

УДК 620.22

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І РОСТУ КОНТАКТІВ СТРУМОПРОВІДНИХ ПОРОШКІВ ПРИ ЕЛЕКТРОРОЗРЯДНОМУ СПІКАННІ<sup>1</sup>

*Л. В. Прозоровська*

*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»*

*У даній статті обговорюються особливості методу електророзрядного спікання. Увага зосереджена на механізмах формування і росту контактів струмопровідних порошків на ранніх стадіях процесу. Наведено опис експериментів зі сферичним порошком міді, проведених науковцями Пекінського університету технології, під час яких вивчено деталі мікроструктури контактів порошку при різних температурах. Виявлено, що при проходженні імпульсного струму існує значний нерівномірний розподіл градієнту температури від поверхні контакту до центру частки. Температура на поверхні контакту часток може досягти точки кипіння матеріалу, що призводить до формування контакту при відносно низьких температурах спікання, внаслідок процесів місцевого розплавлення та швидкої кристалізації.*

*В данной статье обсуждаются особенности метода электроразрядного спекания. Внимание сосредоточено на механизмах формирования и роста контактов токопроводящих порошков на ранних стадиях процесса. Приведено описание экспериментов со сферическим порошком меди, проведенных научными работниками Пекинского университета технологии, во время которых изучено детали микроструктуры контактов порошка при различных температурах. Обнаружено, что при прохождении импульсного тока существует значительное неравномерное распределение градиента температуры от поверхности контакта до центра частицы. Температура на поверхности контакта частиц может достигнуть точки кипения материала, что приводит к формированию контакта при относительно низких*

---

<sup>1</sup> Робота виконана під керівництвом:

- доктора технічних наук, член-кореспондента НАН України Рагулі А. В., Інститут проблем матеріалознавства НАН України
- кандидата технічних наук, доцента Кравченко М. О., НТУУ «Київський політехнічний інститут»

*температурах спекания, вследствие процессов местного оплавления и быстрой кристаллизации.*

*The features of the spark plasma sintering method were discussed in present paper. Attention is focused on the mechanisms of neck formation and neck growth of conducting powders during the early stages of the process. The description of a series of experiments, which were carried out by Beijing University of Technology is given. The details of microstructure were investigated at various temperatures during the experiments. It is found that there is a considerable inhomogeneous distribution of the temperature increase from the particle-contacting surface to the center of the particle when the pulsed current passes through. The temperature at the particle-contacting surface may reach the boiling point of the material, which results in neck formation at relatively low-sintering temperatures through a process of local melting and rapid solidification.*

### **Вступ**

Електророзрядне спікання (ЕРС) є передовою технологією, яка швидко розвинулася за останній час. Даний метод був розроблений у 1960-х роках К. Іноуе. За основу взято ідею використання плазми електричного розряду в електророзрядній машині для спікання металів та кераміки.

Особливості процесу ЕРС [1]:

- 1) генерування локальної розрядної плазми та її вплив на тепломасоперенос;
- 2) об'єднаний вплив параметрів силового та електричного полів на ущільнення та фазоутворення у порошковій системі;
- 3) вплив електричного струму в поверхневих шарах провідників, напівпровідників чи ізоляторів на ущільнення;
- 4) швидкі об'ємні нагрів та охолодження, можливості уникнення великих температурних градієнтів.

Основною перевагою методу є дуже високий ступінь ущільнення, отриманий при низьких температурах спікання за короткий проміжок часу, у порівнянні з традиційними методами спікання.

У процесі електророзрядного спікання одночасно застосовується низьковольтний, імпульсний постійний струм високої потужності та співвісний тиск, який надає можливості для отримання зразків з високою щільністю використовувати швидкості нагрівання, досягаючи 1000 °С/хв, і дуже короткий час витримки (наприклад, 3-5 хвилин). Дотепер, технологія ЕРС застосовувалася, для виготовлення різних матеріалів, включаючи метали і сплави, суміші, кераміку, композити і, особливо, деякі нові типи матеріалів, такі як велика частина аморфних і наноматеріалів і т. д.

