

**Е. С. Геворкян<sup>1,\*</sup>, В. П. Нерубацький<sup>2</sup>, В. О. Чишкала<sup>3</sup>,  
С. В. Литовченко<sup>3</sup>, М. М. Прокопів<sup>4</sup>, W. Samosiuk<sup>1</sup>,  
В. А. Мечник<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>University of Life Sciences in Lublin, Lublin, Poland

<sup>2</sup>Український державний університет залізничного транспорту,  
м. Харків, Україна

<sup>3</sup>Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
м. Харків, Україна

<sup>4</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля  
НАН України, м. Київ, Україна

\*edsgev@gmail.com

## **Технологічні та інноваційні відмінності методу електроконсолідації як різновиду методу плазмового спікання тугоплавких сполук**

*Розглянуто деякі фізичні та технологічні особливості процесу електроконсолідації, визначено його місце серед численних методів електророзрядного спікання. Відзначено основні переваги порівняно з іншими способами ущільнення нанопорошків. Досліджено вплив режимів спікання на формування мікроструктури, особливості гальмування зростання зерен під час нагрівання, вплив температури і швидкості нагрівання графітової прес-форми на фізико-механічні властивості керамічних композитів. Наведено оригінальні дані процесу електроконсолідації та фізико-механічні властивості нанокompозитів, одержаних за цим методом. Надано ймовірну схему електророзрядних процесів у разі пропускання високоамперних струмів через графітову прес-форму.*

**Ключові слова:** гаряче пресування, електроконсолідація, електророзряд, композит, нанопорошок, спікання.

### **ВСТУП**

В даний час велику увагу дослідники приділяють спеціальним методам спікання різних тугоплавких порошків, зокрема, методам плазмового спікання SPS (Spark Plasma Sintering) або FAST (Field Activated Sintering Technik) [1–4].

Залежно від особливостей використання того чи іншого методу та технологічних режимів спікання вони по-різному називаються. Однак загальне в них те, що порошки, які спікають, особливо нанопорошки і субмікронні порошки, активуються за рахунок проходження високоамперного струму по поверхні графітової прес-форми і порошків, що створює більш сприятливі умови для спікання [5, 6].

Огляд обробки і властивостей матеріалів наведено у [7–11]. Кожен із цих способів має свої переваги та недоліки, залежно від умов їхнього використання та типу нанопорошків, що спікають. Загальне в них те, що представле-

ними методами можна отримати різні керамічні та композиційні матеріали з тонкою мікроструктурою та високими показниками фізико-механічних властивостей.

Характеристики технологій швидкісного спікання субмікро- та нанокристалічних порошків (за даними зарубіжних досліджень) наведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Характеристики методів спікання порошків**

Метод консолідації	Тиск, ГПа	Температура, °С	Щільність виробів, %	Швидкість нагріву, град/с	Час витримки, с
Гаряча ізостатична ковка (HIF)	1,0	1200–1500	≥ 95	10–20	120–300
Швидкісне гаряче ізостатичне пресування (QHIP)	1,0	1500–2000	≤ 95	20–30	60–300
Спікання в активованому електричними імпульсами полі з постійним струмом (FAST/SPS)	0,06	≤ 2200	≥ 95	20–30	180–300
Спікання прямим електро-нагріванням змінним струмом (EC/FAPAS)	0,03	≤ 3000	≥ 95	10–20	150–200
Компактування з високою енергією і швидкістю (HEHR)	1,5	≤ 3400	≤ 98	20–30	100–120
Спікання під надвисоким тиском (UPS)	26,0	≤ 2000	94–98	3–4	300–600

Позначення методів спікання із застосуванням електричного поля такі:

- FAST (USA) – Field Activated Sintering Technic;
- SPS (USA, Japan) – Spark Plasma Sintering;
- PAS (Japan) – Plasma Activated Sintering;
- PECS (Japan) – Pulse Electric Current Sintering;
- PPC (USA) – Plasma Pressure Compaction;
- IPEC (Korea) – Instrumental Pulse Electrodischarge Consolidation;
- R/SSP (Korea) – Resistance / Spark Sintering under Pressing;
- FAPAS (France) – Spark Plasma Sintering;
- FAPASPS–AC (Ukraine) – Field Activated Pressure Assisted Spark Plasma Sintering – Alternating Current.

Низькочастотність змінного струму (50 Гц) підвищує ймовірність електророзрядного вивільнення електромагнітної енергії у більш довготривалих напівперіодах прямої і зворотної полярності порівняно з високочастотним генеруванням і, відповідно, підвищується роль іскрової плазми під час спікання порошків.

Порівняльні показники відомої зарубіжної практики технологій гарячого пресування під тиском із типовими альтернативами наведено в табл. 2.

Значення електромагнітного випромінювання наведено в табл. 3.

Одним із перспективних методів спікання нанопорошків є метод електроконсолідації, який здійснюють на розробленій та виготовленій установці [12]. Отримані фізико-механічні властивості можна поліпшити, якщо глибше дослідити:

- роль електричного розряду у зменшенні пористості у технологіях електроконсолідації, що залежить від напруги електричного струму та його способу подачі у графітову форму, а також середовища спікання;

- оптимальні тиски пресування в циклі електроконсолідації, швидкість нагрівання графітової прес-форми, час витримки під час спікання;
- можливості спікання порошків з різною електричною активністю та питомою поверхнею.

**Таблиця 2. Альтернативні методи спікання**

Альтернативна технологічна концепція (без прямого струмопроводу до зони спікання)	Температурні можливості	Необхідний тиск	Габарит виробу	Складність форми виробу	Капітальні витрати
Гаряче ізостатичне пресування	нижче, до 80 %	набагато вище, у 4–5 разів	набагато вище, у 6–7 разів	порівнянна	набагато вище
Прискорене об'ємне компактування	набагато нижче, до 60 %	більш ніж на порядок вище, у ~ 12 разів	вище, у 2 рази	нижче	вище

**Таблиця 3. Рівні максимумів інтенсивності електромагнітного поля, мкТл**

Гігієнічний норматив (Швеція)	Батарея мобільного телефону	Трамвай, тролейбус	Вагон метро (гальмування, розгін)
0,2	6	250	450

Значною проблемою під час спікання є утворення агломерату в нанопорошках, отже, необхідно вирішити проблему деагломерації, також можна поліпшити мікроструктуру композитів, що спікаються.

