

Аспекты сверх-быстрого спекания порошковых металлических и керамических материалов

H.U. Kessel, J. Hennicke

Interceram 56 (2007) [3]



Хайнц Кессель (Heinz Kessel, 61г.), инженер (FH), изучал механическое машиностроение в Университете прикладных наук в Кобурге. 16 лет он занимался разработкой безоксидных керамических материалов и изделий в научно-исследовательской группе CeraNox (компания AnnaWerk). С 1983г. он стал независимым предпринимателем, и основал компанию FCT Fine Ceramics Technologies. Он является управляющим совладельцем группы компаний FCT, которая занимается технологиями спекания и оборудованием для получения порошково-металлургических и специальных керамических материалов. Он стоит во главе группы компаний FCT с момента её основания.

Реферат

Применение принципа сообщенной энергии (energy input principle) в технологии электроискрового спекания (spark plasma sintering, SPS/FAST) дает интересные результаты, ценные для сверх-быстрого спекания сформованных заготовок из керамики и металлических порошков, особенно, если эти материалы состоят из максимально мелкодисперсного исходного зерна. Благодаря модифицированной технологии SPS/FAST можно использовать весь потенциал субмикронных и наномасштабных порошков, а также полученных микроструктур, даже при сложной геометрии изделий. Уже стали появляться соответствующие результаты по керамическим и металлическим порошкам.

Ключевые слова:

спекание, FAST, SPS, SiC, твердый сплав

1 Введение

Технология электроискрового спекания (Spark-Plasma-Sintering) [1, 4] уже несколько лет считается передовой технологией консолидации субмикронных и наномасштабных материалов. В настоящее время уже существует обширная литература по данному предмету, а полученные перспективные результаты посвящены компонентам с простой геометрией: диски, квадраты, кольца и т.п. Соответствующее технологическое оборудование поставляется группой FCT под акронимом "FAST" (Field Assisted Sintering Technology – технология спекания в электрическом поле).

Важнейшей особенностью технологии «FAST» или «SPS» [2–3] является исключительно короткое время, необходимое для нагрева, а также кратковременность выдержки при температуре спекания, что автоматически позволяет получать структуры с очень мелким зерном [5–7]. Свойства таких структур крайне перспективны, т.к. они позволяют сделать изделия более прочными, трещиностойкими, и твердыми, по сравнению с обычными спеченными материалами. По аналогии с обычным горячим прессованием, технология SPS/FAST часто работает с крайне высокими температурами и пресс-формами из графита, тугоплавких металлов или других специальных материалов, что сильно ограничивает возможности усложнения геометрии изделий.

При реализации потенциала наномасштабных и субмикронных порошков для получения более сложнопрофильных изделий едва ли возможно использовать механическое усилие, способствующее консолидации. По данной причине проводились специальные фундаментальные эксперименты с использованием принципа SPS/FAST-нагрева таким образом, чтобы спекать изделия более сложной формы с минимальной длительностью цикла, используя при этом весь потенциал исходных порошков. Разработки посвящены, прежде всего, поиску способов формования более сложнопрофильных изделий с помощью технологий сухого прессования, а также методов литья порошков металлов и керамики под давлением (MIM и PIM).

2 Экспериментальная часть

Для опытов по скоростному спеканию использовалась установка для электроискрового спекания FCT HP D 250/1 (см.рис.1–2) (макс.рабочая температура 2400 °С) и специально разработанный «инструмент» (высокоскоростной картридж печи, high-speed furnace cartridge, см.рис. 3). Для исследования полного потенциала технологии в опытах использовались те материалы, которые уже эксплуатировались в промышленности и показали высокий потенциал. Применение таких материалов позволило сравнить полученную структуру, свойства материала (прочность, твердость, трещиностойкость), а также, в первую очередь, достигнутую степень уплотнения, в сопоставлении с образцами, спеченными обычными методами. И использованный принцип (рис. 3) позволяет спекать образцы диаметром до 30 мм в вышеупомянутой установке электроискрового спекания с общей длительностью нагрева несколько минут при максимальной температуре свыше 2200 °С. В настоящее время также разрабатывается другая конструкция, которая позволит спекать образцы диаметром до 80 мм. В настоящее время тестировались такие материалы как карбид вольфрама/кобальт, сталь/карбонитрид титана, вольфрам/медь, W_4C/TiB_2 , и C-SiC; полученные результаты вполне успешны и работа будет продолжена.



