

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

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

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Доктор

физико-математических наук

Профессор А.С. Мукасян

Москва – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 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 «Керамбрикет М» при чистовой обработке поверхности изношенных валцов 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 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 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, обозначена научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика структуры и объема диссертации, представлена информация об апробации и достоверности результатов.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературных источников. После краткого введения о спекании материалов описывается метод спекания под воздействием электрического тока (FAST) и его основные вариации, а именно: искровое плазменное спекание (ИПС), высокоскоростное спекание и высокоскоростное искровое плазменное спекание (ВИПС), которые применяются в данном диссертационном исследовании. Кроме того, были тщательно изучены различные аспекты моделирования ИПС. Дополнительно всесторонне изучено влияние импульсного постоянного тока (PDC) на поведение материала при спекании, а также на реакционную способность материалов во время реакционного спекания. Представлены общие сведения о материалах, изучаемых в данном исследовании, а именно: псевдосплавах Cu-Cr, алюминиде никеля (NiAl_3 , Ni_2Al_3 и NiAl) и

керамическом композите $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. По результатам аналитического обзора литературы выявлено отсутствие комплексного исследования, в котором рассматривалось бы влияние электрического тока на физико-механические свойства получаемых материалов в различных режимах ВИПС, т.е. реакционного и нереакционного спекания, с целью лучшего понимания данного процесса.

Во **второй главе** рассматриваются исходные материалы, методики экспериментальных исследований, а также используемые приборы и оборудование. В работе использовали порошки Cu со средним размером частиц 63 мкм и чистотой 99,5 % (Уралэлектромедь, Россия), Cr со средним размером частиц 20 мкм и чистотой 99,9 % (Полема, Россия), Al чистотой 98,6 % и средним размером частиц 3 мкм (Полема, Россия), Ni чистотой 99,9 % и средним размером частиц 5 мкм (Полема, Россия), Al_2O_3 чистотой 99 % двух фракций: 10 мкм и 50 нм, SiC чистотой 99,5 % со средним размером частиц 5 мкм, Si чистотой 99,5% со средним размером частиц 63 мкм, сажа марки H-330 чистотой 98,2 % со средним размером частиц 50 мкм. Поставщиком порошков Al_2O_3 , SiC, Si и сажи является ООО «Сапфир» (Россия). Кроме того, в экспериментах по исследованию диффузионных пар применяли литые стержни Al (чистота 99,9 %, Genggang, Китай) и Ni (чистота 99,99 %, Blueprints, Китай).

В работе использовали два устройства для смешивания и измельчения исходных порошков. Смешивание порошков Cu и Cr осуществляли в шаровой мельнице Wise Mix BML-2 BML-6 (Daihan, Южная Корея). Прекурсоры помещали в стальные барабаны и смешивали в течение 12 ч при скорости вращения 175 об/мин. Здесь и далее смесь, приготовленная по данной методике, имеет обозначение «Cu+Cr».

Для высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) смесей исходных порошков использовали высокоэнергетическую планетарную шаровую мельницу Активатор-2S (ЗАО «Активатор», Россия). Порошки Cu и Cr подвергались ВЭМО при скорости вращения планетарного диска 694 об/мин. Общее время механической обработки составило 60 минут, после каждых 15 минут барабаны охлаждали в течение 5 минут. Порошковые смеси, полученные данным методом, в работе обозначены как «Cu/Cr». ВЭМО порошков Ni и Al, смешанных в атомном соотношении 1:1, осуществляли при скорости вращения планетарного диска 694 об/мин и барабанов 1388 об/мин. В работе данная порошковая смесь обозначена как Ni/Al. Порошки Si и сажи, смешанные в атомном соотношении 1:1, подвергали ВЭМО в течение 15 мин (694 об/мин). Кроме того, перед консолидацией осуществляли ВЭМО смесей $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si/C}$ в течение 5 минут в атмосфере аргона.

Для синтеза горением активированную смесь (Ni/Al) загружали в цилиндрическую пресс-форму диаметром 10 мм и прессовали под давлением 30 МПа, затем прессовку помещали в лабораторный реактор, который заполняли аргоном до 0,8 МПа, и локально воспламеняли смесь раскалённой вольфрамовой проволокой. В результате происходило формирование интерметаллического порошка NiAl.

Для экспериментов по диффузионному соединению стержни из алюминия и никеля разрезали на более мелкие части, механически полировали до зернистости 2000 и подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне в течение 20 мин.

Все эксперименты по спеканию проводили на установке ИПС LABOX 650 (Sinter Land, Япония). В ходе экспериментов регистрировались температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение и вакуумметрическое давление камеры ИПС. В работе использовались различные схемы спекания. В схеме ИПС, используемой также для РИПС, графитовую матрицу, состоящую из образца и графитовой бумаги и закрытую с обеих сторон углеродными пуансонами, помещали под импульсы постоянного тока и одноосное давление. Схема ВИПС аналогична схеме ИПС с одним отличием: в ВИПС внутреннюю поверхность матрицы покрывали электроизолирующим слоем нитрида бора (BN) или оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной от 0,3 до 0,4 мм. Данная схема используется для экспериментов ВИПС и РВИСП. Схемы обеих схем представлены на рисунке 1.

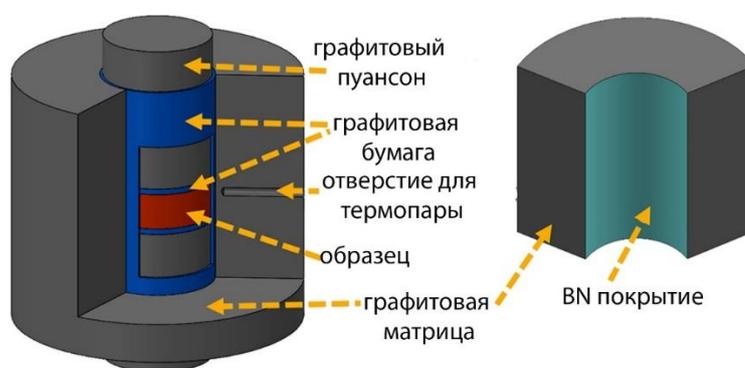


Рисунок 1 – Схема ВИПС

Диффузионную пару собирали путем укладки в матрицу для спекания литых стержней Al и Ni. В работе использовали две альтернативные конфигурации: схема с присутствием поля и схема с изоляцией поля. Для изотермической термообработки были выбраны три различные температуры: 803, 833 и 863 К. Скорость нагрева составляла 100 К/мин. Термообработку образцов проводили в течение 1,5, 3 и 5 ч при каждой из выбранных температур.

В таблице 1 приведены условия спекания системы Cu-Cr. Обозначение ВИПС_X_Y_Z использовалось для идентификации образцов, где «X» указывает тип используемого исходного порошка (Cu+Cr или Cu/Cr), «Y» обозначает максимальную зарегистрированную температуру в случае ВИПС экспериментов, а «Z» – тип применяемого давления (А или Б).

В экспериментах по ИПС и РИПС композиты Ni/Al или порошок NiAl помещали в пресс-форму и подвергали холодному прессованию при 35 МПа, затем спекали при различных скоростях нагрева 5, 100, 200 и 400 К/мин при 1273 К в течение 5 мин. В схеме реакционного высокоскоростного искрового плазменного спекания (РВИПС) к спрессованному порошку с начала эксперимента подавался электрический ток силой 460 А, который оставался постоянным в течение 58 с, после чего установку выключали.

Таблица 1 – Условия спекания для различных схем консолидации

Диаметр, мм	Ток, А	Мощность	Длительность, с	Темп., К	Приложенное давление, МПа	Обозначение
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
		Начальная	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

* Давление 50 МПа применялось с начала эксперимента до конца испытания;
 ** Минимальное давление 0,1 МПа применялось до 473 К, затем его быстро повышали до 50 МПа до конца испытания

Условия спекания для системы Al₂O₃/SiC приведены в таблице 2. Для удобства керамика, полученная с использованием наноразмерного и микронного Al₂O₃, обозначена как A_nSX и A_mSX, а материалы, полученные с помощью РИПС и ВИПС, обозначены как A_mS_rX и A_mS_fX, соответственно, где «X» обозначает массовый процент SiC в композите.

