

Э.С. ГЕВОРКЯН, д-р техн. наук, доц., УкрГАЖТ, г. Харьков;
Ю.Г. ГУЦАЛЕНКО, с. н. с., НТУ "ХПИ", г. Харьков

ОСОБЕННОСТИ И МЕСТО ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ ПРЯМЫМ ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В СИСТЕМЕ МЕТОДОВ СУБМИКРО- И НАНОПОРШКОВОГО СПЕКАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Розглянуто особливості спікання кераміки електроконсолідацією порошкового середовища під тиском, що забезпечує отримання високощільних матеріалів, включно конкурентоспроможні інструментальні застосування. Визначено місце вітчизняної методичної і техніко-технологічної розробки у системі відомих підходів і реалізацій швидкісного спікання субмікро- та нанокристалічних порошків.

Features of ceramics sintering by electroconsolidation of powder composition under pressure that ensures obtaining of high-density materials including competitive abilities in tool applications are considered. Position of the domestic methodical and technical-technological development at the system of the known approaches and implementations of rapid sintering of sub micro and nanocrystalline powders is defined.

Введение. Актуальность совершенствования составов и технологий консолидации субмикро- и нанопорошков тугоплавких материалов инструментального назначения прежде всего определяется соперничеством в формировании высокопрочных и тонкодисперсных структур конечных продуктов, в единстве этих двух качеств и составляющих основу их физико-механических свойств и эксплуатационных показателей в готовых изделиях [1]. Наиболее эффективные и всеобъемлющие возможности в решении этих задач предоставляют методы порошковой металлургии.

Физико-химические основы традиционного спекания обычных порошков тугоплавких соединений подробно изучены [2]. В последние годы в Украине и за рубежом активно исследуются закономерности спекания нанопорошков, на металлической основе и неметаллических, в том числе тугоплавких соединений [3-5].

Развитие наноматериалов и нанотехнологий рассматривается не только с позиций новизны, сложности и масштабности стоящих перед национальными экономиками современных комплексных задач, но и в понимании непрерывного возрастания конкурентоспособной ответственности в условиях усиливающихся глобалистических тенденций в мировой экономике вообще и в ее химико-металлургическом и машиностроительном базисе в особенности [6-8]. В соответствии с шестым технологическим укладом экономику промышленно развитых стран отличает дальнейшая интеллектуализация во всех сферах, прежде всего в системе специально выделенных [9] ключевых nano-, bio-, info-, cogno- ориентиров, развитие в соответствии с первым из которых означает углубленное проникновение в материальное с выявлением, целена-

правленным реформированием и использованием открываемых новых уровней его потенциала.

Поэтому актуализация креативной роли нанопорошковой металлургии в решении современных задач наноструктурного материаловедения вообще и в особенности в отношении трудноспекаемых тугоплавких материалов следует перedовым мировым тенденциям развития науки и техники.

Тенденции и терминологическая обстановка. Одной из таких тенденций, на которую в своем современном развитии также опирается конструирование и производство инструментальной керамики, является интеграция знаний и технологий [10]. В этой связи и в контексте настоящего исследования мы выделим два аспекта.

Во-первых, оживлению в последние годы теоретического и практического интереса к достаточно исследованному процессу влияния электрического тока на спекание металлических порошков [11] способствует его комбинация с дополнительным механическим воздействием, например, импульсным [12], и, в особенности, прессованием [13].

Во-вторых, среди практикуемых в последнее время методов консолидации трудноспекаемых тугоплавких материалов (табл. 1, 2) повышенной эффективностью в получении высокоплотных (низкопористых) структур выделяются одновременно с приложением внешнего давления использующие нагрев полевым и прямым действием электрического тока, в американской и японской терминологической практике наиболее часто упоминаемые как, соответственно, технологии FAST (Field Activated Sintering Technic – активированная полем техника спекания) [16] и SPS (Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание) [17]. Относительно короткий цикл спекания (обычно не более 5 мин.) обеспечивает незначительный рост зерна в продуктах этих технологий с повышенными скоростями нагрева.

А. Мукхопадхья и Б. Басу из Института технологий в Канпуре (Индия) в своем обстоятельном обзоре [15], объект внимания которого составили передовые технологии нанокерамики, выделяют два направления ближайшей перспективы их развития, причем активированное спекание (Activated Sintering) в обоих выступает как общий методологический концепт. Первое связывают с управлением фазовыми трансформациями объекта спекания под давлением, когда оптимизация давления и температуры консолидации может привести к получению нанокристаллической керамики с размерами зерен даже меньшими, чем в исходных порошках (в оригинале: "optimization of the consolidation pressure and temperature can lead to the production of *nanocrystalline ceramics with grain sizes, even smaller than those of starting powders*" – курсив Э.Г. и Ю.Г.). Это процессы поддерживаемой трансформацией консолидации, или в англоязычной аббревиатуре – ТАС (Transformation Assisted Consolidation).

Второе перспективное направление развития технологий нанокерамики авторы [15] связывают с активированным спеканием, идентифицируемым упомянутой нами выше аббревиатурой FAST. При этом авторы [15], как и в

дифференцированной терминологической практике [18], к которой мы подробнее обратимся ниже, отмечают, что FAST-метод известен под различными именами, такими как SPS (упомянутый нами выше в контексте обращения к [17]), PAS (Plasma Activated Sintering – активированное плазмой спекание) или PECS (Pulse Electric Current Sintering – спекание импульсным электрическим током) – в Японии, PPC (Plasma Pressure Compaction – Плазменное прессующее компактирование) – в США, IPES (Instrumental Pulse Electrodischarge Consolidation – контролируемая импульсная электроразрядная консолидация) и Resistance / Spark Sintering under Pressure (спекание в условиях сопротивления искровым разрядом под давлением) – в Корее.

