

*Зазначено переваги матеріалів на основі алмаза, кубічного нітрида бору та твердих сплавів, що використовуються в інструментах для механічної обробки важкооброблюваних матеріалів. Наведено позитивний 50-річний досвід та сучасні напрямки діяльності Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України щодо розробки, виготовлення та впровадження прогресивних матеріалів, інструментів та оптимальних режимів механообробки труднооброблюваних матеріалів.*

**Ключові слова:** надтвердий матеріал, інструмент, процеси і технології обробки, швидкість різання, шорсткість поверхні, якість, продуктивність.

*The advantages of Diamond, cubic Boron Nitride super-hard and Tungsten Carbides materials for equipping of tools for modern technologies of material machining are described in the article. The positive 50-year experience and main nowadays directions of scientific activity of the Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine to develop, manufacture and implement progressive materials and tools of them as well as optimized cutting regimes of hard-to-process materials machining are presented.*

**Key words:** super-hard materials, tools, processes and technologies of machining, cutting speed, surface roughness, quality, productivity.

Поступила 22.06.12

УДК 669.018.25

**Г. Ш. Упадхайя**, консультант, професор

*Индийский технологический институт, г. Канпур*

### **ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ\***

*Время от времени ученые пытаются преодолеть разрыв между теорией и технологией спекания, но нерешенные вопросы остаются. Для объяснения процесса спекания порошковой прессовки рассматривают только тепловую энергию. Хотя для достижения уплотнения можно рассматривать также другие источники энергии (отдельно или в комплексе). Основная цель спекания – получить заданные свойства материала посредством изменения его микроструктуры. Однако при этом необходимо учитывать химическую природу спекаемого материала. Именно на этом этапе на авансцену выходит электронная структура материала. В настоящей статье разбирается этот аспект и показывается, что исследованиями нанокристаллических материалов можно проверить роль основных электронных процессов, происходящих в процессе спекания.*

**Ключевые слова:** спекание, модель, наноструктура, электронная структура.

#### **Введение**

Периодически ученые делали попытки привести определение понятие «процесс спекания». По мнению одних, это сцепление частиц в массе порошка силами молекулярного

---

\* Перепечатано с изменениями. Впервые опубликовано в «Proceedings of the 2010 World Powder Metallurgy Congress, Florence, organized by the European Powder Metallurgy Assotiation» под названием «Future Directions in Sintering Research» by G. S. Upadhyaya.

Перевод с английского **А. В. Галкова**, ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины.

(или атомного) притяжения в твердом состоянии при нагревании, что приводит к упрочнению порошковой массы и, в результате переноса материала, производит, насколько возможно, уплотнение и рекристаллизацию [1]. В настоящей статье предлагаем следующее определение: спекание – это сцепление частиц, состоящих из одного или нескольких компонентов, в массе кристаллического или аморфного порошка в свободном или спрессованном виде на атомарном уровне при внешнем приложении отдельного вида энергии или комбинации нескольких видов энергии, приводящей к улучшению одного или нескольких свойств благодаря соответствующим структурным изменениям. Система в процессе спекания остается преимущественно твердой.

Это определение охватывает в целом взаимосвязь структура-свойства-технология и не акцентируется только на одном факторе уплотнения. Во многих технических приложениях комплекс оптимизируемых конечных свойств не ограничивается единственным свойством, т. е. уплотнением.

Следует отметить, что разрыв в области теории и технологии спекания в последние десятилетия существенно сократился вследствие прогресса в разработке как методов спекания, так и исследовательского оборудования. Ярким примером является крупномасштабное применение спекания в электрическом поле, что достигнуто благодаря активному вкладу промышленности Японии. Новые разработки в области оборудования для исследования структуры также способствовали сокращению этого разрыва. А шестьдесят лет назад ученые вынуждены были использовать медные сферы большого диаметра для получения точных результатов в экспериментах по моделированию спекания [2].