Относительную плотность (Δ) образца определяли геометрическим методом, а также методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Sartorius ME235.

Электронно-микроскопический анализ проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ) JSM F7600 (JEOL Ltd., Япония), оснащённом энергодисперсионной приставкой со спектральным разрешением 130 эВ (INCA, Оксфорд Инструментс), в режиме обратно отражённых электронов (BSE), а также на РЭМ Vega 3 SB

(Tescan, Чешская Республика) с энергодисперсионной приставкой (Oxford Instruments, Великобритания).

Таблица 2 – Параметры спекания для различных схем консолидации

Тип спекания	Исходный порошок	Обозначение	Темп. спекания, °С	Приложе нное давление МПа	Длительность, мин	Атмосфера в вакууме, Па
ИПС	Микронный размер Al_2O_3-SiC	A_mSX	1400 – 1700	$P_1 = 10$ $P_2 = 50-70$	10	10
	Наноразмер Al_2O_3-SiC	A_nSX				
РИПС	Микронный размер Al_2O_3-Si/C	A_mS_rX	1600	$P_1=10$ $P_2=50-70$	10	10
ВИПС	Микронный размер Al_2O_3-SiC	A_mS_rX	1650	$P=50$	0	10

Анализ структуры на атомном уровне проводили с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) FEI-Titan 80–300 (FEI Company, США) при напряжении 300 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Дифрэй-401 (ОАО «Научные приборы», Россия) с использованием монохроматического излучения Cr-K α ($\lambda = 0,22909$ нм) для исследования фазового состава полученных материалов.

Механические свойства образцов, включая твердость, трещиностойкость и модуль упругости, измеряли на полированных шлифах с помощью микротвердомера МНТХ (CSM Instruments, Швейцария) по методу Оливера и Фарра. Прочность образцов на сжатие измеряли на сервогидравлической многофункциональной испытательной машине LF-100 (Walter+bai, Швейцария) с выносным цифровым контроллером. Коэффициент трения и скорость износа определяли на фрикционной машине TRIBOMETER (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «стержень-диск» при следующем режиме испытаний: радиус дорожки 6,8 мм, нагрузка 2 Н, максимальная скорость 10 см/с, длина пробега – 214 м, воздушная атмосфера (влажность 80 %). Шар из Al_2O_3 (д = 3 мм) выступал в качестве контртела. Стандартное отклонение для трибологических измерений составляло 7 %.

Для определения удельного электрического сопротивления образцы разрезали на параллелепипеды размером около 11 × 5 × 0,2 мм. Измерения проводили четырехконтактным методом при постоянном токе на установке ООО «КРИОТЕЛ» (Россия). Было выполнено не менее пяти измерений для получения средних значений удельного электрического сопротивления и соответствующих стандартных отклонений.

Температуропроводность материалов измеряли методом лазерной вспышки в интервале температур от 25 до 300 °С в потоке аргона (50 мл/мин) на приборе-анализаторе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия). Для этого эксперимента использовались цилиндрические образцы диаметром 12,7 мм и высотой от 1,5 до 2 мм. Для каждого образца испытание повторяли пять раз.

В главе 3 представлены методы, которые использовали для моделирования электрического и теплового распределения в процессе ВИПС. Численное моделирование проводилось с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics®. Применяемая геометрия включала в себя два графитовых пуансона (того же диаметра, что и образец), графитовую матрицу, внутри которой расположен образец, графитовую бумагу, слой оксида алюминия, две графитовые прокладки и электроды с водяным охлаждением. Электрический ток протекал в каждой точке материала, тепло генерировалось за счет межатомного трения и вибраций, когда электроны проходили через вещество (Джоулев нагрев).

Для определения температуры в каждой точке необходимо решить два основных уравнения: уравнение электрического заряда и уравнение сохранения энергии. Уравнение Максвелла описывает электрическое поле в системе: $\nabla J = \nabla(\sigma E) = \nabla(-\sigma \nabla U) = 0$; где J, σ, E и U – плотность тока, электропроводность, электрическое поле и электрический потенциал соответственно. Для описания энергии в образце цилиндрической формы применялось уравнение $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial z} \left(r K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_i$, где r и z указывают направления; T – температура; K, ρ , и C_p – теплопроводность, плотность и теплоемкость выбранных материалов соответственно. Важными составляющими данного выражения являются теплопроводность, возникающая из-за градиента температур, и электрическое поле q_i , характеризующее протекание тока через проводящую среду. Так как в образце наблюдается Джоулев нагрев, то q_i можно выразить следующим образом: $q_i = JE$, где J и E – это плотность тока и электрическое поле соответственно. Тогда уравнение, описывающее протекание электрического тока в образце цилиндрической формы, принимает вид: $\frac{1}{r} \frac{\partial (r i_r)}{\partial r} = - \frac{\partial i_z}{\partial z}$; где i_r и i_z обозначают плотности тока в радиальном и осевом направлениях, соответственно.

Физические и технологические свойства исследуемых систем взяты из литературы. Начальная температура внутри камеры ИПС составляла 300 К, а электрический потенциал был равен нулю при $t = 0$ мин. Предполагалось, что внешние поверхности матрицы электрически изолированы. Электрический ток подавался от верхнего электрода, при этом нижний электрод являлся землей. Как на верхней, так и на нижней поверхностях использовался коэффициент конвективной теплопередачи 880 Вт/(м² К). Конвективным

отводом тепла с боковых поверхностей матрицы пренебрегали, поскольку вся установка была ограничена вакуумной камерой, учитывали только радиационное тепловыделение $q_r = \sigma_s \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_a^4)$, где коэффициенты излучения (ε) для графита и инконеля равны 0,92 и 0,67 соответственно; σ_s — постоянная Стефана–Больцмана; а T_e и T_r — температура поверхности графитовой матрицы и пуансонов и температура стенок камеры соответственно. Тепловое контактное сопротивление этой поверхности раздела пуансон-электрод моделируется как тонкий слой с эквивалентной толщиной 0,1 мм и теплопроводностью 0,04 (Вт/м·К).

Для проверки теоретической модели рассчитывали температурно-временные профили в точках А (вблизи образца) и Б (на боковой поверхности матрицы) в вышеупомянутых условиях, затем сравнивали с экспериментально измеренными профилями. Рассчитанные профили достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученная модель была применена для прогнозирования ВИПС в системе Cu/Cr.

В главе 4 обсуждается теоретическая модель ВИПС в системе Cu/Cr, а также экспериментальные данные, полученные в результате ВИПС псевдосплавов Cu-Cr. Типичные кинетические кривые ВИПС (615 А/15 с) для Cu+Cr и Cu/Cr показаны на рисунке 3а. Оценка предполагает, что средние скорости консолидации, через изменение 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, в то время как максимальное зарегистрированное значение $d\chi/dt$ составляло, соответственно, около $0,14 \text{ с}^{-1}$ и $0,12 \text{ с}^{-1}$. Стоит отметить, что эти значения предполагают, что $d\chi/dt$ пропорциональна скорости нагрева.

