

# З КАФЕДРИ ПРЕЗИДІЇ НАН УКРАЇНИ



**РАГУЛЯ**

**Андрій Володимирович** — член-кореспондент НАН України, заступник директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

## ПРОГРЕСИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ СПІКАННЯ МАТЕРІАЛІВ У ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПОЛЯХ

**Стенограма наукової доповіді на засіданні  
Президії НАН України 9 жовтня 2019 року**

*У доповіді висвітлено основні результати наукових досліджень процесів спікання матеріалів у електромагнітному полі та розробки Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України зі створення передових ефективних методів виготовлення керамічних та метало-керамічних матеріалів і виробів складної форми, в тому числі для потреб цивільної і військової техніки.*

Шановні члени Президії!

Шановні учасники засідання!

Дивлячись на тему сьогоднішньої доповіді, дехто може здивуватися, чому ми заслуховуємо на засіданні Президії НАН України таке, здавалося б, вузьке питання. Моїм завданням є показати, що спікання матеріалів має широкий технологічний аспект, який забезпечує функціонування 100-мільярдного сегменту світового ринку виробів порошкової металургії і кераміки.

Цього року виповнюється 70 років з того часу, як фактично розпочалася епоха технологій, оснований на спіканні матеріалів. Відправною точкою цього напрямку можна вважати симпозиум «Фізика порошкової металургії», який у серпні 1949 р. відбувся у Нью-Йорку.

Слід зазначити, що у розвиток цього наукового напрямку значний внесок зробили українські вчені. У 1950–1980-х роках найбільш вагомі в Україні результати в галузі спікання матеріалів було отримано у Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна та Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. У цей період фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованих речовин, дифузії та масопереносу в нерівноважних дисперсних системах у Харкові проводили професор Борис Якович Пінес, академік Ілля Михайлович Ліфшиц, член-кореспондент НАН України

Віталій Валентинович Сльозов, професор Яків Овсійович Гегузн.

Ще в 1951 р. академік Іван Михайлович Федорченко заклав основи спікання як технологічного процесу. Його учні зробили подальші кроки в розвитку цього напрямку: професор Р.О. Андрієвський експериментально визначив рушійні сили спікання; професор Олександр Іванович Райченко розробив основи спікання в електричному полі, а академік НАН України Валерій Володимирович Скороход, безумовно, зробив найбільший внесок у теоретичний опис спікання як колективного явища, створивши реологічну теорію спікання. Цю теорію сьогодні визнано в усьому світі, а учні В.В. Скорохода — член-кореспондент НАН України М.Б. Штерн, професор Є.О. Олевський, доктор технічних наук А.Л. Максименко — впевнено утримують лідерство в цій галузі, активно розвиваючи континуальну теорію спікання, а також багатомасштабне моделювання спікання і як явища, і як технологічного процесу.

Особливо слід підкреслити внесок академіків НАН України Валентина Никифоровича Єременка і Юрія Володимировича Найдича, які в 1960–1980-х роках заклали основи рідкофазного спікання, а також величезний експериментальний матеріал і досвід у галузі спікання та гарячого пресування тугоплавких сполук, відображений у роботах члена-кореспондента АН УРСР Григорія Валентиновича Самсонова, академіка НАН України Павла Степановича Кислого, професора Михайла Савича Ковальченка, і закладення ними теоретичних основ цих процесів.

На сучасному етапі розвитку науки про спікання матеріалів перед ученими постає низка проблем, що потребують вирішення. По-перше, процеси створення з порошків матеріалів, насамперед керамічних, є дуже повільними та енерговитратними. По-друге, останнім часом з'явилися нові об'єкти — нанорозмірні порошки, складні за формою заготовки для спікання, композиційні гранули для 3D-технологій, а також 1D- і 2D-наноматеріали, які потребують детального вивчення. По-третє, нові сегменти ринку матеріалів, наприклад для систем кому-

нікацій 5G і 6G, біомедичних засобів, приладів «зеленої» енергетики тощо, вимагають розроблення нових методів спікання.

Отже, основними завданнями на сьогодні є створення швидкісніших та енергоефективніших технологій отримання матеріалів; більш гнучких інструментів впливу на матеріал, його структуру і властивості порівняно з традиційними; досягнення кращих властивостей матеріалів та їх багатофункціональності, а також підготовка нових кваліфікованих кадрів, здатних вирішувати всі зазначені вище проблеми.

