УЛК 536.421.5

Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС)

М. Токита

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23 E-mail: kseniayashina@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.08.2014

Принята в печать: 18.12.2014

В статье описаны последние тенденции технологии электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Метод ЭИПС показал высокую эффективность при консолидации различного вида перспективной керамики, металлов и композиционных материалов благодаря сочетанию быстрого разогрева, воздействия электромагнитного поля и возможности надежного контроля параметров процесса спекания и, как следствие, контроля микроструктуры материала.

RECENT AND FUTURE PROGRESS ON ADVANCED CERAMICS SINTERING BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS) METHOD

T he article describes recent trends on Spark Plasma Sintering (SPS) technology. SPS method is widely recognized as useful sintering technique to develop various kinds of attractive ceramics, metals and composite materials due to its excellent features of a rapid heating, an electro-magnetic field effect and a well-controlled microstructure.

ВВЕДЕНИЕ

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) - в англоязычном варианте - SPS - Spark Plasma Sintering - это метод спекания под действием электрического тока, разработанный японской компанией ЈАРАХ и основанный на появившейся в начале 1960-х годов идее применения импульса тока для консолидации порошковых материалов [1]. В 1968 году в качестве запатентованной экспортной технологии метод был передан американской компании Lockheed Missile Corporation и начал использоваться в промышленности как технология быстрого спекания бериллиевых и титановых сплавов. Однако на этом этапе у данного метода возникли проблемы с воспроизводимостью и с применением в условиях массового производства, и хотя метод ЭИПС продолжал использоваться для спекания некоторых металлических и магнитных материалов, с начала 1980-х годов научные публикации о достижениях в области ЭИПС практически исчезли.

Метод электроимпульсного плазменного спекания в современном виде был разработан компанией Sumitomo Coal Mining Co, Ltd. в 1989 году и в сочетании с новой концепцией одновременного применения высокоимпульсного тока и высокого механического давления, а также благодаря усовершенствованному аппаратному и программному обеспечению стал новым шагом в порошковой технологии.

Главной особенностью метода ЭИПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме, с одновременным приложением механического давления и импульсов постоянного тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются одновременно.

В последние годы метод вырос в новую технологию получения порошковых материалов, преимуществами которой являются энергосбережение, низкая нагрузка на окружающую среду и высокая производительность.

Метод ЭИПС показал высокую эффективность при консолидации керамических и металлических наноматериалов, композитных материалов, функционально-градиентных материалов, композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и нановолокон, твердых материалов, электронных материалов, термоэлектриков и биоматериалов [2–7].

Метод ЭИПС оказался применим и при консолидации наноматериалов [8–12]. Например, из нанопорошка CeO₂ с размером частиц 6–7 нм удалось получить плотную керамику с размером зерна 10–15 нм [13].

В данной статье приведено краткое описание метода ЭИПС, а также представлены текущие успехи и перспективы этой технологии.

ОСОБЕННОСТИ И ПРИНЦИПЫ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЗИПС

По сравнению с традиционными технологиями спекания метод ЭИПС обладает некоторыми особенностями, представляющими широкие возможности для разработки новых материалов:

1. Возможность быстрого спекания (скорость нагрева до 2000 °С/мин).

2. Возможность надежного контроля параметров процесса спекания и, как следствие, контроля микроструктуры материала.

 Возможность создания градиентного разделения температуры при спекании, обеспечивающего спекание функционально-градиентных материалов.

4. Возможность осуществления твердофазного спекания (спекание SiC, WC до высокой плотности без вспомогательных связок).

5. Возможность осуществления низкотемпературного спекания (спекание аморфных материалов и магнитных материалов при температурах ниже точки Кюри).

6. Возможность воздействия энергии электромагнитного поля на спекаемый материал.

7. Возможность осуществления комбинированных способов спекания: ЭИПС – горячее прессование, ЭИПСспекание в магнитном поле, ЭИПС-СВЧ (микроволновое) спекание и т.п.

