

## Аспекти сучасного розвитку досліджень процесів з використанням пульсуючого електричного струму для активації спікання (Огляд)

О. С. Петухов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: asp@ipms.kiev.ua

*Проаналізовано сучасний стан у галузі досліджень процесів спікання з використанням пульсуючого електричного струму, зокрема іскроплазмового спікання (ІПС). Цей метод має наступні переваги: коротший час консолідації; підвищену енергетичну ефективність процесу; мінімізацію втрат матеріалу через випаровування, небажані фазові перетворення; стримування зростання зерна; нижчий рівень вмісту домішок по границях і в об'ємі зерен; підвищену щільність і дрібніший розмір зерна в спечених зразках; високі швидкості нагріву. Представлено переконливі свідчення, що вказують на відсутність плазми за умов ІПС. Діаграма в часі і частота повторення імпульсів не мають жодного вимірюваного впливу на ущільнення, зростання зерен, масоперенос і мікроструктуру спечених порошків.*

**Ключові слова:** пульсуючий електричний струм, електророзрядне спікання, енергетична ефективність процесу, часова діаграма, частота повторення імпульсів.

### Вступ

Феноменальне зростання впродовж минулого десятиліття кількості досліджень з використанням пульсуючого електричного струму для активації спікання пояснюється значними перевагами даного методу в порівнянні з традиційними і підвищеними властивостями матеріалів, консолідованих цим методом. Інтенсивність наукових досліджень застосування активації поля в спіканні помітно зросла в минуле десятиліття, що підвищило інтерес до цього процесу на фундаментальному і прикладному рівнях. Роботи останніх років зосереджені на фундаментальних аспектах процесу з обговоренням результатів експериментальних досліджень та моделюванням з точки зору базових підстав процесу і встановленням суттєвих переваг від використання наведеного методу з певними параметрами: силою струму (в тому числі пульсуючого), тиском і швидкістю нагріву. Оpubліковано ряд оглядів з різними акцентами на процес спікання або специфічні матеріали [1—8].

Здатність досягнення консолідації без плавлення стає можливою завдяки термічній активації процесів масопереносу, керованих зменшенням поверхневої і зернограничної енергій. Щоб оптимізувати термічну активацію і отримати високу щільність з відповідною міцністю, спікання здійснюють при високих температурах, досить близьких до точки плавлення матеріалу. По практичних і економічних причинах значні зусилля прикладають до розробки інших засобів активації для одержання високої щільності при нижчих температурах або за короткий час. Серед них — використання електричного струму для активації спікання. Широко

поширене останнім часом застосування цієї форми активації відноситься до таких методів, як спікання пульсуючим електричним током, яке включає електророзрядне спікання (ЕРС); спікання, активоване плазмою; технологію спікання активованим полем та інші.

### Процес ЕРС і його переваги

В останні декілька років у ряді робіт [9—29] зроблено акцент на певні переваги ЕРС. Найбільш відома перевага — коротший час, необхідний для консолідації порошків в порівнянні з традиційними методами, у тому числі з гарячим пресуванням. Наприклад, щільність ~95% для нанокристалічного порошку нікелю (100 нм) із застосуванням гарячого пресування отримується за 150 хв при 700 °С, а при використанні ЕРС це займає лише 1 хв при 500 °С приблизно з тим же тиском [9]. Різниця між ЕРС і іншими методами полягає в ефективності процесу і енергозбереженні, а також в особливостях мікроструктури і складу. Ефективність процесу ЕРС в порівнянні з гарячим пресуванням продемонстровано при спіканні композитів [10]. Відносно зміни мікроструктури і складу спікання при нижчій температурі і впродовж коротших часів мінімізує втрати матеріалу через випаровування [11—14], небажані фазові перетворення [15] і пригнічує зростання зерна [16, 17]. Вказані переваги забезпечили суттєве зростання інтересу до ЕРС, а потреба в досконаліших матеріалах, спечених цим методом, генерувала сильний поштовх для його використання.

У найостаннішій роботі по сегрегації домішок [18] показано, що  $ZrB_2$ , отриманий ЕРС, мав нижчий рівень вмісту домішок по границях і в об'ємі зерен, чим зразки, спечені гарячим пресуванням. До того ж в першому випадку зразки, одержані ЕРС, мали підвищену щільність і дрібніший розмір зерна.

Комбінацію попередньої механічної активації (високоенергетичний помел) порошків з подальшим спіканням або реакційним ЕРС використали для одночасного синтезу і консолідації наноструктурних, інтерметалевих і композитних матеріалів [19, 20]. Наприклад, користуючись цим підходом, автори роботи [21] показали, що можна успішно провести мікросплавлення  $MoSi_2$  з  $Mg$ , до чого давно прагнули, знижуючи температуру переходу з пластичного стану в крихке відповідно до теоретичних припущень [22]. Успіхи також досягнуті в здобутті функціонально градієнтних матеріалів (ФГМ) [23—25] і в з'єднанні (зварці) матеріалів [26—28].

У найпростішій формі процес ЕРС включає консолідацію порошку при одночасній дії електричного струму і одноосного тиску. Електричний струм забезпечує нагрів для досягнення необхідної температури спікання і його використання — головна відмінність ЕРС від гарячого пресування. Використання електричного струму відкриває перспективи для досягнення високих швидкостей нагріву, а також для реалізації інших нетеплових можливостей, у тому числі впливу електричного струму на масоперенос. Зазвичай застосовується пульсуючий постійний електричний струм (ПС) з відносно низькою напругою (~10 В). Часова діаграма імпульсів являє собою чергування інтервалів у часі, одні з яких — послідовність імпульсів струму, а другі — їх відсутність. Імпульс в типовому устаткуванні ЕРС складає 3,3 мс.

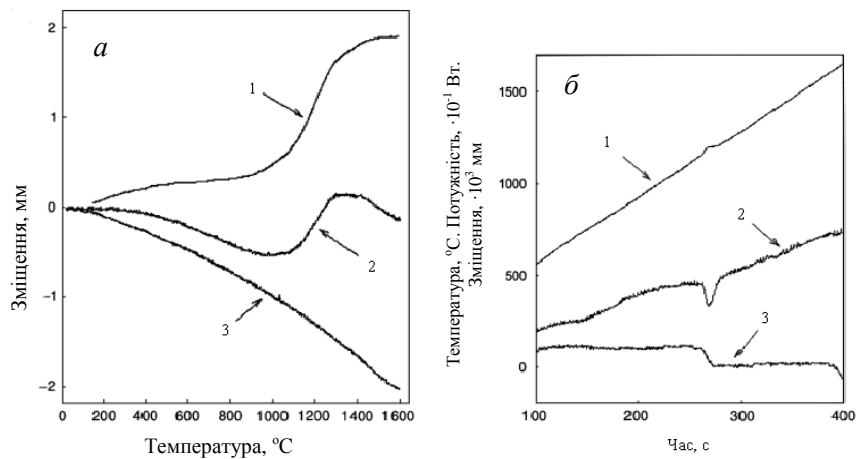


Рис. 1. Перетворене зміщення при ущільненні нанометричного порошку  $ZrO_2$  під тиском 106 МПа (*a*): 1 — перетворене зміщення; 2 — експериментальне зміщення; 3 — базова лінія зміщення від прес-форми і устаткування; *б* — часові залежності режимів синтезу  $V_4C_3$  з елементів при ЕРС (тиск 50 МПа і швидкість нагріву  $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ): 1 — температура; 2 — потужність; 3 — зміщення [29].