Отримання наноструктурних композитів – одне з основних завдань способу електроконсолідації. Електроконсолідація – це гаряче пресування з використанням прямого струмопідведення до об'єкта [13]. Ця технологія, що розвивається, вигідно відрізняється від усіх інших методів своєю простотою і ефективністю, здатна працювати безпосередньо від підключення до звичайної електричної мережі, має відносно короткий час спікання (до 10 хв) і можливість отримання наноструктурних композитів завдяки високій швидкості нагріву до необхідних для спікання температур.

Для нанопорошків та субмікронних порошків температура спікання значно нижча, ніж під час спікання порошків звичайного розміру.

Серед основних завдань, які треба вирішити для глибшого розуміння процесів спікання під час електроконсолідації, можна виділити такі:

- моделювання проблеми пористості порошків, що спікаються;
- розрахунок температурних полів у графітовій прес-формі;
- видове уявлення про пори та їхнє максимальне розмірне очікування;
- аналіз структуроутворення за різних режимів спікання;
- вибір оптимальних режимів спікання окремо для кожного типу порошкових сумішей.

Досі не зовсім зрозумілі фізичні процеси у процесі електроконсолідації: електророзрядні явища в електричних контактах на поверхні зерен порошків та екстремальний мінімум напруги електричного пробоя газового середовища під тиском. Ці механізми спікання повинні відрізнятися залежно від про-

відності електричного струму вихідної суміші. Вирішення подібного завдання відноситься до галузі експериментальної фізики. Крім цього, необхідно вирішити також такі задачі:

– розрахунок ефективного тиску пресування електроконсолідованих порошкових систем;

– визначення можливості найбільш щільної упаковки зерен порошоків для оптимальних складів сумішей, що спікаються.

Поставлені завдання належать до галузі прикладної математики, тому для ефективного вирішення поставлених завдань потрібна тісна співпраця фахівців з різних галузей математики, фізики, хімії, матеріалознавства.

## МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### Обладнання

Основними складовими установки гарячого пресування є камера для гарячого вакуумного пресування (рис. 1) об'ємом 7 дм<sup>3</sup>, джерело живлення (0–75 кВА, 50 Гц), гідравлічний прес (0–12 т).

У вакуумній камері між струмоводами розміщується струмопровідна графітова прес-форма з компактним порошком. З камери відкачується повітря до тиску 10<sup>-3</sup> Па з використанням форвакуумного насоса НВР-4.5Д. Далі запускається джерело живлення, і починається поступове нагрівання.

Як потужне джерело живлення використовують мережевий трансформатор ТВК-75, що дає змогу отримувати на вторинній обмотці напругу порядку 10 В за струму 3–9 кА. Робота з такими великими струмами пов'язана з неминучим нагріванням контактів, що знаходяться зовні вакуумної області. Для подолання цього, крім примусового водяного охолодження зовнішньої частини вакуумної камери, також оснащують водяним охолодженням гнучкі струмоводи, якими установка підключена до вторинної обмотки трансформатора. Керування струмом, що протікає через форму та шихту, здійснюється блоком регулювання потужності, що регулює струм у первинній обмотці трансформатора. Це дозволяє точно контролювати температуру і швидкість нагрівання, а також вносити корективи у процесі спікання.

Для отримання більш детальної інформації про хід компактування було створено комплекс контрольно-вимірювальних пристроїв (рис. 2).

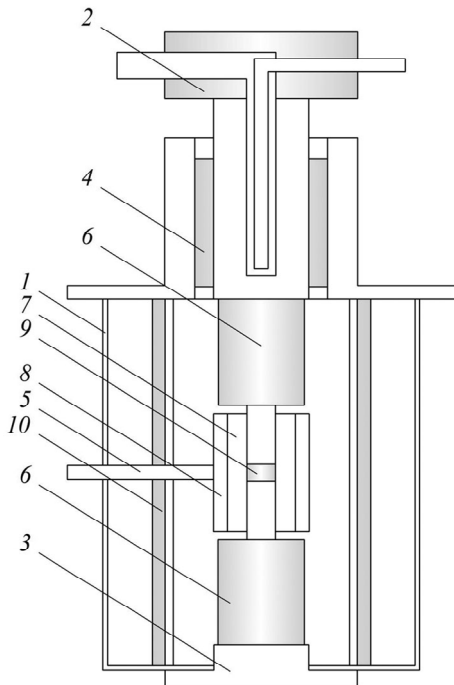


Рис. 1. Креслення вакуумної камери спікання і графітової прес-форми установки електроконсолідації: 1 – корпус; 2, 3 – верхній та нижній струмоводи відповідно; 4 – ущільнювач; 5 – термопара; 6 – пуансон; 7 – матриця прес-форми; 8 – обичайка прес-форми; 9 – зона пресування; 10 – екран.

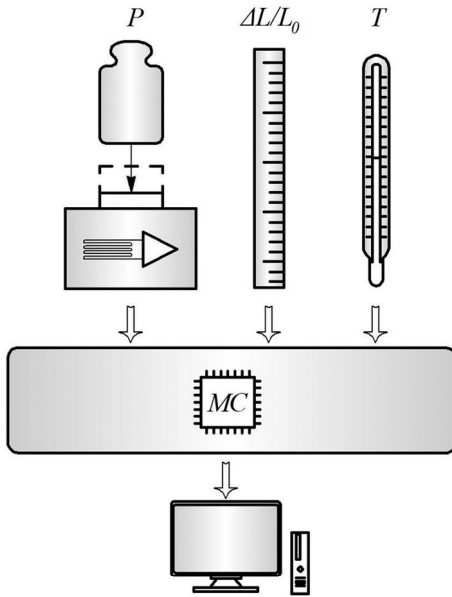


Рис. 2. Система пристроїв, що реєструють встановлення гарячого пресування.

Вимірювання параметрів спікання та фізико-механічних характеристик спечених зразків

Для вимірювання тиску пресування було розроблено та виготовлено тензодатчик, що перетворює механічну напругу в електричний сигнал (рис. 3).

