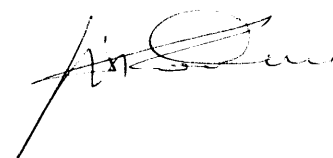


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи



Болдин Максим Сергеевич

**Кинетика электроимпульсного плазменного спекания
керамик на основе оксида алюминия**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Чувильдеев Владимир Николаевич

Нижний Новгород
2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	23
1.1. Роль диффузии в процессе спекания.....	23
1.2. Описание метода электроимпульсного плазменного спекания	25
1.3 Влияние параметров ЭИПС на структуру и свойства керамик на основе оксида алюминия.....	30
1.3.1. Влияние скорости нагрева.....	41
1.3.2. Влияние температуры спекания.....	43
1.3.3. Влияние режима нагрева	48
1.3.4. Влияние приложенной нагрузки (давления)	54
1.3.5. Влияние электрического поля и импульсных режимов спекания.....	56
1.4. Влияние состава исходных порошков на структуру и свойства керамик на основе оксида алюминия	57
1.4.1. Влияние фазового состава порошка	57
1.4.2. Влияние примесей	58
1.4.3. Влияние дисперсных упрочняющих частиц.....	61
1.4.4. Влияние однородности перемешивания порошков	63
1.4.5. Влияние гранулометрического состава.....	64
Заключение по Главе 1. Постановка задачи диссертации.....	65
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	67
2.1. Описание исходных порошковых материалов.....	67
2.2. Описание процесса спекания	73
2.3. Описание процессов измерения физико-механических свойств керамик	79
ГЛАВА 3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	81
3.1. Керамика на основе субмикронного порошка оксида алюминия	81
3.1.1. Исследование кинетики уплотнения порошков в условиях постоянной скорости нагрева при ЭИПС	81

3.1.2. Исследование кинетики усадки порошков в условиях изотермической выдержки при ЭИПС.....	90
3.1.3. Исследование кинетики роста зерен в условиях изотермической выдержки при ЭИПС.....	94
3.2. Керамика на основе мелкозернистого порошка оксида алюминия	107
3.2.1. Исследование кинетики уплотнения порошков в условиях постоянной скорости нагрева при ЭИПС	107
3.2.2. Исследование кинетики роста зерен в условиях изотермической выдержки при ЭИПС.....	115
Заключение по Главе 3.....	127
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	128
4.1. Выделение стадий спекания на температурной зависимости уплотнения порошков в условиях ЭИПС	128
4.2. Анализ кинетики усадки на стадии I. Спекание керамик в условиях изотермической выдержки	132
4.3. Анализ кинетики усадки на стадии II. Спекание керамик в режиме непрерывного нагрева	135
4.4. Анализ кинетики роста зерен на стадии III	140
4.4.1. Оценка энергии активации роста зерен чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	140
4.4.2. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$	141
4.4.3. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$	144
4.4.4. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$	147
Заключение по Главе 4.....	150
ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	152
5.1. Влияние температурно-временных режимов ЭИПС на плотность и размер зерен керамик на основе оксида алюминия.....	152
5.2. Разработка подхода к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия.....	155

5.3. Сравнение свойств керамик, полученных методом ЭИПС со свойствами промышленно выпускаемых отечественных керамик	162
Заключение по Главе 5.....	165
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
Список сокращений и условных обозначений	168
Словарь терминов.....	171
Список литературы	173

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Изделия из керамических материалов на основе оксида алюминия имеют широкий спектр конструкционных применений благодаря удачному сочетанию высокой твердости, износостойкости и термостойкости Al_2O_3 [1, 2]. Максимальные значения механических свойств керамик на основе оксида алюминия достигаются при получении изделий с мелкозернистой (субмикронной) структурой [3]. Применение длительной изотермической выдержки при таких традиционных методах спекания, как свободное спекание предварительно спрессованных порошков или горячее прессование, как правило, приводит к формированию крупнозернистой структуры оксида алюминия и снижению его свойств.

Эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия является использование новых методов спекания, среди которых одним из наиболее эффективных является технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), в иностранной литературе используются термины «Spark Plasma Sintering» (SPS), «Pulsed Electric Current Sintering» (PECS), «Field-Assisted Sintering» (FAST) [4, 5]. Суть метода ЭИПС заключается в контролируемом нагреве порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания последовательности миллисекундных импульсов переменного тока большой мощности. Спекание проводится в контролируемой атмосфере с одновременным приложением одноосного механического напряжения [5].

Дополнительное повышение физико-механических свойств керамик на основе оксида алюминия при использовании ЭИПС может быть обеспечено за счет использования малых добавок частиц второй фазы, препятствующих миграции границ зерен (например, MgO , CaO , ZrO_2 , SiC , TiC и т.д.) [6-9]. Здесь

следует отметить, что в настоящее время существует достаточно большое количество работ [10-15], посвященных электроимпульсному плазменному спеканию субмикронных порошков оксида алюминия, в которых было показано, что метод ЭИПС является эффективным способом получения высокоплотных керамик с субмикронной структурой. Основной упор в этих статьях сделан на исследовании влияния малых добавок оксидов на итоговую плотность, размер зерна и механические свойства керамики, однако ни в одной из них не ставилась задача подробного анализа кинетики уплотнения¹ на каждом из этапов спекания и влияния на этот процесс добавок оксидов в условиях ЭИПС.

Цели и задачи

Целью работы являлось исследование условий формирования мелкозернистой структуры и получения высоких механических свойств мелкозернистых керамик на основе оксида алюминия при ЭИПС.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование кинетики уплотнения порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности ($d_{\text{ср}} = 0,2$ мкм и $d_{\text{ср}} = 1$ мкм, где $d_{\text{ср}}$ – средний размер частиц исходных порошков) в условиях ЭИПС. Определение температурных интервалов основных стадий процесса спекания оксида алюминия в условиях ЭИПС.

2. Экспериментальное исследование влияния добавок MgO , ZrO_2 и TiO_2 на кинетику уплотнения и роста зерен керамик на основе оксида алюминия.

3. Определение доминирующих механизмов усадки и значений их энергий активации на различных стадиях процесса спекания порошков на основе оксида алюминия.

4. Определение требований к микроструктуре, обеспечивающей получение высоких физико-механических свойств субмикронных керамик на основе оксида алюминия.

¹ Под уплотнением в работе понимается повышение плотности (ρ) спекаемой порошковой прессовки. Под усадкой (L) понимается уменьшение линейных размеров спекаемой порошковой прессовки.

Научная новизна результатов

1. Впервые в условиях ЭИПС в широком интервале скоростей нагрева (от 10 °С/мин до 700 °С/мин) проведены систематические исследования основных стадий уплотнения и определены их температурные интервалы для порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности ($d_{cp} = 0,2$ мкм, $d_{cp} = 1$ мкм), а также композиций на их основе с содержанием добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ в концентрации до 0,5% об. Показано, что кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях ГП. Преимуществом ЭИПС является возможность эффективного управления параметрами спекания.

2. Впервые изучено влияние малых добавок оксидов MgO, ZrO₂ и TiO₂ (в концентрации до 0,5% об.) на электроимпульсное плазменное спекание Al₂O₃. Установлено, что добавки оказывают существенное влияние на кинетику спекания на финальной стадии процесса вследствие их влияния на процесс роста зерен. Добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками. Предложена модель, объясняющая влияние добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ на рост зерен и процесс спекания Al₂O₃.

3. Изучено влияние режимов ЭИПС на размер зерна и физико-механические свойства керамик на основе Al₂O₃. Предложен метод контроля роста зерен, обеспечивающий получение высокоплотной субмикронной структуры с высокими физико-механическими свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен новый подход к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия, основанный на анализе данных об уплотнении порошков в широком интервале скоростей нагрева, обеспечивающий достижение заданных параметров микроструктуры и

высоких механических свойств (твердости, трещиностойкости) при реализации различных режимов спекания.

2. Предложено объяснение характера влияния малых добавок оксидов металлов MgO , ZrO_2 и TiO_2 на кинетику уплотнения порошков оксида алюминия на различных стадиях спекания в условиях ЭИПС.

3. По теме диссертации созданы ноу-хау «Способ изготовления износостойких подпятников из композиционных керамик с повышенными эксплуатационными свойствами для радиально-упорных подшипников скольжения перспективных газовых центрифуг» (приказ ректора ННГУ №961 ОП-А от 18.11.2011 г. о введении режима коммерческой тайны) и ноу-хау «Способ повышения износостойкости керамик на основе оксида алюминия» (приказ ректора №26-ОД от 29.01.2013 г. о введении режима коммерческой тайны). Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при реализации учебного курса «Физика спекания и современные методы спекания материалов» для магистрантов физического факультета ННГУ.

Методология и методы исследования

Работа построена как системное и подробное экспериментальное исследование закономерностей спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях электроимпульсного плазменного спекания.

Важной задачей в самом начале работы являлась попытка понять в чем состоит отличие электроимпульсного плазменного спекания и горячего прессования и существует ли такое отличие, о котором так много говорится в литературе. Для решения этого вопроса потребовался большой объем нетривиальной методической работы: учёт теплового расширения оснастки при спекании порошковых материалов, учёт инерционности системы нагрева и т.д. Сделанный нами вывод об отсутствии принципиальных отличий между электроимпульсным плазменным спеканием и горячим прессованием оксидных керамик потребовал большого объема экспериментальных исследований, включающих измерения свойств образцов, полученных при различных скоростях

нагрева и длительности изотермической выдержки; для расширения доказательной базы были использованы порошки оксида алюминия с существенно различным размером зерна, а также композиции на их основе с содержанием малых добавок разнообразных оксидов. Большой объем указанных исследований позволил сделать однозначный вывод о том, что в случае спекания керамик на основе оксида алюминия основным преимуществом электроимпульсного плазменного спекания является не особый SPS-эффект, а «всего лишь» возможность точного управления параметрами спекания.

Кроме решения этого фундаментального вопроса в работе была поставлена также задача о поиске оптимальных режимов электроимпульсного плазменного спекания, обеспечивающих получение высоких механических свойств керамик на основе оксида алюминия. Здесь принципиальное значение имела идея об особом значении точки, соответствующей достижению образцом плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$. При этой плотности достигается абсолютный контакт между всеми спекающимися частицами порошка и с этого момента разворачивается главная борьба за получение высоких физико-механических свойств. Здесь конкурируют два процесса: один – рост зерна, приводящий к ухудшению свойств, другой – растворение пор, обеспечивающий высокую плотность. Установлено, что эти процессы связаны между собой и высокая плотность может быть обеспечена только при медленном росте зерна. Этот теоретический вывод позволил сформулировать идею о снижении температуры спекания при достижении образцом плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ и о важной роли легирующих добавок, замедляющих рост зерен. Использование этого подхода обеспечило решение задачи о существенном повышении механических свойств спекаемых материалов.

Третьей нетривиальной задачей являлось выявление причины интенсивной усадки на второй стадии спекания. Здесь в основу объяснения усадки была положена идея о зернограницном проскальзывании, контролирующем относительное перемещение частиц спекаемого материала. Эта методология была разработана ранее для описания сверхпластической деформации субмикроструктурных материалов и здесь эти подходы оказались весьма

эффективными для описания высокой скорости деформации в условиях электроимпульсного плазменного спекания.

Объектами исследования в работе являлись порошки оксида алюминия α - Al_2O_3 с различным уровнем дисперсности: мелкозернистый ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошок производства «Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company», Германия; субмикронный ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошок производства «Taimei Chemicals Co., Ltd», Япония, а также композиции на их основе, полученные добавлением субмикронных порошков оксидов металлов MgO («Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company», Германия), TiO_2 (Институт электрофизики УрО РАН, Россия) и ZrO_2 («Pangea Int., Ltd», Китай).

В работе проводился анализ влияния добавок оксидов MgO, TiO_2 и ZrO_2 на кинетику уплотнения порошков Al_2O_3 на различных этапах процесса ЭИПС, а также анализ влияния малых добавок MgO, TiO_2 и ZrO_2 на кинетику роста зерен оксида алюминия в условиях электроимпульсного плазменного спекания. Спекание проводилось в установке «Dr. Sinter model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Исследование структуры и свойств полученных керамик проводилось на современном аналитическом оборудовании: прецизионные весы Sartorius CPA225D KT для измерения плотности, микротвердомер Struers Duramin-5 для измерения микротвердости и коэффициента трещиностойкости, растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000, а также стандартное программное обеспечение для расшифровки дифрактограмм. Для анализа микроструктур использовалось программное обеспечение GoodGrains, разработанное в НИФТИ ННГУ. Для изготовления образцов использовалось стандартное оборудование для пробоподготовки: отрезной станок Buehler Secotom-10, полировальный станок Buehler Ecomet 250.

Теоретическая база исследования основывается на теории неравновесных границ зерен, а также на классических моделях спекания.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, сравнением с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также ясной физической трактовкой, что подтверждено опубликованием результатов в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные исследования (включая планирование экспериментов, подготовку порошковых смесей, электроимпульсное плазменное спекание, исследования структуры и физико-механических свойств) проведены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии.

Анализ результатов выполнен соискателем совместно с научным руководителем.

Положения, выносимые на защиту

1. В условиях ЭИПС при скоростях нагрева в интервале от 10 °С/мин до 700 °С/мин температура перехода от начальной стадии (стадия I) к стадии интенсивной усадки (стадия II) не зависит от размера частиц исходного порошка Al_2O_3 (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO , ZrO_2 и TiO_2 (в концентрации до 0,5% об.) и составляет $T = 1150$ °С; основным механизмом уплотнения на второй стадии спекания является пластическая деформация скорость которой контролируется зернограницным проскальзыванием.

2. В условиях ЭИПС добавки MgO , ZrO_2 и TiO_2 в концентрации равной 0,5% об. оказывают существенное влияние на кинетику спекания оксида алюминия на финальной стадии (стадия III) вследствие их влияния на рост зерен Al_2O_3 : при этом добавки MgO и ZrO_2 тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO_2 – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками.

3. Условием достижения высоких физико-механических свойств высокоплотных керамик на основе Al_2O_3 при ЭИПС субмикронных порошков ($d_{\text{cp}} \leq 1$) является ограничение роста зерен, которое может быть выражено соотношением $d \leq 3d_{\text{cp}}$, где d – средний размер зерен спеченной керамики, d_{cp} – средний размер частиц исходного порошка. Такое ограничение роста зерен достигается путем оптимизации режимов спекания и оптимального микролегирования.

Апробация работы

1. Основные результаты диссертации были представлены в форме устных докладов на следующих международных и российских конференциях: VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2012» (г. Москва, 2012), 3-я, 4-я и 5-я Международная школа-семинар «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (НИЯУ МИФИ, г. Москва, 12-14 мая 2014 г., 2-5 июня 2015 г., 29-31 мая 2016 г.), 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017, July 9-13, 2017, Budapest, Hungary), Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018, 23-26 октября 2018, г. Черноголовка).

2. Работа Болдина М.С. по теме диссертации была дважды удостоена стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (конкурс 2012-2014 гг. - грант № СП-1920.2012.1 «Разработка и получение новых нано- и ультрадисперсных композиционных керамик с повышенной износостойкостью для использования в высоконагруженных парах трения»; конкурс 2015-2017 гг. - грант № СП-1775.2015.1 «Разработка технологии электроимпульсного плазменного спекания наноконпозиционных керамик на основе оксида алюминия для создания нового поколения режущего инструмента и перспективных приложений в энергетике»).

3. По теме диссертации под руководством автора диссертации был выполнен грант РФФИ №14-03-31418-мол_а по теме «Экспериментальное и теоретическое исследование процессов структурообразования в нано- и ультрамелкозернистых керамиках при их высокоскоростной консолидации методом «Spark Plasma Sintering»». Работа над диссертацией частично велась в рамках грантов РФФИ № 13-08-90744 мол_рф_нр и №14-03-31418-мол_а, а также в рамках государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности со стороны Министерства науки и высшего образования РФ на 2017-2019 годы (проект №11.1114.2017/ПЧ «Физика и механика новых легких высокопрочных конструкционных керамик для перспективных приложений в машиностроении и ракетно-космической технике»).

4. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, индексирующихся в международных базах данных Scopus и Web of Science («Неорганические материалы», «Acta Astronautica», «IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering»), 1 статья в журнале «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского» (входил в Перечень ВАК до 2016 года), 35 тезисов докладов, а также 2 учебно-методических пособия. Научно-практические результаты работы защищены 2 ноу-хау (секретами производства).

4.1. Статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, отражающие основные результаты работы:

4.1.1. Чувильдеев В.Н. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков $Al_2O_3/ZrO_2/Ti(C,N)$ / Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. // Неорганические материалы – 2015. – Т. 51 – №10 – С. 1128-1134.

4.1.2. Chuvil'deev V.N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / Chuvil'deev V.N., Panov D.V., **Boldin M.S.**, Nokhrin A.V., Blagoveshensky Yu.V., Sakharov N.V., Shotin S.V., Kotkov D.N. // Acta Astronautica – 2015. – Vol. 109 – P. 172-176.

4.1.3. Chuvil'deev V.N. Advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / Chuvil'deev V.N., **Boldin M.S.**, Nokhrin A.V., Popov A.A. // Acta Astronautica – 2017. – Vol. 135 – P. 192-197.

4.1.4. Chuvil'deev V.N. Spark plasma sintering of high-strength lightweight ceramics / Chuvil'deev V.N., **Boldin M.S.**, Popov A.A., Nokhrin A.V.// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2017. – № 218 – P. 012002-012005.

4.2. Другие издания:

4.2.1. Чувильдеев В.Н. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений / Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2012. – №6 (1) – С. 32-37. [Входил в Перечень ВАК до 2016 года].

4.3. Тезисы докладов конференций:

4.3.1. Москвичева А.В., Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Нохрин А.В. Технология высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания – новый способ получения нанодисперсных металлов и керамик с повышенными физико-механическими свойствами – В сборнике тезисов докладов Четвертой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, ИМЕТ РАН, 1-4 марта 2011 г.).

4.3.2. Москвичева А.В., Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Нохрин А.В., Пискунов А.В., Шотин С.В., Сахаров Н.В. Высокопрочные износостойкие нано- и ультрадисперсные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов Четвертой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, ИМЕТ РАН, 1-4 марта 2011 г.).

4.3.3. **Болдин М.С., Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В.** Исследование влияния режимов высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства нано- и ультрадисперсных керамик на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов XLIX-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011).

4.3.4. **Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.** Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия — В сборнике тезисов докладов Вторых московских чтений по проблемам прочности, посвященные 80-летию со дня рождения Ю.А. Осипьяна (Черноголовка, Московская область, ИФТТ РАН, 10-14 октября 2011 г.).

4.3.5. **Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Писклов А.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.** Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов V международной школы «Физическое материаловедение» (Тольятти, ТГУ, 26 сентября - 01 октября 2011 г.).

4.3.6. **Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.** Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамики на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2012" (Москва, МИСиС, 17-19 апреля 2012 г.).

4.3.7. **Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н.** Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на концентрацию неравновесных дефектов в оксиде алюминия – В сборнике тезисов докладов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (29 мая – 01 июня 2012 г., Москва, ИМЕТ РАН).

4.3.8. **Болдин М.С.**, Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Жарков Е.А. Исследование особенностей эволюции структуры конструкционных керамик при высокоскоростном электроимпульсном плазменном спекании – В сборнике тезисов докладов ЛП Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Уфа, Институт проблем сверхпластичности РАН, 4-8 июня 2012 г.).

4.3.9. **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Роль скорости нагрева в формировании зеренной структуры при электроимпульсном плазменном спекании оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества (ФНМ-2012)» (Суздаль, 1-5 октября 2012 г.).

4.3.10. **Болдин М.С.**, Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Жарков Е.А. Исследование структуры и механических свойств наноструктурированных износостойких конструкционных керамик, полученных методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов XVIII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2-4 июля 2012 г.).

4.3.11. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Котков Д.Н., Нохрин А.В. Нанокompозиционные износостойкие керамики для конструкционных приложений, полученные с использованием технологии «Spark Plasma Sintering» – В сборнике тезисов докладов 53-ой Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, Витебск, 2-5 октября 2012 г.).

4.3.12. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Сахаров Н.В., Шотин С.В. Исследование влияния скорости нагрева на эволюцию структуры и механические свойства оксидных керамик при электроимпульсном плазменном спекании – В сборнике тезисов докладов VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов (ФППК-2012)» (Черноголовка, 29 октября – 2 ноября 2012 г., ИФТТ РАН).

4.3.13. **Болдин М.С.**, Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Шотин С.В. Особенности формирования структуры керамик на основе оксида алюминия в условиях высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов конференции «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра (ПМ 2012)» (Киев, Украина, 27-30 ноября 2012 г.).

4.3.14. Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.** Конструкционные и функциональные керамики и композиты, полученные методом «Spark Plasma Sintering», для перспективных приложений в атомном машиностроении и ядерной энергетике – В сборнике тезисов докладов X Российской конференции по реакторному материаловедению (Дмитровград, 27-31 мая 2013 г., НИИАР).

4.3.15. Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Шотин С.В., Котков Д.Н., Писклов А.В., Лопатин Ю.Г. Нанокпозиционные износостойкие керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов VIII Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Беларусь, г. Минск, ФТИ НАН Беларуси, 18-20 сентября 2013 г.).

4.3.16. **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Е. Экспериментальное и теоретическое исследование эффекта ускорения спекания нано- и ультрадисперсных порошков оксида алюминия при высокоскоростном нагреве – В сборнике тезисов докладов V Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО-2013” (г. Звенигород, Московская обл., 23-27 сентября 2013 г.).

4.3.17. **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Влияние скорости нагрева на кинетику спекания нано- и ультрадисперсных порошков оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов Международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2013)” (г. Москва, 26-29 ноября 2013 г., ИМЕТ РАН).

4.3.18. **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Влияние скорости нагрева на кинетику спекания нано- и ультрадисперсных порошков

оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов VI-я Международной школы «Физическое материаловедение» (Тольятти, 30 сентября - 5 октября 2013 г.).

4.3.19. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Писклов А.В. Влияние скорости нагрева на процессы спекания нано- и ультрамелкозернистых керамик – В сборнике тезисов докладов 54-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, 11-15 ноября 2013 г.).

4.3.20. Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.** Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ – В сборнике тезисов докладов 3-й международной школы-семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (НИЯУ МИФИ, г. Москва, 12-14 мая 2014 г.).

4.3.21. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Попов А.А., Смирнова Е.С., Шотин С.В., Семенычева А.В., Нохрин А.В., Табачкова Н.Ю. Исследование эффекта ускорения спекания в наноструктурированных керамиках на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы-2014» (Уфа, 6-10 октября 2014 г.).

4.3.22. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Попов А.А., Шотин С.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Смирнова Е.С., Семенычева А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. Исследование процессов высокоскоростной консолидации наноструктурированных керамик на основе оксида алюминия с высокими механическими свойствами – В сборнике тезисов докладов Научных чтений им. И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 4-5 сентября 2014 г.).

4.3.23. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Мелехин Н.В., Шотин С.В., Попов А.А., Табачкова Н.Ю., Семенычева А.В., Смирнова Е.С. Эффект ускорения спекания наноструктурной керамики на основе оксида алюминия в условиях высокоскоростного нагрева – В сборнике тезисов докладов V Международной конференции с элементами научной школы для

молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 6-10 октября 2014 г.).

4.3.24. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование закономерностей спекания порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ в условиях горячего прессования и спарк-плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов XIII Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах (ЭДС-2014)» (Барнаул, 20-25 октября 2014 г.).

4.3.25. **Болдин М.С.** Исследование влияния добавок MgO и TiO_2 на кинетику электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов 4-ой международной школы-семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (НИЯУ МИФИ, г. Москва, 2-5 июня 2015 г.).

4.3.26. Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С., Попов А.А., Смирнова Е.С. Сравнительное исследование кинетики уплотнения (спекания) порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ в условиях горячего прессования и искрового плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов X Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Беларусь, Минск, ФТИ НАНБ, 16.09.2015-18.09.2015).

4.3.27. **Болдин М.С.**, Попов А.А., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Разработка технологии создания новых износостойких керамик для перспективных приложений в специальном машиностроении – В сборнике тезисов докладов X отраслевой научно-технической конференции молодых специалистов Росатома "Высокие технологии в атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе" (Н.Новгород, ФНЦЦ НИИИС им. Ю.Е. Седатова, 10-11 сентября 2015 г.)

4.3.28. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Попов А.А., Шотин С.В., Смирнова Е.С. Исследование процессов высокоскоростного спекания мелкозернистых керамик на основе оксида алюминия с высокими механическими свойствами – В сборнике тезисов докладов LVII Международной

конференции «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, СевФУ, 24-27 мая 2016).

4.3.29. **Болдин М.С.** Электроимпульсное плазменное спекание нанопорошков карбида кремния – В сборнике тезисов докладов 5-ого международного научного семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (Москва, НИЯУ «МИФИ», 28-31 августа 2016 г.).

4.3.30. Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Попов А.А., Нохрин А.В. Высокопрочная легкая керамика для защитных экранов космических аппаратов. – В сборнике тезисов докладов IX международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов (ФППК-2016)» памяти академика Г.В. Курдюмова (7-11 ноября 2016 г., г. Черноголовка, ИФТТ РАН).

4.3.31. **Boldin M.S.**, Popov A.A., Lantsev E.A., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N. Spark plasma sintering of alumina ceramics – In Proc. 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017), July 9-13, 2017, Budapest, Hungary.

4.3.32. **Болдин М.С.**, Попов А.А., Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния наночастиц MgO и ZrO₂ на рост зерен и спекаемость мелкозернистой керамики на основе оксида алюминия в условиях высокоскоростного нагрева – В сборнике тезисов докладов VII-й Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2017)» (7-10 ноября 2017 г., г. Москва, ИМЕТ РАН).

4.3.33. **Болдин М.С.**, Попов А.А., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния добавок оксидов магния, титана и циркония на кинетику электроимпульсного плазменного спекания, структуру и механические свойства мелкозернистого оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов LIX Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (5-8 сентября 2017 г., г. Тольятти, ТГУ).

4.3.34. **Болдин М.С.**, Попов А.А., Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Получение высокопрочных композитов Al₂O₃/ZrO₂ методом электроимпульсного плазменного спекания – В сборнике тезисов докладов

международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018, 23-26 октября 2018, г. Черноголовка).

4.3.35. **Болдин М.С.**, Попов А.А., Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н. Механизмы влияния примесей на кинетику спекания керамик на основе оксида алюминия – В сборнике тезисов докладов X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» памяти академика Г.В. Курдюмова (ФППК-2018, 29 октября-2 ноября 2018 года, г. Черноголовка).

4.4. Учебно-методические пособия:

4.4.1. **Болдин М.С.**, Чувильдеев В.Н. Электроимпульсное плазменное спекание керамики на основе Al_2O_3 - Н.Новгород, ННГУ, 2011, 47 с.

4.4.2. **Болдин М.С.** Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания – Н.Новгород, 2012, 59 с.

4.5. Ноу-хау

4.5.1. Ноу-хау «Способ изготовления износостойких подпятников из композиционных керамик с повышенными эксплуатационными свойствами для радиально-упорных подшипников скольжения перспективных газовых центрифуг» (приказ ректора ННГУ №961-ОП-А от 18.11.2011 г. о введении режима коммерческой тайны). Авторы: Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., **Болдин М.С.**

4.5.2. Ноу-хау «Способ повышения износостойкости керамик на основе оксида алюминия» (приказ ректора ННГУ №26-ОД от 29.01.2013 г. о введении режима коммерческой тайны). Авторы: Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., **Болдин М.С.**, Сахаров Н.В.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из Введения, 5 глав и Заключения. Она изложена на 183 страницах и содержит 100 рисунков, 34 таблицы и список литературы из 107 наименований.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность В.Н. Чувильдееву, А.В. Нохрину, М.Ю. Грязнову за ценные советы и обсуждение результатов, а также Туловчикову В.С., Попову А.А., Ланцеву Е.А., Шотину С.В. и Сахарову Н.В. за помощь в постановке экспериментов.

ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Роль диффузии в процессе спекания

Традиционно под термином «Спекание» понимается конечная операция цикла производства изделий из порошков, в процессе которой спрессованное порошковое тело существенно меняет свою структуру и приобретает нужные физико-механические свойства [16]. Это определение не отражает физических явлений, лежащих в основе процесса спекания, под которым в настоящей работе понимается контролируемый диффузией процесс, проходящий при высоких температурах в порошковых материалах, проявляющийся в уменьшении линейных размеров спекаемой порошковой заготовки и увеличении ее плотности.

