

получить простые, удобные для инженерных расчетов формулы, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

2. Производственная проверка полученных зависимостей, описывающих силовые параметры процесса штамповки, подтверждает их достоверность и возможность широкого использования при разработке новых технологических процессов штамповки биметаллических поршней ДВС.

**Список литературы:** 1. Лобанов В.К., Любченко А.П., Босин Е.Е. и др. Биметаллические штампованные поршни для форсированных ДВС// Механіка та машинобудування. - 2001. - № 1,2 - с. 274- 277. 2. Живов Л.И. К вопросу об определении усилий закрытой штамповки. - В сб.: Машины и технология обработки металлов давлением. МВТУ. - М.: Машгиз, 1953, с. 75-86. 3. Тарновский И.Я., Поздеев А.А., Гонаго О.А. и др. Теория обработки металлов давлением (вариационные методы расчета усилий и деформации). - М.: Металлургиздат, 1963, 672 с. 4. Журавлев А.З. Основы теории штамповки в закрытых штампах. - М.: Машиностроение, 1973, 221с.

*Поступила в редколлегию 08.09.2010*

**УДК 620.22: 66.067.124**

**Э. С. ГЕВОРКЯН**, докт. техн. наук, доц. УкрГАЗТ, г. Харьков  
**Ю. Г. ГУЦАЛЕНКО**, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ», г. Харьков

## **НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ С ЭЛЕКТРОНАГРЕВОМ ПРЯМЫМ ТОКОПОДВОДОМ**

Розглянуто проблему горячего пресування нанопорошків з оксиду алюмінію із отриманням тонкодисперсної високощільної структури у кінцевому продукті. Визначено механізм консолідації нанопорошків з неструмопровідного матеріалу під комбінованою дією прямого електронагріву і пресування. Виділено роль ковзних іскряних розрядів на межі діелектричних часток нанопорошку в очищенні їх поверхонь, зменшуванні розмірів пор та ущільненні в процесі консолідації.

Рассмотрена проблема горячего прессования нанопорошков из оксида алюминия с получением тонкодисперсной высокоплотной структуры в конечном продукте. Определен механизм консолидации нанопорошков из нетокопроводного материала под комбинированным действием прямого электронагрева и прессования. Выделена роль скользящих искровых разрядов на границе диэлектрических частиц нанопорошка в очистке их поверхностей, уменьшении размеров пор и уплотнении в процессе консолидации.

**Введение и постановка задачи.** Вопросы плотной консолидации нанопорошков, в особенности тугоплавких керамических материалов инструментального назначения, продолжают привлекать внимание исследователей прежде всего с позиций обеспечения тонкодисперсных структур в полученных керамиках, определяющих их физико-механические свойства, эксплуатационную надежность и стойкость готовых изделий.

Для получения наноструктурных материалов из тугоплавких соединений, в том числе нетокопроводных, в последнее время расширяется практика

использования техники и технологий FAST-метода спекания электрически активированным внешним полем (Field Activated Sintering Technic [1]), а также примененного и развиваемого нами SPS-метода прямого электронагрева (Spark Plasma Sintering [2]).

С нашей точки зрения это объясняется в основном следующим. Во-первых, возможностью быстрого нагрева пресс-формы до высоких температур, из чего следуют не только прямые скоростные преимущества, но и сравнительное сдерживание обычно интенсивного роста зерен исходного порошка, способствующее формированию в конечном продукте функционально более эффективных структур более тонкой дисперсности. Во-вторых, относительной простотой промышленных установок с возможностью использования обычного переменного тока промышленной частоты без дополнительной комплектации специальными импульсными генераторами. В-третьих, возможностью получения керамических заготовок относительно больших размеров и сложных форм.