Вузол деформації являє собою металевий порожнистий циліндр з широкою плоскою основою, виточений зі сталі марки 40Х. На поверхню циліндра, що деформується, були приклеєні дрітняні константанові тензодатчики, що були включені за стандартною схемою мосту Віна. Датчики, розташовані вздовж осі, змінювали опір під час стискування і розбалансовували міст, сигнал з якого посилювали спеціальним інструментальним підсилювачем AD8221. Через велику чутливість підсилювача навіть константан з невеликим ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) температурним дрейфом опору створював великі відхилення “0”. Для боротьби з цим як протилежні плечі використовували такі ж дрітняні датчики, наклеєні в безпосередній близькості, але які не брали участі в деформації основи. Підсилювач було змонтовано на невеликій друкованій платі розміром  $31 \times 23$  мм, яку розташовували всередині корпусу тензодатчика.

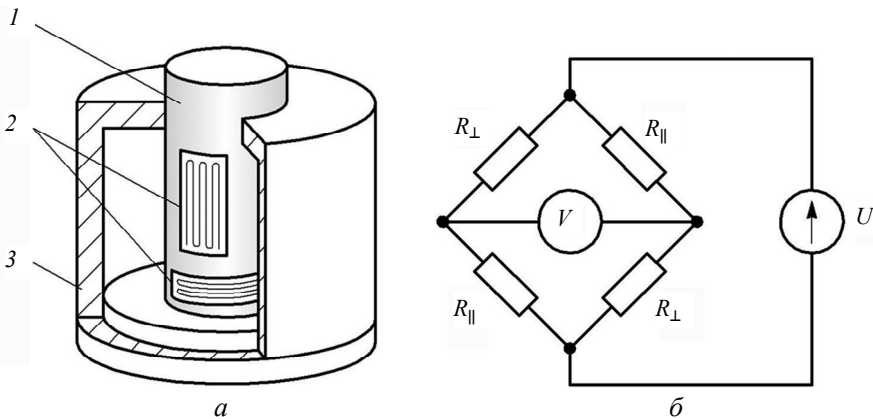


Рис. 3. Розташування тензочутливих елементів тензодатчика (а) і схема їхнього підключення (б): 1 – вузол деформації; 2 – тензочутливі резистивні елементи; 3 – корпус.

Для фіксування усадки під час пресування було виготовлено пристрій, що реєструє рух верхнього рухомого пуансона. Його побудовано на основі енкодерної стрічки, закріпленої на нерухомій частині рами установки, і оптичного датчика, що переміщається вздовж стрічки разом з верхнім струмовводом. Такий підхід дає змогу отримувати точність переміщення 70 мкм у великому діапазоні положень, і водночас не потребує калібрування, а вихідний сигнал є цифровим і не вимагає посилення.

Температуру контролювали на периферії прес-форми за допомогою вольфрам-ренийової термопари ВР-5/20, сигнал з якої посилювали прецизійним операційним підсилювачем. Калібрування проводили за оптичним пірометром. Точну температуру всередині зони пресування було обчислено за рахунок математичного моделювання розподілу температури у вузлах установки методом скінченних елементів. Для обробки сигналів, одержаних з кожного датчика, було розроблено та виготовлено головний пристрій, побудований на базі мікроконтролера (МК) AVR. Кожен із цих датчиків підключали до основного блоку, в якому знаходився МК, підсилювач сигналу термопари, джерела живлення та опорної напруги, а також пари сегментних індикаторів. Все це розміщували у компактному корпусі з габаритами 100×80×20 мм.

Незважаючи на невеликі розміри, головний пристрій дозволяв одночасно фіксувати чотири параметри: тиск, температуру, переміщення верхнього пуансону та час. Із заданим інтервалом інформацію зчитувалась з датчиків і в режимі реального часу передавалась на комп'ютер, де записувалась до файлу для подальшої обробки та аналізу. Частина інформації (значення тиску та температура) виводилася на цифровий дисплей на передній панелі. Для мікроконтролера було створено вбудоване програмне забезпечення (firmware) мовою С, у якому програмно було реалізовано інтерфейс USB 2.0. За цим інтерфейсом можливе підключення до будь-якого персонального комп'ютера.

За результатами, наведеними нижче, можна стверджувати, що використання джерела живлення, що працює на змінному струмі промислової частоти (50 Гц), по суті, дає такі ж результати, як і у разі використання джерела постійного струму. Але на відміну від імпульсних джерел, застосоване обладнання є дешевшим і незрівнянно простим у конструкційному плані, а як наслідок – надійним.

Визначення значень мікротвердості і тріщиностійкості проводили вимірюванням діагоналі відбитка та довжини радіальних тріщин, отриманих у разі вдавлювання алмазним індентором у формі чотиригранної піраміди з кутом при вершині  $\alpha = 136^\circ$  (піраміда Віккерса) за допомогою автоматичного мікротвердоміра NEXUS4504 за навантаження  $P = 2$  Н, часу витримки 10 с. Розрахунок мікротвердості проводився за виразом [14, 15]

$$H_V = \frac{kP}{(2a)^2}, \quad (1)$$

де  $k$  – коефіцієнт, що залежить від форми індентора, для піраміди Віккерса  $k = 1,854$ ;  $P$ , кг – навантаження на індентор;  $2a$ , мкм – середнє значення довжини обох діагоналей відбитка.

Коефіцієнт в'язкості руйнування  $K_{Ic}$ , що характеризує тріщиностійкість зразка, визначали за виразом [16, 17]

$$K_{Ic} = \xi \left( \frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left( \frac{H_V}{EF} \right)^{-0,4} \frac{H_V a^{0,5}}{F}, \quad (2)$$

за умови

$$0,25 \leq \frac{l}{a} \leq 2,5, \quad (3)$$

де  $\xi$  – безрозмірна константа (для кераміки має середнє значення 0,016);  $E$  – модуль Юнга, ГПа;  $H_V$  – мікротвердість;  $F$  – константа;  $l$ , м – довжина тріщини від кута відбитка піраміди Віккерса;  $a$ , м – напівдіагональ відбитка піраміди Віккерса [18].