Спекание порошковых материалов происходит путем диффузионного массопереноса вещества из частиц порошка в область контакта частиц под действием внешнего давления и сил поверхностного натяжения. Массоперенос осуществляется по определенным путям, которые определяют механизмы спекания. Существует, по крайней мере шесть [17, 18] различных механизмов спекания порошковых материалов: поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частиц к области контакта, перенос через газовую фазу, зернограничная диффузия, объемная диффузия от границы зерна к области контакта и пластическая деформация.

Движущей силой процесса спекания является стремление уменьшить площадь поверхности, и, соответственно, свободную энергию поверхности системы спекающихся частиц. Все указанные механизмы приводят к образованию и росту области контакта («перешейка») между спекаемыми частицами, однако только зернограничная и объемная диффузия от границы зерна к области

контакта, а также пластическая деформация приводят к усадке и уплотнению порошкового материала.

На начальном этапе спекания уплотнение вызвано процессами перераспределения частиц порошка в более плотную упаковку, после чего при повышенных температурах происходит образование и рост области контакта. После образования области контакта – области, обладающей общей поверхностью между двумя соседними частицами порошка, «включаются» механизмы зернограничной или объемной диффузии. Если диффузия по границам зерен идет достаточно интенсивно, то может наблюдаться быстрое уплотнение, однако при этом может проявиться процесс, оказывающий отрицательное влияние на физико-механические свойства спекаемого материала – рост зерен.

Первая проблема, связанная с интенсивной миграцией границ зерен при спекании заключается в образовании пор в объеме растущих зерен - при высокой скорости миграции границы отрываются от пор и поры оказываются в объеме зерен [3]; дальнейшее удаление таких пор затруднено, поскольку коэффициент объемной диффузии существенно ниже коэффициента зернограничной диффузии [19]. Вторая проблема заключается в аномальном росте, в результате которого некоторые зерна растут гораздо быстрее остальных и их размер может в несколько раз превысить средний размер зерен; это приводит появлению локальной неоднородности структуры образцов и резкому снижению их механических свойств.

Таким образом, зернограничная диффузия является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на уплотнение и рост зерен при спекании мелкозернистых керамических материалов, а управление параметрами зернограничной диффузии, например, за счет «внедрения» в границу зерна атомов легирующих элементов или организации потоков дислокаций [20], позволяет управлять структурой спекаемого материала.

Следует также отметить, что применение длительной изотермической выдержки при традиционных методах спекания, таких как свободное спекание

или горячее прессование, как правило, приводит к формированию крупнозернистой структуры материалов и снижению их свойств.

Эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия является использование новых методов спекания, одним из наиболее перспективных из которых является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), в иностранной литературе используются термины «Spark Plasma Sintering» (SPS), «Field-Assisted Sintering» (FAST), «Pulsed Electric Current Sintering» (PECS) [4-5, 21-23]. Суть метода ЭИПС заключается в контролируемом нагреве порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания последовательности импульсов тока большой мощности. Спекание проводится в контролируемой атмосфере с одновременным приложением одноосного механического давления [5].

1.2. Описание метода электроимпульсного плазменного спекания

Методы спекания порошковых материалов могут быть условно поделены на два класса: спекание без приложения внешнего давления и спекание с приложением давления. Наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации, получили методы свободного спекания и горячего (в т.ч. изостатического) прессования. Свободное спекание (СС) является наиболее простым методом заключающимся в нагреве предварительно спрессованной заготовки в муфельных и вакуумных печах. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спекенный материал обладает остаточной пористостью.

Горячее прессование (ГП) – прессование порошка с одновременным нагревом. Данный метод позволяет снизить остаточную пористость, однако использование схемы одноосного прессования часто приводит к неравномерному распределению плотности по объему спекаемого образца [24]. Проблему неоднородности позволяет решить применение метода горячего изостатического прессования (ГИП), заключающейся в нагреве сосуда содержащего газ и

прессуемый порошок. В процессе нагрева сосуда газ расширяется и оказывает всестороннее давление на спекаемый порошок.

Главными недостатками описанных технологий является:

- медленный нагрев и необходимость длительной выдержки при повышенной температуре, приводящие к увеличению длительности процесса спекания и, как следствие, к росту зерен в спекаемых материалах;
- невозможность точного управления процессом спекания в силу его инертности. Сравнение основных параметров традиционных методов спекания и метода ЭИПС приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение основных параметров методов свободного спекания, горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания

Методы Параметры	СС	ГП / ГИП	ЭИПС
Прикладываемое давление	отсутствует	высокое (до 500 МПа)	среднее (до 100 МПа)
Скорость нагрева	низкая (до 10 °С/мин)	средняя (до 50 °С/мин)	высокая (до 2500 °С/мин)
Продолжительность процесса спекания	высокая	высокая	низкая
Возможность точного управления процессом нагрева	низкая	средняя	высокая

Идея, заложенная в основу метода ЭИПС, делает его гораздо более эффективным по сравнению с традиционными технологиями спекания как за счет сокращения длительности самого процесса спекания, так и за счет возможности точного контроля и управления параметрами спекания: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева и давлением.

Первая работа, посвященная использованию постоянного электрического тока для спекания порошков была опубликована в 1933 году [25]. В 1944 году для спекания порошков впервые был использован переменный ток промышленной частоты (60 Гц) [26]. В 1955 году для спекания порошков впервые было применено электрооборудование, используемое для точечной сварки [27]. Способ электроразрядного спекания порошков и специальное оборудование для его реализации разрабатывалось также и в России и странах СНГ начиная с 1973 года [28-33].

Современная реализация метода электроимпульсного плазменного спекания в виде системы лабораторных установок была осуществлена в Японии. В конце 1990-х годов японская компания Sumitomo Heavy Industries, Ltd. одной из первых в мире начала выпуск лабораторного и промышленного оборудования для реализации метода электроимпульсного плазменного спекания. Начиная с этого времени метод ЭИПС стал широко изучаться во всем мире [5, 34-35].

Используемый в настоящее время термин «электроимпульсное плазменное спекание» изначально был предложен сотрудниками компании Sumitomo Heavy Industries, Ltd. [36-37], считавшими, что в процессе такого спекания между частицами возникает электрический пробой и образование плазмы, ускоряющей процесс массопереноса, однако в настоящее время общепринятым является мнение об отсутствии подобных явлений при спекании [38-39]. Таким образом, термин «электроимпульсное плазменное спекание» продолжает употребляться в знак уважения к изобретателям метода и не отражает реальной физической сути процесса.

Идея метода ЭИПС заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с контролируемой, в том числе с высокой скоростью (до 2500 °С/мин). Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации.

Техническая реализация метода ЭИПС стала возможна за счет использования нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. Для этого спекаемый порошок

помещается в токопроводящую пресс-форму, которую помещают между плунжерами пресса (которые также являются и электродами). Схематическое изображение установки для электроимпульсного плазменного спекания приведено на рисунке 1 [5].

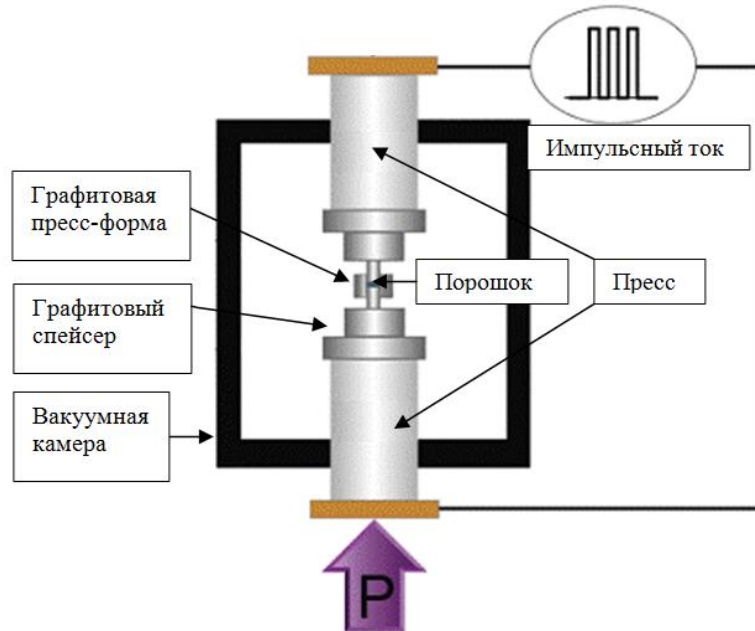


Рисунок 1 – Схематическое изображение установки для электроимпульсного плазменного спекания [5]

Использование больших токов (до 5000 А), и коротких импульсов (длительность импульса 3,3 мс) позволяет осуществлять разогрев токопроводящих пресс-форм с высокими скоростями и достигать заданных температур за короткое время. Контроль температуры при использовании описанной схемы нагрева осуществляется при помощи термопары размещенной в стенке пресс-формы или при помощи оптического пирометра, находящегося вне вакуумной камеры и сфокусированного на внешнюю стенку пресс-формы через смотровое окно. Управление температурой спекания осуществляется при помощи контроллера температуры (ПИД регулятора) имеющего обратную связь с термопарой и пирометром. Управление приложенным давлением при спекании осуществляется при помощи контроллера нагрузки (ПИД регулятора) имеющего обратную связь с электронным динамометром. Усадка порошка в процессе спекания контролируется при помощи прецизионного электронного дилатометра,

контролирующего перемещение плунжеров пресса, а программное обеспечение установки позволяет по полученным данным контролировать скорость перемещения плунжеров пресса в процессе спекания.

Таким образом, в процессе электроимпульсного плазменного спекания в режиме реального времени отслеживаются следующие параметры: электрическое напряжение между электродами (плунжерами пресса), сила тока, величина нагрузки пресса, температура, уровень вакуума, усадка порошка (перемещение плунжеров пресса) и скорость усадки.

Отметим, что поскольку ЭИПС порошкового материала осуществляется в токопроводящей пресс-форме, данный метод практически не имеет ограничений по типам спекаемых порошковых материалов (см. таблица 2).

Таблица 2 – Материалы получаемые методом электроимпульсного спекания [40]

Группы		Материалы
Металлы		Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be, Ir
Сплавы		W-Ni-Fe, W-Cu, Cu-30Cr, Ni-49Ti, Fe-5Mn, Ti-6Al-4V
Керамики	Оксиды	Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , MgO , ZnO , SnO_2
	Карбиды	SiC, B_4C , TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Нитриды	Si_3N_4 , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN, CN_x
	Бориды	TiB_2 , HfB_2 , LaB_6 , ZrB_2 , VB_2 , MgB_2 ,
Металлокерамики и композиты		Si_3N_4 +SiC, BN+Fe, Ti+TiB+ TiB_2 , Al_2O_3 +Ni, Al_2O_3 +TiC, Al_2O_3 + $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 +SiC, ZrO_2 +Ni, ZrO_2 + Y_2O_3 , ZrO_2 + Al_2O_3 + $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, WC-Co+VC, WC-Co+Fe
Интерметаллические соединения		TiAl, MoSi_2 , Si_3Zr_5 , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO ₄ , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Nd-Fe-B, (Bi,Sb) ₂ Te ₃ , BaTiO ₃ , BaZrO ₃ , Al-Al ₃ Ti SiC+ MoSi_2 , SiC+ HfB_2 , SiC+AlN, Si_3N_4 + AlN
Другие материалы		Органические материалы (полиимид, и т.д.)

Таким образом, метод ЭИПС применим для широкого круга материалов и позволяет решать разнообразные задачи получения объемных образцов – от спекания заготовок для режущего инструмента, до заготовок биосовместимых протезов [5, 34]. По нашему мнению, перспективы дальнейшего развития технологии ЭИПС связаны с увеличением скорости нагрева до 10 000 °С/мин и развитием метода молниеносного электроимпульсного плазменного спекания, в иностранной литературе используется термин «Flash Spark Plasma Sintering» [41-42].

1.3 Влияние параметров ЭИПС на структуру и свойства керамик на основе оксида алюминия

Оксид алюминия (Al_2O_3) является одним из перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости и химической инертности [1, 2]. Наиболее высокий уровень физико-механических свойств оксида алюминия может быть обеспечен только при формировании высокоплотной мелкозернистой структуры, а наиболее эффективным способом ее получения является применение метода ЭИПС. Дополнительное повышение физико-механических свойств керамик на основе оксида алюминия при использовании ЭИПС может быть обеспечено за счет использования малых добавок оксидов и карбидов (например, MgO , CaO , ZrO_2 , SiC , TiC , и т.д.) [6-9].

Число работ, посвященных спеканию керамик на основе оксида алюминия, в том числе методом ЭИПС, достаточно велико [10-15], однако ни в одной из них не ставилась задача подробного анализа кинетики уплотнения на каждом из этапов спекания и влияния на кинетику уплотнения добавок оксидов в условиях ЭИПС. Проблема осложняется тем обстоятельством, что кинетика спекания и роста зерна мелкозернистого оксида алюминия оказывается весьма чувствительная к качеству используемых порошков. В связи с этим небольшие отличия химического, фазового и гранулометрического состава исходных порошков, а также отличия в условиях спекания или способах контроля

параметров процесса спекания приводят к тому, что разные группы исследователей публикуют противоречащие друг другу результаты (см. ниже), что существенно осложняет проведение анализа литературных данных.

В таблице 3 приведена информация о режимах спекания керамик на основе оксида алюминия, анализ которой проведен в настоящей главе. Далее, для упрощения анализа, мы не будем конкретизировать режимы спекания, а будем рассматривать следующие факторы: скорость нагрева, температура спекания, режим нагрева, приложенное давление и др.

Таблица 3 - Режимы спекания керамик на основе оксида алюминия. Анализ литературы

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ceralox APA0.5, Sasol North American, Inc.	0,4	ЭИПС	1300, 1400	50-600	50, 200	0	[43]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	н.д.	0,33	ЭИПС	1550	5-200	30	0	[34]
Al_2O_3	CB-A05S, Showa Denko, Japan	3,46	ЭИПС	1550	5-200	30	10-30	[44]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,15	ЭИПС	1150	2-100	80	20	[45]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	н.д.	0,2	ЭИПС	900, 1100, 1200	200	30	5	[56]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,1	ЭИПС	1000-1400	н.д.	30, 100	10	[62]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AA-02, Sumitomo Chemical Co., Japan	0,23	ЭИПС	1000-1400	н.д.	30,100	10	[62]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	н.д.	н.д.	ЭИПС	1300-1670	н.д.	29-66	н.д.	[66]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,1 - 0,15	ЭИПС	1000 - 1300	10	50-400	0	[13]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei	0,2	ЭИПС	1300	170, 340	90	0-5	[14]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
	Chemicals Co. Ltd., Japan							
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BA15PSH, Baikowski Chemicals, France	0,16	ЭИПС	1230-1330	1-10	80	н.д.	[15]
Al_2O_3	P172SB, Alcan, France	0,45	ЭИПС	1300-1600	10-250	н.д.	2-6	[46]
Al_2O_3	P172SB, Alcan, France	0,45	ГП	1300-1600	2-100	н.д.	2-6	[46]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,17	ЭИПС	1200	50-300	47	0	[47]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AKP-15, Sumitomo Chemical Co., Japan	0,7	ЭИПС	1400	50-300	47	0	[47]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BMA-15, purity 99.99%, Baikowski Chemicals, France	0,17	ЭИПС	1100-1350	8-600	80	0-60	[48]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,15	ЭИПС	1000-1400	50-300	47	0	[49]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,15	ЭИПС	1150 - 1250	400	150	1-6	[12]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,15	СС	1000 - 1350	10	-	0	[12]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BA15PSH, Baikowski Chemicals, France	0,15	ЭИПС	1180-1280	1-10	80	120	[11]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BA15PSH, Baikowski Chemicals, France	0,15	СС	1350	3,3	н.д.	120	[11]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,21	ГИП	1400-1800	н.д.	150	60	[63]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,21	СС	1400-1800	н.д.	-	120	[63]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,15	СС	1050-1400	10	н.д.	0-64	[59]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,1	СС	1300, 1390	5	н.д.	300- 1200	[59]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	RC-HP DBM, Malakoff Industries, USA	0,24	СС	1338-1476	5	н.д.	1200	[60]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,1	СС	1255-1337	5	н.д.	1200	[60]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Институт электрофизики УрО РАН	0,023	СС	1460	н.д.	-	н.д.	[67]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AKP50, Sumitomo Chemical Co., Japan	0,2	СС	1550-1650	3	-	120	[68]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AES11C, Sumitomo Chemical Co., Japan	0,2	СС	1550-1650	3	-	120	[68]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AKP50, Sumitomo Chemical Co., Japan	0,2	СС	1200-1600	н.д.	-	н.д.	[69]
Al_2O_3	н.д.	н.д.	СС	1450-1600	10	-	120	[70]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-AlOOH}$ - Disperal Sol P2, CONDEA Chemie GmbH, Hamburg,	0,2	СС	1450	10	-	60	[73]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
	Germany) / Al_2O_3 - АКР50, Sumitomo Chemical Co., Japan							
α - Al_2O_3	АКР-3000, Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan	0,3- 0,7	СС	1650	5	-	960	[71]
Al_2O_3	А-98, ВК-94-1 / УДП	н.д. / 0,077	СС	1300-1600	1	-	60	[82]
Al_2O_3	н.д.	н.д.	СС	1300, 1400, 1500	н.д.	н.д.	720	[6]
Al_2O_3	AES11C, Sumitomo Chemicals, Tokyo, Japan	0,4	СС	1550-1600	н.д.	-	120- 360	[78]
Al_2O_3	н.д.	0,01	ГП	1300	н.д.	30	30	[77]
γ - Al_2O_3	н.д.	0,3	ГП	1600-1800	н.д.	30		[7]
α - Al_2O_3	АКР-53, Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan	0,2	ГП	1300	н.д.	50	н.д.	[92]
α - Al_2O_3	АКР-53, Sumitomo	0,3	ГП	1320,	н.д.	45	30	[102]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
	Chemical Co., Japan			1450, 1475				
α -Al ₂ O ₃	Linde A / Analar	0,3 / (3, 7, 10)	ГП	1475, 1630	н.д.	5, 10, 15, 20	н.д.	[99]
α -Al ₂ O ₃	AKP-50, Sumitomo Chemical, Tokyo, Japan	0,2	ГП	1300	н.д.	50	120	[101]
α -Al ₂ O ₃	Sumitomo Chemical America, New York, NY	0,3	СС	1600	5, 10, 20	-	н.д.	[103]
α -Al ₂ O ₃	TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan	0,2	СС	1300 - 1500	н.д.	-	н.д.	[104]
Al ₂ O ₃	AA-05, Sumitomo Chemicals, Tokyo, Japan	0,31	СС	1600	н.д.	-	120	[100]
Al ₂ O ₃	н.д.	0,6	СС	1450	5	-	180	[96]
α -Al ₂ O ₃	AKP-3000, Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan	0,3- 0,7	СС	1650	5	-	960	[71]
α -Al ₂ O ₃	AKP-50, Sumitomo	0,2	СС	1600	10	-	1-960	[98]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
	Chemical, Tokyo, Japan							
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	н.д.	н.д./ 0,7	ЭИПС	1350-1650	600	40	0	[54]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5- 20%об. SiC	Al ₂ O ₃ - Daimei Chemical Co., Japan / SiC - Ibiden Co. Japan	н.д./0, 27	ЭИПС	1100-1500	200	40	0	[55]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + x%об. SiC (x=5,10,20,3 0)	Al ₂ O ₃ - АКР-53, Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan Co. Ltd., Japan / SiC - Ibiden Co. Ltd., Gifu, Japan	0,2 / 0,3	ГП	1600, 1700, 1750, 1800	н.д.	30	120	[51]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + x%вес. SiC (x=1,2,5,10)	н.д.	1 /	ГП	1635	н.д.	25	180	[76]
Al ₂ O ₃ + x%об. SiC (x=2-7)	н.д.	0,01 / 0,015-	ГП	1600	н.д.	30	30	[77]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + x%об. SiC (x=1-5)	Al ₂ O ₃ - AES11C, Sumitomo Chemicals, Tokyo, Japan / SiC - UF 45, Lonza, Germany	0,4 / 0,2	CC	1600-1700	н.д.	-	120	[78]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + x%об. SiC (x=1-5)	Al ₂ O ₃ - AES11C, Sumitomo Chemicals, Tokyo, Japan / SiC - UF 45, Lonza, Germany	0,4 / 0,2	CC	1600-1700	н.д.	-	120	[78]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	Al ₂ O ₃ - P172SB, Pechiney, France / SiC - Starck, Germany	н.д.	CC	1550-1700	5	-	120	[74]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	Al ₂ O ₃ - CR 15, Baikowski Chemie, Annecy, France / SiC - SC-2 1 C. Performance Ceramics Company, Peninsula, OH, USA),	0,1 / 0,05- 0,1	CC	1650	10	-	120	[75]

Продолжение таблицы 3

Материал	Производитель	$d_{\text{ср}}$, мкм	Метод спекания	T, °C	$V_{\text{н}}$, °C/мин	P, МПа	t, мин	Ист.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%вес. ZrO_2	Al_2O_3 - APD-100, Forever Chemical Co., Taiwan / ZrO_2 (намол)	0,15 / н.д.	СС	1250-1525	10	-	0 - 480	[57]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	Al_2O_3 - AES, Mandoval, United Kingdom / SiC - UF- 45 (Lonza, Germany).	0,4 / н.д.	СС	1700, 1775	н.д.	-	240	[53]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	Al_2O_3 - TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan / SiC - Ibiden Co. Japan	0,21 / 0,27	СС	1600	н.д.	-	120	[64]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5%об. SiC	Al_2O_3 - TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan / SiC - Ibiden Co. Japan	0,21 / 0,27	ГИП	1600	н.д.	150	60	[64]

1.3.1. Влияние скорости нагрева

Поскольку наиболее значимым отличием метода ЭИПС от традиционного горячего прессования является скорость нагрева, то именно вопрос о её влиянии на плотность керамик представляет большой практический и научный интерес.

В работе [12] показано, что изменение скорости нагрева в интервале от 50 до 700 °C/мин при температурах спекания 1300 °C и 1400 °C не оказывает влияния на итоговую плотность керамики, в то время как в работе [43] отмечается снижение плотности при повышении скорости спекания керамики Al_2O_3 от 50 до 600 °C/мин при температурах спекания 1300 °C и 1400 °C (рисунок 2).

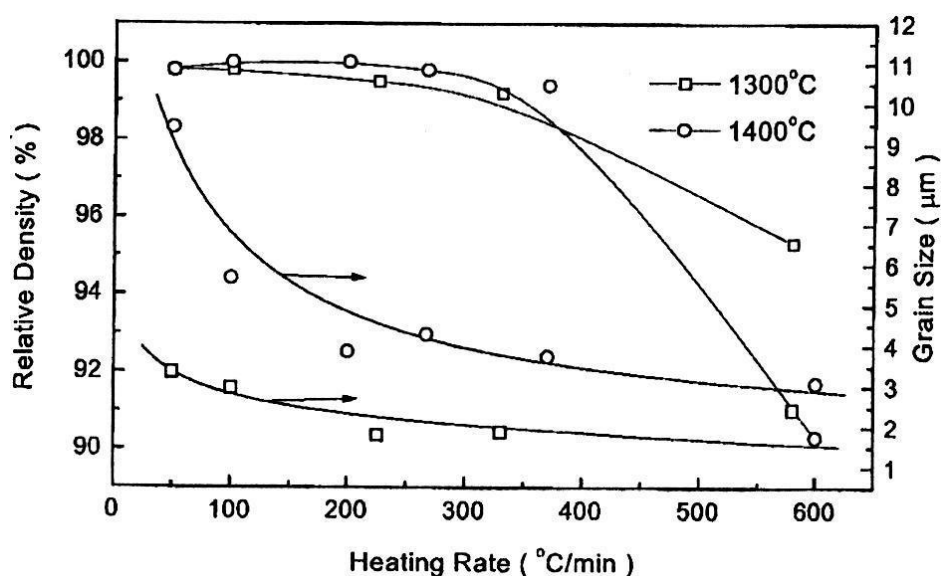


Рисунок 2 – Влияние скорости нагрева на плотность и размер зерна керамики Al_2O_3 [43]

Как видно из рисунка 2, эффект снижения плотности наиболее заметен при скоростях спекания более 350 °C/мин, при этом эффект снижения плотности усиливается с увеличением температуры спекания. Заметим также, что повышение скорости нагрева до 300-350 °C/мин позволяет сохранить близкую к теоретической плотность, при этом обеспечив существенное уменьшение размера зерна оксида алюминия. Это позволило авторам [43] при пониженной температуре 1300 °C и высокой скорости нагрева (330 °C/мин) сформировать в оксиде алюминия высокоплотную структуру с размером зерна около 2 мкм.

В работах [34, 44] установлено, что спекание оксида алюминия при 1550 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин приводит к развитию аномального роста зерен, в то время как в структуре образцов спеченных со скоростью нагрева 200 °С/мин наблюдались только равноосные зерна одинакового размера. Таким образом, по мнению авторов [34, 44], использование более высоких скоростей нагрева изменяет не только скорость роста зерен, но и влияет на механизм процесса рекристаллизации. При этом авторами [44] также показано, что с увеличением скорости нагрева плотность оксида алюминия снижается с 99,5 % (при скорости нагрева 5 °С/мин) до 98,7 % (при 200 °С/мин).

Обобщение данных работ [45-48] о влиянии скорости нагрева на размер зерна и плотность керамики Al_2O_3 , полученной методом ЭИПС приведено на рисунках 3-4.

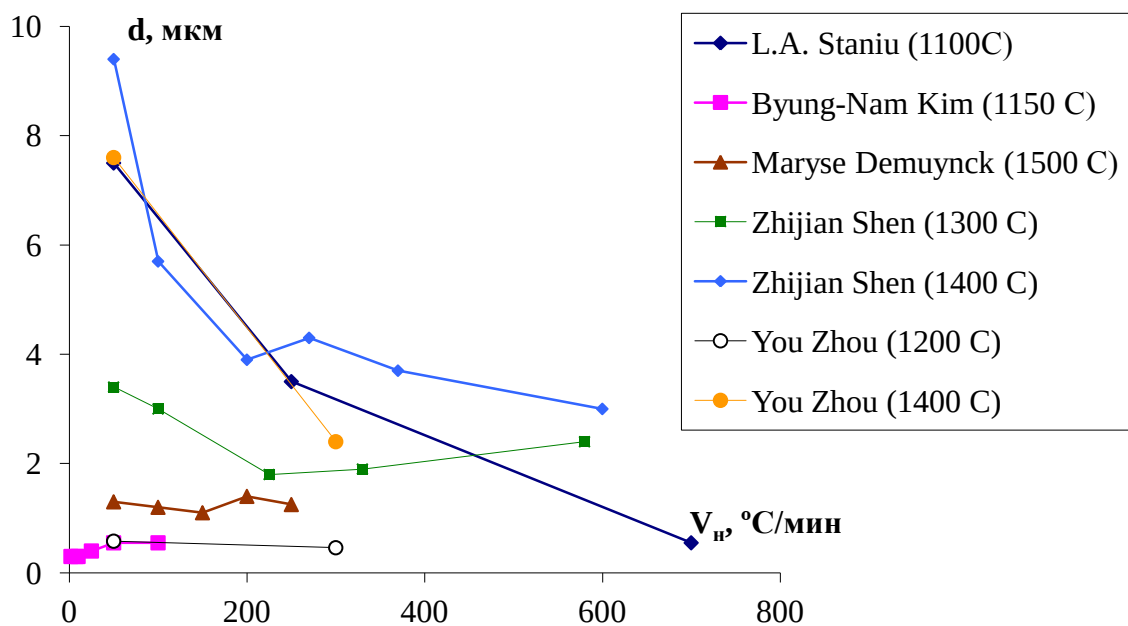


Рисунок 3 – Обобщение литературных данных по влиянию скорости нагрева на размер зерна керамики Al_2O_3 , получаемой методом ЭИПС

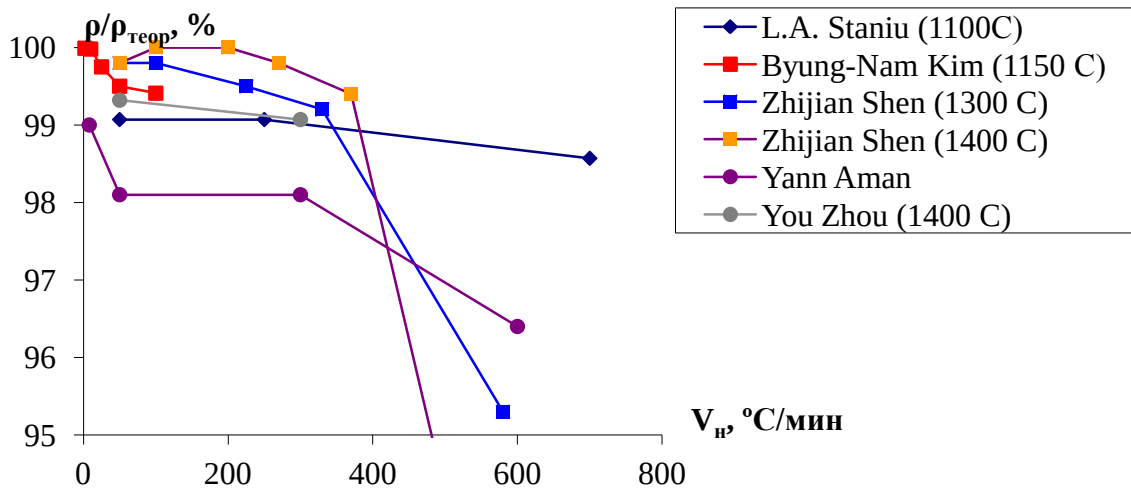


Рисунок 4 – Обобщение литературных данных по влиянию скорости нагрева на плотность керамики Al_2O_3 , получаемой методом ЭИПС

Как видно из рисунка 4, в большинстве рассматриваемых случаев зависимость плотности от скорости нагрева имеет двухстадийный характер — повышение скорости нагрева до 300-350 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ не приводит к существенному снижению плотности оксида алюминия, в то время как средний размер зерна в спеченной керамике заметно уменьшается (см. рисунок 3). Отметим еще раз, что наиболее существенное уменьшение среднего размера зерна в спеченной керамике происходит в области скоростей нагрева до 300-350 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, когда плотность оксида алюминия не изменяется и остается достаточно близка к своему теоретическому значению. Из этого можно сделать вывод, что уменьшение скорости роста обусловлено не влиянием сил торможения со стороны пор (по аналогии с силой торможения Зинера от частиц второй фазы), а связано с уменьшением времени протекания диффузионных процессов.

