
ЛАБОРАТОРНАЯ
ТЕХНИКА

УДК 621.793

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2019 г. А. Ш. Асваров^{a,b,*}, А. Э. Муслимов^a, А. К. Ахмедов^b,
А. Х. Абдуев^b, В. М. Каневский^a

^a Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН

Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

^b Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
Россия, 367015, Махачкала, просп. Ярагского, 94

*e-mail: cht-ij-ran@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 10.03.2019 г.

Описана конструкция лабораторной установки для искрового плазменного спекания порошковых композиций различного состава и назначения. Определены основные действующие факторы процесса искрового плазменного спекания, характер и степень их влияния на механизм консолидации частиц порошковых смесей, структуру и свойства синтезируемой керамики. Приведены данные по синтезу керамических дисков Ø 25.4 мм из порошка моносulfида самария. Показано, что оптимизация режимов синтеза позволяет получить компактированный материал с плотностью, близкой к теоретической, и фазовым составом, идентичным составу исходной порошковой смеси.

DOI: 10.1134/S0032816219050033

1. ВВЕДЕНИЕ

В качестве одного из перспективных направлений поиска новых функциональных и конструкционных материалов рассматривается синтез керамических и металлокерамических материалов из порошковых композиций [1]. Конечные свойства материалов определяются не только составом композиций, но и условиями синтеза.

Используемые в настоящее время методы синтеза керамических и композиционных материалов можно условно разделить на две группы: “холодные”, подразумевающие предварительное компактирование с последующим спеканием, и “горячие”, при которых компактирование и спекание происходит в едином технологическом цикле. Наиболее полно условию вариативности действующих факторов удовлетворяет разработанная в конце прошлого века и динамично развивающаяся в настоящее время технология искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – SPS), при использовании которой компактирование, спекание и синтез материала происходят в едином цикле при одновременном воздействии нагрева, одноосного давления и мощных токовых импульсов [2–6].

В основе этой технологии лежит модифицированный метод горячего прессования, при кото-

ром электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. SPS-синтез характеризуется малой длительностью высокотемпературной фазы технологического цикла и существенным снижением интегральной температуры синтеза, что препятствует разрастанию зерен. Малая длительность высокотемпературной фазы процесса спекания способствует также сохранению исходного стехиометрического состава, что особенно важно при спекании компонентов с сильно различающимися теплофизическими свойствами.

Кроме того, пропускание через синтезируемый материал мощных токовых импульсов способствует активации твердофазных диффузионных процессов и газофазных микроплазменных физико-химических реакций на границах зерен.

В данной работе представлен вариант лабораторной установки искрового плазменного спекания для синтеза керамических и композиционных материалов на основе широкого спектра карбидов, оксидов, нитридов, сульфидов, боридов, металлических и металлокерамических порошковых композиций.

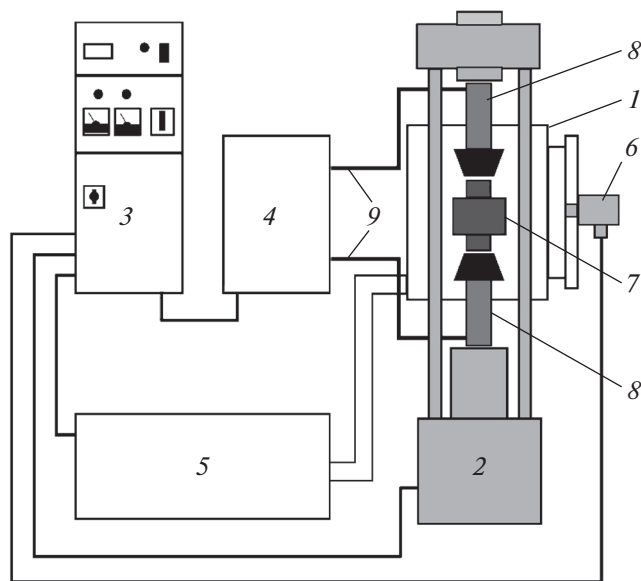


Рис. 1. Функциональная блок-схема установки. 1 — рабочая камера; 2 — гидравлический пресс; 3 — блок питания и управления; 4 — выходной трансформатор; 5 — откачная система; охлаждаемые вводы; 6 — пирометр; 7 — графитовая пресс-форма; 8 — подвижные штоки — электроды; 9 — гибкие электрические шины.

2. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка искрового плазменного спекания (рис. 1) имеет блочную структуру и состоит из 5 основных узлов: рабочей камеры, гидравлического пресса, блока управления и питания, откачной системы.