Однчасне одержання вихідних даних по температурі і зміщенню (усадці) дає можливість розібратися в кінетиці спікання або механізмі реакції в методі ЕРС. Проте спостережуване зміщення дає повну характеристику усадки, оскільки вона також включає вклади від прес-форми і устаткування. При використанні калібрування (для одержання базової лінії зміщення) і точних вимірів температури можливе отримання достовірних даних по усадці, як показано на рис. 1, *a* для ущільнення  $ZrO_2$  [29]. При застосуванні такого аналізу при методі ЕРС можливе здобуття достовірної інформації по кінетиці спікання.

У роботі [29] показано, що невелике збільшення температури є наслідком екзотермічної реакції утворення  $V_4C_3$  з вихідних порошоків бору і вуглецю (рис. 1, *б*). Оскільки вимірювальна термопара також забезпечує зворотний зв'язок з системою, западина на кривій залежності енергії, що подається, від температури є наслідком регулювання, зробленим системою, щоб компенсувати маленьке і швидкоплинне зростання температури через проходження реакції. Так само зменшення зміщення (тобто усадки) означає зменшення молярного об'єму, що супроводжує реакцію.

Таким чином, метод ЕРС має наступні переваги: коротший час, необхідний для консолідації; підвищену енергетичну ефективність процесу; мінімізацію втрат матеріалу через випаровування, небажані фазові перетворення, стримування зростання зерна; нижчий рівень вмісту домішок по границях і в об'ємі зерен; підвищену щільність і дрібніший розмір зерна в спечених зразках; високі швидкості нагріву.

### Природа і вплив пульсуючого струму

Ствердження, що пульсація струму створює плазму, яка активує поверхні частинок порошку внаслідок видалення поверхневих шарів (наприклад, оксидів), є дискусійним. Отримано суперечливі результати, що стосуються існування або відсутності плазми, але переконливіші

свідчення вказують на її відсутність за умов ЕРС [30—34]. Так, в роботі [32] використано три окремих експериментальних методи в спробі визначити присутність або відсутність плазми при ЕРС. Використані методи включають *in situ* атомну емісійну спектроскопію, пряме візуальне спостереження і *in situ* надшвидкий вимір напруги. Користуючись цими експериментальними методиками, плазму при ЕРС виявити не вдалось. Цей результат був підтверджений при використанні декількох різних порошків у широкому спектрі умов ЕРС.

Проте, окрім поняття плазми, темою декількох досліджень був також вплив часової діаграми імпульсів на процес і реакційну здатність при ЕРС. У роботах [34, 35] повідомляється про відсутність впливу імпульсного струму на спікання порошків чавуну і сплаву Ni—20% Сг. Автори роботи [36] досліджували вплив частоти струму на спікання порошків Al. Вони ущільнювали порошок методом ЕРС при різних частотах імпульсів: 0 і 300 Гц, 10 і 40 кГц, за діаграмами, показаними на рис. 2, і зробили висновок, що частота повторення імпульсів не має жодного впливу на ущільнення і мікроструктуру спечених порошків. Вивчали також вплив форми сигналу імпульсного струму (300 Гц і 16 кГц) на процес спікання  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з часовою діаграмою імпульсів 12—2 і 2—6 мс для 300 Гц і 40—10 і 10—20 мс для 16 кГц. Ні частота ні часова діаграма імпульсів не впливали на ущільнення або зростання зерна глинозему [1].

Автори роботи [37, 38] досліджували природу і вплив часової діаграми імпульсів і на основі аналізу результатів перетворення Фур'є даної діаграми прийшли до висновку, що основна частина енергії при ЕРС проводиться компонентом з нульовою частотою, тобто постійним струмом. На підставі того, що вклад даної частоти в нагрів пропорційний квадрату його амплітуди, в роботі [38] зроблено висновок, що більшу частину нагріву в ЕРС створюють частоти <100 Гц.

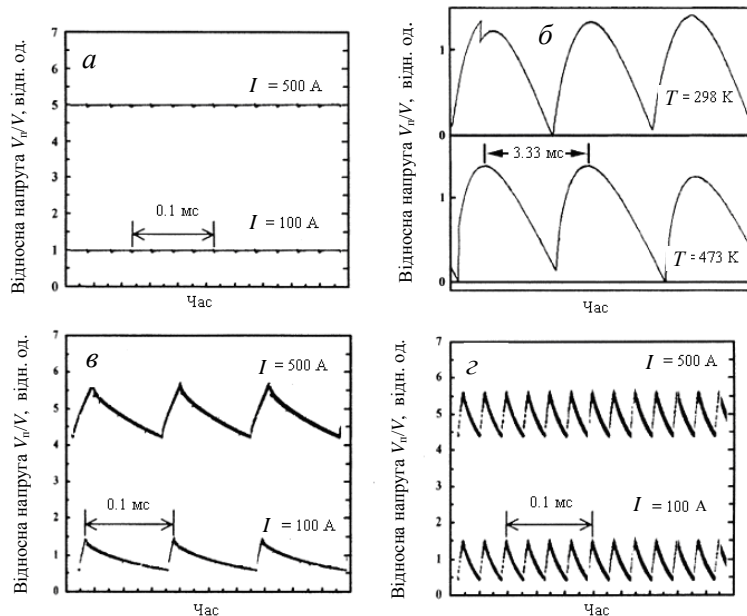


Рис. 2. Виміряні форми сигналу в часі при ЕРС порошку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з різними частотами повторення імпульсів [36].

Як уже було вказано, різні дослідження показали, що імпульсна послідовність не робить жодного впливу на ущільнення або зростання зерен [34—36]. Щоб з'ясувати вплив імпульсної послідовності на швидкість хімічної реакції (і, отже, на масоперенос) при ЕРС, з використанням 3-шарового зразка досліджували даний вплив на утворення продукту по границях між шарами. Кремнієву пластину *p*-типу розміщали між двома фольгами Мо і відпалювали при постійних температурах при різній послідовності імпульсів [37]. Використання 3-шарової системи реалізоване з метою визначення можливого ефекту від напряму постійного струму. Зміна послідовності імпульсів не впливала на товщину продукту (перш за все,  $\text{MoSi}_2$ ), сформованого по двох границях розділу. Крім того, напрям струму також не мав жодного ефекту.

### Параметри ЕРС та їх вплив на процес

Параметри ЕРС включають струм, прикладений одноосний тиск і швидкість нагріву. Зазвичай струм і температура спікання — залежні параметри, оскільки джоулевий нагрів є джерелом теплової активації. Електричний струм збільшує масоперенос за допомогою електроміграції [39], генерації точкових дефектів [40] і підвищення рухливості дефектів [41]. Вивчення електроміграції в багатошарових системах показало, що струм збільшує швидкість утворення шару продукту і зменшує інкубаційний час для формування зародків нової фази [42—45]. Накладення струму підвищує розчинність в рідких металах і впливає на результуючу мікроструктуру затверділого продукту [46, 47].

При вивченні кристалізації об'ємних металевих стекол показано, що накладення струму впливає на розмір зерна і відносну кількість отриманих нанокристалітів [48]. Накладення помірного електричного поля зменшує напругу пластичної течії при розтягуванні  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  [49]. Автори дослідження пояснили даний ефект зниженням електрохімічного потенціалу утворення вакансій. Вони також повідомили про уповільнення зростання зерен внаслідок впливу електричного поля. Було припущено, що уповільнення зростання зерен обумовлено або впливом поля на сегрегацію розчинених іонів (Y в разі  $\text{ZrO}_2$ ), зменшенням зернограничної енергії, або зменшенням рухливості іонів.