В настоящей статье уделено также внимание разделению спекания на такие виды, как твердофазное и жидкофазное. Необходимо пересмотреть это направление из-за общности микроструктурных особенностей указанных видов, а также другие виды, в частности активированное твердофазное состояние или жидкофазное спекание [3].

#### **Механизмы спекания**

Некоторые подходы при изучении механизмов спекания можно классифицировать [4]:

- аналитические модели;
- численное моделирование;
- топологические модели;
- статистические модели;
- феноменологический подход;
- электронный механизм.

В аналитической модели преобладают два направления: диффузионное и пластической деформации. Как показывают публикации, сторонники этих направлений упорно поддерживали свои теории. Однако по сути они неспорны. Концепция узлов дислокаций является объединяющим подходом [5]. Следует также отметить предлагающую для описания процесса спекания диссипативную дислокационную модель [6], т. е. электронный механизм, предложенный в [7]. Ранее особое внимание уделяли [8] отдельным стадиям спекания, что было следствием различных теоретических представлений, обычно базирующихся на атомном уровне. Такое многообразие подходов препятствует созданию общей теории спекания, которая должна основываться на единых представлениях, с учетом того, что современные теории спекания не вполне адекватно описывают химическую природу спекаемых материалов, в частности, их характерные особенности. Целесообразно рассмотреть переход от атомной теории к электронной для единообразного количественного описания фундаментальных явлений диффузии и ползучести. Одной из возможностей является использование активированного объема, особенно потому что он позволяет определенным образом одновременно рассматривать проблемы, касающиеся как напряжений, так и переноса вещества [9]. Как показано в [10], электронные свойства оксидной керамики напрямую зависят от характера «замороженной» поляризации, что, в свою очередь, связано с типом и структурой дефектов, возникающих в процессе спекания.

Среди металлов, твердых тел с ионной связью, неметаллов, тугоплавких соединений и керамики с ковалентной связью, металлы с нелокализованными электронами требуют более низкой гомологической температуры спекания по сравнению с соединениями. Для соединений, обладающих ионной связью, таких как  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgO}$ , требуется относительно более высокая гомологическая температура. Тугоплавким карбидам со смешанными связями требуется еще более высокая температура. За твердыми телами с ковалентными связями следуют неметаллические кристаллические материалы, такие как бор и кремний.

Предложенный в [11] подход к электронной теории спекания опроверг исследователь Савицкий [12]. По словам последнего, спекание основано на взаимодействии однородных частиц или частиц порошковой смеси, т. е. с учетом природы частиц, размера, формы, относительного положения и многих других факторов. Однако в равной мере возможно межатомное взаимодействие в процессе спекания на гораздо более глубоком уровне, для которого справедливы законы электронной теории и квантовой механики [10]. Ученый обосновывает, что некоторые особенности фазовой диаграммы определяются межатомным взаимодействием, таким образом устанавливая косвенную связь с электронной теорией.

Исследователи [13] разрабатывали также статическую модель спекания, которая до известной степени близка к статистической концепции, предложенной Г. В. Самсоновым. В связи с достижениями в области создания сложных приборов, например, сканирующего туннельного микроскопа, становится возможным проверить концепцию, предложенную Г. В. Самсоновым. В настоящее время с помощью атомно-силовой микроскопии можно измерить межатомный потенциал при силовой спектроскопии активных центров.