Вимірювання теплопровідності проводили за методикою стаціонарного потоку тепла, частково описаного в [19]. Ця методика дає змогу отримувати температурні залежності теплопровідності в широкому інтервалі температур.

З готового спресованого зразка вирізали стрижень, довжина якого більша за поперечний розмір у кілька разів. Отриманий стрижень розташовували між приймачем та джерелом тепла, завдяки чому у ньому створювався поздовжній потік тепла і градієнт температури. Установка являє собою кріостат – герметичну комірку, в якій знаходиться зразок, поміщений у ємність з рідким гелієм, який, у свою чергу, занурений у рідкий азот. Для зменшення втрат тепла джерела повітря з камери відкачували до тиску  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст.

У середині камери, на термостаті, розміщували випробуваний зразок, на ньому закріплювали джерело тепла (нагрівач) та диференціальна мідь-константанова термопара. Вимірювання температури виконували платиновим термометром опору. За невеликих відмінностей у монтажі зразка в кріостаті було можливим вимірювання не тільки теплопровідності, але й інших транспортних характеристик твердого тіла – температуропровідності та електропровідності.

За специфікою даного методу, все тепло від нагрівача повинно передаватися зразку для утворення температури градієнта вздовж нього. Крім цього, тепло ще може розсіюватися і в навколишнє середовище, чому перешкоджає вакуумний прошарок. Якщо з конвективним перенесенням тепла вдається боротися за допомогою відкачування навколишнього газу, то у разі досягнення температури  $\sim 150$  К значний внесок починають вносити втрати тепла на випромінювання. Для запобігання цьому використовували екран, який розміщували навколо зразка. У разі “дублювання” зразка екраном, втратами на випромінювання можна знехтувати.

Вимірювання всіх величин, крім тиску, проводили нановольтметрами, підключеними до персонального комп'ютера. Для автоматизації вимірів у межах цієї роботи було написано програмне забезпечення для даного завдання та даного типу приладів.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В основі технології електроконсолідації, як і технології FAST/SPS, компактування відбувається за рахунок стиснення порошкоподібної вихідної речовини з паралельним нагріванням прямим і непрямим впливом електричного струму.

У [20] зроблено припущення, що електричний розряд у місці контакту частинок порошку може призводити до очищення поверхні і створювати поверхневі дефекти, що прискорюють зернограничну дифузію, тобто за рахунок додаткового об'єму  $\Delta\alpha$ :

$$D_b(\alpha) \rightarrow D_b^* = D_b^*(\alpha + \Delta\alpha), \quad (4)$$

де  $D_b(\alpha)$  – звичайне значення коефіцієнта зернограничної дифузії;  $\alpha$  – вільний об'єм кордонів;  $D_b^*$  – коефіцієнт зернограничної дифузії в теорії нерівноважних меж зерен.

Електричний розряд у газових середовищах добре описано у [21].

Процес, у якому електричний струм протікає через газове середовище під впливом електричного поля, супроводжується зміною стану газу. Існує безліч факторів, що впливають на цей процес, такі як склад газу, його тиск, форма та розташування електродів, а також геометрія створюваного електричного поля. Внаслідок такого розмаїття умов виникають різні види електричних розрядів у газах. Закони, що регулюють ці явища, виявляються складнішими

порівняно із законами провідності електричного струму в металах та неметалах. Електророзряд у газовому середовищі дотримується закону Ома тільки за невеликої різниці потенціалів, тому його електричні характеристики зазвичай описують з використанням вольтамперної характеристики. Одним з основних типів газових розрядів, який зазвичай виникає за низького тиску і невеликого струму, є розряд, що тліє.

Гази набувають здатності проводити електричний струм, коли до них можна застосувати процес іонізації. Якщо електророзряд виникає лише під впливом зовнішніх іонізаторів, тим самим вимагаючи постійного зовнішнього впливу підтримки іонізації, такий процес називають несамостійним газовим розрядом. У разі, коли розряд триває і після припинення впливу зовнішнього іонізатора, його називають самостійним.

Перехід від несамостійного електророзряду до самостійного в умовах однорідного електричного поля залежить від властивостей газового середовища та множення тиску газу  $p$  на відстань між електродами  $d$ , як, наприклад, це відбувається з зернами спечених порошків (рис. 4). По осі абсцис відкладено добуток  $p \times d$  в мм рт. ст.  $\times$  мм, по осі ординат – напруга пробую  $U_b$  у вольтах.

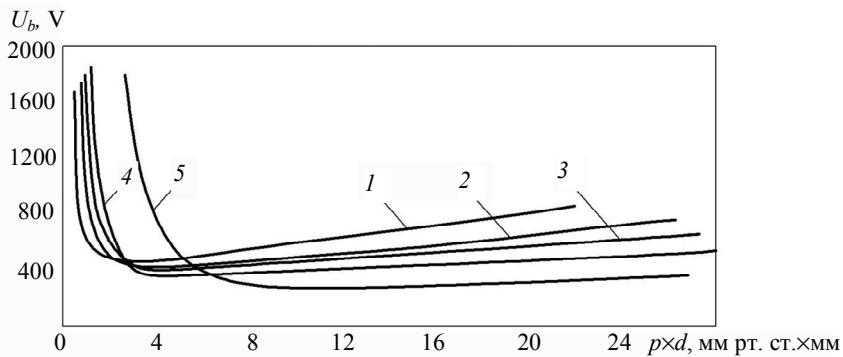


Рис. 4. Криві Пашена для різних газів [6]: 1 –  $\text{SO}_2$ ; 2 –  $\text{NO}$ ; 3 –  $\text{CO}_2$ ; 4 – повітря; 5 –  $\text{H}_2$ .

Перетворення несамостійного електророзряду на самостійний проявляється різким збільшенням електричного струму (позначено точкою  $E$  на графіку, рис. 5) і як електричний пробій газу. Відповідна напруга, необхідна для цього переходу, називається напругою запалювання.

Після короткого перехідного періоду самостійний газовий розряд переходить у стійкий стан. Всі описані вище електророзрядні явища відбуваються за постійної електричної напруги. Однак газові розряди можуть виникати і за змінної електричної напруги. Ці розряди залишаються стаціонарними, якщо частота змінної напруги досить висока (або, навпаки, настільки низька, що кожен напівперіод змінної напруги значно перевищує час встановлення розряду, тому кожен електрод по чергово стає катодом чи анодом).