Таким чином, електричний струм збільшує масоперенос через електроміграцію, генерацію точкових дефектів і зростання рухливості дефектів; струм збільшує швидкість утворення шару продукту і зменшує інкубаційний час для утворення зародків нової фази; при кристалізації об'ємних металевих стекол накладення струму впливає на розмір зерна і відносну кількість отриманих нанокристалітів.

Використовуючи вихідний порошок  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$  з розміром зерна 1—10 нм, автори роботи [50] отримали методом ЕРС зразки з розміром зерна в діапазоні 20—100 нм. У роботі висловлено припущення, що пульсуючий електричний струм індукує термомеханічну втому, яка приводить до руйнування мікрозерен до рівня нанозерен. У роботі [51] вивчали спікання алюмінієвих порошків методом ЕРС і гарячим пресуванням. Повідомляється про нижчий електричний опір зразків, отриманих ЕРС. Автори роботи пояснюють це впливом пульсуючого струму на руйнування поверхневих оксидів за допомогою локального

джоулева нагріву в точках контакту між частинками. Вплив струму на реактивність при ЕРС досліджений в роботах [29, 52—54]. Реакцію між фольгою Мо і пластинами Si досліджено в умовах ЕРС [29]. Як затверджувалося [37], на реакцію між цими елементами послідовність імпульсів ЕРС не впливала. Проте швидкість реакції утворення пограничного шару, перш за все  $\text{MoSi}_2$  з незначними кількостями  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , помітно залежала від присутності струму. Розрахункові енергії активації для зростання шару  $\text{MoSi}_2$  для випадків з струмом і без нього ( $\sim 600 \text{ A/cm}^2$ ) складають 168 і 175 кДж/моль відповідно. Вплив напряду постійного струму на зростання був досліджений з використанням тришарової геометрії (пластина Si затиснута між двома фольгами Мо). Результати показали, що немає жодного впливу напряду струму на збільшення шару продукту. Цей висновок закономірний, оскільки зростання продукту  $\text{MoSi}_2$  вимагає дифузію як Мо, так і Si. Тому, навіть якщо один з реагентів збільшує дифузію за рахунок електроміграції, швидкість росту залежатиме від компонента, дифундуючого повільніше. Підтвердженням цього є випадки, коли не відбувається зростання продукту, тобто хімічна реакція не протікає [45].

Інші дослідження впливу струму на швидкість хімічної взаємодії в умовах ЕРС включають реакції між вуглецем і Nb [52], Мо [53], Ti і Zr [54]. Залежність товщини шару продукту  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  від часу і щільності струму для зразків, що відпалюють при 1842 К, обговорена в роботі [53]. При часі відпалу 20 хв спостерігається очевидне порогове значення струму ( $\sim 550 \text{ A/cm}^2$ ) перед різким збільшенням товщини шару продукту. Відмінність даної реакції від реакції між Мо і Si [29] полягає в тому, що енергія активації для зростання продукту  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  має сильну залежність від щільності струму. У випадку збільшення шарів TiC і ZrC енергія активації в основному не залежить від застосування струму, хоча спостерігалось деяке підвищення швидкості росту у присутності електричного струму [54]. Подібні результати спостерігалися і в системі Nb—C [52]. Відмінність в поведінці системи Мо—C при порівнянні з системами Мо—Si, Ti—C, Zr—C и Nb—C доки не піддається поясненню. Це може бути наслідком кінетики фазового перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$  у бінарній системі  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Звідси витікає, що для реакції синтезу композиції TiN—TiB<sub>2</sub> внаслідок відсутності фазових перетворень енергія активації, можливо, не залежить від застосування струму.

У роботі [55] проведено переконливе дослідження впливу струму на спікання. Таке модельне дослідження виконано при спіканні мідних куль з мідними пластинами. На рис. 3 показано збільшення діаметра шийки із застосуванням сили струму. Кількісна інтерпретація цих результатів проведена на основі вимірів радіуса шийки  $x$  і виражена рівнянням

$$(x/R)^n = Bt/R^m, \quad (1)$$

де  $R$  — радіус сфери;  $B$  — постійна, що містить коефіцієнт дифузії; експоненти  $n$  і  $m$  — константи, залежні від механізму. Рівняння (1) описує початкову стадію спікання, коли  $x/r < 0,3$ . Важливим спостереженням, яке зроблено в цьому дослідженні, є присутність характерних особливостей на поверхні мідних пластин, що є ознакою випаровування.

Особливості виявляються у вигляді білих кілець навколо регіонів шийки (рис. 4). Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії

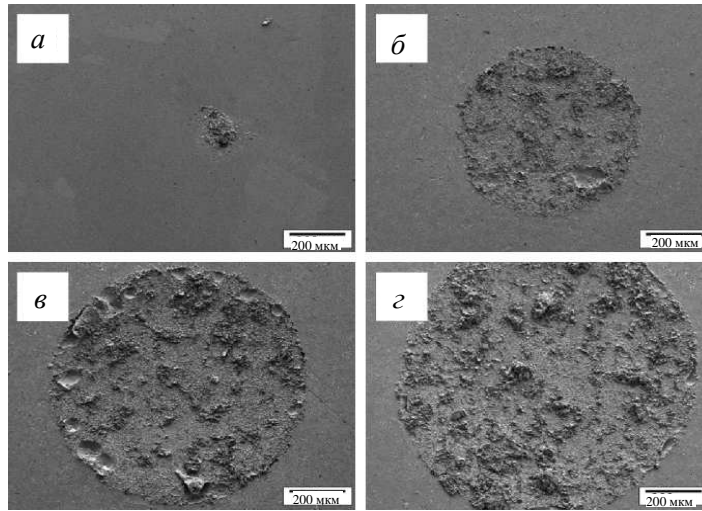


Рис. 3. Мікрофотографії (SEM), що показують ефект сили струму при формуванні шийки при припіканні мідних куль до мідних пластин (900 °С, 60 хв) [55]: *a* — нульовий струм; *б* — 700; *в* — 850; *г* — 1040 А.