Таблица 1 – Характеристики технологий скоростного спекания субмикро- и нанокристаллических порошков по данным зарубежных исследований [14, 15]

Метод консолидации	Давление, ГПа (не более)	Температура, °С	Плотность изделий, %	Скорость нагрева, град/с	Время выдержки, с
Горячая изостатическая ковка (HIF)	1,0	1200–1500	95 и выше	10–20	120–300
Скоростное горячее изостатическое прессование (QHIP)	1,0	1500–2000	до 95	20–30	60–300
Спекание электрически активированным импульсным внешним полем (FAST/SPS)	0,06	не более 2200	95 и выше	20–30	180–300
Спекание прямым электронагревом переменным током (EC/FAPAS)	0,03	не более 3000	95 и выше	10–20	150–200
Компактирование с высокой энергией и скоростью (HEHR)	1,5	не более 3400	до 98	20-30	100–120
Спекание под сверхвысоким давлением (UPS)	26	не более 2000	94–98	3–4	300–600

Справедливость FAST-объединения в трактовках и [15], и [18] бесспорна ввиду неотъемлемого присутствия полевого действия электрического тока во всех его применениях и связанного с этим присутствием его активизирующего действия на среду непосредственного протекания и окружающую. В этой обобщенной связи дифференцирующие субопределения вариантов

FAST-технологий необходимы и особенно полезны, если они указывают на физико-техническую сущность, выделяющую тот или иной вариант среди других. Примерами таких, адекватно, на наш взгляд, подчеркивающих физико-технические особенности идентифицируемых технологических подходов, могут служить как раз содержания аббревиатур SPS и FAPAS в предметном контексте [18]. Однако, по нашему мнению, возможно было бы полезным в идентификационных анонсах электротехнологий подчеркивать также и характер используемого тока – постоянный (DC) или переменный (AC); уровень частотности напряжения и (или) уровень силы тока – особенно, если закладываются низкие или высокие характеристики этих параметров.

Таблица 2 – Сравнительные показатели известной зарубежной практики технологий электроконсолидации под давлением с типовыми альтернативами [14, 15]

Альтернативная технологическая концепция	Показатели альтернативной практики				
	Температурные возможности	Требуемое давление	Приемимость к задаче формообразования		Капитальные затраты
			По габариту изделия	По сложности формы изделия	
Горячее изостатическое прессование	Ниже, до 80 %	Намного выше, в 4-5 раз	Намного выше, в 6-7 раз	Сопоставима	Намного выше
Ускоренное объемное компактирование	Намного ниже, до 60 %	Более чем на порядок выше, ~в 12 раз	Выше, в 2 раза	Ниже	Выше

Последнее замечание особенно актуально в связи с отмечаемым [15] использованием высокочастотного электрического поля в технологиях микроволнового спекания, позитивно проявляющего себя и в неприсущей для него области металлических порошков, и, по известному механизму диэлектрических потерь, когда часть энергии переменного электрического поля преобразуется в теплоту при переполяризации диэлектрика [19], обеспечивающего энергичный нагрев и плотное компактирование порошков из нетокопроводных материалов с сохранением исходной наноструктуры. Скорость консолидации в этих технологиях может возрасти на несколько порядков по сравнению с традиционным спеканием (без FAST-активирования), чем, благодаря относительно короткому времени их осуществления, компенсируется более высокая энергоёмкость. Как раз с повышенной интенсивностью токоподвода в основном и сопряжены известные сложности в организации практического и масштабного промышленного применения микроволновых технологий.

Теперь несколько подробнее остановимся на наиболее близкой к нам

французско-американской практике при участии родоначальника технологии FAST/SPS Калифорнийского университета [15], которой совместно развиваются и технологии SPS с использованием низкочастотного постоянного тока, и технологии FAPAS (Field Activated Pressure Assisted Synthesis – активированный полем поддержанный давлением синтез) с использованием переменного тока промышленной частоты [18], рис. 1. Эти технологии в аппаратной организации [18] работают на близких частотах, соответственно ок. 72 и 60 Гц, рис. 2. Очевидно, что низкочастотность переменного тока повышает вероятность электроразрядного высвобождения электромагнитной энергии в более долговременных полупериодах прямой и обратной полярности в сравнении с высокочастотным генерированием и, следовательно, роль искровой плазмы в спекании прессуемых порошков.

В предвидении возможных сомнений в целесообразности выделения в отдельное рассмотрение искровых эффектов в электрических контактах интервенции электрического тока в консолидируемые порошковые среды, обратимся здесь к известной исторической аналогии продвижения на советском рынке ставших прямым конкурентом традиционной электрохимической финишной инженерии труднообрабатываемых токопроводных поверхностей техники и технологий алмазно-искрового шлифования [20], разработанных в том числе [21] с участием одного из авторов этой статьи в 1970-ые годы Харьковским политехническим институтом совместно с российским Экспериментальным научно-исследовательским институтом металлорежущих станков по инициативе первого. До этой разработки роль электроразрядного массопереноса в комплексе электрофизикохимических механизмов формирования анодных поверхностей электрохимическим шлифованием хотя и попала в поле зрения многих исследователей, а некоторыми из них признавалась даже определяющей, но все же, как правило, оставалась как бы в тени классического электрохимического подхода. Тем не менее, экономические интересы вместе с экологической привлекательностью нового процесса выдвинули его, причем в государственном масштабе [22], в положение стратегически предпочтительной альтернативы. Этот собственный опыт [23] помогает нам во внимательном рассмотрении электроразрядного потенциала и альтернативных технологий электроконсолидации.

При углубленном рассмотрении терминологического аспекта [18] все же обращает на себя внимание вряд ли оправданная подмена адекватно отражающего основное содержание описываемого процессирования понятия "спекание" ("sintering") более широким (и оттого менее ясным) понятием "синтез" ("synthesis") в FAPAS-ветви FAST-семейства, что, по нашему мнению, свидетельствует о назревшей необходимости международной унификации терминологии в предметной области методов электроконсолидации порошков в технологиях керамики.

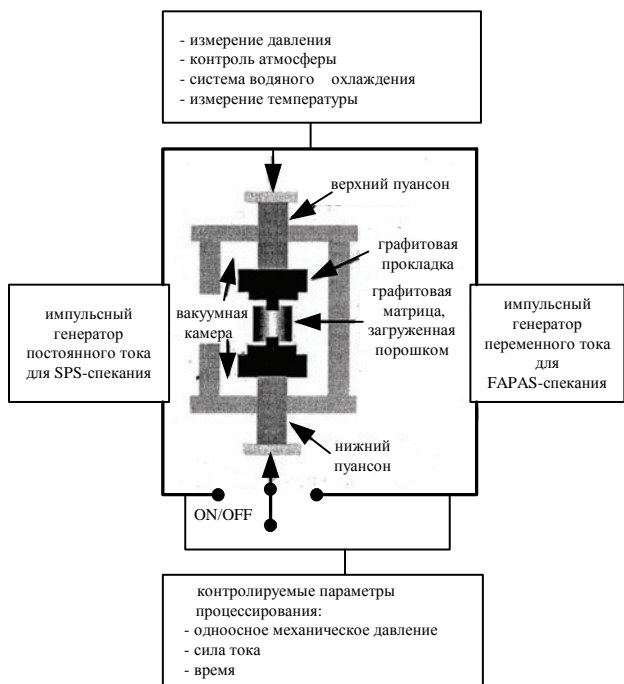


Рисунок 1 – Общая схематизация устройства для горячего вакуумного прессования в SPS и FAPAS альтернативах [18]

