

2

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І.М.Францевича

на правах рукопису

РАГУЛЯ АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК:621.762

КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ СПІКАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ  
ПОРОШКІВ РЕЧОВИН З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ХІМІЧНОГО  
З'В'ЯЗКУ В УМОВАХ ШВИДКІСНОГО НАГРІВУ.

05.16.06 Порошкова металургія та композиційні матеріали

Автореферат дисертації на пошук вченого ступеня  
кандидата технічних наук

Київ - 1992.



Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства АН України.

Науковий керівник:

академік АН України,  
професор, д.т.н. Скороход В.В.

Офіційні опоненти:

д.т.н., професор  
Тучинський Л.И.  
к.ф.-м.н., доцент  
Мацокін В.П.

Провідна організація: Інститут металофізики АН України

Захист відбудеться "18" січня 1992 р. о 10 год..  
на засіданні Спеціалізованої ради Д.016.28.02. при Інституті  
проблем матеріалознавства АН України по адресу: 252680, Київ, вул.  
Кржижанівського, №3.З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту проблем  
матеріалознавства АН України.Автореферат розісланий "8" грудня 1992р.Вчений секретар  
Спеціалізованої ради  
доктор технічних наук

Р.В. Мінакова

АНБ ім. В. Стефаніка  
АН УРСР

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

В дисертації представлені результати експериментального дослідження спікання порошоків нікелю, карбиду ніобію і титанату барію різної дисперсності в неізотермічних умовах. Для аналізу кінетики ущільнення і визначення ефективних параметрів масопереносу при спіканні використано метод неізотермічної ділатометрії. Кінетичні дані доповнені структурними дослідженнями: з залученням методів ртутної порометрії, електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та електроопору.

На основі даних ділатометрії встановлено загальні закономірності спікання порошоків речовин з різною природою хімічного зв'язку, які полягають в : а) наявності оптимального діапазону швидкостей нагрівання, в якому досягається найбільше остаточне ущільнення, б) наявності близьких по формі і фізичному змісту функцій розподілу ефективної енергії активації ущільнення. Показано, що в процесі нагрівання відбувається зміна механізмів переносу речовин, причому вагома доля механізмів пограничної і об'ємної дифузії залежить від рівня щільності та температури, яке їй відповідає.

Інтерпретація пункту а) подана з позицій структурних досліджень. Показано, що внаслідок конкуренції механізмів дифузійної коалесценції пор, локального відокремлення ущільнення і інтегрального ущільнення відбувається або утворення крупних стабільних пор, або порувата структура трансформується самсподібно. Із запропонованої схеми витікає необхідність вибору оптимальної швидкості нагрівання для кожного рівня щільності.

На основі експериментальної бази даних вперше проведено процес спікання ультрадисперсного порошку нікелю з контрольованою швидкістю ущільнення і в результаті отримано щільний, дрібнозернистий (розмір зерна менше 0.1 мкм) спечений нікель.

### Актуальність теми.

Одним із найбільш важливих напрямків сучасного порошкового матеріалознавства є отримання щільних дрібнозернистих спечених матеріалів з заданими властивостями. Дослідження, проведені в нашій країні та за кордоном, переконливо показали, що вирішення цієї проблеми в межах традиційного підходу до спікання не приносить необхідного результату. Навпаки, використання принципово нового підходу до організації процесу спікання: від щільності-через швидкість ущільнення- до вибору необхідної температури, дозволяє отримати матеріали з унікальними властивостями, як це показано на прикладі спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, згідно запропонованої формули. На жаль, вказаний метод залишається емпіричним. Обмеженість теоретичної бази спікання і структуроутворення в неізотермічних умовах не дозволяє виконати прогноз основного параметра методу- гранично допустимої швидкості ущільнення- і обмежує область оптимальних співвідношень між густиною, швидкістю ущільнення, швидкістю нагрівання, температурою та швидкістю росту зерна. У зв'язку з цим представляє інтерес отримання найбільш загальних закономірностей кінетики ущільнення високодисперсних порошків при неізотермічному спіканні та теоретичне тлумачення необхідності вибору перемінної швидкості нагрівання.