З появою третього покоління устаткування ЕРС, виробленого в Японії, процес ЕРС привернув більше уваги дослідників в області порошкової металургії. Визначально, що щорічні міжнародні публікації з ЕРС зросли з єдиної у 1992 до сотень у наш час. Проте, механізми для ущільнення спечених пресовок все ще лишаються неясними і, на відміну від багатьох доповідей про експериментальні дослідження технологічних параметрів виготовлення нових матеріалів, систематичні дослідження механізмів, що лежать в основі особливостей ЕРС, обмежено викладені в літературі.

### **Постановка задачі дослідження**

У деяких публікаціях щодо чинників [1], які сприяють швидкому процесу ущільнення, часто стверджується, що на початковій стадії процесу спікання, двопозиційний імпульсний постійний струм спричиняє іскровий розряд між частинками порошку. Гази, що існують у зразку, можуть бути іонізовані й перетворені у плазму. Іскрові розряди і створена плазма сприяють ліквідації поглинених газів і окисних шарів на поверхні частинок порошку. Таким чином, поверхні частинок очищені й активовані, що призводить до сприятливого дифузійного зварювання між ними, прискорюючи ущільнення брикету.

Хоча твердження, що імпульси створюють іскрові розряди і навіть плазму між порошковими частинками, пояснило чому процес називають електророзрядним спіканням, експериментальних даних щодо іскрового розряду і/або плазми все ще дуже недостатньо. Нещодавно, Тамбуріні У. та ін. [2], досліджуючи розподіл струму і температури в кристалі та зразки, що спікаються в процесі ЕРС, відмітили, що у струмопровідних і непровідних зразків радіальні температурні розподіли були різні. Проте, поки що не було належним чином проведене кількісне визначення впливу імпульсного постійного струму на ущільнення струмопровідних порошків, особливо під час стадії формування контактів. У даний час, виробництво матеріалів ЕРС часто виконується з низкою комбінацій обробки параметрів, що призводить до прихованих перешкод: непрогнозованим або мало відтворюваним результатам підготовки матеріалу. Тому, щоб оптимізувати процедуру обробки і розвинути можливі області застосування технології ЕРС, важливо вивчити спеціальні механізми консолідації цього процесу.

### **Методика проведення експериментів**

Зосередимо увагу на механізмах формування і росту контактів струмопровідних порошків під час ранніх стадій процесу ЕРС. Далі буде описано ряд експериментів (проведених у Головній лабораторії функціональних матеріалів Пекінського університету технології в Китаї)

[3], де чисті сферичні частинки порошку міді використовувалися як струмопровідні матеріали для спікання.

Устаткування ЕРС складається головним чином із генератора імпульсного постійного струму, гідравлічної прес-системи, вакуумної і водоохолоджуючої камер, верхнього та нижнього пуансона, матриці, що спікається, і системи контролю, що включає розстановку, управління навколишнім середовищем, охолодження води, і т. д. Порошки навантажуються на графітову матрицю. Як тільки починається процес спікання, на верхній і нижній пуансон накладаються зовнішній тиск та імпульсний постійний струм. Далі спікання керується комп'ютерною програмою із заданими відповідними параметрами процесу: температурою спікання, нормою нагрівання і часом витримки.