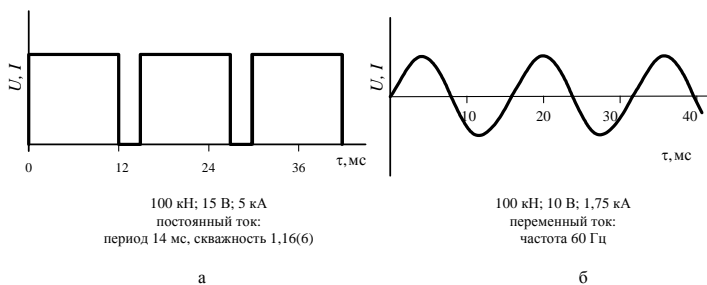


Рисунок 2 – SPS (а) и FAPAS (б) аппаратные характеристики (Дижон - Белфорт, Франция; Калифорния - Дэвис, США) [18]

Однако само по себе выделение FAPAS-технологий в самостоятельную ветвь FAST-семейства, особенно в расширенном применении, в том числе к порошкам микронного диапазона, на наш взгляд, является шагом правильным и своевременным. Это следует прежде всего из использования энергии переменного электрического тока, в традиционных представлениях макро- и даже микроуровня не ассоциируемого столь широко с электро-

разрядными эффектами, как это принято в эксплуатирующих постоянный электрический ток SPS-технологиях.

Наряду с этим, электроразрядные возможности в электрических цепях постоянного и переменного токов, нагруженных субмикро- и, особенно, нанопорошковым материалом, тем более и с рабочими напряжениями, и с частотами одного порядка, как это имеет место в практике [18], существенно сближаются, так как с уменьшением линейной размерности межчастичных электрических взаимодействий все в большей мере проявляются известные искровые эффекты электрических контактов [24].

Возможно, в обобщенном терминологическом плане, исходя из универсальности свойства электрического тока продуцировать поле вне зависимости от характера тока (постоянный или переменный, соответственно DC или AC в англоязычной аббревиатуре), FAST-технологии стоит сначала подразделить на содержательно ясные понятийные ветви FAST-DC и FAST-AC, среди возможного прочего соответственно подчиняющие принятое [18] SPS (в рамках FAST-DC) и FAPAS (в рамках FAST-AC) детерминирование.

Заключая свой краткий обзор современных технологических тенденций в производстве нанокерамики, представленный в интерьере и с элементами анализа сопутствующей терминологической обстановки, обратим внимание нашего читателя на тот бесспорный своей очевидностью факт, что наблюдаемое многообразие упоминаний электроразрядных эффектов в титульных определителях семейства частных версий FAST-технологий (IPEC, PAS, PPC, SPS и др.) обязано прежде всего бурному развитию интереса к субмикро- и нанокерамике в последние годы. С позиций электроразрядных эффектов получают объяснение и отдельные результаты спекания в работе с микронными порошками, не выделяемые ранее, – очистка межзеренных границ, например [25].

Далее обратимся к рассмотрению усиления роли электроразрядных эффектов в субмикро- и, особенно, нанотехнологиях в контексте размерного фактора, используя в этом рассмотрении классические физические каноны и известный экспериментальный опыт, в особенности данные прикладных электрофизических исследований.

Особенности электроконсолидации под давлением. Как известно [26-28], сущность концепции улучшения спекания и уменьшения роста зерен с повышением скоростей нагрева в производстве порошковой керамики состоит в опережающей рост зерен активации уплотнения и более энергичном его протекании. Использование этой тенденции наиболее актуально в работе с субмикро- и нанопорошками, когда формирование высокоплотной и тонкодисперсной структуры является центральной целевой функцией технологического обеспечения конкурентоспособных эксплуатационных характеристик конечного продукта [29-30], и особенно эффективно в комбинированных технологиях с использованием электроконсолидации [18, 31-34]. Об этом свидетельствует и наш опыт [14, 35-42], осуществленный с использованием специально разработанного устройства для горячего вакуумного прессования

с прямым электронагревом переменным током промышленной частоты, схематизация которого в рабочем исполнении харьковского украинского научно-производственного предприятия "Кермет-У" представлена на рис. 3.

Созданное в 1993 г. при участии специалистов Харьковского политехнического института и киевского Института сверхтвердых материалов, НПП "Кермет-У" сегодня является полигоном для испытаний, доработки и опытно-промышленного освоения технологий тонкой пористой (фильтрующей) и беспористой (инструментальной и специальной конструкционной) керамики, разрабатываемой также в сотрудничестве с Харьковским национальным университетом, Украинским НИИ экологических проблем, Украинской государственной академией железнодорожного транспорта и другими высшими школами и исследовательскими центрами Украины. Помимо непосредственной практической работы, в том числе по совершенствованию лабораторно-экспериментальной и опытно-промышленной базы НПП "Кермет-У", ведущие специалисты организаций-партнеров этого предприятия сотрудничают с ним в форме совещательного участия в работе его постоянно действующего коллегиального аналитического центра на правах штатных и внештатных консультантов направлений.

Как показывает наша практика получения изделий из нанодисперсных порошков с размером зерна 50-80 нм, включение спекаемых композитов непосредственно в электрическую цепь с целью консолидации электронагревом под давлением эффективно работает в отношении и токопроводящих, и нетокопроводящих компонентов смеси. При этом в первых (токопроводящих) проявления электроразрядных эффектов следует ожидать по известным механизмам взаимодействия электрических контактов [24], в общем случае наших рассуждений – неплотных и скользящих в процессе контактирования по границам частиц и зерен.

Во вторых (с участием нетокопроводящих компонентов смеси), в соответствии с теорией и практикой скользящих искровых разрядов, последние ситуационно могут стелиться по поверхности частиц-диэлектриков; в общем случае – по границе раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью [43].

Известно [44], что на металлических поверхностях с диэлектрической пленкой под воздействием плазмы первичных искровых разрядов могут возбуждаться вторичные микроплазменные разряды – локальные плазменные образования с субмикронными пространственными размерами.

