

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А. Г. Анисимов, В. И. Мали

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, anis@hydro.nsc.ru

Работа направлена на решение проблемы формования изделий из однородных металлических порошков меди, молибдена; из смеси порошков меди, титана и бора; из смеси порошка меди с равномерно распределенными наночастицами диборида титана (до 40 % по объему). Предполагалось получать компакты с минимально измененной исходной структурой материала, стойкие к электрической эрозии при протекании больших токов. Использован метод электроимпульсного спекания, в котором процесс компактирования осуществлялся за один разряд батареи при плотности тока $\geq 10^3$ А/мм² и времени спекания $\leq 10^{-4}$ с. Исследованы условия спекания порошков, предварительно сжатых давлением в несколько килобар. Изучены плотность, микроструктура и фазовый состав спеченных образцов. На модели эрозионного ускорителя плазмы испытана эрозионная стойкость пористого наноструктурного композита Cu/TiB₂.

Ключевые слова: электроимпульсное спекание, наноструктурный композит, электрическая эрозия.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные исследования последних лет привели к общему пониманию, что материал, устойчивый к эрозии при протекании больших токов, должен представлять собой структуру из взаимопроникающих каркасов фаз металла и керамики с высокой электропроводностью, что обеспечит ему высокие механические и электрические свойства. Этим требованиям удовлетворяют медь и диборид титана, известные как хорошие проводники.

Нанокпозиционные порошки TiB₂/Cu с объемным содержанием диборида титана до 40 % получают методом, сочетающим механическую активацию и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2]. При изготовлении из них компактных изделий используют импульсные неравновесные методы, позволяющие сохранять как метастабильные структурно-фазовые состояния синтезированных порошков, так и наноструктуру исходных порошков. Для этой цели успешно применялись методы спекания SPS (spark plasma sintering) [3], взрывного компактирования [4–6], нанесения тонких покрытий детонационным

напылением [6] и холодным газодинамическим напылением [7].

Большим достоинством технологии спекания при прохождении электрического тока является то, что тепло подводится непосредственно в места соприкосновения порошковых частиц, оставляя их относительно холодными в центральной зоне. Существенное влияние на процесс спекания и свойства получаемых материалов оказывают скорость ввода энергии электромагнитного поля в порошковый материал, пространственное распределение вводимой энергии в процессе спекания, величина механического давления. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошковый материал обуславливает многочисленность этих методов [8].

В настоящее время усилился интерес к методу SPS [9, 10], в котором спекание происходит под действием серии кратковременных импульсов тока в течение достаточно длительного промежутка времени. В Японии уже выпускают промышленные установки, которые позволяют спекать методом SPS изделия диаметром до 150 мм [9]. Однако до сих пор не вполне ясен механизм SPS, не известен диапазон параметров, при котором возможно получение достаточно прочных изделий.

Метод электроимпульсного спекания (ЭИС) [8, 11, 12], в котором спекание осуществляется за один разряд батареи при плот-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (программа № 12, проект № 14, 2009 г.), заказного интеграционного проекта СО РАН № 12 и фонда Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-4292.2008.1., НШ-1886.2008.1).

ности тока $\geq 10^3$ А/мм² и времени $\leq 10^{-4}$ с, позволяет исследовать начало и критические условия спекания. В однократном импульсе тока, проходящем по исходному порошку с большим электрическим сопротивлением, выделяется достаточно энергии для спекания некоторых материалов, и поэтому метод ЭИС может иметь свои области применения и преимущество перед методом SPS.

В данной работе исследованы условия метода ЭИС для медных, молибденовых порошков, а также медных порошков, содержащих наночастицы TiB₂, и смеси порошков Cu, Ti и В.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлена схема установки, в которой происходит ЭИС. Порошковый материал 1 сжимается двумя плунжерами-электродами 3 в текстолитовой пресс-форме 2 с помощью винтового пресса с одинаковым усилием $F = 20000$ Н. При разряде конденсаторной батареи С емкостью $3.4 \cdot 10^{-3}$ Ф и напряжением до 5 кВ происходит спекание образца. Разряд состоит из двух полупериодов тока; амплитуда тока во втором полупериоде примерно в три раза меньше, чем в первом полупериоде. Качество спекания оценивалось по внешнему виду образцов, механической прочности, электрическому сопротивлению и плотности. Следует отметить, что, если спекание не происходило, образцы было трудно сохранить. Достаточная прочность получалась, если удельное сопротивление спеченного образца не более чем в 5–10 раз превышало удельное сопротивление сплошного материала.