Прикладом може бути високочастотний (ВЧ) електричний розряд, який може підтримуватися навіть без електродів (безелектродний розряд). Змінне електричне поле створює плазму у певному обсязі та передає електронам достатню енергію для підтримки

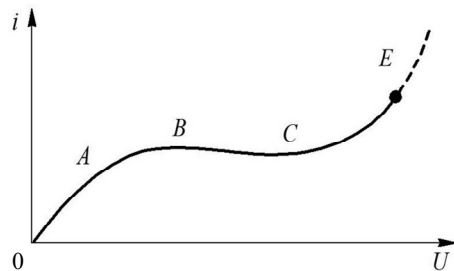


Рис. 5. Вольт-амперна характеристика тихого розряду [6].



іонізації, компенсуючи втрати заряджених частинок внаслідок дифузії та рекомбінації. Зовнішній вигляд і характеристики ВЧ-розрядів залежать від виду газу, його тиску, частоти змінного поля і потужності, що передається.

Наведені вище характеристики електророзрядних процесів пояснюють усю складність фізичних процесів, що відбуваються під час спікання методами SPS взагалі й електроконсолідації зокрема. Залежно від значення струму, що подається, і напруги, середовища спікання і самих порошкових сумішей механізми процесу спікання будуть змінюватися, і тут необхідно визначитися, який з наведених факторів має найбільший вплив на процес. Очевидно, необхідно робити експерименти як на порошках, що проводять електричний струм, так і на тих, що не проводять, порівнюючи їх за однаковими вольт-амперних характеристиками.

Проведені дослідження з гарячого пресування методом електроконсолідації у вакуумі для електричних струмів порошкових матеріалів, які не проводять струм, показують, що мікроструктура отриманих композитів дуже чутлива до температури спікання і часу витримки за максимальної температури [16]. Досить цікаві результати було отримано під час спікання нанопорошків монокарбіду вольфраму (WC), який проводить електричний струм [22, 23].

Відомо, що в системі W–C, поряд з WC низькотемпературної гексагональної і високотемпературної кубічної  $\alpha$  і  $\beta$  модифікацій відповідно, спостерігали поліморфізм  $W_2C_x$  [24].

Підвищена присутність фаз  $W_2C$  у продуктах, отриманих за допомогою нанотехнологій електроконсолідації, що удосконалюють, під тиском WC і композитів на його основі, у тому числі інструментального призначення, спонукає приділити окрему увагу можливим експлуатаційним наслідкам (у тому числі передбачуваному зниженню міцності і  $W_2C_x$  карбідизації вольфраму з трансформацією основного монокарбіду WC у семикарбід  $W_2C_7$ ) [25, 26]. З переходом до використання нанопорошків та формування нанорозмірних фазових структур у процесі виробництва твердосплавних WC–Co порошкових композитів необхідна підвищена увага до супутніх хімічних процесів, їхнього впливу на якість кінцевого продукту технологічних реалізацій [27].

Присутність фаз  $W_2C_x$  у продуктах електроконсолідації за участю порошкового WC, характерних для його розкладу з виділенням вуглецю, зафіксовано за допомогою рентгенографії й в наших композитних зразках з нанопорошкових сумішей  $Al_2O_3$ –WC (рис. 6, а), і в експериментах з твердосплавної порошкової комбінації BK8, посиленої нанопорошковими добавками WC (рис. 6, б). Водночас було помічено, що введення нанозерених добавок WC до стандартної вольфрамо-кобальтової порошкової комбінації підвищує вихід фаз  $W_2C_x$  в кінцевому продукті.

Є досить переконливе пояснення локальних сплесків температур до порогової межі (за нормального тиску 2780 °C), що відкриває “шлюзи” розкладання WC з виділенням фаз  $W_2C_x$  та вуглецю [28]. У [29] розглянуто отримання методом електроконсолідації інструментального матеріалу на основі мікропорошків WC з добавками нанопорошків того ж монокарбіду WC. Так звані двомодальні компоненти дають змогу поліпшити мікроструктуру, щільність і, отже, механічні властивості матеріалів. Наприклад, у [30] наведено деякі порівняльні характеристики фізико-механічних властивостей двомодального WC, отриманого методом електроконсолідації і за звичайного спікання у вакуумі. Якщо у разі звичайного вакуумного спікання твердість за Віккерсом  $H_V = 16,10$  ГПа, тріщиностійкість – 11,4 МПа·м<sup>1/2</sup>, теплопровідність – 61 Вт/(м·К), то у разі електроконсолідації (електроспікання) твердість складає 18,2 ГПа, тріщиностійкість – 15,3 МПа·м<sup>1/2</sup> і теплопровідність – 90 Вт/(м·К).

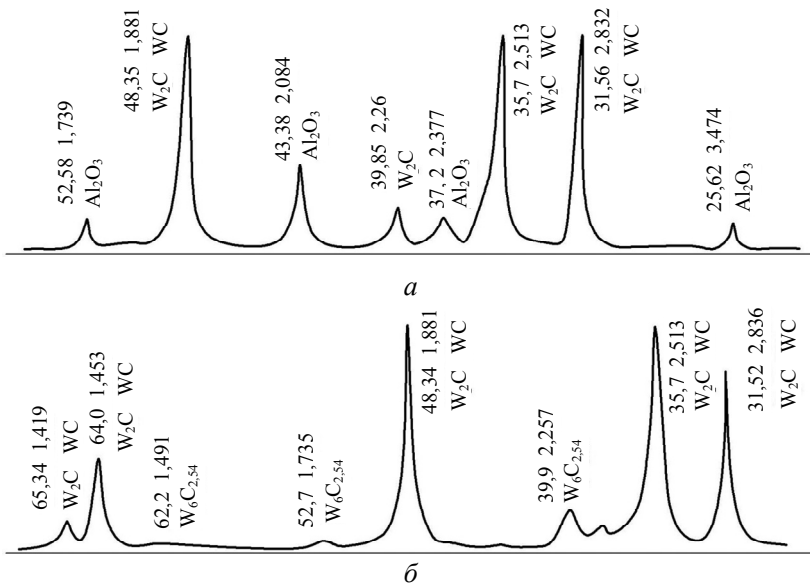


Рис. 6. Рентгенограми зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$  (50/50 %) <sup>1</sup> (а) та ВК8 з добавкою 15 % нанопорошку WC (б) після гарячого вакуумного пресування з прямим електронагріванням змінним струмом.