Стрімкий розвиток адитивних технологій 3D-друку потребує нових підходів до технологій спікання складних за формою виробів. Тому сьогодні на перший план виходять технології спікання під впливом зовнішніх полів, або FAST-технології (field assisted sintering technology), яких є досить багато і про які я розповім далі. Цікавими є також прототипи технологій, основаних на феномені спікання за температур від кімнатних до 200°C у гідротермальних умовах, зокрема в електричному полі, а також технології створення матеріалів майже без спікання для систем комунікацій 6G. Такі підходи дають змогу в разі підвищити швидкість процесу отримання матеріалів та його енергоефективність, більш гнучко впливати на властивості матеріалів. Зокрема, майже 2/3 відомих на сьогодні FAST-технологій основані на процесі іскро-плазмового спікання в режимі хімічної реакції, що дозволяє одержувати композити зі специфічними властивостями.

До швидкісних процесів електроспікання належать іскро-плазмове і мікрохвильове спікання, зокрема в режимі теплового пробою.

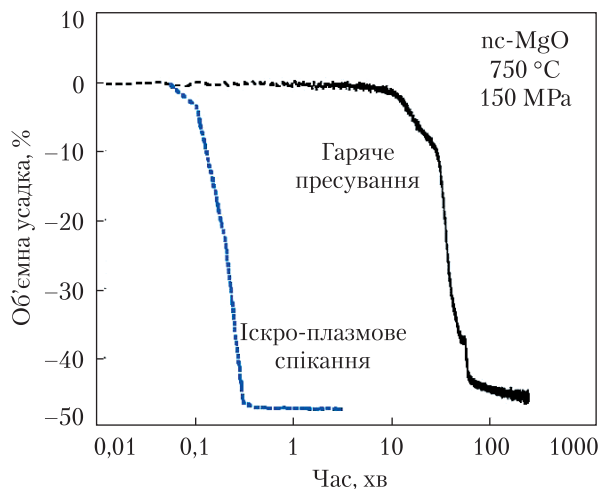
Засновником методу електророзрядного спікання в Україні є професор Олександр Іванович Райченко. У своїй монографії «Основи спікання порошків пропусканням електричного струму» (1987) він описав основні принципи цього процесу, такі як: генерування локалізованої плазми розряду і її вплив на тепло- і масоперенос; суперпозиція зовнішніх полів (механічних, електромагнітних) на ущільнення і фазоутворення порошкового матеріалу; дія електричного струму у приповерхневих

шарах провідників і напівпровідників (так званий скін-ефект), а також діелектриків; швидке і однорідне нагрівання/охолодження зразка в цілому, що відкриває можливості для уникнення великих температурних градієнтів.

У 1970-х роках в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича О.І. Райченко розробив установку «Струм», на якій на замовлення підприємства «Арсенал» виготовлялися мідно-алмазні композити. У 2005–2015 рр. наш Інститут тісно співпрацював з японським Національним інститутом матеріалознавства, що давало нам змогу експлуатувати їхню установку для електроімпульсного плазмового спікання, потім ми мали можливість використовувати установку FCT HPD-25, встановлену в Інституті кераміки і технологій спікання (Німеччина).

Нарешті, завдяки гранту SPS G5120 (Transparent Ceramics) за програмою НАТО «Наука заради миру та безпеки» нам вдалося створити власну (спільну з НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського») навчально-наукову лабораторію наноматеріалів і придбати сучасне устаткування для іскро-плазмового спікання FCT HPD-25 (виробництва Німеччини), а також 3D-принтер CJP 360 виробництва США для виготовлення оптичних приладів складної форми.