Рабочая камера установки (1), смонтированная на платформе широко распространенного гидравлического пресса П-50 (2), имеет форму расположенного вертикально водоохлаждаемого цилиндра $\varnothing 320$ и высотой 400 мм. Она выполнена из нержавеющей стали AISI304 толщиной 3 мм и снабжена водоохлаждаемой дверцей с системой тепловых экранов.

В геометрическом центре дверцы расположено прозрачное кварцевое окно для визуального контроля и измерения температуры с помощью пирометра КЕЛЬВИН-АРТО 2000 (6) с рабочим диапазоном температур 800–2000°C. Для низкотемпературных режимов синтеза в установке предусмотрен контроль температуры матрицы пресс-формы с помощью термопары, подключенной к измерителю-регулятору температуры ТРМ 210.

Для передачи на графитовую пресс-форму 7 усилия сжатия и электрического напряжения от выходного трансформатора 4 в верхний и нижний фланцы вмонтированы подвижные, электрически изолированные от корпуса камеры, латунные штоки — электроды 8 с водяным охлаждением.

Герметичность сопряжения штоков с фланцами обеспечивается с помощью системы кольцевых фторкаучуковых уплотнителей. Штоки соединены с вторичной обмоткой выходного трансформатора с помощью гибких медных шин 9.

На базе вакуумного агрегата АВР-50 (5) собрана откачная система, в которой комплектный форвакуумный насос 2НБР5Д заменен на более производительный — VRD-16. Это позволяет откачивать рабочий объем до 0,5 Па за 10 мин и поддерживать устойчивую работу системы как в предельном вакууме, так и в токе защитного газа при скорости напуска до 1 н.л./мин. Контроль давления в камере осуществляется с помощью вакуумметров 13ВТЗ-003 и THYRACONT VD 81. Для защиты откачной системы от загрязнения между ней и рабочей камерой установлены сетчатый фильтр и конденсатор с водяным охлаждением, в котором происходит конденсация паров, формирующихся при работе установки.

В общем случае, стоимость представленных на рынке установок SPS в значительной степени определяется стоимостью мощного импульсного источника питания. Анализ степени влияния различных действующих факторов на процессы спекания показывает, что замена импульсного источника на трансформаторный с аналогичными выходными параметрами, управляемый с помощью тиристорного регулятора мощности или электромеханического контактора, позволяет существенно снизить стоимость установки, не снижая ее функциональных возможностей.

Для получения максимально жесткой вольт-амперной характеристики источника питания, снижения его внутреннего сопротивления и массогабаритных характеристик был разработан понижающий трансформатор мощностью 20 кВт на торроидальном сердечнике сечением 100 см² с водоохлаждаемой вторичной обмоткой (рис. 2). Для снижения электрических потерь на подводящих кабелях выходной трансформатор выполнен в виде отдельного блока, расположенного в непосредственной близости от рабочей камеры. Максимальное напряжение холостого хода трансформатора устанавливается, в зависимости от диаметра пресс-формы и параметров процесса спекания, путем переключения первичных обмоток трансформатора.

Источник питания может работать как в непрерывном режиме, когда напряжение на первичную обмотку выходного трансформатора подается с помощью тиристорного регулятора мощности при рабочем токе до 2 кА, так и в импульсном режиме при работе с пресс-формами большого диаметра при токах от 2 до 5 кА, когда тиристорные ключи периодически шунтируются

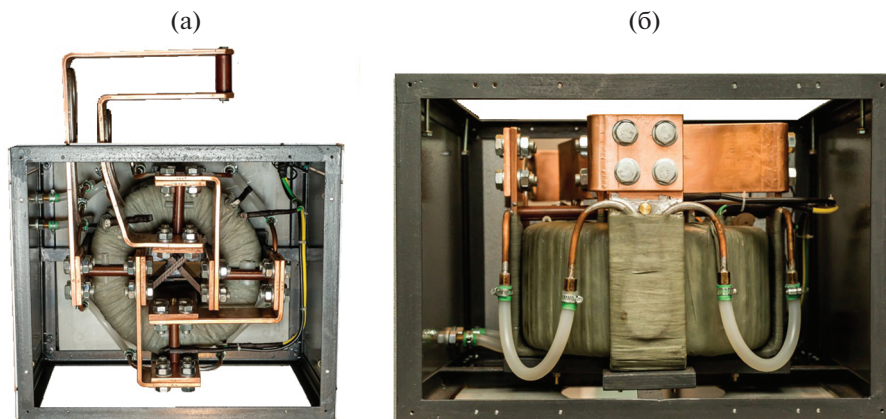


Рис. 2. Выходной трансформатор установки искрового плазменного спекания: а — вид сверху, б — вид сбоку.