Процессы спекания обычных порошков тугоплавких соединений подробно рассмотрены в работе [3]. Авторами [4] изучены закономерности спекания различных неметаллических нанопорошков, в том числе тугоплавких соединений. Если процесс влияния электрического тока на спекание металлических порошков также можно считать достаточно исследованным [5], то процесс горячего прессования с применением электрического тока при спекания нанопорошков, несмотря на многочисленные зарубежные публикации в области спекания этих порошков, изучен мало, в том числе в части механизмов спекания порошков на основе оксида алюминия, без изделий из которого практически невозможно представить современную инструментальную промышленность.

В данной статье представлены некоторые результаты исследования закономерностей механизмов спекания нанопорошков оксида алюминия в процессе горячего прессования в графитовых формах при пропускании через порошок электрического тока.

**Теоретические аспекты решения.** Тугоплавкое тело алюмооксидного консолидата сочетает высокую твердость и повышенную хрупкость. Усадка заготовок в процессе спекания, как правило, сопровождается уменьшением количества дефектов кристаллической структуры, шероховатости поверхности частиц, пористости, а также ростом зерен и гомогенизацией. Непосредственно к самому процессу спекания можно отнести только два явления: рост площади контакта между частицами и сближение центров частиц, т.е. собственно усадку, остальные перечисленные явления являются сопутствующими.

Как известно, спекание приближает систему, состоящую из отдельных частиц, к термодинамическому равновесию, т.е. это процесс, в ходе которого избыточная энергия системы уменьшается. Можно предположить, что именно эта энергия свободной поверхности, поверхности границ и дефектов кристаллической решетки является главной движущей силой спекания. Величину этой движущей силы можно оценивать, учитывая размеры частиц, из которых сформована заготовка. Например, удельная поверхность порошков карбидов после размола обычно составляет 1-5 м<sup>2</sup>/г; порошков, полученных плазмо-химическим синтезом, – 10-40 м<sup>2</sup>/г [3]. Если принять, что в результате любого

метода формования получают заготовки пористостью 40%, то очевидно, что избыточная энергия такой системы достаточно велика. Она и выполняет основную работу по уплотнению, вызывая течение вещества в пустоту (поры). С некоторым приближением, следуя авторам [3], можем допустить, что течение вещества к поверхности с отрицательной кривизной осуществляется под некоторым эффективным давлением  $P_{э.н.}$  вызываемым поверхностным натяжением:

$$P_{э.н.} = 2\gamma / r, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – свободная поверхностная энергия, кДж/мкм<sup>2</sup>;  $r$  – размер зерна, мкм.

Это давление достаточно велико для прессовки из нанодисперсных частиц, где размер пор сопоставим с размером частиц. Эквивалентное давление, действующее по крайней мере в начальный период спекания, для нанодисперсных порошков очень велико и, естественно, вызывает быстрое уплотнение  $\dot{\epsilon}$ , например, по механизму ползучести:

$$\dot{\epsilon} = A P_{э.н.}^{\nu} \exp(-E_{ан}/RT), \quad (2)$$

где  $A$ ,  $R$ ,  $\nu$  – постоянные;  $E_{ан}$  – энергия активации ползучести, кДж.

Другой движущей силой процесса уплотнения, наряду с избыточной энергией, является энергия границы раздела зерен, отделяющая участки нанозерен с различной ориентацией друг от друга. Следует учитывать, что при нагревании вначале между частицами в прессовке образуется физический контакт и в дальнейшем – разветвленная система границ, т.е. вначале свободная поверхностная энергия, вызывая уплотнение системы, тратится также на образование границ, избыточная энергия которых в дальнейшем является движущей силой процесса спекания. Образование разветвленной системы границ происходит в результате термически активированного скольжения по границам зерен в начальный период спекания. Поэтому при медленном нагреве до температуры спекания между частицами образуются совершенные плоские границы малой протяженности, и уплотнение протекает очень медленно, что ведет к росту зерна. И наоборот, в результате быстрого нагревания по механизму термически активированного скольжения по границам нанозерен, в результате того, что поверхность раздела границ на порядок меньше поверхности нанопорошка, дальнейшее уплотнение прессовки протекает по подобному реализации механизма ползучести характеру (2), но значительно быстрее:

$$\dot{\epsilon} = A_1 P_{э.г.}^{\nu} \exp(-E_{ан}/RT), \quad (3)$$

где  $P_{э.г.}$  – эффективное давление, обусловленное сокращением поверхности раздела границ,  $P_{э.г.} \ll P_{э.н.}$ .