Ціль і задачі роботи: Ціллю роботи є отримання кінетичних закономірностей ущільнення дисперсних порошків речовин з різною природою хімічного зв'язку в неізотермічних умовах, з'ясування механізмів переносу маси при ущільненні, проведення аналізу формування структури в умовах неізотермічного спікання, реалізація в експерименті методики побудови процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.

### Задачі:

1. Розробка автоматизованих ділатометричних пристроїв для дослідження процесу спікання в неізотермічних умовах в різних газових середовищах.
2. Розробка програмного забезпечення для керування ділатометром і обробки експериментальних даних та оптимізація процесу нагрівання в рамках концепції спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.
3. Отримання бази експериментальних даних про спікання з постійною швидкістю нагрівання порошків Ni, NbC, BaTiO<sub>3</sub> різної дисперсності, визначення та трактовка кінетичних параметрів масопереносу.
4. Розробка методики побудови температурно- часового профілю

процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та реалізація її в експерименті.

5. Вивчення закономірностей формування структури при спіканні в умовах перемінної температури.

6. Теоретична інтерпретація аномальних швидкостей переносу маси, які спостерігаються на початковій стадії спікання дисперсних порошків.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає:

-вперше, на прикладі УДП нікелю, показано, що з ультрадисперсних металічних порошків можна отримати щільні дрібнозернисті (менше 0,1мкм) спечені металічні матеріали методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.

-вперше запропоновано розглядати нерівноважну структуру границь зерен, яка характерна для ранньої стадії її утворення при спіканні, як безмежно розгалужений кластер, що має власну фрактальну розмірність, відмінну від евклідової. Запропоноване модельне уявлення дозволило пояснити аномальний дифузійний перенос маси на ранніх стадіях росту міжчасткових контактів.

-на основі загального методичного підходу в дослідженні кінетики ущільнення і структуроутворення при спіканні в неізотермічних умовах показано, що для високодисперсних порошків речовин з різною природою хімічного зв'язку існують області оптимальних швидкостей нагрівання, (в яких досягаються найбільші кінцеві густини), що зв'язано з конкуренцією процесів коалесценції пор, усадки та локалізації ущільнення. Показано, що можливо керувати співвідношенням між названими конкуруючими процесами за допомогою зміни швидкості нагрівання.

Положення, які вносяться на захист.

1. Результати експериментального вивчення кінетики неізотермічного спікання порошків речовин з різною природою хімічного зв'язку і різною дисперсністю в широкому інтервалі швидкостей нагрівання та температур.

2. Кількісні закономірності еволюції поруватої структури, які полягають в аналізі конкуренції коалесцентного та усадочного механізмів масопереносу.

3. Кількісні закономірності аномального дифузійного транспорту речовини на початковій стадії спікання.

4. Методика організації процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та результати її реалізації на прикладі ультрадисперсного порошка нікелю.

### Наукова та практична цінність.

Результати, отримані в роботі, розвивають уявлення про кінетику ущільнення і структуроутворення при спіканні високодисперсних порошків різних речовин в неізотермічних умовах і є доказом правильності і необхідності нового підходу до процесу спікання в цілому, який має формулу: від густини - через швидкість ущільнення - до вибору необхідної температури. Запропоновані схеми трансформування пористої структури дають кількісне відтворення конкуренції основних механізмів, які взаємодіють при спіканні і наближають дослідника до розуміння природи процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, що реалізує на практиці формулу, вказану вище. Трактовка аномального переносу маси на носіїві з фрактальною геометрією показує доцільність моделювання поруватих і багатофазних тіл, складних в геометричному відношенні на мові неевклідової геометрії.

Методи, які розвиваються в роботі, дозволяють зробити вибір оптимальних режимів неізотермічного спікання, на основі якого можливо створення технології виробництва шільних, дрібнозернистих спечених матеріалів.

