

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ СПЕКАНИЕ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Д.В. ДУДИНА^{1, 2, 3}, канд. хим. наук,
старший научный сотрудник
(¹ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск,
²НГТУ, г. Новосибирск,
³ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)

Поступила 19 февраля 2017
Рецензирование 09 марта 2017
Принята к печати 14 апреля 2017

Дудина Д.В. – 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 15,
Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,
e-mail: dina1807@gmail.com

На примерах систем Ti_3SiC_2 -Cu, Fe-Ag, NiO-Ni, Cu_2O -Cu и Fe-Al проводится анализ некоторых особенностей поведения смесей порошков металлов и композитов с металлическими матрицами при электроискровом спекании. Обсуждаются физико-химические аспекты формирования контактов между композиционными агломератами, полученными механической обработкой порошковых смесей в высокоэнергетической мельнице. Рассматриваются условия эффективного восстановления оксидных пленок, присутствующих на металлических частицах, в условиях электроискрового спекания. В условиях, традиционно использующихся для консолидации металлических порошков методом электроискрового спекания, удаление оксидов происходит за счет их восстановления углеродом, присутствующим в камере установки электроискрового спекания. Анализируются возможности метода электроискрового спекания для получения композитов с металлическими матрицами, сочетающих различные механизмы упрочнения, а также для получения пористых материалов с высокими значениями открытой пористости.

Ключевые слова: электроискровое спекание, композиты с металлической матрицей, металлы, микроструктура.

DOI: 10.17212/1994-6309-2017-2-45-54

Введение

Электроискровое спекание (в англоязычной литературе Spark Plasma Sintering (SPS)) основано на пропускании импульсов постоянного электрического тока через проводящую пресс-форму, в которой находится порошок проводящего или непроводящего материала [1–3]. Интерес к данному методу обусловлен возможностями интен-

сификации спекания и сохранения ценных структурных характеристик материала в спеченном состоянии за счет значительного сокращения времени воздействия по сравнению с традиционными методами спекания. Возможность реализации больших скоростей нагрева позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах. Благодаря указанным достоинствам электроискровое спека-

*Исследования спекания порошковых смесей Fe-Al выполнены в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0021).

ние позволяет получать объемные материалы с мелкозернистой структурой, сохранять метастабильные фазы и получать материалы с микроструктурой, недостижимой другими методами компактирования. Для композитов с металлическими матрицами электроискровое спекание представляется перспективным с точки зрения получения материалов с матрицами, имеющими нанокристаллическую структуру [4].

Особенности поведения металлических материалов при электроискровом спекании определяются способностью порошковой заготовки проводить электрический ток, присутствием оксидных пленок на частицах и относительно низкими температурами плавления большинства металлов, делающими возможным плавление областей межчастичных контактов при прохождении электрического тока. В случае малого размера частиц и высокой теплопроводности материала контакты между частицами не перегреваются, но строение контактных зон и состав приповерхностного слоя оказывают влияние на общее сопротивление порошкового компакта [5]. В литературе присутствуют и данные об эрозионных процессах на контактах между металлическими частицами в пористых компактах, полученных электроискровым спеканием [6]. В последнее время уделяется особое внимание образованию контактов между разнородными частицами (частицами различных материалов) при электроискровом спекании [7].

На начальных стадиях электроискрового спекания контакты между частицами металлического порошка являются областями более высокого электрического сопротивления по сравнению с объемом частицы вследствие геометрических эффектов и присутствия оксидных пленок. Уменьшение концентрации оксидов металлов при пропускании электрического тока через систему наночастиц никеля, покрытых оксидной пленкой, наблюдалось в ходе модельных экспериментов, проводившихся в колонне просвечивающего электронного микроскопа [8]. Авторам работы [9] удалось достичь уменьшения концентрации оксидов в материале, спеченном из частично окисленного порошка меди, только при проведении процесса электроискрового спекания в атмосфере водорода. Вопрос об очищении межчастичных контактов частиц металлов от оксидных пленок под воздействием импульсов электрического тока остается предметом дискуссии [10].

В настоящей работе проводится анализ некоторых особенностей поведения смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами при электроискровом спекании. Экспериментальные данные были получены в последние годы при участии автора. В работе обсуждаются физико-химические аспекты формирования контактов между композиционными агломератами, полученными механической обработкой порошковых смесей в высокоэнергетической мельнице. Рассматриваются возможности восстановления оксидных пленок, присутствующих на металлических частицах, на примерах электроискрового спекания частично окисленных порошков меди и никеля. Анализируются свойства плотных и пористых металлических материалов, формирующиеся благодаря особенностям метода электроискрового спекания.