Следующей движущей силой спекания является энергия несовершенств кристаллической решетки. Она служит причиной ускоренного обмена мест:

$$n_a = n_0 \exp(-E_{аан}/RT), \quad (4)$$

где  $n_a$  – число атомов, которые покинули свое место в решетке и заняли вакансионный узел;  $n_0$  – структурный фактор, не зависящий от температуры;  $E_{аан}$  – энергия активации аннигиляции дефектов, кДж. Эта величина в нарушенной решетке сильно понижается. Поэтому для активного уплотнения материала необходимо по возможности сильно нарушить структуру, измельчая вещество, что и происходит в нанопорошках, полученных плазмо-химическим способом. В

процессе спекания количество несовершенств кристаллической решетки значительно уменьшается.

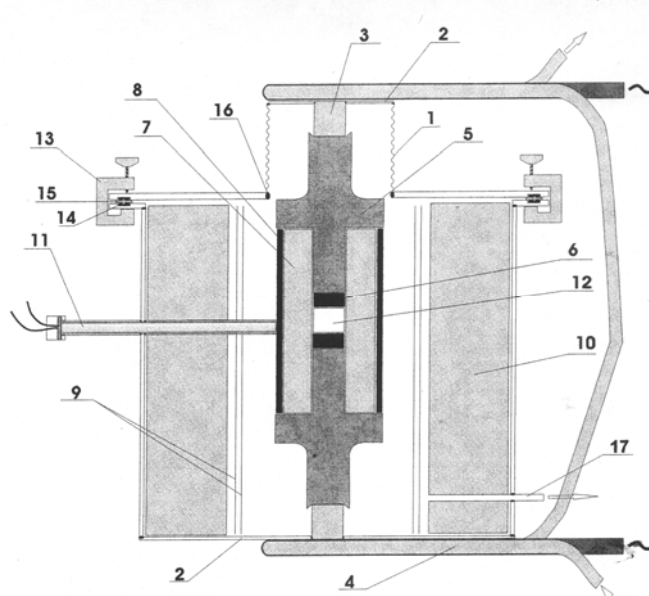


Рис. 1 – Устройство для горячего вакуумного прессования с прямым электронагревом: 1 – сильфон (X18Н10Т), 2 – фланцы (X18Н10Т), 3 – самоохлаждающиеся тоководы (медный сплав), 4 – водоохлаждаемые тоководы (медная трубка), 5 – пуансоны (графит), 6 – прокладка (графитовый лист), 7 – разборная пресс-форма (графит), 8 – втулка (углекомпозит), 9 – экраны (молибденовая жесть), 10 – теплоизоляция (муллитокремнеземистое огнеупорное волокно), 11 – термопара ВР–5/20, 12 – объект консолидации, 13 – зажимы (диэлектрик), 14 – прокладка (резина), 15 – прокладка (диэлектрик), 16 – стыковочные узлы вакуумной сварки, 17 – ввод к вакуумному насосу

**Экспериментальные исследования. Связь с предыдущими разработками.** В наших экспериментальных исследованиях использовались нанопорошки оксида алюминия с размером зерна 60-80 нм производства компании Sumitomo (Япония). Исследуемые нанопорошки засыпались в графитовые пресс-формы без связующих материалов. Скорость нагрева составляла 50, 250 и 500 °С/мин вплоть до 1400 °С. Температура выдержки 2 минуты. Образцы имели диаметр 19 мм и высоту 5 мм. Устройство основной рабочей части установки горячего прессования с прямым электронагревом, размещенной между плитами пресса, представлено на рис. 1.