Рис. 1 • Вид вакуумной камеры SPS-установки изнутри



Рис. 2 • «Высокоскоростная» печь при рабочей температуре 1800 °С

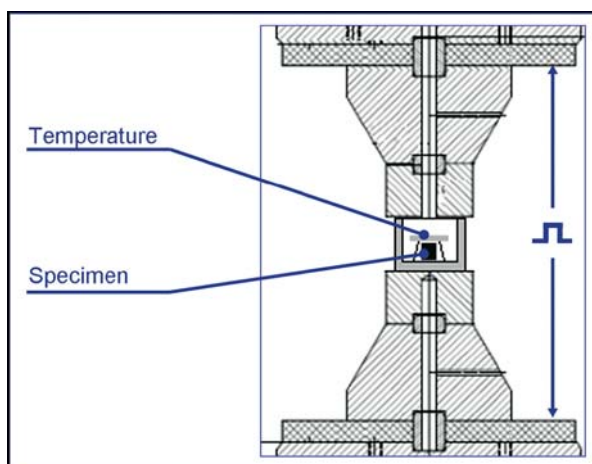


Рис. 3 • Конструкция экспериментальной SPS-установки HP D 250 для работы при 2200 °С

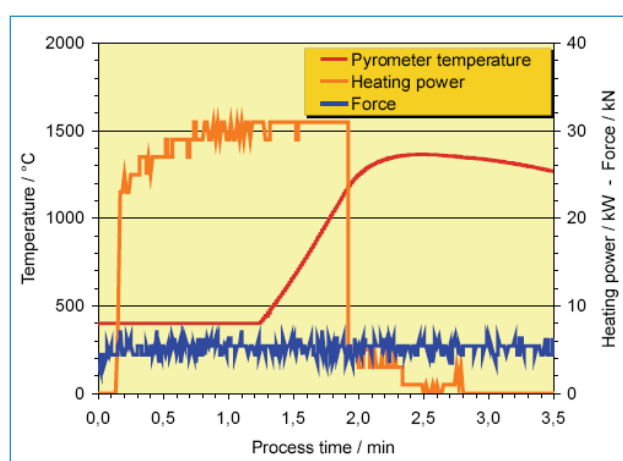


Рис. 4 • Типичная кривая спекания твердого сплава при 1365 °С

3 Результаты тестирования /примеры

3.1 Твердый сплав

В исходных тестах спекались изделия, полученные методом униаксиального сухого прессования из твердого сплава (карбид вольфрама + 10% Co) с конечными размерами 30 мм ×12 мм ×2 мм. Как и предполагалось, первые же опыты подтвердили остроту проблемы измерения и контроля температуры при столь высоких скоростях нагрева (до 2000 К/мин). Тем не менее, после определенной подготовительной работы удалось спечь образцы до требуемой плотности и геометрии всего за 2,6 минут (= время нагрева + время выдержки). На рис.4 показан типичный цикл спекания, а в таблице 1 приводятся результаты экспериментов с данным материалом. В настоящее время анализируются основные свойства полученных твердосплавных образцов для сравнения их с традиционно спеченными материалами. На следующем этапе специальная подготовка исходных порошков, например, уменьшение содержания кобальта, должна привести к дополнительному росту свойств (твердость, трещиностойкость) при удешевлении материала.

Таблица 1 • Результаты первых опытов по спеканию твердосплавных изделий (плотность при обычном спекании = 14,4 г/см³)

№ теста	Давление (аргон)	Температура (макс.), °С	Продолжительность нагрева до макс.тем-ры, с	Выдержка, с	Плотность, г/см ³
1	1 бар	1435	140	300	14.4
2	0,1 мбар	1435	140	300	14.7
3	0,1 мбар	1400	100	160	14.4
4	0,1 мбар	1450	120	60	14.0
5	0,1 мбар	1365	100	60	14.4

3.2 Спеченный карбид кремния

Для опытов с технической керамикой проводились эксперименты по спеканию стандартных заготовок из порошка карбида кремния (уд.пов-ть (БЭТ) 13 м²/г, с добавками В/С) в форме колец (диаметром 20 мм), которые после униаксиального прессования имели плотность ок.1,8 г/см³. Такой материал обычно спекают в стандартных печах с длительностью цикла 12 ч (изотерм.выдержка = 3 ч). На рис.5 приводится типичная кривая спекания в аргоновой атмосфере. Результаты тестов даны в таблице 2.

Таблица 2 • Результаты первых опытов по спеканию SSiC –изделий (плотность при обычном спекании = 3,12 г/см³)

Тест	Температура (макс.), °С	Длит-ть нагрева до макс.тем-ры, с	Выдержка, с	Плотность, г/см ³
1	2075	265	60	2,99
2	2060	210	60	3,00
3	2060	175	60	3.03

Достигнутая плотность образцов после совокупной продолжительности нагрева менее 4 минут составляет 3.03 г/см³, что близко к требуемой величине 3,12–3,15 г/см³. Предусмотрена дальнейшая работа со модифицированными смесями исходных порошков, например, с увеличенной удельной поверхностью, чтобы добиться роста плотности без изменений в микроструктуре или размере зерна, при аналогичной или меньшей продолжительности и температуре спекания. Будущие тесты призваны показать: возможно ли добиться аналогичных или улучшенных свойств материалы при усложненной геометрии изделий, по сравнению со стандартной SPS технологией.