соединенными параллельно контактами мощного пускателя.

Серьезным недостатком существующих систем SPS является их низкая энергоэффективность, обусловленная передачей значительной части тепла от пресс-формы водоохлаждаемым стенкам камеры и подводящим электродам, что требует увеличения мощности источника питания и подводящих коммуникаций. Этот аспект выходит на первый план при синтезе образцов большой площади, когда сопротивление пресс-формы с образцом сравнимо с выходным сопротивлением источника питания. Существенно увеличить сопротивление пресс-форм и одновременно снизить температурные градиенты по площади и в объеме синтезируемых образцов позволяет конструкция пресс-формы с перфорированными пуансонами [7]. Для дополнительного снижения тепловых потерь между пресс-формой и водоохлаждаемыми стенками камеры установлены тепловые экраны.

Основные характеристики разработанной установки: параметры питающей сети — 3 фазы, 380 В, 100 А, 50 Гц; максимальная мощность, потребляемая от сети, 25 кВт; рабочее напряжение на пресс-форме 1–5 В; рабочий ток 100–5000 А; давление прессования 10–50 МПа; рабочая температура 20–2000°C; максимальная скорость нагрева 500 К/мин; длительности: токовых импульсов 0.5–2 с, паузы между импульсами 0.5–2 с, высокотемпературной фазы спекания 0–60 мин; объем рабочей камеры 23 дм³; давление газа в рабочей камере в интервале 0.5 Па–50 кПа; диаметр используемых пресс-форм 15–76 мм; габаритные размеры установки (Д × Ш × В) — не более 2000 × 2000 × 2500 мм, масса не более 850 кг.

3. СИНТЕЗ КЕРАМИКИ СУЛЬФИДА САМАРИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Тонкие пленки моносulfида самария (SmS) перспективны для применения в качестве высокочувствительных тензодатчиков, газовых сенсоров, термоэлектрических преобразователей, материалов с гигантским отрицательным температурным коэффициентом расширения [8–11]. Одним из основных методов получения тонких пленок SmS является метод магнетронного распыления керамических мишеней. К керамическим мишеням для магнетронного распыления помимо однородности фазового состава и прочностных характеристик также предъявляется требование минимальной пористости.

Традиционно керамику из сульфидов металлов получают методом горячего прессования в вакууме или инертной атмосфере [12]. В работах [13, 14] предложен метод с.в.ч.-спекания предварительно спрессованных брикетов SmS в вакуумированном реакторе, в который для предотвращения образования фазы Sm₃S₄ в ходе длительного отжига при температурах 1600–1700°C дополнительно помещается металлический самарий. В результате происходит формирование механически прочной керамики, однако ее плотность составляет только 87% от теоретической плотности SmS (5.64 г/см³).

В данной работе методом SPS были синтезированы образцы керамики моносulfида самария в виде дисков Ø25.4 и толщиной 4 мм. В качестве пресс-порошка использовался дисперсный SmS (чистота 99%, содержание Sm₂O₂S ≤ 1 мол. %, фракция 20–50 мкм), полученный по традиционной ампульной методике из металлического самария и серы [10].

Для защиты пресс-форм от взаимодействия с прессуемым порошком SmS во внутреннее пространство графитовой пресс-формы были заложены

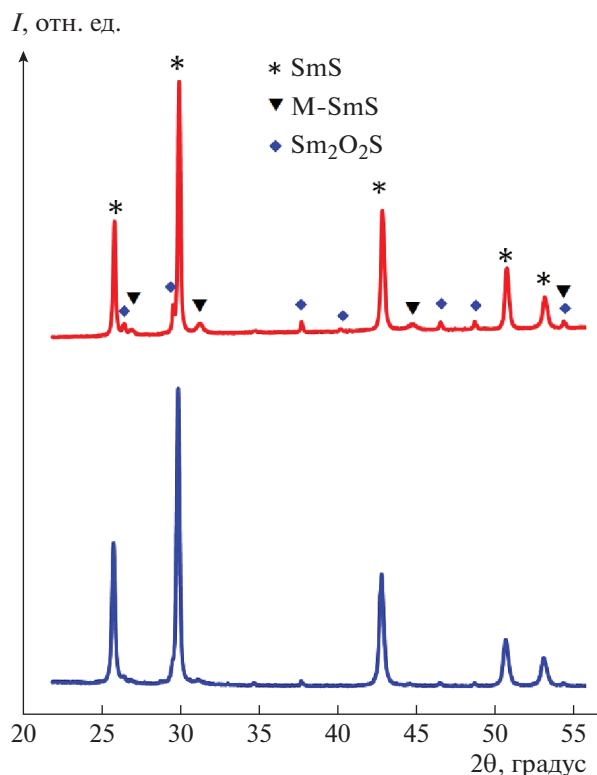


Рис. 3. Дифрактограммы исходного порошка SmS (внизу) и керамики, сформированной в ходе SPS-синтеза при 1200°C (вверху).