### Апробація роботи.

Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались: на конференції молодих вчених "Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении", Київ, 1983р., на Всесоюзному семінарі "Дисперсные порошки в материаловедении", Київ, 1989 і 1992рр.

### Публікації.

По результатам виконаних досліджень опубліковано 4 статті.

### Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і списку цитованої літератури, викладена на стор., містить рисунків, таблиць та два додатки.

### Зміст роботи.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено основні задачі роботи і представлено основні положення, які виносяться на захист.

В першому розділі представлено огляд літературних даних про процес спікання в неізотермічних умовах. Розглянуто вплив на швидкість ущільнення температури, швидкості нагрівання,

дисперсності порошку, структури поруватого тіла та природи хімічного зв'язку.

Показано, що неізотермічне спікання найбільш перспективне для активних високодисперсних порошоків, оскільки з'являється можливість впливати на швидкість ущільнення та перетворення структури через найбільш впливовий фактор спікання- температуру. Вплив швидкості нагрівання на ущільнення відображено з двох позицій: формально- кінетичної та структурної. При малих швидкостях нагрівання ущільнення йде згідно закономірностям, які вкладаються в традиційні "арреніусовські" рамки, тоді як аномально високі швидкості нагрівання приводять до аномалій як в швидкості ущільнення, так і у властивостях спечених матеріалів. Для останнього випадку обговорено вплив термічних напруг на усадку, з чого зроблено висновок, що це питання мало вивчене і дискусійне тільки на рівні теоретичних викладок без достатнього експериментального забезпечення. Вплив швидкості нагрівання на формування структури показано в світлі конкуренції чотирьох процесів: ущільнення, коалесценції пор, локалізації ущільнення і збірної рекристалізації.

Вплив природи хімічного зв'язку на швидкість ущільнення розглянуто на прикладах спікання нестехіометричних карбідів перехідних металів, ковалентних речовин та металів. Відзначена схильність карбідів ніобію, танталу, цирконію до утворення оксикарбідів, хімічно нестійких при температурах спікання, що з одного боку приводить до збільшення відхилення від стехіометрії карбиду, а з другого- до інтенсифікації газовиділення, яке гальмує усадку. Для порошоків кремнію відмічено відсутність ефекту зниження гомологічної температури спікання при переході до ультрадисперсного стану, який спостерігається для речовин з іншим типом зв'язку.

Самостійний розділ присвячено роботам Палмора з співробітниками по проблемі спікання з контрольованою швидкістю ущільнення. Детально проаналізовано хронологію розвитку основних ідей методу, відображено особливості апаратурної реалізації та обробки масивів даних, узагальнено відомості про застосування даного методу до широкого кола матеріалів. Зроблено два висновки: 1) вибір центрального параметру- гранично допустимої швидкості ущільнення с "know how" методу і 2) дані про спікання цим методом тонких порошоків металів відсутні. Отже, представляє інтерес пошук власних критеріїв відбору гранично допустимої швидкості ущільнення

і виконання експерименту на прикладі ультрадисперсного порошка нікелю.

В п'ятому параграфі огляду розглянуто методи визначення механізмів переносу при неізотермічному спіканні. Показано, що метод Кінга- Катлера- Джермана є найкращим для визначення ефективних енергій активації ущільнення. Для повноти формально-кінетичного аналізу кінетики спікання необхідно визначити не тільки функцію розподілу по енергіям активації, але і по передекспоненційним множникам, що дозволяє робити метод поліхроматичної кінетики.

Другий розділ присвячено методам дослідження. З початку списано прецизійні ділатометричні установки для роботи в вакуумі і на повітрі, які оснащені системою комп'ютерної підтримки. Установки розроблені та виготовлені автором спеціально для виконання даної роботи і мають характеристики: 1) вакуумна піч з робочим вакуумом  $5 \cdot 10^{-6}$  торр. забезпечує робочий інтервал температур  $20-2000^{\circ}\text{C}$  з діапазоном швидкостей нагрівання  $10^{-3}-10^4$  К/с, при похибці регулювання температури не гірше  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  та похибці вимірювання переміщення не гірше 0.2 мкм., 2) піч для роботи на повітрі до температури  $1400^{\circ}\text{C}$  і інтервалом швидкостей нагрівання до 2.0 К/с оснащена тією ж контрольно-вимірною та керуючою базою, що і вакуумна піч.