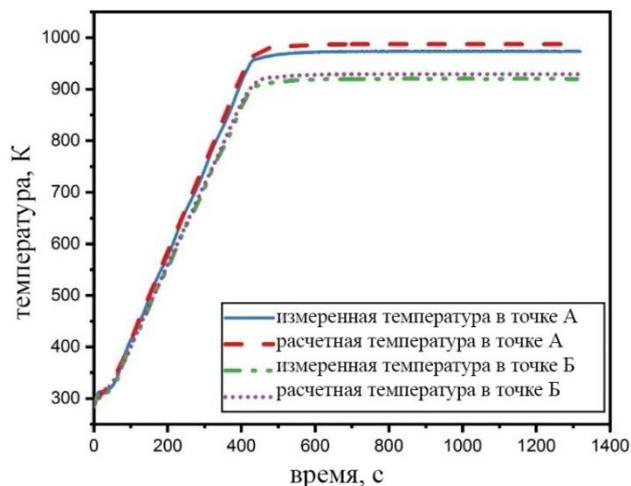
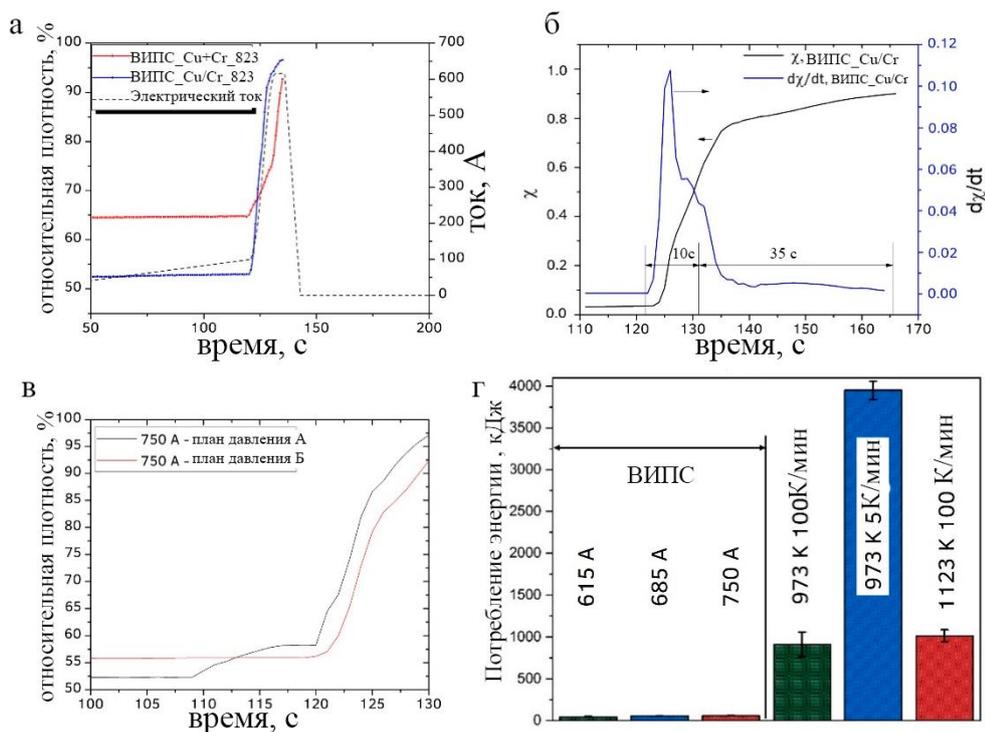


Рисунок 2 – Подтверждение теоретической модели экспериментальными данными



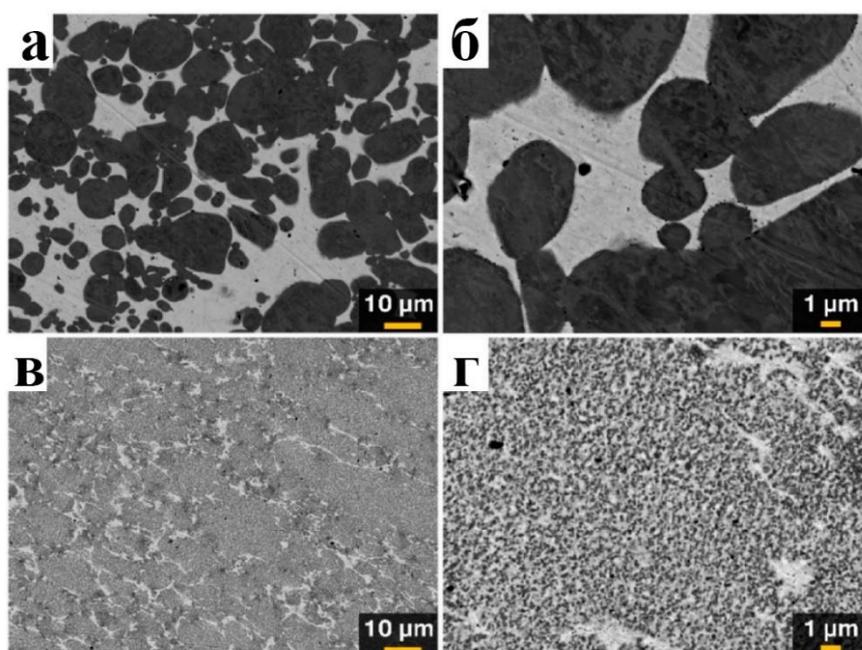
а – влияние механической обработки на уплотнение образцов, изготовленных методом ВИПС; б – кинетические кривые Cu/Cr при ВИПС; в – влияние приложенного давления на относительную плотность; г – потребление энергии при различных способах спекания

Рисунок 3 – Параметры консолидации в системе Cu-Cr

Для сравнения скоростей уплотнения во время стадий быстрого изменения тока и стадии выдержки постоянного тока был проведен специальный набор экспериментов с относительно низким максимальным током (450 А/45 с) и относительно длительной (35 с) выдержкой постоянного тока (рисунок 3б). Видно, что максимальная скорость консолидации ($\sim 0,1 \text{ с}^{-1}$) наблюдалась в течение первых 4 с стадии быстрого нарастания тока (общая продолжительность 10 с), а $d\chi/dt$ падал до значения $(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ во время выдержки постоянного тока (длительность 35 с). Данный эффект можно объяснить тем, что по достижении постоянного тока температура продолжала расти. В конце всего 45-ти секундного спекания была достигнута практически полная консолидация. Также было показано, что, если нагрузку прикладывали непосредственно перед увеличением электрического тока (750 А/15 с), конечная плотность материалов была выше. По всей видимости, это связано с лучшей сжимаемостью частиц Cu/Cr при 573 К по сравнению с комнатной температурой. Действительно, как видно из рисунка 3в, разница между начальными плотностями образцов, полученных по схемам 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 превзошла таковую для образца А, что привело к более высокой конечной плотности после увеличения

тока до 750 А. Рисунок 3 г иллюстрирует очевидный вывод о том, что ВИПС позволяет значительно сэкономить количество энергии для изготовления сплавов.

На рисунке 4 приведены микроструктуры образцов ВИПС_Cu+Cr_698 и ВИПС_Cu/Cr_818. По сравнению с результатами, полученными для обычного ИПС, видно, что сплав Cu+Cr (а, б) после 15-секундной термообработки имеет сходные характеристики, полученные после ИПС с 10-минутной выдержкой при 923 К. Образец Cr/Cu (в, г) имел наибольшую конечную плотность (~ 99 %), которая была достигнута только после 15 с процесса консолидации при $T_{max} = 818$ К. Сплав Cu/Cr обладал гораздо более тонкой структурой по сравнению со сплавом Cu+Cr.



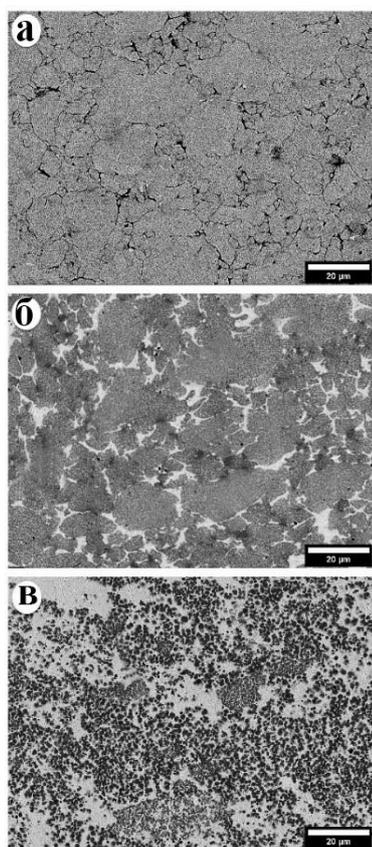
а, б - порошок Cu + Cr после ВИПС; в, г - Cu/Cr после ВИПС при максимальной температуре 818 К и общей продолжительности 15 с.

Рисунок 4 – Микроструктуры материалов Cu + Cr и Cu/Cr после ВИПС

Для изучения влияния распределения тока и температуры по поперечному сечению образца во время ВИПС на его микроструктуру была проведена серия экспериментальных и модельных исследований. На рисунке 5 представлены микроструктуры центральных областей образцов, полученных методом ИПС в различных условиях. На рисунке 5 а, б изображена микроструктура образца, нагретого со скоростью 100 К/мин до 475 К и затем закаленного. Можно заметить, что до этого момента не происходило образование шеек между частицами нанокompозита, а межзеренная пористость слегка уменьшалась под действием приложенного внешнего давления и повышенной температуры (рисунок 5 а). Данную микроструктуру можно считать исходной перед применением ВИПС. После ВИПС

в условиях А (рисунок 5 г) наблюдается изменение микроstructures: пористость существенно снизилась, а вокруг частиц Cu/Cr образовались слои Cu (светлая фаза).