Методика проведения исследований

Композиционные порошки Ti_3SiC_2 -Cu с содержанием силикокарбида титана 3–18 об.% были получены при помощи механической обработки смесей в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при ускорении мелющих шаров $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ и $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ [11]. Композиционные агломераты Fe-50 об.% Ag также были получены обработкой порошковых смесей в мельнице АГО-2 [12]. Для исследования спекания порошков частично окисленных металлов были получены порошки частично окисленных меди и никеля [13]. Для этого порошок меди электролитический (ПМС-1, 99,7 %) выдерживали на воздухе при 250°C в течение 30 мин. Порошок никеля карбонильного (99,9 %) выдерживали на воздухе при 400°C в течение 30 мин. Для приготовления смесей Fe-50 об.% Al использовали порошки карбонильного железа (99,9 %, Р-10) и алюминия (99,9 %, ПАД-6) [14].

Электроискровое спекание проводили на установке Spark Plasma Sintering SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония) с использованием графитовой пресс-формы и графитовых пуансонов или пуансонов из вольфрама. Схема установки электроискрового спекания представлена на рис. 1. Скорость нагрева в экспериментах с Ti_3SiC_2 -Cu составляла $50^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Температура спекания композитов Ti_3SiC_2 -Cu составляла 850°C . В начале цикла Ti_3SiC_2 -Cu спекания

к образцу было приложено давление 5 МПа. Когда температура образца $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ достигала 300 °С, давление повышалось до 40 МПа. Спекание агломератов состава Fe-50 об.% Ag проводили при температуре 600 °С и давлении 40 МПа.

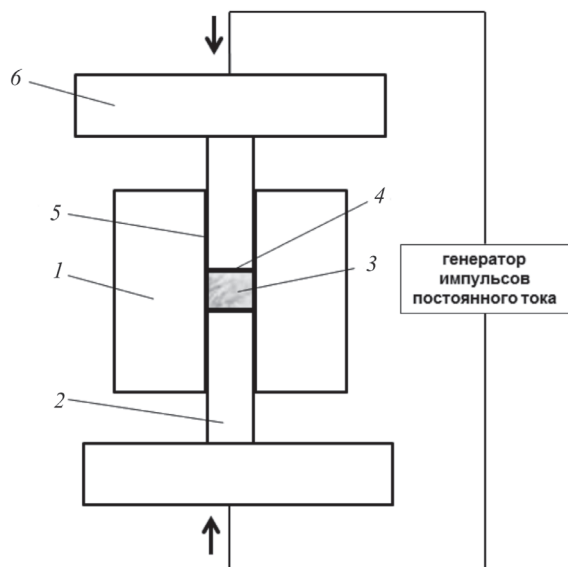


Рис. 1. Схема установки электроискрового спекания:

1 – графитовая пресс-форма; 2 – графитовые пуансоны; 3 – образец; 4, 5 – защитная фольга; 6 – графитовые диски

Спекание частично окисленного порошка никеля проводили при давлении 10 МПа, частично окисленного порошка меди – при 40 МПа. Спекание частично окисленного порошка меди проводили при 700 и 900 °С, частично окисленного порошка никеля – при 800 °С. Скорость нагрева в экспериментах с частично окисленными порошками составляла 70 °С·мин⁻¹.

Смеси порошков Fe-50 об.% Al спекали без приложения давления при температурах 700...900 °С. Скорость нагрева в экспериментах с Fe-50 об.% Al составляла 70 °С·мин⁻¹. Для защиты пресс-формы и пуансонов от воздействия спекаемого материала использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Для частично окисленного порошка никеля проводили сравнительные эксперименты по спеканию в контакте с медной фольгой.

Для проведения рентгеновских исследований порошков и спеченных компактов использовали дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с излучением Cu Kα. Был проведен полнопрофильный анализ рентге-

нограмм компактов, полученных из порошков $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$, по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия). Для проведения микроструктурных исследований использовали растровые электронные микроскопы Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope (Япония) и Carl Zeiss EVO50 (Германия). Твердость спеченных материалов по Виккерсу определяли при помощи прибора 402-MVD (Wolpert Wilson Instruments, Германия) при нагрузке 100 г. Представляемые значения твердости являются средним значением из 10 измерений. Открытую пористость алюминиды железа FeAl измеряли методом заполнения пор жидкостью. В качестве жидкости использовали этанол.

Результаты и обсуждение

1. Особенности электроискрового спекания композиционных агломератов, полученных механической обработкой порошковых смесей в высокоэнергетической мельнице

1.1. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$

В работе [11] нами были исследованы микроструктурные изменения в компактах, сформированных из композиционных частиц $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ различной морфологии. В случае обработки смесей в мельнице при ускорении шаров 200 м·с⁻² порошковые агломераты (3–5) об.% $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ имеют пластинчатое строение. На рис. 2 показана микроструктура спеченного материала, полученного из порошков 5 об.% $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$, обработанных в мельнице при ускорении шаров 200 м·с⁻².