У другому підрозділі подано атестацію об'єктів дослідження. В табл.1 представлено деякі властивості вихідних порошків. Далі описано методи ділатометричних досліджень кінетики спікання, методи обробки даних експериментів, принципи формування бази даних, яка необхідна для оптимізації температурно-часового профілю процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, про що і йде мова в наступному підрозділі. В ньому показано розрахунок поля кінетичного відгуку, вибір гранично допустимої швидкості ущільнення, побудова допоміжних функцій і, накінець, вивід оптимального режиму нагрівання.

Структуру зразків до і після спікання досліджували методами ртутної порометрії на приладі "Ауторор-9200", електронної мікроскопії на РЕМ JEOL і ТЕМ HITACHI, ОКР, рентгенофазового аналізу на ДРОН-3. Додаткова інформація про кінетику росту міжчасткових контактів при неізотермічному спіканні отримана методом вимірювання електропровідності безпосередньо в процесі нагрівання.

Таблиця 1.

Гранулометричний та хімічний склади вихідних порошоків.

Найменування порошку	$S_{\text{ПІТ}}$ м <sup>2</sup> /г	$d_e$ мкм	$d_m$ мкм	$d_g$ мкм	Хім. склад, мас%		
					O	C	C <sub>СВ</sub>
Ni(ел.)	0.046	14.5	15-20	16.5	0.35	-	-
Ni(карб.)	0.727	0.92	1-2.5	1.2	1.51	0.5	-
Ni(УДП)	20.58	0.033	0.02- 0.04	-	6.25	-	-
NbC(УДП)	24.78	0.031	0.01- 0.05	-	10.5	10.3	0.6
NbC(ст)	0.52	1.48	1.2-4	1.4	0.2	11.1	0.3
BaTiO (пдр)	5.18	0.223	0.15- 0.45	-	-	-	-

$d_e$  - розмір часток, розрахований із значення  $S_{\text{ПІТ}}$   
 $d_m$ ,  $d_g$  - те ж по даним мікроскопії та гранулометрії.

В третьому розділі дисертації викладені основні результати експериментальних досліджень кінетики ущільнення порошоків нікелю, карбиду ніобію, титанату барію в умовах неізотермічного спікання. Слід відзначити дві найбільш загальні особливості, характерні для всіх об'єктів дослідження: 1) S- подібний вид функції розподілу ефективної енергії активації ущільнення, яка відображає поступове "включення" в перенос все більших об'ємів речовини і 2) екстремальність залежності кінцевої густини (при нагріванні до однакової температури без ізотермічної витримки) спеченого зразка від швидкості нагрівання.

На рис.1-3 представлено кінетичні криві ущільнення при нагріванні. Обробка результатів експериментів по методу Кунга-Катлера-Джермана дозволила отримати розподіл ефективної енергії активації ущільнення і по цьому параметру провести порівняльний аналіз для речовин з різною природою хімічного зв'язку (рис.4).

Існування швидкості нагрівання, оптимальної з точки зору найбільшого кінцевого ущільнення, не знаходить теоретичного пояснення в рамках моделі кінетики усадки. Автору вдалось знайти трактовку для ефекту, який спостерегається, використовуючи модельне уявлення про особливості структуроутворення при неізотермічному спіканні високодисперсних порошоків.

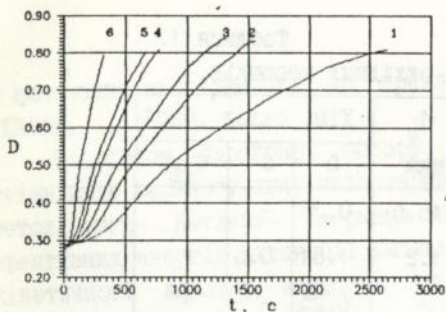


Рис.1.Залежність відносної густини спеченого УДП нікелю від часу при нагріванні з швидкістю: 1-0.26, 2-0.44, 3-0.52, 4-0.87, 5-1.04, 6-2.06 (К/с).