Установлено [6], что при спекании в момент достаточно большой электрической нагрузки на рабочую смесь в графитовой пресс-форме в зонах межчастичных контактов возникают электрические разряды. Согласно физике этого процесса, они должны вызывать образование плазмы, что естественно приводит к очистке и активизации поверхности спекаемых порошков. Очистка поверхности частиц порошка в свою очередь приводит к образованию чистых границ зерен и активации самого процесса спекания. Например, авторами [7] обнаружено, что при спекании нанопорошков Al, которые имеют на поверхности неоднородный слой  $Al_2O_3$ , толщиной около 5 нм, этот слой был удален в образовавшемся электрическом поле, в результате чего порошок был уплотнен до

практически теоретической плотности данного материала. Следует отметить, что в этом случае применялся импульсный ток высокой частоты.

Успех горячего прессования в условиях прямого токоподвода к содержащей рабочую смесь нетокопроводных частиц оксида алюминия графитовой пресс-форме в значительной степени определяют скользящие искровые разряды, каналы которых в соответствии с известной теорией и практикой [8] ситуационно могут стелиться по поверхности частиц-диэлектриков. С большой вероятностью можно предположить, что прежде всего именно образование плазмы в результате действия этих разрядов и приводит к очистке и активации нетокопроводных поверхностей консолидируемых частиц по наблюдению [7] и в наших предшествующих [9] и настоящих опытах. Очистление частиц нетокопроводящих зерен под действием скользящих по их поверхностям искровых разрядов позволяет повысить их однородность, способствует повышению и химической чистоты конечного продукта, и степени уплотнения спекаемых порошков.

Локальный нагрев от действия искровых разрядов генерирует локальные температурные всплески, дополнительно тормозящие рост зерен нанопорошков, спекаемых в SPS-технологиях.

На рис. 2 видно, что после спекания  $Al_2O_3$  содержит небольшие поры во всех образцах, независимо от скорости и температуры нагрева. Однако никакого катастрофического роста зерна не наблюдается.

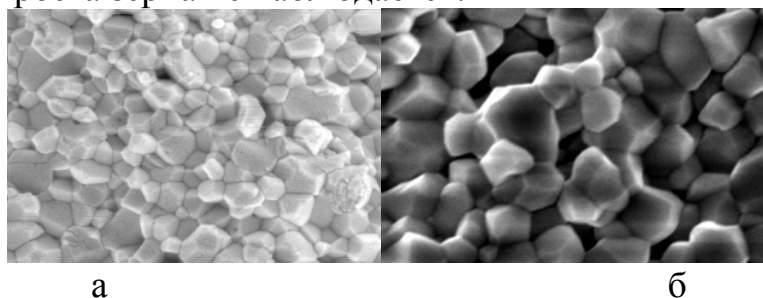


Рис. 2 – Структура  $Al_2O_3$ , спекание при 1100 °C (а) и при 1400 °C (б), x30000

В наших опытах размер зерна оставался субмикронным даже при не самом быстром нагреве. При скорости нагрева 500 °C/мин размер зерна был в 5-6 раз больше, чем в исходных порошках. Тогда как при нагреве со скоростями 250 и 50 °C/мин размер зерна превосходил исходный в 30-40 и в 60-90 раз соответственно. Окончательный размер зерна при самом медленном подъеме температуры составил 6-9 мкм. Для сравнения: в случае обычного спекания чистого  $Al_2O_3$  при 1850 °C размер зерна исходно аналогичного порошка достигает до 30 мкм [10]. Установлено, что в случае быстрого подъема температуры обеспечивается субмикронный размер зерна в конечном продукте. При этом объем пористости с повышением скорости нагрева уменьшается. Разброс размеров пор наблюдается в каждом случае нагрева. Быстрый нагрев используется с целью подавления роста зерна, торможения диффузионных механизмов переноса, которые, как известно, заметно влияют на уплотнение. Из анализа уплотнения оксида алюминия [11] также следует, что на раннем этапе спекания не может быть не учтена диффузия на границах зерен.