Структуры краев образцов показаны на рисунке 6. Можно заметить, что микроstructure образца А (рисунок 6 а) немного отличается от структуры центра (рисунок 5 г). Это связано с тем, что толщина богатых медью слоев между зёрнами композита меньше, а также тем, что эти слои имеют разную текстуру (рисунок 6 а). Этот эффект был более выражен для микроstructure края образца Б (рисунок 6 б). Кроме того, при детальном рассмотрении обнаруживается, что предпочтительная ориентация этих слоев параллельна направлению приложенного электрического поля (обозначено красной стрелкой на рисунках 6 а и 6 б).



а, - нагрев до 473 К, б - образец А;
в- образец Б

Рисунок 5 – Микроstructure в центре образца

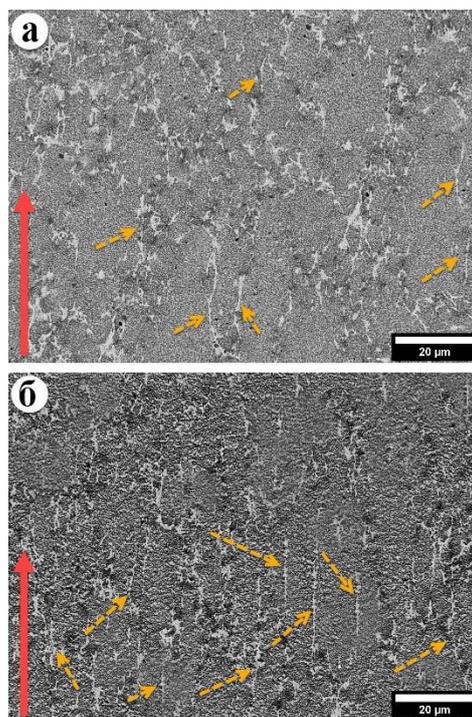


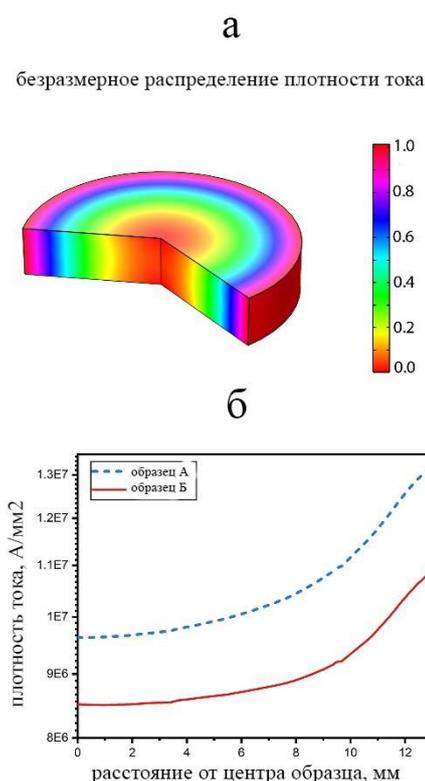
Рисунок 6 – Микроstructure края образцов А (а) и Б (б)

На рисунке 7 а показана расчетная безразмерная плотность тока $\theta = \frac{i - i_{min}}{i_{max} - i_{min}}$ в конце эксперимента ($t = 135$ с; рисунок 3 а и б) для спеченных нанокompозитов Cu/Cr. Как видно, во время ВИПС возникает существенная неравномерность распределения тока

внутри образца. Наибольшее значение θ наблюдалось на краях образца, которое постепенно снижалось и достигало минимального значения в центральной части. Рисунок 7 б иллюстрирует зависимость плотности тока от расстояния до центра образцов А и Б. Хотя оба образца продемонстрировали одинаковую зависимость распределения плотности тока от расстояния, образец Б подвергся большему воздействию плотности тока. Такой градиент плотности можно отнести к скин-эффекту, в результате которого плотность тока увеличивается по краям проводящего тела.

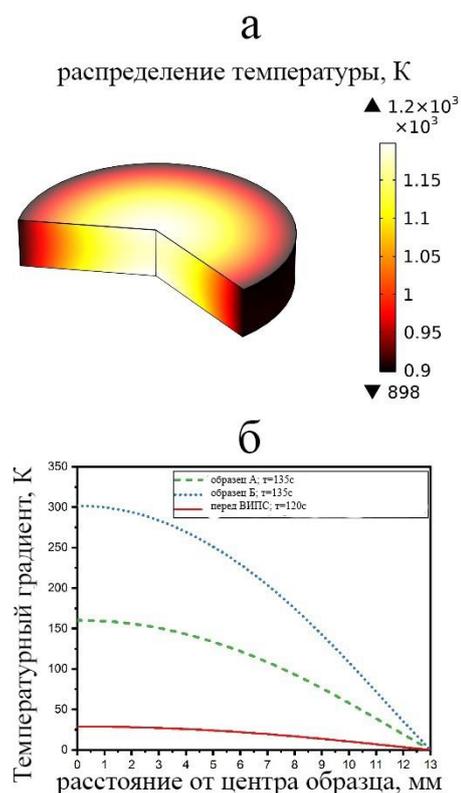
На рисунке 8 а показано расчётное распределение температуры для образца В на заключительной стадии процесса ($t = 135$ с). Максимальная температура (~ 1200 К) наблюдается в центральной части образца, а минимальная (~ 898 К) – на краях. Радиальные градиенты температуры как для условий ВИПС, так и их значения до подачи пиковой амплитуды тока ($t = 120$ с), показаны на рисунке 8 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 операции для образцов А и В соответственно.

Из уравнения Ленгмюра-Маклина $\frac{X_I^{GB}}{1 - X_I^{GB}} = \frac{X_I}{1 - X_I} \exp\left(\frac{-\Delta G_I}{RT}\right)$, где ΔG_I — свободная энергия сегрегации; X_I^{GB} и X_I – заполняемость участка границы зерен элемента I и концентрациями разделяющего элемента I соответственно, видно, что сегрегация усиливается с увеличением температуры и снижением свободной энергии. Исходя из рисунков 5б и 5г, можно заключить, что возникновение сегрегации значительно более выражено в образце Б, чем в образце А, из-за более высокой температуры обработки, приводящей к существенному разрушению исходной наноструктуры. Тем не менее, на краях обоих образцов (рисунок 5 а и б) 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. 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. Из этого следует, что свободная энергия сегрегации меньше, чем у системы без тока из-за наличия дополнительной свободной энергии. В результате сегрегация усиливается в присутствии электрического тока, проходящего через матрицу.



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

Рисунок 7 – Распределение плотности тока в образце



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 8 – Распределение температуры по образцу

Рассмотрим это с кинетической точки зрения. Известно, что массоперенос в процессе ИПС усиливается на несколько порядков по сравнению с альтернативными методами, в которых электрический ток не подается на образец на протяжении всего процесса. Этот усиленный массоперенос известен как электромиграция. Для ускорения массопереноса посредством электромиграции необходимы плотности тока, превышающие $10^5 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$, а также высокая средняя атомная подвижность. 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 являются лучшей иллюстрацией таких путей. Объединяя эти факты, можно констатировать, что влияние электрического тока на так называемую

электроиндуцированную сегрегацию, с большей вероятностью можно наблюдать на краях образца из-за большей плотности тока по сравнению с центром.