В предложенном определении процесса спекания акцентировано влияние на внешне активированном атомном движении. При этом необходимо учитывать роль высокого давления как особого фактора технологии спекания. По сравнению с температурой давление вызывает более значительные изменения физических и химических свойств материалов [14]. Под действием давления, когда уменьшаются межатомные расстояния, увеличивается перекрытие внешних электронных оболочек составляющих атомов, приводя к увеличению ширины полос, степени гибридизации внешних электронных орбиталей, сдвигу энергетических зон и энергии Ферми. Эксперименты при высоком давлении сыграли значительную роль в объяснении природы лантаноидов (с  $4f$ -электронами) и актиноидов (с  $5f$ -электронами). Спекание, индуцированное высоким давлением, имеет большое будущее для изготовления постоянных магнитов на основе редкоземельных соединений с высокой коэрцитивной силой. Под давлением у  $f$ -электронов повышается делокализация  $f$ -электронных состояний, приводя к увеличению отношения  $e/a$  (количества электронов на атом), а также уменьшению отношения радиусов атомов компонентов соединения АВ ( $R_A/R_B$ ) в связи со сжатием  $f$ -электронной орбитали редкоземельного атома.

### **Спекание нанокристаллических порошков**

Наночастицы представляют большой интерес потому что могут обнаружиться новые свойства и уникальное поведение при уменьшении размера объекта до  $\sim 100$  нм. Эти новые свойства обусловлены тем, что отношение площади поверхности к объему в этом случае настолько велико, что поверхность и поверхностные эффекты становятся доминирующими. Например, наночастицы диаметром 5 нм имеют половину своих атомов на поверхности. Атомная диффузия во много раз отличается по сравнению с обычными кристаллическими материалами. Например, диффузия атомов серебра в меди в нанокристаллическом состоянии (средний размер – 10 нм) повышается до двадцати раз по сравнению с диффузией кристалла меди [15]. Более того, электронные и фотонные процессы выходят на новый уровень, поскольку электроны удерживаются в очень малом объеме. С учетом указанных обстоятельств наночастицы можно рассматривать как идеальный материал для проверки применимости электронного механизма для спекания. Свободная аморфная структура на границах зерен в нанокристаллическом материале относительно электронной структуры может быть примером

конфигурации  $sp^2$ , т. е. графитоподобной связи в случае нанокристаллического алмаза, подтвержденной путем измерений методом рамановской спектроскопии [16].

Основная цель спекания нанопорошков – сохранить начальную нанокристаллическую структуру на завершающей стадии. Исключительно мелкий размер зерна приводит к характерной метастабильной структуре любого порошка и отклонению от равновесного состояния. Мелкий размер зерна может вызвать другие отклонения от равновесия, такие как альтернативные структуры кристалла, увеличенные растворимости или изменения физических свойств. При спекании нанопорошков необходимо определить условия, при которых теряется метастабильность. Механический размол является обычным методом получения наноразмерных порошков, уменьшается размер частиц порошка с одновременным увеличением площади удельной поверхности. При этом наблюдаются следующие стадии:

- деформация порошка, создающая множество дислокаций.
- предельно плотная дислокационная структура, разбивающая зерно на блоки.
- появление нанозернистой структуры с высокоугловыми границами.

Основной проблемой этого метода является недопущение загрязнения нанопорошков материалами, используемыми в процессе размолла. Вторым недостатком этого процесса является то, что размеры частиц не одинаковые. Но до известной степени это несущественный недостаток, когда нанопорошки предполагается прессовать и спекать [17].

Существуют различные мнения относительно того, аналогичны ли основные механизмы спекания нанокристаллических и обычных порошков. Главный вопрос заключается в том, зависит ли физика процесса спекания в случае наноразмерных частиц от масштабного фактора. При все более уменьшающихся размерах обнаруживать электронный обмен между атомами соседних частиц становится легче. Это можно продемонстрировать на примере отношения давления пара наноразмерных металлических частиц двух элементов – цинка и золота, когда расплавленная капля металла находится в равновесии на плоской поверхности того же металла. При размере менее 3 нм было обнаружено существенное повышение давления пара [17]. Интересно отметить, что для частиц размером 100 нм отношение металлов практически одинаковое, но для размера менее 3 нм это отношение для цинка больше, чем для золота. Такая разница увеличивается при дальнейшем уменьшении размеров частиц. Это означает, что гораздо более устойчивая электронная конфигурация  $s^2$  атомов цинка по сравнению с конфигурацией  $s^1$  у золота играет ярко идентифицирующую роль, когда размер частицы/капли находится в диапазоне нескольких нанометров.