Локально повышенные давления и температуры в стелющихся на поверхности твердого диэлектрика искровых каналах деформируют его поверхность. Развивающийся при нагревании межповерхностный физический контакт отдельных частиц порошка друг с другом приводит к разветвлению системы границ, на образование которых расходуется свободная поверхностная энергия, удельное содержание которой в единице массы порошка возрастает с переходом к субмикронным и, особенно, нанотехнологиям. В контексте с этим заметим, что, например, в рамках сферической модели зерна уменьше-

ние зернистости порошка в k раз приводит к такому же, k -кратному увеличению площади граничных поверхностей частиц в нем.

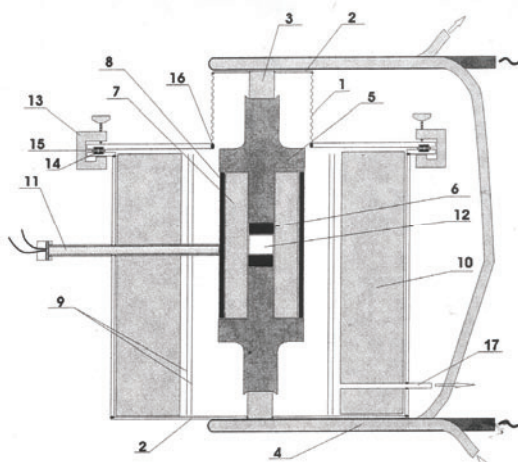


Рисунок 3 – Устройство для горячего вакуумного прессования с прямым электронагревом переменным током промышленной частоты в схематизации рабочего исполнения научно-производственным предприятием «Кермет-У» (Харьков, Украина): 1 – сильфон (X18Н10Т), 2 – фланцы (X18Н10Т), 3 – самоохлаждающиеся тоководы (медный сплав), 4 – водоохлаждаемые тоководы (медная трубка), 5 – пуансоны (графит), 6 – прокладка (графитовый лист), 7 – разборная пресс-форма (графит), 8 – втулка (углекомпозит), 9 – экраны (молибденовая жесть), 10 – теплоизоляция (муллитокремнеземистое огнеупорное волокно), 11 – термопара ВР-5/20, 12 – объект консолидации, 13 – зажимы (диэлектрик), 14 – прокладка (резина), 15 – прокладка (диэлектрик), 16 – стыковочные узлы вакуумной сварки, 17 – ввод к вакуумному насосу

Локальное образование плазмы в результате действия электрических разрядов приводит к очистке и активации поверхности спекаемых порошков [45]. Наблюдаемое очищение границ зерен позволяет, в частности, избавиться от неоднородных, в том числе нетокопроводных и инородных (примесных) слоев толщиной до 5 нм на поверхности токопроводных частиц консолидата, что существенно способствует и химической чистоте конечного продукта, и уплотнению спекаемых порошков [25, 45, 14, 35-42].

В теоретических представлениях [11] с увеличением концентрации электрополярных линий в зонах обтекания электрическим током пор с большим поперечным размером r формируются и большие градиенты температур ∇T (рис. 4). Это "подталкивает" структурные вакансии к диффундированию из окружения больших пор в сторону меньших, выравнивая плотность электрического поля J_e вместе с увеличением числа и (или) размера меньших пор за счет размерного стеснения больших пор.

Как известно [46], в обычном печном спекании, без электроконсолидационного воздействия, перераспределение размеров пор, наоборот, происхо-

дит в сторону роста больших пор и сокращения размеров и числа малых. Сокращение размеров отдельных пор в продуктах электроконсолидации понижает масштаб внутренних дефектов, а значит риск и величину разового ущерба от связанных с эксплуатацией этих продуктов катастроф. В экспериментальных применениях в лезвийных инструментах это приводит к сокращению числа и уменьшению размера выкрашиваний в рабочих нагружениях и, тем самым, к сокращению размерных потерь при переточках и увеличению их числа, т.е. общего ресурса инструмента.

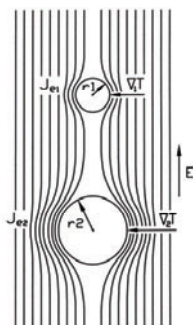


Рисунок 4 – Изменение плотности тока ($J_{e2} > J_{e1}$) и градиента температуры ($\nabla_2 T > \nabla_1 T$) в окрестности больших (r_2) и малых ($r_1 < r_2$) пор в электрическом поле некоторой напряженности E [11]

В соответствии с теоретическими обобщениями [11] ускорение консолидации под действием электрического тока объясняется локальным плавлением коомпактов (свариванием) частиц порошка и дополнительным массопереносом вследствие внутренних температурных градиентов в материале под влиянием неоднородной плотности электрического тока между порами (рис. 4). Очевидной ограниченностью этих обобщений является их применимость только в отношении токопроводящих порошковых компаундов.

Рассмотренная выше модель А.И. Райченко [11], по нашему мнению, особенно, с учетом [43], в части объяснения механизма подавления крупных пор, представляет определенный интерес и применительно к технологиям с участием нетокопроводящих порошков.

На наш взгляд, общий случай электроконсолидирующей работы с порошковыми смесями, включающими компоненты, значительно отличающиеся по своей потенциальной электрической активности, например, классифицируемые как хорошо проводящие электрический ток и диэлектрики, удобно рассматривать в цепочке по рис. 5.

При этом заметим, что электрический разряд через пору может быть обусловлен не только достаточностью напряжения для ее пробоя, но, как мы выше уже упоминали, и по механизму скользящих искровых разрядов в электрических контактах [24], особенно в отношении малых пор, размеры кото-

рых близки к высотным характеристикам неровностей границ зерен, тем более с повышенной интенсивностью движущихся друг относительно друга в комбинированных технологиях электроконсолидации под давлением, исследуемых и практикуемых нами [14, 35-42].