У даних експериментах як матеріал для спікання використовувався стандартний сферичний порошок міді, з метою дослідження стадій формування і росту контактів струмопровідних порошоків у процесі ЕРС. Проведено серію експериментів при різних температурах для вивчення характерних стадій спікання. Точніше, були відібрані порошоків частинки міді з чистотою 99.5 % і вузьким діапазоном значень діаметру 15 – 40 мкм. Використовувався апарат для спікання SPS-3.2-MV (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd, Токіо, Японія), з вимірюваннями ударів  $\varnothing 020$  мм  $\times$  21 мм і циклом, що складається з 12 імпульсів (тривалість імпульсу 3.3 мілісекунди), що супроводжується двома періодами нульового току. Спікання проводилося при постійному тиску 20 МПа. Причина вибору низького зовнішнього тиску полягала в тому, щоб ослабити дію пластичної деформації на формування і ріст контактів. Як було встановлено в попередніх експериментах, порошок міді, що використовується тепер, може досягти повного ущільнення при температурі спікання 880 °С. Таким чином, була визначена швидкість нагрівання 110 °С/хв так, щоб за допомогою контролю часу нагріву через розроблену програму могли бути точно отримані кінцеві температури спікання 440 °С, 550 °С, 660 °С, 770 °С, і 880 °С, які представляють різні стадії спікання в повному процесі консолідації. Витримка не проводилася, з метою отримання початкових станів формування контактів і мікроструктури зерна в зоні контакту. Температури були виміряні термопарою, розташованою в стінці графітової матриці, приблизно на 7 мм по відношенню до зразків. Зовнішні і внутрішні діаметри циліндричної графітової матриці склали  $\varnothing 50$  і 20 мм, відповідно, її висота – 40 мм. За допомогою приладу, який перевіряє електропровідність (модель ZEM-2, ULVAC, Йокогама, Японія), були виміряні питомі електричні опори матриці і спечених зразків при різних температурах. Для дослідження мікроструктури частинок на різних стадіях спікання, спечені зразки були акуратно розламані від надрізу вручну, і

структура зламу вивчалась за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) (модель JEOL 6500F, JEOL, Токіо, Японія). На відполірованих поверхнях були зміряні розміри зерна частинок порошку.

### **Результати досліджень**

На рис. 1 [3] показані мікроструктури частинок міді при різних температурах спікання. Завдяки захисту вакуумом під час процесу ЕРС і зберіганні в камері, заповненій високо очищеним аргоном, на спечених зразках міді СЕМ-електронною дифракційною спектроскопією (ЕДС) було виявлено дуже мало мідного окислу. При низькій температурі між частинками сформовано декілька контактів (як позначено стрілками на рис. 1 (а)) і розміри зон контактів, які можуть характеризуватися місцевими діаметрами поверхонь розлому контактів, були дуже маленькими. І число контактів і їх розмір збільшилися у зразках, спечених при вищих температурах (як показано стрілками на рис. 1 (б-г)), що вказує на збільшення інтенсивності зв'язку частинок і ступеню ущільнення брикету. Останній відображає відносну щільність зразків як функцію температури спікання (рис. 1 (д)). Крім того, зі збільшенням температури спікання, структура поверхні зламу контакту змінилася: спостерігалися конструкції з дрібними западинами. За високої температури 880 °С, при якій порошки міді були майже повністю ущільнені, спостерігалася пластична структура зламу з западинами (рис. 1 (е)), яка має ту саму міцність, що і основна маса матеріалів з міді.

Було визначено, що на поверхнях зламу зон контактів розміри западин були набагато меншими, ніж первинні розміри зерна частинок порошку, як ясніше показано на рис. 2 [3]. Перш за все, передбачалося, що структура зерна у зонах контактів може бути різною від оригінальної мікроструктури порошкових частинок. Щоб далі досліджувати мікроструктуру контакту, зразки спікали при 550 і 660 °С розрізали, і їх відполіровані поверхні розглядалися, як показано на рис. 3 [3]. Відмічено, що розмір зерна у шарах, близьких до поверхонь, що зв'язуються з частинкою, як позначено стрілками на рис. 3, були, очевидно, меншими, ніж первинні розміри зерна частинок. Середні розміри зерна зон контакту для зразків спечених при 550 і 660 °С склали 2,1 і 2,8 мкм, відповідно, приблизно від 1/7 до 1/5 оригінального розміру зерна частинки. Мабуть, проходило незначне зростання зерна в цьому діапазоні температури в результаті відсутності витримки. Вважалося, що дрібні зерна в зонах контактів, сформувалися спочатку в процесі місцевого оплавлення і швидкої кристалізації згодом, яка і є безпосередньо процедурою формування контактів. Оскільки температура спікання (наприклад, 550 або 660 °С на рис. 3) була набагато нижча, ніж температура плавлення порошків міді, плавлення, яке

відбулося в зонах контакту частинок, означає, що на поверхні частинки була незвично висока температура, що призвела до місцевого оплавлення зони контакту частинок. Через низьку температуру у великій частині об'єму частки, в результаті швидкої теплопередачі місцево оплавлена зона швидко затверділа. Відповідно, на стадії формування контакту повинен існувати нерівномірний розподіл температури в частинках.