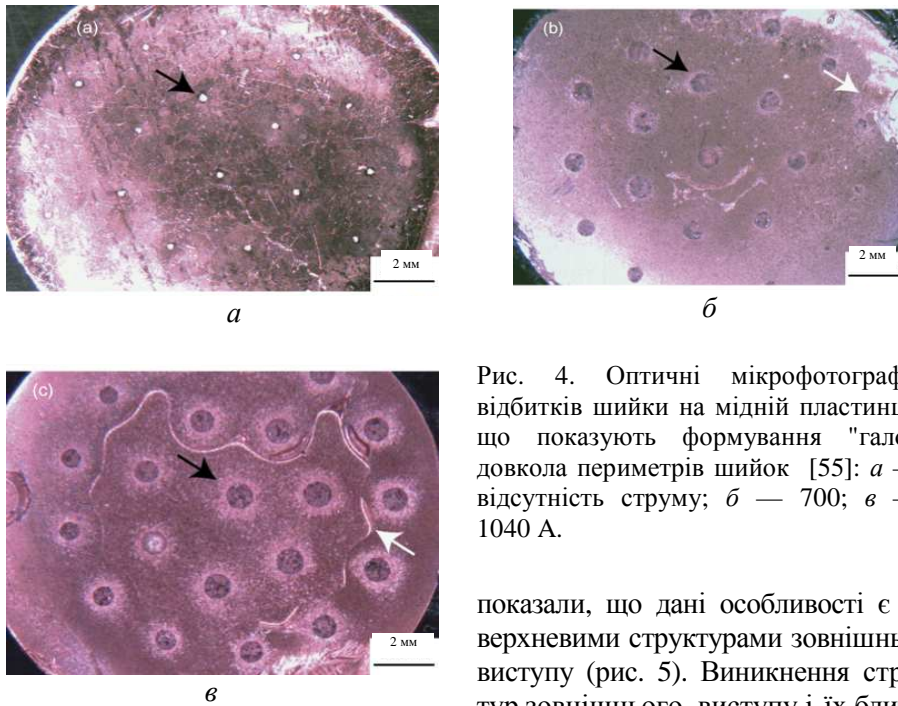


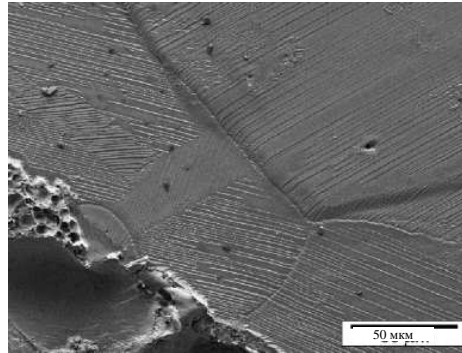
Рис. 4. Оптичні мікрофотографії відбитків шийки на мідній пластинці, що показують формування "гало" довкола периметрів шийок [55]: *a* — відсутність струму; *б* — 700; *в* — 1040 А.

показали, що дані особливості є поверхневими структурами зовнішнього виступу (рис. 5). Виникнення структур зовнішнього виступу і їх близь-

кість до областей шийки передбачає можливість впливу струму на активацію процесів випару.

Дослідження впливу умов ЕРС на процес спікання куль Cu—Ni і Fe—Cu в порівнянні з гарячим пресуванням виконано авторами роботи [56]. В результаті ЕРС значно поліпшуються умови формування шийки, а також підвищуються коефіцієнти дифузії. Дослідження, проведені в роботах [55, 56], доводять переваги ЕРС з прямою кореляцією з силою струму, як було

Рис. 5. Мікроструктура області поблизу краю шийки, на якій показано формування зовнішнього виступу [55].



показано при спіканні мідних кульок з пластинами. Передбачається, що активація масопереносу є наслідком електроміграції (тобто електричного струму).

Збільшення потоку  $J_i$  дифундуючого компонента  $i$  є результатом перенесення імпульсу внаслідок ефекту "електронного вітру", як впливає з наступного співвідношення [57]:

$$J_i = (D_i C_i / RT) [(RT \partial \ln C_i / \partial x) + F z^* E], \quad (2)$$

де  $J_i$  — потік  $i$ -го дифундуючого компонента;  $D_i$  — коефіцієнт дифузії  $i$ -го компонента;  $C_i$  — концентрація  $i$ -го компонента;  $R$  — газова константа;  $T$  — температура;  $F$  — константа Фарадея;  $z^*$  — ефективний заряд дифундуючого компонента;  $E$  — напруженість електричного поля.

В роботах [55—57] показано вплив струму на формування шийки, тобто в початковій стадії ЕРС. На сьогодні, за даними [1], робіт, що показують такий же вплив струму під час середньої і кінцевої стадій спікання, немає.

Однією з головних відмінностей ЕРС від гарячого пресування є швидкість нагріву, яка може складати до 2000 °C/хв. Висока швидкість нагріву зменшує час витримки порошків при низькій температурі, коли домінують механізми, що не сприяють консолідації (огрублення зерен). Одним з таких механізмів є поверхнева дифузія. До того ж більш висока швидкість нагріву призводить до додаткової рушійної сили внаслідок великих термічних градієнтів [58]. Проте, всупереч теоретичним припущенням і результатам моделювання [59], експериментальні спостереження впливу швидкості нагріву ЕРС дають суперечливі результати.

Наприклад, при спіканні  $Al_2O_3$  встановлено, що швидкість нагріву 50—700 °C/хв не робить жодного впливу на кінцеву щільність [60], а в роботі [61] показано, що ефект був негативним (тобто щільність зменшувалася із збільшенням швидкості нагріву до >350 °C/хв). В обох випадках спостерігався ефект швидкості нагріву при зростанні розміру зерна: підвищення швидкості приводило до утворення більш дрібнозернистої структури. Схожі висновки зроблені пізніше іншими дослідниками при спіканні  $Al_2O_3$  [62] і кубічного  $ZrO_2$  [63]. Зростання швидкості нагріву (50—380 °C/хв) при ЕРС стабілізованого ітрієм (8% (мол.))  $ZrO_2$  при високому тиску 500 МПа і температурі 1180 °C не приводило до зміни кінцевої щільності, але викликало зменшення розміру зерна з ~47 до 32 нм [64]. Це відповідає результатам вже наведених робіт. Суперечність деяких даних по впливу швидкості нагріву на ущільнення при ЕРС ймовірно є наслідком відмінностей у властивостях матеріалів і експериментальних неточностей. Останній чинник включає відмінності дійсних термічної і електричної провідностей зразків ( $i$ , отже, температурних градієнтів) на



контактних опорах між зразком і прес-формою, між частинами самої прес-форми, а також розбіжність синхронізації і швидкості застосування тиску.

Ефект впливу швидкості нагріву на розмір зерна зумовлений тим, що при спіканні відбувається огрублення зерна. Тому підвищення швидкості нагріву приводить до коротшого часу витримки і, таким чином, до більш дрібнозернистої структури [1]. Проте ця область досліджень не отримала достатньої кількості експериментальних фактів.

Таким чином, висока швидкість нагріву зменшує час витримки порошків при низькій температурі, коли домінують механізми, що не сприяють консолідації, наприклад поверхнева дифузія. Швидкість нагріву, як правило, не робить жодного впливу на кінцеву щільність. Проте спостерігається вплив швидкості нагріву на розмір зерна: підвищення швидкості приводить до утворення більш дрібнозернистої структури. Вплив швидкості нагріву на розмір зерна пояснюється тим, що паралельно процесу спікання відбувається огрублення зерна.

При ЕРС передбачається, що певна частина пульсуючого електричного струму проходить через зразок і впливає на процес спікання. Ця проблема досліджувалася авторами робіт [31, 33]. Щоб з'ясувати роль внутрішнього пульсуючого струму, були виконані електричні виміри опору при використанні платинових електродів, вставлених в зразок, а також магнітні виміри внутрішнього пульсуючого струму за допомогою магнітного датчика [33]. Як досліджувані матеріали вибрано  $\text{Cu}$  і  $\text{ZnO}$ . Прес-форма для спікання і схеми виміру представлені на рис. 6, 7. Встановлено, що опір зразків  $\text{ZnO}$  з невеликими добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CoO}$  був помітно зниженим при дуже низьких температурах порівняно з максимальними температурами спікання. Внутрішній струм, який тече через спікаєми матеріал, обумовлює формування внутрішньої структури зразка при ЕРС.

При спіканні порошку  $\text{Cu}$  внутрішній пульсуючий струм в зразку різко зростає від 360 до 800 А (максимальне значення струму збільшувалось від 2000 до 2500 А). Близько 10% струму тече через мідний зразок на початковій стадії спікання, 31% — на останній. Встановлено, що внутрішній пульсуючий струм в зразку впливає на процес спікання.