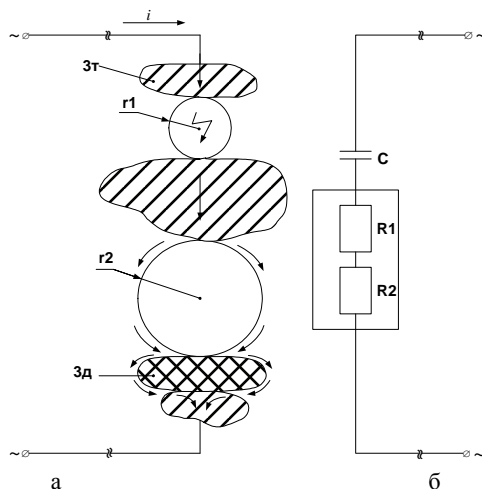


Рисунок 5 – Натуральная схематизация (а) и эквивалентная электрическая схема (б) некоторого фрагмента сечения порошковых смесей с токопроводными (3г) и диэлектрическими (3д) зернами при наличии пор ($r_1 < r_2$), консолидируемыми под действием электрического тока (i): $C=C(r_1)$; $R_1=R_1(r_2)$; $R_2=R_2(3д)$

Электрическая нагрузка объекта консолидации по схеме переменного тока позволяет более равномерно осуществлять массоперенос в электрических зазорах и контактах, чем это происходит в схемах постоянного тока, с фиксированным распределением анодной и катодной ролей в электродных парах. Уменьшению объема пористости с прохождением относительно энергоемких электроразрядных процессов, высвобождающих энергию электромагнитного поля в том числе на разогрев газовой среды протекания разряда, способствует повышение химической активности ее агентов с возможным связыванием с участием также дополнительно разогретых молекул приграничных областей зерен порошка. В результате объем малых пор сокращается. Примером реализации такого механизма может служить образование семиркарбида W_2C при электроконсолидации прессованием монокарбида WC [14], детальное рассмотрение которого здесь опустим.

В аналитико-синтетических конструкциях общей картины искрово-разрядных проявлений в электрокомпактируемых порошковых смесях, как в FAST вообще [15], так в SPS и FAPAS-технологиях в частности [18], не следует, по-видимому, исключать и возможности возникновения в консолиди-

руемых системах известных в природе газоздушных сред локальных полей статического электричества, энергия которых может освобождаться посредством искровых разрядов [47]. Причем эту возможность полезно соотносить как с консолидируемыми системами (или их фрагментами) с открытой пористостью так и, особенно, с невакууируемыми закрытыми порами, подавление которых представляет повышенную сложность.

Для оценки потенциала зажигания – величины напряжения U_{np} , при котором под некоторым исходным давлением P происходит пробой разрядного промежутка длиной h между электродами известных характеристик – в физике газового разряда принято пользоваться зависимостями $U_{np} - P \cdot h$ (кривыми Пашена) [19]. В соответствии с иллюстрируемым этими кривыми (рис. 6) законом Пашена для данной газовой среды, некоторому однозначно определенному постоянству произведения $P \cdot h$ соответствует $U_{np_{min}} = const$ (в приближительной оценке экспериментальных данных [48] для газоздушной среды, с численной трактовкой экстремума по [49], $U_{np_{min}} = 0,35B$ при $P \cdot h = 0,8 Па \cdot м$, рис. 6 а).

Тогда для исходно нормального давления ($P = 760 \text{ Торр} = 101325 \text{ Па}$) по данным [48], рис. 6 а, $h = h(U_{np_{min}}) = 7,9 \text{ мкм}$, что на два порядка превосходит исходный размер зерна в наших экспериментах [14, 37, 39-41]. В пересчете же к показателям ступенчатого увеличения давления до 30-45 МПа в цикле электроконсолидации в этих наших опытах, $h = h(U_{np_{min}})$ получаем в пределах 0,027-0,018 мкм. Если предположить, что первоначально средний размер поровых промежутков составляет примерно от трети до половины исходного размера зерна в спекаемом порошке, а затем, по мере повышения температуры спекания, как это следует из отмеченных нами выше особенностей электроконсолидации по [11], средний размер пор уменьшается, то полученные размеры $h = h(U_{np_{min}})$ по [48] соответствуют реальным вызовам, с которыми нам пришлось столкнуться в преодолении пористости спекаемого консолидата. Тем самым, этим подтверждается целесообразность проведения электроконсолидации под давлением, а также правильность выбора режимов прессования [14, 37, 39-41].

Известно [46], что для препятствия слипаемости частиц исходного порошка, особенно агрессивно проявляющейся в адгезионных взаимодействиях в порошках повышенной химической чистоты, проводить предварительное формование и (или) непосредственно начальную фазу спекания рекомендуеться в среде инертных газов. Нами опытно-экспериментально эта рекомендация также практикуется, причем в среде аргона. Перед доступным неоном, например, аргон имеет преимущество в технологиях прямого контактного электроспекания благодаря более низкому потенциалу зажигания [19].

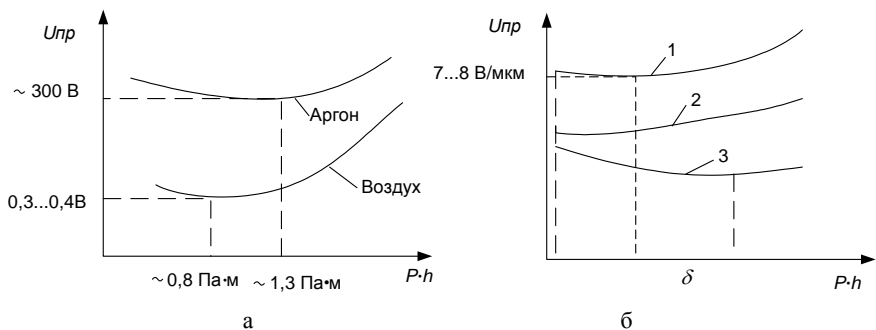


Рисунок 6 – Экспериментальные кривые Пашена для аргона [19] и воздуха [48] (а) и (б) эффект Пеннинга – снижение потенциала зажигания разряда в газе (кривая 3), обусловленное присутствием в нем примеси другого газа, потенциал которого ниже (кривая 2) энергии возбуждения метастабильного уровня чистого основного газа (кривая 1) [19]: в системе координат напряжение пробоя $U_{пр}$ – произведение давления газа P на межэлектродное расстояние h .

В процессе энергичной электроконсолидации предварительно подготовленной в газозвушной среде порошковой насыпки, в камере горячего спекания под давлением в присутствии инертного газа, вследствие относительного взаимного перемещения частиц порошка, происходит постоянное изменение не только общей внутренней пористости в консолидируемом объекте, но и состояний открытости (закрытости) локальных его объемов, в каких-то из которых, например, до того закрытых, присутствие предварительной газозвушной среды может сохраняться, например, в ненарушенной предварительной концентрации. Тогда в такой открывающейся пористости, наряду с интервенцией основного газа (аргон), присутствует примесный (воздух), что всегда имеет место, к тому же, и при неполном исходном (до запуска аргона) вакуумировании камеры спекания.