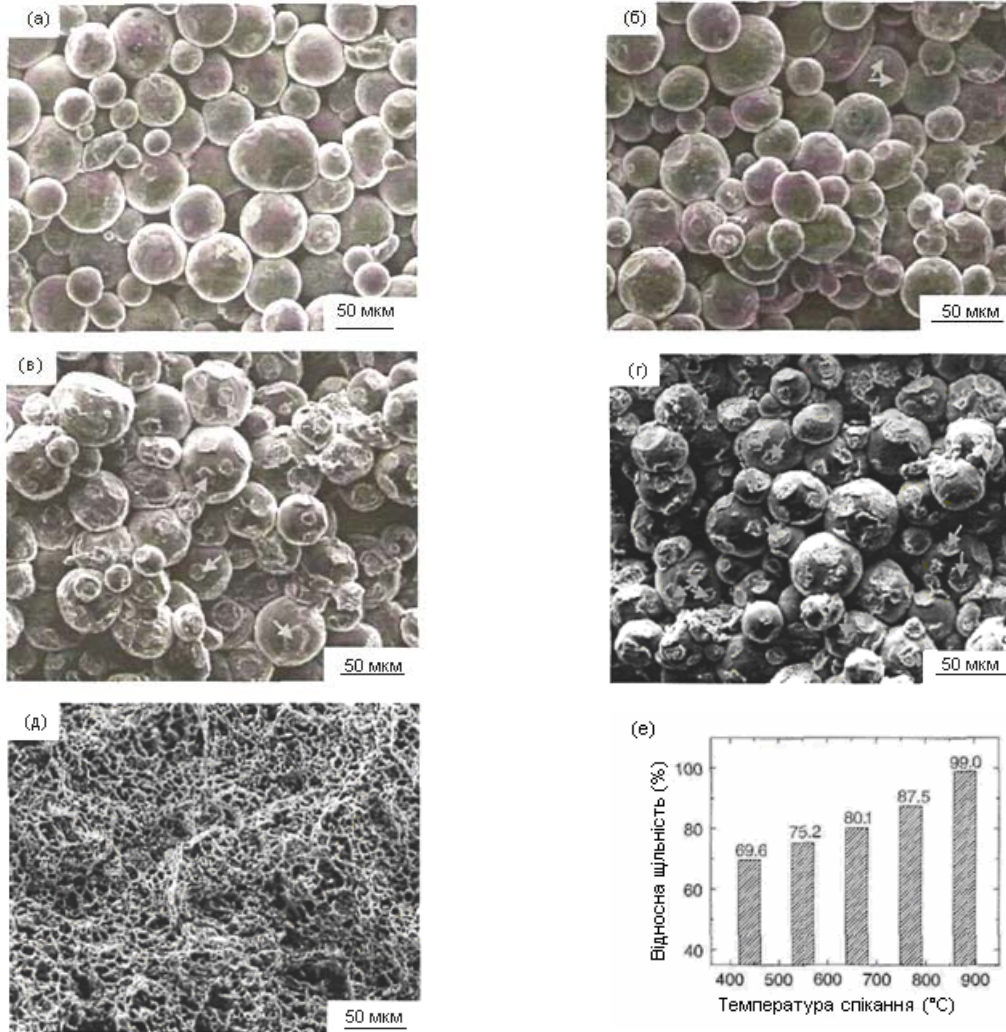


Рис. 1 Поверхні злому спечених зразків при різних температурах (а) 440 °С, (б) 550 °С, (в) 660 °С, (г) 770 °С, (д) 880 °С, зі стрілками, що вказують зони контакту та відносна щільність зразків як функція температури спікання (е) [3].