Описание наноструктурированных материалов будет неполным без упоминания об аморфных метглассах – металлических стеклах. Стекло имеет особую атомную структуру, которая ставит их между идеальной жидкостью и кристаллическим твердым телом. Логично, что эти икосаэдры являются предшественниками нанокристаллов. Исследователи [18] справедливо называют аморфные границы зерен в наноструктурированных материалах жидкоподобными материалами, являющимися носителями пластичности. При этом следует учитывать существующую связь между свойствами спекаемости наноструктурированных материалов и аморфных спеченных твердых тел. Познания в одном секторе полезны для понимания другого. Примером существования аморфного слоя на границе зерен наноструктурированных материалов является спеченный нанокристаллический алмаз, в котором присутствует свободная структура графитоподобной  $sp^2$  связи [16]. При этом, но необходимо убедиться, что для наноструктурированных материалов «объемные фазовые диаграммы» более неприменимы и нужно стремиться к «фазовой диаграмме границ зерен».

В последнее время вошел в оборот термин «фазовое поле», которое определяется как область в пространстве и времени, которую занимает всего одна фаза [19]. В этом определении переменная фазового поля играет роль индикаторной функции, задающей локальное состояние системы. Современная теория фазового поля дает полную картину эволюции микроструктуры в неорганических материалах, включая метастабильные структуры и зависимые от предыстории эффекты.

## Выводы

1. Необходим единый подход вместо разногласий в понимании механизма спекания. Сводный рецепт спекания – требование дня.
2. Будущий процесс спекания не должен зависеть только от одного вида энергии, т. е. тепловой.
3. Необходимо повышать уровень информированности исследователей в области терминологии наноструктурированных материалов. Название «наноструктуры» должно присваиваться на основе структуры конечного продукта, а не начального размера частиц порошковой массы.
4. Необходимо атомное моделирование для преодоления масштаба длины, хотя временный масштаб преодолеть трудно.
5. В связи с практическими трудностями, возникающими при консолидации наноструктурированных монокристаллов, следует больше внимания уделять наноструктурированным композиционным материалам. Это необходимо для понимания процесса спекания первых.
6. Спектр аморфных и наноструктурированных спеченных материалов должен обязательно рассматриваться через одну призму при выяснении механизма спекания.

*Час від часу науковці намагаються подолати розрив між теорією і технологією спікання, але й дотепер є низка невирішених питань. Для пояснення процесу спікання порошкової пресовки розглядають тільки теплову енергію, хоча для досягнення ущільнення можна розглядати й інші джерела енергії (окремо або в комплексі). Основна мета спікання – одержати задані властивості матеріалу за допомогою зміни його мікроструктури. Однак при цьому необхідно враховувати хімічну природу матеріалу, що спікається. Саме на цьому етапі на авансцену виходить електронна структура матеріалу. У даній статті розбирається цей аспект і показується, що дослідженнями нанокристалічних матеріалів можливо перевірити роль основних електронних процесів, що відбуваються в процесі спікання.*

**Ключові слова:** спікання, модель, наноструктура, електронна структура.

*From time to time, the gap between sintering science and technology is being attempted to be bridged, but there are still a number of unresolved issues in sintering. So far, only thermal energy was considered for accomplishing sintering of a powder compact. However, other sources of energy may be treated exclusively or in combination with others to achieve densification. The main goal is to tailor the material properties during sintering through microstructural modifications. But in doing so, the very chemical nature of the material subjected to sintering needs to be considered. It is at this stage that the role of electronic structure comes into picture. The present paper reviews this aspect and proposes how the studies on nano-crystalline materials are able to validate the very basic electronic processes occurring during sintering.*