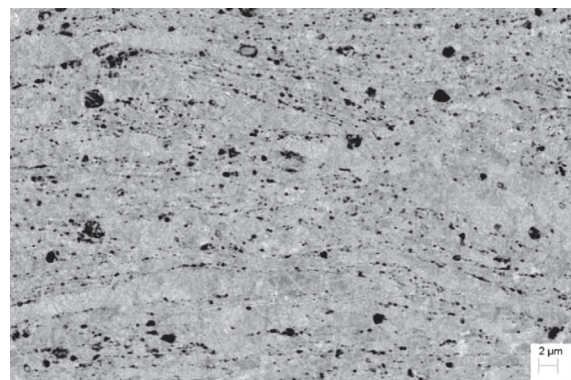
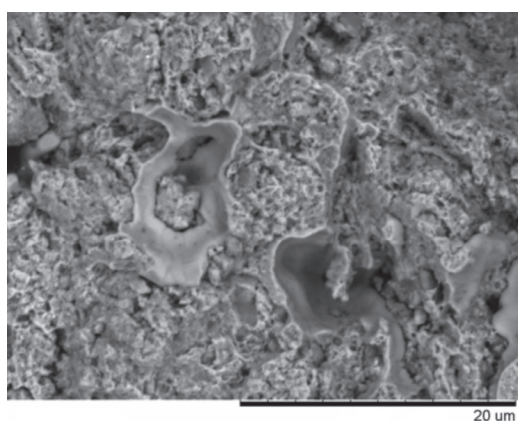


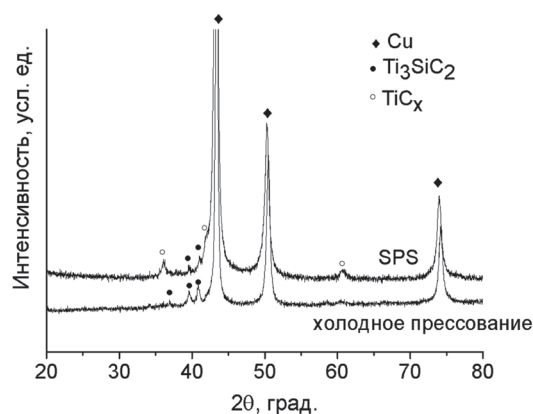
Рис. 2. Структура спеченного компакта, полученного из смеси порошков 5 об.% $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$, обработанной в мельнице при ускорении шаров 200 м·с⁻², температура спекания 850 °С

При увеличении интенсивности механического воздействия – увеличении ускорения шаров до $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ – на смеси того же состава морфология и размеры агломератов изменяются. Агломераты становятся более крупными, для них нехарактерно пластинчатое строение, многие частицы имеют близкие размеры в трех измерениях. При увеличении содержания силикокарбида титана в медной матрице до 18 об.% происходит уменьшение размера получаемых агломератов, при этом их структура становится более рыхлой. Частицы состава 18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu имеют неправильную форму и шероховатую поверхность. Эксперименты по электроискровому спеканию порошков 18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu показали, что в материале имеет место локальное плавление медной матрицы на контактах между агломератами (рис. 3, а), не

наблюдавшееся в случае спекания агломератов состава (3–5) об.% Ti_3SiC_2 -Cu в тех же условиях. Плавление на контактах между агломератами в случае состава 18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu можно объяснить более высоким контактным сопротивлением между композиционными агломератами неправильной формы по сравнению с контактным сопротивлением между частицами составов (3–5) об.% Ti_3SiC_2 -Cu, имеющих пластинчатое строение. Из рентгенограмм, представленных на рис. 3, б, следует, что в компакте до спекания присутствуют фазы Ti_3SiC_2 и Cu (рентгенограмма компакта, полученного холодным прессованием), а в процессе спекания образуется дефицитный по углероду карбид титана TiC_x – продукт химического взаимодействия меди и силикокарбида титана. Его образование описывается реакцией $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{TiC}_x + \text{Cu}(\text{Si})$.