1.3.2. Влияние температуры спекания

Предваряя обзор литературы отметим, что обычно зависимость плотности от температуры спекания имеет характер близкий к экспоненциальному, что обусловлено известной экспоненциальной зависимостью коэффициента диффузии от температуры [17].

В целом, аналогичный характер наблюдается и в случае ЭИПС оксида алюминия – как видно из рисунка 5 [49] вне зависимости от скорости нагрева, зависимость плотности от температуры ЭИПС имеет монотонно возрастающий характер вплоть до температуры 1300 °С.

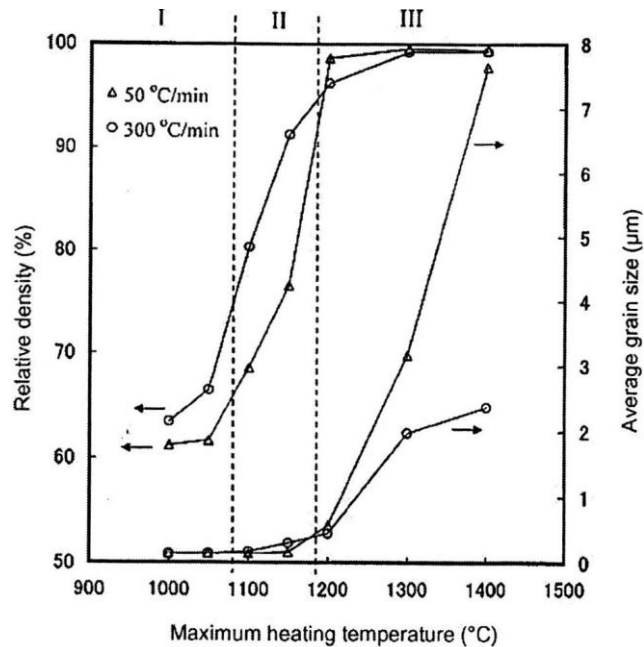


Рисунок 5 – Влияние температуры ЭИПС на плотность и размер зерна керамики α - Al_2O_3 при различных скоростях спекания [49].

В работе [49] показано, что нагрев до температур менее $T = 1200$ °С со скоростью равной 300 °С/мин приводит к получению образцов, обладающих большей плотностью, чем образцы, полученные при скорости нагрева 50 °С/мин (рисунок 5). На наш взгляд это связано с некорректным определением температуры спекания в работе [49]. Разница температур, измеренных пирометром на внешней стенке пресс-формы и температур внутри пресс-формы может достигать 200 °С [50]. Указанная разница температур увеличивается с увеличением скорости нагрева.

Следует отметить, что средний размер зерна при спекании в режимах описанных в работе [49] монотонно увеличивается начиная с температуры 1150-1200 °С и достигает величины ~2,5 мкм при скорости нагрева 300 °С/мин и ~7,5-7,8 мкм при скорости нагрева 50 °С/мин (см. рисунок 5).

Одной из наиболее распространенных керамических композиций в настоящее время является композиция $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$. Широкое распространение данной композиции обусловлено тем, что частицы SiC, коэффициент термического расширения которых в двое меньше коэффициент термического расширения оксида алюминия, при охлаждении после спекания создают вокруг себя сжимающие поля внутренних напряжений, что обуславливает высокое сопротивление разрушению [51, 52]. В работе [53] показано, что зависимость плотности от температуры спекания композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ имеет немонотонный характер: увеличение температуры спекания от 1700 °C до 1775 °C приводит к снижению плотности с 99,9% до 99,2% и увеличению размера зерна с 3 мкм до 6 мкм, соответственно.

В работе [54] приведены данные о влиянии температуры ЭИПС на физико-механические свойства керамического композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ при скорости нагрева $V_n = 600 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и давлении $P = 40 \text{ МПа}$ (рисунок 6,7). Как видно из рисунка 6, зависимость плотности керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{SiC}$ имеет немонотонный с максимумом характер, соответствующий температуре спекания 1450 °C. При дальнейшем повышении температуры спекания до 1550 °C наблюдается незначительное снижение плотности.

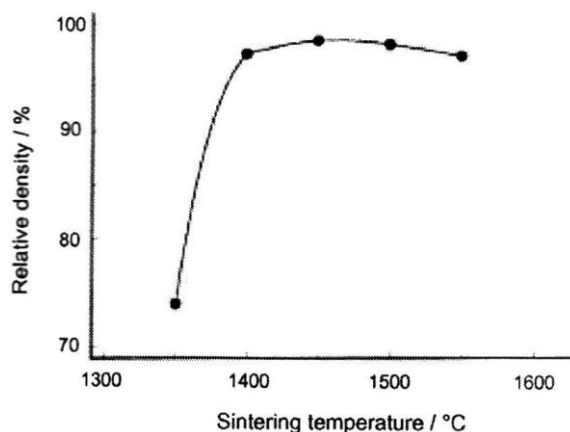


Рисунок 6 – Влияние температуры ЭИПС на плотность композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ [54]

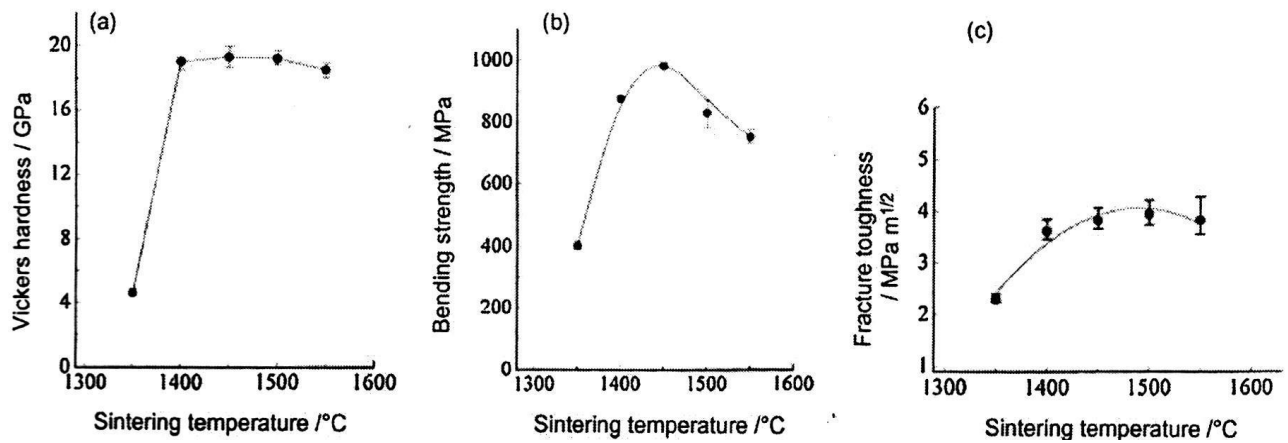


Рисунок 7 – Влияние температуры ЭИПС на твердость (а), прочность на изгиб (б) и трещиностойкость (с) композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ [54]

Из графиков, приведенных на рисунках 6-7, следует, что существует некоторая оптимальная температура ЭИПС, превышение которой приводит к существенному снижению прочностных свойств (твердости, предела прочности на изгиб и коэффициента трещиностойкости). При этом важно отметить, что значения температуры при которой достигаются максимальные характеристики оказывается несколько различной для предела прочности на изгиб (максимум прочности достигается при температуре 1450 °C, см. рис. 7б), и для твердости (максимальные значения характеристик обеспечиваются в интервале температур спекания 1450-1500 °C, см. рис. 7а). Величина коэффициента трещиностойкости повышается вплоть до температуры спекания 1400-1450 °C и при последующем увеличении температуры спекания практически не изменяется в пределах экспериментальной ошибки (см. рисунок 7в).

В работе [55] показано, что увеличение концентрации частиц карбида кремния от 0 до 20%об. приводит к повышению температуры спекания, обеспечивающей получение плотности, близкой к теоретическому значению (рисунок 8), а также приводит к сдвигу максимумов на зависимостях коэффициента трещиностойкости и прочности в сторону более низких температур (см. рисунок 9). При этом интересно отметить, что плотность для чистого оксида алюминия (образец AS0) остается стабильной в существенно большем интервале

температур спекания, чем для композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%\text{об. SiC}$.

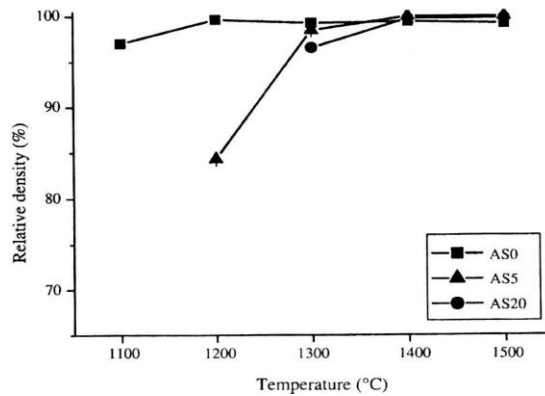


Рисунок 8 – Зависимость плотности от температуры спекания для чистого Al_2O_3 (AS0) и композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ (AS5), $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%\text{об. SiC}$ (AS20) [55]

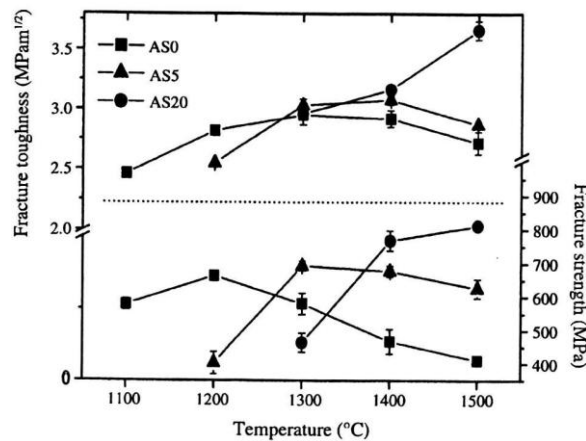


Рисунок 9 – Зависимость трещиностойкости и предела прочности от температуры спекания для чистого Al_2O_3 (AS0) и композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ (AS5), $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%\text{об. SiC}$ (AS20) [55]

Как видно из рисунка 9, в области высоких температур спекания наблюдается снижение предела прочности и коэффициента трещиностойкости для чистого оксида алюминия (образец AS0) и керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ (образец AS5), в то время как механические свойства керамики с добавкой 20%об. SiC с повышением температуры спекания непрерывно увеличиваются (см. рис. 9) при практически постоянной плотности (см. рис. 8).

Сравнение данных [54, 55] для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ показывает, что снижение скорости нагрева от 600 °C/мин до 200 °C/мин не оказывает существенного влияния на плотность спекаемых образцов, однако приводит к снижению оптимальной температуры спекания на от 1450 °C до 1350 °C, при этом значение коэффициента трещиностойкости снижается с 4 МПа·м^{1/2} (при 600 °C/мин) до 3 МПа·м^{1/2} (при 200 °C/мин), а прочность на изгиб уменьшается от 1000 МПа до 700 МПа, соответственно.

1.3.3. Влияние режима нагрева

В работе [56] проведено сравнение свойств керамики Al_2O_3 , полученной горячим прессованием (SSS), двухэтапным электроимпульсным плазменным спеканием (TSS) и трехэтапным (MSS) электроимпульсным плазменным спеканием. Температуры 1, 2 и 3 этапов равны $T = 0,45 T_m$, $T = 0,5 T_m$, $T = 0,55 T_m$, соответственно. На рисунке 10 представлены графики распределения микротвердости по длине образцов оксида алюминия, полученных различными способами. Отметим, что образцы полученные методом горячего прессования (образцы SSS) имеют очень неоднородное – с минимумом – распределение микротвердости по длине образца, при этом масштаб снижения микротвердости в центре образца может достигать 4 ГПа (от ~18 ГПа на краю образца до ~14 ГПа в центральной части образца).

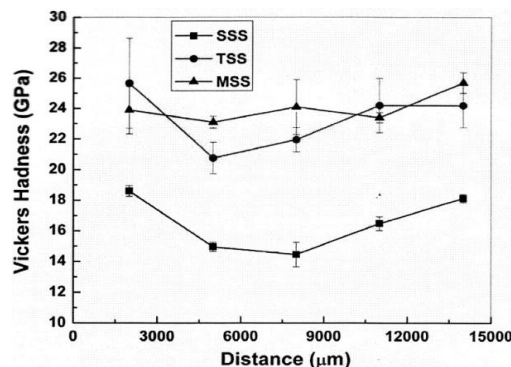


Рисунок 10 – Распределение твердости по длине образцов, полученных горячим прессованием (SSS), двухэтапным электроимпульсным спеканием (TSS) и трехэтапным (MSS) электроимпульсным спеканием при скорости нагрева 200 °C/мин, нагрузке 30 МПа и выдержкой на каждом этапе – 5 мин [56]

Отметим также, что, как видно из рисунка 10, использование трехэтапного электроимпульсного спекания существенно увеличивает твердость керамики Al_2O_3 по сравнению с образцами, полученными методом горячего прессования. Это, по нашему мнению, обуславливает большие возможности применения технологии многостадийного нагрева для получения оксидных керамик с высокими физико-механическими свойствами. Отметим также, что образцы, полученные методом трехэтапного ЭИПС, характеризовались существенно меньшей неоднородностью распределения микротвердости по длине образца, разница в микротвердости на краю образца в центре не превышала 1 ГПа.

В работе [57] описан метод определения оптимальных температур пошагового спекания (TSS) керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{вес. ZrO}_2$. Порошок подвергался одноосному прессованию при 150 МПа до плотности $\sim 50\%$, затем компакт нагревался до $T = 0,45 T_m$ со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$, охлаждался со скоростью $30\text{ }^\circ\text{C/мин}$ до температуры $T = 0,5 T_m$ и выдерживался при данной температуре некоторое время. Для определения оптимальной температуры первого шага ($T = 0,45 T_m$) авторами [57] были проведены исследования зависимости размера зерна и скорости усадки от температуры спекания (рисунок 11).

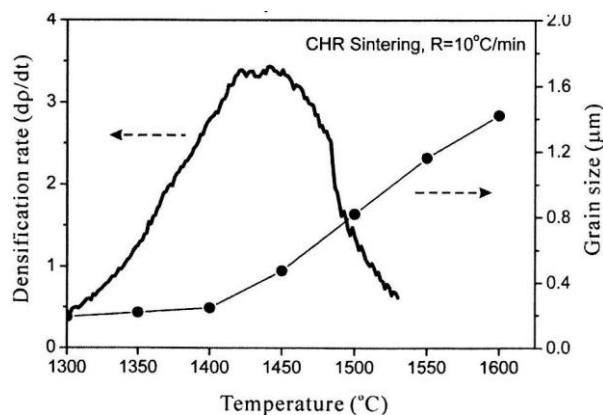


Рисунок 11 – Зависимость скорости усадки и размера зерна от температуры спекания при постоянной скорости нагрева равной $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ [57]. Керамика $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{вес. ZrO}_2$

Как видно из рисунка 11, максимальная скорость усадки наблюдается при температурах 1400÷1450 °С, а поскольку изменение размера зерна при этих температурах незначительно, то в качестве температуры первого этапа спекания авторы [57] использовали температуру 1450 °С.

Для определения оптимальной температуры второго этапа спекания авторы [57] приводят результаты исследования кривой усадки при изотермической выдержке образцов при различных температурах (рисунок 12).

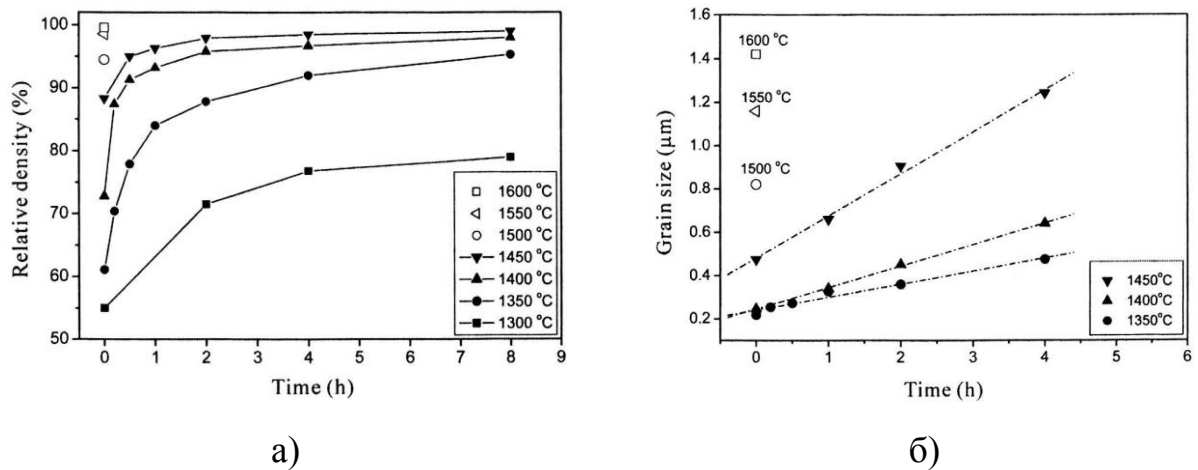


Рисунок 12 – Влияние изотермической выдержки на плотность (а) и размер зерна (б) керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{вес. ZrO}_2$ [57]

Из рисунков 12а,б следует, что увеличение температуры изотермической выдержки приводит к достижению высокой плотности за меньшее время и, вместе с тем, к росту зерна. (Здесь следует отметить, что авторами [57] было показано, что зависимость размера зерна от времени выдержки имеет линейный характер, что является достаточно неожиданным результатом, поскольку традиционно предполагается, что в керамиках и металлах зависимость размера зерна от времени выдержки имеет степенной характер [3, 58]). Таким образом, оптимальным температурным диапазоном второго этапа для спекания керамик системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{вес. ZrO}_2$ является интервал температур $1350\text{ °C} < T < 1400\text{ °C}$ [57]. Применение двухстадийного ЭИПС («высокоскоростной нагрев + изотермическая выдержка») позволило авторам [57] получить высокоплотную мелкозернистую керамику с высокими физико-механическими свойствами.

В работе [59] проведено исследование эволюции зеренной структуры оксида алюминия, полученного пошаговым свободным спеканием порошка (после холодного изостатического прессования при $P = 200$ МПа) со скоростью нагрева $V_H = 10$ °C/мин в отсутствие выдержки (рисунок 13).

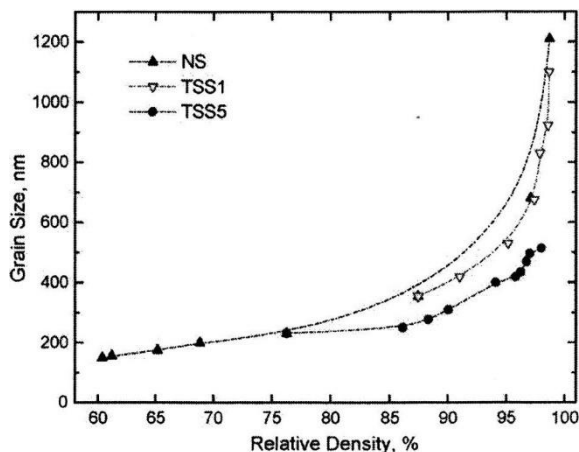


Рисунок 13 – Влияние режимов пошагового спекания на плотность и размер зерна керамики Al_2O_3 , полученной при $T = 1400$ °C (NS); $T = 1300$ °C и 1200 °C (TSS1); $T = 1250$ °C и 1150 °C (TSS5) скорость снижения температуры 50 °C/мин [59]

В работе [60] приведены результаты применения метода пошагового спекания (TSS) при спекании керамик Al_2O_3 , ZrO_2 и $SrTiO_3$. Исходные керамические порошки подвергались холодному изостатическому прессованию при 300 МПа в течение 5 минут, после чего предварительно спекались при 800 °C (10 °C/мин) в течение 1 ч. Выход на температуру спекания осуществлялся со скоростью нагрева 5 °C/мин, далее образцы охлаждались со скоростью 60 °C/мин до некоторой температуры и выдерживались на ней в течение $5 \div 20$ ч (рисунок 14).

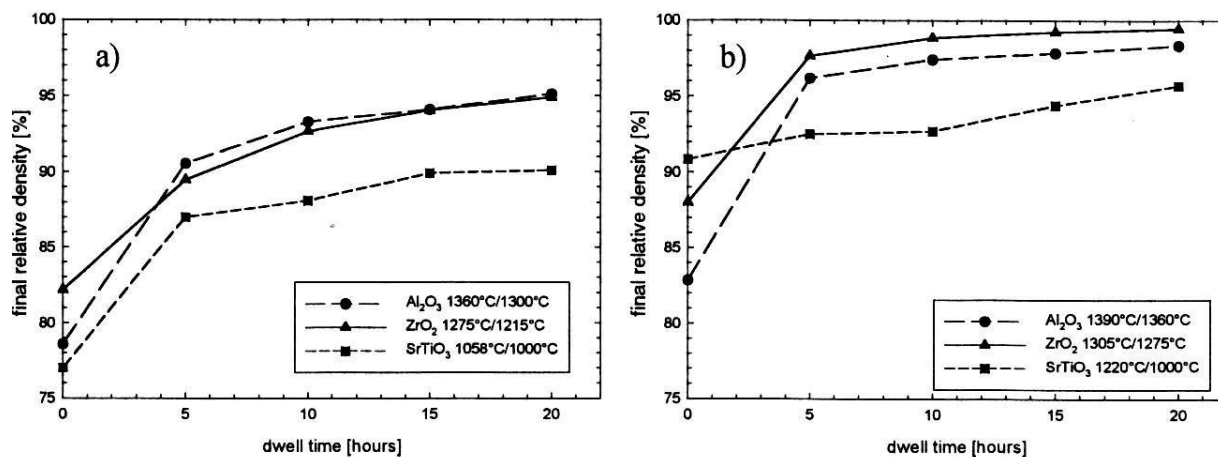


Рисунок 14 – Зависимость плотности керамических образцов от времени выдержки при различных температурах спекания [60]

В работе [60] показано, что если после первой стадии плотность компакта не превышает 75%, то существенного повышения плотности не произойдет даже спустя 20 ч выдержки. По мнению авторов [60] эффективность метода пошагового спекания зависит от кристаллической структуры: метод эффективен в случае керамик с кубической структурой (SrTiO_3 , BaTiO_3) и менее эффективен в случае тетрагональных (ZrO_2), и гексагональных (Al_2O_3) керамик.

В работе [61] проведено исследование влияния размера зерна исходных порошков на эффективности метода пошагового спекания. Были использованы порошки Al_2O_3 с размером частиц 100 нм (TAI) 240 нм (REY). Исходные порошки подвергались холодному изостатическому прессованию (300 МПа, выдержка 5 мин) и предварительно спекались при 800 °C в течение 1 часа. При TSS использовалась схема нагрева до 800 °C – 10 °C/мин, до температуры первого этапа – 5 °C/мин, до температуры второго этапа – охлаждение со скоростью 60 °C/мин (рисунок 15).

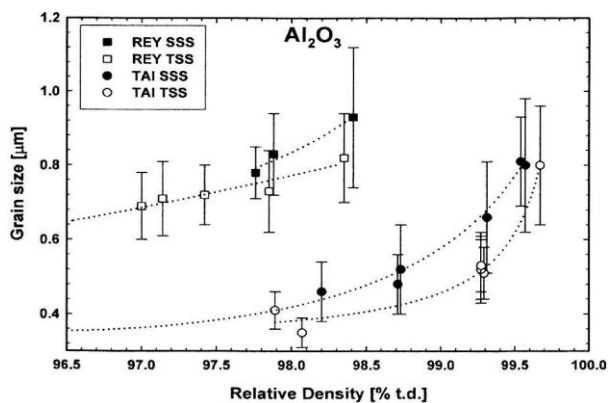


Рисунок 15 – Влияние режима спекания на плотность и размер зерна керамики, полученной из порошков Al_2O_3 с размером частиц 100 нм (TAI) 240 нм (REY) [61]

Из приведенного рисунка видно, что и для порошков с разным размером частиц наблюдается одинаковая тенденция к уменьшению размера зерна при использовании метода пошагового спекания. По мнению [61] низкая эффективность метода пошагового спекания для керамики из оксида алюминия объясняется малым отличием между энергией активации диффузии и энергией активации роста зерен.

В работе [61] проведено исследование влияния кристаллографической структуры оксида циркония на эффективность метода пошагового спекания. В качестве объектов исследования выступали порошки тетрагонального ZrO_2 (+3мол.% Y_2O_3), 60 нм (Z3Y) и кубического ZrO_2 (+8мол.% Y_2O_3), 140 нм (Z8Y) (рисунок 16).

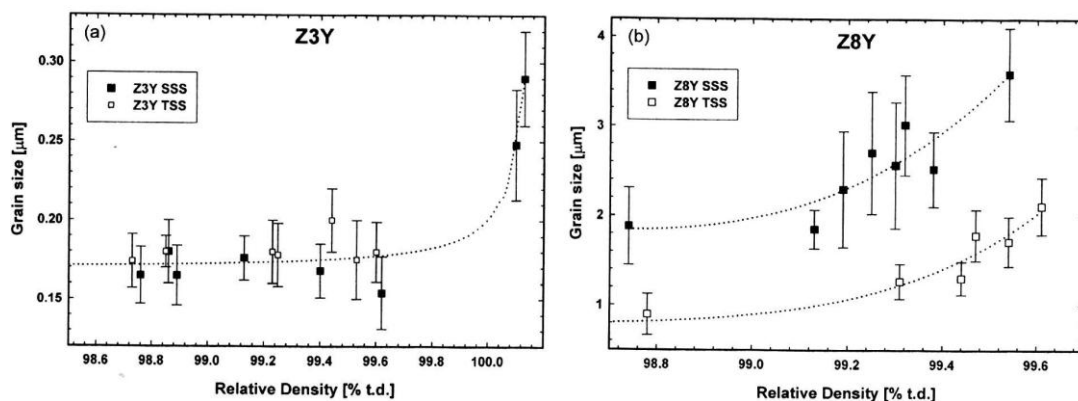


Рисунок 16 – Зависимость размера зерна от плотности оксида циркония, полученного методом одноэтапного (SSS) и двухэтапного спекания (TSS) из порошков: а) ZrO_2 +3мол.% Y_2O_3 (Z3Y) и б) ZrO_2 +8мол.% Y_2O_3 (Z8Y) [61]

Из приведенных зависимостей следует, что несмотря на существенно меньший размер частиц порошка Z3Y, эффект влияния метода пошагового спекания наиболее ярко выражен на кубическом оксиде циркония Z8Y. По мнению авторов [61] эффективность метода пошагового спекания увеличивается с увеличением симметрии кристаллической структуры.