В таблице 3 приведены механические, электрические и термические свойства материалов Cr/Cr и Cu+Cr, консолидированных методом ВИПС. Электрическое сопротивление наноструктурированного сплава Cu/Cr составило $\sim 7,5$ мкОм·см, что несколько выше электрического сопротивления сплава Cu+Cr равного 6,3 мкОм·см. Температуропроводность сплавов Cu/Cr (~ 30 мм²/с) была ниже в сравнении со сплавом Cu+Cr (45 мм²/с). Кроме того, материалы на основе Cu/Cr обладали более высокими механическими свойствами 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 3 – Свойства псевдосплавов Cu-Cr

Тип композита	Образец	План приложенного давления	Удельное электрическое сопротивление, мкОм·см	Температуропроводность, мм ² /с	Твёрдость, ГПа	Микро-твёрдость, 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

Расхождение в приведённых свойствах может быть объяснено существенным различием в микроструктурах сплавов. На рисунке 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 Cu+Cr смеси можно увидеть большие (20 мкм) зерна Cr, распределенные в матрице Cu, независимо от способа консолидации. На рисунке 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

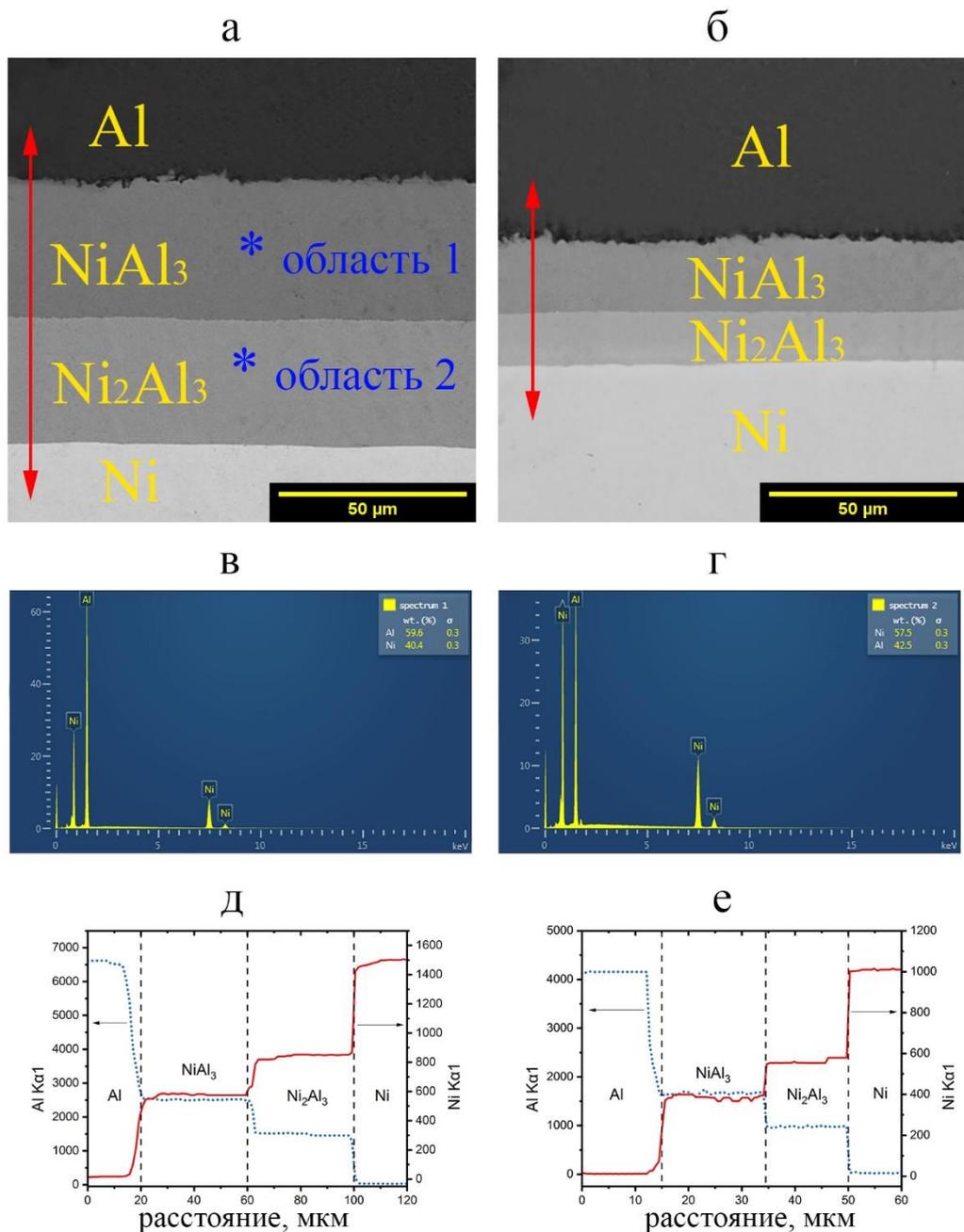
смеси Cu+Cr можно увидеть крупные (20 мкм) зерна Cr, распределенные в матрице Cu, независимо от способа консолидации.

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 перколяционной медной сетки. 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 разделена на два основных подраздела. В первом подразделе исследовано влияние электрического поля на диффузию в системе Ni-Al. Во втором подразделе рассмотрены реакционные ИПС и ВИПС интерметаллида на основе NiAl.

На рисунке 9 а и б показаны РЭМ-изображения поперечных сечений диффузионных пар Ni-Al как при воздействии электрического поля, так и для изолированной схемы, соответственно, после термообработки в камере ИПС в течение 18×10^3 с при 863 К. В обоих диффузионных парах наблюдались только две интерметаллидные фазы: NiAl₃ и Ni₂Al₃, что продемонстрировано на рисунке 9 в и г. На рисунке 9 д и е приведены результаты анализа методом EDS вдоль линий, перпендикулярных границе между областями. Эти данные позволяют точно измерить толщину сформированных слоев (L), соответствующих различным фазам.

В твердотельной диффузионной паре связь между толщиной сформированного слоя (L) и временем диффузии (t) обычно выражается параболическим уравнением: $L^2 = Dt$, где L – толщина реакционного слоя, D – коэффициент диффузии или скорость роста, t – время диффузии. Так как рост обоих слоев NiAl₃ и Ni₂Al₃ хорошо согласуется (R^2 : 0,95 – 0,99) данным уравнением, то он контролируется объёмной диффузией. Исходя из этого, были рассчитаны коэффициенты реакционной диффузии (D). Интересным является тот факт, что полученные коэффициенты диффузии для обеих фаз оказались значительно более высокими для образцов, подвергнутых термообработке при воздействии электрического тока, чем для изолированных образцов. Кроме того, увеличение коэффициента диффузии отличается для разных фаз и температур. Так, для фазы NiAl₃, термообработанной при 863 К, коэффициент диффузии увеличился в 3,4 раза, а для фазы Ni₂Al₃, отожженной при 803 К – в 13,2 раза.



а) схема с пропусканием 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 9 – Анализ РЭМ и энергодисперсионной спектроскопии поперечных сечений диффузионных пар Ni–Al, обработанных в течение 5 ч при 863 К

Температурная зависимость коэффициента твердотельной диффузии обычно соответствует уравнению Аррениуса $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$, 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 (рисунок 10). Энергии активации реакционно-диффузионных процессов образования обеих

фаз (NiAl_3 и Ni_2Al_3) значительно ниже при использовании схемы с пропуском электрического тока. Анализ приводит к следующим уравнениям коэффициентов реакции диффузии для образования фаз NiAl_3 и Ni_2Al_3 :

$$\text{NiAl}_3 \begin{cases} D_{\text{СП}} = 4,0 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{76}{RT}\right) \\ D_{\text{СИ}} = 6,1 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{155}{RT}\right) \end{cases} \quad \text{Ni}_2\text{Al}_3 \begin{cases} D_{\text{СП}} = 9,7 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{84}{RT}\right) \\ D_{\text{СИ}} = 3,7 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{171}{RT}\right) \end{cases}$$

где $D_{\text{СП}}$ – коэффициент диффузии по схеме с пропуском тока, $D_{\text{СИ}}$ – коэффициент диффузии по схеме с изоляцией.