Как это объясняется [19], в отсутствие примеси электроны, ускоренные в электрическом поле, отдают свою энергию атомам, переводя их в метастабильное состояние. Вследствие этого вероятность ионизации электронным ударом мала и напряжение зажигания оказывается высоким. При наличии примеси происходят столкновения возбужденных метастабильных атомов основного газа (аргон) с атомами примеси (воздух в порошковой среде, переходящий вместе с ее порами из закрытого в открытое состояние). В результате таких соударений, известных как столкновения второго рода [19], атомы примеси ионизируются за счет энергии, освобождающейся при переходе метастабильных атомов в основное состояние. При этом кинетическая энергия претерпевших описанные неупругие столкновения элементарных газозвушных частиц увеличивается за счет поглощения внутренней энергии возбуждения атомов основного газа (аргон). Появление такой дополнительной (активированной) ионизации приводит к снижению эффективного потенциа-

ла ионизации среды и, следовательно, к снижению напряжения зажигания разряда U_{np} . Значимый эффект наблюдается уже в присутствии катализирующего разряд газа от 0,1% в основном объеме и менее [19].

Воздух, как известно, сам является достаточно сложным газовым компаундом, в составе которого в сухом атмосферном состоянии преобладает N_2 (78,09 (75,5) об. (мас.) %), весомо присутствует O_2 (20,95 (23,1) об. (мас.) %), наличествуют Ar (0,932 (1,286) об. (мас.) %), CO_2 (0,03 (0,046) об. (мас.) %), Ne (0,0018 (0,0013) об. (мас.) %) и далее, по убывающей (об. %), He, Kr, Rn, N_2O , H_2 , Xe, O_3 . Отмечается [50] также присутствие SO_2 , NH_3 , CO. В реальных условиях ненулевой влажности воздух содержит от 0,1 до 2,8 об. % H_2O . Таким образом, относительно небольшой потенциал зажигания воздуха (U_{np} , рис. 6 а) изначально уже несет отпечаток эффекта Пеннинга (проиллюстрированный рис. 6 б для простого случая двухкомпонентной газовой среды).

В. М. и Н. М. Зотовы [51] экспериментально установили, что при пробое малых разрядных промежутков начальный участок кривой Пашена претерпевает значительные искажения. Поскольку результаты в этом направлении имеют прямое отношение к области нашего исследования, то остановимся на их анализе подробнее. Авторы [51] объясняют характер изменения кривой $E_{np} = E_{np}(h)$ эффектом Шоттки, поддержанным туннельным эффектом. В соответствии с эффектом Шоттки работа выхода электронов из твердого тела под влиянием внешнего электрического поля уменьшается, что приводит к повышенному образованию заряженных частиц на катоде и в межэлектродном промежутке, приводящему к характеризующим туннельный эффект автоионизации молекул газа и автоэлектронной эмиссии [19].

При этом максимальное значение вероятности ионизации происходит не при бесконечно большой напряженности поля, а при некотором конечном его значении, а начальный участок кривой $E_{np} = E_{np}(h)$ имеет максимум: в приближительной оценке экспериментальных данных [49] для газовой среды, находящейся под нормальным давлением ($P = 760 \text{ Torr}$), $E_{np_{\max}} = 7,5 \text{ В/мкм}$ при $h = 100 \text{ мкм}$, рис. 7. Тогда, после линеаризации левой (восходящей) части кривой $E_{np} = E_{np}(h)$ в интервале 0...100 мкм получаем приближенные значения напряженности E_{np} и напряжения U_{np} пробоя для величины промежутка, соизмеримого с размером зерна исходных нанопорошков в наших опытах [14, 37-41] ($50 \div 80 \text{ нм}$): $E_{np} = 4 \div 6 \text{ мВ/мкм}$, $U_{np} = 0,2 \div 0,5 \text{ мВ}$. Полученный расчетный результат U_{np} , заключающий значительно более облегченные условия протекания электроразрядных процессов в малых разрядных промежутках, чем это следует из представленного выше рассмотрения [48], на наш взгляд, отражает относительно низковольтную реальность, эффективно используемую в FAST и SPS-практиках электроспекания [14, 18, 31-34, 37-41].

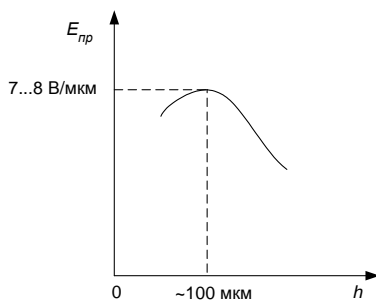


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость [51] напряженности пробоя $E_{пр}$ от величины газовоздушного ($P=760 \text{ Torr}$) промежутка h

Следует, однако, заметить, что форморазмерные условия консолидации порошков только весьма условно можно рассматривать в контексте закона Пашена, который справедлив для случая плоских электродов и однородного электрического поля. К тому же, этот закон, строго говоря, работает в отношении геометрически подобных промежутков [19]. Эксперименты [51] были проведены на установке, позволяющей получать искровые разряды между двумя плоскими стальными электродами, при приложении к ним постоянного электрического поля. Рабочие поверхности стальных электродов имели шероховатость поверхности с величиной среднего стандартного отклонения профиля от средней линии (R_a), не превышающей 0,8 мкм. Межэлектродное расстояние h менялось от 7 мкм и выше с точностью 1 мкм.

Тем не менее, результаты экспериментов [51], по нашему мнению, представляют несомненный интерес и в контексте проблемы подавления пористости порошковым электроспеканием, поскольку развивают представления о физике искрового разряда именно в малых разрядных промежутках, свидетельствуют в поддержку повышенной вероятности протекания электроразрядных процессов через малоразмерные поры. Главным образом потому, что неявная по кривой Пашена $U_{пр} = U_{пр}(P \cdot h)$ зависимость $E_{пр} = E_{пр}(h)$, причем $E_{пр} = U_{пр} / h$, при некотором $P = const$ в определенных малоразмерных применениях характеризуется некоторым сочетанием относительно небольших пороговых значений h_{max} и $E_{пр max}$, когда для всех $h \leq h_{max}$ при $E \geq E_{пр max}$ пробой при данном P в межэлектродном зазоре всегда осуществим. Особую ценность этому утверждению, экспериментально обоснованному [51] для газовоздушной среды при нормальном давлении, в отношении наших практик придает то, что оно установлено в микрометровом (от 7 мкм) диапазоне, менее чем в двух порядках от проблематичной для подобных натуральных экспериментов нанометровой области, в которую, в первом приближении для ориентированных практических расчетов, может быть аппроксимирована

левая, восходящая ветвь полученной авторами [51] экспериментальной зависимости $E_{np} = E_{np}(h)$.