жены вставки из графитовой фольги. Предварительно к загруженной порошком пресс-форме, установленной между штоками, было приложено давление $P = 10$ МПа и проведено вакуумирование рабочей камеры до остаточного давления 0.5 Па, которое поддерживалось в течение всего процесса спекания.

Затем давление прессования P было увеличено до 40 МПа, и начат выход на рабочую температуру синтеза T со скоростью 100°C/мин. Диапазон температур синтеза варьировался от 900 до 1200°C. По достижении рабочей температуры давление прессования было доведено до 50 МПа и поддерживалось на этом уровне в течение всего процесса спекания (5 мин). По окончании процесса спекания нагрев выключался, давление прессования сбрасывалось до атмосферного и образцы остывали в вакууме до комнатной температуры. Сброс давления перед остыванием снижал остаточные механические напряжения в керамике, а следовательно, и ее склонность к растрескиванию.

Рентгенофазовый анализ исходного порошка и синтезированных образцов показал, что фазовый состав материала мало изменяется в данном интервале температур синтеза. В качестве примера на рис. 3а приведены дифрактограммы исходного порошка и образца керамики, синтезиро-

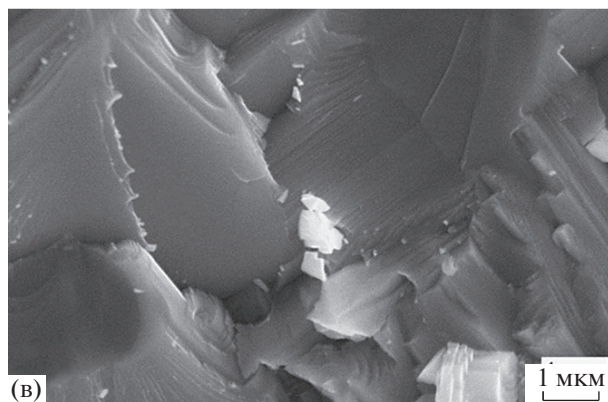
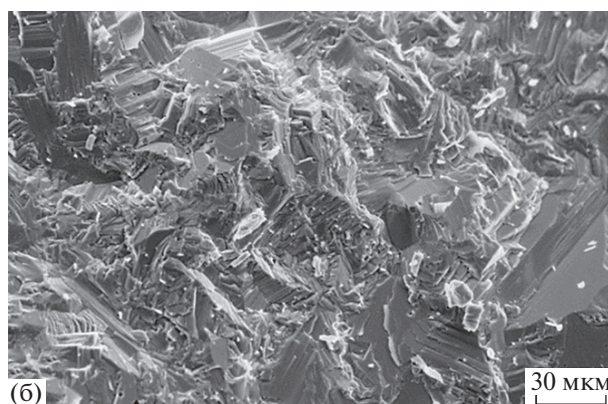
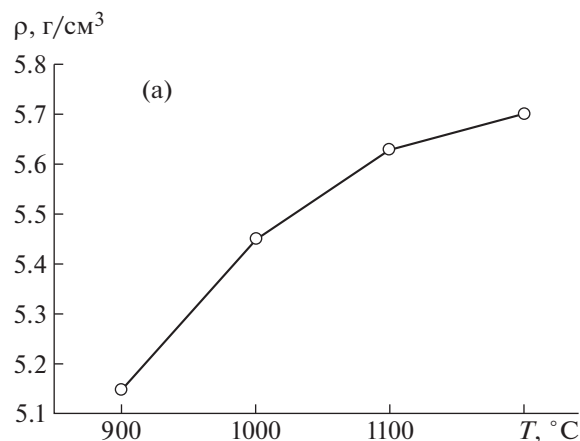


Рис. 4. Зависимость физической плотности керамики SmS от температуры SPS-синтеза (а) и микрофотографии керамики, полученной при температуре 1200°C (б, в).

ванного при максимальной температуре синтеза (1200°C). Можно видеть, что на обоих спектрах доминируют рефлексы, соответствующие кубической фазе SmS, находящейся в полупроводниковом состоянии (ICSD Pattern List 98-065-0942).