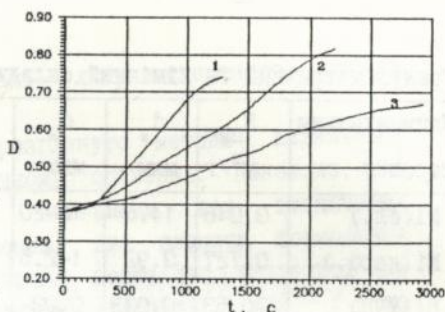


Рис.2.Залежність відносної густини спеченого УДП NbC від часу при нагріванні з швидкістю: 1-0.52, 2-0.31, 3-0.16 (К/с).

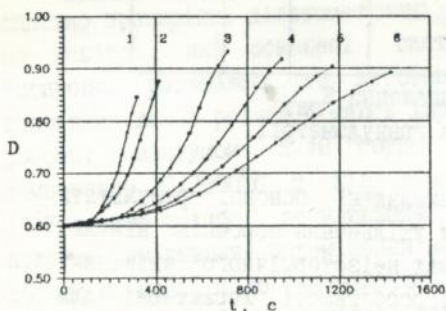


Рис.3.Залежність відносної густини спеченого BaTiO<sub>3</sub> від часу при нагріванні з швидкістю: 1-0.94, 2-0.72, 3-0.48, 4-0.36, 5-0.29, 6-0.24 (К/с).

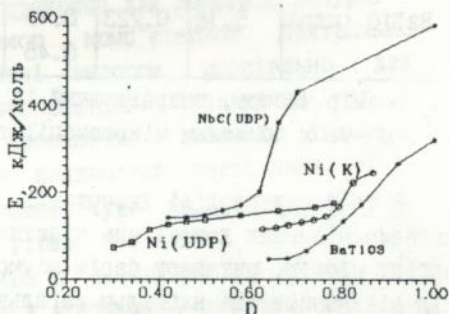


Рис.4. Залежність ефективної енергії активації ущільнення порошків Ni, NbC, BaTiO<sub>3</sub> від густини.

Розглянуто конкуренцію процесів дифузійної коалесценції пор, зменшення об'єма пор і їх розмірів при ущільненні, та процесів локалізації ущільнення. Повний диференціал зміни вільної поверхні порошку представлено в вигляді суми:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_{V=\text{const}} dL + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{L=\text{const}} dV \quad (1),$$

де перша складова описує зменшення поверхні при злитті пор без усадки, а друга - релаксацію поверхні пор при ущільненні. В наявному вигляді першу складову запропоновано записати як: (індекс

с означає коалесценцію)

$$S^c = S_0 \cdot \left[ 1 + \frac{B \cdot T}{L_0^4} \right]^{-1/4} \quad (2),$$

а другу при участі пограничного і поверхневого транспорту:

$$S^d = S_b^d + S_a^d \quad (3),$$

де  $a$ - означає ущільнення, а складові в наявному вигляді записані:

$$S_a^d = S_0 \cdot \left[ 1 - K_a \cdot (1-\theta)^{2 \cdot 1/3} \left[ \left( \frac{F}{a^4} \right)^{2/7} - \left( \frac{F}{a^4} \right)^{3/7} \right] \right] \quad (4)$$

$$S_b^d = S_0 \cdot \left[ 1 - K_b \cdot (1-\theta)^{2 \cdot 1/3} \left[ \left( \frac{G}{a^4} \right)^{1/3} - \left( \frac{G}{a^4} \right)^{1/2} \right] \right] \quad (5).$$

В співвідношеннях (4,5)  $K_a$  і  $K_b$  - числові множники,  $a$ - розмір часток або зерен,  $B, F$  і  $G$ - функції параметрів рівнянь Кучинського для поверхневої і пограничної дифузії. Запропонована модель дозволяє отримати карти- схеми конкуренції механізмів, що відповідають за формування структури при неізотермічному спіканні (рис.5,6).