Для спікання порошку  $\text{ZnO}$  з невеликими добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CoO}$  внутрішній пульсуючий струм змінювався із збільшенням струму спікання,

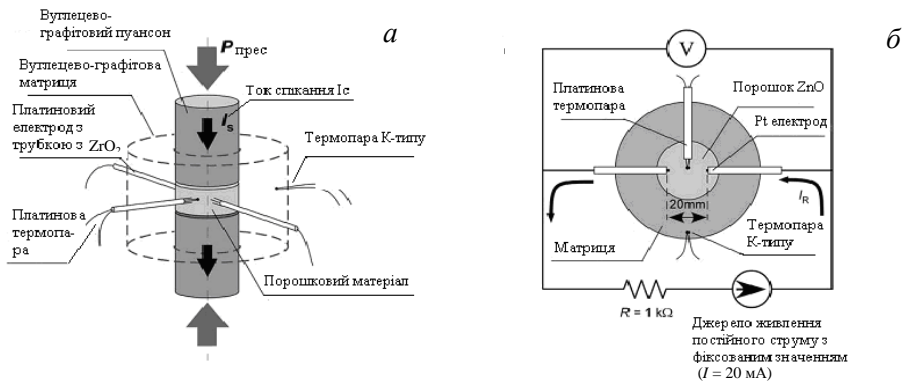


Рис. 6. Прес-форма для спікання і платинові електроди (а) та схема виміру температури і електричного опору зразка  $\text{ZnO}$  (б).

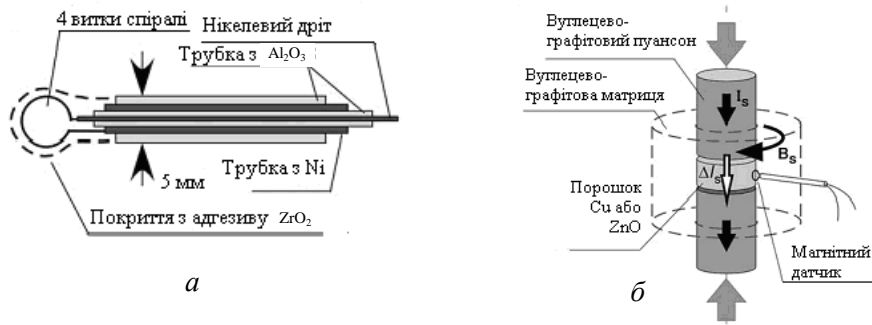
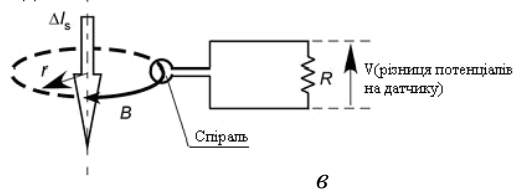


Рис. 7. Схема вимірювальної системи магнітного датчика [33]: *a* — поперечний розріз коаксіального магнітного датчика; *б* — відносно положення магнітного датчика і спікаемого зразка; *в* — вимірювальна схема.



як для спікання порошку  $\text{Cu}$ , тоді як кількісне значення розрахункового струму було порівняно мале. Значення внутрішнього струму складало 2% максимальної величини струму спікання на початковій стадії, збільшувалось із зростанням струму спікання починаючи з  $T = 900 \text{ K}$  і досягало приблизно 6% при  $T = 1300 \text{ K}$ . Збільшення внутрішнього струму з  $T = 900 \text{ K}$  узгоджується з температурою початку усадки, що підтверджує факт збільшення внутрішнього струму в ході спікання.

Таким чином, при спіканні порошку  $\text{Cu}$  близько 10% струму тече через зразок на початковій стадії спікання та 31% — на останній. В той же час для спікання порошку  $\text{ZnO}$  з невеликими добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CoO}$  значення внутрішнього струму досягає 2% максимального значення струму спікання на початковій стадії, і 6% на кінцевій стадії спікання.

### Електророзрядне спікання $\text{TiN—TiB}_2$

Останніми роками великий інтерес дослідників і розробників у сфері ріжучих і абразивних матеріалів залучає композиція  $\text{TiN—TiB}_2$ , перш за все, завдяки комплексу механічних і термохімічних властивостей [65, 66]. Дану композицію в основному можна отримати спалюванням (високотемпературний синтез, що саморозповсюджується) [67], спіканням при високих тиску та температурі [68], реакційним електророзрядним спіканням [65, 66], реакційним гарячим пресуванням [69, 70]. Недоліками цих методів є: введення додаткової операції дегідрування [69], досить тривалий помел (до 25—70 год) вихідних порошкових сумішей з пластичним  $\text{Ti}$  як металевою складовою [65, 68]; необхідність використання захисного середовища при високотемпературному синтезі і консолідації композиції [67] та атмосфери азоту високого тиску [66, 70].

Перспективним є одержання керамічного композиційного матеріалу  $\text{TiN—TiB}_2$  методом ЕРС порошкової суміші  $\text{TiH}_2\text{—BN}$  в графітовій прес-формі [71]. Даний метод спікання, по класифікації авторів роботи [72], можна назвати спіканням, що активоване плазмою. Перевагами даного

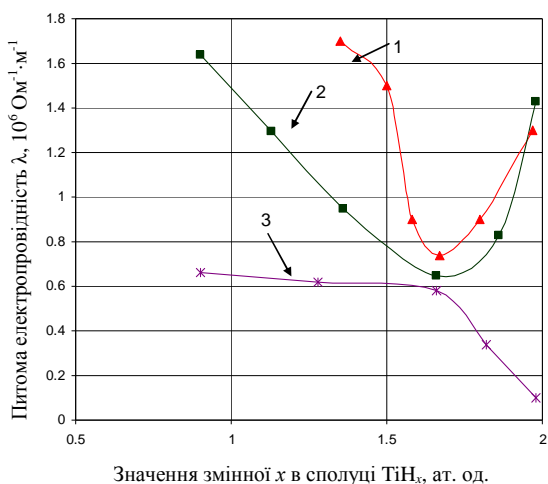
технологічного підходу, які спрощують процес, порівняно з методами, наведеними в роботах [65—70], є: використання як вихідної сировини крихкого  $TiH_2$ , який добре подрібнюється, що приводить до зменшення часу операції змішування-помелу до 1 хв; поєднання дегідрування і початкової стадії спікання (синтезу  $TiN—TiB_2$ ) і зумовлена цим взаємодія активного атомарного водню з нітридом бору, що приводить до інтенсифікації утворення композиції  $TiN—TiB_2$  [71]; здобуття як проміжного реагенту активного металевого титану (продукту дегідрування); вживання як додаткового джерела нагріву процесів рекомбінації атомарного водню і горіння молекулярного водню; використання  $H_2$  як захисного середовища в початковій стадії спікання, газової суміші  $CO + N_2$  — в середній і кінцевій стадіях спікання ( $CO$  — результат окиснення поверхні графітової прес-форми киснем повітря).

### **Електрофізичні особливості електророзрядного синтезу композиції $TiN—TiB_2$**

Електрофізичні аспекти даного методу консолідації висвітлені в роботах [73—75]. Електричний струм, використовуваний для нагріву, є поєднання постійної і змінної високочастотних складових. Постійна складова служить головним чином для виділення в об'ємі зразка теплової енергії, а змінна — переважно для створення іскрового розряду. Оксидні плівки є слабопровідними речовинами, тому змінна складова приводить також до виділення теплової енергії в результаті діелектричних втрат. При використанні суперпозиції постійного і змінного струмів інтенсифікуються процеси спікання і здобуття вищої і рівномірної за об'ємом щільності в порівнянні з яким-небудь іншим методом спікання з пропусканням електричного струму [73]. Авторами роботи [74] розроблено основоположну модель для ЕРС порошка  $Al$ , що враховує різні механізми масопереносу, а також проаналізовано вплив процесів спікання (поверхневого натягування), зовнішнього навантаження і електроміграції на усадку. Показано, що викликаний електроміграцією масопоток може бути значним компонентом дифузії, обумовленої електричним струмом. У роботі [75] запропоновано теоретичні методи для кількісного визначення впливу пульсуючого постійного струму на формування і зростання шийки при спіканні провідних порошоків  $Cu$ . Встановлено, що неоднорідність розподілу температури зростає від контактуючої поверхні до центру частинки при проходженні через неї пульсуючого електричного струму. Температура на контактуючій поверхні частинки може досягати точки кипіння матеріалу, що приводить до утворення шийки при відносно низьких температурах спікання внаслідок процесу локального плавлення і швидкого твердіння. Зростання шийки залежить від локального розподілу сили струму, яка визначається конкуренцією між площею поперечного перетину шийки і електричним опором, що зростає з температурою.