а



б

Рис. 3. Скол компакта, полученного электроискровым спеканием композиционных порошков 18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu при 850°C (а), рентгенограммы компактов, полученных прессованием при комнатной температуре (холодное прессование) и электроискровым спеканием при 850°C (б)

В табл. 1 представлены относительная плотность и твердость композитов, полученных из порошков Ti_3SiC_2 -Cu, а также размер кристаллитов, параметр решетки и уровень микроискажений решетки меди. Параметр решетки меди в исходном порошке электролитической меди составляет $3,615 \text{ \AA}$. Увеличение параметра решетки меди свидетельствует о растворении в ней кремния в процессе спекания. В композитах 5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu размеры кристаллитов оказываются меньше, чем в композитах 3 об.% Ti_3SiC_2 -Cu, что связано с замедлением роста кристаллитов меди

при спекании в присутствии дисперсных частиц. Композиты Ti_3SiC_2 -Cu, полученные в более интенсивных режимах механической обработки, проявляют более высокие значения твердости, более высокий уровень микроискажений решетки меди и меньший размер кристаллитов. Важно отметить, что сохранение малого размера кристаллитов металлов при компактировании является существенным преимуществом метода электроискрового спекания.

При сохранении размера зерна металлической матрицы на уровне нескольких десятков

Таблица 1

Относительная плотность композитов D , полученных электроискровым спеканием порошков Ti_3SiC_2 -Cu при 850 °С, параметр решетки меди, размер кристаллитов меди, микроискажения решетки меди ε и твердость по Виккерсу

Состав	Ускорение шаров, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$	D , %	Параметр решетки меди, Å	Размер кристаллитов меди, нм	ε , %	Твердость по Виккерсу, МПа
3 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	95	3,621	92	0,16	1350
5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	92	3,625	76	0,22	1500
3 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	92	3,618	55	0,33	2000
5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	89	3,622	50	0,31	1900
18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	82	3,630	20	0,10	2900

нанометров упрочнение композиционного материала будет достигаться за счет присутствия дисперсных частиц и мелкокристаллического состояния матрицы. В табл. 2 представлены оценки вкладов различных механизмов упрочнения в композитах (3–5) об.% Ti_3SiC_2 -Cu. Предел текучести материала рассчитан из величин твердости с учетом соотношения [15]

$$H = 3\sigma,$$

где H – твердость материала; σ – предел текучести. Предел текучести меди составляет 80 МПа. Величина упрочнения дисперсными частицами по механизму Орована [16] оценивалась как

$$\Delta\sigma = \varphi Gb/(L - d),$$

где φ – коэффициент, равный 2; G – модуль сдвига матрицы (модуль сдвига меди составляет 47,7 ГПа); b – вектор Бюргерса матрицы (для меди вектор Бюргерса составляет 2.555 Å); L – расстояние

между частицами; d – диаметр частиц. Расстояние между частицами рассчитывалось как

$$L = d(\pi/6f)^{1/3},$$

где f – объемная доля частиц. Расчеты проведены для дисперсных частиц размером 200 нм (см. рис. 2). Из данных табл. 2 можно заключить, что в полученных композитах наиболее существенным является суммарный вклад дислокационного и зернограничного упрочнения.

1.2. Fe-Ag

Исследованы микроструктурные изменения при электроискровом спекании композиционных порошков Ag-50 об.% Fe, полученных механической обработкой смесей порошков железа и серебра в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [12]. В условиях электроискрового спекания плавление серебра имело локальный характер, как и в случае спекания агломератов состава 18 об.% Ti_3SiC_2 -Cu. Как видно из рис. 4, обла-

Таблица 2

Механизмы упрочнения в композитах, полученных электроискровым спеканием композиционных порошков (3–5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu)

Состав	Ускорение шаров, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$	Твердость по Виккерсу, МПа	Предел текучести (оценка), МПа	Суммарное упрочнение, МПа	Упрочнение дисперсными частицами, МПа	Дислокационное и зернограничное упрочнение, МПа
3 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	1350	450	370	70	300
5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	1500	500	420	110	310
3 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	2000	670	590	70	520
5 об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	1900	630	550	110	440

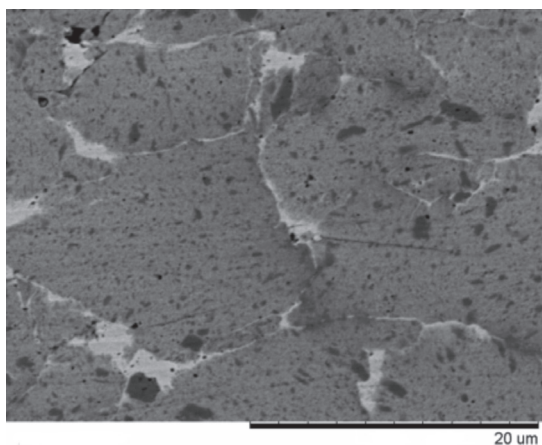


Рис. 4. Микроструктура компакта, полученного электроискровым спеканием порошковых агломератов Fe-50об.% Ag, температура спекания 600 °С, давление 40 МПа

сти, обогащенные серебром (светлые области), распределены в компактном материале по границам композиционных агломератов. Поскольку перераспределение фаз происходило только в ограниченном объеме материала, растворение железа из спекенного композита в соляной кислоте позволило получить нанопористое серебро, представляющее интерес как материал мембран.