**Key words:** sintering, model, nanostructure, electronic structure.

## Литература

1. Hausner H. H. Handbook of powder metallurgy. – N. Y.: Chemical Pub. Co., 1973. – 482 p.
2. Kuczynski G.C. Study of sintering of glass // J. Appl. Phys. – 1949. – **20**. – N 12. – P. 1160–1163.
3. Ускокович Д. П., Самсонов Г. В., Ристич М. М. Активированное спекание. – Белград: Межд. ин-т наук. спек., 1974. – 346 с.
4. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. 2<sup>nd</sup> ed. – N. Y.: Taylor & Francis, 2003. – 875 p.
5. Seeger A. Verhaken, dislocations, solitons, and kinks // Int. J. Mater. Res. –2009. – **100**. – N 1. – P. 24–36.

6. Pesterenko S. N., Antsiferov V. N. Dissipation of dislocation process during sintering of high non-equilibrium powders // *Sci. Sintering*. – 2000. – **32**. – Special issue. – P. 33–37.
7. Samsonov G. V., Upadhyaya G. S. Electronic mechanism of the basic technological processes in the powder metallurgy of high temperature materials // *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*. – 1972. – **20**. – P. 269–284.
8. Samsonov G.V. Applicazione della teoria elettronica: alla sinterizzazione degli ossidi ceramici // *Ceramurgia*. – 1972 – **2**. – N 2. – P. 91–96.
9. Kuczynski G. C. Statistical theory of sintering // *Z. Metallkunde*. – 1976. – **67**. – P. 606–610.
10. Hemley R. J., Ashcroft N. W. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences // *Physics Today*. – 1998. – Aug. – P. 26–32.
11. Schumacher S., Birringer R., Strauß R., Gleiter H. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K // *Acta Metall.* – 1989. – **37**. – N 9. – P. 2485–2488.
12. Obraztsova E. D. // *Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications*. NATO ASI Series E: Applied Sciences. – Kluwer Acad. Publ., 1994 – **260**. – P. 483.
13. Vollath D. *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 362 p.
14. Cohen M. H., Grest G. S. Liquid-glass transition, a free volume approach // *Phys. Rev. B*. – 1979. – **20**. – N 3. – P. 1077–1098.
15. Guo W., Steinbach I. Multi-phase field study of the equilibrium state of multi-junctions // *Int. J. Mater. Res.* – 2010. – **101**. – N 4. – P. 480–485.
16. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – К.: Наук. думка, 1971. – 230 с.
17. Prydko I. F., Prydko L. F., Timofeeva I. I., Parhomenko V. D., Smolin M. D., Ristic M. M. // *Sci. Sintering*. – 1988. – **20**. – N 1. – P. 7–21.
18. Rector R. E. Updates to our definition of sintering. // *Advances in powder metallurgy & particulate materials*. – Princeton: MPIF, 2005 – Vol.1, Part 5. – P. 1–4.
19. Savitskii A. P. Sintering of systems with interacting components. – Dumten-Zurich: Trans. Tech. Publ., 2009. – 290 p.

Поступила 27.06.12

УДК 621.921

**В. И. Куц**, д-р. физ.-мат. наук, **А. Л. Майстренко**, член-корр. НАН Украины,  
**Я. А. Подоба**, аспирант

### **ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ ЗАГОТОВКИ В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОГО ЭЛЕКТРОСПЕКАНИЯ ПО ЕЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ**

*В работе представлена микромеханическая модель проводимости порошков брикетов с несовершенными контактами между частицами. Контактное сопротивление предполагается использовать в качестве дополнительного параметра микроструктуры, поскольку он чувствителен к состоянию межчастичных контактов и может служить количественной мерой степени консолидации порошковых систем.*

**Ключевые слова:** проводимость, консолидация, порошковые системы, контактное сопротивление, микромеханическая модель.

#### **Введение**

Интенсивное электроспекание (ИЭС) [1] является перспективной технологией порошковой металлургии, обеспечивающей получение изделий из прессованных порошковых