Певний інтерес представляє залежність питомої електропровідності гідридів титану від вмісту водню при різних температурах (рис. 8). Титан, нітрид та борид титану володіють металевим типом провідності. Дігідрид титану є типовим металевим гідридом (фазою проникнення) з електронною провідністю [77]. Одним з основних висновків наведеного огляду літературних даних є необхідність аналізу електрофізичного характеру

Рис. 8. Залежність питомої електропровідності гідридів титану від вмісту водню при температурах 298 [76, 77] (1, 2 відповідно) та 600 К [79] (3).



процесів ЕРС керамічних композиційних матеріалів, як логічного продовження раніше проведених досліджень. Як видно на рис. 8, при  $T = 298$  К залежності є кривими з мінімумом, проте у всіх випадках спостеріга-

ється збільшення електропровідності при зменшенні вмісту водню в гідриді ( $x < 1,5$ ), тобто в процесі дегідрування  $\alpha$ -BN можна віднести і до діелектриків і до напівпровідників [78].

Велике значення для механізму спікання має співвідношення електропровідностей вихідних компонентів, продуктів спікання і матеріалу прес-форми. На початковій стадії спікання постійний електричний струм може проходити як через вихідну порошкову суміш (залежно від її мікроструктури), так і через матрицю. На кінцевій стадії спікання більша частина постійного електричного струму проходить через зразок на основі продуктів синтезу (TiN—TiB<sub>2</sub>).

### Висновки

Метод спікання з використанням пульсуючого електричного струму має наступні переваги: короткий час, необхідний для консолідації; підвищену енергетичну ефективність процесу; мінімізацію втрат матеріалу через випаровування, небажаних фазових перетворень, стримування зростання зерна; нижчий рівень вмісту домішок по границях і в об'ємі зерен; підвищену щільність і дрібніший розмір зерна в спечених зразках; високі швидкості нагріву.

Представлено переконливі свідчення, що вказують на відсутність плазми за умов ЕРС. Часова діаграма і частота повторення імпульсів не мають жодного вимірюваного впливу на ущільнення, зростання зерен, масоперенос і мікроструктуру спечених порошків.

На реакцію утворення пограничного шару MoSi<sub>2</sub> послідовність імпульсів ЕРС не впливала, швидкість реакції залежала від присутності струму. Розрахункові енергії активації для зростання MoSi<sub>2</sub> для випадків зі струмом і без нього (~600 А/см<sup>2</sup>) складають 168 і 175 кДж/моль відповідно. Енергія активації для зростання продукту  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C має сильну залежність від щільності струму. В разі зростання шарів TiC, ZrC, NbC енергія активації не залежить від застосування струму.

Висока швидкість нагріву при ЕРС зменшує час витримки порошків при низькій температурі, коли домінують механізми, що не сприяють консолідації, наприклад поверхнева дифузія. Швидкість нагріву не впливає на кінцеву щільність. Підвищення швидкості приводить до утворення більш дрібнозернистої структури.

При спіканні порошку  $\text{Cu}$  близько 10% струму спікання тече через зразок на початковій стадії спікання, 31% — на останній. При спіканні порошку  $\text{ZnO}$  з невеликими добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CoO}$  внутрішній струм досягає 2% максимального значення струму спікання на початковій стадії і 6% — на кінцевій.

Основними перевагами одержання керамічного композиційного матеріалу  $\text{TiN—TiB}_2$  методом спікання, що активоване плазмою, є: використання як вихідної сировини крихкого  $\text{TiH}_2$ , який добре подрібнюється; поєднання дегідрування і початкової стадії спікання і зумовлена цим дія активного атомарного водню; вживання як додаткового джерела нагріву процесів рекомбінації атомарного водню і горіння молекулярного водню.

Електричний струм, що використовується для нагріву при електророзрядному синтезі композиції  $\text{TiN—TiB}_2$ , є суперпозицією постійної і змінної високочастотних складових. Постійна складова служить головним чином для виділення в об'ємі зразка теплової енергії, а змінна — переважно для створення іскрового розряду. Оксидні плівки є слабопровідними речовинами, тому змінна складова приводить також до виділення теплової енергії в результаті діелектричних втрат.

1. *Munir Z. A.* Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, Dat V. Quach, Manshi Ohyanagi // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2011. — **94** [1]. — P. 1—19.
2. *Munir Z. A.* The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi // *J. Mater. Sci.* — 2006. — **41**. — P. 763—77.
3. *Grasso S.* Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906–2008 / S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza // *Sci. Technol. Adv. Mater.* — 2000. — **10**, 053001. — 24 pp.
4. *Omori M.* Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) // *Mater. Sci. Eng.* — 2000. — **A287**. — P. 183—188.
5. *Nygren M.* Spark plasma sintering: possibilities and limitations / M. Nygren and Z. Shen // *Key Eng. Mater.* — 2004. — **264—268**. — P. 719—724.
6. *Hungria T.* Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials / T. Hungria, J. Galy, and A. Castro // *Adv. Eng. Mater.* — 2009. — **11** [8]. — P. 615—631.
7. *Orru R.* Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/ assisted sintering / [R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci et al.] // *Mater. Sci. Eng. Reports.* — 2009. — **R63** [4—6]. — P. 127—287.
8. *Garay J. E.* Current-activated, pressure-assisted densification of materials. — *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2010. — **40**. — P. 445—468.
9. *Gubicza J.* Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained ni processed by different powder metallurgy methods / [J. Gubicza, H-Q. Bui, F. Fellah, and G. F. Dirras] // *J. Mater. Res.* — 2009 — **24** [1]. — P. 217—226.
10. *Musa C.* Energy efficiency during conventional and novel sintering processes: The case of  $\text{Ti—Al}_2\text{O}_3\text{—TiC}$  composites / [C. Musa, R. Licheri, A. M. Locci et al.] // *J. Cleaner Prod.* — 2009. — **17**. — P. 877—882.
11. *Eriksson M.* Low temperature consolidated lead-free ferroelectric niobate ceramics with improved electrical properties / [M. Eriksson, H. Yan, M. Nygren et al.] // *J. Mater. Res.* — 2010. — **25** [2]. — P. 240—247.
12. *Gallet S. Le.* Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite / [S. Le Gallet, L. Campayo, E. Courtois et al.] // *J. Nuclear Mater.* — 2010. — **400**. — P. 251—256.