1.3.4. Влияние приложенной нагрузки (давления)

В работе [62] показано, что увеличение нагрузки с 30 МПа до 100 МПа приводит к существенному снижению размера зерна керамики Al_2O_3 (рисунок 17).

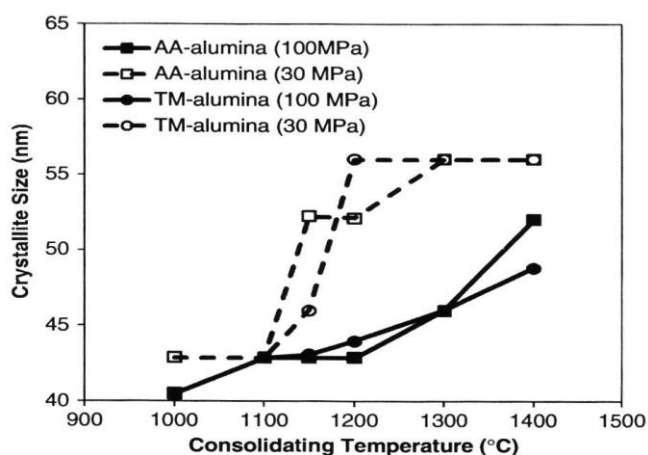


Рисунок 17 – Влияние нагрузки прессования при спекании на размера зерна оксидной керамики [62]

В работе [43] показано, что увеличение нагрузки с 50 МПа до 200 МПа приводит к снижению температуры спекания с 1250 °С до 1150 °С, однако при температурах выше 1250 °С скорость роста зерна увеличивается с повышением приложенной нагрузки (рисунок 18).

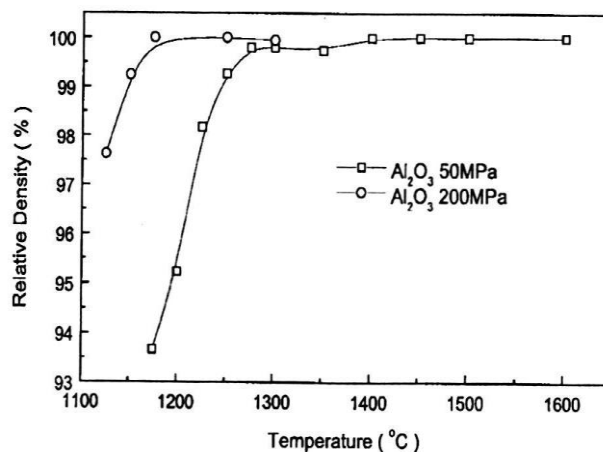


Рисунок 18 – Влияние нагрузки прессования на плотность и оптимальную температуру спекания [43]

Важным является вопрос о влиянии схемы приложения давления на свойства спекаемой керамики. В работе [43] показано, что для Al_2O_3 приложение нагрузки при максимальной температуре спекания приводит к формированию в материале более мелкой структуры по сравнению с образцами, нагрузка к которым прикладывалась в течение всего цикла спекания.

О важной роли давления при спекании также можно судить по результатам работы [63, 64], в которой показано, что технология горячего изостатического прессования позволяет в композите $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ обеспечить высокую плотность, в то время как свободное спекание не позволяет повысить плотность керамики более чем на 91%. Важно отметить, что применение метода ГИП позволяет также существенно повысить трещиностойкость (рисунок 19, 20).

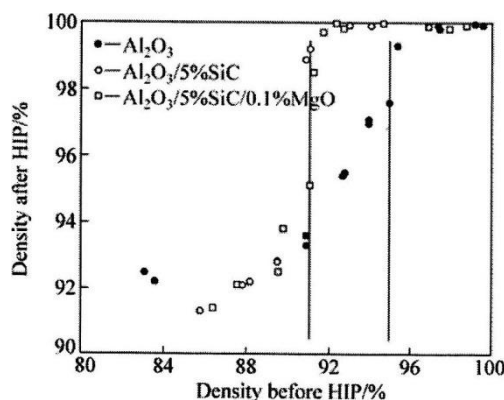


Рисунок 19 – Влияние исходной плотности компакта на итоговую плотность керамик, полученных горячим изостатическим прессованием [64]

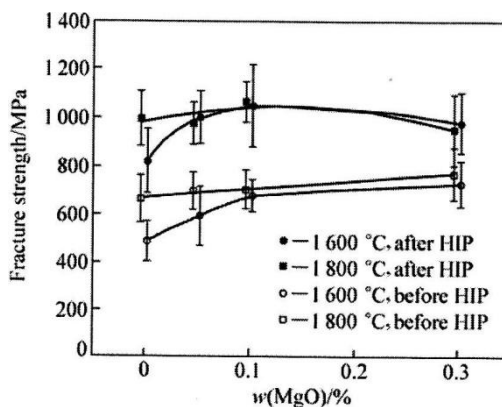


Рисунок 20 – Влияние горячего изостатического прессования композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. SiC}$ с различным содержанием MgO на предел прочности керамики [64]

Как видно из рисунков 19, 20. Использование ГИП предварительно спеченных образцов позволяет повысить плотность образцов до значений превышающих 99%, что в свою очередь приводит к повышению предела прочности керамик более чем на 60%.

1.3.5. Влияние электрического поля и импульсных режимов спекания

В работах [36, 37] отмечено, что в процессе элеткроимпульсного плазменного спекания между частицами порошка возникает электрический пробой и образование плазмы, ускоряющей процесс массопереноса. В работе [43] высказывается предположение, что электрический разряд в месте контакта частиц порошка при ЭИПС может приводить к очищению поверхности и создавать поверхностные дефекты ускоряющие зернограничную диффузию, т.е. оказывать влияние уже на начальной стадии спекания. К сожалению, авторы [43] не приводят доказательств своей точки зрения.

Исследования возможности появления электрических пробоев в месте контакта спекающихся частиц порошков в условиях ЭИПС было проведено в работе [38]. Установлено, что при ЭИПС таких порошков как Al, Al_2O_3 , NaCl, Mg, Zn электрических пробоев и образования плазмы в области контакта частиц порошка не происходит [38].

Таким образом, можно считать, что в отличие от метода микроволнового спекания [65], влияние поля на кинетику спекания при электроимпульсном плазменном спекании не существенно.

Вопрос о влиянии импульсных условий ЭИПС на свойства керамик в настоящее время также остается без ответа. Импульсными условиями ЭИПС называется отношение количества импульсов тока продолжительностью 3,3 мс к количеству «пустых» импульсов аналогичной продолжительности. Наиболее часто встречаемыми в публикациях импульсными условиями «on/off» являются 12/2 – то есть 12 импульсов по 3,3 мс каждый, после чего ток не подается в течение 6,6 мс.

В работе [5] показано, что ни профиль импульса, ни отношение «on/off» не оказывает влияния на характер усадки порошка Al_2O_3 . В работе [43] установлено, что изменение импульсных условий спекания не оказывает влияния на свойства Al_2O_3 при спекании до 1200 °С, однако при увеличении температуры спекания до 1300 °С наблюдается снижение размера зерна с увеличением соотношения «on/off».

В работе [23] отмечено, что форма, длительность и интервал между импульсами являются технологическими параметрами необходимыми для эффективного управления процессом нагрева пресс-форм и обеспечения равномерности распределения температурных полей в спекаемой заготовке.

1.4. Влияние состава исходных порошков на структуру и свойства керамик на основе оксида алюминия

1.4.1. Влияние фазового состава порошка

Одним из наиболее распространенных методов получения оксида алюминия является метод нагревания одноводного гидроксида алюминия (бемита) до высоких температур. При температуре 500 °С образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дальнейший нагрев до температур более 1200 °С приводит к образованию фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – наиболее интересной с точки зрения практического применения в силу ее высокой прочности и химической инертности. Следует отметить, что наличие примесей в

исходном сырье бемита приводит к формированию промежуточных фаз оксида алюминия, таких как $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Фазовый состав исходного порошка оказывает существенное влияние на кинетику спекания. Значение может иметь не только наличие фазы другого вещества, но и наличие полиморфных форм одного вещества. В работе [66] показано, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ консолидируется быстрее по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, даже если последний порошок является более мелким. Полиморфный переход $\gamma + \delta \Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе спекания стимулирует собирательную рекристаллизацию приводящую к аномальному росту, а также приводит к образованию остаточных пор [67]. Это обстоятельство приводит к тому, что производители порошков стараются минимизировать содержание γ - и δ -фазы в порошке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом для исследователя задача контроля фазового состава исходных порошков становится одной из ключевых, непосредственно влияющих на надежность получаемых экспериментальных результатов и корректность их интерпретации.

1.4.2. Влияние примесей

Несмотря на большое количество работ посвященных влиянию примесей на структуру и свойства керамик на основе оксида алюминия, публикуемые данные часто носят противоречивый характер.

В работе [44] показано, что склонность к аномальному росту зерен Al_2O_3 существенно зависит от наличия примеси SiO_2 . В работе [68] также показано, что примесь SiO_2 может провоцировать аномальный рост зерен Al_2O_3 , но только совместно с примесью Y_2O_3 . Однако, в работе [69] не обнаружено изменения в размере зерен Al_2O_3 при введении примесей SiO_2 . В работе [70] наряду с повышением размера зерна при добавлении SiO_2 отмечается появление равномерно распределенной аморфной фазы по границам зерен оксида алюминия.

Введение в Al_2O_3 1040 ppm Ti приводит к увеличению среднего размера зерна [71, 72], при этом аморфной фазы на границах зерен не наблюдается. Избыток TiO_2 выпадает в виде фазы Al_2TiO_5 [70, 73]. Совместное введение 800 ppm Si и 1040 ppm Ti приводит к появлению анизотропных пластинообразных

зерен, при этом энергодисперсионный анализ свидетельствует о наличии атомов (ионов) титана на всех границах зерен оксида алюминия. Отметим, что проведенные авторами [70, 73] исследования показали, что содержание Si на «вытянутой» границе в 9 раз больше, чем на остальных границах, а аморфный слой наблюдается только на вытянутой границе [70, 71].

В отношении характера влияния примеси MgO у исследователей также нет единого мнения. В работе [43] показано, что 0,1%вес. MgO заметно препятствует росту зерен Al_2O_3 при температурах более 1250 °C. В работе [53], показано что свободное спекание высокочистого порошка Al_2O_3 (99,995%) + 0,0004%вес. MgO приводит к появлению зерен аномального роста, в то время как при спекании порошка Al_2O_3 (99,9%) + 0.04%вес. MgO аномального роста зерен не наблюдается.

В работе [63] показано, что композит Al_2O_3 + 5%об. SiC, полученный свободным спеканием имеет гораздо меньшую плотность чем монокристаллический Al_2O_3 , теоретическая плотность которого достигается уже при 1400 °C. Тем не менее, авторами [63] было показано, что плотность композита может быть существенно улучшена добавлением небольшого количества (~ 0,1%об.) оксида магния, оксида иттрия и их комбинаций. Аналогичные результаты были получены и в работе [74]. В работах [64, 75] для композита Al_2O_3 + 5%об. SiC установлено критическое значение концентрации добавки MgO равное ~ 0,1%вес. выше которого повышения плотности образцов не наблюдается (рисунок 21).

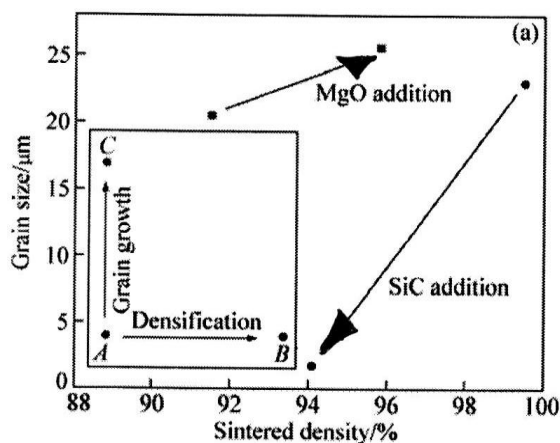


Рисунок 21 – Влияние добавок MgO и SiC на размер зерна и плотность керамики Al_2O_3 [64]

Как видно из рисунка 21, увеличение содержания MgO в Al_2O_3 , приводит к повышению плотности и незначительному повышению размеров зерен, в то время как увеличение концентрации частиц SiC препятствует уплотнению и росту зерен [63].

В работе [43] исследовано влияние MgO на плотность и размер зерен керамик Al_2O_3 , полученных методом ЭИПС. Показано, что в отличие от керамик, полученных свободным спеканием, в керамиках полученных методом ЭИПС высокая плотность достигается уже при $1250\text{ }^{\circ}C$ вне зависимости от наличия MgO , а роль MgO заключается в существенном снижении размера зерна керамики Al_2O_3 (рисунок 22).

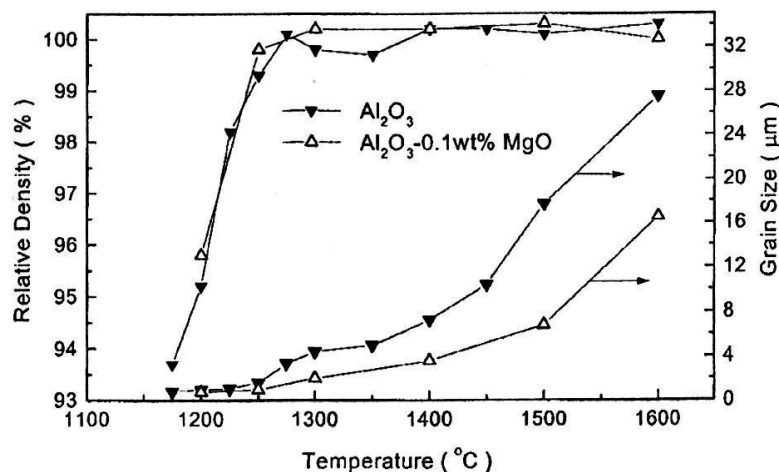


Рисунок 22 – Влияние MgO на плотность и размер зерна керамики Al_2O_3 [43]

В работе [68] исследовано влияния добавок Y_2O_3 и SiO_2 на уплотнение Al_2O_3 - керамики и композита $Al_2O_3 + 5\%об. SiC$ при свободном спекании. Установлено, что теоретическая плотность в керамиках Al_2O_3 и $Al_2O_3 + 0,15\%вес. Y_2O_3$ достигается уже при $1550\text{ }^{\circ}C$, при этом снижение плотности при увеличении температуры объясняется аномальным ростом, приводящим к возникновению пор внутри зерен [68]. Добавление $5\%об. SiC$ существенно снижает плотность композита, которая может быть вновь повышена введением $0,15\%вес. Y_2O_3$ [68].

1.4.3. Влияние дисперсных упрочняющих частиц

В работе [55] показано, что увеличение объемной доли частиц SiC приводит к сдвигу интервала усадки при электроимпульсном плазменном спекании в сторону более высоких температур. Интенсивная усадка чистого порошка Al_2O_3 проходит в интервале $840^\circ\text{C} < T < 1250^\circ\text{C}$, в то время как для образцов с содержанием 5%об. и 20%об. SiC интервалы усадки равны $1000^\circ\text{C} < T < 1380^\circ\text{C}$ и $1020^\circ\text{C} < T < 1420^\circ\text{C}$, соответственно (рисунок 23).

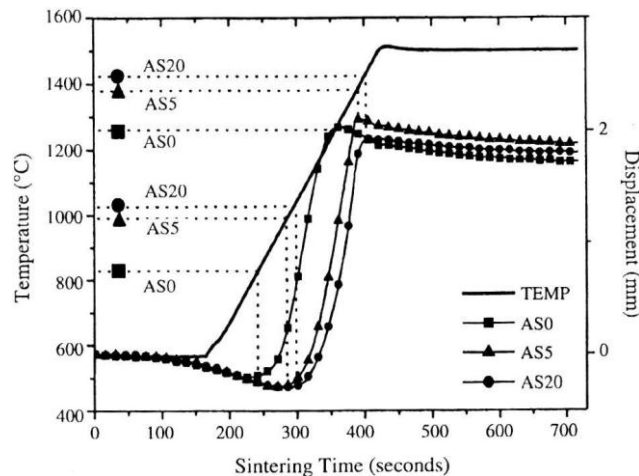


Рисунок 23 – Кривые усадки нанокompозитов Al_2O_3 – SiC при электроимпульсном спекании (вакуум $< 10^{-1}$ Па, нагрузка 40 МПа, скорость нагрева $200^\circ\text{C}/\text{мин}$, время изотермической выдержки 5 мин) [55]

Замедление процесса уплотнения с увеличением объемной доли SiC авторы работы [55] связывают с действием сжимающих напряжений на матрицу Al_2O_3 , в результате чего происходит снижение интенсивности объемной и зернограничной диффузионной подвижности атомов [55]. По мнению авторов, в случае расположения частиц SiC на границах зерен оксида алюминия, диффузионный путь по границе увеличивается на размер сопоставимый с диаметром частицы SiC, что влияет на зернограничную диффузию [55]. По нашему мнению, это достаточно спорное утверждение, поскольку в литературе отсутствуют данные о влиянии частиц второй фазы на интенсивность процессов зернограничной диффузии (в отличие от легирующих элементов и примесей).

В работе [76] показано, что относительная плотность композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ уменьшается с увеличением содержания SiC при заданной температуре спекания, однако её можно увеличить путем повышения температуры горячего прессования.

В работе [77] исследованы зависимости размера зерна, твердости, трещиностойкости и сопротивления разрушению керамики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, полученной горячим прессованием от объемной доли частиц SiC. Установлено, что оптимальное содержание частиц SiC в композите $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiC}$ равно 5об.% (рисунок 24). При этой концентрации обеспечиваются наиболее высокие значения трещиностойкости $\sim 4,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (рисунок 24б) и предела прочности $\sim 650 \text{ МПа}$ (рисунок 24г), а также формируется мелкозернистая структура со средним размером зерна $\sim 2 \text{ мкм}$ (рисунок 24в).

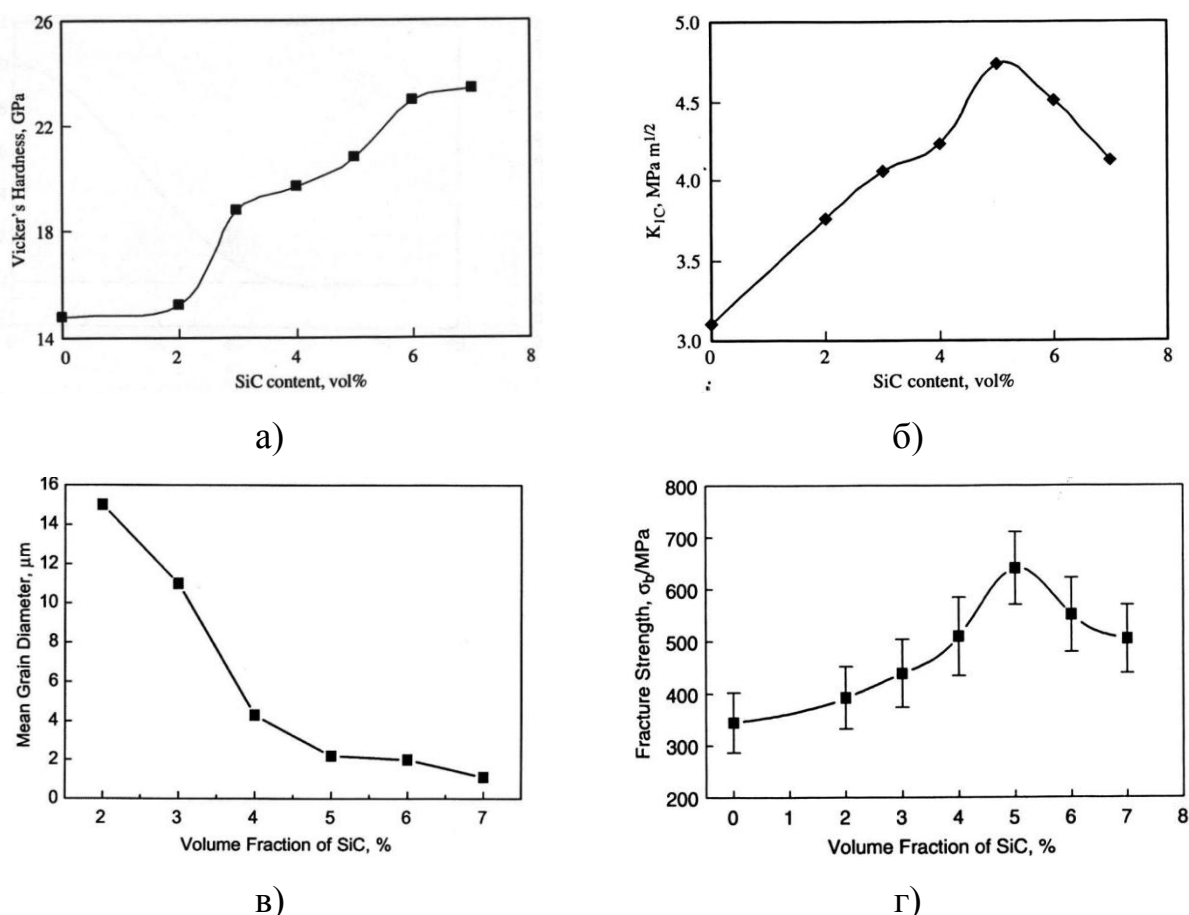


Рисунок 24 – Влияние объемной доли частиц SiC на твердость (а), трещиностойкость (б), размер зерна (в) и прочность при трехточечном изгибе (г) композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, полученного при температуре спекания 1600°C , выдержке 30 мин и нагрузке 30 МПа [77]

В композиционной керамике частицы карбида кремния могут располагаться как внутри зерен оксида алюминия, так и на его границах. В работах [51, 77] показано, что частицы SiC расположенные внутри зерен Al_2O_3 создают сжимающие напряжения, а частицы SiC расположенные на границах могут приводить к заметному «расклиниванию» и способствовать разрушению по границам зерен. По мнению [51], два этих механизма могут компенсировать друг друга и не приводить к повышению прочности композита. Вероятность нахождения частиц SiC на границах зерен увеличивается с увеличением объемной доли последних, и при насыщении границ до некоторого порогового значения прочность композита снижается. Таким образом, повышение прочности композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ определяется исключительно внутрикристаллитными частицами SiC [77].

1.4.4. Влияние однородности перемешивания порошков

Ключевым аспектом в технологии получения композиционных керамических материалов является задача получения однородной порошковой смеси. Нетривиальность этой задачи обусловлена образованием в процессе смешивания агломератов, намола материала футеровки и мелющих тел, а также неравномерностью распределения нано- и мелкозернистых порошков в процессе перемешивания. Особенно актуальной эта задача становится при создании порошковых композиций, в которых методами перемешивания необходимо обеспечить высокую однородность распределения малых добавок нано- и/или ультрадисперсных частиц второй фазы. Отметим, что неоднородность перемешивания может являться причиной проявления областей аномального роста зерен, когда области порошка с повышенным содержанием частиц-стабилизаторов (SiC, MgO, ZrO_2 и др.) будут чередоваться с областями, где частицы-стабилизаторы отсутствуют.

Установлено, что эффективным способом борьбы с агломератами является предварительное ультразвуковое диспергирование порошков в жидкой среде [78, 79], а также введение в порошок дисперсантов, препятствующих объединению

частиц [52, 53, 79]. Для снижения намола материала футеровки и мелющих тел некоторые авторы [64, 80] проводят перемешивание в полиэтиленовом стакане шарами из Al_2O_3 (99,9%) или в сосуде из высокоплотного полиэтилена тефлоновыми прутками [81].

Следует также обратить внимание на проблему наличия агломератов в спекаемых порошках.

1.4.5. Влияние гранулометрического состава

Как известно, существенное влияние на кинетику спекания оказывает гранулометрический состав исходного порошка. Здесь ключевыми характеристиками исходного порошка являются размер частиц и величина интервала распределения частиц по размеру (однородность распределения частиц по размеру, которая традиционно описывается с помощью гистограммы распределения частиц по размерам). Установлено, что плотность образца увеличивается с уменьшением размеров частиц порошка [34] и с использованием однородных по размеру порошков [43].

В работе [82] исследовано влияние ультрадисперсной добавки Al_2O_3 на свойства керамик, полученных свободным спеканием (рисунок 25).

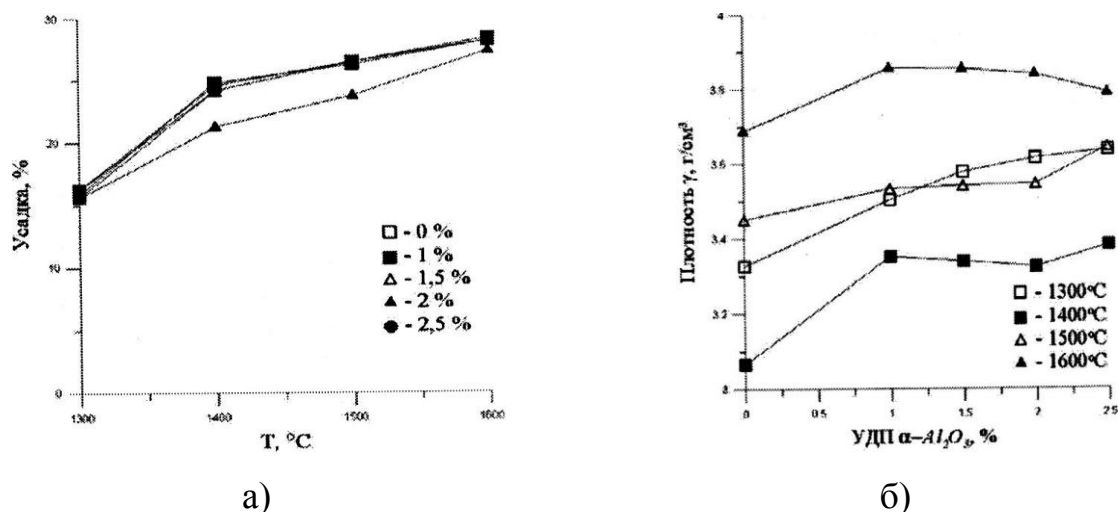


Рисунок 25 – Влияние добавки ультрадисперсных частиц Al_2O_3 в крупный порошок Al_2O_3 на степень усадки (а) и плотность (б) керамики Al_2O_3 [82]

Возрастание плотности керамики с увеличением концентрации ультрадисперсной добавки (УДП) авторы [82] объясняют заполнением УДП частицами тройных стыков и пор, что согласуется с выводами сделанными в работе [69]. В работе [82] делается вывод, что добавка 2,5% УДП Al_2O_3 в шихту корундовой керамики приводит к увеличению на 25% механической прочности и модуля Юнга. При этом представленное авторами объяснение не выглядит однозначным, поскольку не объясняет обнаруженный ими эффект уменьшения плотности керамики при спекании в интервале температур 1400-1500 °С по сравнению с более высокой плотностью при 1300 °С (см. рисунок 25).

Отметим, что негативным фактором, присущим в частности нано- и ультрадисперсным порошкам, обладающих высокой реакционной способностью, является склонность к образованию агломератов. В работе [59] показано, что поры расположенные внутри агломератов существенно снижают итоговую плотность керамик. Следует также отметить, что наличие агломератов в спекаемой заготовке будет приводить к образованию двух типов пор – мелких пор внутри спекаемых агломератов и крупных пор между агломератами.

Заключение по Главе 1. Постановка задачи диссертации

Метод ЭИПС является эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия.

Небольшие отличия химического, фазового и гранулометрического состава исходных порошков, а также отличия в условиях спекания или способах контроля параметров процесса спекания приводят к тому, что разные группы исследователей публикуют противоречащие друг другу результаты. Многообразие литературных данных не позволяет однозначно определить ключевые параметры, отвечающие за достижение высоких физико-механических свойств керамик при спекании порошков на основе оксида алюминия.

В связи с этим возникает необходимость проведения системных исследований условий формирования мелкозернистой структуры и получения

высоких механических свойств керамик на основе оксида алюминия при электроимпульсном плазменном спекании (ЭИПС).

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование кинетики уплотнения порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности ($d_{\text{ср}} = 0,2$ мкм и $d_{\text{ср}} = 1$ мкм, где $d_{\text{ср}}$ – средний размер частиц исходных порошков) в условиях ЭИПС. Определение температурных интервалов основных стадий процесса спекания оксида алюминия в условиях ЭИПС.

2. Экспериментальное исследование влияния добавок MgO , ZrO_2 и TiO_2 на кинетику уплотнения и роста зерен керамик на основе оксида алюминия.

3. Определение доминирующих механизмов усадки и значений их энергий активации на различных стадиях процесса спекания порошков на основе оксида алюминия.

