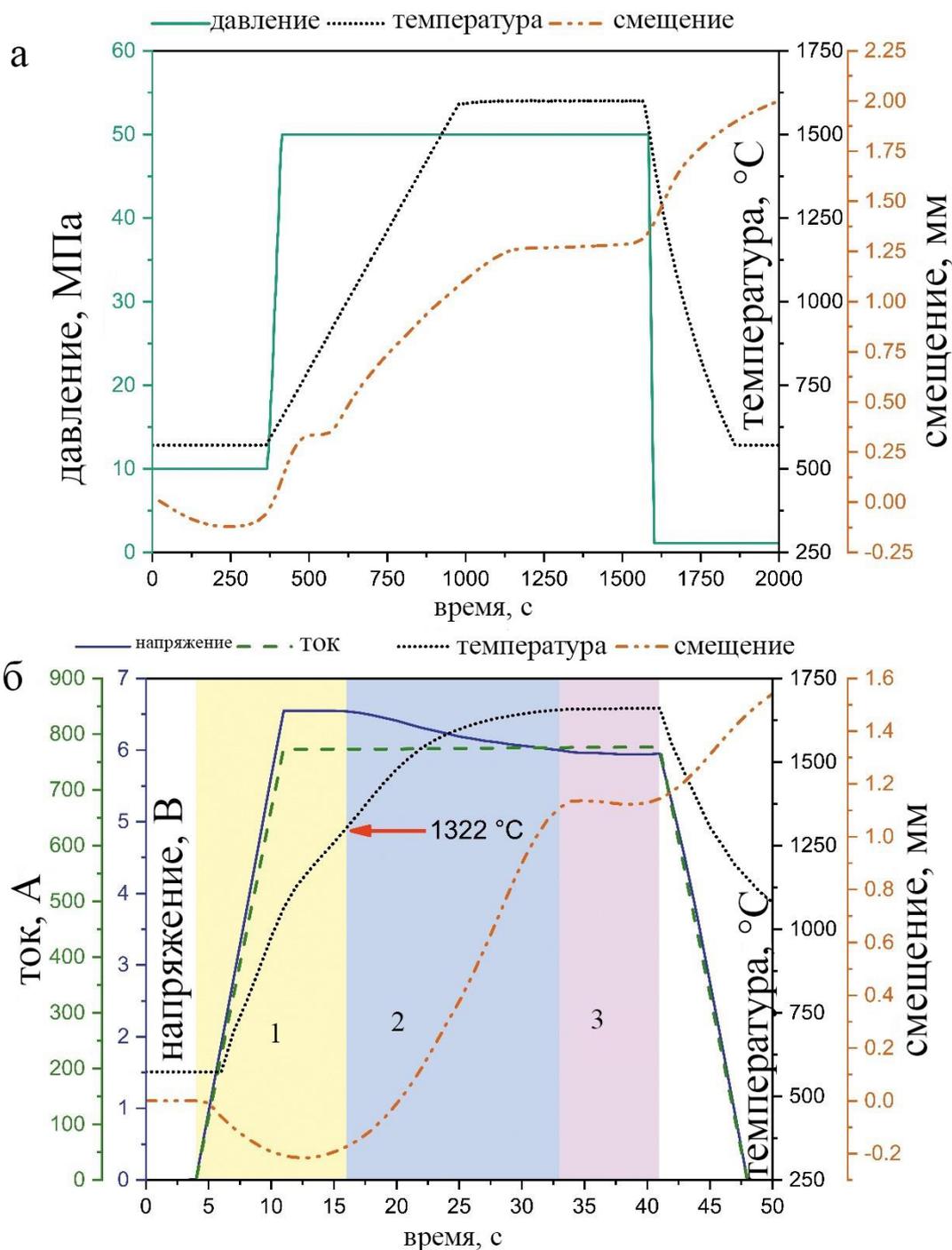


Рисунок 6.4 – Параметры для ИПС и РИПС (а), параметры для ВИПС (б)

Время выдержки при максимальной температуре в условиях ИПС и РИПС составило 10 мин (рисунок 6.4 а), в то время как для ВИПС – 40 с (рисунок 6.4 б). Композит на основе Al_2O_3 при низких температурах не проводит электрический ток, поэтому в схеме ВИПС ток проходит преимущественно через тонкую графитовую бумагу. Эта часть процесса называется «инкубационной» стадией (этап I) [321]. На этом этапе происходит

быстрое увеличение тока и напряжения в системе, что приводит к чрезвычайно быстрому росту температуры (более 100 °С/с). Из-за теплового расширения графитовой оснастки и порошковой прессовки происходит переход кривой смещения электрода (рисунок 6.4, коричневая кривая) в отрицательную область.

Удельное сопротивление образца (R) уменьшается с ростом температуры и в определенный момент он становится проводящим. На основании анализа временной зависимости приложенного напряжения (рисунок 6.4) можно сделать вывод, что образец начинает проводить электрический ток при температуре ~ 1323 °С, что близко к результатам, представленным в работе [322], где было показано, что керамика Al_2O_3 становится полупроводником при ~ 1300 °С. Эта температура известна как «температура начала», когда возникает «явление вспышки» (этап II) [323]. На этом этапе быстрое уплотнение прессовки приводит к резкому смещению электрода за очень короткий промежуток времени (от 10 до 30 с).

Анализ зависимости напряжения от времени, показанный на рисунке 6.4 б, подтверждает приведенную выше схему ВИПС. С началом процесса электрический ток быстро увеличивается (за 6 с) до нужного уровня, а затем остается постоянным до конца опыта, т.е. $I_{\text{этап I}} = I_{\text{этап II}}$. Следовательно, зависимость между напряжением и удельным сопротивлением можно записать следующим образом:

$$\frac{V_{\text{этап I}}}{R_{\text{этап I}}} = \frac{V_{\text{этап II}}}{R_{\text{этап II}}} \quad (6.1)$$

Соответственно, в случае участка цепи с двумя параллельно соединёнными резисторами, общее удельное сопротивление системы можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{1}{R_{\text{этап I,II}}} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_g} \quad (6.2)$$

где R_s – сопротивление образца;

R_g – сопротивление графитовой бумаги.

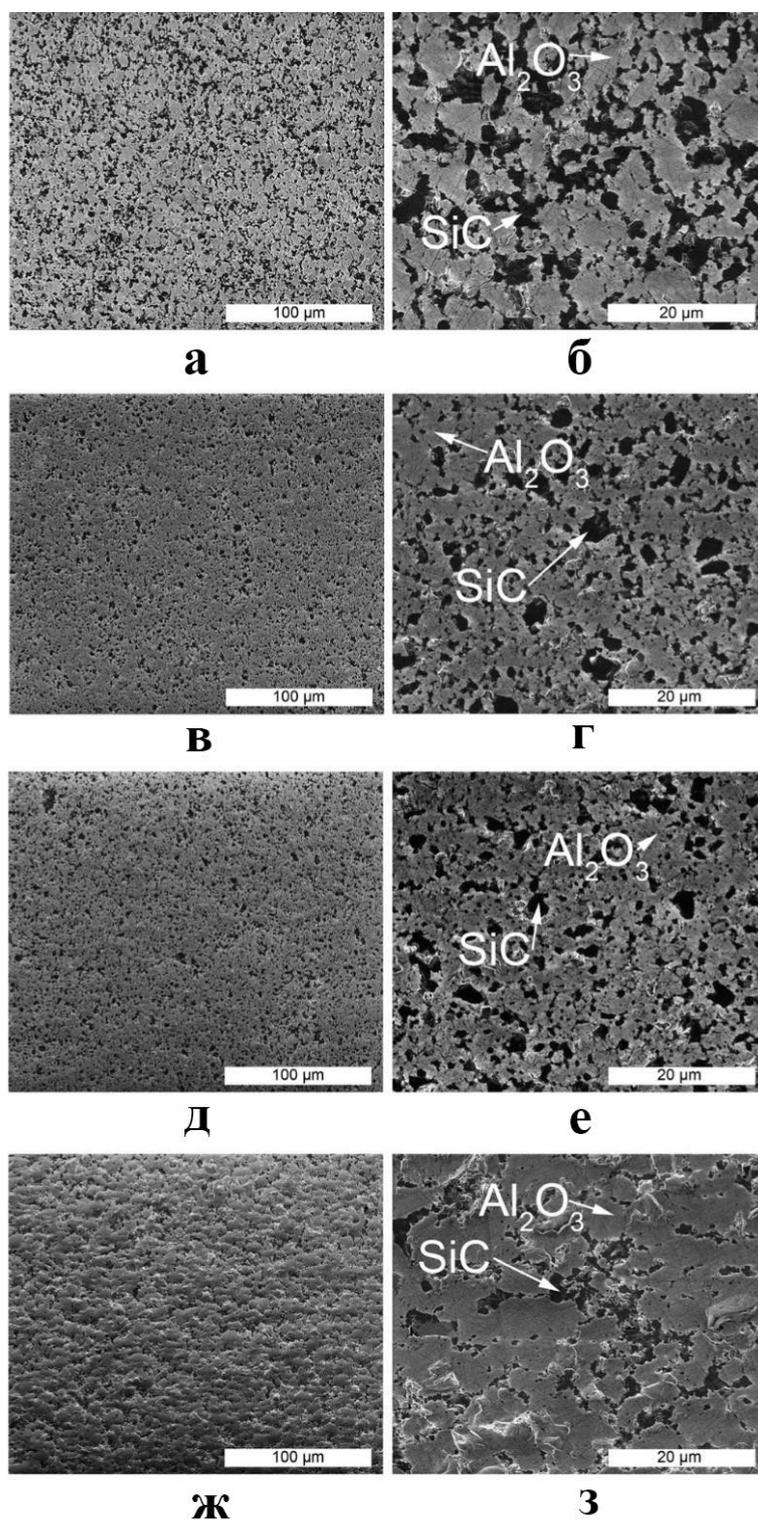
Поскольку величина тока, прошедшего через образец на стадии I, пренебрежимо мала, удельное сопротивление системы $R_{(\text{этап I})}$ можно считать равным R_g . Поскольку, как было отмечено ранее, при температуре ~ 1323 °C Al_2O_3 начинает проводить электрический ток ($\sim 10^{-6}$ См·см $^{-1}$ [322]), общее удельное сопротивление системы уменьшается при достижении этой температуры, что приводит к соответствующему снижению напряжения (рисунок 6.4 б).

После полного уплотнения образца процесс переходит в стационарную стадию (этап III). На всем протяжении данного этапа (~ 15 с) не наблюдалось значительного повышения температуры или смещения электрода. Таким образом, в образце не происходит изменения удельного электрического сопротивления, и, соответственно, напряжение должно оставаться постоянным, что было подтверждено экспериментально (рисунок 6.4 б).

6.3 Микроструктура и фазовый состав спеченной керамики

Рентгенограммы образцов A_mS_{20} , A_nS_{20} и A_mS_f20 после ИПС представлены на рисунке 6.3 г – е. Во всех случаях полученная керамика имеет только две фазы: оксид алюминия и карбид кремния, что свидетельствует о полном переходе смеси Si/C в карбидную фазу (рисунок 6.3 е). Результаты РЭМ спеченной керамики A_nS_{20} , A_mS_{20} и A_mS_f20 показаны на рисунке 6.5. Наибольшим размером частиц SiC ($1,7 \pm 0,7$ мкм) обладают керамики A_mS (рисунок 6.5 а и б). Композиты A_nS_{20} (рисунок 6.5 в, г) и A_mS_f20 (рисунок 6.5 д, е) имеют схожую микроструктуру с несколько меньшим размером фазы SiC ($1,1 \pm 0,2$ мкм). Однако, в последнем случае можно увидеть более равномерное распределение карбидной фазы в матрице Al_2O_3 . Наконец,

в случае керамики РИПС (рисунок 6.5 ж, з) микроструктура содержит субмикронные зерна SiC (средний размер $0,5 \pm 0,1$ мкм).