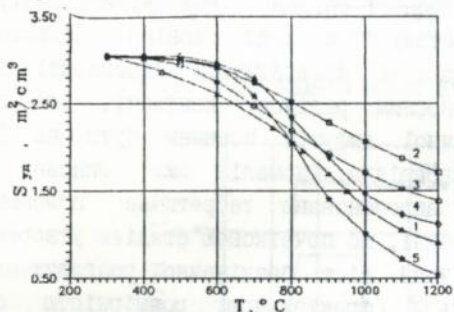


Рис.5. Температурна залежність релаксації вільної поверхні порошку карбонільного нікелю при нагріванні з швидкістю 0.44 К/с  
1- дані експерименту  
2,3- розрахунок по формулі (2),  
4,5- розрахунок по формулі (3).

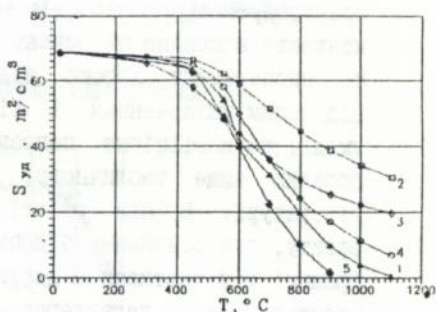


Рис.6. Температурна залежність релаксації вільної поверхні ультрадисперсного порошку нікелю при нагріванні з швидкістю:  
1,2,4- 0.44 К/с, 3,5- 0.18 К/с,  
1- дані експерименту,  
2,3- розрахунок по формулі (2),  
4,5- розрахунок по формулі (3).

Із схеми рис.5 видно, що початковий ріст пор при спіканні карбонільного порошку нікелю обумовлений інтенсивною коалесценцією (формула 2), тоді як при температурах вище 750-800°C починає переважати усадочне зменшення об'єму пор. На схемі рис.6 показано, що при малих швидкостях нагрівання також переважає коалесценція пор, а крупні пори залишаються стійкими при високих температурах,

гальмуючи ущільнення і не заважаючи збірній рекристалізації. При збільшенні швидкості нагрівання починають переважати механізми релаксації поверхні над коалесцентними в усьому діапазоні температур спікання, що і забезпечує збільшення кінцевої густини. Подальше збільшення швидкості підйому температури стимулює локалізацію ущільнення та скоротчує час експозиції зразка при температурах спікання. Обидва фактори приводять до зменшення кінцевої густини. В роботі схеми підкріплені експериментальними даними, які отримано методами ртутної порометрії та електронної мікроскопії. З наведеного розрахунку і результатів експерименту зроблено висновок, що швидкість нагрівання повинна бути достатньою, щоб уникнути надлишкової коалесценції пор а, з другого боку, не дуже великою, щоб не інтенсифікувати процес локального ущільнення.

Результати ділатометричних вимірювань кінетики усадки порошків нікелю доповнені даними по кінетиці росту міжчасткових контактів, отриманих при обробці експериментів по електропровідності зразків в процесі спікання. Розрахунок радіуса контакту виконано на основі методу Скорохода-Солоніна. Показано, що експеримент хорошо відповідає квадратичній залежності між відносним ущільненням і відносним радіусом контакту, але при умові, що коефіцієнт пограничної дифузії повинен бути на 2-3 порядки вище табличного. Своєрідна аномалія вже описана в літературі. В цій роботі запропоновано теоретичне пояснення ефекту, яке основане на допущенні, що початковою стадією утворення границі між частками є дифузійний ріст безкінечно розгалуженого кластеру, що характеризується фрактальною розмірністю  $d_f$ . Коефіцієнт дифузії на носіїві з фрактальною геометрією є функцією відстані ( $r$ ):  $D = D^* \cdot r^{-\theta}$ , де  $\theta$  - показник аномальної дифузії. Приведені оцінки показують, що для малих радіусів контактів коефіцієнт дифузії може бути більшим від стаціонарного на 2-3 порядки і більше. Використання залежності коефіцієнта дифузії від відстані в співвідношеннях типу рівнянь Кучинського  $(x/a)^n \approx t$  дає показники степеня  $n \approx 7.5$  для граничної і  $> 11$  для поверхневої дифузії. Про підвищення показника степеня  $n$  не раз повідомлялось в літературі, але пояснень не давалось.