У традиційних технологіях спікання утворення локальних сплесків температур є складним, у тому числі із залученням фактора взаємного здавлювання зерен, що прагнуть до теплового зростання, трибологічного аспекту інтенсифікації тертя по ковзаючих один по одному їхніх межах. У разі гарячого пресування методом електроконсолідації з прямим пропусканням електричного струму через графітову форму наявність такої можливості є цілком природньою [31]. Підвищений температурний режим поза межами реєстрованої середньої за об'ємом камери спікання температури нагрівання її вмісту, необхідний для такого розкладання, відповідає низькотемпературній плазмі зони локальних електричних розрядів, наприклад, короткоживучої в ковзних іскрових розрядах в змінному електричному полі на межі газоподібного і твердотілого середовища між порою і порошковим консолідатом [32].

Дослідження процесів спікання різних композитів на основі оксиду алюмінію з карбідними добавками показують чутливість мікроструктури отриманих зразків до температури спікання та часу витримки кінцевої температури спікання [33–35].

На рис. 7 наведено деякі структури композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15SiC}^2$ , отриманого методом електроконсолідації за різних температур. Тиск пресування був 30 МПа, час витримки – 2 хв за максимальної температури.

Як видно на рис. 7, зі збільшенням температури спікання структура композита стає грубішою.

На рис. 8 наведено мікроструктуру композита, отриманого з нанодисперсної суміші  $\text{ZrO}_2\text{-20WC}$ , спеченої за температури 1600 °С, тиску 30 МПа, часу витримки 2 хв.

Як видно на рис. 8, деякі нанодисперсні зерна WC мають кулясту форму, яка зазвичай притаманна евтектичним сплавам. Оскільки в переглянутій літе-

<sup>1</sup> Тут і далі склад матеріалів наведено в % (за масою).

<sup>2</sup> Тут і далі формули композитів наведено у спрощеному вигляді зі складом матеріалів в % (за масою).

ратурі не вдалося знайти пояснення ефекту можливого утворення евтектики, можна зробити припущення, що цьому сприяють саме електророзрядні процеси під час проходження високоамперного струму.

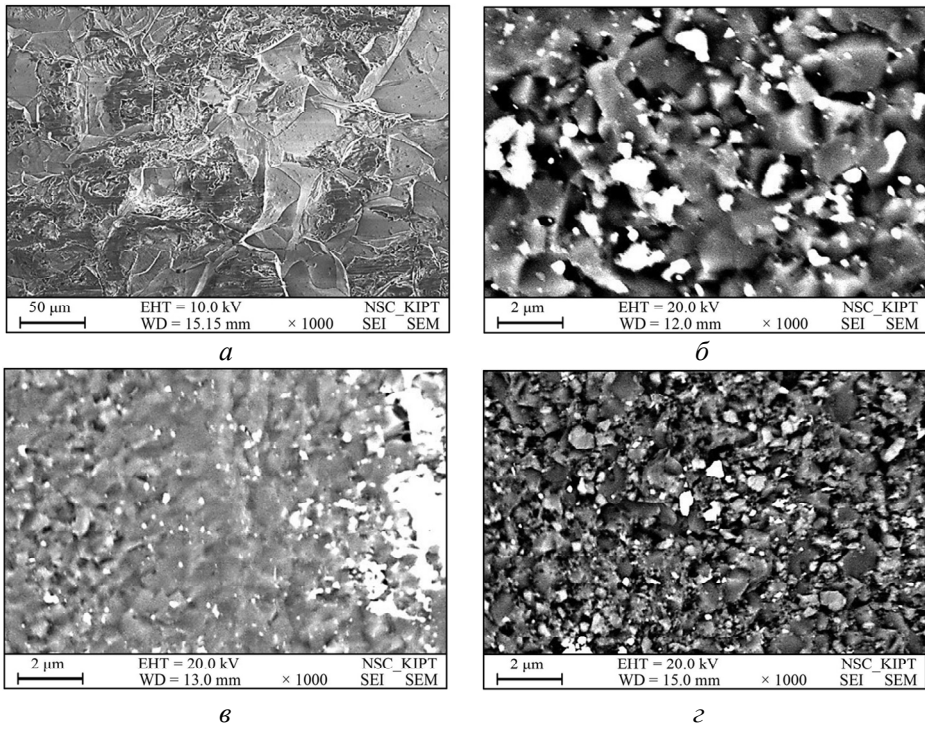


Рис. 7. Структура композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15SiC}$ , спеченого за температури 1600 (*a*), 1400 (*б*), 1400 (*в*), 1700 (*г*) °C.

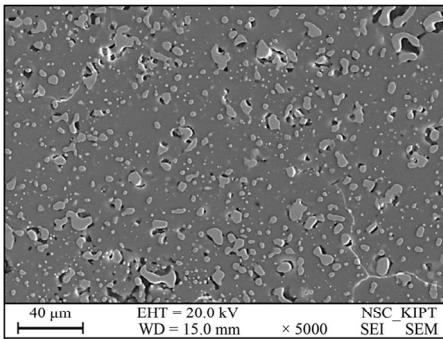


Рис. 8. Композиційний матеріал  $\text{ZrO}_2\text{-20WC}$ , отриманий за температури спікання  $T = 1600$  °C, тиску  $p = 30$  МПа та часу витримки 2 хв).

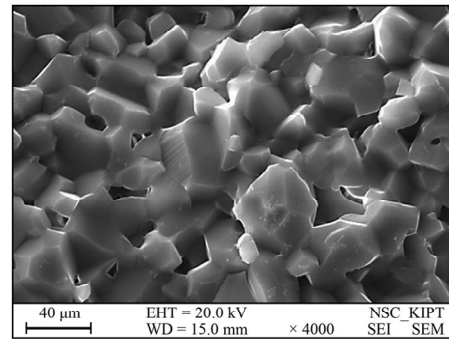


Рис. 9. Структура композита  $\text{ZrO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ , отриманого за температури спікання  $T = 1600$  °C, тиску  $p = 30$  МПа та часу витримки 2 хв.