### Висновки

Як з'ясувалося, вищезазначені особливості ранніх стадій процесу ЕРС: температура повного ущільнення, чутливість ступеня ущільнення до температури спікання та деталі мікроструктури контакту, значно відрізняються від особливостей звичайного спікання частинок порошку



міді. Подібні явища спостерігалися в інших металевих порошках, консолидованих ЕРС і звичайним спіканням, відповідно.

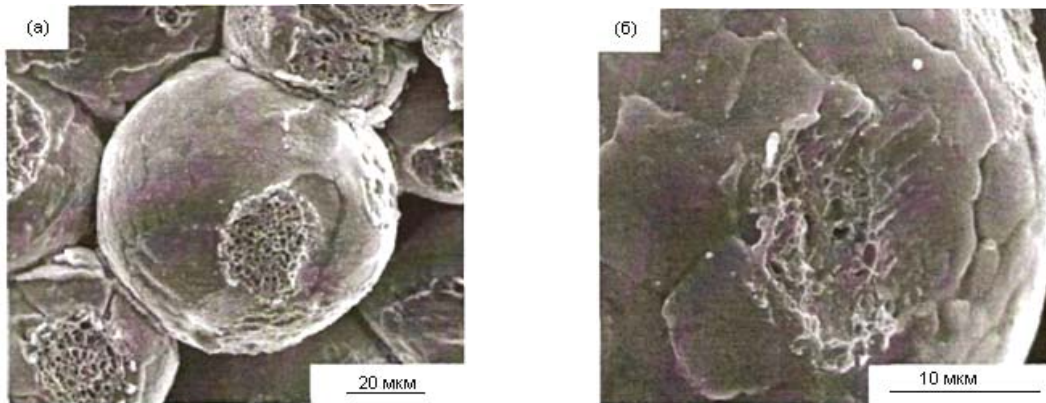


Рис. 2 Западини на поверхні розламу контакту зразка, спеченого при 660 °С, з розмірами, меншими, ніж первинні розміри зерна частинок порошку [3].

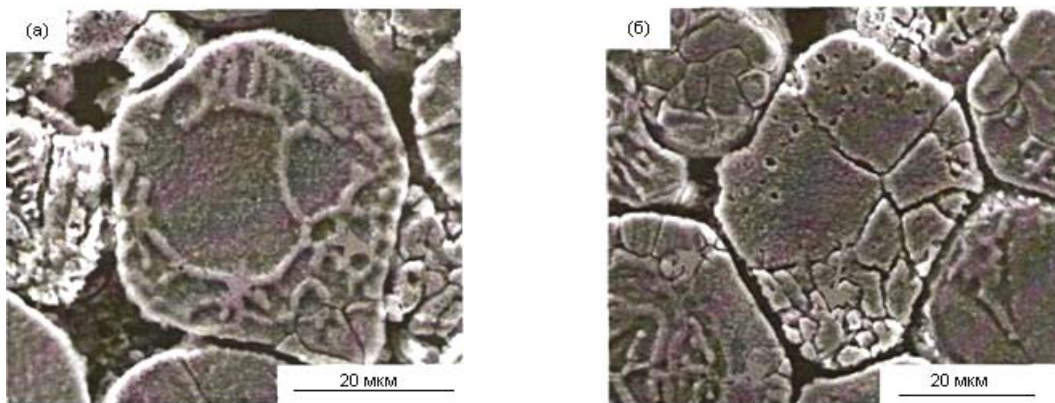


Рис. 3 Структури зерен частинок порошку, розглянуті на відполірованих поверхнях зразків, спечених при: (а) 550 °С і (б) 660 °С [3].

### Література

1. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы – Наукова Думка. – 2007. – 375 с.
2. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J. E., and Munir Z. A. Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process II. Modeling of Current and Temperature Distributions // Material Science. – 2005. – №. 1, 2 . – С. 139 – 148.
3. Song X., Liu X., Zhang J. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering // Journal of the Academican Ceramic Society. – 2006. – № 2. – С. 494 – 500.