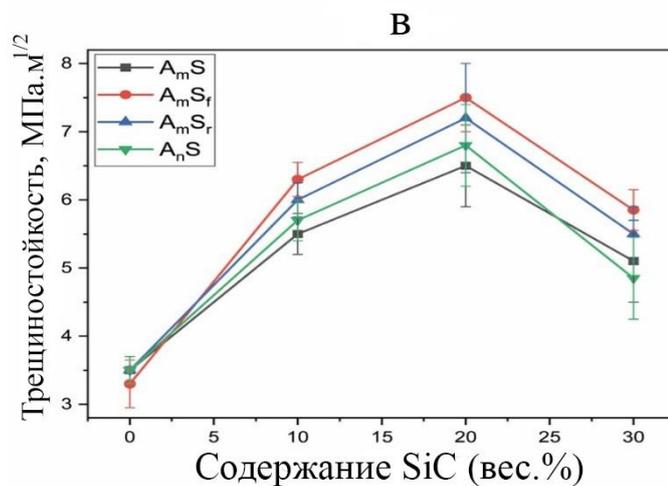
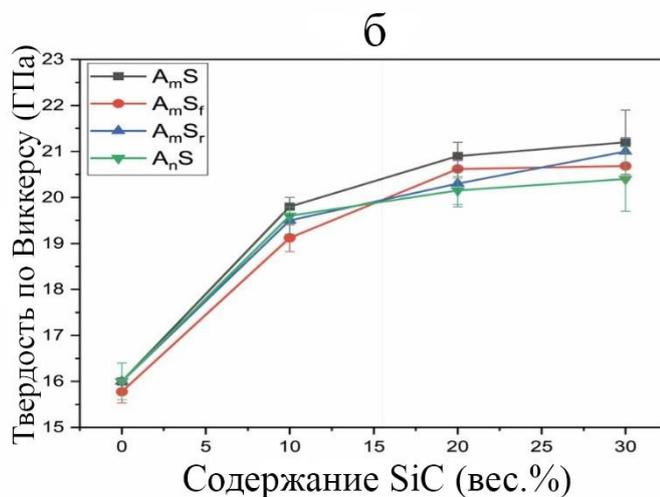
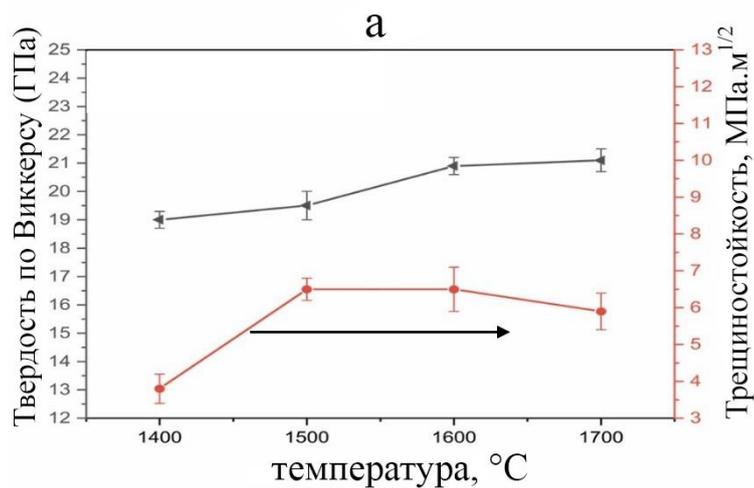
а, б – A_mS ; в, г – A_nS ; д, е – A_mS_f ; ж, з – A_mS_r

Рисунок 6.5 – Микроструктуры спеченных материалов

6.4. Механические свойства спеченной керамики

Зависимость значений трещиностойкости и твердости от температуры спекания для керамики A_mS20 показаны на рисунке 6.6 а. С повышением температуры ИПС твердость материала также увеличивается, а трещиностойкость достигает своего наивысшего значения ($6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ и остается практически постоянной при спекании в интервале температур от 1600 до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Твердость по Виккерсу и вязкость разрушения в зависимости от массовой доли SiC для различных керамик, консолидированных при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, представлены на рисунке 6.6 б и в. Для всех методов спекания твердость и трещиностойкость монотонно возрастают с увеличением количества SiC до 20 %. При дальнейшем увеличении содержания SiC твердость остается практически постоянной, а трещиностойкость значительно снижается. Было высказано предположение [324], что подобное падение трещиностойкости при увеличении массовой доли SiC выше 20 % могут вызывать два фактора: высокая агломерация частиц SiC и увеличение остаточного напряжения, вызванное несоответствием коэффициентов теплового расширения между фазами SiC и Al_2O_3 . Композит, спеченный методом ВИПС имел более высокую трещиностойкость ($7,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), РИПС в свою очередь имел более высокое сочетание трещиностойкости ($7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) и твердости (21 ГПа). Данные по механическим свойствам приведены в таблице 6.1.



а – изменение твердости по Виккерсу и трещиностойкости в зависимости от температуры спекания A_mS_{20} ; б – твердость по Виккерсу в зависимости от содержания SiC при 1600 °C; в – трещиностойкость в зависимости от содержания SiC при 1600 °C

Рисунок 6.6 – Механические свойства A_mS , A_mS_r , A_nS и A_mS_f , образцов спеченных

Таблица 6.1 – Механические свойства композитов Al_2O_3 -20%SiC

Условия спекания	Размер частиц исходного порошка, мкм	Плотность, (%)	Твердость, (ГПа)	Прочность на изгиб, МПа м ^{1/2}	Размер зерен, мкм
ИПС Т = 1600°C Р = 50 МПа t = 10 мин	Al_2O_3 :10 SiC: 5	$98,3 \pm 0,3$	$20,9 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,6$	$Al_2O_3 = 2,1 \pm 0,8$; SiC = $1,7 \pm 0,7$
	Al_2O_3 : 0,050 SiC: 0,005	$97,3 \pm 0,2$	$20,15 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,6$	$Al_2O_3 = 0,4 \pm 0,1$; SiC = $1,1 \pm 0,2$
	Al_2O_3 :0,010 Si/C: < 0,2	$97,5 \pm 0,1$	$20,3 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,8$	$Al_2O_3 = 6,5 \pm 1,4$; SiC = $0,53 \pm 0,1$
ВИПС Т = 1650 °C Р = 50 МПа t = 36 с	Al_2O_3 :10 SiC: 5	$98,9 \pm 0,2$	$20,6 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,5$	$Al_2O_3 = 2 \pm 0,5$ SiC = $1 \pm 0,1$

В таблице 6.2 представлены сводные данные о других механических свойствах композитов с 20 % SiC. Среди исследованных образцов материал, полученный методом ВИСП (A_mS_f20) характеризуется наибольшей износостойкостью и прочностью на сжатие благодаря высокой плотности материала и тонкой микроструктуре (рисунок 6.5 ж и з). Образцы РИПС (A_mS_r20) обладают самым высоким модулем упругости (390 ГПа) среди всех полученных материалов.

Проведено сравнение параметров спекания и свойств композитов Al_2O_3/SiC с содержанием SiC в диапазоне от 17 до 20 %, полученных в других работах [325 – 329]. Основываясь на этих данных, можно сказать, что продолжительность горячего прессования для спекания этих материалов составляет в среднем 60 мин, что в 6 раз больше, чем для метода ИПС (10 мин) и в 60 раз больше, чем для ВИПС. Однако, относительные плотности композитов сопоставимы, т. е. $98,9 \pm 0,1$ для ВИПС (t = 40 с) и 99 – 100 % для лучших образцов, полученных горячим прессованием (t = 60 мин). Кроме того, вся описанная керамика обладает почти в два раза меньшими значениями

трещиностойкости. Этот эффект можно частично объяснить разным размером зерен SiC, что подтверждается исследованиями, проведенными в данной работе.

Таблица 6.2 – Некоторые механические свойства образцов состава Al₂O₃-20%SiC, спеченных методами ИПС, РИПС и ВИПС

Образцы	Коэфф. Пуассона	Модуль Юнга ГПа	Прочность на сжатие, МПа	Коэфф. трения	Износ, мм ³ /Н·м
A _m S20	0,21	355 ± 8	310 ± 25	0,68 ± 0,05	1,36·10 ⁻⁷
A _m S _r 20	0,22	390 ± 5	320 ± 30	0,65 ± 0,06	1,76·10 ⁻⁷
A _n S20	0,22	365 ± 5	350 ± 40	0,67 ± 0,04	1,49·10 ⁻⁷
A _m S _f 20	0,22	375 ± 7	360 ± 30	0,66 ± 0,07	1,06·10 ⁻⁷

Уровень трещиностойкости образца A_mS_f20 был достигнут в других работах [327, 330] при 5 % SiC. Однако, увеличение содержания карбида до 20 % SiC снижает K_{1C} до 4 МПа·м^{1/2}. Таким образом, вязкость разрушения зависит не только от количества карбидной фазы и ее размера, но и от того, как частицы SiC вводятся и распределяются в матрице. В сравниваемых работах по композитам Al₂O₃/SiC смеси готовили путем длительного перемешивания в течение от 4 до 24 ч, которое не сопровождалось какими-либо микроструктурными изменениями частиц Al₂O₃ и SiC. Использование ВЭМО позволяет не только равномерно смешать компоненты, но и измельчить исходные частицы, увеличить площадь контакта, очистить контактные поверхности от оксидных пленок, аккумулировать дополнительную энергию в виде кристаллических дефектов, а также приводит к формированию наноструктур с характерным размером ~ 15 нм (рисунок 6.2), [331, 332]. Эти факторы значительно улучшают спекаемость материалов и тем самым повышают их механические свойства. Чтобы проверить эту гипотезу, была подготовлена смесь A_mS20, используя перемешивание в шаровой мельнице. Далее смесь была спечена в аналогичных условиях ИПС. Полученная данным методом керамика показала значительно меньшую твердость (16,9 ГПа) и

вязкость разрушения ($3,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) по сравнению с материалами, изготовленными из порошковых смесей после ВЭМО.

Стоит отметить, что замена микронного порошка Al_2O_3 наночастицами не влияет на относительную плотность и механические свойства материалов (таблицы 6.1 и 6.2; рисунок 6.6). Этот эффект можно объяснить высокой степенью агломерации нанопорошка при ВЭМО и быстрым ростом зерен при температурах выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [333, 334]. Сравнение микроструктур для $\text{A}_m\text{S20}$ (рисунок 6.5 а и б) и $\text{A}_n\text{S20}$ (рисунок 6.5 в и г) показало, что средний размер зерен Al_2O_3 после ВЭМО и ИПС оказался равным $0,4 \text{ мкм}$, что намного больше, чем размер исходного нанопорошка оксида алюминия (рисунок 6.1 б). Можно сделать вывод, что методы ВИПС позволяет получать керамические композиционные материалы с субмикронным размером зерен, обеспечивающим высокие механические свойства.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в режиме ВИПС время консолидации образца Cu-Cr до относительной плотности $98\pm 2\%$ составляет 15 секунд. Наблюдаемая максимальная скорость уплотнения составила 0.14 с^{-1} , что значительно выше, чем при ИПС ($0,01 \text{ с}^{-1}$) со скоростью нагрева 100 К/мин .

2. Коэффициент электросопротивления (ρ), твердость (H) и модуль упругости (E) наноструктурированных композиционных материалов, изготовленных из механических активированных порошковых смесей Cu/Cr, значительно превышают свойства сплавов, полученных из смесей Cu+Cr, приготовленных в шаровой вращающейся мельнице: $\rho_{\text{Cu/Cr}} = 7,6 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ и $\rho_{\text{Cu+Cr}} = 6,3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; $H_{\text{Cu/Cr}} = 5 \text{ ГПа}$ и $H_{\text{Cu+Cr}} = 1,2 \text{ ГПа}$; $E_{\text{Cu/Cr}} = 238 \text{ ГПа}$ и $E_{\text{Cu+Cr}} = 134 \text{ ГПа}$. Для коэффициента температуропроводности наблюдается обратная картина: $\alpha_{\text{Cu/Cr}} = 30 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\alpha_{\text{Cu+Cr}} = 45 \text{ мм}^2/\text{с}$.

3. С помощью численного моделирования при использовании программного пакета COMSOL Multiphysics® построены распределения температуры и плотности электрического тока образцов Cu-Cr в процессе ВИПС. Показано, что существует неоднородность в распределении плотности тока в образце из-за наличия скин-эффекта: самая высокая плотность тока наблюдается по краям образца, а самая низкая - в центре. Это явление, наряду со значительными потерями тепла через стенки матрицы, создают температурный градиент внутри образца, влияющий на микроструктуру материала.

4. Микроструктурные исследования образцов, спеченных при различных значениях плотности тока, показали, что если температурный градиент превышает некоторое критическое значение, то происходит образование неоднородной структуры материала. Для наноструктурированного композиционного материала Cu/Cr критическое значение плотности тока составляет 482 А/см^2 .

5. Исследования влияния импульсного постоянного тока на твердофазную диффузию в бинарной системе Ni–Al показали, что на межфазной границе формируются фазы NiAl₃ и Ni₂Al₃. Определены значения энергии активации их образования ($Q_{\text{NiAl}_3} = 76$ кДж/моль и $Q_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} = 84$ кДж/моль) и температурные зависимости коэффициента диффузии в условиях ИПС. Вследствие электромиграции, при пропускании импульсного электрического тока через образец Ni–Al происходит двукратное уменьшение энергии активации диффузии.