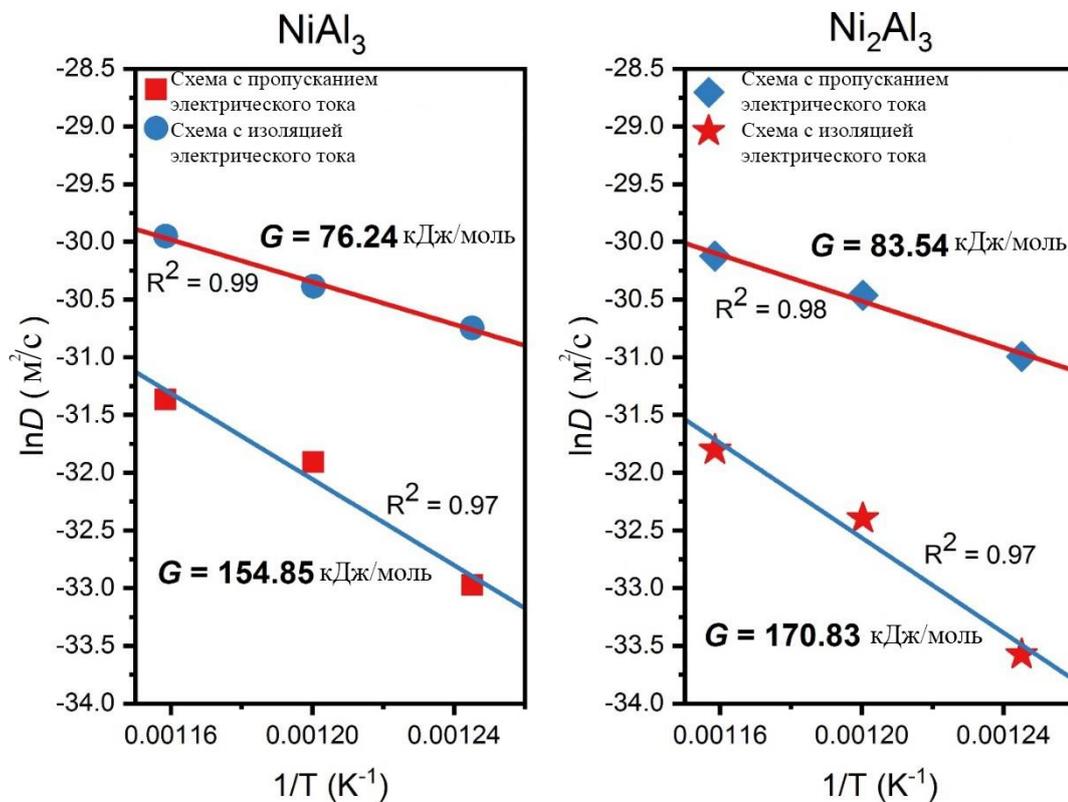


Рисунок 10 – Температурная зависимость диффузии

Причиной значительного снижения энергии активации диффузии в присутствии электрического поля является механизм массопереноса, известный как электромиграция. Сила, создаваемая потоком электронов за счет эффекта электронного ветра, может быть выражена следующим образом: $F_{\text{эф}} = |e|z^*E$, где z^* – эффективный заряд, E – электрическое поле, e – электронный заряд. Тогда общий диффузионный поток под действием тока (J_T) можно представить как совокупность химического и электромиграционного факторов: $J_T = \frac{DN}{RT} \left(\frac{RT \partial(\ln N)}{\partial x} + Fz^*E \right)$, 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.

Во втором подразделе разделе были проведены две серии экспериментов, т. е. с химически инертным порошком NiAl (ИПС) и реакционноспособными композитными частицами Ni/Al (РИПС). На рисунке 11 показан пример зависимости приложенной электрической мощности от времени и соответствующий температурно-временной профиль для химически инертного интерметаллического образца NiAl, предварительно нагретого со скоростью 200 К/мин. Как видно, 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.

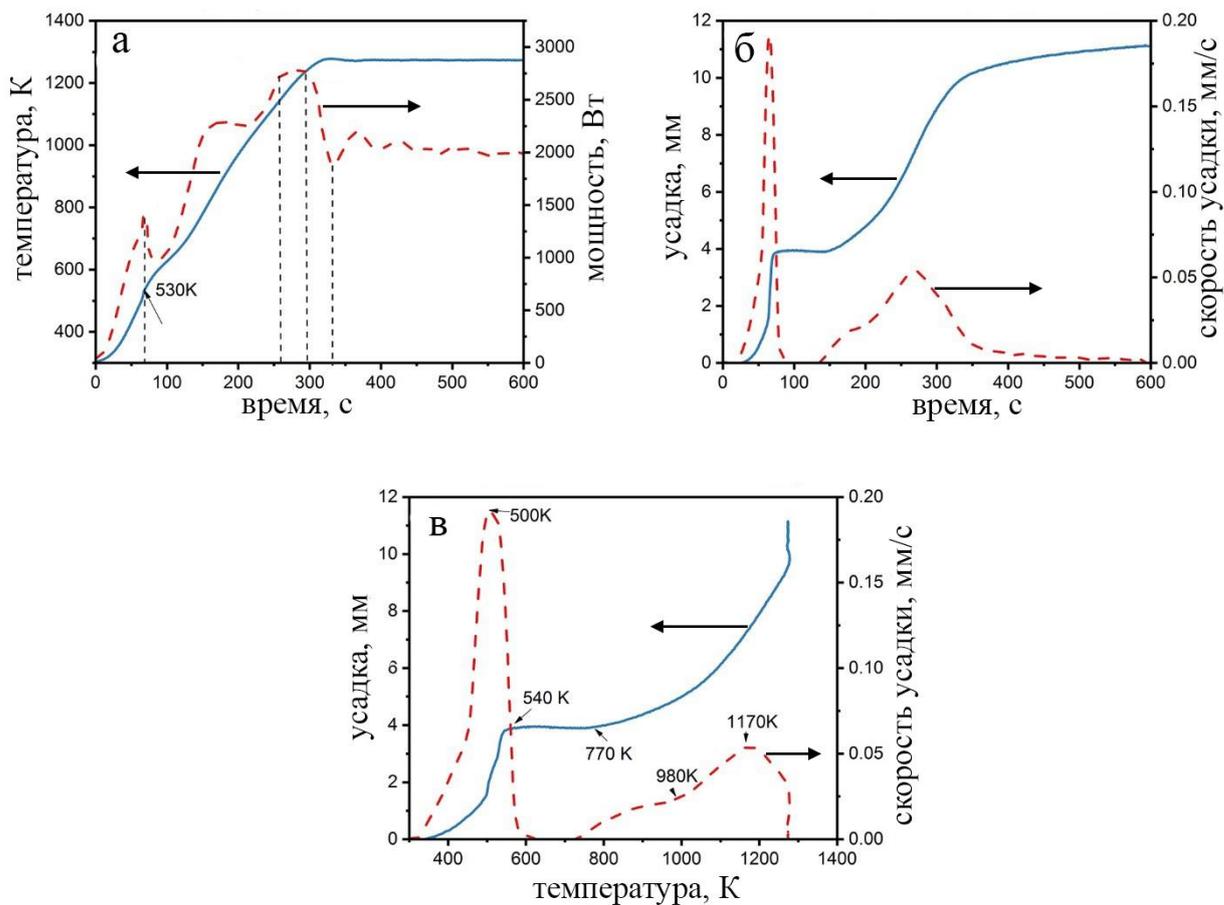
Реакция между Ni и Al является экзотермической с адиабатической температурой горения около 1900 К. Температура самоинициации частиц Ni/Al, использованных в экспериментах, составляет порядка 530 К, что близко к температуре, указанной для таких частиц. Стоит отметить, что данная температура значительно ниже температуры плавления Al (912 К). Таким образом, температура реакции быстро возростала до ~ 1900 К и снижалась через $\sim 50 - 60$ с. Опять же, из-за значительного времени релаксации термпары и места измерения профиль T-t не ощущает таких быстрых изменений температуры. Второе плато (150 – 200 с) на профиле мощности может быть связано с экзотермической кристаллизацией интерметаллических нанозерен.

Еще более выраженные различия между системами NiAl и Ni/Al наблюдаются для профилей консолидация-время (рисунок 11 в, г). 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 лишь около 30 с и падает почти до нуля. Эта стадия, так называемая реактивная консолидация, является специфическим признаком РИПС, когда реакция протекает в самоподдерживающемся режиме. Во-вторых, после реакции, когда локальная температура снизилась до равновесной (600 К), интерметаллический образец с температурой плавления (~ 1900 К) обладал практически нулевой скоростью консолидации, что хорошо согласуется со скоростью, наблюдаемой при ИПС порошка NiAl (рисунок 11 в, г). Согласно кинетике консолидации NiAl, измеримая скорость усадки возникает при температуре около 700 К (рис. 5.4 б). Таким образом, мы наблюдаем плато на профиле усадки после стадии реакции консолидации (рис.

5.5 б и 5.5 в). Кроме того, спекание исходной системы Ni/Al происходит с кинетикой, аналогичной таковой для случая NiAl.