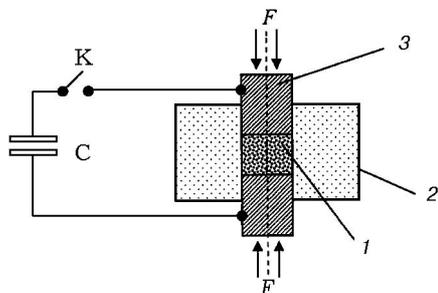


Рис. 1. Схема устройства для электроимпульсного спекания:

1 — компактируемый образец, 2 — изолятор, 3 — электрод, С — конденсаторный накопитель энергии, К — коммутатор

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Спекание медного порошка

Была проведена серия экспериментов по ЭИС медного порошка (99.7 % ПМС-1) с размером частиц $10 \div 30$ мкм; диаметр образца $5 \div 10$ мм, толщина $2 \div 3$ мм. Обнаружено, что спекание медного порошка происходило, если величина интеграла тока $J = \int_0^t j^2 dt$ (здесь j — плотность тока в образце) превышала критическое значение $J^* = 1.4 \cdot 10^{15}$ А²·с/м⁴, которое существенно меньше значения $J = 1.05 \cdot 10^{17}$ А²·с/м⁴, соответствующего переходу меди в жидкое состояние [13]. Образец при этом приобретал механическую прочность, высота прессуемой таблетки уменьшалась на $25 \div 30$ % при сохранении поперечных размеров. При меньших значениях J прессуемая таблетка оставалась хрупкой и легко разрушалась.

Анализ шлифов показал, что прохождение тока через прессуемый образец влияет на микроструктуру полученных образцов. С ростом плотности тока границы между медными частицами исчезают, а поры приобретают сплюснутую форму. Если одновременно с увеличением реализованной в эксперименте плотности тока повышали давление прессования (уменьшали диаметр образца), то количество пор сокращалось и структура образца приближалась к структуре монолитной меди. При $J \leq J^*$ наблюдалось образование системы трещин, проходящих на расстоянии 0.5 мм от свободной поверхности по всему периметру образца, что приводило к его расслоению (рис. 2). Такое поведение материала можно объяснить диффузией магнитного поля в проводник. Результаты численного анализа задачи диффузии магнитного поля для граничных условий переходного

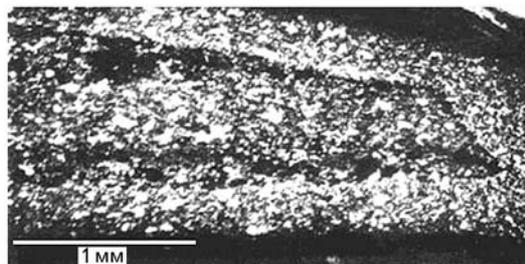


Рис. 2. Трещины (темные зоны) на микроскопическом шлифе образца из медного порошка

го типа, приведенные в [13, с. 73], показывают, что к концу первого полупериода в материале на расстоянии от свободной поверхности, примерно равном толщине скин-слоя, существует граница, соответствующая максимуму магнитного поля и разделяющая области с противоположно направленными токами. Поэтому в окрестности этой границы появляются растягивающие напряжения. Отсутствие такой системы трещин в спеченном образце при $J > J^*$ можно объяснить достаточной прочностью материала к моменту появления этих напряжений, что возможно, если время спекания меньше времени первого полупериода, $t_{\text{спек}} \leq 100$ мкс.