6. При исследовании временной зависимости электрической мощности определены 3 основные стадии спекания в системе Ni–Al в случае реакционных ИПС и ВИПС: 1 – реакционное спекание с чрезвычайно высокой скоростью консолидации; 2 – «плато» с практически нулевой скоростью консолидации; 3 – спекание продукта реакции. Повышенные значения плотности продуктов в случае реакционных ИПС и ВИПС обусловлены наличием стадии 1.

7. При получении материалов NiAl в режимах реакционных ИПС и ВИПС в структуре образуются включения оксида алюминия Al₂O₃, содержание которого уменьшается с ростом скорости нагрева смеси.

8. Методом ВИПС за время ~ 40 с получены керамические композиты Al₂O₃/SiC с различным содержанием SiC. Установлено, что основная усадка происходит после достижения температуры 1300 °С, при которой непроводящая матрица из Al₂O₃ становится электропроводящей, что приводит к быстрому уплотнению за короткий промежуток времени. Наилучшее сочетание механических свойств были достигнуты для композита с содержанием 20 вес. % SiC: относительная плотность 99 %, твердость 20,3 ГПа и трещиностойкость 7,5 МПа/м^{1/2}.

9. Разработан регламент на процесс изготовления объемных наноструктурированных композитов Cu/Cr методом высокоскоростного искрового плазменного спекания для электроконтактов.

10. Установлены оптимальные параметры ВИПС композита 80 вес. % Al_2O_3 +20 вес. % SiC и получены экспериментальные образцы режущего инструмента для чистовой обработки поверхности изношенных валцов из сверхпрочной стали, применяемых в технологическом процессе подготовки глины-сырца для кирпичного производства. Экспериментальные образцы прошли успешные испытания в ООО «Керамобрикет М» (Северная Осетия, г. Моздок).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. German R. M. Chapter Two - History of Sintering // Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles / German R. M. – Boston: Butterworth-Heinemann, 2014. – С. 13-40.
2. German R. M. History of sintering: empirical phase // Powder Metallurgy. – 2013. – Т. 56, № 2. – С. 117-123.
3. Frenkel J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension // J. Phys. – 1945. – Т. 9, № 5. – С. 385-391.
4. Plotkin S. Y., Fridman G. L. History of powder metallurgy and its literature // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1974. – Т. 13, № 12. – С. 1026-1029.
5. Liu S. Chapter 15 - Sustainability and Stability // Bioprocess Engineering (Second Edition) / Liu S. Elsevier, 2017. – С. 871-947.
6. Kang S.-J. L. 4 - INITIAL STAGE SINTERING // Sintering / Kang S.-J. L. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. – С. 39-55.
7. Kang S.-J. L. 1 - SINTERING PROCESSES // Sintering / Kang S.-J. L. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. – С. 3-8.
8. German R. M. Sintering // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Buschow K. H. J. и др. – Oxford: Elsevier, 2001. – С. 8641-8643.
9. German R. M. 1 - Thermodynamics of sintering // Sintering of Advanced Materials / Fang Z. Z. Woodhead Publishing, 2010. – С. 3-32.
10. Blais C. 7 - Atmosphere sintering // Sintering of Advanced Materials / Fang Z. Z. Woodhead Publishing, 2010. – С. 165-188.

11. German R. M. Chapter Ten - Sintering with External Pressure // Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles / German R. M. – Boston: Butterworth-Heinemann, 2014. – C. 305-354.
12. Antou G., Guyot P., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A. Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina // Journal of Materials Science. – 2015. – T. 50, № 5. – C. 2327-2336.
13. Inoue K. Electric-discharge sintering // Book Electric-discharge sintering / Editor. – United States, 1966.
14. Inoue K. Method of electrically sintering discrete bodies // Book Method of electrically sintering discrete bodies / Editor. – United States, 1967.
15. Bloxham A. G. Improved Manufacture of Electric Incandescent Lamp Filaments from Tungsten or Molybdenum or an Alloy Thereof // Book Improved Manufacture of Electric Incandescent Lamp Filaments from Tungsten or Molybdenum or an Alloy Thereof / Editor. – Great Britain, 1906.
16. Junwei L., Yong L., Shiqiang L., Jun W., Wenliang G. Study on the process characteristics of vacuum hot pressing sintering of TiNiNb alloy based on “near net shape forming” // Materials Letters. – 2021. – T. 294. – C. 129758.
17. Chang S.-H., Chang H.-C., Huang K.-T. Evaluation of the strengthening mechanism and mechanical properties of high alloyed PM 23–NbC–TaC composite materials through vacuum sintering, sub-zero and heat treatments // Vacuum. – 2021. – T. 187. – C. 110132.
18. Yang Y., Luo X. Y., Ma T. X., Wen L. Y., Hu L. W., Hu M. L. Effect of Al on characterization and properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloy prepared via electro-deoxidization of the metal oxides and vacuum hot pressing sintering process // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 864. – C. 158717.

19. Tian L. X., Zheng R. X., Yuan C. Q., Yang G., Shi C., Zhang B. Y., Zhang Z. Effect of grain size on the corrosion behavior of fully recrystallized ultra-fine grained 316L stainless steel fabricated by high-energy ball milling and hot isostatic pressing sintering // *Materials Characterization*. – 2021. – T. 174. – C. 110995.
20. Blais C. Atmosphere sintering // *Sintering of Advanced Materials* / Fang Z. Z. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. – C. 165-188.
21. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Rathel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – T. 16, № 7. – C. 830-849.
22. Torosyan K. S., Sedegov A. S., Kuskov K. V., Abedi M., Arkhipov D. I., Kiryukhantsev-Korneev P. V., Vorotilo S., Moskovskikh D. O., Mukasyan A. S. Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites—A comparative study // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – T. 103, № 1. – C. 520-530.
23. Franceschin G., Flores-Martinez N., Vázquez-Victorio G., Ammar S., Valenzuela R. Sintering and Reactive Sintering by Spark Plasma Sintering (SPS) // *Sintering of Functional Materials* / Shishkovsky I. – London: IntechOpen, 2018. – C. 123-146.
24. Antou G., Guyot P., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A. Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina // *Journal of Materials Science*. – 2014. – T. 50, № 5. – C. 2327-2336.
25. Arnaud C., Manière C., Chevallier G., Estournès C., Mainguy R., Lecouturier F., Mesguich D., Weibel A., Durand L., Laurent C. Dog-bone copper specimens prepared by one-step spark plasma sintering // *Journal of Materials Science*. – 2015. – T. 50, № 22. – C. 7364-7373.

26. Romaric C., Sophie L. G., Foad N., Frédéric C., Guillaume B., Gilbert F., Jean-Marc C., Frédéric B. Effect of current on the sintering of pre-oxidized copper powders by SPS // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 692. – C. 478-484.
27. Zhang Z. H., Wang F. C., Lee S. K., Liu Y., Cheng J. W., Liang Y. Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – T. 523, № 1. – C. 134-138.
28. Abedi M., Moskovskikh D. O., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Spark Plasma Sintering of Titanium Spherical Particles // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2016. – T. 47, № 5. – C. 2725-2731.
29. Park N. J., Lee S. J., Lee I. S., Cho K. S., Kim S. J. Manufacturing of Cu-15.0Zn-8.1Al shape memory alloy using spark plasma sintering // *Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Pts 1 and 2* / Kang S. G., Kobayashi T. – Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2004. – C. 1109-1112.
30. Saiprasad M., Atchayakumar R., Thiruppathi K., Raghuraman S. Consolidation of copper and aluminum powders by spark plasma sintering // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – T. 149. – C. 012057.
31. Munir Z. A., Quach D. V., Ohyanagi M. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – T. 94, № 1. – C. 1-19.
32. Gubicza J., Bui H. Q., Fella F., Dirras G. F. Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained Ni processed by different powder metallurgy methods // *Journal of Materials Research*. – 2011. – T. 24, № 1. – C. 217-226.
33. Kanamori K., Kineri T., Fukuda R., Nishio K., Hashimoto M., Mae H. Spark Plasma Sintering of Sol–Gel Derived Amorphous ZrW_2O_8 Nanopowder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – T. 92, № 1. – C. 32-35.

34. Ritasalo R., Cura M., Liu X., Söderberg O., Ritvonen T., Hannula S.-P. Spark plasma sintering of submicron-sized Cu-powder—Influence of processing parameters and powder oxidization on microstructure and mechanical properties // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527, № 10. – C. 2733-2737.
35. Wei S., Zhang Z.-H., Shen X.-B., Wang F.-C., Sun M.-Y., Yang R., Lee S.-K. Simulation of temperature and stress distributions in functionally graded materials synthesized by a spark plasma sintering process // *Computational Materials Science*. – 2012. – T. 60. – C. 168-175.
36. Casas-Luna M., Horynová M., Tkachenko S., Klakurková L., Celko L., Diaz-de-la-Torre S., Montufar E. B. Chemical Stability of Tricalcium Phosphate–Iron Composite during Spark Plasma Sintering // *Journal of Composites Science*. – 2018. – T. 2, № 3. – C. 51.
37. Khun N. W., Li R. T., Khor K. A. Mechanical and Tribological Properties of Spark Plasma–Sintered Titanium Composites Filled with Different Al-Cr-Fe Quasicrystal Contents // *Tribology Transactions*. – 2015. – T. 58, № 5. – C. 859-866.
38. Yao T., Lu F., Sun H., Wang J., Ewing R. C., Lian J. Bulk Iodoapatite Ceramic Densified by Spark Plasma Sintering with Exceptional Thermal Stability // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – T. 97, № 8. – C. 2409-2412.
39. Cardoso K. R., Izaias B. d. S., Vieira L. d. S., Bepe A. M. Mechanical alloying and spark plasma sintering of AlCrCuFeZn high entropy alloy // *Materials Science and Technology*. – 2020. – T. 36, № 17. – C. 1-9.
40. Chauhan P., Yebaji S., Nadakuduru V. N., Shanmugasundaram T. Development of a novel light weight Al₃₅Cr₁₄Mg₆Ti₃₅V₁₀ high entropy alloy using mechanical alloying and spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – T. 820. – C. 153367.

41. Shaysultanov D., Nepapushev A., Zherebtsov S., Moskovskikh D., Stepanov N. Structure and mechanical properties of a low-density AlCrFeTi medium entropy alloy produced by spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – T. 795. – C. 140018.
42. Shkodich N., Sedegov A., Kuskov K., Busurin S., Scheck Y., Vadchenko S., Moskovskikh D. Refractory High-Entropy HfTaTiNbZr-Based Alloys by Combined Use of Ball Milling and Spark Plasma Sintering: Effect of Milling Intensity // *Metals*. – 2020. – T. 10, № 9. – C. 1268.
43. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Trusov G. V., Kuskov K. V., Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46, № 10, Part B. – C. 16068-16073.
44. Demirskyi D., Nishimura T., Suzuki T. S., Sakka Y., Vasylykiv O., Yoshimi K. High-temperature toughening in ternary medium-entropy $(\text{Ta}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3})\text{C}$ carbide consolidated using spark-plasma sintering // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2020. – T. 8, № 4. – C. 1-9.
45. Fattahi M., Babapoor A., Delbari S. A., Ahmadi Z., Sabahi Namini A., Shahedi Asl M. Strengthening of TiC ceramics sintered by spark plasma via nano-graphite addition // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46, № 8, Part B. – C. 12400-12408.
46. Ojalvo C., Zamora V., Moreno R., Guiberteau F., Ortiz A. L. Transient liquid-phase assisted spark-plasma sintering and dry sliding wear of B_4C ceramics fabricated from B_4C nanopowders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – T. 41, № 3. – C. 1869-1877.
47. Keyvani N., Azarniya A., Hosseini H. R. M., Abedi M., Moskovskikh D. Thermal stability and strain sensitivity of nanostructured aluminum titanate (Al_2TiO_5) // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – T. 223. – C. 202-208.