4. Определение требований к микроструктуре, обеспечивающей получение высоких физико-механических свойств субмикронных керамик на основе оксида алюминия.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Описание исходных порошковых материалов

В качестве объектов исследования в работе выступали керамики, изготовленные на основе двух серий порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности:

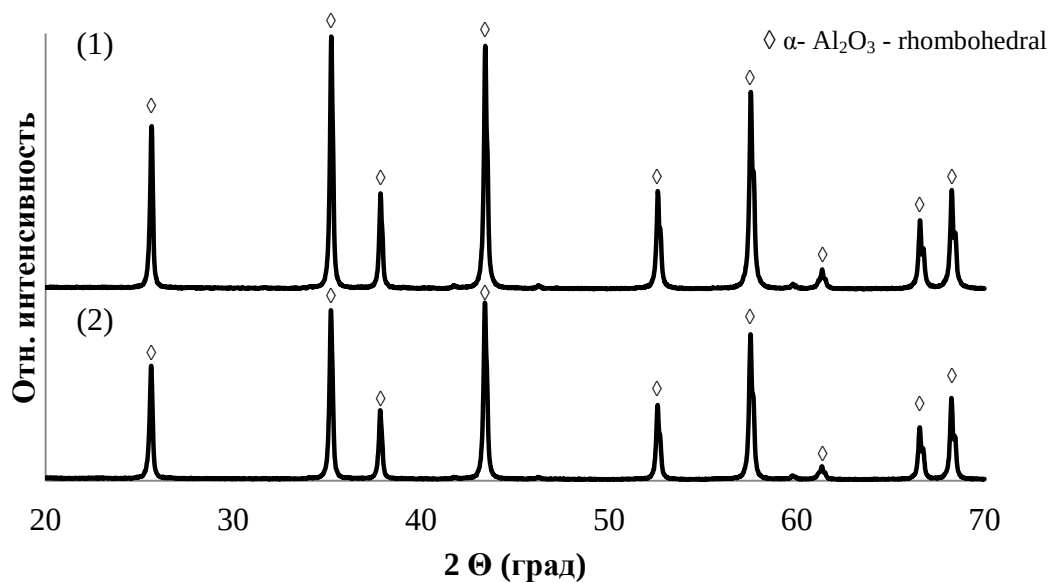
Серия 1.1 – субмикронный ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошок оксида алюминия α - Al_2O_3 ; Серия 1.2 – мелкозернистый ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошок оксида алюминия α - Al_2O_3 ; а также композиции на их основе, полученные добавлением порошков MgO (Серия 1.2, Серия 2.2); порошков TiO_2 (Серия 1.3, Серия 2.3); порошков ZrO_2 (Серия 1.4, Серия 2.4). Описание исходных порошков приведено в таблицах 4-5. Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков приведены на рисунках 26-27. Микроструктура исходных порошков приведена на рисунках 28-29.

Таблица 4 – Описание исходных порошков, используемых в работе

№	Материал	Производитель	Фазовый состав	Размер частиц
1	α - Al_2O_3	Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company	α - Al_2O_3 (rhombohedral) – 100 %	~ 1 мкм
2	α - Al_2O_3	Taimei Chemicals Co., Ltd	α - Al_2O_3 (rhombohedral) – 100 %	$\sim 0,2$ мкм
3	MgO	Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company	MgO (cubic) – 100 %	$\sim 0,1$ мкм
4	TiO_2	Институт электрофизики УрО РАН	TiO_2 (anatase) – 73,6%, TiO_2 (rutile) – 26,4%	$\sim 0,5$ мкм
5	ZrO_2 + 3%мол. Y_2O_3	Pangea Int., Ltd»	ZrO_2 (monoclinic)– 58%, ZrO_2 (tetragonal)– 42%	$< 0,03$ мкм

Таблица 5 – Содержание примесей в исходных порошках Al_2O_3

Наименование примеси	Содержание, % вес.	
	Мелкозернистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Субмикронный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Fe	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Si	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ca	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Mn	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cu	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ti	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

Рисунок 26 – Рентгеновские дифрактограммы мелкозернистого ($d_{\text{cp}} \sim 1$ мкм) и субмикрокристаллического ($d_{\text{cp}} \sim 0,2$ мкм) порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

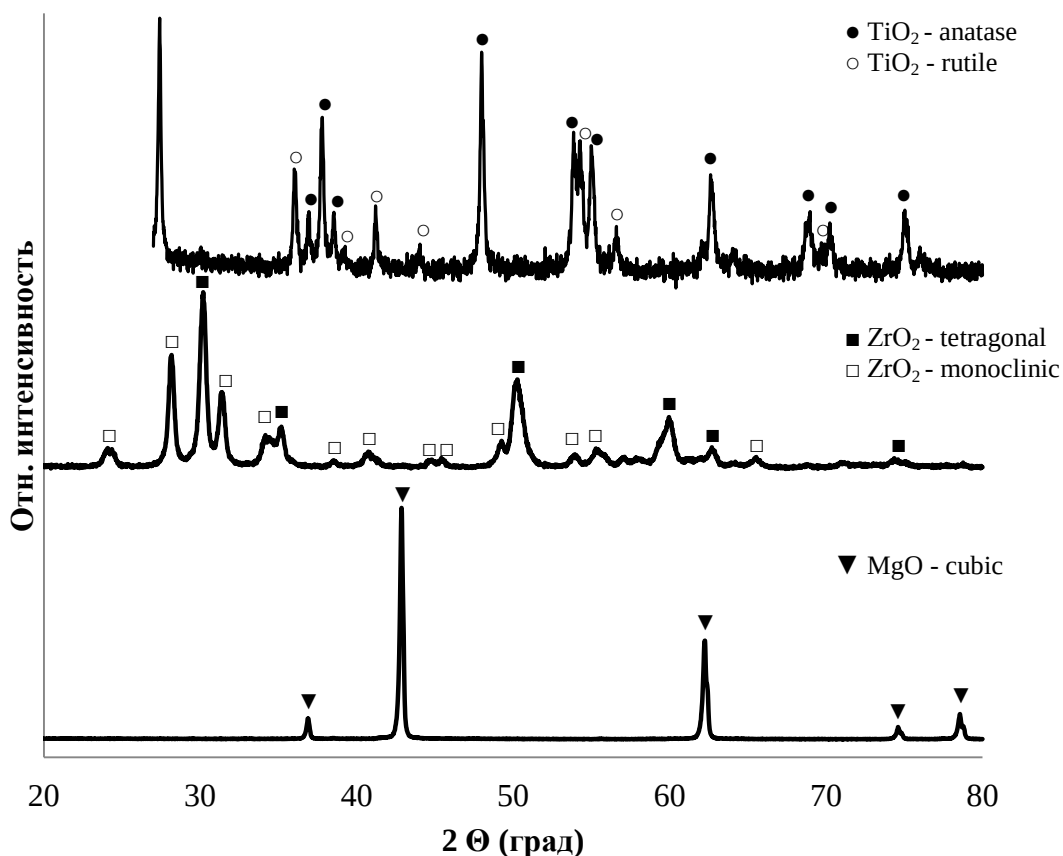
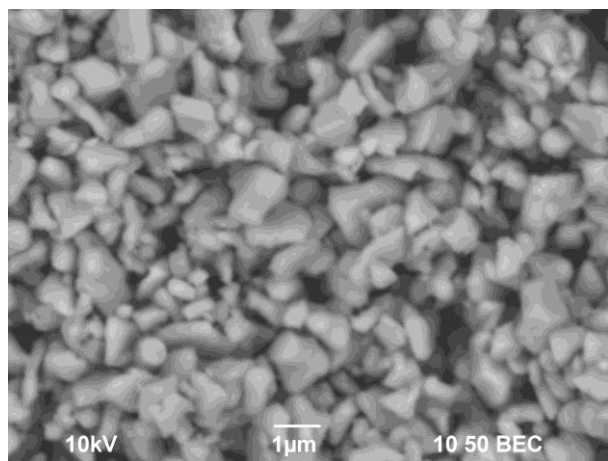
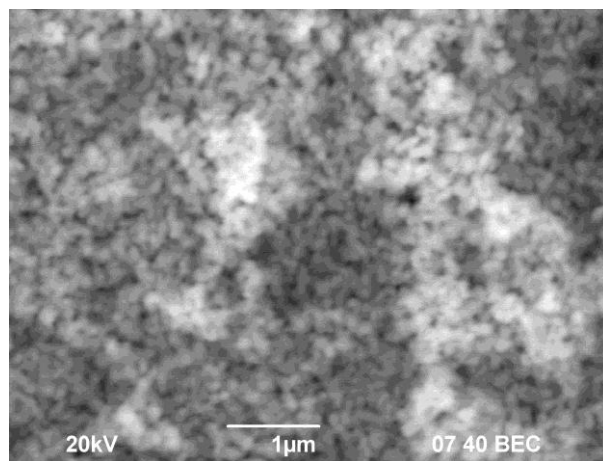


Рисунок 27 – Рентгеновские дифрактограммы порошков MgO , TiO_2 и ZrO_2



а)



б)

Рисунок 28 – Микроструктура мелкозернистого (а) и субмикронного (б) порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Анализ результатов рентгеновских исследований показывает, что порошки оксида алюминия полностью состоят из фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Пиков соответствующих другим фазам оксида алюминия не обнаружено (см. рисунок 26). Мелкозернистые

порошки оксида алюминия имеют частично-ограниченную форму (см. рисунок 28а), форма субмикронных порошков оксида алюминия близка к сферической (см. рисунок 28б).

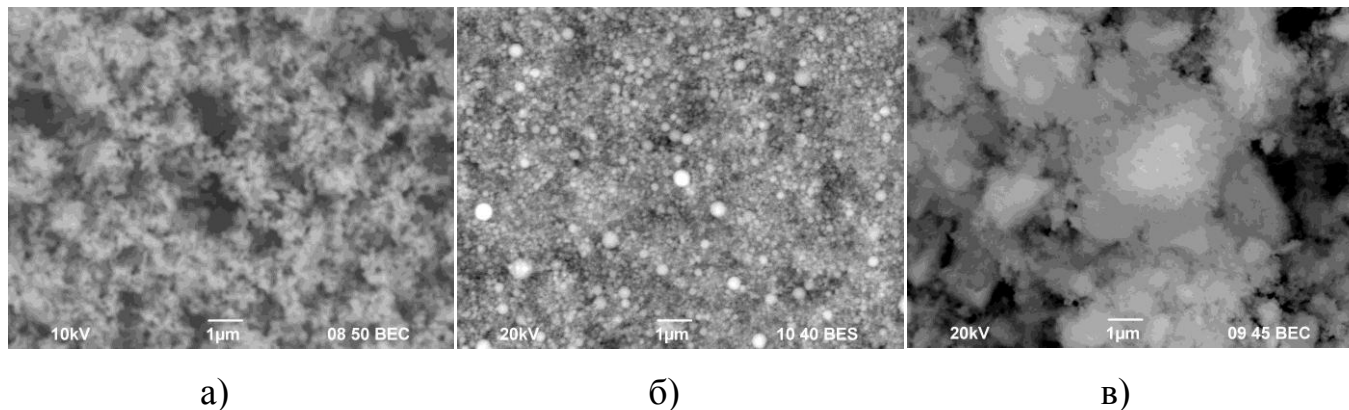


Рисунок 29 – Микроструктура исходных порошков: а) MgO , б) TiO_2 , в) ZrO_2 используемых для модификации керамик на основе оксида алюминия. РЭМ

Результаты РФА показывают, что порошки оксида титана содержат две основные фазы – анатаз (объемная доля $\sim 74\%$) и рутил (объемная доля $\sim 26\%$), представляющие собой различные полиморфные модификации оксида титана. Анализ результатов электронно-микроскопических исследований (см. рисунок 29б) показывает, что в структуре порошка отчетливо видны мелкие нано- и субмикронные частицы и крупные светлые частицы, средний размер которых достигает $\sim 0,2\text{--}0,5$ мкм. Основываясь на результатах РФА можно предположить, что крупные светлые частицы с меньшей объемной долей являются частицами рутила, а основной объем нано- и субмикронных частиц – частицами анатаза.

Нанопорошок оксида циркония $\text{ZrO}_2\text{--}3\%\text{Y}_2\text{O}_3$ содержит моноклинную ($\sim 58\%$ об.) и тетрагональную ($\sim 42\%$ об.) фазу. Порошок агломерирован, однако агломераты легко разрушаются при перемешивании (см. рисунок 29в).

В соответствии с результатами РФА субмикронный порошок оксида магния полностью состоит из фазы MgO с кубической структурой; порошок однороден по гранулометрическому составу (см. рисунок 29а) и слабо агломерирован.

Выбор добавок был обусловлен различием в способе их взаимодействия с оксидом алюминия:

- ZrO_2 не растворим в Al_2O_3 и не образует с ним соединений [83];
- MgO растворим в Al_2O_3 при низких температурах ($T \sim 600^\circ\text{C}$), при $T > 600^\circ\text{C}$ образует фазу шпинели MgAl_2O_4 [84];
- TiO_2 растворим в Al_2O_3 при высоких температурах ($T > 1000^\circ\text{C}$), при $T > 1200^\circ\text{C}$ образует фазу Al_2TiO_5 [85].

Фазовые диаграммы исследуемых систем приведены на рисунках 30-32.

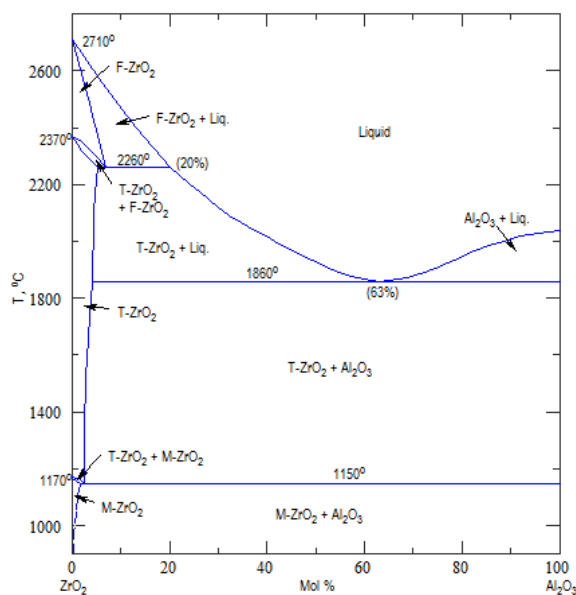


Рисунок 30 – Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Al_2O_3 [83]

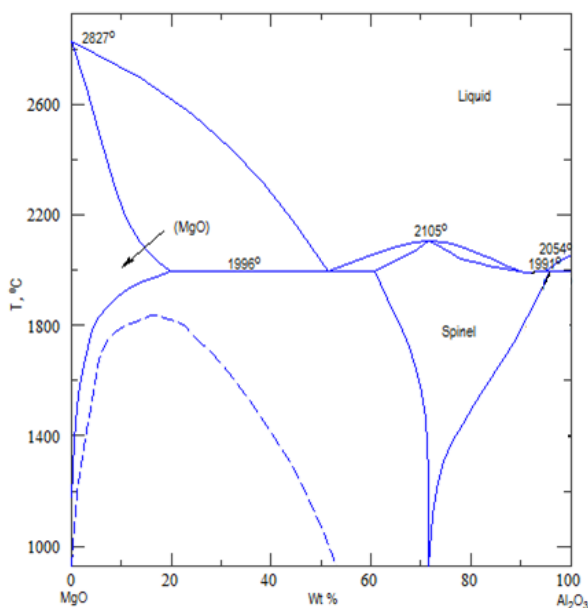


Рисунок 31 – Фазовая диаграмма системы MgO - Al_2O_3 [84]

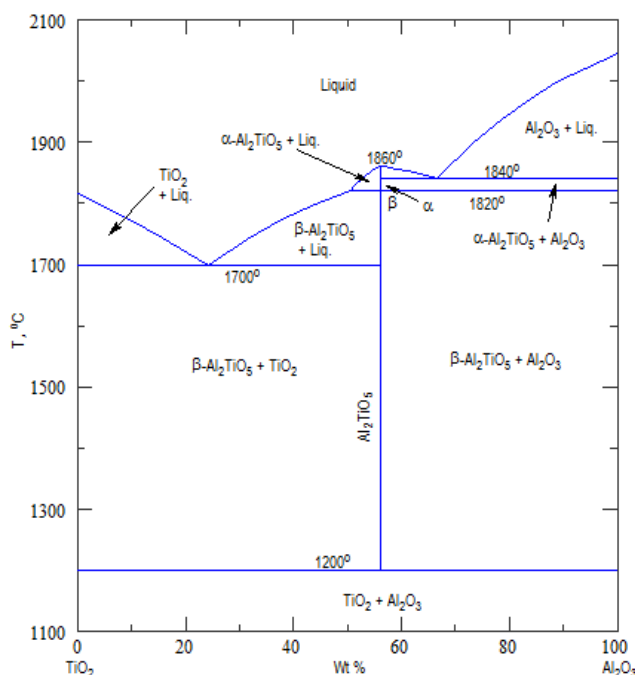


Рисунок 32 – Фазовая диаграмма системы TiO₂ - Al₂O₃ [85]

Порошковые композиции на основе оксида алюминия были получены перемешиванием исходных порошков в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6.

Для спекания одного образца керамики на основе оксида алюминия диаметром Ø12 мм и высотой $h = 3$ мм необходимо $m = 1,35$ г порошка. Приготовление смеси одного состава для проведения серии спеканий проводилось в несколько приемов. За один прием перемешивалась партия массой $m = 13,5$ г.

Взвешивание необходимого количества порошка для приготовления смеси проводилась при помощи аналитических весов Sartorius CPA225D КТ. Полученные навески порошков оксида алюминия и добавки помещались в отдельные полиэтиленовые мерные стаканы, после чего в стаканы добавлялся изопропиловый спирт в количестве 12 мл (в стакан содержащий порошок оксида алюминия) и 5 мл (в стакан содержащий порошок добавки).

При помощи ультразвукового процессора Hielscher UP200Ht с титановым волноводом каждая из суспензий подвергалась ультразвуковой гомогенизации в

течение 3 мин. Гомогенизированные суспензии переливались в размольный стакан из стабилизированного оксида циркония (рисунок 33). В качестве мелющих тел использовались шары диаметром Ø 10 мм из стабилизированного оксида циркония. Весовое соотношение порошок/мелющие тела/спирт составляло 1/3/1.



Рисунок 33 – Размольный стакан и мелющие тела из стабилизированного оксида циркония (Fritsch)

После закрытия крышки, размольный стакан помещался в планетарную мельницу Fritsch Pulverisette 6. Частота вращения размольного стакана составляла 200 об./мин, длительность перемешивания составляла 20 ч. По завершению цикла перемешивания открытый размольный стакан помещался в сушильный шкаф для удаления спирта. Температура сушки составляла 70 °С, длительность сушки составляла 12 ч.

2.2. Описание процесса спекания

Спекание керамических образцов проводилось в графитовых пресс-формах. Использование графита обусловлено его высокой температуростойкостью в вакууме до температуры 1700 °С. Схематическое изображение пресс-формы приведено на рисунке 34.

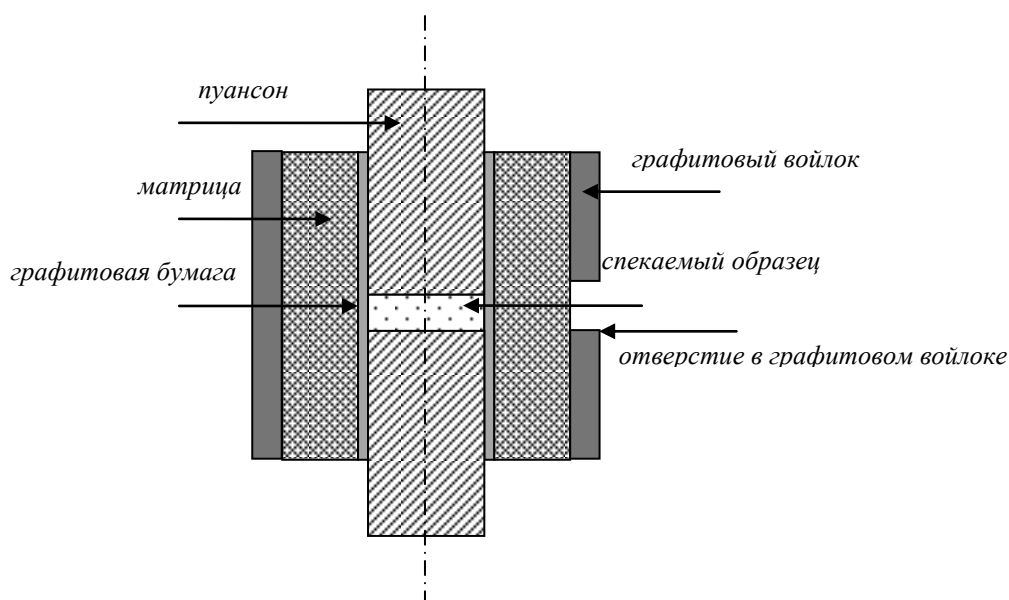


Рисунок 34 – Схематическое изображение графитовой пресс-формы

Используемая в работе матрица имела высоту 30 мм, внешний диаметр Ø30 мм, внутренний диаметр Ø12,8 мм. Диаметр пуансонов составлял Ø12 мм, высота 20 мм. Для улучшения электрического контакта между пуансоном и матрицей помещалась графитовая бумага толщиной 0,2 мкм (два оборота).

Для обеспечения однородности температурного поля внутри пресс-формы при спекании и уменьшения риска возникновения остаточных термических напряжений в спекаемом образце при остывании графитовая матрица покрывалась графитовым войлоком толщиной 4 мм. В графитовом войлоке проделывалось отверстие диаметром Ø14 мм для обеспечения возможности контроля температуры пресс-формы при спекании.

Свойства графита, графитовой бумаги и графитового войлока приведены в таблицах 6-8 [86, 87].

Таблица 6 – Свойства графита МПГ-7

Свойства	Значения
Плотность, г/см ³	1,7
Предел прочности на сжатие, МПа	79,4
Предел прочности на изгиб, МПа	34,3

Продолжение таблицы 6

Свойства	Значения
Удельное сопротивление, Ом·м	$8 \cdot 10^{-6}$
Содержание золы, %	0,05

Таблица 7 – Свойства графитовой бумаги

Свойства	Значения
Сжимаемость (при $P = 35$ МПа), %	35-40
Восстанавливаемость, %	10-20
Прочность при растяжении, МПа	3-7
Теплопроводность, Вт/м·К	3-5
Удельное сопротивление, Ом·м	1-1,25

Таблица 8 – Свойства графитового войлока

Свойства	Значения
Прочность при растяжении	0,02 МПа
Теплопроводность вдоль листа	0,33 Вт/м·К
Удельное сопротивление, Ом·м	0,9
Содержание золы, %	0,02

В пресс-форму загружалась навеска порошка массой $m = 1,35$ г после чего пресс-форма помещалась в гидравлический пресс Сорокин-10т, где осуществлялась холодная прессовка – поочередное приложение одноосного давления равного $P = 50$ МПа к верхнему и нижнему пуансону пресс-формы.

Далее пресс-форма с прессованным порошков переносилась на установку DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System и устанавливалась между плунжерами прессы в рабочей камере установки. К пресс-форме прикладывалось механическое давление $P = 70$ МПа, после чего рабочая камера установки вакуумировалась до уровня вакуума соответствующего 6 Па. Механическое давление прикладывалось к пресс-форме на первой минуте

процесса спекания и поддерживалось постоянным в течение всего процесса. Точность измерения давления составляла ± 5 МПа.

После вакуумирования рабочей камеры установки к плунжерам прессы прикладывалось электрическое напряжение порядка 3 В и подавались импульсы электрического тока длительностью 3,3 мс и амплитудой до 1500 А, приводящие к нагреву пресс-формы. После завершения спекания подача тока прекращалась и образцы охлаждались в режиме выключенной установки.

Температура спекания измерялась оптическим пирометром Chino IR-AHS2, расположенным на расстоянии 30 см от пресс-формы и сфокусированным на середине высоты внешней стенки пресс-формы в центральной области отверстия в графитовом войлоке. В процессе усадки порошка положение пресс-формы незначительно меняется, из-за чего точка на которую первоначально был сфокусирован пирометр смещается, что приводит к изменению показаний пирометра. Проведенные исследования показали, что вносимая за счет этого погрешность в измерение температуры не превышает 50°C при смещении точки в границах области диаметром $\varnothing 14$ мм, соответствующей отверстию в графитовом войлоке.

Для сопоставления реальной температуры на поверхности спекаемого материала с температурой, измеренной пирометром на внешней стенки пресс-формы был проведен модельный эксперимент с использованием термопары КТХА 02.01 с диапазоном измерения температуры от 20°C до 1000°C . При более высоких температурах использовалась экстраполяция на основе модельных расчетов. Характерный вид зависимости температуры на поверхности спекаемого материала ($T_{\text{спек}}$) от температуры на внешней поверхности пресс-формы ($T_{\text{внеш.пов.}}$) приведен на рисунке 35.

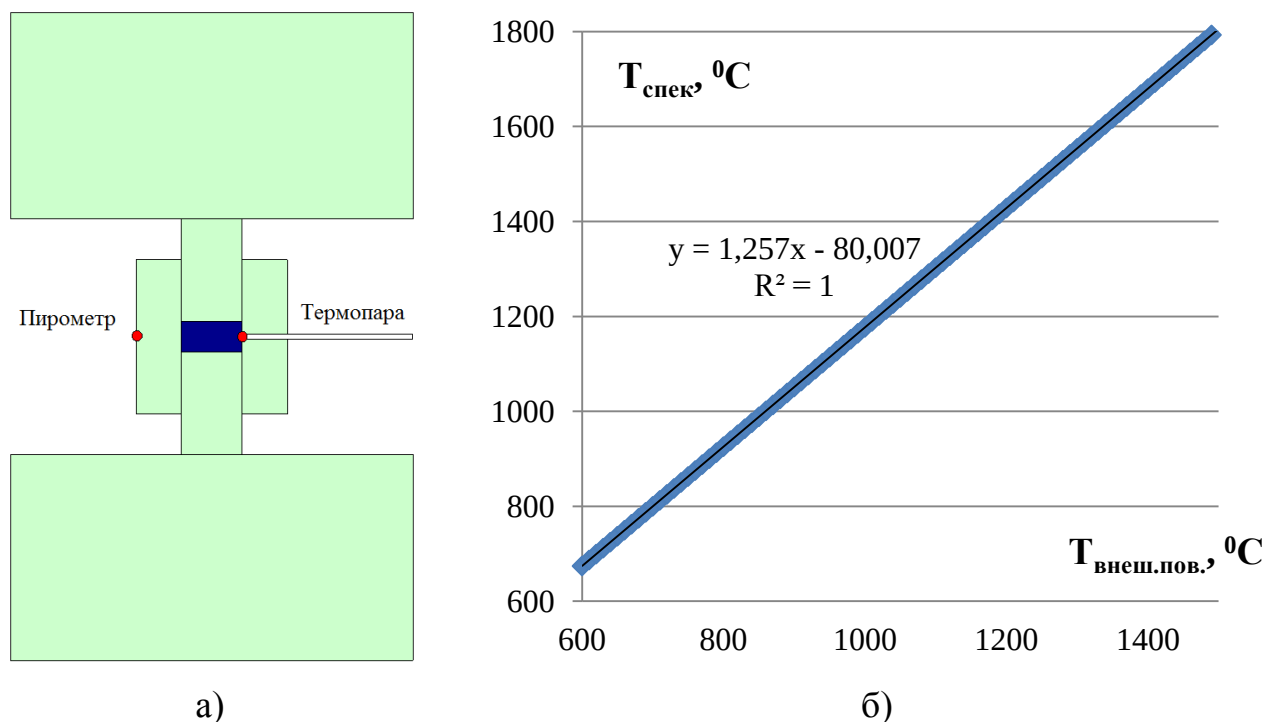


Рисунок 35 – Схема измерения температуры при ЭИПС спекании (а) и характерный вид зависимости температуры на поверхности спекаемого материала ($T_{\text{спек}}$) от температуры на внешней поверхности пресс-формы ($T_{\text{внеш.пов.}}$) при нагреве со скоростью 700 °C/мин (б)

Как видно из рисунка 35, температура, измеренная на внешней стенке пресс-формы, и температура спекаемого материала существенно отличаются. Разница температур (ΔT) зависит от геометрических размеров пресс-формы и образца, а также от их термодинамических параметров (теплоемкости, теплопроводности, и т.д.).

Расчеты температурных полей в пресс-форме и в образце не позволяют достаточно надежно оценить величину ΔT при нестационарных условиях нагрева. Это связано в первую очередь с отсутствием надежных данных по термодинамическим свойствам материалов оснастки и спекаемого порошка, а также с отсутствием релевантных моделей, учитывающих зависимость термодинамических свойств порошка от уровня его пористости.