Спекание молибденового порошка

Для ЭИС использовался молибденовый порошок ТУ 48-69-80 с размером частиц $5 \div 10$ мкм. Спекание образцов диаметром 7 мм наблюдалось в узком диапазоне значений параметра J — от $6 \cdot 10^{15}$ до $7 \cdot 10^{15}$ $\text{A}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^4$, при этом плотность компакта при спекании увеличивалась от 60 до 67 % плотности монокристаллического Мо. При $J > 7 \cdot 10^{15}$ $\text{A}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^4$ происходит взрывное разрушение образца и матрицы. При прессовании с добавочным электромагнитным индуктором ($p_m \approx 3 \cdot 10^8$ Па) при $J = 8.4 \cdot 10^{15}$ $\text{A}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^4$ образец не разрушался и конечная плотность достигала 71 % плотности Мо. Увеличение плотности полученного образца при повышении давления во время спекания наблюдалось и при ЭИС медных образцов.

Спекание медного порошка, содержащего TiB_2

Для ЭИС использовали механически активированную смесь порошка меди с 40 % TiB_2 (по объему), полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в медной матрице [2]. Предварительная механическая активация позволяет увеличить концентрацию меди в порошковых смесях, в которых возможна реализация устойчивой волны СВС. Последующая механическая обработка продукта СВС в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при ускорении $600 \text{ м}/\text{с}^2$ в течение 3 мин приводила к диспергированию частиц диборида титана в матрице до $30 \div 100$ нм.

Условия прессования были выбраны такие же, как для медного образца. Обнаружено, что ЭИС данного материала происходит при $J \geq 0.9 \cdot 10^{15}$ $\text{A}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^4$.

Спекание медного порошка, содержащего Ti и B

Исследовалось ЭИС смеси порошков меди (99.7 % ПМС-1), титана (99.5 % ПТОМ) и бора (94 %, В94, марка «А»), содержащей по объему 60 % меди и 40 % титана и бора в стехиометрической пропорции для получения диборида титана. Смесь порошков подвергалась механической активации в течение 3 мин в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при ускорении $600 \text{ м}/\text{с}^2$. Спекание данного материала началось уже при $J^* \geq 0.34 \cdot 10^{14}$ $\text{A}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^4$. Столь низкое пороговое значение J^* можно объяснить выделением дополнительного тепла за счет экзотермической реакции синтеза TiB_2 , инициированной в объеме материала при прохождении импульса тока. Анализ образцов на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE подтвердил появление диборида титана с размерами кристаллитов не выше 20 нм.

Нами была проверена возможность реализации ЭИС по схеме, представленной на рис. 3, в которой направление тока в образце перпендикулярно направлению приложения давления. Без увеличения энергии конденсаторной батареи плотность тока и значения J получаются достаточными для спекания плоских образцов размером $2 \times 20 \times 30$ мм. Для увеличения давления во время ЭИС использовали магнитоимпульсный индуктор, который запитывали либо током, проходящим через образец, либо от дополнительной конденсаторной батареи. Величина магнитного давления в проведенных экспериментах достигала $5 \cdot 10^8$ Па при токе в индукторе 300 кА, который при таких параметрах разрушался и был одноразовым. Получе-

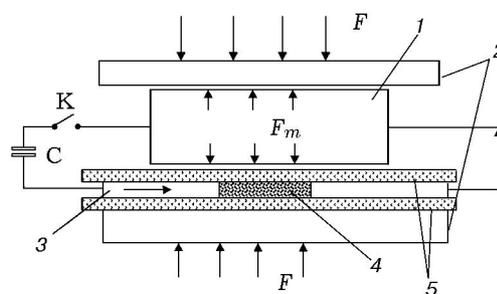


Рис. 3. Схема устройства для электроимпульсного спекания:

1 — электромагнитный индуктор, 2 — плунжер, 3 — электрод, 4 — компактируемый образец, 5 — изолятор, С — конденсаторный накопитель энергии, К — коммутатор

ны образцы размером $2 \times 20 \times 30$ мм из чистой меди (100 %) и смеси Cu/TiB_2 объемного состава 90/10, плотностью $\approx 77\%$ от монолита и прочностью, достаточной для токарной обработки. Значения J , при которых происходило спекание исследуемых порошков, близки соответствующим величинам, полученным при ЭИС по схеме рис. 1.