48. Adesina A. Y., Hakeem A. S., Azam M. U., Ahmed B. A., Ibrahim A. B., Ehsan M. A., Sorour A. A. Thermomechanical and tribological properties of spark plasma sintered bearing steel/cBN(Ni) composites for engineering applications // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – T. 9, № 6. – C. 14645-14661.
49. Akinwamide S. O., Lesufi M., Akinribide O. J., Mpolo P., Olubambi P. A. Evaluation of microstructural and nanomechanical performance of spark plasma sintered TiFe-SiC reinforced aluminium matrix composites // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – T. 9, № 6. – C. 12137-12148.
50. Alekseev A. V., Yesikov M. A., Strekalov V. V., Mali V. I., Khasin A. A., Predtechensky M. R. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – T. 793. – C. 139746.
51. Azevêdo H. V. S. B., Raimundo R. A., Silva D. D. S., Morais L. M. F., Macedo D. A., Cavalcante D. G. L., Gomes U. U. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-WC-Co composites obtained by spark plasma sintering // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – T. 94. – C. 105408.
52. Delbari S. A., Sabahi Namini A., Azadbeh M., Ahmadi Z., Nguyen V.-H., Le Q. V., Shokouhimehr M., Shahedi Asl M., Mohammadi M. Post hot rolling of spark plasma sintered Ti–Mo–B₄C composites // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – T. 799. – C. 140214.
53. Kang P., Zhao Q., Guo S., Xue W., Liu H., Chao Z., Jiang L., Wu G. Optimisation of the spark plasma sintering process for high volume fraction SiCp/Al composites by orthogonal experimental design // Ceramics International. – 2020. – T. 47, № 3. – C. 3816-3825.
54. Singh J., Wani M. F. Fretting wear of spark plasma sintered Ti₃SiC₂/GNP ceramic composite against Si₃N₄ // Ceramics International. – 2021. – T. 47, № 4. – C. 5648-5655.

55. Abbasipour B., Niroumand B., Monir Vaghefi S. M., Abedi M. Tribological behavior of A356–CNT nanocomposites fabricated by various casting techniques // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – T. 29, № 10. – C. 1993-2004.
56. Torosyan K. S., Sedegov A. S., Kuskov K. V., Abedi M., Arkhipov D. I., Kiryukhantsev-Korneev P. V., Vorotilo S., Moskovskikh D. O., Mukasyan A. S. Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites—A comparative study // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – T. 103, № 1. – C. 520-530.
57. Awotunde M. A., Adegbenjo A. O., Ayodele O. O., Okoro A. M., Shongwe M. B., Olubambi P. A. Reactive synthesis of CNTs reinforced nickel aluminide composites by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – T. 796. – C. 140070.
58. Sadeghi L., Razavi M., Kalantarian M. M., Rahimipour M. R., Hossein-Zadeh M. Synthesize of V_4AlC_3 Based MAX Phase Composites by Reactive Spark Plasma Sintering of $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Al}:\text{C}$ // Metals and Materials International. – 2020. – T. 27. – C. 5247–5257.
59. Ghadami S., Taheri-Nassaj E., Baharvandi H. R., Ghadami F. Effect of in situ VSi_2 and SiC phases on the sintering behavior and the mechanical properties of HfB_2 -based composites // Scientific Reports. – 2020. – T. 10, № 1. – C. 16540.
60. Vasylykiv O., Borodianska H., Demirskyi D., Li P., Suzuki T. S., Grigoroscuta M. A., Pasuk I., Kuncser A., Badica P. Bulks of Al-B-C obtained by reactively spark plasma sintering and impact properties by Split Hopkinson Pressure Bar // Scientific Reports. – 2019. – T. 9, № 1. – C. 19484.
61. Wang S., Yuan J., Han W., Yin Z. Microstructure and mechanical properties of $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ composite ceramic fabricated by reactive spark plasma sintering // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – T. 92. – C. 105307.

62. Wang Y., Wang X., Liu C., Su X., Yu C., Su Y., Qiao L., Bai Y. Aluminum titanate based composite porous ceramics with both high porosity and mechanical strength prepared by a special two-step sintering method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 853. – C. 157193.
63. Massoni N., Le Gallet S., Campayo L., Koch R. J., Misture S. T., Grandjean A., Bernard F. Densification of non-radioactive porous siliceous particles loaded with cesium potassium copper hexacyanoferrate by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41, № 2. – C. 1506-1513.
64. Azarniya A., Azarniya A., Safavi M. S., Farshbaf Ahmadipour M., Esmaeeli Seraji M., Sovizi S., Saqaei M., Yamanoglu R., Soltaninejad M., Madaah Hosseini H. R., Ramakrishna S., Kawasaki A., Adams S., Reddy M. V. Physicomechanical Properties of Porous Materials by Spark Plasma Sintering // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2020. – T. 45, № 1. – C. 22-65.
65. Li M. Y., Lu L., Dai Z., Hong Y. Q., Chen W. W., Zhang Y. P., Qiao Y. J. Microstructure and mechanical behavior of amorphous Al-Cu-Ti metal foams synthesized by spark plasma sintering // *Surface Review and Letters*. – 2017. – T. 24.
66. Shishkin A., Drozdova M., Kozlov V., Hussainova I., Lehmus D. Vibration-Assisted Sputter Coating of Cenospheres: A New Approach for Realizing Cu-Based Metal Matrix Syntactic Foams // *Metals*. – 2017. – T. 7, № 1.
67. Fujii T., Tohgo K., Isono H., Shimamura Y. Fabrication of a PSZ-Ti functionally graded material by spark plasma sintering and its fracture toughness // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – T. 682. – C. 656-663.
68. Galatanu M., Enculescu M., Galatanu A. High temperature thermo-physical properties of SPS-ed W-Cu functional gradient materials // *Materials Research Express*. – 2018. – T. 5, № 2. – C. 026502.

69. Tan C., Wang G., Ji L., Tong Y., Duan X.-M. Investigation on 316L/W functionally graded materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – T. 469. – C. 32-38.
70. Tang X., Zhang H., Du D., Qu D., Hu C., Xie R., Feng Y. Fabrication of W–Cu functionally graded material by spark plasma sintering method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – T. 42. – C. 193-199.
71. Tsukamoto H., Komiya Y., Sato H., Watanabe Y. Micromechanics-Based Examination of Thermo-Mechanical Response of ZrO₂/Ti Functionally Graded Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering: Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing – Cham: Springer International Publishing, 2016. – C. 1453-1461.
72. Dong P., Wang Z., Wang W., Chen S., Zhou J. Understanding the spark plasma sintering from the view of materials joining // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 123. – C. 118-121.
73. Grasso S., Tatarko P., Rizzo S., Porwal H., Hu C., Katoh Y., Salvo M., Reece M. J., Ferraris M. Joining of β -SiC by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – T. 34, № 7. – C. 1681-1686.
74. Miriyev A., Stern A., Tuval E., Kalabukhov S., Hooper Z., Frage N. Titanium to steel joining by spark plasma sintering (SPS) technology // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2013. – T. 213, № 2. – C. 161-166.
75. Rizzo S., Grasso S., Salvo M., Casalegno V., Reece M. J., Ferraris M. Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – T. 34, № 4. – C. 903-913.
76. Ai T. T., Fei Y. H., Deng Z. F., Li W. H., Feng X. M., Yuan X. Q., Niu Q. F. Enhanced toughness and strength of multi-laminated TiAl composite sheets reinforced by periodic titanium alloy layers and carbides particles // *Materials Express*. – 2018. – T. 8, № 4. – C. 361-367.

77. Chen C., Qian S. F., Liu R., Wang S., Liao B., Zhong Z. H., Cao L. F., Coenen J. W., Wu Y. C. The microstructure and tensile properties of W/Ti multilayer composites prepared by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 780. – C. 116-130.
78. Meng Y., Qiang W. J., Pang J. Q. Fabrication and Microstructure of Laminated HAP-45S5 Bioglass Ceramics by Spark Plasma Sintering // *Materials*. – 2019. – T. 12, № 3.
79. Chen C., Qian S. F., Wang S., Liu R., Liao B., Niu L., Zhong Z. H., Lu P., Li P., Cao L. F., Coenen J. W., Wu Y. C. The microstructure and property of W/Ti multilayer composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2019. – T. 79. – C. 138-144.
80. Tokita M. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering // *Materials Science Forum*. – 1999. – T. 308-311. – C. 83-88.
81. Diouf S., Fedrizzi A., Molinari A. A fractographic and microstructural analysis of the neck regions of coarse copper particles consolidated by spark plasma sintering // *Materials Letters*. – 2013. – T. 111. – C. 17-19.
82. Song X., Liu X., Zhang J. Mechanism of conductive powder microstructure evolution in the process of SPS // *Science in China Ser. E Engineering & Materials Science*. – 2005. – T. 48, № 3. – C. 258-269.
83. Song X., Liu X., Zhang J. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – T. 89, № 2. – C. 494-500.
84. Riaz A., Witte K., Bodnar W., Hantusch M., Schell N., Springer A., Burkel E. Structural changes and pseudo-piezoelectric behaviour of field assisted sintered calcium titanate // *Materialia*. – 2021. – T. 15. – C. 100998.

85. Kudryashov V. A., Godin S. M., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. An Experimental Apparatus for Modeling the Processes of Electric Spark Plasma Sintering // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2020. – T. 63, № 1. – C. 77-80.
86. Vityaz P. A., Kaptsevich V. M., Belyavin K. E., Prezhina T. E., Kerzhentseva L. F., Govorov V. G. Contact Formation during the Electric-Pulse Sintering of a Titanium-Alloy Powder // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1990. – T. 29, № 7. – C. 527-529.
87. Doleker K. M., Erdogan A., Zeytin S. Laser re-melting influence on isothermal oxidation behavior of electric current assisted sintered CoCrFeNi, CoCrFeNiAl_{0.5} and CoCrFeNiTi_{0.5}Al_{0.5} high entropy alloys // *Surface & Coatings Technology*. – 2021. – T. 407. – C. 126775.
88. Ramirez-Vinasco D., Leon-Patino C. A., Nanko M., Aguilar-Reyes E. A. Consolidation behaviour of Cu/AlN composites by pulse electric current sintering of copper-coated aluminium nitride precursors // *Powder Technology*. – 2021. – T. 377. – C. 723-732.
89. Kawakami Y., Sakamaki T., Misawa T., Endo K., Kawahara M. Investigation of PECS Current Pass and Temperature Distribution on Sintered Al-Cu Eutectic Alloy // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2020. – T. 67, № 11. – C. 649-655.
90. Lee W. H., Seong J. G., Yoon Y. H., Jeong C. H., Van Tyne C. J., Lee H. G., Chang S. Y. Synthesis of TiC reinforced Ti matrix composites by spark plasma sintering and electric discharge sintering: A comparative assessment of microstructural and mechanical properties // *Ceramics International*. – 2019. – T. 45, № 7. – C. 8108-8114.
91. Liu J. M., Huang R. X., Zhang R. B., Liu G. H., Wang X. L., Jia Z. D., Wang L. M. Mechanism of flash sintering with high electric field: In the view of electric discharge and breakdown // *Scripta Materialia*. – 2020. – T. 187. – C. 93-96.

92. Hu Z. Y., Zhang Z. H., Cheng X. W., Wang F. C., Zhang Y. F., Li S. L. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications // *Materials & Design*. – 2020. – T. 191.
93. Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge // *Scripta Materialia*. – 2014. – T. 81. – C. 56-59.
94. Frei J. M., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 101, № 11. – C. 114914.
95. Aleksandrova E. V., Ilyina A. M., Grigoryev E. G., Olevsky E. A., Bordia R. Contribution of Electric Current into Densification Kinetics During Spark Plasma Sintering of Conductive Powder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – T. 98, № 11. – C. 3509-3517.
96. Yanagisawa O., Kuramoto H., Matsugi K., Komatsu M. Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – T. 350, № 1. – C. 184-189.
97. Wang S. W., Chen L. D., Kang Y. S., Niino M., Hirai T. Effect of plasma activated sintering (PAS) parameters on densification of copper powder // *Materials Research Bulletin*. – 2000. – T. 35, № 4. – C. 619-628.
98. Aman Y., Garnier V., Djurado E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina // *Journal of Materials Science*. – 2012. – T. 47, № 15. – C. 5766-5773.
99. Guyot P., Rat V., Coudert J. F., Jay F., Maître A., Pradeilles N. Does the Branly effect occur in spark plasma sintering? // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – T. 45, № 9. – C. 092001.