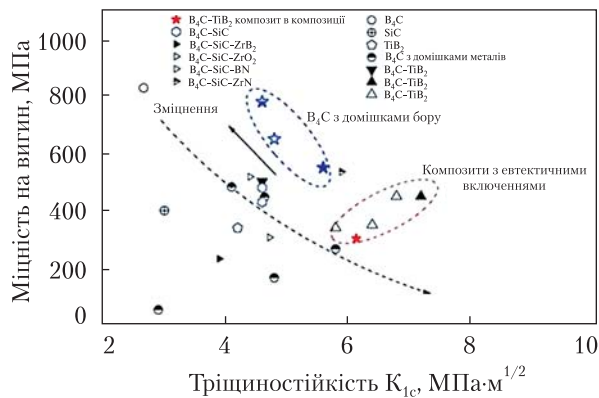
Спочатку ідея іскро-плазмового спікання була пов'язана з явищем підвищення температури в контактній зоні між частинками. Велика щільність струму в цій зоні приводить до досить суттєвого нагрівання, яке можна використовувати як для локального плавлення, так і для запуску хімічної реакції з метою створення матеріалів. Особливостями процесу іскро-плазмового спікання є генерування зони плавлення в контактах між частинками, що прискорює тепло- і масоперенос; комбінований вплив електричного поля і тиску на усадку, фазоутворення, структуру порошкових систем; великі швидкості нагрівання, вищі за  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ , тобто процес відбувається протягом 1–2 хв. Крім того, іскро-плазмовоє спікання можна здійснювати в режимі теплового пробою, а швидкий нагрів під тиском запобігає росту зерен. Іскро-плазмовоє спікання — хороший інструмент для



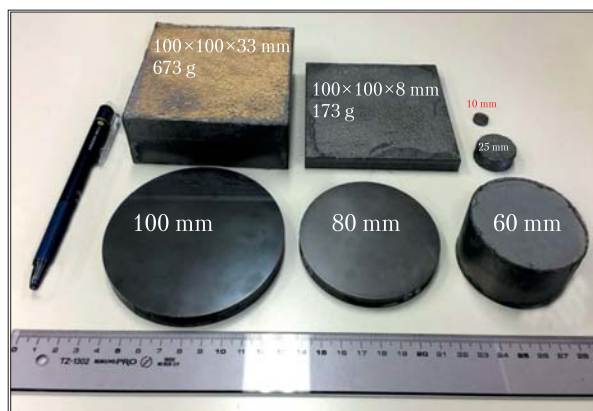
**Рис. 1.** Порівняння швидкостей процесів іскро-плазмового спікання і традиційного гарячого пресування. Головні характеристики SPS-процесу: імпульсний електричний струм —  $>100\text{ А}/\text{м}^2$ ; напруга — 10–30 В; тиск — до 1 ГПа; швидкість нагрівання —  $2\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ; час охолодження — від 0,5 с

**Таблиця 1.** Нанокераміки на основі тугоплавких сполук, отримані методом іскро-плазмового спікання

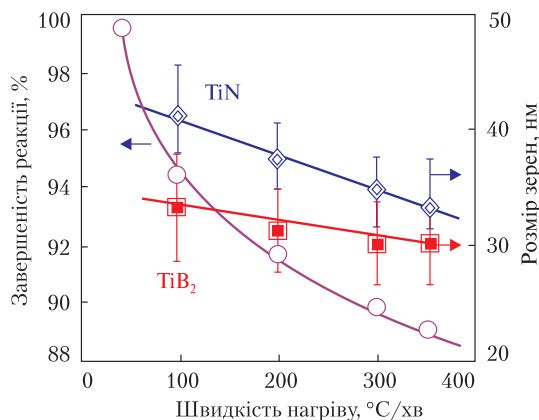
Системи	Властивості і галузі використання
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--ZrN}$ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--TiSi}_2$	Зносостійкі матеріали (підшипники з функцією самозаліковування), сумісні з доквіллям, стабільні в агресивних рідинах
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ALON	Прозора кераміка для обтічників і матриць скінтіляторів
REO:Me <sup>3+</sup>	Лазерна кераміка на основі рідкісних земель
YAG:RE <sup>3+</sup>	Лазерна кераміка на основі гранатів
$\text{HfB}_2\text{--SiC}$ ; $\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}$ ; $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$	Високотемпературні обтічники для гіперзвукових безпілотних апаратів або радіокерованих ракет, надвисока резистентність до корозії/зносу/окиснення
$\text{ZrB}_2\text{--ZrC--SiC}$	Виробництво теплостоків для електроніки
$\text{MgB}_2$	Надпровідники
$\text{TiN--TiB}_2$ ; $\text{TiN}/\text{TiB}_2/\text{ZrN}/\text{ZrB}_2/\text{HfN}/\text{HfB}_2$ ; $\text{TiCN--ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	Керамічний різальний інструмент і зносостійкі компоненти газо- і нафтоперегінної апаратури