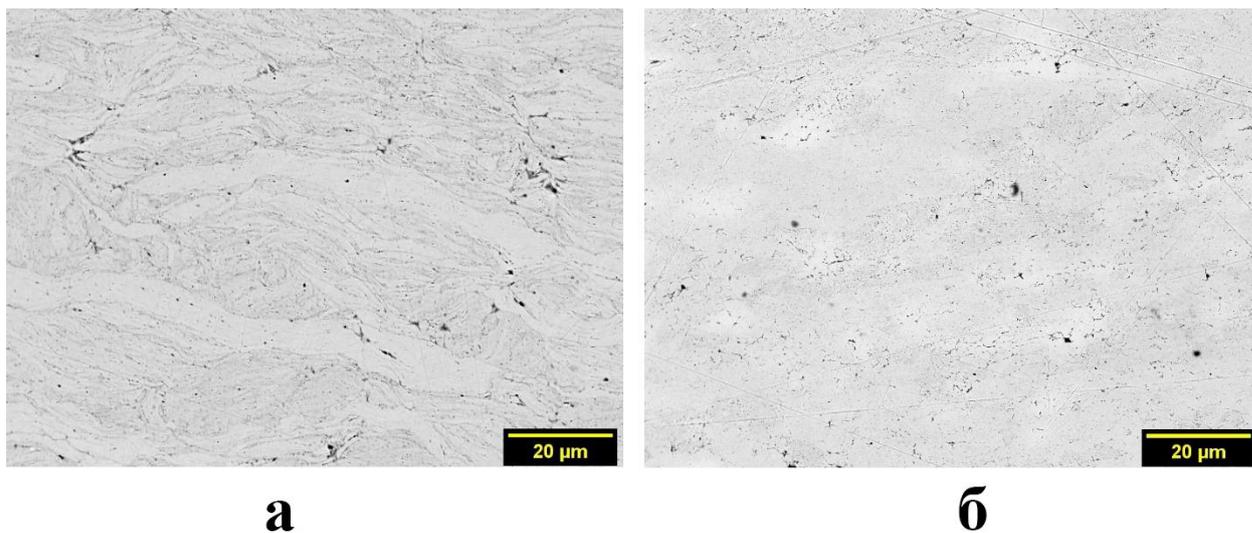
На рисунке 12 показаны микроструктуры образцов, спечённых в режимах РИПС и РВИПС при скоростях нагрева 5 и 1000 К/мин. Сравнивая микроструктуру этих двух образцов, можно сделать вывод о влиянии скорости нагрева на конечную структуру алюминид никеля (NiAl). В первую очередь следует отметить, что величина остаточной пористости в обоих образцах составляет почти 3%. При этом, длительность спекания образца, консолидированного со скоростью нагрева 5 К/мин, в 55 раз выше, а энергозатраты примерно в 40 раз больше в сравнении с образцом, полученным методом РВИПС. Еще одним моментом, на который следует обратить внимание, является наличие в микроструктуре образца, полученного при скорости нагрева 5 К/мин, двух разных фаз (темной и 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. Согласно элементному анализу, светлая фаза NiAl содержит 2,7 ат. % кислорода, при этом темная фаза характеризуется более высоким содержанием кислорода 11 ат. %. Очевидно, что образование оксида происходило в ходе РИПС, поскольку, если она образовалась при обработке ВЭМО, то должна была быть обнаружена и в образцах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако в микроструктуре предварительно синтезированного образца методом СВС отсутствуют признаки фазовой неоднородности (вторая фаза), что указывает на отсутствие значительного поглощенного кислорода в активированном порошке Ni-Al.

Исходя из данных картографического элементного анализа, можно заключить, что количество поглощенного кислорода в образце, синтезированном 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 реакционного спекания, обратно пропорционально скорости нагрева, или, другими словами, чем выше скорость нагрева, тем меньше поглощение кислорода.



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



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

Рисунок 12 – РЭМ изображения образцов NiAl, спеченных при разных скоростях нагрева

Микротвердость, модуль упругости и относительная плотность образцов системы Ni-Al, консолидированных по различным схемам, приведены в таблице 4. При одинаковой скорости нагрева образцы, полученные в результате процессов реакционного спекания, имеют более высокие механические характеристики. Общеизвестно, что твердость металлов и сплавов преимущественно зависит от двух основных факторов: относительной плотности и размера зерна (соотношение Холла-Петча). Если предположить, что размер зерна одинаков как для реакционного, так и для нереакционного спекания, определяющим фактором улучшения механических свойств в режиме РИПС является превосходство конечной плотности этой процедуры по сравнению с нереакционным ИПС.

Помимо этого, 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 4. 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, обладают более высокой твердостью в сравнении с NiAl. Поэтому в результате спекания образуется не однофазный материал, а композит на основе NiAl, армированный оксидами никеля и алюминия. В этом случае решающую роль в определении механических свойств материала играет концентрация армирующей фазы. Благодаря образованию существенного количества оксидов, материалы, полученные при скорости нагрева 5 К/мин, обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с материалами, полученными при 1000 К/мин.

Таблица 4 – Микротвердость, модуль упругости и относительная плотность образцов NiAl, полученных в различных режимах спекания

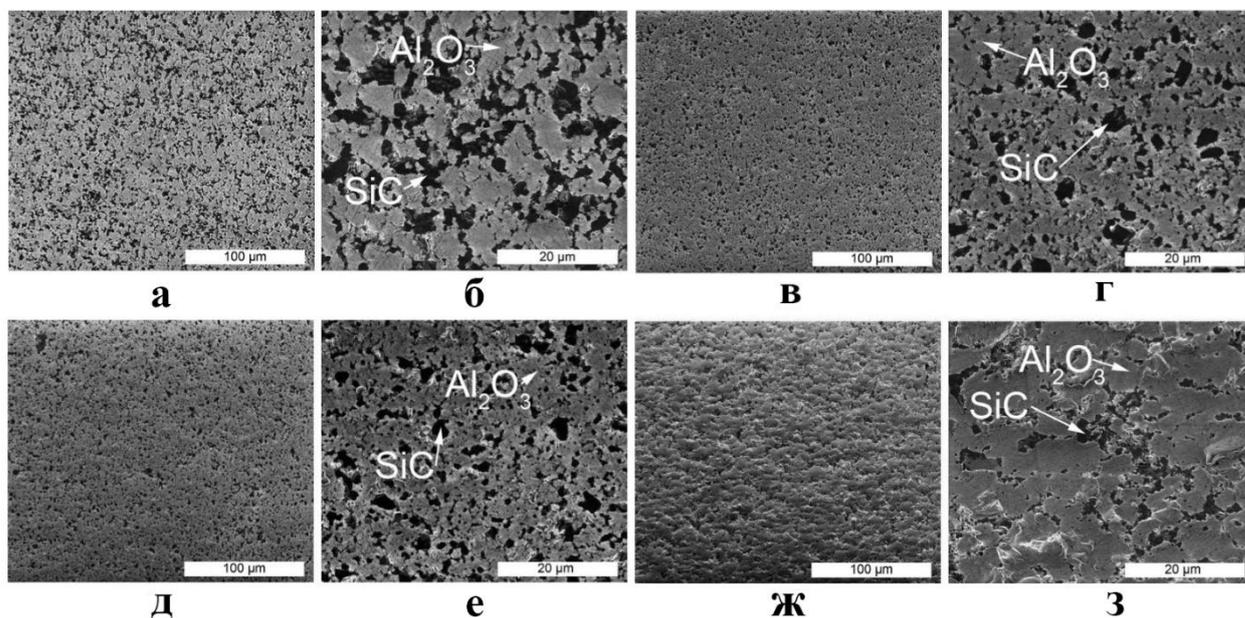
Образец	Микротвердость HV (ГПа)	Модуль упругости (ГПа)	Относительная плотность (%)
РИПС 5 К/мин	6,1 ± 0,4	190 ± 6	96 %
РИПС 100 К/мин	5,8 ± 0,1	155 ± 4	97 %
ИПС 100 К/мин	3,6 ± 0,3	144 ± 7	90 %
РИПС 200 К/мин	5,4 ± 0,3	166 ± 11	95 %
ИПС 200 К/мин	3,3 ± 0,3	128 ± 8	88 %
РИПС 400 К/мин	3,3 ± 0,5	138 ±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

В главе 6 представлены результаты исследования Al₂O₃/SiC, в котором изучается влияние технологий спекания (ИПС, РИПС и ВИПС) и количества SiC на физико-химические свойства SiC. Показано, что практически беспористый композиционный

материал получается в ходе ИПС и РИПС при скорости нагрева 100 К/мин и времени выдержки 10 мин, при этом ВИПС позволяет консолидировать материал с аналогичной плотностью за ~ 40 с.