Метод ЭИПС обычно предполагает наличие пресс-формы, выполненной из графита, в которую загружают сырье в виде порошка. К пресс-форме по вертикальной оси прикладыва-

НАНО статьи



РИСУНОК 1 | Принципиальная схема устройства установки ЭИПС: 1 – верхний электрод, 2 – вакуумная камера с водяным охлаждением, 3 – порошок, 4 – верхний плунжер, 5 – пресс-форма, 6 – нижний плунжер, 7 – нижний электрод, 8 – источник питания (генератор импульсов), 9 – гидравлическая система, 10 – устройство для контроля параметров спекания, 11 – устройство управления процессом спекания

ется механическое давление (20–100 МПа) и электрический импульсный ток низкого напряжения (примерно в 4–20 В) и большой силы (0.5–40 кА).

Пресс-формы для спекания могут быть выполнены из стали, твердых сплавов, керамик и т.п. Величина прикладываемого давления может достигать 1 ГПа. Скорость нагрева обычно составляет 20–200 К/мин, возможен и сверхскоростной нагрев со скоростями 500–1000 К/мин.

При малом диаметре образцов (20–30 мм) нагрев и выдержка при заданной температуре занимают примерно 20 мин, для образцов больших размеров может потребоваться до 2 ч, что, тем не менее, является достаточно быстрым циклом, позволяющим получить изделие высокого качества с высокой плотностью.

Принципиальная схема устройства установки ЭИПС приведена на *рис.* 1.

Фотография стандартной однокамерной установки ЭИПС среднего размера приведена на *рис. 2.* Помимо этой конструкции, существуют установки с встроенным перчаточным боксом для спекания нанопорошков, а также полностью автоматизированные промышленные установки.

В основе процесса электроимпульсного плазменного спекания лежит тепловое, механическое и электромагнитное воздействие на порошок.

Использование метода ЭИПС приводит к снижению температуры спекания на 100–200 К по сравнению с традиционными технологиями спекания. Основным механизмом, контролирующим процесс электроимпульсного плазменного спекания, является поверхностная диффузия, стимулируемая быстрым нагревом и наличием электрического поля.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ЭИПС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК

Высокотемпературное электроимпульсное плазменное спекание дает надежды на получение новых характеристик материалов, превышающих характеристики материалов, полученных методами горячего прессования (ГП) и горячего изостатического прессования (ГИП).

Метод ЭИПС делает возможным получение высокоплотных керамик на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO, CeO), карбидов (WC, SiC, B_4C , TaC, TiC), боридов (TiB₂, HfB₂), нитридов (Si₃N₄, TiN, AlN).



РИСУНОК 2 | Исследовательская установка ЭИПС (производство компании Sinter Land Co., Ltd., Япония). (Максимальное давление 150 кН, максимальная сила импульсного тока 7500 А)



РИСУНОК 3 Керамические образцы, полученные методом ЭИПС

На *рис. 3* представлены образцы различных керамик, полученных методом ЭИПС с указанием режимов спекания.

Большим преимуществом метода ЭИПС перед традиционными технологиями спекания является возможность осуществления твердофазного спекания. Метод ЭИПС позволяет получать высокоплотные материалы со структурой, имеющей высокие механические свойства. Сохранение из-за высоких скоростей нагрева наноразмеров частиц в керамиках



РИСУНОК 4 | Растровое электронное изображение поверхности излома образцов Al₂O₃, полученных методом ЭИПС при: а) 1423 К, 100 МПа, 6) 1473 К, 30 МПа

позволяет улучшить электрические свойства керамики, применяемой в электронной промышленности. Кроме того, если обеспечить условия, при которых диффузия происходит только в поверхностных слоях частиц порошка, а внутри частиц изменения остаются минимальными, а также, если спекание проводится так, чтобы на поверхности спекающихся частиц не возникали новые фазы и не концентрировались примеси, можно добиться существенного повышения характеристик спеченных материалов. Ниже представлены примеры получения керамик на основе Al₂O₃ и SiC методом ЭИПС и описаны их характеристики.

КЕРАМИКА НА OCHOBE AI₂O₃

Исследованиям электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO, CeO и др.) посвящено большое количество работ. В качестве добавок наиболее часто используются Y_2O_3 , c-BN, TiN, SiC, ZrB_2 , TiO_2 , CaSiO₃, углеродные нанотрубки (CNT), гидроксиапатит (HAP) и др. Метод ЭИПС позволяет свести к минимуму рост зерен и получить высокоплотную керамику с размером зерна, близким к размеру частиц исходного порошка.