В результате SPS-синтеза для всех температур синтеза наблюдалось одинаковое незначительное увеличение интенсивности рефлексов, относящихся к “металлической” фазе SmS (M-SmS) и к гекса-

гональной фазе $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (ICSD Pattern List 98-064-7379). Увеличение содержания фазы M-SmS , по-видимому, связано с частичной стабилизацией “металлического” состояния SmS на поверхности зерен в результате возникновения сложной системы деформаций в объеме керамики при SPS-синтезе [15]. Незначительный рост содержания оксисульфидной фазы может быть обусловлен либо взаимодействием SmS с остаточным кислородом в рабочей камере в ходе SPS-синтеза, либо гидролизом SmS на поверхности керамики при “мокрой” абразивной шлифовке спеченных образцов [16].

На рис. 4а приведена зависимость физической плотности спеченной керамики от температуры SPS-синтеза. Можно видеть, что с ростом температуры синтеза плотность керамики увеличивается и при $T = 1200^\circ\text{C}$ достигает значения 5.7 г/см^3 . Превышение измеренной физической плотности у образца, синтезированного при $T = 1200^\circ\text{C}$, над табличным значением свидетельствует об изменении стехиометрии в сторону увеличения содержания самария, атомы которого могут быть расположены как в структурных позициях, так и заполнять анионные вакансии [14]. На соответствующих микрофотографиях скола керамики (рис. 4б, 4в) можно видеть, что в результате спекания при 1200°C формируется плотная беспористая керамика.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана лабораторная установка искрового плазменного спекания для синтеза широкого спектра керамических и композиционных материалов на основе проводящих, полупроводниковых и диэлектрических порошковых композиций. На примере сульфида самария показана применимость разработанной установки для синтеза керамики высокой плотности, пригодной для дальнейшего использования в качестве распыляемых мишеней при магнетронном осаждении функциональных слоев на основе SmS .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН в рамках выполнения Госзадания (АААА-А17-117021310364-1) в части разработки лабораторной установки и в рамках выполнения ра-

бот по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части изготовления мишеней сульфида самария.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohji T., Singh M.* Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.
2. *Bezdrozhev O., Borodianska H., Sakka Y., Vasyukiv O.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14(6). P. 4218. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8653>
3. *Essi M.M.-M., Yot P.G., Chevallier G., Estournes C., Pradel A.* // Digest J. Nanomaterials and Biostructures. 2011. V. 6 (4). P. 1777.
4. *Kim B.-N., Hiraga K., Morita K., Yoshida Y.* // Scripta Materialia. 2007. V. 57(7). P. 607 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.06.009>
5. *Gu Y.W., Loh N.H., Khor K.A., Tor S.B., Cheang P.* // Biomaterials. 2002. V. 23(1). P. 37. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00076-X)
6. *Wang H., Li J.-F., Nan C.-W., Zhou M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 092104 <https://doi.org/10.1063/1.2181197>
7. *Абдуев А.Х., Абдуев М.Х.-М., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К.* Патент на полезную модель RU 183245. U1 // Опул. 14.09.2018. Бюл. № 26
8. *Copel M., Kuroda M.A., Gordon M.S., Liu X.-H., Mahajan S.S., Martyna G.J., Moumen N., Armstrong C., Rossmagel S.M., Shaw T.M., Solomon P.M., Theis T.N., Yurkas J.J., Zhu Y., News D.M.* // Nano Lett. 2013. V. 13 (10). P. 4650. <https://doi.org/10.1021/nl401710f>
9. *Казаков С.А., Соколов А.В., Гревцев М.А., Шаренкова Н.В., Каминский В.В.* // Научное приборостроение. 2018. Т. 28. № 3. С. 137.
10. *Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44 (8). С. 1501.
11. *Takenaka K., Asai D., Kaizu R., Mizuno Y., Yokoyama Y., Okamoto Y., Katayama N., Suzuki H.S., Imanaka Y.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 122. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36568-w>
12. *Tsai M.S., Hon M.H.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. P. 2939. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2939>
13. *Бамбуров В.Г., Андреев О.В., Иванов В.В., Вороний А.Н., Горшков А.В., Полковников А.А., Бобылев А.Н.* // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 473. № 6. С. 676. <https://doi.org/10.7868/S0869565217120118>
14. *Полковников А.А., Андреев О.В.* Патент на изобретение RU 2 674 346. C1 // Опул. 07.12.2018. Бюл. № 34
15. *Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 4. С. 598.
16. *Андреев О.В., Высоких А.С., Ваулин В.Г.* // Журн. неорганич. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1414.