100. Song X. Y., Liu X. M., Zhang J. X. Mechanism of conductive powder microstructure evolution in the process of SPS // Science in China Series E-Engineering & Materials Science. – 2005. – T. 48, № 3. – C. 258-269.
101. Song X. Y., Liu X. M., Zhang J. X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – T. 89, № 2. – C. 494-500.
102. Trapp J., Semenov A., Eberhardt O., Nöthe M., Wallmersperger T., Kieback B. Fundamental principles of spark plasma sintering of metals: part II – about the existence or non-existence of the ‘spark plasma effect’ // Powder Metallurgy. – 2020. – T. 63, № 5. – C. 312-328.
103. Collard C., Trzaska Z., Durand L., Chaix J. M., Monchoux J. P. Theoretical and experimental investigations of local overheating at particle contacts in spark plasma sintering // Powder Technology. – 2017. – T. 321. – C. 458-470.
104. Bulat L. P., Nefedova I. A., Pshenay-Severin D. A. Targeted Use of SPS Method for Improvement of Thermoelectrics // Advances in Science and Technology. – 2014. – T. 93. – C. 168-173.
105. Trapp J., Kieback B. Temperature Distribution in Metallic Powder Particles During Initial Stage of Field-Activated Sintering // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – T. 98, № 11. – C. 3547-3552.
106. Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Kudryashov V. A., Shchukin A. S., Alymov M. I. Direct Observation of Processes at Particle-to-Particle Contacts during Electric Pulse Consolidation of a Titanium Powder // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – T. 488, № 2. – C. 151-153.
107. Collet R., Le Gallet S., Naimi F., Charlot F., Bonnefont G., Fantozzi G., Chaix J.-M., Bernard F. Effect of current on the sintering of pre-oxidized copper powders by SPS // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – T. 692, № Supplement C. – C. 478-484.

108. Hulbert D. M., Anders A., Andersson J., Lavernia E. J., Mukherjee A. K. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2009. – T. 60, № 10. – C. 835-838.
109. Hulbert D. M., Anders A., Dudina D. V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E. J., Mukherjee A. K. The absence of plasma in “spark plasma sintering” // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 104, № 3. – C. 033305.
110. Saunders T., Grasso S., Reece M. J. Plasma formation during electric discharge (50 V) through conductive powder compacts // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – T. 35, № 3. – C. 871-877.
111. Yanagisawa O., Matsugi K., Hatayama T. Effect of Direct Current Pulse Discharge on Electrical Resistivity of Copper and Iron Powder Compacts // *Materials Transactions, JIM*. – 1997. – T. 38, № 3. – C. 240-246.
112. Xie G. Q., Ohashi O., Chiba K., Yamaguchi N., Song M. H., Furuya K., Noda T. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – T. 359, № 1-2. – C. 384-390.
113. Olevsky E., Froyen L. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials // *Scripta Materialia*. – 2006. – T. 55, № 12. – C. 1175-1178.
114. Olevsky E. A., Kandukuri S., Froyen L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 102, № 11. – C. 114913.
115. Kuskov K. V., Abedi M., Moskovskikh D. O., Serhienko I., Mukasyan A. S. Comparison of Conventional and Flash Spark Plasma Sintering of Cu–Cr Pseudo-Alloys: Kinetics, Structure, Properties // *Metals*. – 2021. – T. 11, № 1. – C. 141.
116. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark

plasma sintering method // Journal of Materials Science. – 2006. – T. 41, № 3. – C. 763-777.

117. Olevsky E., Kandukuri S., Froyen L. Analysis of Mechanisms of Spark-Plasma Sintering // Key Engineering Materials. – 2008. – T. 368-372. – C. 1580-1584.

118. Li W., Olevsky E. A., McKittrick J., Maximenko A. L., German R. M. Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry // Journal of Materials Science. – 2012. – T. 47, № 20. – C. 7036-7046.

119. Kuz'mov A. V., Olevskii E. A., Aleksandrova E. V. Effect of Micrononuniform Heating of Powder in Field-Assisted Sintering on Shrinkage Kinetics // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2013. – T. 51, № 11. – C. 657-665.

120. Montes J. M., Cuevas F. G., Cintas J., Urban P. A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2015. – T. 46, № 2. – C. 963-980.

121. Raichenko A. I., Chernikova E. S., Olevsky E. A. Analysis of the electric heating of the WC-Co hard-alloy under consideration of the dependence of its characteristics on the temperature // Journal De Physique. – 1993. – T. 3, № 7 pt 2. – C. 1235-1239.

122. Alymov M. I., Maltina E. I., Stepanov Y. N. Model of initial stage of ultrafine metal powder sintering // Nanostructured Materials. – 1994. – T. 4, № 6. – C. 737-742.

123. Holland T. B., Ovid'ko I. A., Wang H., Mukherjee A. K. Elevated temperature deformation behavior of spark plasma sintered nanometric nickel with varied grain size distributions // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – T. 528, № 2. – C. 663-671.

124. Groza J. R., Zavaliangos A. Sintering activation by external electrical field // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – T. 287, № 2. – C. 171-177.

125. Giuntini D., Olevsky E. A. Sintering Stress of Nonlinear Viscous Materials // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – T. 99, № 11. – C. 3520-3524.
126. Yao M., Zhangjian Z., Jun T., Ming L. Fabrication of Ultra-fine Grain Tungsten by Combining Spark Plasma Sintering with Resistance Sintering under Ultra High Pressure // Rare Metal Materials and Engineering. – 2011. – T. 40, № 1. – C. 4-8.
127. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // Advanced Engineering Materials. – 2014. – T. 16, № 7. – C. 830-849.
128. Kun W., Zhengyi F., Weimin W., Yucheng W., Jinyong Z., Qingjie Z. Study on fabrication and mechanism in of porous metals by spark plasma sintering // Journal of Materials Science. – 2007. – T. 42, № 1. – C. 302-306.
129. Ramond L., Bernard-Granger G., Addad A., Guizard C. Sintering of a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot-pressing // Acta Materialia. – 2010. – T. 58, № 15. – C. 5120-5128.
130. Liu L. H., Yang C., Yao Y. G., Wang F., Zhang W. W., Long Y., Li Y. Y. Densification mechanism of Ti-based metallic glass powders during spark plasma sintering process // Intermetallics. – 2015. – T. 66. – C. 1-7.
131. Wegner M., Leuthold J., Peterlechner M., Song X., Divinski S. V., Wilde G. Grain boundary and triple junction diffusion in nanocrystalline copper // Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 116, № 9. – C. 093514.
132. Becker A., Schierning G., Theissmann R., Meseth M., Benson N., Schmechel R., Schwesig D., Petermann N., Wiggers H., Ziolkowski P. A sintered nanoparticle p-n junction observed by a Seebeck microscan // Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111, № 5. – C. 054320.

133. Hu K., Li X., Qu S., Li Y. Spark-Plasma Sintering of W-5.6Ni-1.4Fe Heavy Alloys: Densification and Grain Growth // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – T. 44, № 2. – C. 923-933.
134. Liu X., Song X., Zhang J., Zhao S. Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering // Materials Science and Engineering A. – 2008. – T. 488, № 1-2. – C. 1-7.
135. Kim H. T., Kawahara M., Tokita M. Specimen temperature and sinterability of Ni powder by spark plasma sintering // Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2000. – T. 47, № 8. – C. 887-891.
136. Olevsky E., Bogachev I., Maximenko A. Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint // Scripta Materialia. – 2013. – T. 69, № 2. – C. 112-116.
137. Ye L. L., Liu Z. G., Raviprasad K., Quan M. X., Umemoto M., Hu Z. Q. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – T. 241, № 1. – C. 290-293.
138. Sasaki T. T., Mukai T., Hono K. A high-strength bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering // Scripta Materialia. – 2007. – T. 57, № 3. – C. 189-192.
139. Galy J., Dolle M., Hungria T., Rozier P., Monchoux J. P. A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes // Solid State Sciences. – 2008. – T. 10, № 8. – C. 976-981.
140. Singh A., Paital S. R., Andapally A., Dahotre N. B., Harimkar S. P. Densification behavior and wear response of spark plasma sintered iron-based bulk amorphous alloys // Advanced Engineering Materials. – 2012. – T. 14, № 6. – C. 400-407.

141. Yoneya M., Ikeshoji T. A numerical calculation method advantageous for complex boundary problems - An application to the pulse discharge sintering process // *Materials Transactions*. – 2001. – T. 42, № 11. – C. 2165-2171.
142. Braginsky M., Tikare V., Olevsky E. Numerical simulation of solid state sintering // *International Journal of Solids and Structures*. – 2005. – T. 42, № 2. – C. 621-636.
143. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J. E., Groza J. R., Munir Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – T. 394, № 1. – C. 132-138.
144. Tiwari D., Basu B., Biswas K. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2009. – T. 35, № 2. – C. 699-708.
145. Räthel J., Herrmann M., Beckert W. Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST) // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – T. 29, № 8. – C. 1419-1425.
146. Voisin T., Durand L., Karnatak N., Le Gallet S., Thomas M., Le Berre Y., Castagné J.-F., Couret A. Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2013. – T. 213, № 2. – C. 269-278.
147. Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van der Biest O. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering // *Acta Materialia*. – 2005. – T. 53, № 16. – C. 4379-4388.
148. Cai Y., Zhao D., Zhao X., Chen L., Jiang W., Zhai P. Modeling temperature gradient evolution of CoSb₃ material for thermoelectric devices during spark plasma sintering // *Materials Transactions*. – 2009. – T. 50, № 4. – C. 782-790.

149. Zhang J., Zavaliangos A. Discrete finite-element simulation of thermoelectric phenomena in spark plasma sintering // *Journal of Electronic Materials*. – 2011. – T. 40, № 5. – C. 873-878.
150. Chang F. C., Fessler R. R., Merkle B. D., Borton J. M., Goldberger W. M. Modeling Temperature in Coupled Electrical and Thermal Simulations of the Electroconsolidation® Process // *Particulate Science and Technology*. – 2004. – T. 22, № 1. – C. 35-50.
151. Wang X., Casolco S. R., Xu G., Garay J. E. Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress // *Acta Materialia*. – 2007. – T. 55, № 10. – C. 3611-3622.
152. Song Y., Li Y., Zhou Z., Lai Y., Ye Y. A multi-field coupled FEM model for one-step-forming process of spark plasma sintering considering local densification of powder material // *Journal of Materials Science*. – 2011. – T. 46, № 17. – C. 5645-5656.
153. Wolff C., Mercier S., Couque H., Molinari A. Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials // *Mechanics of Materials*. – 2012. – T. 49. – C. 72-91.
154. McWilliams B., Zavaliangos A., Cho K. C., Dowding R. J. The modeling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten // *JOM*. – 2006. – T. 58, № 4. – C. 67-71.
155. McWilliams B., Zavaliangos A. Multi-phenomena simulation of electric field assisted sintering // *Journal of Materials Science*. – 2008. – T. 43, № 14. – C. 5031-5035.
156. McWilliams B., Yu J., Zavaliangos A. Fully coupled thermal–electric-sintering simulation of electric field assisted sintering of net-shape compacts // *Journal of Materials Science*. – 2014. – T. 50, № 2. – C. 519-530.

157. Matsugi K., Kuramoto H., Hatayama T., Yanagisawa O. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – T. 134, № 2. – C. 225-232.
158. Olevsky E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1998. – T. 23, № 2. – C. 41-100.
159. Manière C., Durand L., Brisson E., Desplats H., Carré P., Rogeon P., Estournès C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – T. 37, № 4. – C. 1593-1605.
160. Orrù R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – T. 63, № 4. – C. 127-287.
161. Vanmeensel K., Laptev A., Van der Biest O., Vleugels J. The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO₂-TiN powder compacts with varying TiN content // Acta Materialia. – 2007. – T. 55, № 5. – C. 1801-1811.
162. Vanmeensel K., Huang S. G., Laptev A., Salehi S. A., Swarnakar A. K., Van der Biest O., Vleugels J. Pulsed electric current sintering of electrically conductive ceramics // Journal of Materials Science. – 2008. – T. 43, № 19. – C. 6435-6440.
163. Schwesig D., Schierning G., Theissmann R., Stein N., Petermann N., Wiggers H., Schmechel R., Wolf D. E. From nanoparticles to nanocrystalline bulk: Percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles // Nanotechnology. – 2011. – T. 22, № 13.
164. Anselmi-Tamburini U., Garay J. E., Munir Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – T. 407, № 1. – C. 24-30.

165. Garay J. E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects // *Acta Materialia*. – 2003. – T. 51, № 15. – C. 4487-4495.
166. Friedman J. R., Garay J. E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Modified interfacial reactions in Ag–Zn multilayers under the influence of high DC currents // *Intermetallics*. – 2004. – T. 12, № 6. – C. 589-597.
167. Garay J. E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – T. 40, № 1. – C. 445-468.
168. Li X., Ye Y., Tang Y., Qu S. Effect of Pulsed Magnetic Field on Spark Plasma Sintering of Iron-Based Powders // *Materials Transactions*. – 2010. – T. 51, № 7. – C. 1308-1312.
169. Toyofuku N., Kuramoto T., Imai T., Ohyanagi M., Munir Z. A. Effect of pulsed DC current on neck growth between tungsten wires and tungsten plates during the initial stage of sintering by the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*. – 2012. – T. 47, № 5. – C. 2201-2205.
170. Saunders T., Grasso S., Reece M. J. Plasma formation during electric discharge (50V) through conductive powder compacts // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – T. 35, № 3. – C. 871-877.
171. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J. E., Munir Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – T. 394, № 1. – C. 139-148.
172. Muñoz S., Anselmi-Tamburini U. Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes // *Journal of Materials Science*. – 2010. – T. 45, № 23. – C. 6528-6539.