Скоростное спекание сокращает поток вакансий и уменьшает большие поры, а также ограничивает рост зерна. Быстрое уменьшение пористости увеличивает мобильность на границах зерен, делает спекание тонких чистых порошков более чувствительным к нагреву. Этот процесс приводит к разукрупнению очагов пористости и образованию значительного количества мелких пор. Мелкие поры создают дополнительные помехи на границах зерен, препятствующие их быстрому росту.

Проведенные исследования по кинетике спекания нанопорошков оксида алюминия показали, что скорость уплотнения зависит от температуры и приложенного давления и слабо зависит от скорости подъема температуры (рис. 3).

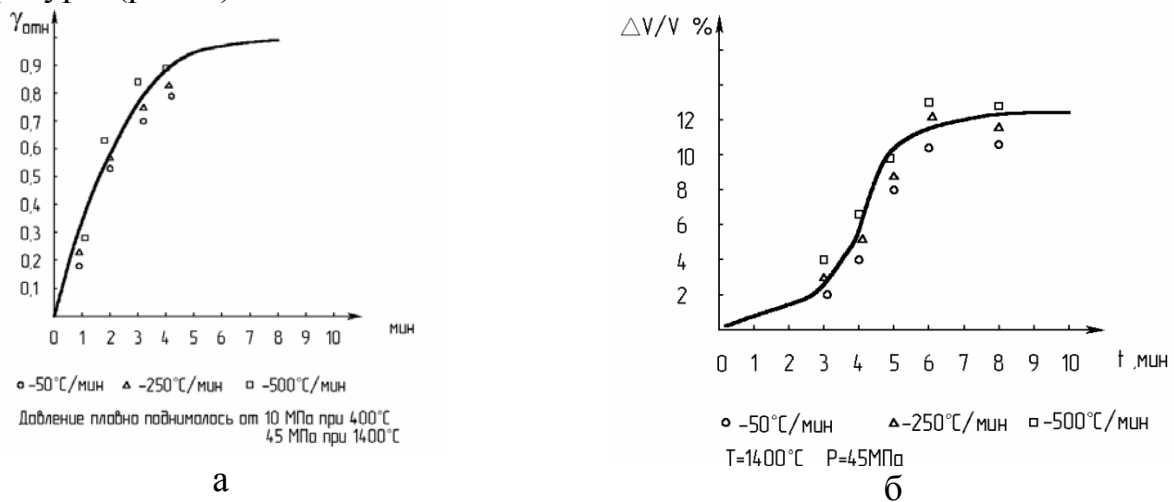


Рис. 3 – Изменение относительной плотности (а) и усадки (б)  $Al_2O_3$  при различных скоростях нагрева

**Заключение.** Достаточно близкую к теоретической плотность (на уровне 95%) в работе с исследуемыми нанопорошками  $Al_2O_3$  нам удалось получить уже при температуре 1400 °С. Дальнейшее развитие нано- и субмикроструктурного инструментального материаловедения композитов на алюмооксидной основе мы предполагаем осуществлять в комбинации  $Al_2O_3$ –WC, в том числе опираясь на собственный опыт исследований [12], согласно которому консолидированный горячим прессованием с прямым электронагревом монокарбид WC также с увеличением в пределах одного порядка наследует тонкодисперсную исходную структуру (40-70 нм), поддерживаемую в нем в процессе спекания и по его итогам в субмикропределах (до 300-400 нм), что вполне согласуется с полученными нами результатами по  $Al_2O_3$  и позволяет предполагать позитивное влияние этого эксплуатационно важного основания и на выходные показатели исходно нанопорошковой SPS–комбинации  $Al_2O_3$ –WC.