На рис. 4 приведены микрофотографии поверхностей излома керамики, полученной методом ЭИПС из высокочистого порошка α -Al₂O₃. Размер частиц исходного порошка составлял 100 нм. Скорость нагрева лежала в интервале 50–100 К/мин. Как видно из рисунка, спекание при температуре 1423 К и давлении 100 МПа позволяет получить керамику с размером зерна 200–300 нм, при этом плотность керамики составляет 99.18 % от теоретического значения.



РИСУНОК 5 | График зависимости плотности от температуры спекания образцов SiC, полученных горячим прессованием и электроимпульсным плазменным спеканием



РИСУНОК 6 | График зависимости прочности на изгиб от температуры спекания образцов SiC, полученных горячим прессованием и электроимпульсным плазменным спеканием

Повышение температуры спекания до 1473 К и снижение давления до 30 МПа привело к увеличению размера зерна до 400–500 нм, при этом плотность образца составила 98.3 %.

Таким образом, метод ЭИПС дает возможность выбирать параметры спекания так, чтобы, управляя микроструктурой, получать желаемые физические свойства материала, и позволяет целенаправленно управлять процессом консолидации, сочетая подавление роста зерен и достижение высокой плотности материала.

КЕРАМИКА НА OCHOBE SIC

В работе [10] было проведено сравнение кинетики уплотнения и физико-механических свойств карбида кремния, полученного методами ЭИПС и ГП. В качестве объекта исследования выступал порошок β-SiC (размер частиц 0.28 мкм). В качестве активаторов спекания в порошок β-SiC были

НАНО статьи



РИСУНОК 7 | Растровое электронное изображение травленной поверхности образцов SiC, полученных: а) методом ЭИПС (2073 К, 30 МПа); 6) методом ГП (2273 К, 30 МПа)

добавлены 5 % вес. Al_2O_3 и 3 % вес. Yb_2O_3 . Скорость нагрева составляла 100 К/мин при ЭИПС и 70 К/мин при ГП. Величина приложенного давления в обоих случаях составляла 30 МПа.

На *рис. 5, 6* приведены зависимости плотности и прочности на изгиб керамики от температуры спекания в условиях ЭИПС и ГП.

Как видно из *рис.* 5, при ЭИПС максимальная плотность 98 % достигается при температуре 2023 К, в то время как при ГП для этого требуется температура, равная 2173 К.

Прочность на изгиб (*puc. 6*) карбида кремния, полученного методом ЭИПС при температуре 2073 К, составляет 720 МПа при твердости 25 ГПа и коэффициенте трещиностойкости, равном 4 МПа · м^{1/2}. Образец, полученный методом ГП при температуре 2273 К, имеет прочность 640 МПа при твердости 23.5 ГПа и коэффициенте трещиностойкости 3.5 МПа · м^{1/2}.

Таким образом, физико-механические свойства карбида кремния, полученного методом ГП, оказываются ниже, несмотря на то, что керамика, полученная методом ЭИПС, имеет больший размер зерна (*puc.* 7).

Рентгеновский дифракционный анализ показал (*puc. 8*), что, в отличие от ГП, ЭИПС не приводит к формированию аморфных фаз при спекании. Отсутствие аморфной фазы является причиной того, что спеченные методом ЭИПС керамики SiC имеют более высокую прочность [10].







РИСУНОК 9 Керамические изделия, изготовленные из композитной системы Si₃N₄-Al₂O₃ методом ЭИПС

Метод ЭИПС позволяет контролировать фазовые превращения в материалах, что дает возможность создавать материалы с высокими функциональными свойствами.

ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ Si₃N₄-Al₂O₃

На *рис.* 9 представлены изделия из тонкой технической керамики на основе Si_3N_4 - Al_2O_3 , промышленно изготавливаемой методом ЭИПС. Данные изделия используются в качестве износостойких элементов в гомогенизаторах.