Для оценки величины ΔT нами были проведены эксперименты с порошком WNiFe (ВНЖ-95) [50], для которого хорошо известна температура плавления γ -

фазы ($T_{пл} = 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Момент плавления γ -фазы легко выявляется по резкому скачку усадки, надежно измеряемой dilatометром входящим в состав установки DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System (точность измерения усадки составляла $\pm 0,004 \text{ мм}$). Нагрев порошка WNiFe (ВНЖ-95) проводился в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 12 мм в вакууме. Скорость нагрева составляла $V_n = 50 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$, величина приложенного давления $P = 70 \text{ МПа}$. В момент резкого скачка усадки пирометр, сфокусированный на поверхности пресс-формы, показывает $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, различие между реальной температурой на поверхности пресс-формы и температурой материала достигает $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для учета вклада теплового расширения в измеряемую dilatометром общую усадку системы «установка ЭИПС – пресс-форма – спекаемый образец» дополнительно проводились исследования теплового расширения системы без образцов (L_0 , мм). Истинная температурная зависимость усадки порошка (L_1 , мм) получалась путем вычитания зависимости $L_0(T)$ из экспериментальной зависимости $L(T)$, зафиксированной с помощью dilatометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625 (см. рисунок 36а). Температурные зависимости теплового расширения системы без образцов были получены для всех используемых в работе скоростей нагрева и температур спекания.

Поскольку диаметр заготовок в процессе спекания ограничен внутренним диаметром пресс-формы и не изменяется, то пересчет усадки $L_1(T)$ (рисунок 36а) в величину уплотнения $\rho/\rho_{теор}$ (рисунок 36б). проводился по выражению [50]:

$$\frac{\rho(T)}{\rho_{теор}} = \frac{L_{конеч}}{(L_{нач} - L_1(T))} \cdot \frac{\rho_{конеч}}{\rho_{теор}} \quad (1)$$

где $\rho(T)$ – значение плотности при температуре T , $L_1(T)$ – высота порошковой заготовки при температуре T , $L_{нач}$ – начальная высота порошковой заготовки, $L_{конеч}$ – конечная высота порошковой заготовки, $\rho_{конеч}$ – конечное значение плотности достигнутой в процессе спекания.

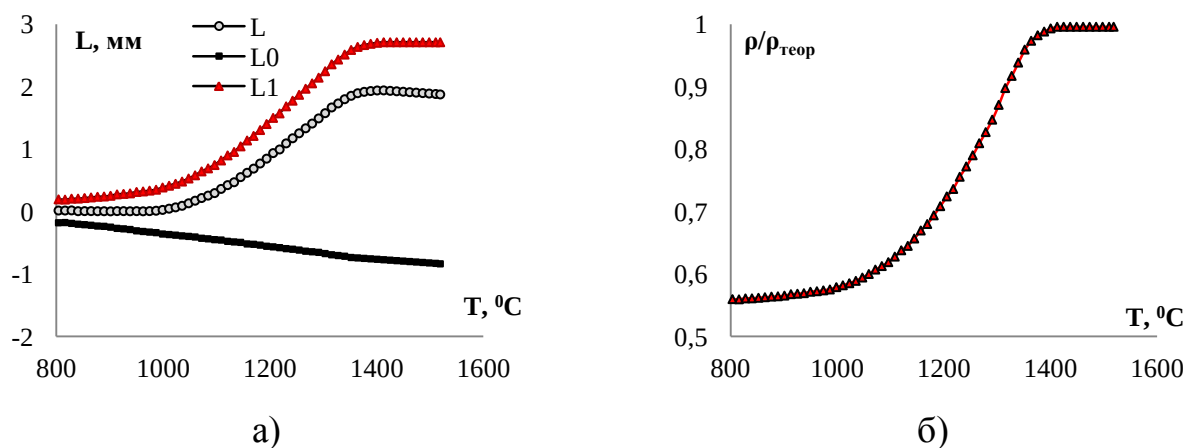


Рисунок 36 – Температурная зависимость усадки (а) и уплотнения (б) субмикрористаллического порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

После остывания спеченный образец извлекался из пресс-формы при помощи гидравлического пресса Сорокин-10т. Для удаления с поверхности образца остатков графитовой бумаги использовалась гидроабразивная установка Gidroabraziv KC-100, после чего образец высушивался при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

2.3. Описание процессов измерения физико-механических свойств керамик

Плотность спеченных образцов (ρ) измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Измерялась масса образца на воздухе и в воде. Значение плотности определялось по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{на воздухе}} \rho_{\text{воды}}}{m_{\text{на воздухе}} - m_{\text{в воде}}} \quad (2)$$

где $m_{\text{на воздухе}}$ – масса образца на воздухе, $m_{\text{в воде}}$ – масса образца в воде и $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды (выбиралась согласно табличным данным зависимости плотности воды от температуры на момент проведения измерений). Точность измерения ρ составляла $\pm 0,005\text{ г/см}^3$. Теоретическая плотность керамик принималась равной $\rho_{\text{теор}} = 3,992\text{ г/см}^3$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho_{\text{теор}} = 3,989\text{ г/см}^3$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, $\rho_{\text{теор}} = 3,993\text{ г/см}^3$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$, $\rho_{\text{теор}} = 4,0\text{ г/см}^3$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$. Погрешность определения $\rho/\rho_{\text{теор}}$, составляла $0,2\%$.

Для проведения дальнейших исследований образец разрезался пополам при помощи отрезного станка Struers Secotom-10. Плоскость поперечного реза полировалась при помощи полировального станка Buehler Ecomet 250 алмазными пастами с финишной обработкой на пасте 1/0.

Твердость по Виккерсу (H_V) определялась при помощи микротвердомера Struers Duramin-5 по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца при нагрузке 2 кг (19,6 Н). Время нагружения составляло 30 с. В качестве индентора была выбрана алмазная пирамида с углом при вершине 136° и длиной диагонали 500 мкм.

Трещиностойкость (K_{IC}) определялась на основе измерения длин трещин от углов отпечатка индентора Виккерса. Значения K_{IC} рассчитывались по методу Палмквиста [88]:

$$K_{IC} = 0,016 \frac{P_{инд}}{c^{3/2}} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \quad (3)$$

где $P_{инд}$ – нагрузка на индентор; c – расстояние от центра отпечатка до кончика трещины максимальной длины, H_V – твердость по Виккерсу, E – модуль упругости.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD – 7000 при следующих параметрах сканирования: диапазон сканирования углов $20-90^\circ$; шаг сканирования $0,04^\circ$; длительность экспозиции в каждой точке 3 с; скорость вращения образца 60 об./мин. Для расшифровки дифрактограмм использовалось программное обеспечение DIFFRACplus Evaluation package Release 2009 и база данных PDF-2 Release 2009.

Микроструктура образцов исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100 (МИСиС). Средний размер зерен в спеченной керамике вычислялся методом секущих при анализе не менее 200 зерен. Исследования зеренной структуры проводились на шлифах и изломах с использованием программы GoodGrains. Погрешность измерения среднего размера зерна составляла $\pm 0,2$ мкм.

ГЛАВА 3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Главе 3 приведены результаты экспериментальных исследований кинетики уплотнения порошков на основе оксида алюминия в условиях постоянной скорости нагрева и в условиях изотермической выдержки, а также результаты экспериментальных исследований кинетики роста зерен керамики на основе оксида алюминия в условиях изотермической выдержки.

3.1. Керамика на основе субмикронного порошка оксида алюминия

3.1.1. Исследование кинетики уплотнения порошков в условиях постоянной скорости нагрева при ЭИПС

В качестве объекта исследования выступали субмикронные порошки оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1), а также порошковые композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ об. % MgO (Серия 1.2), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ об. % TiO_2 (Серия 1.3) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ об. % Zr_2O_3 (Серия 1.4).

Исследование кинетики уплотнения в условиях постоянной скорости нагрева проводилось при нагревании порошков до температуры спекания $T_{\text{спек}} = 1520$ °C с различными скоростями нагрева на втором этапе спекания. Поскольку нижняя граница диапазона измерений температуры оптическим пирометром составляла 600 °C, нагрев пресс-форм до этой температуры (на первом этапе спекания) осуществлялся без контроля скорости нагрева и занимал 6 мин. Таким образом, средняя скорость нагрева до 600 °C составляла 100 °C/мин. Дальнейший нагрев до температуры спекания $T_{\text{спек}}$ осуществлялся со скоростями 10 °C/мин, 50 °C/мин, 100 °C/мин, 250 °C/мин, 350 °C/мин и 700 °C/мин. Для всех описанных выше режимов спекания изотермическая выдержка при температуре спекания $T_{\text{спек}}$ отсутствовала ($t = 0$). Давление, при котором осуществлялось спекание составляло $P = 70$ МПа. Давление прикладывалось до начала стадии интенсивной усадки и поддерживалось постоянным в течение всего процесса спекания.

Спекание осуществлялось в вакууме (6 Па). Нагрев осуществлялся в импульсном режиме 12:2. После завершения режима спекания образцы охлаждались в режиме выключенной установки. Режимы спекания и свойства полученных образцов приведены в таблицах 9-12. Микроструктура полученных образцов приведена на рисунках 37-40. Графики уплотнения исследуемых систем приведены на рисунках 41-42. Графики зависимости свойств полученных образцов от скорости спекания приведены на рисунках 43-44.

Таблица 9. Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1)

№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta\pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta\pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta\pm 0,5$)	$K_{1с}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ($\Delta\pm 0,7$)
1.1.1	1520	10	5,1	99,7	18,3	2,5
1.1.2		50	3,0	99,7	19,0	2,3
1.1.3		100	2,8	99,6	19,2	2,5
1.1.4		250	2,0	99,5	19,6	2,4
1.1.5		350	1,9	99,5	19,5	2,3
1.1.6		700	1,8	99,3	19,6	2,4

Таблица 10 – Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №1.2)

№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta\pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta\pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta\pm 0,5$)	$K_{1с}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ($\Delta\pm 0,7$)
1.2.1	1520	10	1	99,5	19,8	2,3
1.2.2		50	0,8	99,6	21,4	2,3
1.2.3		100	0,8	99,5	21,2	2,2
1.2.4		250	0,6	99,5	21,2	2,3
1.2.5		350	0,5	99,4	21,1	2,3
1.2.6		700	0,5	99,4	20,5	2,3

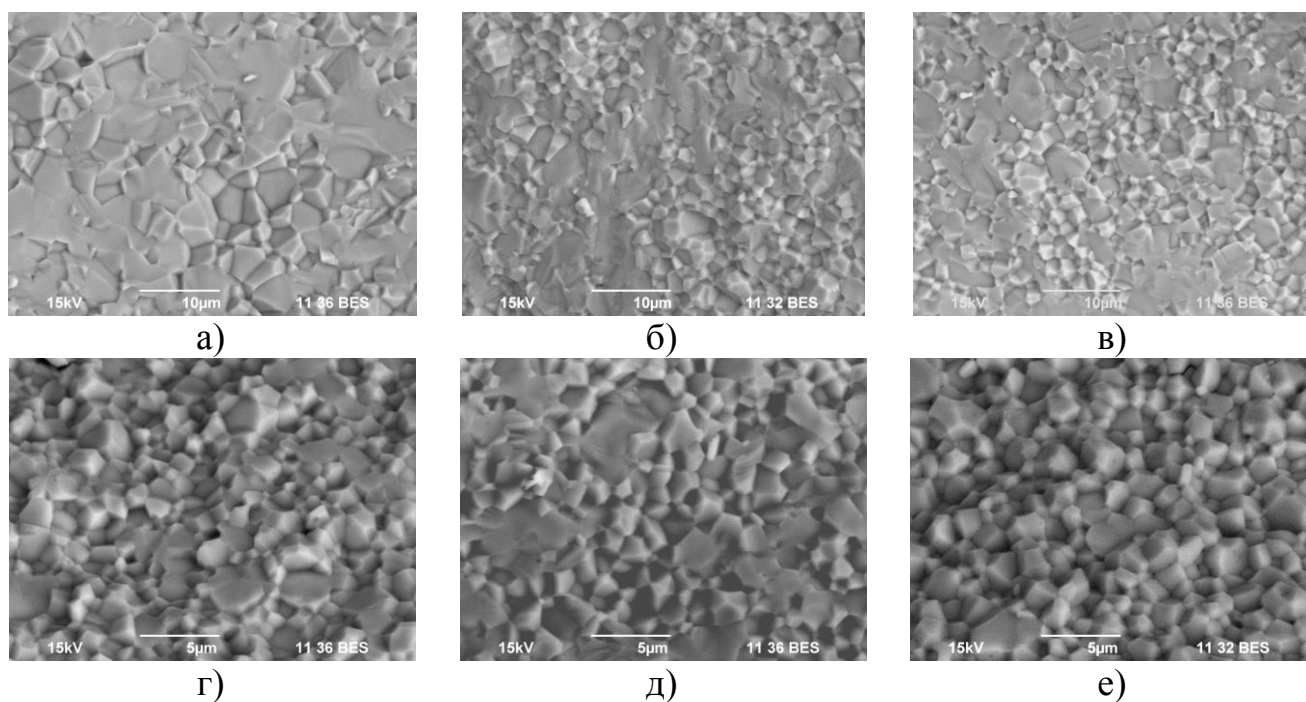


Рисунок 37 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) при температуре спекания $T = 1520^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), $250^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), $350^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и $700^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

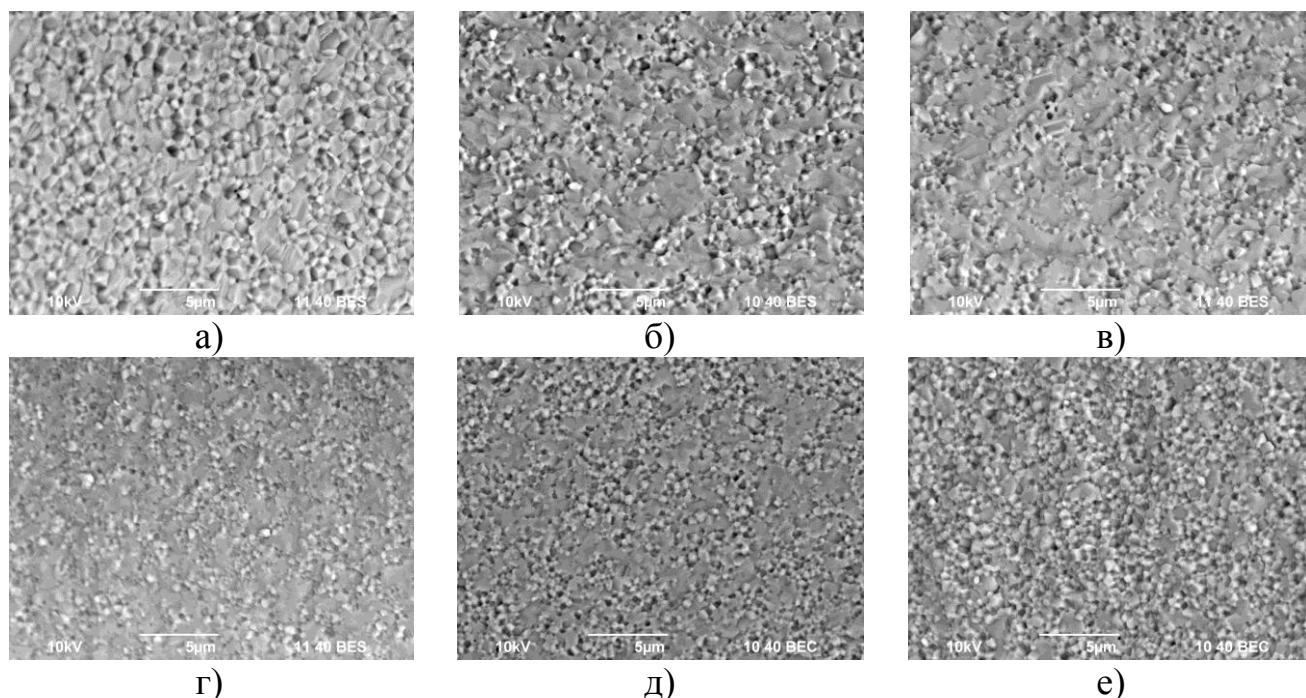
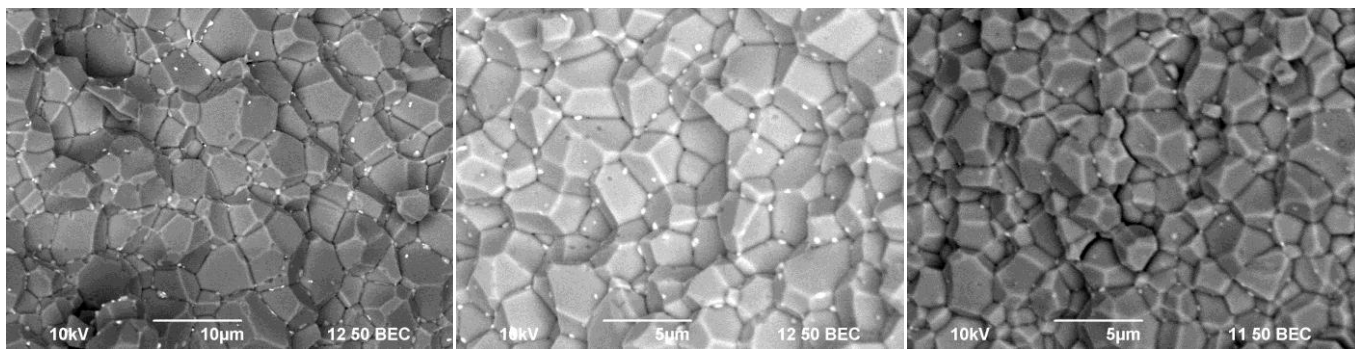


Рисунок 38 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №1.2) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1520^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), $250^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), $350^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и $700^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

Таблица 11 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. TiO_2 (Серия №1.3)

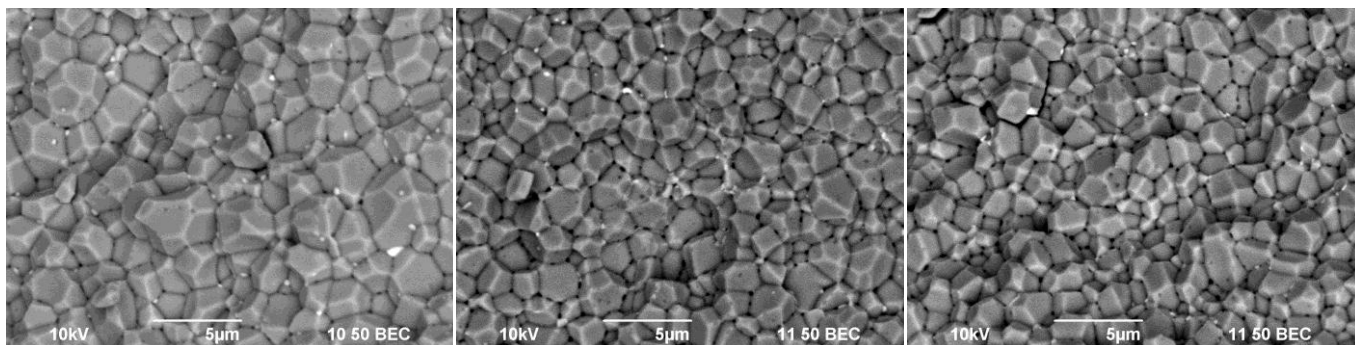
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
1.3.1	1520	10	7,2	98,3	16,0	3,2
1.3.2		50	4,1	98,2	16,7	3,0
1.3.3		100	2,8	98,3	17,1	3,1
1.3.4		250	2,8	98,1	16,9	3,0
1.3.5		350	2,4	97,9	16,9	3,2
1.3.6		700	2,4	97,6	16,5	2,9



а)

б)

в)



г)

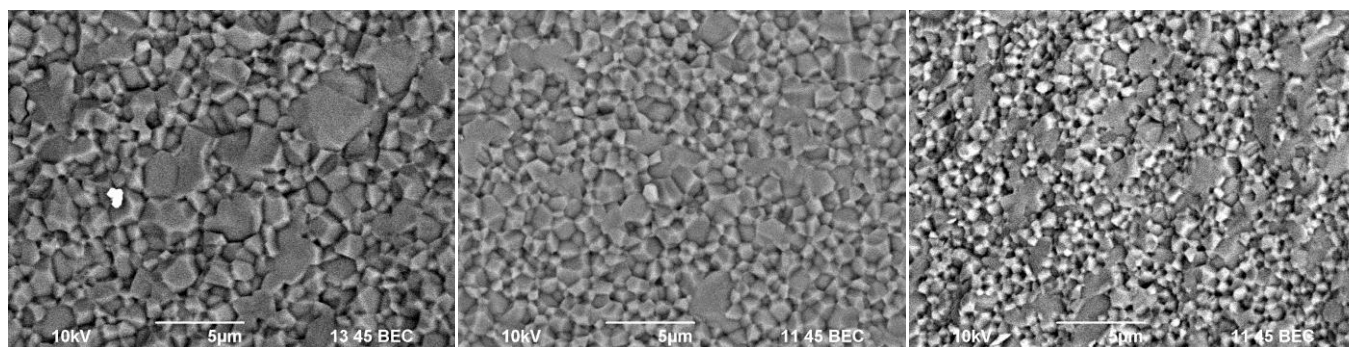
д)

е)

Рисунок 39 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. TiO_2 (Серия №1.3) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1520$ $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), 50 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), 100 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), 250 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), 350 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и 700 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

Таблица 12 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.4)

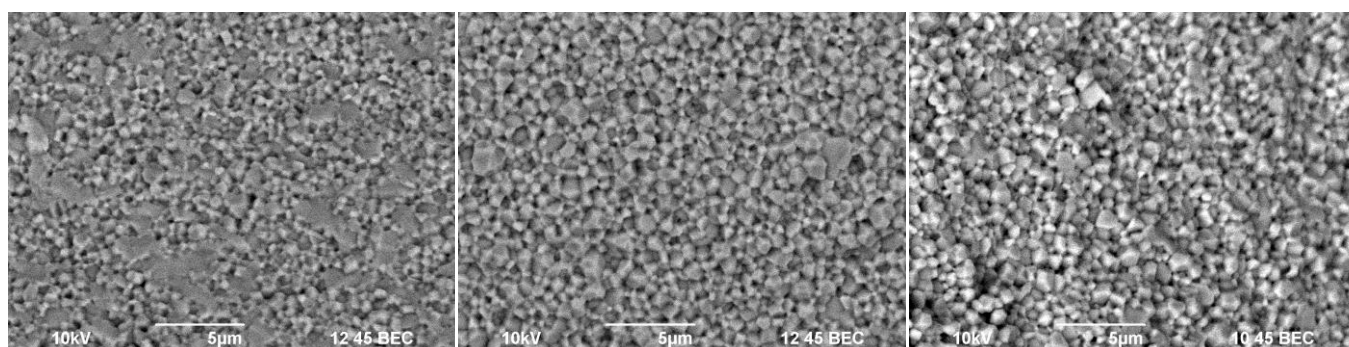
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
1.4.1	1520	10	1,4	99,6	19,3	2,8
1.4.2		50	1,2	99,5	19,6	2,7
1.4.3		100	0,8	99,4	20,7	2,6
1.4.4		250	0,7	99,0	20,5	2,6
1.4.5		350	0,7	98,9	19,7	2,5
1.4.6		700	0,7	98,5	19,1	2,6



а)

б)

в)



г)

д)

е)

Рисунок 40 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.4) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1520$ °C со скоростью нагрева 10 °C/мин (а), 50 °C/мин (б), 100 °C/мин (в), 250 °C/мин (г), 350 °C/мин (д) и 700 °C/мин (е). РЭМ

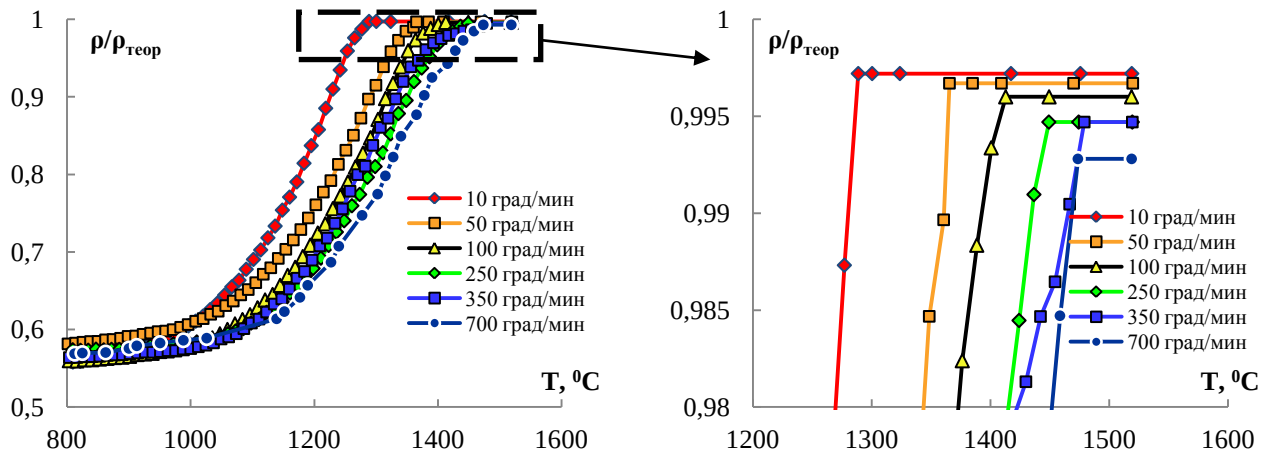


Рисунок 41 – Графики зависимости $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$ для ЭИПС при постоянной скорости нагрева для субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

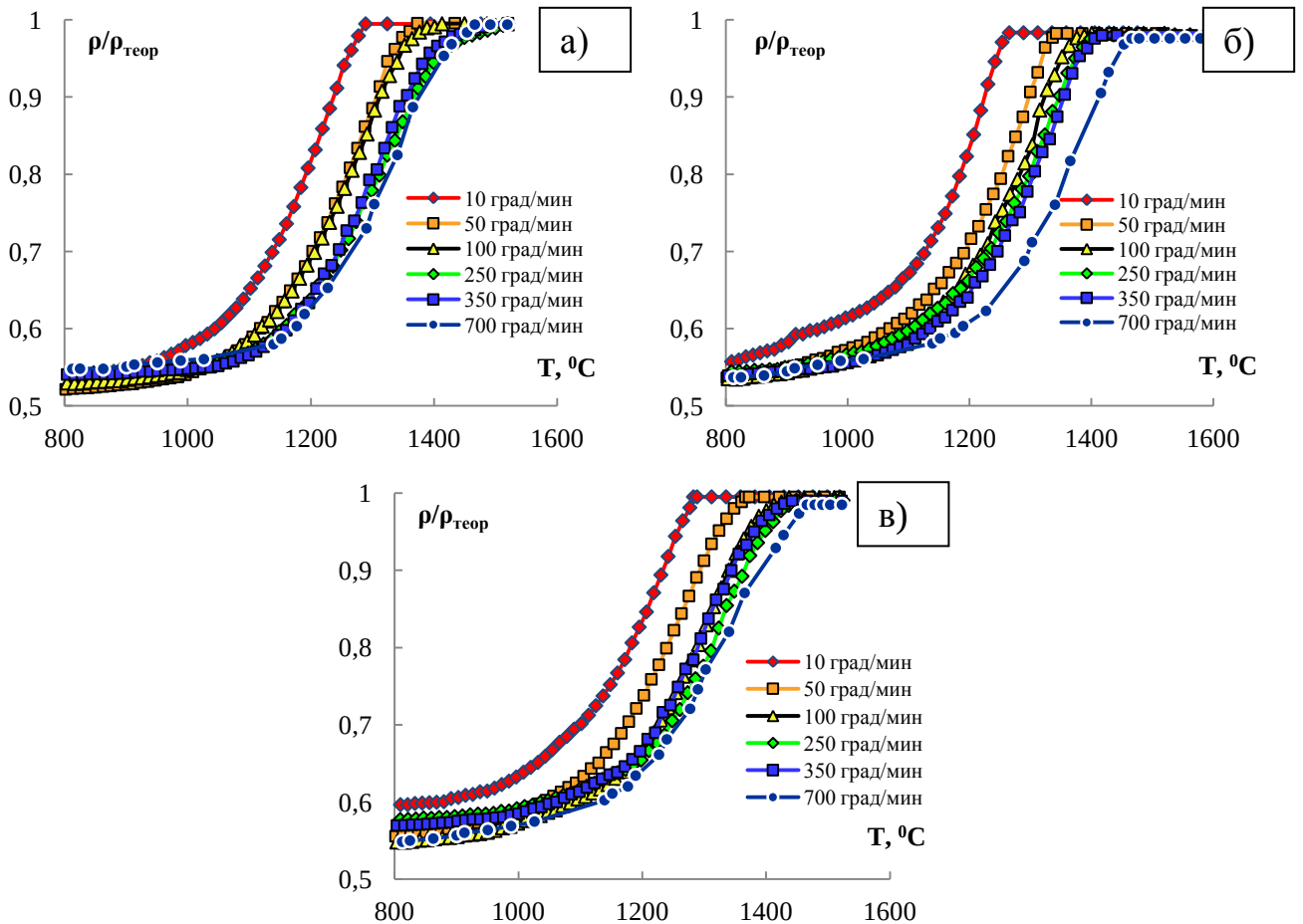


Рисунок 42 – Графики зависимости $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$ для ЭИПС при постоянной скорости нагрева для композиций на основе субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$, в) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$

Обобщение представленных на рисунках 41-42 графиков показывает, что температурные зависимости уплотнения (усадки) при всех исследуемых скоростях нагрева имеют монотонный характер вплоть до температуры, соответствующей окончанию усадки. Дальнейший нагрев вплоть до температуры спекания ($1520\text{ }^{\circ}\text{C}$) не приводит к изменению усадки.