2. Электроискровое спекание частично окисленных металлических порошков

2.1. Спекание частично окисленного порошка меди (система Cu_2O -Cu)

Содержание Cu_2O в частично окисленном медном порошке составляло 50 об.%. Было установлено, что уменьшение содержания оксида (до 40 об.%) происходит только в слое материала,

прилегающего непосредственно к графитовой фольге во время спекания, как следует из рентгенограмм, представленных на рис. 5, а и б. После удаления графитовой фольги шлифованием торца компакта на соответствующей рентгенограмме соотношение интенсивностей рефлексов Cu_2O и Cu соответствует частично окисленному порошку до спекания.

На рис. 6 показан скол компакта, полученного из частично окисленного порошка меди спеканием при 900 °С. В верхней части рисунка показан торец компакта и графитовая фольга, находившаяся в контакте с компактом во время спекания. Торцевой слой компакта отличается от объема компакта и состоит из металлической меди вследствие восстановления Cu_2O углеродом. Таким образом, в случае электроискрового спекания частично окисленного порошка меди восстановление оксида Cu_2O имеет место только в приповерхностном слое компакта, непосредственно контактировавшего с графитовой фольгой. Концентрация оксида меди в центральной части компакта не изменяется.

2.2. Спекание частично окисленного порошка никеля (система NiO-Ni)

Были исследованы фазовые и микроструктурные превращения при электроискровом спекании частично окисленного порошка никеля в контакте с графитовой и медной фольгами [13]. В случае контакта с графитом восстановление оксида NiO происходит в слое, толщина которого соизмерима с толщиной компакта. Установлено, что восстановление оксида никеля NiO при

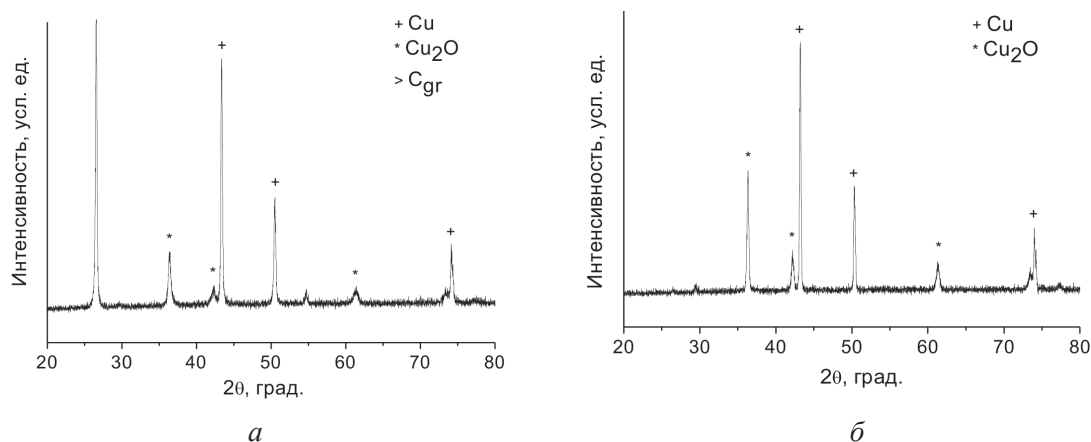


Рис. 5. Рентгенограммы компакта, спекенного методом электроискрового спекания из частично окисленного порошка меди при 700 °С, 40 МПа: графитовая фольга, прилегавшая к торцу компакта во время спекания, сохранена (а), графитовая фольга удалена шлифованием (б)

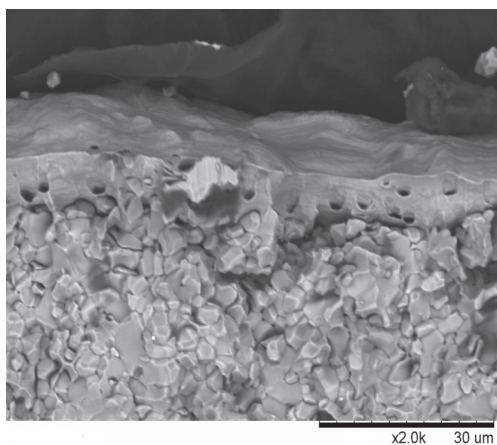


Рис. 6. Скол компакта, полученного из частично окисленного порошка меди электроискровым спеканием при 900 °С, 40 МПа

электроискровом спекании происходит в случае контакта спекаемого материала с графитовой фольгой и не происходит в случае наличия барьерного слоя из медной фольги между компактом и графитовым пуансоном.