Закключение. Таким образом, особенности эффективного действия электрического тока в приложениях к субмикро- и нанопорошковым средам, консолидируемым под давлением, предопределяются, с одной стороны, размерностью исходного дискретирования спекаемых материалов (дисперсностью частиц), благодаря малости межграницных зазоров в насыпке облегчающей протекание электроразрядных процессов в межчастичных контактах; с другой – приближением под механическим давлением состояния межчастичной газовой среды, являющейся объектом ликвидации в производстве высокоплотных керамических продуктов, к формирующемуся в каналах электрических разрядов в межэлектродных промежутках, соразмерных реальностям консолидации субмикро- и нанопорошков. При этом освобождающаяся в форме искровых разрядов электроэнергия в большей степени расходуется на массоперенос, что дополнительно способствует уплотнению спекаемой среды.

Несмотря на известное терминологическое изобилие, в том числе в части подобий в системе FAST-технологий, наиболее широко и предметно обобщенное и аналитически отраженное в обзоре [15], в контексте четко выписанных в отношении электроконсолидации под давлением субмикро- и нанопорошковых сред SPS и FAPAS FAST-альтернатив [18] с использованием соответственно постоянного (SPS) и переменного (FAPAS) тока, применительно к развиваемой нами практике [14, 35-42] можно предположить идентификационный термин FAPASPS-AC (Field Activated Pressure Assisted Spark Plasma Sintering – Alternating Current – поддержанное давлением активированное полем переменного тока искрово-плазменное спекание).

Это предложение мы делаем отнюдь не ради эксклюзивных терминологических изысков, но по сути определяемого процессирования. Из него, на наш взгляд, ясно следует место развиваемого нами метода в общей системе технологических методов и процессов электроконсолидации субмикро- и наноразмерных порошков.

Вместе с тем, в отсутствие соответствующих национальных классификаторов и, тем более, международно авторитетной единой систематизации методов и технологий электроконсолидации порошковых сред под давлением, с разной (убывающей) мерой полноты адекватности в отношении развиваемых нами метода и процессов его реализации, из известного внешнего аналогичного опыта могут также заимствоваться термины FAPAS [18], SPS [17] (с нетрадиционным подтекстом SPS-AC), FAST [16].

Список литературы: 1. Янагида Х. Тонкая техническая керамика / Пер. с яп. – М.: Металлургия, 1986. – 279 с. 2. Кислый П.С., Боднарук Н.И., Горичок Я.О. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов. – Киев: Наук. думка, 1986. – 208 с. 3. Скороход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180 с. 4. Groza J.R. Powder consolidation. Chapter in: Non-Equilibrium Processing

of Materials. Ed. by C. Suryanarayana. In: Pergamon Materials Series. Ed. by R.W. Cahn. Pergamon Press, Elsevier, 1999, pp. 345-372. **5.** Андриевский П.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. – 2005. – №12. – С.1163-1175. **6.** Бубенников А.Н. Индустрия высоких технологий в эпоху глобальной конкуренции // Мировая экономика и международн. отношения. – М., 1993. – №8. – С.132-142. **7.** Степанов М.В. Стратегия хозяйственного поведения корпораций США (на материалах машиностроения). – М.: Наука, 1990. – 143 с. **8.** Japanese Views on Economics Development: Diverse Path to the Market / Ed. by K.Ohno and I.Ohno. – N.Y.: Routledge, 1998. – 332 p. **9.** Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and Cognitive Science: NSF/DOC – sponsored report/ Ed. by M.C. Roco and W.S. Bainbridge. – Arlington, Virginia: National Science Foundation, June 2002. – 424 p. – <http://www.wtec.org/ConvergingTechnologies/1/NBIC-report.pdf>. **10.** Робочі процеси високих технологій у машинобудуванні: Підручник/ За ред. А.І. Грабченка. – Житомир: ЖДТУ, 2003. – 451 с. **11.** Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с. **12.** Райченко А.И., Истомина Т.И., Троян И.А. Спекание порошков при наложении электрического тока и периодических механических импульсов // Порошковая металлургия. – 2000. – №3-4. – С. 105-109. **13.** Anderson K.R. Influence electric field on SiC properties during hot pressing // Mater. Sci. Eng. – 1999. – Vol.270. – PP. 105-114. **14.** Геворкян Е.С. Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошків WC, Al₂O₃ і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Харків, 2008. – 289 с. **15.** Mukhopadhyay A., Basu B. Consolidation – microstructure – property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review // International Materials Reviews. – 2007. – Vol. 52. – No.5. – С. 257-288. **16.** Groza J.R. Field assisted sintering // Powder Metallurgy. – 1998. – Vol.7. – №2. – PP. 583-589. **17.** Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – Vol.5. – №45. – PP. 78-82. **18.** Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis starting from mechanically activated powder mixtures/F. Bernhard, S. Le Gallet, N. Spinassou et al. // Science of Sintering. – 2004. – №36. – PP. 155-164. **19.** Физический энциклопедический словарь/Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с. **20.** Интенсифицированный способ алмазно-искрового шлифования / М.Ф. Семко, Н.К. Беззубенко, И.С. Сальтеевский, А.Т. Калашиников // Новые технологические процессы. – М.: ГосИНТИ, 1975. – Вып. 11-75. – С. 1-4. **21.** Разработать и проверить в производстве технологический процесс алмазного шлифования деталей из твердых сплавов с воздействием электрическими разрядами на режущую поверхность круга и обрабатываемую деталь, обеспечивающий повышение (в 2 раза) производительности труда и качества обработки, выдать рекомендации по внедрению этого процесса на машиностроительные предприятия (Дополнит. задание Гос. ком. по науке и технике СССР, постановление № 80 от 3 мая 1979 г.); Отчет о НИР / Н.К. Беззубенко (рук. темы), Н.П. Иванов, Ю.Г. Гуцаленко, Н.Н. Серова, П.К. Скоробогатько. – № гос. рег. 80016180; Инв. № Б924882. – Харьк. политехн. ин-т; Проблемная науч.-исслед. лаб. физики процессов резания инструментами из сверхтвердых поликристал. материалов. – Харьков, 1980. – 99 с. **22.** Коньшин А.С. Шлифовальные станки в двенадцатой пятилетке // Механизация и автоматизация производства. – М.: Изд-во «Машиностроение». – 1987. – №4. – С. 6-9. **23.** Беззубенко Н.К., Гуцаленко Ю.Г. Алмазно-искровое шлифование: краткий обзор разработки харьковской научной школы физики процессов резания // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Матеріали міжнародн. наук.-практ. конф. 18-19 травня 2006 р., присвяч. 100-річчю з дня народження М.Ф. Семка. – Х.: Вид-во „Курсор“, 2006. – С. 60-66. **24.** Намитовов К.К. Электроэрозионные явления. – М.: Энергия, 1978. – 456 с. **25.** Anderson K.R., Groza J.R. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering // Mater. Sci. Engin. – 1990. – №27. – PP. 278-282. **26.** Harmer M., Roberts W. Rapid sintering of pure and doped alpha-Al₂O₃ // Trans. J. Brit. Ceram. Soc. – 1979. – №78. – PP. 22-25. **27.** Скороход В.В., Солонин С.М. Физические и металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с. **28.** Jhonson D.L. Ultra-Rapid Sintering of Ceramics // Science of Sintering. New Directions for Material's Processing and Microstructural Control / Ed. by D.P. Uskokovic, H. Palmour III and R.M. Spriggs. – N.Y.: Pergamon Press, 1989. – PP. 497-506. **29.** McCandlish L.E., Kear B.H., Kim B.K. Sintering WC nanopowders // Nanostructure Materials. – 1992. – №1. – PP. 119-121. **30.** Скороход В.В., Рагуля А.В. Спекание с контролируемой скоростью