Эрозионная стойкость электродов из наноструктурных композитных материалов

Для испытания эрозионной стойкости электродов из наноструктурных композитных материалов была выбрана модель эрозионного коаксиального ускорителя плазмы (рис. 4). Исследуемый электрод представляет собой диск диаметром 10 и толщиной 2 мм. Второй электрод — медный, толщина 8 мм, внутренний диаметр $d_1 = 10$ мм. Толщина текстолитового изолятора 8 мм, диаметр канала $d_2 = 6$ мм. При замыкании ключа K дуговой разряд между электродами 1 и 2 возникал после электрического взрыва медной проволоочки диаметром 0.07 мм, первоначально соединявшей электроды. Емкость батареи конденсаторов $3.4 \cdot 10^{-3}$ Ф, напряжение $1 \div 5$ кВ, максимальная запасенная энергия 40 кДж. Унос массы с электрода 1 определялся взвешиванием его до и после эксперимента.

Была проведена серия экспериментов с целью исследования зависимости унесенной с медного (марки М1) электрода массы m от интеграла действия тока $K = \int I^2 dt$ (I — полный ток). При $0.5 \cdot 10^6 < K < 1.4 \cdot 10^6 \text{ A}^2 \cdot \text{c}$ эта зависимость может быть представлена прямой линией $m = 3.55 \cdot 10^{-5} \cdot K - 9.4$ [мг] (рис. 5). При $K = 10^6 \text{ A}^2 \cdot \text{c}$ экспериментальный разброс

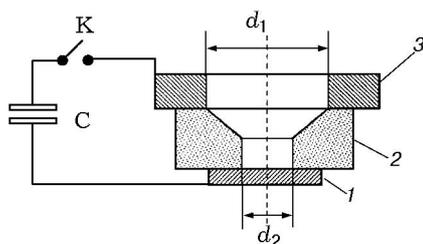


Рис. 4. Устройство эрозионного ускорителя плазмы:

1 — исследуемый электрод, 2 — изолятор, 3 — внешний электрод, С — конденсаторный накопитель энергии, К — коммутатор

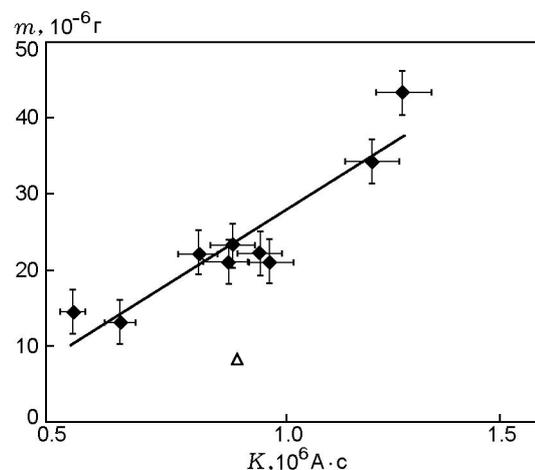


Рис. 5. Зависимость уноса массы исследуемого медного электрода от параметра $K = \int I^2(t) dt$:

точка Δ соответствует уносу массы наноструктурного композита Cu/TiB_2 состава 60/40

массы не превышает ± 3 мг или 15 %. Интенсивные потоки плазмы из ускорителя выносят продукты эрозии внешнего медного электрода в атмосферу, что устраняет их попадание на исследуемую поверхность.

Сравнения эрозионной стойкости полученных материалов проводилось при $K = 0.8 \cdot 10^6 \text{ A}^2 \cdot \text{c}$ и максимальном токе 130 кА. Для электрода, изготовленного методом ЭИС из порошка $\text{Cu} + \text{Ti} + \text{B}$, относительный унос массы $m/m_{\text{Cu}} = 0.25$. Это означает, что эрозионная стойкость пористого композита Cu/TiB_2 оказалась в четыре раза больше эрозионной стойкости монолитной меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия электроимпульсного спекания порошков Cu , Mo , смеси порошков Cu , Ti , B , а также смеси Cu/TiB_2 . Обнаружено, что спекание происходит, если параметр J больше критического значения J^* , которое определяется составом, размером частиц и приложенным давлением. Измерена плотность, исследованы микроструктура и фазовый состав спеченных образцов. Обнаружено влияние скин-эффекта на процесс спекания.