Как уже отмечалось ранее, одной из особенностей метода ЭИПС является возможность высокоскоростного спекания, обеспечивающего отсутствие роста зерен исходного порошка, отсутствие микропор и неоднородностей структуры, что при относительной плотности 99–100 % дает возможность получения твердости более 20 ГПа.

Пресс-формы различной конструкции (в виде кольца, цилиндра, выпуклой формы и т.п.) позволяют получать изделия с формой, близкой к заданной, с припуском для обработки всего в 0.2–0.3 мм.

Метод ЭИПС позволяет существенно снизить затраты производства за счет упрощения операций последующей обработки высокотвердой тонкой керамики.

ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АІ,0, и В,С

На *рис. 10* приведен пример форсунки из Al₂O₃, изготовленной методом ЭИПС. Такие форсунки применяют-



РИСУНОК 10 | Форсунки для пескоструйной резки, изготовленные из Al₂O₃ методом ЭИПС

ся в водо/пескоструйных установках. В таких устройствах в воду или иную жидкость подмешиваются частицы глинозема (Al_2O_3) или другого твердого порошкового керамического материала, используемого в качестве абразива. Смесь под определенным давлением распыляется струей из керамического сопла, материал которого должен обладать высокой износостойкостью и прочностью.

Метод ЭИПС позволяет изготавливать сопла из материалов на основе Al_2O_3 или B_4C , используя трехмерную чистовую форму, которая позволяет добиться относительной плотности материала в 100 % и сократить операции последующей обточки и шлифования. Образец, полученный методом ЭИПС, имеет точные размеры внутреннего и внешнего диаметра сопла в пределах допуска, составляющего от ± 0.1 до ± 0.2 мм. Твердость образцов, полученных таким методом, составляет около 29 ГПа для B_4C и 20 ГПа для Al_2O_3 . Следует отметить, что стойкость полученных изделий в 10 раз превышает стой-кость сопел, представленных на рынке в настоящее время.

ПРОЧНАЯ КЕРАМИКА ИЗ ЧИСТОГО WC

В последнее время в качестве пресс-форм для штамповки несферических стеклянных линз, используемых в цифровых камерах и мобильных телефонах, используется чистый карбид вольфрама [14].

Керамика из чистого WC представляет собой продукт реакционного спекания свободного углерода с исходным порошком WC, имеющим размер частиц менее 200 нм, и не содержит добавок-ингибиторов роста зерен, и в сравнении с доступным на рынке не связанным карбидом имеет высокую стойкость к окислению, высокую твердость (26 ГПа) и отличается низким коэффициентом теплового расширения.

Микроструктура WC, характеризующаяся размером зерен в несколько сотен нанометров, позволяет получать шероховатость поверхности готовых изделий не более 10 нм, а отсутствие связующих веществ в виде Со или Ni делает его устойчивым к высоким температурам, износу и тепловому расширению.

Фотография пресс-форм из WC приведена на рис. 11.

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Метод ЭИПС позволяет создавать температурный градиент внутри спекаемого материала, обеспечивая возможность спекания различных многослойных образцов. Такой способ является весьма эффективным для создания функциональноградиентных материалов [7, 12].



РИСУНОК 11 | Пресс-формы для несферических стеклянных линз, изготовленные из чистого WC методом ЭИПС



РИСУНОК 12 | Функционально-градиентные образцы ZrO₂ (3Y) (6 слоев (слева); 21 слой (справа)), изготовленные методом ЭИПС

На *рис. 12* показан функционально-градиентный материал на основе керамики ZrO₂ (3Y) и нержавеющей стали (SUS410L). Это сверхустойчивый к высоким температурам материал имеет ступенчато изменяющуюся концентрацию компонент. Одна сторона образца содержит 100 % ZrO₂ (3Y), другая – 100 % металлическая, а середина – состоит из слоев «смеси» керамики и металла.

Успешно получены различные порошковые функционально-градиентные материалы с бесступенчатой градиентностью на основе следующих веществ и соединений: $ZrO_2/cталь$; $ZrO_2/TiAl$; ZrO_2/Ni ; $Al_2O_3/cталь$; Al_2O_3/Ti ; TiB_2/Ti ; Al_2O_3/Ti -6Al-4V; WC/Co; WC/сталь; WC/Ni; Cu/сталь; SiO_2/сталь; апатит/Ti; полиимидная смола/Al; полиимидная смола/Cu; фенольная смола/Cu; а также композитные материалы на основе Si₃N₄.