как метод управления микроструктурой керамики и подобных спеченных материалов // Порошковая металлургия. – 1994. – №3-4. – С. 3-10. **31.** *Dadon D., Martin L., Rosen M.* Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1996. – Vol.4. – №32. – PP. 95-103. **32.** *Bourell D.L., Groza J.R.* Consolidation of ultrafine and nanocrystalline powders. – Powder Metallurgy. – ASM Handbook, 1998. – Vol.7 – PP. 504-515. **33.** *Mishra R.S., Mukherjee A.K.* Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites // Mat. Sci. Eng. – 2000. – №28. – PP. 178-182. **34.** *Hwan-Cheol K., In-Jin S., Jin-Kook Y.* Consolidation of ultrafine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated and its mechanical properties // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2007. – Vol.25. – №1. – PP. 46-52. **35.** Надтверді керамічні матеріали інструментального та конструкційного призначення / *А.І. Грабченко, Е.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, В.Ю. Кодаш* // Физические и компьютерные технологии в народном хозяйстве: Тр. 5-й междунар. науч.-техн. конф., 28-29 мая 2002 г. – Харьков: ХНПК «ФЭД», 2002. – С. 100-102. **36.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Керамика на основе оксида хрома для высокоскоростных режущих инструментов и износостойких деталей машин // Физические и компьютерные технологии в народном хозяйстве: Тр. 8-й Междунар. науч.-техн. конф. 9-10 дек. 2003 г. – Харьков: ХНПК «ФЭД», 2003. – С. 134-136. **37.** Sintering of Al_2O_3 and WC powders activated by electric field / *E.S. Gevorkyan, Yu.G. Gutsalenko, V.A. Chishkala, A.P. Khrishtal* // Proceedings of the 5-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2005 4-7 Sept. 2005, Vrnjaska Banja, Serbia and Montenegro. – PP. 694-696. **38.** Активоване електричним полем спікання порошкової кераміки Al_2O_3 і WC / *Е.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, В.О. Чижкала, А.П. Кришталь* // Высокие технологии: тенденции развития. Материалы XIV междунар. науч.-техн. семинара, 12-17 сент. 2005 г. – Харьков-Алушта: НТУ „ХПИ”, 2005. – С. 31-32. **39.** *Gevorkyan E.S., Gutsalenko Yu.G.* Electrically activated hot pressing behavior of Al_2O_3 and WC nanopowders // 8-th International Conference “Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2008 14-17 Sept. 2008, Uzice, Serbia: Proceedings on CD-ROM. – PP. 198-201. – ISBN 978-86-83803-24. **40.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Особенности формирования тугоплавкой керамики из нанопорошков Al_2O_3 и WC прессованием с прямым электронагревом // Физические и компьютерные технологии: Тр. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 сент. 2008 г. – Харьков: ХНПК „ФЭД”, 2008. – С. 174-178. **41.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Некоторые закономерности горячего прессования нанопорошков монокарбида вольфрама // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2008. – №35. – С. 44-48. **42.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г., Мельник О.М.* Некоторые особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония // Физические и компьютерные технологии: Тр. 16-й Междунар. науч.-техн. конф., 15-16 сент. 2010 г. – Харьков: ХНПК «ФЭД», 2010. – С. 69-71. **43.** Особенности скользящего разряда по границе раздела диэлектриков с различной диэлектрической проницаемостью / *В.К. Бакиин, Г.П. Кузьмин, И.М. Минаев, А.А. Рухадзе, Н.Б. Тимофеев* // Прикладная физика. – 2005. – №6. – С. 54-59. **44.** *Иванов В.А., Коньжев М.Е., Сахаров А.С.* Возбуждение микроплазменных разрядов на металлах с диэлектрической пленкой // Прикладная физика. – 2006. – №6. – С. 114-121. **45.** *Guicciardi S.* Composition dependence of mechanical and wear properties of electroconductive ceramics // Порошковая металлургия. – 1999. – №3-4. – С. 32-41. **46.** *Геузин Я.Е.* Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с. **47.** *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. – М.: Наука, 1992. – 536 с. **48.** Phenomenes disruptifs dans les gaz en chaneur uniforme. Courdes de Pashen pour l'azote, l'air et l'hexafluorure de soufre / *T.W. Dakin, G. Luxa, G. Opperman s.a.* // Elctr. – 1974. – №32. – PP. 61-62. – Библиогр. описание приводится по кн.: Ушаков В.Я. Изоляция установок высокого напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 496 с. **49.** *Шустов М.А., Протасевич Е.Т.* Теория и практика газоразрядной фотографии. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2001. – 252 с. **50.** Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. *И.Л. Кнунянц*. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с. **51.** *Зотов В.М., Зотов Н.М.* Основные причины возникновения разряда в малых газовых промежутках / Журн. техн. физики. – 1980. – Т.50, вып.4. – С. 716-719.

Поступила в редколлегию 15.09.2010