Как видно из рисунков 41-42 увеличение скорости нагрева от $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $700\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ приводит к сдвигу графиков усадки в сторону больших температур на $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. На наш взгляд, этот сдвиг вызван «несовершенством» системы контроля, используемой в работе установки электроимпульсного плазменного спекания Dr. Sinter model SPS-625, а именно запаздыванием «отклика» гидравлической системы, контролирующей движение плунжеров пресса, на изменение высоты спекаемой порошковой прессовки при высоких скоростях нагрева.

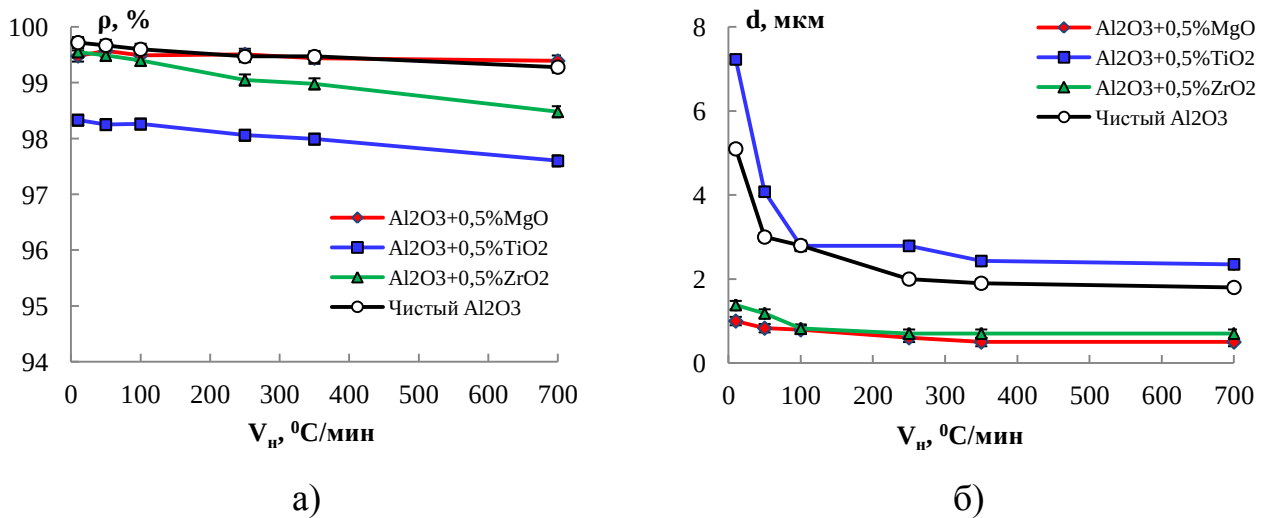


Рисунок 43 – Графики зависимости плотности (а) и размера зерна (б) от скорости нагрева порошковых композиций на основе субмикронного порошка



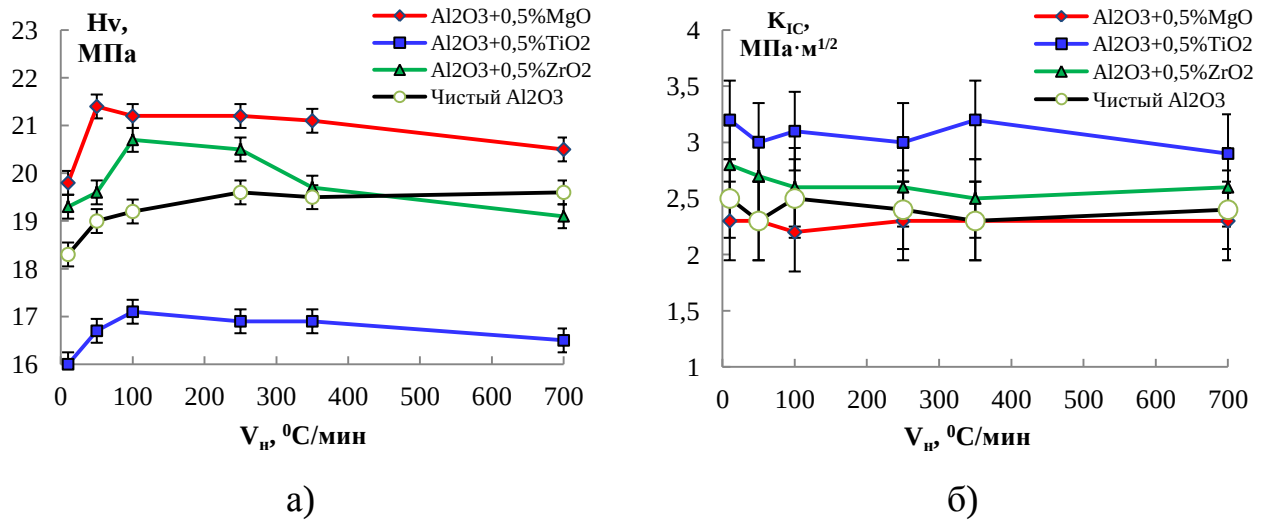


Рисунок 44 – Графики зависимости микротвердости (а) и коэффициента трещиностойкости (б) от скорости нагрева порошковых композиций на основе субмикронного порошка α - Al_2O_3

Как видно из графика, приведенного на рисунке 43а, повышение скорости нагрева (V_n) от 10 °C/мин до 700 °C/мин приводит к монотонному снижению относительной плотности спекаемых образцов. Для керамик, полученных из порошка чистого α - Al_2O_3 и композиции α - Al_2O_3 + 0,5%об. MgO снижение величины $\rho/\rho_{теор}$ составляет 0,2 – 0,4%, в то время как для композиций α - Al_2O_3 + 0,5%об. TiO_2 и α - Al_2O_3 + 0,5%об. ZrO_2 снижение относительной плотности $\rho/\rho_{теор}$ составляет 0,7 – 1,1 %.

Из графика, приведенного на рисунке 43б видно, что повышение скорости нагрева приводит к уменьшению среднего размера зерна спеченной керамики. Для керамик, полученных из порошка чистого α - Al_2O_3 повышение скорости нагрева от 10 °C/мин до 250 °C/мин (при $T = 1520$ °C) приводит к резкому снижению среднего размера зерна от $d = 5,1$ мкм до $d = 2,0$ мкм, дальнейшее повышение скорости нагрева до $V_n = 700$ °C/мин не оказывает влияния на величину размера зерна. Аналогичная зависимость наблюдается для керамик α - Al_2O_3 + 0,5%об. TiO_2 : повышение скорости нагрева от 10 °C/мин до 250 °C/мин приводит к снижению среднего размера зерна от $d = 7,2$ мкм до $d = 2,5$ мкм. Для керамик α - Al_2O_3 + 0,5%об. MgO и α - Al_2O_3 + 0,5%об. ZrO_2 снижение среднего

размера зерна при повышении скорости нагрева выражено существенно слабее, чем для чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и практически во всем интервале скоростей нагрева средний размер зерна в спеченной керамике составляет $\sim 1\text{--}1,5$ мкм. Следует также отметить, что средний размер зерна в оксиде алюминия с добавкой 0,5 об.% TiO_2 оказывается больше, чем в чистом оксиде алюминия спеченном в тех же температурно-скоростных условиях нагрева, а средний размер зерна в керамиках с добавкой 0,5 об.% MgO и 0,5 об.% ZrO_2 оказывается меньше, чем в чистом оксиде алюминия.

Как видно из графика, приведенного на рисунке 44а зависимости микротвердости керамики от скорости нагрева коррелируют с зависимостями размера зерна от скорости нагрева. Снижение размера зерна при повышении скорости нагрева от 10 °С/мин до 250 °С/мин приводит к повышению микротвердости в среднем на 7%, дальнейшее повышение скорости не оказывает существенного влияния на величину размера зерна, и как следствие на величину микротвердости. Наибольшей микротвердостью обладают керамики, полученные из композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ ($H_v = 19,8 - 21,4$ ГПа), наименьшей – керамики, полученные из композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ ($H_v = 16,0 - 17,1$ ГПа). При более высоких скоростях нагрева (350-700 °С/мин) наблюдается незначительное снижение твердости керамик, что, вероятно, обусловлено влиянием остаточной пористости на механические свойства (прочность) исследуемых керамик.

Из графика, приведенного на рисунке 44б видно, что повышение скорости нагрева не оказывает заметного влияния на коэффициент трещиностойкости спекаемых керамик, что может быть объяснено тем, что снижение среднего размера зерна при повышении скорости нагрева компенсируется увеличением остаточной пористости [89]. Коэффициент трещиностойкости керамик, полученных из порошка чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также композиций $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ составляет $K_{IC} \sim 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Коэффициент трещиностойкости керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ составляет $K_{IC} \sim 3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ (см. рисунок 44б).

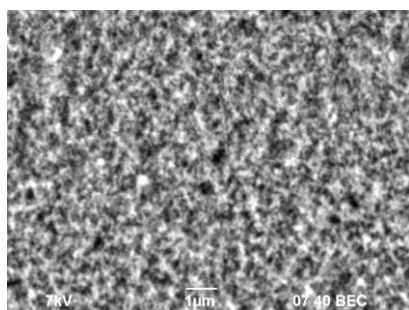
3.1.2. Исследование кинетики усадки порошков в условиях изотермической выдержки при ЭИПС

Исследования кинетики усадки проводилось на композициях из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 0,5 об.% оксидов металлов (MgO , TiO_2 , ZrO_2) при температурах $T = 1010, 1070$ и 1125 °С. Образцы нагревались до 600 °С со скоростью 100 °С/мин, дальнейший нагрев до температуры спекания осуществлялся со скоростью 25 °С/мин. Длительность изотермической выдержки составляла 60 мин. Давление составляло 70 МПа.

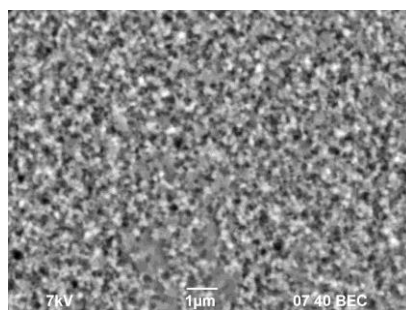
Режимы спекания, размер зерна и плотность спеченных образцов приведены в таблицах 13-16. Фотографии микроструктуры полученных образцов приведены на рисунках 45-48. Зависимости усадки от длительности изотермической выдержки приведены на рисунках 49-50. Значение $L_{\text{нач}}$, равное начальной высоте спекаемой заготовки, составляло $\sim 4,5$ мм.

Таблица 13 - Режимы спекания и параметры структуры образцов из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1)

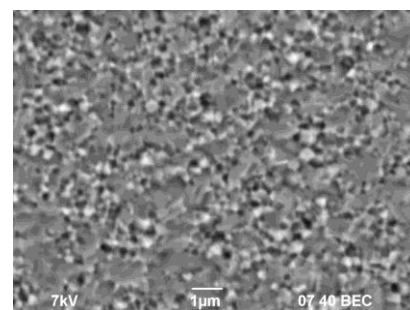
№ обр.	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	t , мин	d , мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)
1.1.7	1010	60	0,2	72,4
1.1.8	1070		0,2	75,9
1.1.9	1125		0,3	96,1



а)



б)

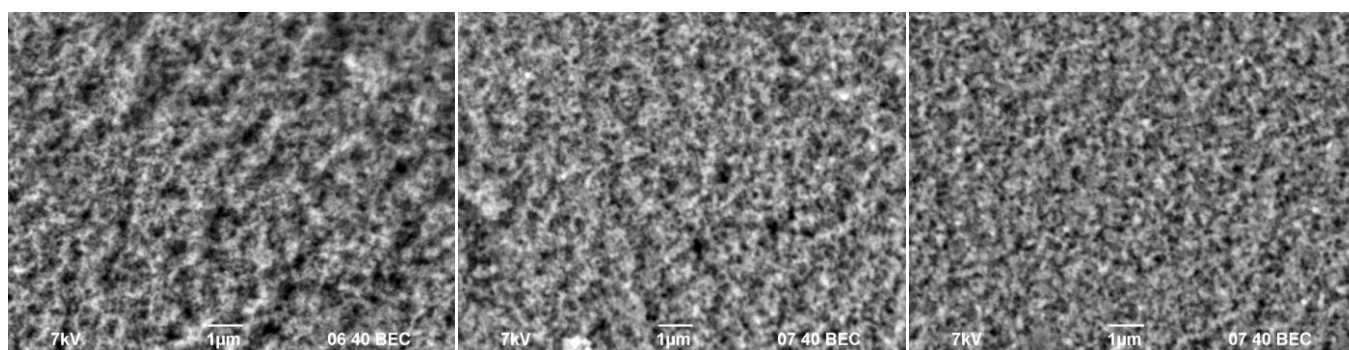


в)

Рисунок 45 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) при изотермической выдержке в течение $t=60$ мин при температуре $T_{\text{спек}} = 1010$ °С (а), 1070 °С (б), 1125 °С (в). РЭМ

Таблица 14 - Режимы спекания и параметры структуры образцов из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. MgO (Серия №1.2)

№ обр.	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)
1.2.7	1010	60	0,2	62,4
1.2.8	1070		0,2	65,7
1.2.9	1125		0,2	85,2



а)

б)

в)

Рисунок 46 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. MgO (Серия №1.2) при изотермической выдержке в течение $t=60$ мин при температуре $T_{\text{спек}} = 1010 ^\circ\text{C}$ (а), $1070 ^\circ\text{C}$ (б), $1125 ^\circ\text{C}$ (в). РЭМ

Таблица 15 - Режимы спекания и параметры структуры образцов из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. TiO_2 (Серия №1.3)

№ обр.	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)
1.3.7	1010	60	0,2	59,5
1.3.8	1070		0,2	75,2
1.3.9	1125		0,2	85,5

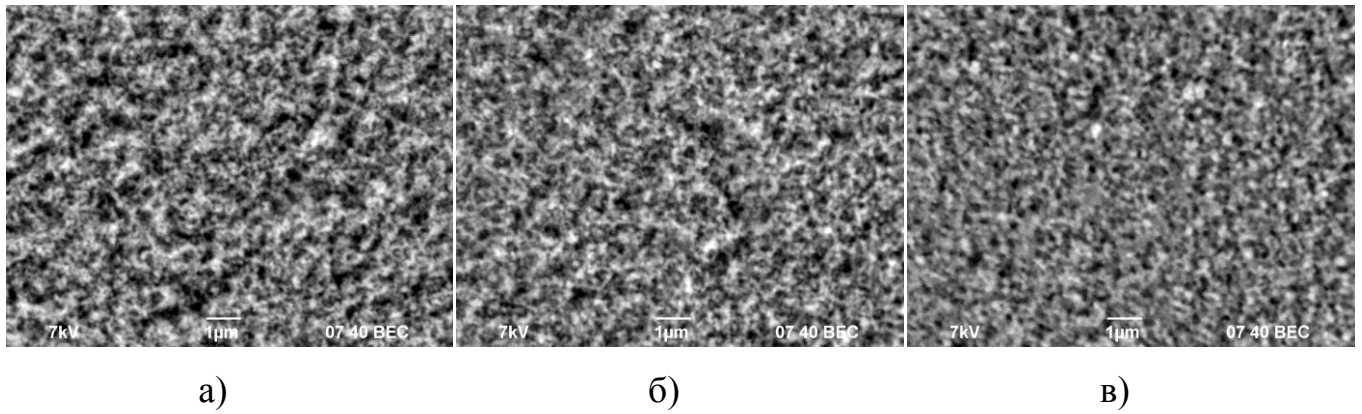


Рисунок 47 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №1.3) при изотермической выдержке в течение $t=60$ мин при температуре $T_{\text{спек}} = 1010^\circ\text{C}$ (а), 1070°C (б), 1125°C (в).

РЭМ

Таблица 16 - Режимы спекания и параметры структуры образцов из субмикронного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0,5%об. ZrO_2 (Серия №1.4)

№ обр.	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$d, \text{мкм} (\Delta \pm 0,2)$	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \% (\Delta \pm 0,2)$
1.4.7	1010	60	0,2	64,7
1.4.8	1070		0,2	75,5
1.4.9	1125		0,2	86,0

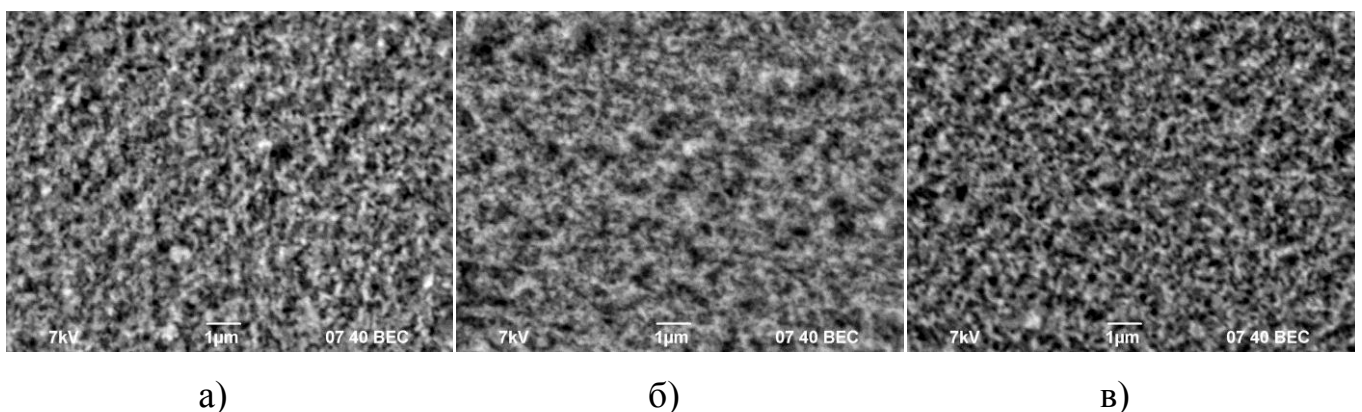


Рисунок 48 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0,5%об. ZrO_2 (Серия №1.4) при изотермической выдержке в течение $t=60$ мин при температуре $T_{\text{спек}} = 1010^\circ\text{C}$ (а), 1070°C (б), 1125°C (в). РЭМ

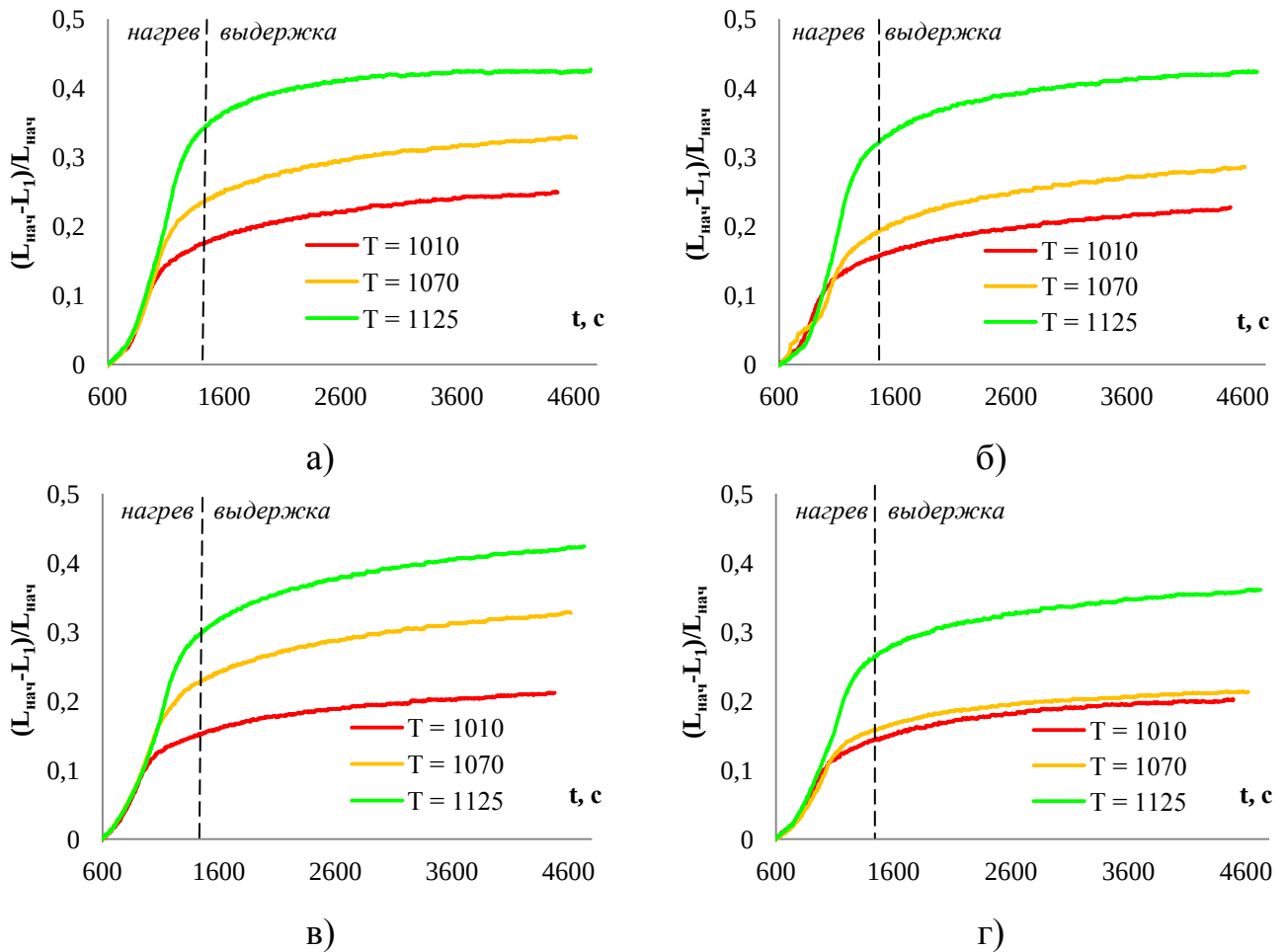


Рисунок 49 – Зависимость относительной усадки от длительности изотермической выдержки при температурах $T = 1010, 1070$ и 1125 °С для порошков: а) чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1), б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №1.2), в) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №1.3), г) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.4)

Как видно из графиков, представленных на рисунке 49 повышение температуры изотермической выдержки от $T = 1010$ °С до $T = 1125$ °С приводит к росту значения относительной усадки. В частности, для чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышение температуры выдержки от 1010 до 1125 °С приводит к увеличению $(L_{\text{нач}} - L_1)/L_{\text{нач}} = 0,25$ до $0,40$, что соответствует росту относительной плотности $\rho/\rho_{\text{теор}}$ от $72,4\%$ до $96,1\%$ (таблица 13). Отметим, что в интервале температур $1010\text{-}1125$ °С угол наклона кривых усадки на этапе изотермической выдержки, пропорциональный скорости усадки, увеличивается при повышении температуры выдержки (рисунок 49а). Средний размер зерна в спеченной керамике на стадии

изотермической выдержки остается постоянным и близок к начальному размеру частиц оксида алюминия для всех исследуемых композиций (см. таблицы 13-16).

Следует отметить, что использование изотермической выдержки в течение $t=60$ мин при $T = 1125$ °С не позволило получить из порошков на основе композиций с содержанием MgO , TiO_2 и ZrO_2 керамику с плотностью более 90%.

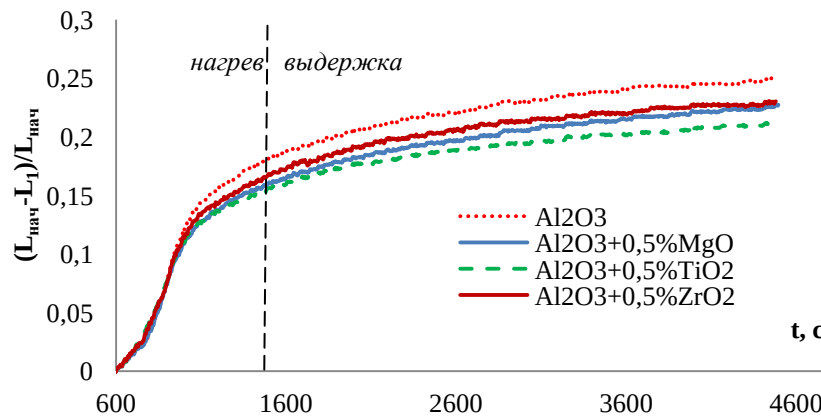


Рисунок 50 – Сравнение зависимостей относительной усадки от длительности изотермической выдержки при температуре $T = 1010$ °С композиций на основе субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha-Al_2O_3$

Как видно из рисунка 50, «введение» в керамику малых добавок MgO , TiO_2 и ZrO_2 приводит к снижению величины усадки по сравнению с усадкой чистого оксида алюминия на стадии изотермической выдержки, при этом угол наклона кривой усадки для исследуемых композиций остается неизменным.

3.1.3. Исследование кинетики роста зерен в условиях изотермической выдержки при ЭИПС

Для устранения возможного влияния остаточных пор исследования кинетики роста зерен были проведены на образцах, предварительно спеченных до максимальной плотности, что для композиций на основе субмикронного порошка $\alpha-Al_2O_3$ соответствовало $\rho/\rho_{теор} = 99,5\%$.

Длительность изотермической выдержки при исследовании кинетики роста зерен при ЭИПС составляла 3, 10 и 30 минут. Выдержка проводилась при

температурах 1320 °С, 1420 °С и 1520 °С. Нагрев до температуры выдержки осуществлялся со скоростью 100 °С/мин. Спекание (выдержка) образцов осуществлялась в вакууме. Приложенное давление составляло 70 МПа.

Режимы спекания и свойства полученных образцов приведены в таблицах 17-20. Микроструктура полученных образцов приведена на рисунках 51-54. Графики зависимостей физико-механических свойств керамик от длительности изотермической выдержки при различных температурах приведены на рисунках 55-58.