КРУПНОГАБАРИТНАЯ КЕРАМИКА

Поскольку метод ЭИПС отличается быстрым нагревом и малым временем спекания, при его применении возникают проблемы масштабирования — увеличения размеров заготовок спекаемых материалов. Эти проблемы не так акту-



РИСУНОК 13 | Образец АІ₂О₃ диаметром 300 мм, изготовленный методом ЭИПС (относительная плотность 98–99 %)

альны при размерах образцов, не превышающих в диаметре 15–50 мм, где не трудно добиться равномерного прогрева материала. Однако при диаметре образцов 100–300 мм может возникать существенный градиент температур внутри спекаемого материала, провоцирующий неоднородное уплотнение.

Сочетание быстрого и вместе с тем равномерного нагрева затруднено по причине неравномерного распределения тепла, на которое влияют такие факторы, как разница в теплопроводности спекаемых материалов и пресс-форм,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Inoue K. Electric-discharge sintering. U.S. Patent № 3241956.
- 2. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and
- Technology // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 1993. V. 30. P. 790–804.
 Tokita M. Development of Hardware and Software for Spark Plasma Sintering (SPS) Technology // J. High Temperature Society of Japan. 2005. V. 31. № 4.
- P. 215–224.
 4. Tokita M. Development of advanced Spark Plasma. Sintering (SPS) systems and its applications // Ceramic Transaction. 2006. V. 194. P. 51–60.
- Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The Effect of Electric Plasma Sintering Method // J. Materials Science. 2006. V. 41. P. 763–777.
- Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 // Science and Technology of Advanced Materials. 2009. V. 10. P. 053001.
- Tokita M. The Potential of Spark Plasma Sintering (SPS) Method for the Fabrication on an Industrial Scale of Functionally Graded Materials // Advances in Science and Technology. 2010. V. 63. P. 322–331.

перемещение частиц порошка при спекании, неравномерность распределения механических напряжений в заготовке при давлении пресса и т.п.

Наиболее остро эта проблема проявляется при ЭИПС крупногабаритных керамических деталей при высоких температурах (1400–2700 K).

Для практического использования метода ЭИПС очень важно накопить информацию о ноу-хау по правильной подготовке материала и оснастки к спеканию, а также по режимам нагрева и охлаждения. Также желательна разработка специализированного нестандартного оборудования для ЭИПС в зависимости от конечной цели применения изделий, включая конструирование пресс-форм различной геометрии и формы, применение многоосных и многоступенчатых прессов и т.п.

В настоящее время метод ЭИПС позволяет получать однородные керамические образцы из Al_2O_3 максимальным диаметром 300 мм, с плотностью более 98 % (*puc. 13*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлено краткое описание метода электроимпульсного плазменного спекания и примеры его практического использования.

Наиболее важным моментом для внедрения метода ЭИПС в промышленное производство является проведение параллельных научных исследований, которые позволили бы обеспечить «триединство» аппаратного обеспечения, технологического процесса и подбора порошковых материалов в рамках единого подхода.

Автор благодарит за поддержку МОН РФ (соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ).

- Takeuchi T., Tabuchi M., Suyama Y., Kageyama H. Preparation of dense BaTiO₃ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 939–943.
- Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. Spark plasma sintering of alumina // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 1921–1927.
- Tokita M., Tamari N., Takeuchi T., Makino Y. Consolidation Behavior and Mechanical Properties of SiC with Al₂O₃ and Yb₂O₃ Consolidated by SPS // J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy. 2009. V. 56. P. 788–795.
- 11. Makino Y., Mizuuchi K., Tokita M., Agari Y., et al. Materials Science Forum. 2010. V. 6. P. 38–642.
- Tokita M. Chapter 11.2.3 Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). 2013. P. 1149–1177.
- 13. Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. High-pressure field assisted sintering (HP-FAST) // Scripta Materialia. 2006. V. 54. P. 823–828.
- 14. Tokita M. Jpn. Patent № 3935029.