На рис. 9 видно, що структура спеченого композита, в якому присутні два оксиди  $\text{ZrO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ , поряд з наночастинками містить і більші субмікронні зерна, які є результатом спікання агломератів наночастинок. Це говорить про актуальність процесу деагломерації нанопорошків, починаючи з отримання вихідних сумішей, а також у процесі спікання до певних температур.

Деякі порівняльні фізико-механічні властивості оксидно-карбідних нанокompозитів, одержаних методом електроконсолідації, наведено в табл. 4.

**Таблиця 4. Фізико-механічні властивості нанокompозитів**

Марка кераміки	$H_V$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Sigma_{\text{виг}}$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\lambda$ , Вт/(м·К)	Розмір зерна, мкм
ZrO <sub>2</sub> -20WC	20	5,8	0,55	4,5	20	0,2-0,5
ZrO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	5,1	0,62	5,6-6,0	18	0,5-1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15SiC	22	3,83	0,85	6,5	25	0,3-1

В табл. 4 можна помітити, що композит з нанопорошків оксиду алюмінію і карбиду кремнію, отриманий за оптимальних для нього режимів спікання в процесі електроконсолідації, має високі тріщиностійкість і міцність. Якщо порівняти отримані результати зі стандартним SPS способом, то, наприклад, композити ZrO<sub>2</sub>-WC з різним вмістом WC мають тріщиностійкість 4,9–6,0 МПа·м<sup>1/2</sup>, твердість  $H_V = 19-20$  ГПа [36], ZrO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – тріщиностійкість 5–6 МПа·м<sup>1/2</sup>, твердість  $H_V = 12,6$  ГПа [37], композити Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC з різним вмістом SiC – тріщиностійкість 5–7 МПа·м<sup>1/2</sup>, твердість  $H_V = 18-20$  ГПа [38], то можна звернути увагу на те, що рівень фізико-механічних властивостей зразків, отриманих методом електроконденсації, не поступається плазмово-імпульсним методам спікання, а в деяких випадках і перевершує.

### ВИСНОВКИ

Метод електроконсолідації дає змогу отримати різні композити на основі тугоплавких оксидів з тонкою структурою та фізико-механічними властивостями. Варіюючи режимами гарячого пресування, насамперед температурою спікання, часом витримки, а також швидкістю нагріву, можна отримати дрібнодисперсну структуру. Для отримання композитів із наноструктурою необхідно досягти оптимальних значень швидкості нагрівання, температури спікання та часу витримки на максимальній температурі. Чинник впливу часу витримки значно змінює мікроструктуру композитів, що спікаються. Можна передбачити, що низькочастотність змінного електричного струму 50 Гц підвищує ймовірність електророзрядного вивільнення електромагнітної енергії у більш довготривалих напівперіодах прямої і зворотної полярності порівняно з високочастотним генеруванням і, отже, роль іскрової плазми в спіканні порошоків, що пресують.

Отримані з використанням методу електроконсолідації композиційні матеріали не поступаються іншим методам (SPS і FAST) спікання, а з врахуванням, що цей метод порівняно з іншими більш простий, надійний та дешевий, то очевидною є його перевага у разі промислового застосування.

### ФІНАНСУВАННЯ

Ця робота отримала фінансування через проект MSCA4Ukraine, який профінансовано Європейським Союзом.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

E. S. Hevorkian<sup>1</sup>, V. P. Nerubatskyi<sup>2</sup>, V. O. Chyshkala<sup>3</sup>,  
S. V. Lytovchenko<sup>3</sup>, M. M. Prokopiv<sup>4</sup>, W. Samociuk<sup>1</sup>,  
V. A. Mechnik<sup>4</sup>

<sup>1</sup>University of Life Sciences in Lublin, Lublin, Poland

<sup>2</sup>Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup>Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>4</sup>Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Technological and innovative differences of the method  
of electroconsolidation as a type of method of plasma sintering  
of refractory compounds

*Some physical and technological features of the electroconsolidation process are considered, and its place among the numerous methods of electric discharge sintering is determined. The main advantages compared to other methods of densification of nanopowders are noted. The influence of sintering regimes on the formation of microstructure, features of inhibiting the growth of grains during heating, the influence of temperature and heating rate of the graphite mold on the physical and mechanical properties of ceramic composites were studied. The original data of the electroconsolidation process and physical and mechanical properties of nanocomposites obtained by this method are given. A probable diagram of electric discharge processes during the passage of high-amperage currents through a graphite mold is provided.*

**Keywords:** hot pressing, electroconsolidation, electric discharge, composite, nanopowder, sintering.

1. Babalola B., Ayodele O., Olubambi P. Sintering of nanocrystalline materials: sintering parameters. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, no. 3, art. e14070.
2. Golla B. R., Basu B. Spark plasma sintering of nanoceramic composites. *Compr. Hard Mater*. 2014. Vol. 2. P. 177–205.
3. Contreras J.E., Rodriguez E.A. Nanostructured insulators – a review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators. *Ceram. Int*. 2017. Vol. 43, no. 12. P. 8545–8550.
4. Wang L., Zhang J., Jiang W. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2013. Vol. 39. P. 103–112.
5. Ratzker B., Sokol M. Exploring the capabilities of high-pressure spark plasma sintering (HPSPS). *Mater. Des*. 2023. Vol. 233, art. 112238.
6. Hitchcock D., Livingston R., Liebenberg D. Improved understanding of the spark plasma sintering process. *J. Appl. Phys*. 2015. Vol. 117, no. 17, art. 174505.
7. Castro R., Benthem K. Sintering: Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes. Springer, 2013.
8. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*. 2021. Vol. 4. P. 160–198.
9. Guillon O. FAST/SPS: Mechanisms, materials, and technology developments. *Adv. Eng. Mater*. 2014. Vol. 16. P. 195–213.
10. Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications / P. Cavaliere (ed). Springer, 2019. 780 p.
11. Hulbert D.M., Anders A., Dudina D.V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J., Mukherjee A.K. The absence of plasma in “spark plasma sintering”. *J. Appl. Phys*. 2008. Vol. 104, no 3, art. 033305.
12. Hevorkian E.S., Azarenkov M.O., Lytovchenko S.L., Chyshkala V.O., Tymofeieva L.A., Melnyk O.M., Hutsalenko Y.H. Device for hot pressing powders by direct transmission of electric current: Pat. for invention 72841 Ukraine, MPK B22F 3/00. № u201203031; Appl. 15.03.2012; Publ. 27.08.2012, Bul. 16.
13. Gevorkyan E., Rucki M., Krzysiak Z., Chishkala V., Zurowski W., Kucharczyk W., Barsamyan V., Nerubatskyi V., Mazur T., Morozow D., Siemiątkowski Z., Caban J. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–WC nanopowders. *Materials*. 2021. Vol. 14, iss. 21, art. 6503.
14. Krzysiak Z., Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Rucki M., Chyshkala V., Caban J., Mazur T. Peculiarities of the phase formation during electroconsolidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> powders mixtures. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 17, art. 6073.
15. Radko I., Marhon M. Features of research of grip strength composite materials contact with electrical worn parts. *Machin. Energ*. 2016. Vol. 252. P. 176–185.