Различия в поведении частично окисленной меди и частично окисленного никеля при спекании в условиях контакта с графитовой фольгой объясняются существенной растворимостью углерода в никеле и отсутствием растворимости углерода в меди. Таким образом, уменьшение концентрации оксидов при электроискровом спекании частично окисленных порошков металлов в режимах, обычно используемых для компактирования металлических порошков, не связано с действием электрического тока, а определяется восстановлением оксидов металлов углеродом графитовой оснастки и/или графитовой фольги.

3. Реакционное электроискровое спекание без приложения давления для получения материалов с высокой пористостью (на примере получения пористого алюминид железа FeAl)

Основными преимуществами электроискрового спекания для синтеза пористых материалов являются возможности высоких скоростей нагрева (за счет протекания электрического тока непосредственно через образец) и относительно высоких скоростей охлаждения образцов (за счет используемого в установках электроискрового спекания систем водяного охлаждения), позволяющих осуществлять синтез и минимизировать усадку компакта.

В системе Fe-50 об.% Al в условиях электроискрового спекания и горячего прессования

имеет место одна и та же последовательность фазовых превращений с ростом температуры спекания: $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{Fe} + \text{FeAl} \rightarrow \text{FeAl}$ [14]. Реакционное электроискровое спекание смесей порошков железа и алюминия при 700, 800 и 900 °С позволяет получить пористые материалы FeAl с общей пористостью 47, 47, 53 % и открытой пористостью 41, 41, 46 % соответственно. Для сравнения были проведены эксперименты на установке горячего прессования. Монофазный алюминид железа FeAl, полученный в условиях горячего пресса при 800 °С, имел открытую пористость, равную 33 %. В работе [17] были получены алюминид железа FeAl с открытой пористостью 45...49 % с использованием порообразующих агентов, разлагающихся в процессе спекания с образованием газообразных продуктов. Преимущества синтеза, проведенного в данной работе, заключается в том, что высокие значения открытой пористости были получены без использования порообразующих агентов. Таким образом, реакционное электроискровое спекание смесей порошков железа и алюминия позволяет получить пористый алюминид железа FeAl с высокими значениями открытой пористости.

Выводы

1. При электроискровом спекании композиционных порошков, полученных механической обработкой компонентов в планетарной шаровой мельнице и представляющих собой агломераты неправильной формы, плавление материала и локальные химические реакции происходят по границам агломератов.

2. В композитах $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$, содержащих (3–5) об.% Ti_3SiC_2 и полученных из порошков, обработанных в мельнице в высокоэнергетическом режиме, наиболее существенным является суммарный вклад дислокационного и зернограничного упрочнения. Упрочнение по данным механизмам в спеченных композитах оказывается возможным благодаря тому, что при электроискровом спекании сохраняются высокие концентрации дефектов в медной матрице и ее нанокристаллическая структура.

3. Установлено, что уменьшение концентрации оксидов при электроискровом спекании в режимах, обычно используемых при компакти-

ровании металлических порошков, не связано с действием электрического тока, а определяется диффузией углерода материала оснастки или графитовой фольги в объем компакта при спекании и восстановлением оксидов металлов углеродом.

4. На примере синтеза пористого алюминиды железа FeAl показано, что реакционное электроскопическое спекание смесей порошков металлов без приложения давления позволяет получить пористые материалы с высокими значениями открытой пористости.

Благодарность

Автор выражает благодарность канд. физ.-мат. наук В.И. Мали, канд. физ.-мат. наук А.Г. Анисимову, д-р хим наук Б.Б. Бохонову и д-р техн наук В.А. Батаеву за обсуждение полученных результатов, а также А.В. Ухиной за помощь в исследованиях спекания частично окисленных порошков металлов.

Список литературы

1. Groza J.R., Zavalianos A. Nanostructured bulk solids by field activated sintering // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – Vol. 5. – P. 24–33.
2. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*. – 2006. – Vol. 41, iss. 3. – P. 763–777. – doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
3. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // *Materials Science & Engineering: R: Reports*. – 2009. – Vol. 63, iss. 4–6. – P. 127–287. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
4. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review / N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A.S. Hakeem, N.A. Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub, R. Kirchner // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – Art. 983470. – 13 p. – doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/983470>.
5. The influence of premolding load on the electrical behavior in the initial stage of electric current activated sintering of carbonyl iron powders / Y. Ye, X. Li, K. Hu, Y. Lai, Y. Li // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, iss. 21. – P. 214902. – doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4808339>.
6. Aman Y., Garnier V., Djurado E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina // *Journal of Materials Science*. –

2012. – Vol. 47, iss. 15. – P. 5766–5773. – doi: 10.1007/s10853-012-6469-0.

7. Никулина А.А. Формирование неоднородной структуры железоуглеродистых сплавов спеканием частиц разнородных сталей // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2016. – № 3 (72). – С. 52–61. – doi: 10.17212/1994-6309-2016-3-52-61.