В розділі четвертому описані результати експериментального дослідження спікання ультрадисперсного порошку нікелю з контрольованою швидкістю ущільнення. Побудовано поле кінетичного відгуку (рис.7), на основі якого подано моделі двох процесів:

"класичного" триступеневого профілю RCS і профілю з постійною швидкістю ущільнення (рис.8)

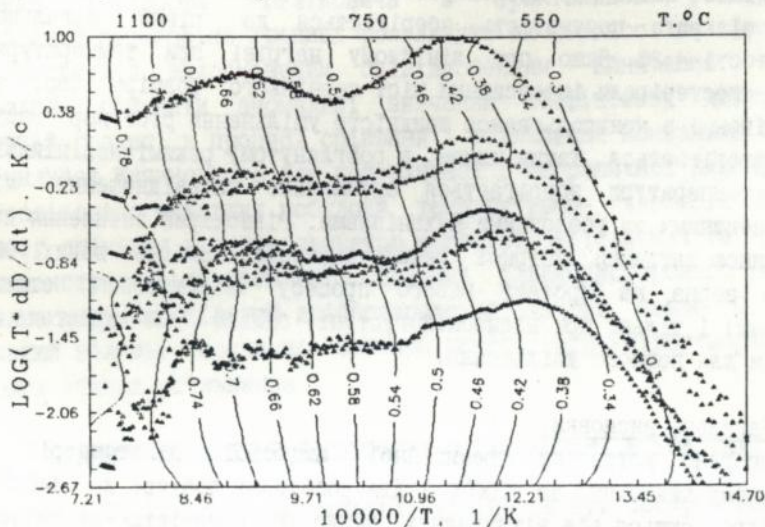


Рис.7. Поле кінетичного відгуку УДП нікелю

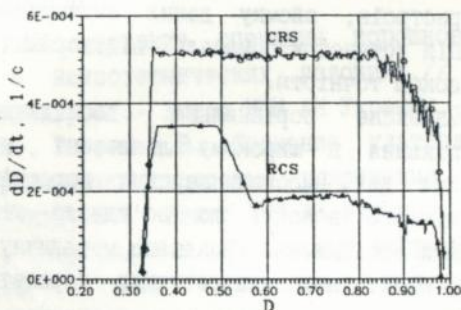


Рис.8 Профілі процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення УДП нікелю по даним експерименту.

Реалізація обох процесів на вакуумному ділатометрі привела до повного ущільнення (остаточна поруватість замкнута і складає 1-1.5%). За гранично допустиму швидкість ущільнення приймали величину  $dD/dt$  для кожного значення густини при швидкості нагрівання 0.523 К/с, при якій було досягнуто найбільшого ущільнення в попередніх експериментах. Досвід показав, що такий

вибір центрального параметру с прийнятним. Аналіз порувної структури на кількох етапах ущільнення в режимі RCS показав, що самоподібна зміна пор продовжується майже до кінця процесу, при цьому відкрита поруватість зберігається до рівня загальної поруватості  $\approx 2\%$ . Якщо при лінійному нагріві при температурах  $>800^{\circ}\text{C}$  спостерігали інтенсивний ріст середнього розміру пор, то при спіканні з контрольованою швидкістю ущільнення ріст пор майже не спостерігається. Таким чином, в розглянутому режимі нелінійного росту температури зберігається оптимальне співвідношення між коалесцентними та усадочними механізмами. Рівномірне зменшення пор с причиною затримки збірної рекристалізації. Згідно даних ОКР розмір зерна на протязі всього процесу залишається сталим (30-40нм) і тільки при відносній густині більше 90% зростає до 70-80нм для повного ущільнення.