**Рис. 2.** Вплив композиції керамік на основі карбіду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та високотемпературною міцністю на вигин ( $T = 1600^\circ\text{C}$ )



**Рис. 3.** Масштабування зразків з композиційних керамік на основі карбіду бору, отриманих методом іскроплазмового спікання



**Рис. 4.** Залежність розмірів зерен нанокompatитів  $\text{TiB}_2/\text{TiN}$  від швидкості нагрівання

тугоплавких матеріалів, що важко спікаються, таких як карбіди, бориди, силіциди тощо. Ці технології можна застосовувати для матеріалів з різною природою хімічного зв'язку і електропровідності.

На рис. 1 можна бачити, що процес іскроплазмового спікання відбувається в 100 разів швидше за традиційне гаряче пресування. Переваги іскро-плазмових технологій ми використовували для створення нанокераміки – оксидних керамік на основі рідкісноземельних елементів із середнім розміром зерна приблизно 16 нм (на сьогодні це найкращий показник у світі). У табл. 1 наведено типи систем і властивості матеріалів, які ми вивчаємо в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Продуктивним напрямом у технологіях іскро-плазмового спікання є поєднання спікання з реакцією синтезу корисних фаз безпосередньо в матриці, зокрема реалізація самопоширюваного високотемпературного синтезу тугоплавких речовин і їх спікання одразу протягом кількох секунд.

Одним із перспективних науково-технологічних завдань є підвищення міцності карбіду бору, на основі якого виробляють бронематеріали. З огляду на наш попередній досвід з поліпшення властивостей керамік за допомогою створення композитів на їх основі, ми запропонували багаторівневий дизайн композитів  $\text{B}_a\text{C}_b-(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$  з 3D-структурованою сіткою меж, отриманих реакційним іскро-плазмовим спіканням з можливістю керування атмосферою консолідації. Під час спікання відбувається реакція між карбідом бору і атмосферним азотом, зменшується розмір кристалітів карбіду бору і утворюється безперервна 3D-сітка з ламілярних шарів турбостратного нітриду бору, що й зумовлює поліпшення властивостей отриманого керамічного матеріалу.

На рис. 2 наведено результати випробувань щодо впливу композиції керамік на основі карбіду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та міцністю на вигин для отриманих нами керамік порівняно з найкращими з опублікованих результатів інших дослідників. До-

ведено, що зміцнення  $B_4C$  можна досягти зміною співвідношення бору до вуглецю та створенням 3D-зерномежової ламілярної сітки з карбиду та нітриду бору. Істотне підвищення міцності пов'язане також із внесенням до композиту домішок на основі кремнію і утворенням в кераміці  $Si-B-C(O, N)$  включень.

До того ж, залежно від потреб і замовлень промисловців, з використанням технології реакційного іскро-плазмового спікання можна одержувати зразки різних розмірів (рис. 3) і навіть реалізувати високопродуктивне серійне виробництво великогабаритних видів продукції високої якості.

Реакційне іскро-плазмове спікання нанокompозитів  $TiB_2/TiN$  дозволяє також розраховувати і керувати розмірами зародків обох фаз, які залежать від масового співвідношення  $TiN$  і  $TiB_2$  та швидкості нагрівання (рис. 4), досягаючи при цьому розмірів зерен  $TiB_2$  до 30 нм. Отже, ми дійсно маємо справу з нанокераміками.

У режимі теплового пробою, тобто за швидкості нагрівання порядку  $1680\text{--}2520\text{ }^\circ\text{C/хв}$ , одночасно відбувається і хімічна реакція, і процес ущільнення матеріалу. Дослідження реакційного іскро-плазмового спікання багатокомпонентних керамічних матеріалів, наприклад  $TiN(ZrN)/TiB_2(ZrB_2)$ , засвідчили можливість отримання щільної (понад 99%) композиційної наноструктурної кераміки з розміром зерен окремих фаз 40–80 нм. Такі нанокompозити мають оптимальну комбінацію твердості (24–28 ГПа) і тріщиностійкості ( $8,5\text{--}10,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ). А якщо до цієї системи додати гідрид цирконію, зазначені показники твердості і тріщиностійкості будуть ще вищими.