Метод электроимпульсного спекания позволяет получать пористые наноструктурные композиты, состоящие из кристаллитов диборида титана размером $20 \div 40$ нм в медной матрице, практически совпадающим с разме-

ром исходных кристаллитов диборида титана в медном порошке.

Наноструктурный пористый композит Cu/TiB₂ был получен электроимпульсным спеканием смеси Cu+Ti+B. За счет прохождения СВЧ титана с бором, инициированного импульсом тока, пороговое значение J^* в этом случае значительно ниже, чем при спекании смеси порошков Cu и TiB₂. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтверждает прохождение данной реакции. Размер кристаллитов диборида титана не превышает 20 нм.

Несмотря на пористость полученных нанокompозитных электродов, их эрозийная стойкость в четыре раза больше эрозийной стойкости монолитной меди при испытаниях на модели эрозийного ускорителя плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tjong S. C., Ma Z. Y. Microstructure and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. — 2000. — V. 29. — P. 49–113.
2. Kwon Y. S., Dudina D. V., Korchagin M. A., et al. Solid-state synthesis of titanium diboride in copper matrix // J. Metastab. Nanocryst. Mater. — 2003. — V. 15–16. — P. 253–258.
3. Ляхов Н. З., Панин В. Е., Дудина Д. В. и др. Разработка конструкционных материалов на основе порошковых нанокompозитов // Физ. мезомеханика. — 2003. — Т. 6, № 2. — С. 63–76.
4. Дудина Д. В., Ломовский О. И., Корчагин М. А., Мали В. И. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокompозитов TiB₂—Cu // Химия в интересах устойчивого развития. — 2004. — № 12. — С. 319–325.
5. Ломовский О. И., Мали В. И., Дудина Д. В., Корчагин М. А., Анисимов А. Г., Швецов Г. А., Болдырев В. В., Kim J. S., Kwon Y. S. Получение и электроэрозийные свойства нанокompозитов TiB₂—Cu // Неорган. материалы. — 2006. — Т. 42, № 7. — С. 817–822.
6. Швецов Г. А., Мали В. И., Ломовский О. И., Ульяницкий В. Ю. и др. Получение новых композитных материалов с использованием энергии взрыва с целью повышения тепловой и эрозийной стойкости и ресурса электроразрядных устройств // Тез. 2-го междунар. семинара «Гидродинамика высоких плотностей энергии», 13–18 июля 2008 г. — Новосибирск, 2008. — С. 23.
7. Kim J.-S., Kwon Y. S., Lomovsky O. I., Dudina D. V., Kosarev V. F., et al. Cold spraying of in situ produced from TiB₂—Cu nanocomposite powders // Composites Sci. Technol. — 2007. — V. 67. — P. 2292–2296.
8. Райченко А. И. Основы спекания порошков пропусканием электрического тока. — М.: Металлургия, 1987.
9. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method // Powder Metallurgy. — 2002. — V. 45, N 4. — P. 322–328.
10. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method // J. Mater. Sci. — 2006. — V. 41. — P. 763–777.
11. Заводов Н. Н., Козлов А. В., Лузганов С. Н., Полищук В. П., Шурупов А. В. Спекание металлических порошков серий сильноточных импульсов // Теплофизика высоких температур. — 1999. — Т. 37, № 1. — С. 135–141.
12. Анисимов А. Г., Мали В. И. Исследование условий электроимпульсного синтеза и спекания порошковых материалов // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование. Т. 10: сб. тр. IV междунар. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 2–5 октября 2007 г., Санкт-Петербург, Россия / под ред. А. П. Кудинова, Г. Г. Матвиенко. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. — С. 83–87.
13. Кнопфель Г. Сверхсильные магнитные поля. — М.: Мир, 1972.

Поступила в редакцию 26/III 2009 г.,
в окончательном варианте — 27/VII 2009 г.