**Список использованных источников:** 1. Groza J. R., Zavaliangos A.K. Sintering activation by external electrical field // Material Science. – 2000. – №28. – PP. 171–177. 2. Bernhard F., Le Gallet S., Spinassou N. Dense nanostructured materials obtained by spark plasma sintering and field activated pressure assisted synthesis sintering from mechanical activated powder mixtures // Science of Sintering. – 2004. – №36. – PP. 155-164. 3. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Горичок Я. О. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвёрдых материалов. – Киев: Наук. думка, 1986. – 208 с. 4. Скороход В.В., Уварова I.B., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в

наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180 с. 5. *Райченко А.И.* Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока – М.: Металлургия, 1987. – 128 с. 6. *Guicciardi S.* Composition dependence of mechanical and wear properties of electroconductive ceramics // Порошковая металлургия. – 1999. – №3-4. – С. 32-41. 7. *Anderson K. R., Groza J. R.,* Surface oxide debonding in field assisted powder sintering // Mater. Sci. Engin. – 1990. – №27. – PP. 278-282. 8. Особенности скользящего разряда на границе раздела диэлектриков с различной диэлектрической проницаемостью / *В. К. Башкин, Г. П. Кузьмин, И. М. Минаев, А. А. Рухадзе, И. Б. Тимофеев* // Прикладная физика. – 2005. – №6. – С. 54-59. 9. Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WC powders activated by electric field / *E. S. Gevorkyan, Yu. G. Gutsalenko, V. A. Chishkala, A. P. Khrishtal* // Proceedings of the 5-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2005 4-7 Sept. 2005, Vrnjacka Banja, Serbia and Montenegro. – PP. 694-696. 10. *Brook R. J.,* Proc. Br. Ceram. Soc, 1982, vol. 32, pp. 7-24. 11. *Jhonsen D.L.* Ultra –Rapid Sintering of Ceramics // Science of Sintering. New Direction for Materials Processing and Microstructural Control / Ed. by D.P. Uskokovic, Hayne Palmour III and R.M. Spriggs.– N.Y.: Pergamon Press, 1989. – PP. 497-506. 12. *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Некоторые закономерности горячего прессования нанопорошков монокарбида вольфрама // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Зб. наук. пр. Темат. вип.: Технології в машинобудуванні.– 2008. – №35. – С. 44-48.

*Поступила в редколлегию 15.09.2010*

**УДК.621.742**

**В. Ю. СЕЛІВЬОРСТОВ**, канд. техн. наук, доцент, НМетАУ, м.

Дніпропетровськ,

**О. О. ЛОЄВСЬКА**, аспірант НМетАУ, м. Дніпропетровськ,

**Ю. В. ДОЦЕНКО**, канд. техн. наук, доцент, НМетАУ, м. Дніпропетровськ,

**В. П. ДОЦЕНКО**, канд. техн. наук, доцент, ОНПУ, м. Одеса

### **ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ СТУПЕНЯ ДИСПЕРСНОСТІ ПРОКАТНОЇ ОКАЛИНИ НА МІЦНІСТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗОФОСФАТНОЇ ХТС**

Представлені результати досліджень вибору раціонального способу отримання залізовмісної складової формувальних та стрижневих залізофосфатних ХТС різної дисперсності за допомогою кульових млинів, а також вплив дисперсності окалини на міцність сумішей даного типу.

Ключові слова: прокатна окалина, дослідження, дисперсність, залізофосфатна суміш, міцнісні властивості.

Представлены результаты исследований выбора рационального способа получения прокатной окалины различной дисперсности в шаровых мельницах для формовочных и стержневых железифосфатных ХТС, а также влияние дисперсности окалины на прочность смеси данного вида.

Ключевые слова: прокатная окалина, исследования, дисперсность, железифосфатная смесь, прочностные свойства.

**Вступ.** У ливарному виробництві поширюється застосування залізофосфатних пов'язуючих композицій та на їх основі холоднотвердіючих формувальних та стрижневих сумішей (ХТС) і футерувальних мас.

В якості вихідних компонентів залізофосфатних ХТС можливе використання залізовмісних відходів ливарного та металургійного виробництва