8. Bonifacio C.S., Holland T.B., Benthem K. van. Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69, iss. 11–12. – P. 769–772. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.08.018>.

9. Oxide reduction effects in SPS processing of Cu atomized powder containing oxide inclusions / R. Collet, S. le Gallet, F. Charlot, S. Lay, J.M. Chaix, F. Bernard // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 173. – P. 498–507. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.044>.

10. The critical role of heating rate in enabling the removal of surface oxide films during spark plasma sintering of Al-based bulk metallic glass powder / X.P. Li, M. Yan, H. Imai, K. Kondoh, G.B. Schaffer, M. Qian // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 375. – P. 95–98. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.001>.

11. Ti₃SiC₂-Cu composites by mechanical milling and Spark Plasma Sintering: possible microstructure formation scenarios / D.V. Dudina, V.I. Mali, A.G. Anisimov, N.V. Bulina, M.A. Korchagin, O.I. Lomovsky, I.A. Bataev, V.A. Bataev // *Metals & Materials International*. – 2013. – Vol. 19, iss. 6. – P. 1235–1241. – doi: 10.1007/s12540-013-6015-x.

12. Bokhonov B.B., Dudina D.V. Recrystallisation-accompanied phase separation in Ag-Fe and Ag-Ni nanocomposites: a route to structure tailoring of nanoporous silver // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3, iss. 31. – P. 12655–12661. – doi: 10.1039/C3RA41377B.

13. Dudina D.V., Bokhonov B.B. Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: a case study using partially oxidized nickel // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Vol. 28, iss. 2. – P. 641–647. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.001>.

14. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Mukherjee A K. Formation of aluminum particles with shell morphology during pressureless Spark Plasma Sintering of Fe-Al mixtures: current-related or Kirkendall effect? // *Materials*. – 2016. – Vol. 9, iss. 5. – P. 375. – doi: 10.3390/ma9050375.

15. Zhang P., Li S.X., Zhang Z.F. General relationship between strength and hardness // *Materials Science & Engineering: A*. – 2011. – Vol. 529. – P. 62–73. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.061>.

16. Miller W.S., Humphreys F.J. Strengthening mechanisms in particulate metal matrix composites // Scripta Metallurgica & Materialia. – 1991. – Vol. 25, iss. 1. – P. 33–38. – doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90349-6](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(91)90349-6).

17. Karczewski K., Stępniewski W.J., Józwiak S. Highly-porous FeAl intermetallic foams formed via sintering with Eosin Y as a gas releasing agent // Materials Letters. – 2016. – Vol. 178. – P. 268–271. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.047>.

OBRABOTKA METALLOV

(METAL WORKING AND MATERIAL SCIENCE)

N 2 (75), April – June 2017, Pages 45–54

Spark Plasma Sintering of the mixtures of metallic powders and metal matrix composites: Peculiarities of the structure formation and properties of the sintered materials

Dudina D. V.^{1,2,3}, Ph.D. (Engineering), Senior Researcher, e-mail: dina1807@gmail.com

¹Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the RAS, 15 Ac. Lavrentieva ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²Novosibirsk State Technical University, 20 Prospect K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

³Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 18 Kutateladze st., Novosibirsk, 630128, Russian Federation

Abstract

The peculiarities of the behavior of the powder mixtures of metals and metal matrix composites during Spark Plasma Sintering (SPS) using Ti_3SiC_2 -Cu, Fe-Ag, NiO-Ni, Cu_2O -Cu, and Fe-Al systems as examples are analyzed in the work. The physical and chemical aspects of the formation of contacts between composite agglomerates obtained by mechanical treatment of the powder mixtures in a high-energy ball mill and the possibilities of the SPS method for the production of metal matrix composites combining different strengthening mechanisms are discussed. In the Ti_3SiC_2 -Cu composites obtained by mechanical milling and SPS, the copper matrix remains in the nanocrystalline state, and the total contribution of dislocation and grain boundary strengthening is greater than the contribution of dispersion strengthening. Microstructural studies of the sintered Ti_3SiC_2 -Cu and Fe-Ag compacts show that during SPS of mechanically milled powders, areas of inter-agglomerate contacts can experience melting. In the systems capable of interfacial interactions, the latter preferentially occur at the inter-agglomerate contacts. The conditions for the efficient reduction of oxide films present on the surface of metallic particles during the SPS using a partially oxidized copper powder containing Cu_2O and a partially oxidized nickel powder containing NiO are examined. It is found that under the SPS conditions commonly used in the consolidation practice of metallic powders, elimination of oxide films present on the surface of metallic powders is due to chemical reduction of the oxides by carbon. It is experimentally shown, that reactive pressureless SPS can produce porous materials of high open porosity.