Ще у 2013 р., виконуючи роботи за проектом SeProFAST (Eurostars/BMBF), спільно з підприємством ТОВ «Віріал» ми виготовили і випробували зразки різального інструменту з отриманих нами нанокompозитних керамік, які за твердістю майже не поступаються алмазу і призначені для обробки нержавіючої сталі та суперсплавів.

В останні два роки в рамках виконання цільової науково-технічної програми НАН України «Дослідження і розробки з проблем підвищен-



Рис. 5. Заготовки обтічників для подальшого спікання, виготовлені за допомогою 3D-друку



Рис. 6. Зразок ІЧ-прозорого обтічника після іскро-плазмового спікання

Таблиця 2. Властивості зразків з  $MgF_2$ -кераміки

Номер зразка	Відносна щільність, %	Прозорість, %	Твердість HV, ГПа (50 г)
4 (67)	99,62	90	$4,26\pm 0,35$
5 (74)	99,36	77	$5,26\pm 0,56$
7 (84)	99,63	84	$4,94\pm 0,56$
8 (86)	99,85	90	$4,72\pm 0,7$

ня обороноздатності і безпеки держави» та на замовлення Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал» ми працю-

вали над вирішенням завдання з розроблення технології виробництва прозорих керамічних обтічників для головок самонаведення керованих ракет. Для цього ми запропонували комбінацію двох новітніх технологій — збирання прототипів обтічників за допомогою 3D-друку з подальшим використанням іскро-плазмової технології спікання до прозорого стану.

Для виготовлення обтічників спочатку потрібно було розробити відповідний прес-інструмент, який забезпечив би оптимальні параметри розподілу щільності струму та рівномірний розподіл температури, для чого ми провели комп'ютерне моделювання методом скінченних елементів. Потім на 3D-принтері Pro Jet 360 надрукували оптимізовані конфігурації прототипів обтічників (рис. 5), а далі іскро-плазмовим спіканням отримали готовий виріб (рис. 6) — ІЧ-прозорий обтічник.

У табл. 2 наведено характеристики, які визначають задані властивості отриманих зразків. Досягнувши прозорості 90%, ми виконали поставлені перед нами завдання і тепер працюємо над удосконаленням цієї технології.

Слід зазначити, що подібна комбінація 3D-друку та іскро-плазмової технології спікання використовується в НАСА для виготовлення компонентів газотурбінних двигунів.

У найближчій перспективі ми прагнемо перейти від лабораторних випробувань до дослідно-промислового виробництва, організація якого потребує інвестицій у розмірі 1,8 млн євро, з яких приблизно 1 млн євро становить вартість автоматичної лінії іскро-плазмового спікання НРD-250 виробництва Німеччини.

Наш партнер КП СП «Арсенал» планує замовляти ІЧ-обтічники в кількості приблизно 1,5–2 тис. одиниць на рік. Проте слід зазначити, що в галузі оборони і безпеки України сьогодні є також нагальна необхідність створення радіопрозорих керамічних обтічників для гіперзвукових безпілотних апаратів (зі швидкістю до 20 М), а також високотемпературних обтічників для головок самонаведення. Для задоволення цих потреб застосування комбінації технологій 3D-друку та іскро-плазмового спікання видається цілком реальним. Крім того, на цьому обладнанні можна виробляти і нову бронекераміку на основі карбіду бору з розміром блоків до 300 мм, і різальний керамічний інструмент для металообробки. Рентабельність такої технологічної дільниці оцінюється у 25–30%, а термін окупності — 3–4 роки.

Завершуючи свій виступ, хочу висловити щиру вдячність за дружнє ставлення, підтримку моїх ідей, а також докладання спільних зусиль для досягнення результатів моїм колегам з Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України докторам наук Г. Бородянській, О. Згалат-Лозинському, О. Петухову, дослідникам В. Колесниченку, М. Замулі, С. Іванченку, а також нашим іноземним партнерам докторам М. Херрманну і Я. Рателю з Німеччини, Й. Саккі, О. Васильківу та Д. Демірському з Японії, з якими ми разом опублікували понад 80 статей та патентів і розробили технології виготовлення трьох продуктів, які вже готові до впровадження.

Дякую за увагу!

*За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик*