

УДК 621.742

**И.В. Анциферова**

Научный центр порошкового материаловедения  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета

## **ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ (НАУЧНЫЙ ОБЗОР)**

Освещено поведение нанодисперсных металлических порошков при спекании. Показано, что с увеличением дисперсности процесс спекания ускоряется. Показано, что характеристики порошковых нанопорошков металлов определяются как свойствами самих малых частиц, так и особенностями их взаимодействия. Представлены теоретические положения технологии активирования спекания. В результате эксперимента выявлено, что основной вклад в уплотнение нанопорошкового компакта разной дисперсности при различных температурах дает ползучесть и зернограничная диффузия.

**Ключевые слова:** наночастицы, дисперсность, структура, легирующие добавки, активация спекания, удельная поверхность, температура плавления, температура Дебая, удельная поверхность.

**I.V. Antsiferova**

Scientific Center of Powder Material Science,  
Perm National Research Polytechnic University

## **THE DEPENDENCE OF THE DENSIFICATION PROCESS DURING SINTERING WITH THE USE OF NANOSIZED METAL POWDERS (SCIENTIFIC REVIEW)**

In this scientific review presents the effect of nanosized metal powders on their behavior during sintering. The analysis shows that with the increase of dispersion of the sintering process is accelerated. It was found that the characteristics of the powder of metal nanopowders are defined as properties of small particles and their interactions. Presents theoretical principles of the technology of activated sintering. The experiment revealed that the main contribution to the seal nanoporous compact different dispersion at different temperatures, give the creep and grain-boundary diffusion.

**Keywords:** nanoparticles, dispersion, structure, sintering, activation of sintering, specific surface area, melting point, Debye temperature, bestemte areal.

Активировать процесс спекания возможно с помощью введения в состав порошка небольшого количества твердых примесных веществ – порошков металлов. При этом нужно тщательно измельчать материал подобной добавки – удельная поверхность частиц добавки должна быть равна удельной поверхности частиц основной фазы. Чем меньше размер зерна, тем лучше происходит спекание. Для каждого материала размер зерна, который наилучшим образом подходит для уплотнения, свой, а материалы иногда ведут себя непредсказуемо, и трудно рассчитать размер зерна и температуру спекания для максимальной упаковки [1].

В самом общем случае активирование спекания связано с более эффективным осуществлением транспортных механизмов благодаря тому, что изменяется состояние поверхности, контакта между частицами порошка, понижается энергия активации действующего транспортного механизма, изменяется тип транспортного механизма или меняются транспортные пути.

Обычно методы активирования спекания подразделяют на две основные группы: 1) химические, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций, процессов диссоциации химических соединений, химического транспорта спекаемого вещества и др.; 2) физические, связанные с интенсивным измельчением порошка, воздействием на него облучением, циклическим изменением температуры при спекании (циклическое спекание), наложением магнитного поля на нагреваемую формовку и др. [2].

***Аналитический обзор.*** К настоящему моменту написано несколько работ по исследованию влияния металлов на процесс спекания. В этих работах, как правило, использовали в качестве добавок чистые металлы. Основной металл должен хорошо растворяться и диффундировать в добавляемом, а добавляемый металл не должен растворяться в основном, что позволяет легкодеформируемым межзеренным прослойкам устойчиво существовать.

В связи со стремительным развитием нанотехнологий в качестве активаторов спекания в последнее время стали использовать ультрадисперсные порошки. Уникальность наночастиц связана с их высокой активностью. Например, положительные результаты в использовании наночастиц металлов как активаторов спекания были получены на частицах никеля и меди. Наиболее популярным способом активирования спекания являются добавки более активных металлов, таких как желе-

зо, кобальт, никель. Добавка никеля до 0,5 мас. % активирует спекание образцов смеси порошков вольфрама и молибдена при 1200 °С и позволяет достичь 90 % относительной плотности в течение 1 ч выдержки. В работах [3, 4] разработана технология активированного спекания с использованием добавок наноразмерных металлических частиц в микронную матрицу; проведен сравнительный анализ со стандартными методами активации и показаны преимущества использования нанопорошков. Изучены процессы взаимодействия нанопорошков с микронными порошками на начальных стадиях спекания.

Ряд исследований посвящен влиянию условий получения и дисперсности порошков на их поведение при спекании. В результате экспериментов авторы работы [5] показали, что с увеличением дисперсности порошка процесс спекания формовок, изготовленных из него, ускоряется, а механические и электрические свойства спеченных изделий растут.

При уменьшении размеров частицы изменяются не только ее механические свойства, но и термодинамические характеристики: температура ее плавления становится гораздо ниже, чем у образцов обычного размера. Например, температура плавления наночастиц алюминия падает с уменьшением размеров частицы. При этом температура плавления частицы размером 4 нм уменьшается на 140 °С по сравнению с температурой плавления образца алюминия обычных размеров (рис. 1) [6].

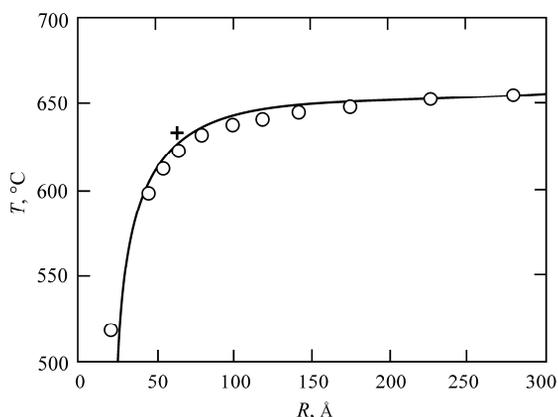


Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц алюминия от их радиуса

Зависимости, аналогичные той, которая показана на рис. 1, были получены для многих металлов. Так, при уменьшении диаметра наноча-

стиц из олова до 8 нм их температура плавления падает на 100 °С (от 230 до 130 °С). При этом самое большое падение температуры плавления (более чем на 500 °С) было обнаружено у наночастиц золота. Причиной понижения температуры плавления наночастиц служит то, что атомы на поверхности всех кристаллов находятся в особых условиях, а доля таких «поверхностных» атомов у наночастиц становится очень большой.

Особый интерес представляет исследование таких характеристик вещества, как теплоемкость, температура плавления, температура Дебая (характеристическая температура твердого тела, выше которой возбуждены все колебания кристаллической решетки, а ниже которой некоторые колебательные состояния начинают «вымерзать»). Показано, что эти характеристики зависят от динамики решетки, которая претерпевает существенные изменения из-за ряда особенностей наносостояния. Это происходит в первую очередь в силу наличия значительного числа атомов вблизи поверхности наноматериала [7].

В наноматериалах, как показывают экспериментальные данные, температура Дебая по сравнению с крупнокристаллическими образцами уменьшается. Причиной этого является изменение вида и границ фононного спектра малого кристалла. Связанное с уменьшением размера частиц понижение температуры Дебая наблюдалось во многих исследованиях (таблица).

#### Зависимость температуры Дебая малых частиц от их размеров

Металл	Диаметр частицы, нм	$Q_D(r)/Q_D$
Ag	20	0,75
	10–20	0,75–0,83
	15	0,735
Al	15–20	0,50–0,67
Au	2,0	0,69
	1,0	0,92
	10,0	0,995
In	2,2	0,80
Pb	2,2	0,87
	3,7	0,90
	6,0	0,92
	20,0	0,84
Pb	3,0	0,64–0,83
	6,6	0,67–0,89
V	3,8	0,83
	6,5	0,86

Чем меньше радиус наночастицы, тем больше температура Дебая будет отличаться от величины, характерной для массивного кристалла.

Установлено, что с уменьшением размера частиц температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340 К, к частице размером 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 К.

Зависимость температуры плавления от размера частиц металла рассматривается на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, а другая – колебания атомов [8].

Особое внимание исследователей привлекает зависимость температуры плавления наночастиц металлов на основе критериев, предложенных Линдемано. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний, чем у атомов, находящихся в объеме частицы, при той же температуре.

На рис. 2 приведены результаты, полученные для зависимости температуры плавления золота и сульфида кадмия от размера частиц [9]. Некоторые нанокристаллические частицы являются материалами, в которых один металл включен в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может понижаться по сравнению с температурой плавления компактного материала при изменении размера частицы.

В работе [11] также установлено, что как на первой, так и на заключительной стадиях спекания основной вклад в уплотнение нанопорошкового компакта разной дисперсности при различных температурах дают ползучесть и зернограничная диффузия. Выявлено, что вклад зернограничной диффузии при спекании под давлением по мере уплотнения заметно возрастает и в конце второй стадии соизмерим со вкладом ползучести и даже превосходит его.

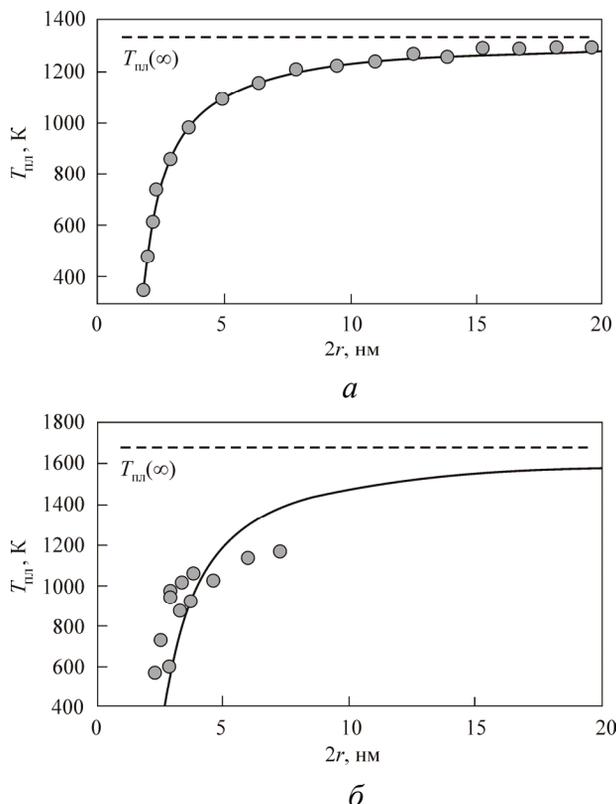


Рис. 2. Зависимости температуры плавления золота (а) ( $\alpha = 1,6, h = 0,204$  нм) и сульфида кадмия (б) ( $\alpha = 1,5, h = 0,336$  нм) от размера частиц [10],  
 ● – экспериментальные данные

Результаты аналитического обзора свидетельствуют, что именно сохранение малых размеров частиц является ключевым фактором эффективности процесса спекания.

### Список литературы

1. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. – USA: Springer, 1999. – 416 p.
2. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
3. Production and Application of Advanced W-based Nanopowders / O. Tolochko [et al.] // 9th Conference on Solid State Chemistry: conf. mater., Prague, Czech Republic, Sept. 10–15, 2010. – P. 58–62.

4. Synthesis and Characterization of Nanoscale Tungsten Carbide Powder / O.G. Klimova [et al.] // XIXth International Baltic Conference Materials Engineering & Baltrib-2010: conf. mater., Riga, Latvia, Oct. 28–29, 2010. – 2010. – P. 41.

5. Влияние технологических факторов на процесс спекания однокомпонентных систем [Электронный ресурс]. – URL: [http://studopedia.ru/2\\_9499\\_vliyanie-tehnologicheskikh-faktorov-na-protsess-spekaniya-odnokomponentnih-sistem.html](http://studopedia.ru/2_9499_vliyanie-tehnologicheskikh-faktorov-na-protsess-spekaniya-odnokomponentnih-sistem.html) (дата обращения: 20.02.2015).