13. *Campyao L.* Spark Plasma Sintering of Lead Phosphovanadate  $Pb_3(VO_4)1,6(PO_4)_{0,4}$  / [L. Campyao, S. Le Gallet, Y. Grin et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — **29**. — P. 1477—1484.
14. *Kan Y.* Spark plasma sintering of bismuth titanate ceramics / [Y. Kan, P. Wang, T. Xu et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — **88** [6]. — P. 1631—1633.
15. *Drouet C.* Bioceramics: Spark plasma sintering (SPS) of calcium phosphates / [C. Drouet, C. Largeot, G. Raimbeaux et al.] // *Adv. Sci. Technol.* — 2006. — **49**. — P. 45—50.
16. *Bassano A.* Particle size and morphology control of perovskite oxide nanopowders for nanostructured materials / [A. Bassano, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, and P. Nanni] // *Integrated Ferroelectr.* — 2009. — **109**. — P. 1—17.
17. *Okamoto M.* Phase transition and electrical conductivity of scandia-stabilized zirconia prepared by spark plasma sintering process / [M. Okamoto, Y. Akimune, K. Furuyab et al.] // *Solid State Ionics.* — 2005. — **176**. — P. 675—680.
18. *Mizuguchi T.* Transmission electron microscopy characterization of spark plasma sintered  $ZrB_2$  ceramic / [T. Mizuguchi, S. Guo, and Y. Kagama] // *Ceram. Inter.* — 2010. — **36**. — P. 943—946.
19. *Orru R.* Synthesis of dense nanometric  $MoSi_2$  through mechanical and field activation / [R. Orru, J. Woolman, G. Cao, and Z. A. Munir] // *J. Mater. Res.* — 2001. — **16** [5]. — P. 1439—1448.
20. *Lee J. W.* Synthesis of dense  $TiB_2$ — $TiN$  nanocrystalline composites through mechanical and field activation / [J. W. Lee, Z. A. Munir, M. Shibuya, and M. Ohyanagi] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2001. — **84** [6]. — P. 1209—1216.
21. *Woolman J. N.* Incorporating Mg into the Si sub-lattice of molybdenum disilicide / J. N. Woolman, J. J. Petrovic, and Z. A. Munir // *Scr. Mater.* — 2003. — **48** [6]. — P. 819—824.
22. *Waghmare U. V.* Microalloying for ductility in molybdenum disilicide / [U. V. Waghmare, V. Bulatov, E. Kaxiras, and M. S. Duesbery] // *Mater. Sci. Eng.* — 1999. — **A261**, [1—2]. — P. 145—147.
23. *Tokita M.* Development of square-shaped large-size WC/Co/Ni system FGM fabricated by spark plasma sintering (SPS) method and its industrial applications // *Mater. Sci. Forum.* — 2005. — **492—493**. — P. 711—718.
24. *Heian E. M.* Synthesis and characterization of  $Nb_5Si_3/Nb$  functionally graded composites / E. M. Heian, J. C. Gibeling, and Z. A. Munir // *Mater. Sci. Eng.* — 2004. — **A368**. — P. 168—174.
25. *Meng Q. S.* Synthesis and characterization of  $TiB_2$ — $Ni$ — $Ni_3Al$ — $CrNi$  alloy graded material by field-activated combustion / [Q. S. Meng, S. P. Chen, J. F. Zhao, and Z. A. Munir] // *J. Alloys Compd.* — 2009. — **476**. — P. 889—893.
26. *Sui T.* Joining  $CoSb_3$  to metal surface of FGMElectrode for thermoelectric modules by SPS / T. Sui, J-F. Li, and S. Jin // *Key Eng. Mater.* — 2008. — **368—372**. — P. 1858—61.
27. *Wang A.* Titanium mesh/rod joined by pulse electric current sintering: effect of heating rate / A. Wang and O. Ohashi // *Mater. Trans.* — 2006. — **47**. — P. 2348—2352.
28. *Nakamura T.* Bonding characteristics of various metals by DC pulse resistanceHeat pressure welding / [T. Nakamura, K. Hayakawa, S. Tanaka, et al.] // *Ibid.* — 2005. — **46** [2]. — P. 292—297.
29. *Anselmi—Tamburini U.* Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity / U. Anselmi—Tamburini, J. E. Garay, and Z. A. Munir // *Mater. Sci. Eng.* — 2005. — **A407**. — P. 24—30.
30. *Tokita M.* Development of advanced spark plasma sintering (SPS) systems and its industrial applications // *Ceram. Trans.* — 2006. — **194**. — P. 51—59.
31. *Misawa T.* Influence of internal pulsed current on the sintering behavior of pulsed current sintering process / [T. Misawa, N. Shikani, Y. Kawakami, T. Enjoji et al.] // *Mater. Sci. Forum.* — 2010. — **638—642**. — P. 2109—2114.
32. *Hulbert D. M.* The absence of plasma in spark plasma sintering / [D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2008. — **104** [3]. — P. 033305, 7.

33. *Misawa T.* Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method / [T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2009. — **44**. — P. 1641—1650.
34. *Nanko M.* Neck growth on initial stage of pulse current pressure sintering for coarse atomized powder made of cast-iron / [M. Nanko, T. Maruyama, and H. Tomino] // *J. Jpn. Inst. Metals.* — 1999. — **63** [7]. — P. 917—923.
35. *Nanko M.* Densification of Ni—20Cr alloy coarse-powder by pulse current pressure sintering / M. Nanko, T. Oyaidu, and T. Maruyama // *Ibid.* — 2002. — **66** [2]. — P. 87—93.
36. *Xie G.* Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder / [G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi et al.] // *Mater. Sci. Eng.* — 2003. — **A359**. — P. 384—390.
37. *Chen W.* Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process / [W. Chen, U. Anselmi—Tamburini, J. E. Garay et al.] // *Ibid.* — 2005. — **A394** [1—2]. — P. 132—138.
38. *Anselmi—Tamburini U.* Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / [U. Anselmi—Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, and Z. A. Munir] // *Mater. Sci. Eng.* — 2005. — **A394** [1—2]. — P. 139—148.
39. *Orchard T.* Electromigration effects on compound growth at interfaces / T. Orchard and A. L. Greer // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — **86** [23]. — P. 231906, 3pp.
40. *Asoka-Kumar P.* Detection of current-induced vacancies in thin aluminum-copper lines using positrons / [P. Asoka-Kumar, K. O'Brien, K. G. Lynn et al.] // *Ibid.* — 1996. — **68** [3]. — P. 406—408.
41. *Garay E.* Electric current enhanced defect mobility in Ni<sub>3</sub>Ti intermetallics / [E. Garay, S. C. Glade, U. Anselmi-Tamburini et al.] // *Ibid.* — 2004. — **85** [4]. — P. 573—575.
42. *Bertolino N.* Electromigration effects in Al—Au multilayers / [N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir] // *Scr. Mater.* — 2001. — **44** [5]. — P. 737—742.
43. *Bertolino N.* High-flux current effects in interfacial reactions in Au—Al multilayers / [N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir] // *Philos. Mag. B.* — 2002. — **82** [8]. — P. 969—985.
44. *Garay E.* Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni—Ti system by current effects / E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir // *Acta Mater.* — 2003. — **51** [15]. — P. 4487—4495.
45. *Zhao J.* Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu—Ni system / [J. Zhao, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir] // *J. Appl. Phys.* — 2007. — **102** [11]. — P. 114902, 7pp.
46. *Zhao J. F.* Kinetics of current-enhanced dissolution of nickel in liquid aluminum / [J. F. Zhao, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir] // *Acta Mater.* — 2007. — **55** [16]. — P. 5592—5600.
47. *Zhao J.* Microstructural evolution during the dissolution of nickel in liquid aluminum under the influence of an electric field / [J. Zhao, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir] // *Ibid.* — 2008. — **56** [8]. — P. 1840—1848.
48. *Holland T. B.* Crystallization of metallic glasses under the influence of high-density d.c. current / T. B. Holland, J. F. Löffler, and Z. A. Munir // *J. Appl. Phys.* — 2004. — **95** [5]. — P. 2896—2899.
49. *Conrad H.* Influence of an applied dc electric field on the plastic deformation kinetics of oxide ceramics / H. Conrad and D. Yang // *Philos. Mag.* — 2010. — **90** [9]. — P. 1141.
50. *Chen K.* Making nanostructured ceramics from micrometer-sized powders via grain refinement during SPS sintering / [K. Chen, X. Zhang, H. Wang et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2008. — **91** [8]. — P. 2475—2480.
51. *Nagae T.* Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering / [T. Nagae, M. Yokota, M. Nose et al.] // *Mater. Trans.* — 2002. — **43** [6]. — P. 1390—1397.
52. *Kondo T.* Effect of pulsed dc current on atomic diffusion of Nb—C diffusion couple / [T. Kondo, M. Yasuhara, T. Kuramoto, Y. Kodera et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2008. — **43**. — P. 6400—6405.