173. Zavaliangos A., Zhang J., Krammer M., Groza J. R. Temperature evolution during field activated sintering // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – T. 379, № 1. – C. 218-228.
174. Manière C., Durand L., Weibel A., Chevallier G., Estournès C. A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 124. – C. 126-128.
175. Giuntini D., Olevsky E. A., Garcia-Cardona C., Maximenko A. L., Yurlova M. S., Haines C. D., Martin D. G., Kapoor D. Localized overheating phenomena and optimization of spark-plasma sintering tooling design // *Materials*. – 2013. – T. 6, № 7. – C. 2612-2632.
176. Giuntini D., Raethel J., Herrmann M., Michaelis A., Haines C. D., Olevsky E. A. Spark plasma sintering novel tooling design: temperature uniformization during consolidation of silicon nitride powder // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2016. – T. 124, № 4. – C. 403-414.
177. Giuntini D., Raethel J., Herrmann M., Michaelis A., Olevsky E. A. Advancement of Tooling for Spark Plasma Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – T. 98, № 11. – C. 3529-3537.
178. Muñoz S., Anselmi-Tamburini U. Parametric investigation of temperature distribution in field activated sintering apparatus // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2013. – T. 65, № 1. – C. 127-140.
179. Yucheng W., Zhengyi F. Study of temperature field in spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: B*. – 2002. – T. 90, № 1. – C. 34-37.
180. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Effects of Initial Punch-Die Clearance in Spark Plasma Sintering Process // *Materials Transactions*. – 2008. – T. 49, № 12. – C. 2899-2906.
181. Dobedoe R. S., West G. D., Lewis M. H. Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with

conventional processing // *Advances in Applied Ceramics*. – 2005. – T. 104, № 3. – C. 110-116.

182. Giuntini D., Chen I. W., Olevsky E. A. Sintering shape distortions controlled by interface roughness in powder composites // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 124. – C. 38-41.

183. Chu K., Jia C.-c., Liang X.-b., Chen H. Effect of sintering temperature on the microstructure and thermal conductivity of Al/diamond composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2010. – T. 17, № 2. – C. 234-240.

184. Boulnat X., Perez M., Fabregue D., Douillard T., Mathon M.-H., de Carlan Y. Microstructure Evolution in Nano-reinforced Ferritic Steel Processed by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2014. – T. 45, № 3. – C. 1485-1497.

185. Hulbert D. M., Jiang D., Anselmi-Tamburini U., Unuvar C., Mukherjee A. K. Experiments and modeling of spark plasma sintered, functionally graded boron carbide–aluminum composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 488, № 1. – C. 333-338.

186. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Pressure Effects on Temperature Distribution during Spark Plasma Sintering with Graphite Sample // *Materials Transactions*. – 2009. – T. 50, № 8. – C. 2111-2114.

187. Cincotti A., Locci A. M., Orrù R., Cao G. Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders // *AIChE Journal*. – 2007. – T. 53, № 3. – C. 703-719.

188. Yurlova M. S., Demenyuk V. D., Lebedeva L. Y., Dudina D. V., Grigoryev E. G., Olevsky E. A. Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering // *Journal of Materials Science*. – 2014. – T. 49, № 3. – C. 952-985.

189. Cologna M., Rashkova B., Raj R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 °C // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – T. 93, № 11. – C. 3556-3559.
190. Yang D., Conrad H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field // *Scripta Materialia*. – 2010. – T. 63, № 3. – C. 328-331.
191. Yang D., Raj R., Conrad H. Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak DC Electric Field on Grain Growth // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – T. 93, № 10. – C. 2935-2937.
192. Raj R. B., CO, US), Cologna, Marco (Munich, DE), Prette, Andre Luiz Geromel (Bayreuth, DE), Sglavo, Vincenzo (Roncegno, IT). *METHODS OF FLASH SINTERING* // Book *METHODS OF FLASH SINTERING* / Editor. – United States: Raj Rishi, Cologna Marco, Prette Andre Luiz Geromel, Sglavo Vincenzo, 2013.
193. Manière C., Lee G., Olevsky E. A. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering // *Scientific Reports*. – 2017. – T. 7, № 1. – C. 15071.
194. Saunders T., Grasso S., Reece M. J. Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes // *Scientific Reports*. – 2016. – T. 6, № 1. – C. 27222.
195. Dong J., Wang Z., Zhao X., Biesuz M., Saunders T., Zhang Z., Hu C., Grasso S. Contactless flash sintering based on cold plasma // *Scripta Materialia*. – 2020. – T. 175. – C. 20-23.
196. Manière C., Lee G., Zahrah T., Olevsky E. A. Microwave flash sintering of metal powders: From experimental evidence to multiphysics simulation // *Acta Materialia*. – 2018. – T. 147. – C. 24-34.
197. Bykov Y. V., Egorov S. V., Eremeev A. G., Kholoptsev V. V., Plotnikov I. V., Rybakov K. I., Sorokin A. A. On the Mechanism of Microwave Flash Sintering of Ceramics // *Materials*. – 2016. – T. 9, № 8. – C. 684.

198. Gouws A., Hagen D., Chen A., Kardoulaki E., Beaman J. J., Kovar D. Onset of selective laser flash sintering of AlN // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2021. – T. 18, № 6. – C. 1988-1998.
199. Downs J. A., Sglavo V. M. Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390 °C // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – T. 96, № 5. – C. 1342-1344.
200. Spiridigliozzi L., Biesuz M., Dell'Agli G., Di Bartolomeo E., Zurlo F., Sglavo V. M. Microstructural and electrical investigation of flash-sintered Gd/Sm-doped ceria // *Journal of Materials Science*. – 2017. – T. 52, № 12. – C. 7479-7488.
201. Gaur A., Sglavo V. M. Flash-sintering of MnCo₂O₄ and its relation to phase stability // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – T. 34, № 10. – C. 2391-2400.
202. Gaur A., Sglavo V. M. Flash Sintering of (La, Sr)(Co, Fe)O₃–Gd-Doped CeO₂ Composite // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – T. 98, № 6. – C. 1747-1752.
203. M'Peko J.-C., Francis J. S. C., Raj R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – T. 34, № 15. – C. 3655-3660.
204. Perez-Maqueda L. A., Gil-Gonzalez E., Perejon A., Lebrun J.-M., Sanchez-Jimenez P. E., Raj R. Flash sintering of highly insulating nanostructured phase-pure BiFeO₃ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – T. 100, № 8. – C. 3365-3369.
205. Kok D., Jha S. K., Raj R., Mecartney M. L. Flash sintering of a three-phase alumina, spinel, and yttria-stabilized zirconia composite // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – T. 100, № 7. – C. 3262-3268.

206. Shomrat N., Baltianski S., Randall C. A., Tsur Y. Flash sintering of potassium-niobate // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – T. 35, № 7. – C. 2209-2213.
207. Biesuz M., Sglavo V. M. Flash sintering of ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – T. 39, № 2. – C. 115-143.
208. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Cedillos-Barraza O., Jayaseelan D. D., Lee W. E., Reece M. J. Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of Pure ZrB_2 // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – T. 97, № 8. – C. 2405-2408.
209. Grasso S., Kim E. Y., Saunders T., Yu M., Tudball A., Choi S. H., Reece M. Ultra-Rapid Crystal Growth of Textured SiC Using Flash Spark Plasma Sintering Route // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – T. 16, № 4. – C. 2317-2321.
210. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M., Chen I. W. Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of α and β SiC // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – T. 99, № 5. – C. 1534-1543.
211. Castle E., Sheridan R., Zhou W., Grasso S., Walton A., Reece M. J. High coercivity, anisotropic, heavy rare earth-free Nd-Fe-B by Flash Spark Plasma Sintering // *Scientific Reports*. – 2017. – T. 7.
212. Du B., Gucci F., Porwal H., Grasso S., Mahajan A., Reece M. J. Flash spark plasma sintering of magnesium silicide stannide with improved thermoelectric properties // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – T. 5, № 6. – C. 1514-1521.
213. Yu M., Saunders T., Grasso S., Mahajan A., Zhang H., Reece M. J. Magnéli phase titanium suboxides by Flash Spark Plasma Sintering // *Scripta Materialia*. – 2018. – T. 146. – C. 241-245.
214. Niu B., Zhang F., Zhang J., Ji W., Wang W., Fu Z. Ultra-fast densification of boron carbide by flash spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 116. – C. 127-130.

215. Zou J., Grasso S., Liu L. F., Ma H. B., Reece M., Binner J. Flash spark plasma sintering of HfB_2 ceramics without pre-sintering // *Scripta Materialia*. – 2018. – T. 156. – C. 115-119.
216. Wu J., Niu B., Zhang F., Lei L., Zhang J., Ren L., Wang W., Fu Z. Effect of titanium diboride on the homogeneity of boron carbide ceramic by flash spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44, № 13. – C. 15323-15330.
217. Gucci F., Saunders T. G., Reece M. J. In-situ synthesis of n-type unfilled skutterudite with reduced thermal conductivity by hybrid flash-spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2018. – T. 157. – C. 58-61.
218. Maniere C., Lee G., Olevsky E. A. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering // *Scientific Reports*. – 2017. – T. 7.
219. The vacuum interrupter: theory, design, and application. / Slade P. G. – 2. изд. – Boca Raton: CRC Press, 2020. – pages cm c.
220. Abedi M., Asadi A., Vorotilo S., Mukasyan A. S. A critical review on spark plasma sintering of copper and its alloys // *Journal of Materials Science*. – 2021. – T. 56, № 36. – C. 19739-19766.
221. Rogachev A. S., Kuskov K. V., Shkodich N. F., Moskovskikh D. O., Orlov A. O., Usenko A. A., Karpov A. V., Kovalev I. D., Mukasyan A. S. Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by Spark Plasma Sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 688. – C. 468-474.
222. Szemkus S., Kempf B., Jahn S., Wiehl G., Heringhaus F., Rettenmayr M. Laser additive manufacturing of contact materials // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2018. – T. 252. – C. 612-617.
223. Momeni S., Guschlbauer R., Osmanlic F., Korner C. Selective electron beam melting of a copper-chrome powder mixture // *Materials Letters*. – 2018. – T. 223. – C. 250-252.

224. Chen Y. H., Ren S. B., Zhao Y., Qu X. H. Microstructure and properties of CuCr alloy manufactured by selective laser melting // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 786. – C. 189-197.
225. Fang Q., Kang Z., Gan Y., Long Y. Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Cu–Cr composites prepared by mechanical milling and alloying // *Materials & Design*. – 2015. – T. 88. – C. 8-15.
226. Kuskov K. V., Sedegov A. S., Novitskii A. P., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Shkodich N. F., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Influence of chromium in nanocrystalline copper–chromium pseudoalloy on its structure and properties // *Nanotechnologies in Russia*. – 2017. – T. 12, № 1-2. – C. 40-48.
227. Rogachev A. S., Kuskov K. V., Moskovskikh D. O., Usenko A. A., Orlov A. O., Shkodich N. F., Alymov M. I., Mukasyan A. S. Effect of mechanical activation on thermal and electrical conductivity of sintered Cu, Cr, and Cu/Cr composite powders // *Doklady Physics*. – 2016. – T. 61, № 6. – C. 257-260.
228. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J. Fabrication and Characterization of Nanocrystalline Al–Cu Alloy by Spark Plasma Sintering // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2014. – T. 29, № 10. – C. 1232-1236.
229. Yang C., Mo D. G., Lu H. Z., Li X. Q., Zhang W. W., Fu Z. Q., Zhang L. C., Lavernia E. J. Reaction diffusion rate coefficient derivation by isothermal heat treatment in spark plasma sintering system // *Scripta Materialia*. – 2017. – T. 134, № Supplement C. – C. 91-94.
230. Li R., Niu P., Deng S., Yuan T., Liu G. Diffusivity of Ti-Ni Diffusion Couple Enhanced by Pulse Current During Spark Plasma Sintering // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2019. – T. 51, № 1. – C. 6-10.
231. Li R., Yuan T., Liu X., Zhou K. Enhanced atomic diffusion of Fe–Al diffusion couple during spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 110. – C. 105-108.