6. Анциферов В.Н. Порошковое материаловедение: монография / под ред. д-ра техн. наук, проф. А.М. Ханова / УрО РАН. – Екатеринбург, 2012. – 456 с.

7. Активированное спекание композиционных материалов W–HfC / С.В. Вихман [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 2. – С. 13–17.

8. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Нанотехнология. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

10. Kenneth J. Specific Heats and Melting Points of Nanocrystalline Materials // Nanoscale Materials in Chemistry. – 2001. – P. 263–277.

11. Степанов Ю.Н, Тихомиров С.А. Флуктуационное плавление и начальная стадия спекания нанопорошков // Металлы. – 2007. – № 3. – С. 14–19.

## References

1. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. United States of America: Springer, 1999. 416 p.

2. Rudskoi A.I. Nanotekhnologii v metallurgii [Nanotechnology in metallurgy]. Sankt peterburg: Nauka, 2007. 186 p.

3. Tolochko O., Blinov N., Vasilyeva. E., Klimova O., Kim B.-K. Production and Application of Advanced W-based Nanopowders. 9<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry: conf. mater., Czech Republic, Sept. 10-15. Prague, 2010, pp. 58-62.

4. Klimova O.G., Vasilyeva E.S., Maksimov M.Yu., Larionova T.V., Nasibulin A.G. Synthesis and Characterization of Nanoscale Tungsten Carbide Powder. XIX-th International Baltic Conference Materials Engineering and Baltrib-2010: conf. mater. Riga, Latvia, 2010, p. 41.

5. Vliianie tekhnologicheskikh faktorov na protsess spekaniia odno-komponentnykh system. *Elektronnyi resurs*, available at: [http://studopedia.ru/2\\_9499\\_vliyanie-tehnologicheskikh-faktorov-na-protsess-spekaniya-odnokomponentnykh-sistem.html](http://studopedia.ru/2_9499_vliyanie-tehnologicheskikh-faktorov-na-protsess-spekaniya-odnokomponentnykh-sistem.html) (data obrashcheniia: 20.02.2015).

6. Antsiferov V.N. Poroshkovoe materialovedenie: monografiia [Powder material: monograph]. Ekaterinburg: Ural'skoe otdelenie Rossiiskoi akademii nauk, 2012. 456 p.

7. Vikhman S.V., Klimova O.G., Ordan'ian S.S., Tolochko O.V., Cheong D.-I. Aktivirovannoe spekanie kompozitsionnykh materialov W-HfC [Activated sintering of composite materials W-HfC]. *Izvestiia vuzov. Poroshkovaia metallurgii i funktsional'nye pokrytiia*, 2010, no. 2, pp. 13-17.

8. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanotekhnologiia [Nanotechnology]. Moscow: Izdatel'stvo BINOM. Laboratoriia znanii, 2008. 365 p.

9. Sergeev G.B. Nanokhimiia [Nanotechnology]. Moscow: Izdatel'stvo Mmoskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2003. pp. 204-207.

10. Kenneth J. Nanoscale Materials in Chemistry. 2001, pp. 263-277.

11. Stepanov Iu.N, Tikhomirov S.A. Fluktuatsionnoe plavlenie i nachal'naia stadiia spekaniia nanoporoshkov [Fluctuation melting and the initial stage of sintering of nanopowders]. *Metally*, 2007, no. 3, pp. 14-19.

Получено 06.05.2015

**Анциферова Ирина Владимировна** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», «Менеджмент и маркетинг» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: iranciferova@yandex.ru.

**Anciferova Irina** (Perm, Pussian Federation) – Doctor of Engineering, Professor, Department “Materials, Technologies and Design of Machines”, Department “Management and Marketing”, Perm National Research Polytechnic University, Scientific Center of Powder Materials Science; e-mail: iranciferova@yandex.ru.