53. *Kondo T.* Enhanced growth of Mo<sub>2</sub>C formed in Mo—C diffusion couple by pulsed dc current / [T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera et al.] // J. Jpn. Soc. Powder Metall. — 2008. — **55**. — P. 643—650.
54. *Kondo T.* Influence of pulsed dc current and electric field on growth of carbide ceramics during spark plasma sintering / [T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2008. — **116**. — P. 1187—1192.
55. *Frei J. M.* Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method / J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, and Z. A. Munir // J. Appl. Phys. — 2007. — **101**. — P. 114914, 8p.
56. *Fu Z.* Study on the process mechanism in spark plasma sintering / [Z. Fu, K. Wang, T. Tan et al.] // Ceram. Trans. — 2006. — **194**. — P. 3—21.
57. *Hunginton H. B.* Diffusion in solids / Ed. by A. S. Nowick, and J. J. Burton. — New York, NY : Academic Press, 1975.
58. *German R. M.* Sintering theory and practice. — New York, NY : Wiley, 1996. — **482**.
59. *Olevsky E. A.* Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: impact of high heating rates / E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen // J. Appl. Phys. — 2007. — **102**. — P. 114913, 12pp.
60. *Stanciu L. A.* Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoSi<sub>2</sub> powders / L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, and J. R. Groza // Metall. Mater. Trans. A. — 2001. — **32A**. — P. 2633—2638.
61. *Shen Z.* Spark plasma sintering of alumina / [Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2002. — **85** [8]. — P. 1921—1927.
62. *Zhou Y.* Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina / [Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, and S. Kanzak] // Scr. Mater. — 2003. — **48**. — P. 1631—1636.
63. *Anselmi-Tamburini U.* Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies / [U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir et al.] // J. Mater. Res. — 2004. — **19** [11]. — P. 3255—3262.
64. *Quach D. V.* Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering / [D. V. Quach, H. Avila-Paredes, S. Kim et al.] // Acta Mater. — 2010. — **58**. — P. 5022—5030.
65. *Lee J. W.* Synthesis of dense TiB<sub>2</sub>—TiN nanocrystalline composites through mechanical and field activation / [J. W. Lee, Z. A. Munir, M. Shibuya et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — **84**, No. 6. — P. 1209—1216.
66. *Shibuya M.* Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride/ titanium diboride composites by high nitrogen pressure combustion / M. Shibuya, M. Ohyanagi, Z. A. Munir // Ibid. — 2002. — **85**, No. 12. — P. 2965—2970.
67. *Yeh C. L.* Combustion synthesis of TiN—TiB<sub>2</sub> composites in Ti/BN/N<sub>2</sub> and Ti/BN/B reaction systems / C. L. Yeh, G. S. Teng // J. of Alloys and Compounds. — 2006. — **424**. — P. 152—158.
68. *Qiu L. X.* Characterization of structure and properties of TiN—TiB<sub>2</sub> nano-composite prepared by ball milling and high pressure heat treatment / [L. X. Qiu, B. Yao, Z. H. Ding et al.] // Ibid. — 2007.
69. *Zhang G. J.* TiN—TiB<sub>2</sub>. Composites prepared by reactive hot pressing and effect of Ni addition / G. J. Zhang, Z. Z. Jin, X. M. Yue // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — **78** (10). — P. 2831—2833.
70. *Gotman I.* Dense in situ TiB<sub>2</sub> : TiN and TiB<sub>2</sub> : TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties / I. Gotman, N. A. Travitzky, E. Y. Gutmanas // Mater. Sci. Eng. — 1998. — **A244**. — P. 127—137.
71. *Пат. 79526 України.* Спосіб одержання тугоплавкої композиції на основі нітриду титану / [О. С. Петухов, О. В. Дерев'янка, А. В. Рагуля и др.]. — Опубл. 25.06.2007.
72. *Grasso S.* Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906—2008 / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2009. — **10**, 053001. — 24 p.



73. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. — М. : Metallurgy, 1987. — 129 с.
74. Olevsky E. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. Olevsky, L. Froyen // Scripta Mater. — 2006. — 55. — P. 1175—1178.
75. Song X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering / X. Song, X. Liu, J. Zhang // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — 89, No. 2. — P. 494—500.
76. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. — М. : Metallurgy, 1986. — 128 с.
77. Лавренко В. А. Кинетика процессов в гидридных системах / В. А. Лавренко, М. М. Антонова, В. Ж. Шемет. — К. : Наук. думка, 1992. — С. 8, 12.
78. Самсонов Г. В. Бор, его соединения и сплавы / [Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко]. — Киев : Изд-во АН УССР, 1960. — 136 с.

### **Аспекты современного развития исследований процессов с использованием пульсирующего электрического тока для активации спекания (Обзор)**

О. С. Петухов

*Проведен анализ современного состояния в области исследований процессов спекания с использованием пульсирующего электрического тока. Этот метод имеет следующие преимущества: более короткое время консолидации; повышенную энергетическую эффективность процесса; минимизацию потерь материала из-за испарения и нежелательных фазовых превращений; торможение роста зерна; низкий уровень содержания примесей на границах и в объеме зерен; более высокую плотность и более мелкий размер зерна в спеченных образцах; высокие скорости нагрева. Представлены убедительные свидетельства, которые указывают на отсутствие плазмы в условиях электроразрядного спекания. Временная диаграмма и частота повторения импульсов не оказывают влияния на уплотнение, рост зерен, массоперенос и микроструктуру спеченных образцов.*

**Ключевые слова:** пульсирующий электрический ток, электроразрядное спекание, энергетическая эффективность процесса, временная диаграмма, частота повторения импульсов.

### **Aspects of modern development of the processes researches with the use of pulsating electric current for the sintering activation (Review)**

O. Petukhov

*The analysis of state-of-the-art in area of sintering processes researches with the use of pulsating electric current, in particular spark plasma sintering (SPS) was conducted. This method had next advantages: shorter time of consolidation; enhanceable power efficiency of the process; minimization of material losses because of evaporation and undesirable phase transformations; braking of the grain growth; low level of impurities content on the borders and in the volume of grains; higher density and finer grain size in the sintered samples; high heating rate. Convincing evidences that specify on absence of plasma in the SPS conditions were presented. Time diagram and pulse-repetition frequency did not have influence on a consolidation, grain growth, mass transfer and microstructure of the sintered samples.*

**Keywords:** pulsating electric current, spark plasma sintering, power efficiency of the process, time diagram, pulse-repetition frequency.