232. Trzaska Z., Monchoux J.-P. Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver–zinc system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – T. 635. – C. 142-149.
233. Rudinsky S., Brochu M. Interdiffusion between copper and nickel powders and sintering map development during spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2015. – T. 100. – C. 74-77.
234. Rudinsky S., Gauvin R., Brochu M. The effects of applied current on one-dimensional interdiffusion between copper and nickel in spark plasma sintering // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 116, № 15. – C. 154901.
235. Liu C. T. Recent advances in ordered intermetallics // *Materials Chemistry and Physics*. – 1995. – T. 42, № 2. – C. 77-86.
236. Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – T. 299, № 1. – C. 1-15.
237. Miracle D. B. Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – T. 41, № 3. – C. 649-684.
238. Darolia R. NiAl alloys for high-temperature structural applications // *JOM*. – 1991. – T. 43, № 3. – C. 44-49.
239. Shekari M., Adeli M., Khobzi A., Kobashi M., Kanetake N. Induction-activated self-propagating, high-temperature synthesis of nickel aluminide // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – T. 28, № 11. – C. 2974-2979.
240. Dong S., Hou P., Cheng H., Yang H., Zou G. Fabrication of intermetallic NiAl by self-propagating high-temperature synthesis reaction using aluminium nanopowder under high pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – T. 14, № 44. – C. 11023-11030.
241. Merzhanov A., Borovinskaya I. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds // *Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiya*. – 1972. – T. 204, № 2. – C. 366-369.

242. Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings // *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. – 1990. – C. 1-53.
243. Hlavacek V. Combustion synthesis: A historical perspective // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1991. – T. 70, № 2. – C. 240-243.
244. Merzhanov A. G. History and recent developments in SHS // *Ceramics International*. – 1995. – T. 21, № 5. – C. 371-379.
245. Rogachev A., Kochetov N., Kurbatkina V., Levashov E., Grinchuk P., Rabinovich O., Sachkova N., Bernard F. Microstructural aspects of gasless combustion of mechanically activated mixtures. I. High-speed microvideorecording of the Ni-Al composition // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2006. – T. 42. – C. 421-429.
246. Zhu P., Li J. C. M., Liu C. T. Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – T. 329-331. – C. 57-68.
247. Kurbatkina V. V. Nickel Aluminides // *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* / Borovinskaya I. P. и др. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – C. 212-213.
248. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Combustion synthesis: mechanically induced nanostructured materials // *Journal of Materials Science*. – 2017. – T. 52, № 20. – C. 11826-11833.
249. Shuck C. E., Pauls J. M., Mukasyan A. S. Ni/Al Energetic Nanocomposites and the Solid Flame Phenomenon // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 47. – C. 27066-27078.
250. Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – T. 405, № 2. – C. 778-784.

251. Manukyan K. V., Mason B. A., Groven L. J., Lin Y.-C., Cherukara M., Son S. F., Strachan A., Mukasyan A. S. Tailored Reactivity of Ni+Al Nanocomposites: Microstructural Correlations // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116, № 39. – C. 21027-21038.
252. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Moskovskikh D. O., Yermekova Z. S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // *Ceramics International*. – 2022. – T. 48, № 3. – C. 2988-2998.
253. Dudina D. V., Mukherjee A. K. Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – T. 2013. – C. 625218.
254. Galusek D., Sedláček J., Riedel R. Al₂O₃-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – T. 27, № 6. – C. 2385-2392.
255. Klement R., Švančárek P., Parchovianský M., Sedláček J., Galusek D. Al₂O₃-SiC nanocomposites: Preparation, microstructure, and properties // *Advances in Ceramic Matrix Composites (Second Edition)* / Low I. M. Woodhead Publishing, 2018. – C. 49-92.
256. Parchovianský M., Balko J., Švančárek P., Sedláček J., Dusza J., Lofaj F., Galusek D. Mechanical properties and sliding wear behaviour of Al₂O₃-SiC nanocomposites with 3–20 vol% SiC // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – T. 37, № 14. – C. 4297-4306.
257. Parchovianský M., Galusek D., Švančárek P., Sedláček J., Šajgalík P. Thermal behavior, electrical conductivity and microstructure of hot pressed Al₂O₃/SiC nanocomposites // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40, № 9, Part A. – C. 14421-14429.

258. Shi X. L., Xu F. M., Zhang Z. J., Dong Y. L., Tan Y., Wang L., Yang J. M. Mechanical properties of hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527, № 18. – C. 4646-4649.
259. Teng Y., Sun Z., Zhang K., Lu W. Microstructure and mechanical properties of high-pressure sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – T. 578. – C. 67-71.
260. Waku Y., Sakuma T. Dislocation mechanism of deformation and strength of Al_2O_3 –YAG single crystal composites at high temperatures above 1500°C // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – T. 20, № 10. – C. 1453-1458.
261. Jang B.-K., Enoki M., Kishi T., Oh H.-K. Effect of second phase on mechanical properties and toughening of Al_2O_3 based ceramic composites // *Composites Engineering*. – 1995. – T. 5, № 10. – C. 1275-1286.
262. Gesing A. G., Burger G., Luce E., Claussen N., Wu S., Travitzky N. A. Preparation and characterization of reaction-bonded aluminum oxide (RBAO) matrix SiC particulate filler composites // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – T. 11 –, 1990. – C. 821-841.
263. Sedláček J., Galusek D., Švančárek P., Riedel R., Atkinson A., Wang X. Abrasive wear of Al_2O_3 –SiC and Al_2O_3 –(SiC)–C composites with micrometer- and submicrometer-sized alumina matrix grains // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – T. 28, № 15. – C. 2983-2993.
264. Descamps P., O'Sullivan D., Poorteman M., Descamps J. C., Leriche A., Cambier F. Creep behaviour of Al_2O_3 –SiC nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – T. 19, № 13. – C. 2475-2485.
265. Wang H. Z., Gao L., Guo J. K. The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al_2O_3 ceramics // *Ceramics International*. – 2000. – T. 26, № 4. – C. 391-396.

266. Parchovianský M., Galusek D., Michálek M., Švančárek P., Kašiarová M., Dusza J., Hnatko M. Effect of the volume fraction of SiC on the microstructure and creep behavior of hot pressed Al₂O₃/SiC composites // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40, № 1, Part B. – C. 1807-1814.
267. Álvarez I., Torrecillas R., Solis W., Peretyagin P., Fernández A. Microstructural design of Al₂O₃-SiC nanocomposites by Spark Plasma Sintering // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42, № 15. – C. 17248-17253.
268. Shi X., Dong Y., Xu F., Tan Y., Wang L., Yang J.-m. Preparation and properties of nano-SiC strengthening Al₂O₃ composite ceramics // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – T. 528, № 6. – C. 2246-2249.
269. Gustafsson S., Falk L. K. L., Lidén E., Carlström E. Pressureless sintered Al₂O₃-SiC nanocomposites // *Ceramics International*. – 2008. – T. 34, № 7. – C. 1609-1615.
270. Limpichaipanit A., Todd R. I. The relationship between microstructure, fracture and abrasive wear in Al₂O₃/SiC nanocomposites and microcomposites containing 5 and 10% SiC // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – T. 29, № 13. – C. 2841-2848.
271. Niihara K. New Design Concept of Structural Ceramics // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1991. – T. 99, № 1154. – C. 974-982.
272. Osada T., Nakao W., Takahashi K., Ando K., Saito S. Strength recovery behavior of machined Al₂O₃/SiC nano-composite ceramics by crack-healing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – T. 27, № 10. – C. 3261-3267.
273. Liu S. P., Ando K., Kim B. S., Takahashi K. In situ crack-healing behavior of Al₂O₃/SiC composite ceramics under cyclic-fatigue strength // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – 2009. – T. 36, № 6. – C. 558-562.

274. Liu Y., Liu R., Liu M. Improved sintering ability of SiC ceramics from SiC@Al₂O₃ core-shell nanoparticles prepared by a slow precipitation method // *Ceramics International*. – 2019. – T. 45, № 6. – C. 8032-8036.
275. Saheb N., Hayat U. Electrical conductivity and thermal properties of spark plasma sintered Al₂O₃-SiC-CNT hybrid nanocomposites // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43, № 7. – C. 5715-5722.
276. Chae J. H., Kim K. H., Choa Y. H., Matsushita J.-i., Yoon J.-W., Shim K. B. Microstructural evolution of Al₂O₃-SiC nanocomposites during spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – T. 413, № 1. – C. 259-264.
277. Parchovianský M., Galusek D., Sedláček J., Švančárek P., Kašiarová M., Dusza J., Šajgalík P. Microstructure and mechanical properties of hot pressed Al₂O₃/SiC nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – T. 33, № 12. – C. 2291-2298.
278. Dong Y. L., Xu F. M., Shi X. L., Zhang C., Zhang Z. J., Yang J. M., Tan Y. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al₂O₃/SiC composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – T. 504, № 1. – C. 49-54.
279. Ranjbarpour Niari E., Vajdi M., Sakkaki M., Azizi S., Sadegh Moghanlou F., Shahedi Asl M. Finite element simulation of disk-shaped HfB₂ ceramics during spark plasma sintering process // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2021. – T. 19, № 1. – C. 344-357.
280. Sakkaki M., Moghanlou F. S., Vajdi M., Asl M. S., Mohammadi M., Shokouhimehr M. Numerical simulation of heat transfer during spark plasma sintering of zirconium diboride // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46, № 4. – C. 4998-5007.
281. Maniere C., Harnois C., Riquet G., Lecourt J., Bilot C., Marinel S. Flash spark plasma sintering of zirconia nanoparticles: Electro-thermal-mechanical-

microstructural simulation and scalability solutions // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – T. 42, № 1. – C. 216-226.

282. Molénat G., Durand L., Galy J., Couret A. Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach // Journal of Metallurgy. – 2010. – T. 2010. – C. 1-9.

283. Maniere C., Durand L., Brisson E., Desplats H., Carre P., Rogeon P., Estournes C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – T. 37, № 4. – C. 1593-1605.

284. Pavia A., Durand L., Ajustron F., Bley V., Chevallier G., Peigney A., Estournes C. Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – T. 213, № 8. – C. 1327-1336.

285. Achenani Y., Saadaoui M., Cheddadi A., Bonnefont G., Fantozzi G. Finite element modeling of spark plasma sintering: Application to the reduction of temperature inhomogeneities, case of alumina // Materials & Design. – 2017. – T. 116. – C. 504-514.

286. Manière C., Pavia A., Durand L., Chevallier G., Afanga K., Estournès C. Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36, № 3. – C. 741-748.

287. Maniere C., Pavia A., Durand L., Chevallier G., Bley V., Afanga K., Peigney A., Estournès C. Pulse analysis and electric contact measurements in spark plasma sintering // Electric Power Systems Research. – 2015. – T. 127. – C. 307-313.

288. Kuskov K. V., Abedi M., Moskovskikh D. O., Serhienko I., Mukasyan A. S. Comparison of Conventional and Flash Spark Plasma Sintering of Cu–Cr Pseudo-

Alloys: Kinetics, Structure, Properties // Prime Archives in Material Science / Iqbal Khan M. – Telangana, India: Videleaf, 2021. – С. 1-33.

289. Donaghy-Spargo C., Horsfall A. Transient skin effect in power electronic applications // Journal of Engineering-Joe. – 2019. – Т. 2019, № 17. – С. 3696-3700.

290. Lejček P., Hofmann S. Grain Boundary Segregation, Anisotropy and Prediction // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Buschow K. H. J. и др. – Oxford: Elsevier, 2002. – С. 1-7.

291. Dolinsky Y., Elperin T. Thermodynamics of phase transitions in current-carrying conductors // Phys Rev B Condens Matter. – 1993. – Т. 47, № 22. – С. 14778-14785.

292. Tsurumaru T., Prestowitz L., Brien B. O., Dunn K. The Impact of Solute Segregation on Grain Boundaries in Dilute Cu Alloys // 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). – 2018. – С. 85-87.

293. Lee K.-D., Kim J., Jeong T.-Y., Zhao Y., Yuan Q., Patel A., Mai Z., Brown L., English S., Sawyer D. Effect of Joule Heating on electromigration in dual-damascene copper low-k interconnects // 2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). – 2017. – С. 6B-6.1.

294. Zhang X. F., Qin R. S. Segregation of copper in an Fe-Cu alloy under pulsed electric current // Philosophical Magazine Letters. – 2015. – Т. 95, № 7. – С. 367-375.

295. Wang X. L., Wang Y. B., Wang Y. M., Wang B. Q., Guo J. D. Oriented nanotwins induced by electric current pulses in Cu-Zn alloy // Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 91, № 16. – С. 163112.