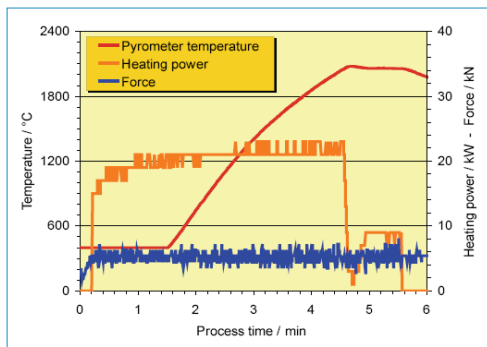


Рис. 5 • Типичный режим спекания SSiC при 2060 °C

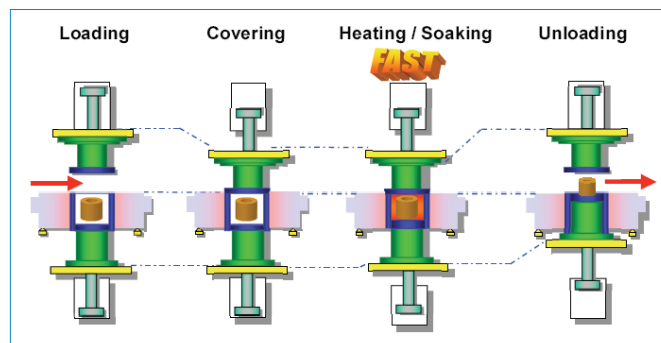


Рис. 6 • Интеграция высокоскоростной SPS-технологии с технологией прессования порошков

3.2 Композитная керамика C/SiC

Еще один пример возможного использования высокоскоростной системы спекания – силицирование исходных заготовок из углеродного волокна. Силицирование проводилось при толщине стенок изделия ок. 20 мм при макс.температуре 1550 °C за короткий цикл общей продолжительностью не более 5 минут. Проведенный анализ микроструктуры не выявил существенных отличий от образцов, которые были подвергнуты более длительному силицированию. Поскольку получены успешные результаты, эксперименты будут продолжены в более крупногабаритной установке «высокоскоростного спекания».

4 Перспективы

Поскольку полученные ранее результаты по использованию высокоскоростной технологии SPS-спекания отличаются крайней перспективностью, проводится работа по созданию модуля высокоскоростного спекания (“high speed cell”), встроенного в пресс-автомат для сухого прессования (см.рис.6). Модуль должен работать в вакууме или при давлении до 60 бар, что позволит полностью реализовать потенциал данной технологии.

Представляется возможным дать прогноз, что достоинства SPS/FAST технологии, реализованные на изделиях простой геометрии, будут также реализованы на более сложнопрофильных изделиях на основе субмикронных или наномасштабных исходных порошков. Данные результаты будут особенно интересны для сектора машиностроения, и особенно, для автомобильной промышленности. Мы уверены, что ожидания, которые возлагаются на результаты будущих исследований, будут оправданы.

Библиография

- [1] Kessel, H.U., Hennicke, J., Schmidt, J., Weissgarber, T., Kieback, B.F., Herrmann, M., Rathel, J.: Feldaktiviertes Sintern „FAST“ – ein neues Verfahren zur Herstellung metallischer und keramischer Sinterwerkstoffe. Tagungsband 25. Pulvermetallurgisches Symposium, Hagen, 2006
- [2] Hennicke, J., Kessel, H.U.: Field Assisted Sintering Technology („FAST“) for the Consolidation of Innovative Materials. cfi/Ber.DKG **81** (2004) [11] E14–E16
- [3] Van-Meensel, K., Kandukuri, S.Y., Hennicke, J., Anne, G., Jiang, D., Vleugels, J., Van der Biest, O.: Spark Plasma Sintering of Nanometer Size ZrO₂-Al₂O₃-TiC_{0.5}N_{0.5} Composites. EMRS 2004, September 6-10, 2004, Poland
- [4] Nygren, M., Shen, Z.: Novel Assemblies via Spark Plasma Sintering. Silic. Ind. Spec. **69** (2004) 211–218
- [5] Echeberria, J., Martinez, V., Sanchez, J.M., Bourgeois, L., Barbier, G., Hennicke, J.: Sintering Behaviour of Low Co Content cBNWC/ Co Composites by Either GEHIP or FAST. Proc. of 16th International Plansee Seminar 2005, Eds. G.Kneringer, P.Rodhammer and H.Wildner, Vol.2, HM23, 434–448, (2005)
- [6] Alvarez, M., Sanchez, J. M.: Densification of Nanocrystalline Ti(C,N) Powders with Nickel Aluminide Binder Phases Using Field Assisted Sintering (FAST). Submitted for publication to J. Amer. Ceram. Soc.
- [7] Van Meensel, K., Echeberria, J., Sanchez, J.M., Martinez, V., Bourgeois, L., Hennicke, J., Kessel, H.-U., Harden, P., Van der Biest, O., Vleugels, J.: Field Assisted Sintering of Cubic Boron Nitride Dispersed Cemented Carbide (CDCC) Composites. EuroPM 2006