Микроструктуры объемных керамик A_mS , A_nS , A_mS_f и A_mS_r с 20 вес. % SiC показаны на рисунке 13. Как видно, A_mS (рисунок 13 а, б) характеризуется наибольшим размером частиц ($1,7 \pm 0,7$ мкм) SiC (темная фаза). Композиты A_nS (рисунок 13 в, г) и A_mS_f (рисунок 13 д, е) имеют схожую микроструктуру с несколько меньшим размером фазы SiC ($1,1 \pm 0,2$ мкм и $1,0 \pm 0,1$ мкм соответственно). Однако, в случае A_mS_f , наблюдается более равномерное распределение карбидной фазы в матрице Al_2O_3 (рисунок 13 д, е). При этом керамика A_mS_r (рисунок 13 ж, з), полученная методом РИПС, обладает иной микроструктурой: субмикронные зёрна SiC со средним размером $0,5 \pm 0,1$ мкм распределены в матрице Al_2O_3 .

Зависимости значений трещиностойкости и твердости от температуры спекания для керамики A_mS приведены на рисунке 14 а. Видно, что с повышением температуры спекания твердость возрастает, в то время как трещиностойкость достигает максимального значения ($6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при 1500 °С и остается практически неизменной при консолидации в интервале температур от 1600 до 1700 °С.



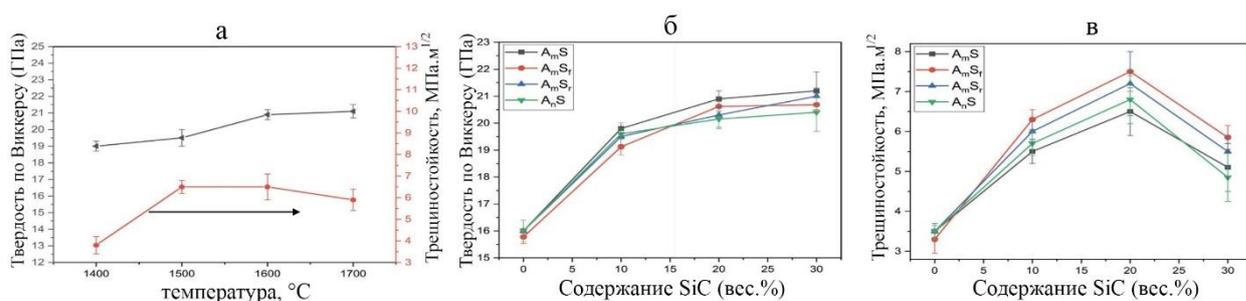
а, б – A_mS ; в, г – A_nS ; д, е – A_mS_f ; ж, з – A_mS_r

Рисунок 13 – Микроструктуры спеченных материалов

Зависимость твердости по Виккерсу и трещиностойкости от массовой доли SiC для различных керамик, консолидированных при 1600 °С, представлены на рисунке 14 (б, г). Твёрдость и трещиностойкость для всех образцов монотонно возрастают с увеличением SiC

до 20 вес. %. При дальнейшем увеличении количества SiC твердость практически не меняется, а трещиностойкость существенно снижается. Было выдвинуто предположение, что снижение трещиностойкости обусловлено высокой агломерацией частиц SiC и возрастанием остаточного напряжения в результате несоответствия коэффициентов теплового расширения SiC и Al₂O₃. Композит, полученный ВИПС, характеризуется более высокой трещиностойкостью 7,5 МПа·м^{1/2} по сравнению с РИПС образцом (7,2 МПа·м^{1/2}), при этом композит, консолидированный по схеме РИПС, обладает более высокой твердостью 21 ГПа, что наглядно продемонстрировано в таблице 5.

В таблице 4 приведены механические свойства композитов, содержащих 20 вес. % SiC. Как видно, более высокими значениями износостойкости и прочности на сжатие обладает образец A_mS_f20 за счёт высокой относительной плотности и тонкой микроструктуры. Образец РИПС A_mS_r20 характеризуется наибольшим модулем упругости 390 ГПа.



а – изменение твердости по Виккерсу и трещиностойкости в зависимости от температуры спекания A_mS₂₀; 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

Следует отметить, что замена микронного порошка Al₂O₃ на Al₂O₃ с фракцией 50 нм не повлияла на относительную плотность и механические свойства композиционных материалов (таблица 5). Данный эффект можно объяснить высокой степенью агломерации нанопорошка в ходе ВЭМО и быстрым ростом зёрен при температурах выше 1100 °C. Анализ микроструктур A_mS₂₀ и A_nS₂₀ показал, что размер зёрен Al₂O₃ после ВЭМО и ИПС составляет 0,4 мкм, что на несколько порядков больше размера частиц исходного нанопорошка.

Таблица 5 – Механические свойства образцов Al_2O_3 -20 вес. % 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_mS_{20} (ИПС)	0,21	355 ± 8	310 ± 25	$0,68 \pm 0.05$	$1,36 \cdot 10^{-7}$
A_mS_r20 (РИПС)	0,22	390 ± 5	320 ± 30	$0,65 \pm 0.06$	$1,76 \cdot 10^{-7}$
A_nS_{20} (ИПС)	0,22	365 ± 5	350 ± 40	$0,67 \pm 0.04$	$1,49 \cdot 10^{-7}$
A_mS_r20 (ВИПС)	0,22	375 ± 7	360 ± 30	$0,66 \pm 0.07$	$1,06 \cdot 10^{-7}$

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: $\rho_{Cu/Cr} = 7,6 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ и $\rho_{Cu+Cr} = 6,3 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$; $H_{Cu/Cr} = 5 \text{ ГПа}$ и $H_{Cu+Cr} = 1,2 \text{ ГПа}$; $E_{Cu/Cr} = 238 \text{ ГПа}$ и $E_{Cu+Cr} = 134 \text{ ГПа}$. Для коэффициента температуропроводности наблюдается обратная картина: $\alpha_{Cu/Cr} = 30 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\alpha_{Cu+Cr} = 45 \text{ мм}^2/\text{с}$.

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. % Al₂O₃+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).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Abedi M.**, Asadi A., Vorotilo S., and Mukasyan A.S. A critical review on spark plasma sintering of copper and its alloys //Journal of Materials Science. – 2021. – Т. 56. – №. 36. – С. 19739-19766. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06556-z>

2. Kuskov, K.V., **Abedi M.**, Moskovskikh D.O., Serhienko I., and Mukasyan A.S. Comparison of conventional and flash spark plasma sintering of Cu–Cr pseudo-alloys: kinetics, structure, properties //Metals. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 141. <https://doi.org/10.3390/met11010141>

3. Torosyan, K.S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., **Abedi M.**, Arkhipov D.I., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Vorotilo S., Moskovskikh, D.O. and Mukasyan A.S. Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of Al₂O₃/SiC composites—A comparative study //Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Т. 103. – №. 1. – С. 520-530. <https://doi.org/10.1111/jace.16734>

4. **Abedi, M.**, Sovizi S., Azarniya A., Giuntini D., Esmaeeli Seraji M., Madaah Hosseini H.R., Chinnappan A., Ramakrishna S., and Mukasyan A.S. An Analytical Review on Spark Plasma Sintering of Metals and Alloys: from Processing Window, Phase Transformation, and Property Perspective // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2022. <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2022.2049441>

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ДОКЛАДЫВАЛИСЬ НА СЛЕДУЮЩИХ КОНФЕРЕНЦИЯХ

1. **Abedi M.**, Moskovskikh D. O., Mukasyan A. S. Reactive flash spark plasma sintering of alumina reinforced by silicon carbide nanocomposites: physicochemical study //International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. АГ Мержанова Российской академии наук, 2019. – №. XV. – С. 10-11. <http://dx.doi.org/10.24411/9999-014A-2019-10004>