296. Yang C., Mo D. G., Lu H. Z., Li X. Q., Zhang W. W., Fu Z. Q., Zhang L. C., Lavernia E. J. Reaction diffusion rate coefficient derivation by isothermal heat treatment in spark plasma sintering system // Scripta Materialia. – 2017. – Т. 134. – С. 91-94.

297. Li R. D., Mu P. D., Deng S. H., Yuan T. C., Liu G. H. Diffusivity of Ti-Ni Diffusion Couple Enhanced by Pulse Current During Spark Plasma Sintering // Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science. – 2020. – T. 51, № 1. – C. 6-10.
298. Shi D., Wen B., Melnik R., Yao S., Li T. First-principles studies of Al-Ni intermetallic compounds // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – T. 182, № 10. – C. 2664-2669.
299. Li C., Yuan Z., Guo R., Xuan W., Ren Z., Zhong Y., Li X., Wang H., Wang Q. Reaction diffusion in Ni-Al diffusion couples in steady magnetic fields // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 641. – C. 7-13.
300. Jung S. B., Minamino Y., Yamane T., Saji S. Reaction diffusion and formation of Al₃Ni and Al₃Ni₂ phases in the Al-Ni system // Journal of Materials Science Letters. – 1993. – T. 12, № 21. – C. 1684-1686.
301. Liu J. C., Mayer J. W., Barbour J. C. Kinetics of NiAl₃ and Ni₂Al₃ Phase Growth on Lateral Diffusion Couples // Journal of Applied Physics. – 1988. – T. 64, № 2. – C. 656-662.
302. Ren X. A., Chen G. Q., Zhou W. L., Wu C. W., Zhang J. S. Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Ni-Al Diffusion Couples // Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition. – 2009. – T. 24, № 5. – C. 787-790.
303. Janssen M. M. P. Diffusion in the nickel-rich part of the Ni-Al system at 1000 to 1300°C; Ni₃Al layer growth, diffusion coefficients, and interface concentrations // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1973. – T. 4, № 6. – C. 1623-1633.
304. Jain M., Gupta S. P. Formation of intermetallic compounds in the Ni-Al-Si ternary system // Materials Characterization. – 2003. – T. 51, № 4. – C. 243-257.

305. Palazzo G., Paduano L. Diffusion measuring techniques // Colloidal Foundations of Nanoscience / Berti D., Palazzo G. – Amsterdam: Elsevier, 2022. – C. 257-287.
306. Kimura Y., Zhao X., Saka M. Evaluation of electromigration near a corner composed of dissimilar metals by analyzing atomic flux at the interface // Recent Advances in Structural Integrity Analysis - Proceedings of the International Congress (APCF/SIF-2014) / Ye L. – Oxford: Woodhead Publishing, 2014. – C. 515-518.
307. Bertolino N., Garay J., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. High-flux current effects in interfacial reactions in Au–Al multilayers // Philosophical Magazine B. – 2009. – T. 82, № 8. – C. 969-985.
308. Ho P. S., Kwok T. Electromigration in Metals // Reports on Progress in Physics. – 1989. – T. 52, № 3. – C. 301-348.
309. Ringler I. J., Lloyd J. R. Stress relaxation in pulsed DC electromigration measurements // Aip Advances. – 2016. – T. 6, № 9. – C. 095118.
310. Mehrer H. Diffusion in intermetallics // Materials Transactions Jim. – 1996. – T. 37, № 6. – C. 1259-1280.
311. Adabi M., Amadeh A. A. Formation mechanisms of Ni–Al intermetallics during heat treatment of Ni coating on 6061 Al substrate // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – T. 25, № 12. – C. 3959-3966.
312. Zhao X. A., Yang H. Y., Ma E., Nicolet M. A. Kinetics of NiAl₃ growth induced by steady-state thermal annealing at the Ni- 〈Al〉 interface // Journal of Applied Physics. – 1987. – T. 62, № 5. – C. 1821-1825.
313. Janssen M., Rieck G. Reaction diffusion and Kirkendall-effect in the nickel-aluminum system // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1967. – T. 239, № 9. – C. 1372-1385.

314. Rogachev A. S., Kochetov N. A., Kurbatkina V. V., Levashov E. A., Grinchuk P. S., Rabinovich O. S., Sachkova N. V., Bernard F. Microstructural Aspects of Gasless Combustion of Mechanically Activated Mixtures. I. High-Speed Microvideorecording of the Ni-Al Composition // *Fiz. Goreniya Vzryva*. – 2006. – T. 42, № 4. – С. 61-70.
315. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis // *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Borovinskaya I. P. и др.* – Amsterdam: Elsevier, 2017. – С. 379-381.
316. Shuck C. E., Mukasyan A. S. Reactive Ni/Al Nanocomposites: Structural Characteristics and Activation Energy // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – T. 121, № 6. – С. 1175-1181.
317. Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G., Sciti D., Silvestroni L. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 663. – С. 351-359.
318. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Barbarossa S., Orrù R., Cao G. High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – T. 40, № 4. – С. 942-952.
319. Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Trusov G. V., Scheck Y. B. Combined Use of SHS and SPS: Important Mechanistic Details // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2021. – T. 30, № 1. – С. 22-29.
320. Son H.-W., Guo Q., Suzuki Y., Kim B.-N., Mori T. Thermoelectric properties of MgTi₂O₅/TiN conductive composites prepared via reactive spark plasma sintering for high temperature functional applications // *Scripta Materialia*. – 2020. – T. 178. – С. 44-50.
321. Jha S. K., Terauds K., Lebrun J.-M., Raj R. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2016. – T. 124, № 4. – С. 283-288.

322. Yu M., Grasso S., McKinnon R., Saunders T., Reece M. J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling // *Adv. Appl. Ceram.* – 2017. – T. 116, № 1. – C. 24-60.
323. Biesuz M., Sglavo V. M. Flash sintering of ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – T. 39, № 2. – C. 115-143.
324. Moradkhani A., Baharvandi H., Naserifar A. Effect of sintering temperature on the grain size and mechanical properties of Al₂O₃-SiC nanocomposites // *J. Korean Ceram. Soc.* – 2019. – T. 56, № 3. – C. 256-268.
325. Pérez-Rigueiro J., Pastor J. Y., Llorca J., Elices M., Miranzo P., Moya J. S. Revisiting the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites // *Acta Mater.* – 1998. – T. 46, № 15. – C. 5399-5411.
326. Parchovianský M., Galusek D., Sedláček J., Švančárek P., Kašiarová M., Dusza J., Šajgalík P. Microstructure and mechanical properties of hot pressed Al₂O₃/SiC nanocomposites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – T. 33, № 12. – C. 2291-2298.
327. Shi X. L., Xu F. M., Zhang Z. J., Dong Y. L., Tan Y., Wang L., Yang J. M. Mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃/SiC composites // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2010. – T. 527, № 18. – C. 4646-4649.
328. Parchovianský M., Balko J., Švančárek P., Sedláček J., Dusza J., Lofaj F., Galusek D. Mechanical properties and sliding wear behaviour of Al₂O₃-SiC nanocomposites with 3–20 vol% SiC // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2017. – T. 37, № 14. – C. 4297-4306.
329. Dong Y. L., Xu F. M., Shi X. L., Zhang C., Zhang Z. J., Yang J. M., Tan Y. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al₂O₃/SiC composites // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2009. – T. 504, № 1. – C. 49-54.
330. Shi X., Dong Y., Xu F., Tan Y., Wang L., Yang J.-m. Preparation and properties of nano-SiC strengthening Al₂O₃ composite ceramics // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2011. – T. 528, № 6. – C. 2246-2249.

331. Santos C., Koizumi M. H., Daguano J. K. M. F., Santos F. A., Elias C. N., Ramos A. S. Properties of Y-TZP/ Al_2O_3 ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2009. – T. 502, № 1. – C. 6-12.
332. Moskovskikh D. O., Lin Y.-C., Rogachev A. S., McGinn P. J., Mukasyan A. S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – T. 35, № 2. – C. 477-486.
333. Baud S., Thévenot F., Pisch A., Chatillon C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. analysis in the SiC– Al_2O_3 and SiC– Al_2O_3 – Y_2O_3 systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – T. 23, № 1. – C. 1-8.
334. Santanach J. G., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent C., Peigney A. Spark plasma sintering of alumina: study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth // *Acta Mater.* – 2011. – T. 59, № 4. – C. 1400-1408.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р.Филонов

2022 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления объемных наноструктурированных Cu/Cr
композитов методом высокоскоростного искрового плазменного спекания

ТИ 10-253350-2022

Изм. № дубл. | Подп. и дата

Взам. инв. №

Изм. № подл. | Подп. и дата

Изм. № подл. | Подп. и дата

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «Керамобрикет М»
Капариха П.Т.
« 06 » февраля 2021 г.



АКТ промышленных испытаний

Режуще-шлифовального инструмента на основе оксида алюминия и карбида кремния
по результатам исследований аспиранта НИТУ «МИСиС» М. Абеди

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 01.12.2020 по 06.02.2021 г. В ООО «Керамобрикет М» (г. Моздок, респ. Северная Осетия-Алания) были проведены стендовые испытания режуще-шлифовального инструмента на основе оксида алюминия, модифицированного добавками карбида кремния.

Объект испытания

Коммерческие резцы Al_2O_3 -20вес.%SiC, применяемые на производстве и резцы, полученные различными технологиями спекания. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 9 мм и высотой 3 мм. Разработанные образцы получали искровым плазменным спеканием (ИПС) с применением различных подходов, таких как реакционный (РИПС) и высокоскоростной (ВИПС). Маркировка, описание и свойства объектов исследования показаны в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Объект испытаний

Обозначение	Метод спекания	Материал резца
A _m S ₂₀ (ИПС)	ИПС	Al ₂ O ₃ (5 мкм) + 20%SiC (5 мкм)
A _m S _r 20 (РИПС)	РИПС	Al ₂ O ₃ (5 мкм) +20%Si/C (0,2 мкм)
A _n S ₂₀ (ИПС)	ИПС	Al ₂ O ₃ (50 нм) + 20%SiC (5 мкм)
A _m S _r 20 (ВИПС)	ВИПС	Al ₂ O ₃ (5 мкм) + 20%SiC (5 мкм)
Коммер.	-	Al ₂ O ₃ +20%SiC (точный состав и размер исходного порошка поставщиком не сообщается)

Таблица 2 – Свойства объектов исследования

Образцы	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа м ^{1/2}	Кoeff. трения	Износ, мм ³ /Н·м
A _m S20 (ИПС)	98,3 ± 0,3	20,9 ± 0,3	6,5 ± 0,6	0,68 ± 0,05	1,36·10 ⁻⁷
A _m Sr20 (РИПС)	97,5 ± 0,1	20,3 ± 0,5	7,2 ± 0,8	0,65 ± 0,06	1,76·10 ⁻⁷
A _n S20 (ИПС)	97,3 ± 0,2	20,15 ± 0,3	6,8 ± 0,6	0,67 ± 0,04	1,49·10 ⁻⁷
A _m Sr20 (ВИПС)	98,9 ± 0,2	20,6 ± 0,2	7,5 ± 0,5	0,66 ± 0,07	1,06·10 ⁻⁷
Коммер.	98,5 ± 0,2	20,9 ± 0,3	7,1 ± 0,2	0,66 ± 0,05	1,31·10 ⁻⁷

Режимы эксплуатации

Испытания режущих таблеток проводили при чистовой обработке поверхности изношенных валцов (диаметром 1 м и шириной 1 м) из сверхпрочной стали, применяемых в технологическом процессе подготовки глины-сырца для кирпичного производства. Основные рабочие параметры аппарата представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Рабочие параметры испытаний

скорость вращения валцов при проточке, об/мин.	температура реза при обработке, °С	длительность обработки одного валца, ч
25	≥800	4

Выходные параметры испытания:

1. Длительность работы реза

Результаты испытаний

Основные результаты испытаний режущего инструмента представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты стендовых испытаний инструмента

Обозначение	Длительность работы реза, час
A _m S20 (ИПС)	9,8
A _m Sr20 (РИПС)	7,8
A _n S20 (ИПС)	8,4
A _m Sr20 (ВИПС)	11,1
Коммер.	9,1

Выводы по результатам испытания:

Применение разработанного методами ИПС режущего инструмента на основе оксида алюминия и карбида кремния привело к ощутимому росту его ресурса не менее чем на 20% по сравнению с коммерческими резцами.

Начальник производства




Аспирант НИТУ «МИСиС»



М.Абеди