#### Загальні висновки.

1. Створено установки прецизійної цифрової ділатометрії в вакуумному виконанні до  $2000^{\circ}\text{C}$  і для роботи на повітрі до  $1400^{\circ}\text{C}$ , які відрізняються від вітчизняних аналогів наявністю зворотного зв'язку по ділатації. Створено систему комп'ютерної підтримки CAD, яка забезпечує автоматичне виконання заданих режимів роботи ділатометричних пристроїв, зйомку даних експерименту та їх обробку. Експлуатація установок показала відтворення результатів експериментів з високою точністю.
2. Виконано комплексне порівняльне дослідження процесу неізотермічного спікання в широкому діапазоні температур і швидкостей нагрівання для високодисперсних порошків речовин з різною природою хімічного зв'язку, що об'єднало ділатометрію з структурними методами дослідження. Показано методичну доцільність отримання розподілу ефективних енергетичних параметрів переносу маси при ущільненні.
3. Показано, що перетворення порувної структури в неізотермічних умовах для порошків різних речовин з близькою дисперсністю проходить однаково, з поправками, що залежать від хімічної будови матеріалу. Показано, що швидкість нагрівання впливає сильно на співвідношення швидкостей ущільнення та коалесценції пор, причому діапазон оптимальних швидкостей нагрівання тим вужче, чим вище дисперсність порошку, ступінь неоднорідності структури і менша хімічна стійкість матеріалу.
4. Запропоновано теоретичне тлумачення аномального переносу маси

на початковій стадії спікання, коли відбувається формування границь зерен. Геометрія границі між зернами, що росте, описана як множина Хаусдорфа -Безіковича з фрактальною розмірністю. Дифузійний перенос на границі розглянуто як перенос на фракталі, що описується видозміненим співвідношенням Ейнштейна. Модель дозволила пояснити аномальні значення коефіцієнту дифузії по ростучій границі в процесі спікання і збільшення показника степені в рівняннях Кучинського для поверхневої і пограничної дифузії.

5. Реалізовано методику побудови температурно- часового профілю процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та успішно продемонстровано на прикладі спікання ультрадисперсного порошку нікелю: отримано щільний дрібнозернистий (зерно менше 0.1 мкм) спечений нікель, показано закономірності структуроутворення на окремих етапах ущільнення.

#### ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Рагуля А.В. Спекание порошковых материалов при быстром нагреве и дилатометр для испытаний в неизотермических условиях. // Сб. "Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении". - Киев: ИМ АН УССР, 1988. - С. 157-160.
2. Рагуля А.В. Исследование спекания порошков никеля различной дисперсности в неизотермических условиях. // Сб. "Материалы с дисперсной структурой". - Киев: ИМ АН Украины, -1992г.
3. Скороход В.В., Рагуля А.В. Спекание ультрадисперсного порошка никеля с контролируемой скоростью уплотнения. // Сб. "Материалы с дисперсной структурой". - Киев: ИМ АН Украины, -1992г.
4. Рагуля А.В., Скороход В.В. Аномальный диффузионный перенос массы на начальной стадии спекания порошков. // Порошковая металлургия. -1993, No2, в печати.

  
 Ін-т ім. В. Стефанива  
 АН УРСР

Ав 26.146  
**Ав 26.146**

Підп. до друку 2.12.92 р. Формат 60x84/16. Папір ове.  
Друк. ове. Умов. друк. л. 1.16. Умов. фарб.-відб. 1.4.  
Обл.-вид.л. 1.0 . Тираж 70 прим. Замовлен. 1443.

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім.І.М.Францевича АН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул.Кржижанівського, 3.

Дільниця Оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім.І.М.Францевича АН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул.Кржижанівського, 3.