Keywords

spark plasma sintering, metal matrix composites, metals, microstructure.

DOI: [10.17212/1994-6309-2017-2-45-54](https://doi.org/10.17212/1994-6309-2017-2-45-54)

References

1. Groza J.R., Zavaliangos A. Nanostructured bulk solids by field activated sintering. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003, vol. 5, pp. 24–33.

2. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, iss. 3, pp. 763–777. doi: [10.1007/s10853-006-6555-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2).

3. Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G.C. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, vol. 63, iss. 4–6, pp. 127–287. doi: [10.1016/j.mser.2008.09.003](https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003).

4. Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Aqeeli N.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, art. 983470. 13 p. doi: 10.1155/2012/983470.
5. Ye Y., Li X., Hu K., Lai Y., Li Y. The influence of premolding load on the electrical behavior in the initial stage of electric current activated sintering of carbonyl iron powders. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, iss. 21, p. 214902. doi: 10.1063/1.4808339.
6. Aman Y., Garnier V., Djurado E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, iss. 15, pp. 5766–5773. doi: 10.1007/s10853-012-6469-0.
7. Nikulina A.A. Formirovanie neodnorodnoi struktury zhelezouglerodistykh splavov spekaniem chastits raznorodnykh staley [Formation of heterogeneous iron-carbon alloys structure by sintering of dissimilar particles]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2016, no. 3 (72), pp. 52–61. doi: 10.17212/1994-6309-2016-3-52-61.
8. Bonifacio C.S., Holland T.B., Benthem K. van. Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering. *Scripta Materialia*, 2013, vol. 69, iss. 11–12, pp. 769–772. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.018.
9. Collet R., Le Gallet S., Charlot F., Lay S., Chaix J.M., Bernard F. Oxide reduction effects in SPS processing of Cu atomized powder containing oxide inclusions. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 173, pp. 498–507. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.044.
10. Li X.P., Yan M., Imai H., Kondoh K., Schaffer G.B., Qian M. The critical role of heating rate in enabling the removal of surface oxide films during spark plasma sintering of Al-based bulk metallic glass powder. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 375, pp. 95–98. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.001.
11. Dudina D.V., Mali V.I., Anisimov A.G., Bulina N.V., Korchagin M.A., Lomovsky O.I., Bataev I.A., Bataev V.A. Ti_3SiC_2 -Cu composites by mechanical milling and Spark Plasma Sintering: possible microstructure formation scenarios. *Metals & Materials International*, 2013, vol. 19, iss. 6, pp. 1235–1241. doi: 10.1007/s12540-013-6015-x.
12. Bokhonov B.B., Dudina D.V. Recrystallisation-accompanied phase separation in Ag-Fe and Ag-Ni nanocomposites: a route to structure tailoring of nanoporous silver. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, iss. 31, pp. 12655–12661. doi: 10.1039/C3RA41377B.
13. Dudina D.V., Bokhonov B.B. Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: a case study using partially oxidized nickel. *Advanced Powder Technology*, 2017, vol. 28, iss. 2, pp. 641–647. doi: 10.1016/j.appt.2016.12.001.
14. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Mukherjee A.K. Formation of aluminum particles with shell morphology during pressureless Spark Plasma Sintering of Fe-Al mixtures: current-related or Kirkendall effect? *Materials*, 2016, vol. 9, iss. 5, p. 375. doi: 10.3390/ma9050375.
15. Zhang P., Li S.X., Zhang Z.F. General relationship between strength and hardness. *Materials Science & Engineering: A*, 2011, vol. 529, pp. 62–73. doi: 10.1016/j.msea.2011.08.061.
16. Miller W.S., Humphreys F.J. Strengthening mechanisms in particulate metal matrix composites. *Scripta Metallurgica & Materialia*, 1991, vol. 25, iss. 1, pp. 33–38. doi: 10.1016/0956-716X(91)90349-6.
17. Karczewski K., Stepniowski W.J., Jóźwiak S. Highly-porous FeAl intermetallic foams formed via sintering with Eosin Y as a gas releasing agent. *Materials Letters*, 2016, vol. 178, pp. 268–271. doi: 10.1016/j.matlet.2016.05.047.

Acknowledgements

The author is grateful to Dr. V.I. Mali, Dr. A.G. Anisimov, Prof. B.B. Bokhonov and Prof. V.A. Bataev for discussions and Ms. A.V. Ukhina for her help in conducting studies of sintering of partially oxidized metal powders.

Funding

Studies of sintering of Fe-Al powder mixtures were conducted within the state assignment to ISSCM SB RAS (project 0301-2016-0021).

Article history

Received 19 February 2017

Revised 09 March 2017

Accepted 14 April 2017