16. Gevorkyan E., Nerubatskiy V., Chyshkala V., Gutsalenko Y., Morozova O. Determining the influence of ultra-dispersed aluminum nitride impurities on the structure and physical-mechanical properties of tool ceramics. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2021. Vol. 6, no. 12 (114). P. 40–52.
17. Quinn G.D. Fracture toughness of ceramics by the vickers indentation crack length method: a critical review. *Mechan. Prop. Perform. Engin. Ceram. II: Ceram. Engin. Sci. Proc.* 2006. Vol. 27, no. 3. P. 45–62
18. Nerubatskiy V.P., Vovk R.V., Gzik-Szumiatka M., Gevorkyan E.S. Investigation of the effect of silicon carbide nanoadditives on the structure and properties of microfine corundum during electroconsolidation. *Low Temp. Phys.* 2023. Vol. 49, no. 4. P. 540–546.
19. Berman R. Thermal Conduction in Solids (Oxford Studies in Physics). Oxford University Press, 1976. 206 p.
20. Besson J.R., Abouaf M.S. The sintering behavior of ultrafine alumina particles. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1489–1493.
21. American Geophysical Union, National Research Council (U.S.). Geophysics Study Committee. The Earth's Electrical Environment, 1986. 263 p.
22. Kodash V.Y., Gevorkyan E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: Pat. 6,617,271 USA C04B35/36. Publ. 09.09.2003.
23. Kramer M., Kodash V., Gevorkyan E. Tungsten carbide cutting tool materials: Int. Pat. WO 2005/023729 A1C04B35/36. Publ. 17.03.2005.
24. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 455 с.
25. Пилянкевич А.Н. Вольфрама карбиды. *Химическая энциклопедия*: В 5 т: Т. 1. Сов. энциклопедия, 1988. С. 420–421.
26. Gevorkyan E., Rucki M., Sałaciński T., Siemiątkowski Z., Nerubatskiy V., Kucharczyk W., Chrzanowski Ja., Gutsalenko Yu., Nejman M. Feasibility of cobalt-free nanostructured WC cutting inserts for machining of a TiC/Fe composite. *Materials*. 2021. Vol. 14, is. 12, art. 3432.
27. McCandlish L.E., Kear B.H., Kim B.K. Chemical processing of nanophase WC–Co composite powders. *Mater. Sci. Techn.* 1990. Vol. 6. P. 953–957.
28. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 5, no. 45. P. 78–82.
29. Gevorkyan E., Gutsalenko Y., Prokopiv N. Effect of nanopowdered additions of tungsten monocarbide on properties of hard-alloy cutting material. *Fiabil. Durab.* 2011. No. 1(7). P. 1–62.
30. Prokopiv N.M., Gevorkyan E.S., Vovk R.V., Harchenko O.V., Chishkala V.A. Structure and properties of solid BK-60M alloy after electrosintering. *Funct. Mater.* 2018. Vol. 25, no. 2. P. 267–273.
31. Gevorkyan E.S., Nerubatskiy V.P., Vovk R.V., Chyshkala V.O., Kislitsa M.V. Structure formation in silicon carbide – alumina composites during electroconsolidation. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, iss. 5. P. 339–349.
32. Anderson K.R., Groza J.R. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Mater. Sci. Eng.* 1990. Vol. 27. P. 278–282.
33. Gevorkyan E.S., Rucki M., Kagramanyan A.A., Nerubatskiy V.P. Composite material for instrumental applications based on micro powder  $Al_2O_3$  with additives nano-powder SiC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 336–339.
34. Gevorkyan E., Mamalis A., Vovk R., Semiątkowski Z., Morozow D., Nerubatskiy V., Morozova O. Special features of manufacturing cutting inserts from nanocomposite material  $Al_2O_3$ –SiC. *J. Instrument.* 2021. Vol. 16, no. 10, art. P10015.
35. Gevorkyan E.S., Nerubatskiy V.P., Vovk R.V., Morozova O.M., Chyshkala V.O., Gutsalenko Yu.G. Revealing thermomechanical properties of  $Al_2O_3$ –C–SiC composites at sintering. *Funct. Mater.* 2022. Vol. 29, no. 2. P. 193–201.
36. Malek O., Lauwers B., Perez Y., De Baets P., Vleugels J. Processing of ultrafine  $ZrO_2$  toughened WC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, is. 16. P. 3371–3378.
37. Basu B., Vleugels J., Van der Biest O.  $ZrO_2$ – $Al_2O_3$  composites with tailored toughness. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 372, is. 1–2. P. 278–284.
38. Pezzoti G., Muller W. H. Strengthening mechanisms in  $Al_2O_3$ /SiC nanocomposites. *Comput. Mater. Sci.* 2001. Vol. 22, iss. 3–4. P. 155–168.

Надійшла до редакції 28.04.24

Після доопрацювання 04.05.24

Прийнята до опублікування 07.05.24