Таблица 17 – Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка α -Al₂O₃ (Серия №1.1)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1c} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
1.1.10	1320	0	0,2	96,3	19,5	2,3
1.1.11		3	1,6	99,6	20,3	2,4
1.1.12		10	2,2	99,7	19,6	2,5
1.1.13		30	3,3	99,7	19,0	2,8
1.1.14	1420	0	0,8	99,6	20,1	2,4
1.1.15		3	4,0	99,6	18,5	2,6
1.1.16		10	5,5	99,7	18,3	2,6
1.1.17		30	8,2	99,7	17,3	2,9
1.1.18	1520	0	2,5	99,7	18,1	3,1
1.1.19		3	10,5	99,6	16,9	3,2
1.1.20		10	13,1	99,6	17,0	3,0
1.1.21		30	18	99,7	16,0	3,1

Таблица 18 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 0,5%об. MgO (Серия №1.2)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta\pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta\pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta\pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta\pm 0,7$)
1.2.10	1320	0	0,2	95,1	19,3	3,4
1.2.11		3	0,3	99,3	22,4	2,8
1.2.12		10	0,4	99,4	21,9	2,8
1.2.13		30	0,5	99,5	21,2	2,7
1.2.14	1420	0	0,5	99,3	22,2	3,1
1.2.15		3	0,6	99,5	21,2	2,8
1.2.16		10	0,8	99,5	20,8	2,7
1.2.17		30	1,1	99,6	19,9	3,0
1.2.18	1520	0	0,8	99,5	20,7	2,5
1.2.19		3	1,0	99,5	19,6	2,5
1.2.20		10	1,3	99,5	19,3	2,6
1.2.21		30	1,7	99,6	19,1	3,1

Таблица 19 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 0,5%об. TiO₂ (Серия №1.3)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta\pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta\pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta\pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta\pm 0,7$)
1.3.10	1320	0	0,4	99,4	15,8	3,5
1.3.11		3	2,4	99,5	16,6	3,6
1.3.12		10	3,2	99,5	16,1	3,7
1.3.13		30	4,5	99,4	16,2	3,7
1.3.14	1420	0	1,6	99,4	17,8	3,1
1.3.15		3	5,9	99,5	16,7	3,3
1.3.16		10	9,2	99,4	16,4	3,3

Продолжение таблицы 19

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
1.3.17	1420	30	14	99,4	15,4	3,4
1.3.18	1520	0	5,3	99,5	16,4	3,5
1.3.19		3	11,6	99,4	15,6	3,3
1.3.20		10	17	99,4	15,6	3,1
1.3.21		30	25,3	99,4	15,3	2,0

Таблица 20 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.4)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
1.4.10	1320	0	0,2	83,2	10,7	3,6
1.4.11		3	0,2	97,3	21,5	3,2
1.4.12		10	0,3	99,1	22,7	3,0
1.4.13		30	0,4	99,4	22,5	2,9
1.4.14	1420	0	0,3	98,4	22,2	3,2
1.4.15		3	0,4	99,4	21,2	3,2
1.4.16		10	0,9	99,5	20,4	3,1
1.4.17		30	1,3	99,5	18,9	3,2
1.4.18	1520	0	0,8	99,4	20,5	3,5
1.4.19		3	2	99,5	18,1	3,6
1.4.20		10	2,5	99,5	17,6	3,4
1.4.21		30	3,2	99,5	17,6	3,6

Обобщение представленных в таблице 17 экспериментальных результатов показывает, что в интервале температур 1420-1520 °C плотность чистого оксида алюминия непосредственно в процессе нагрева ($t = 0$ мин) достигает величины 99,6% от своей теоретической величины и в дальнейшем, при увеличении

времени изотермической выдержки до 30 мин, незначительно увеличивается до 99,7%. Изотермическая выдержка при более низкой температуре (1320 °С) позволяет достичь указанной относительной плотности (99,6-99,7%) за время от 3 до 10 мин (см. таблицу 17). В целом аналогичный характер зависимости плотности от времени изотермической выдержки наблюдается и для керамик $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (таблица 18), $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (таблица 19) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (таблица 20). Незначительные отличия можно выделить только для керамик с добавкой оксида циркония (Серия 1.4), в которых относительная плотность на начальной стадии спекания (при малых временах и низких температурах) оказывается заметно ниже, чем в чистом оксиде алюминия и в керамиках с добавками оксида магния и оксида титана. При больших временах выдержки или более высоких температурах относительная плотность керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ достигает величины 99,5% и далее не меняется.

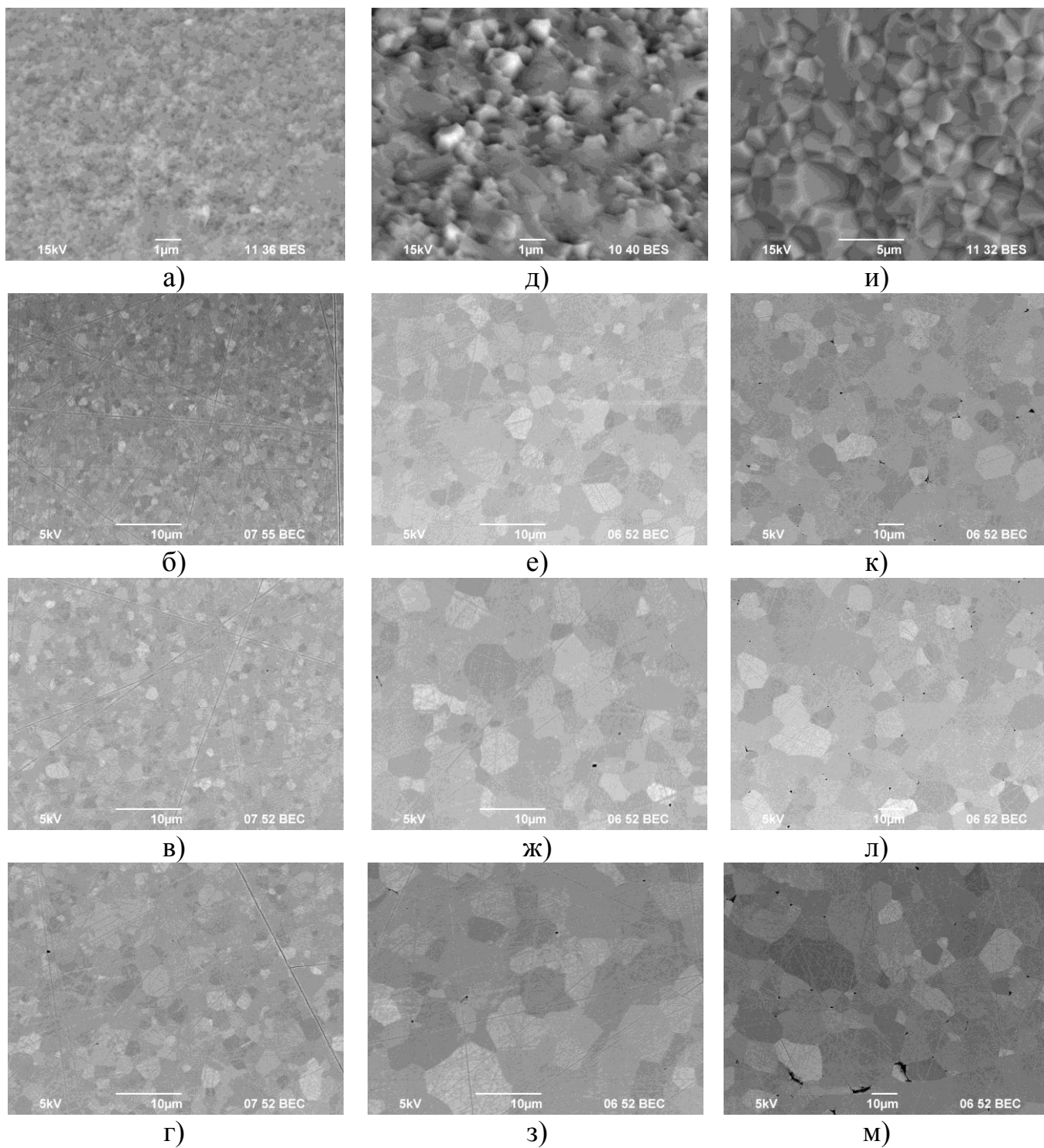


Рисунок 51 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка α - Al_2O_3 (Серия №1.1) методом ЭИПС при температурах 1320 °C (а, б, в, г), 1420 °C (д, е, ж, з) и 1520 °C (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

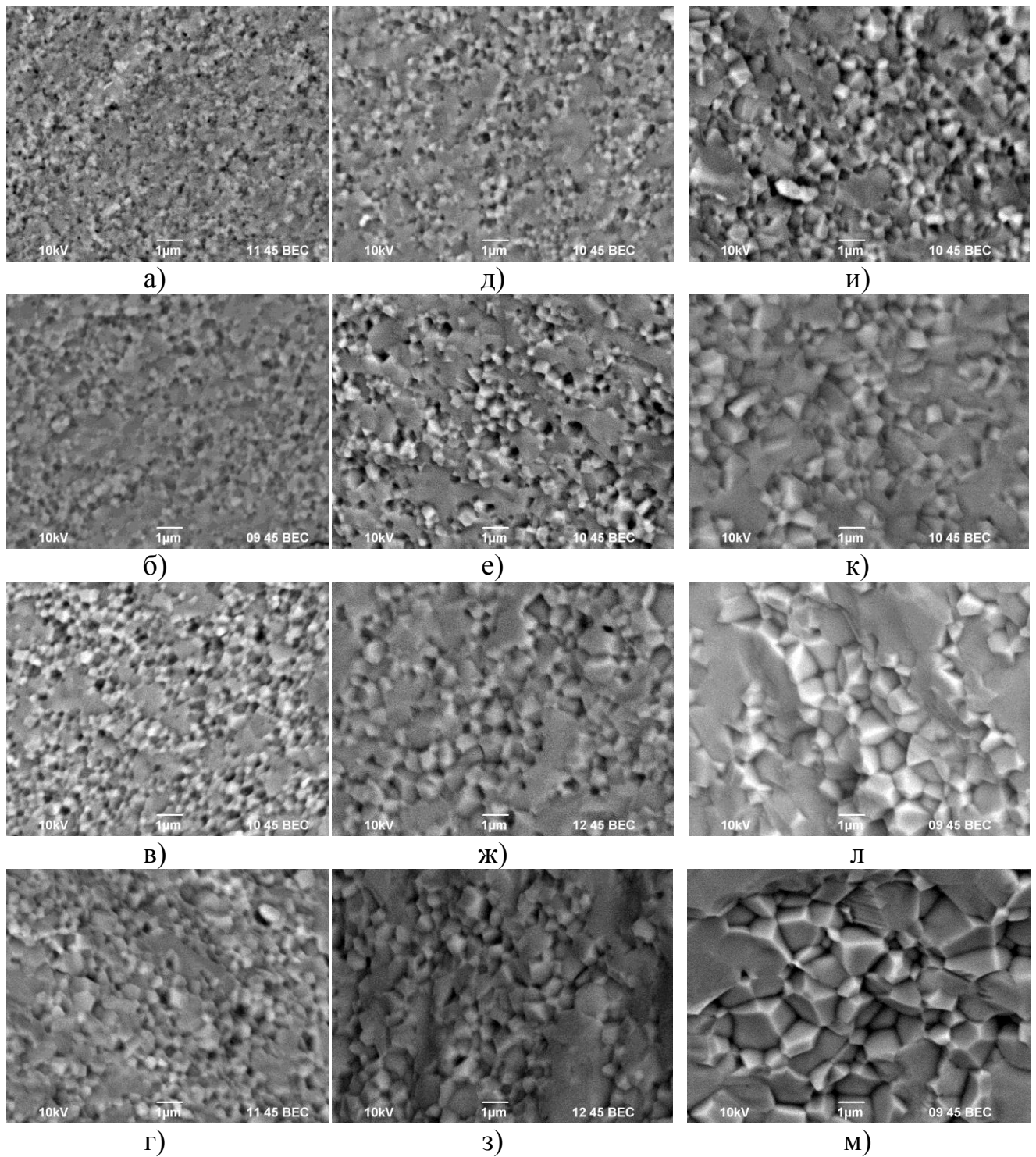


Рисунок 52 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №1.2) методом ЭИПС при температурах 1320 °С (а, б, в, г), 1420 °С (д, е, ж, з) и 1520 °С (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

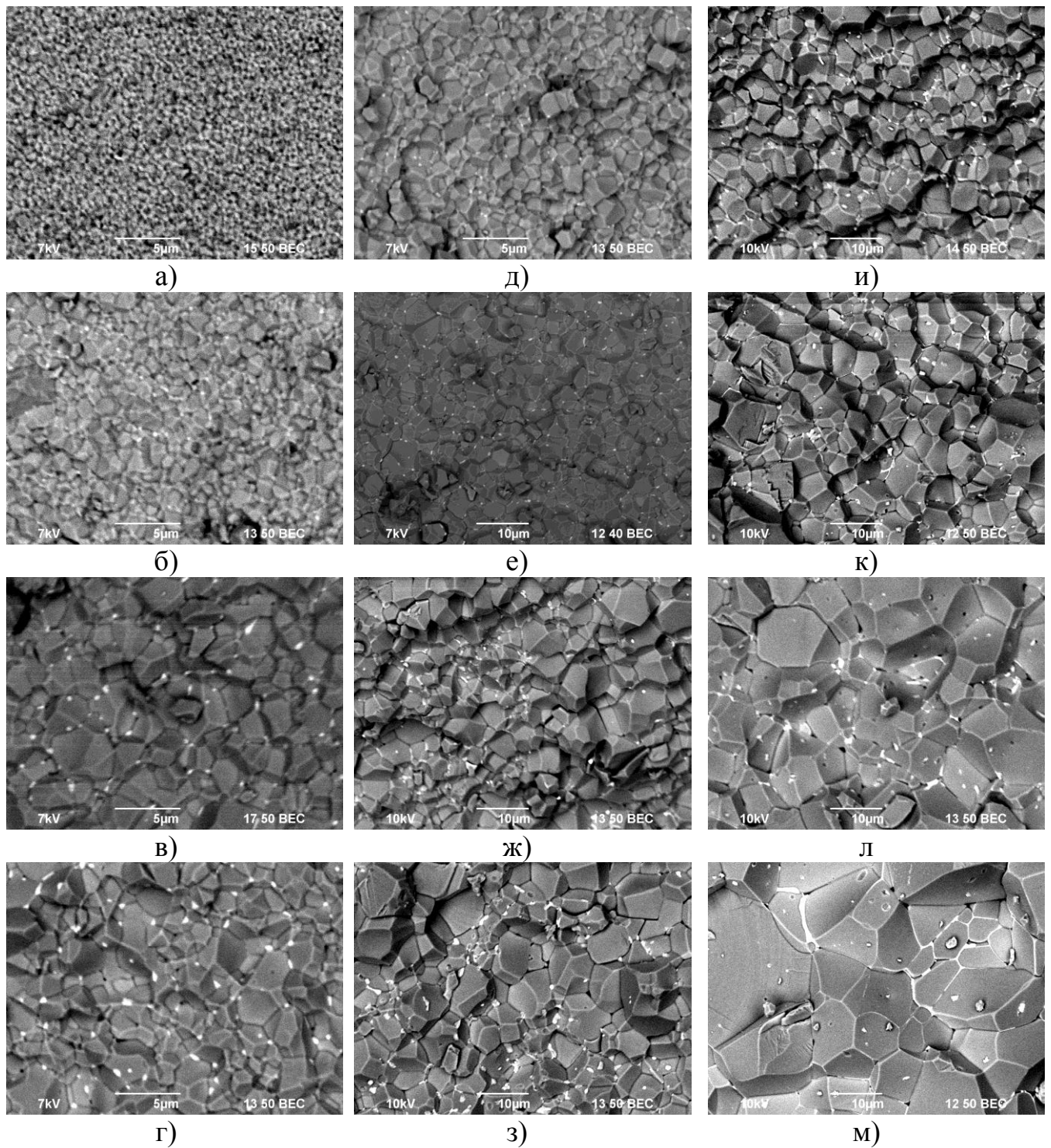


Рисунок 53 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №1.3) методом ЭИПС при температурах 1320 °С (а, б, в, г), 1420 °С (д, е, ж, з) и 1520 °С (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

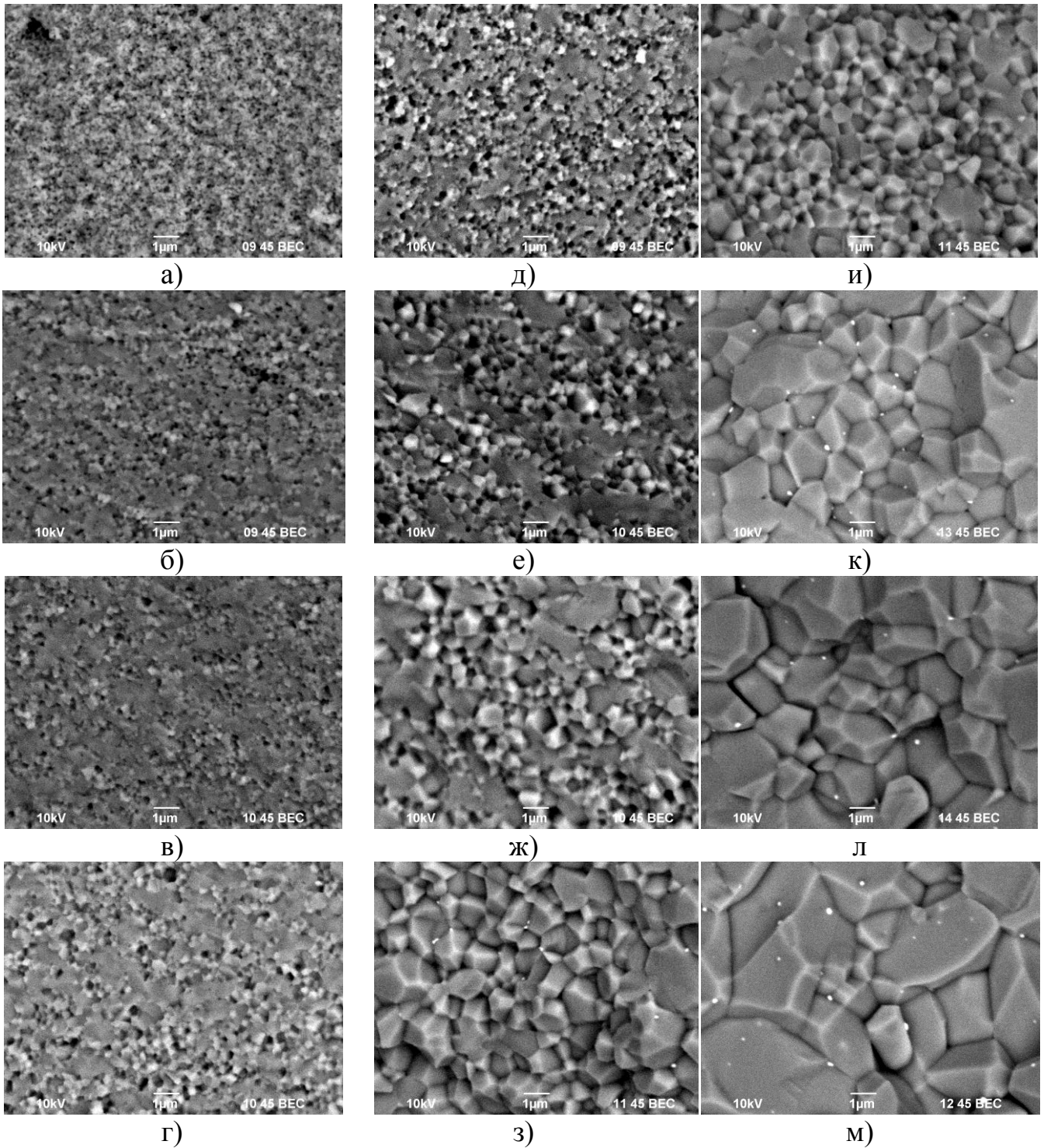
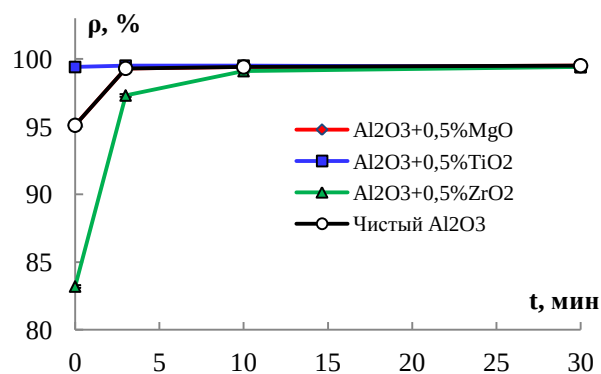
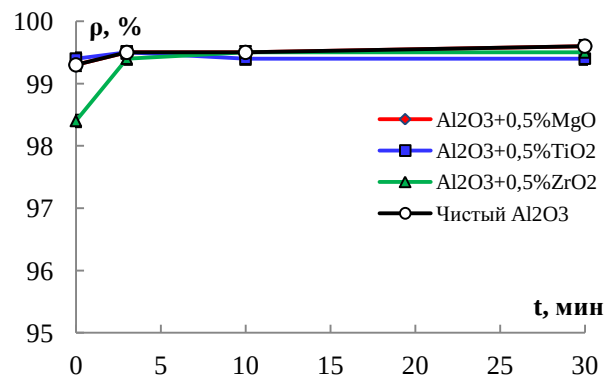


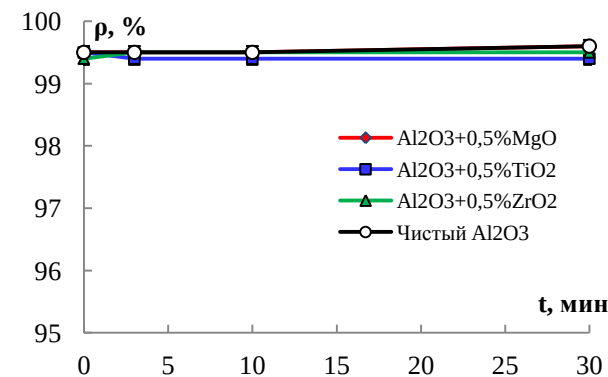
Рисунок 54 - Микроструктура керамики, полученной из субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.4) методом ЭИПС при температурах 1320 °С (а, б, в, г), 1420 °С (д, е, ж, з) и 1520 °С (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ



а)

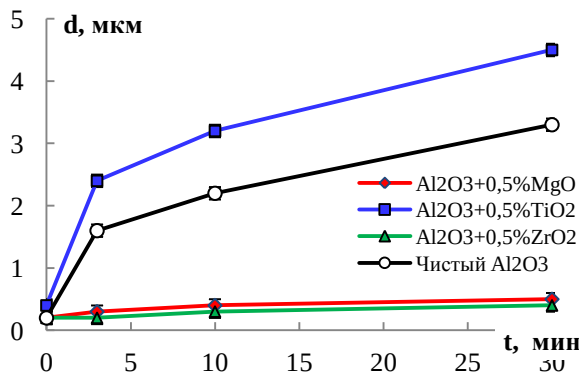


б)

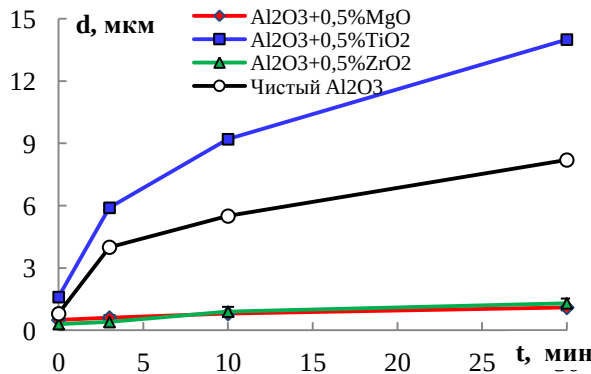


в)

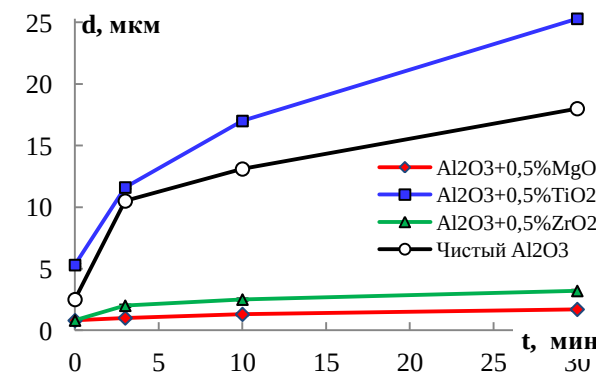
Рисунок 55 – Зависимость плотности спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе субмикронного α - Al_2O_3 при температуре: а) $T = 1320^\circ\text{C}$, б) $T = 1420^\circ\text{C}$, в) $T = 1520^\circ\text{C}$



а)

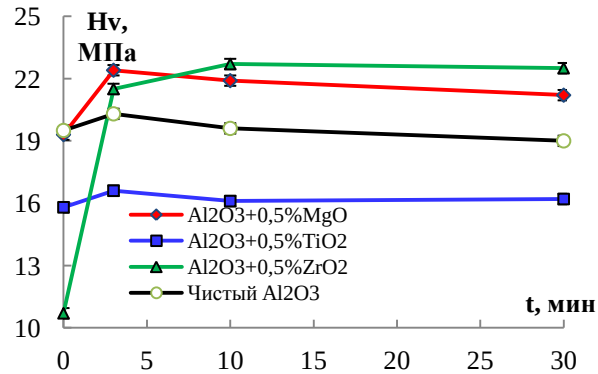


б)

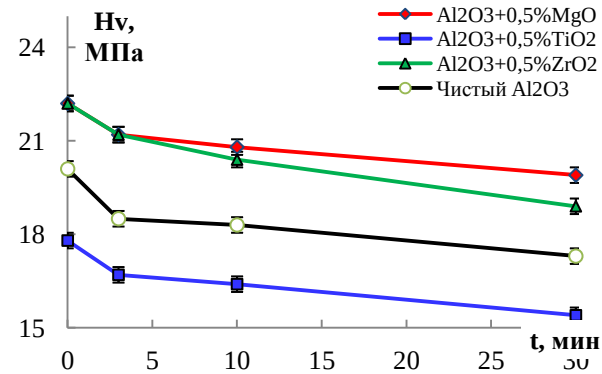


в)

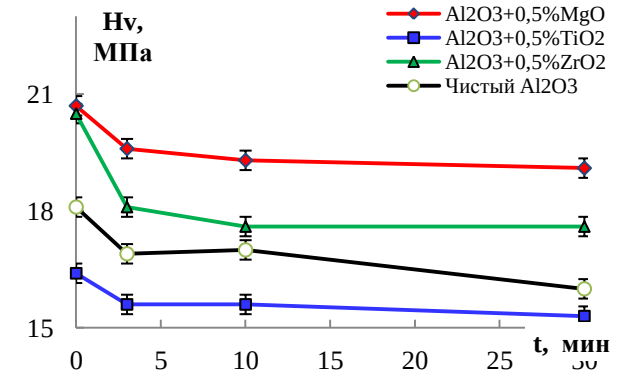
Рисунок 56 – Зависимость среднего размера зерна спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе субмикронного α - Al_2O_3 при температуре: а) $T = 1320^\circ\text{C}$, б) $T = 1420^\circ\text{C}$, в) $T = 1520^\circ\text{C}$



а)

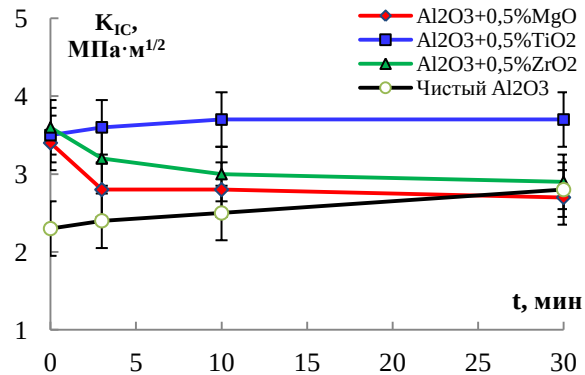


б)

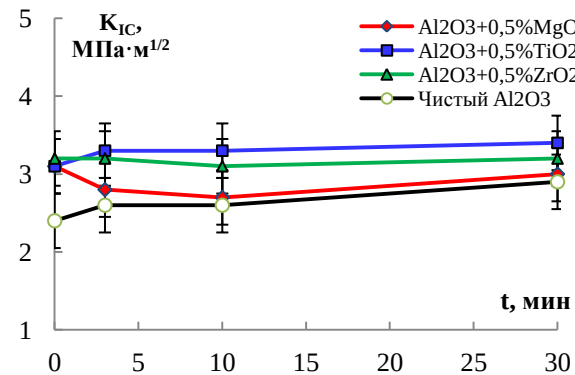


в)

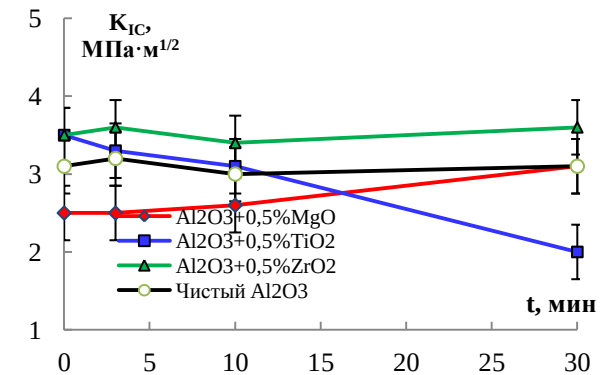
Рисунок 57 – Зависимость микротвердости спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе субмикронного α -Al₂O₃ при температуре: а) T = 1320 °C, б) T = 1420 °C, в) T = 1520 °C



а)



б)



в)

Рисунок 58 – Зависимость коэффициента трещиностойкости спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе субмикронного α -Al₂O₃ при температуре: а) T = 1320 °C, б) T = 1420 °C, в) T = 1520 °C

Как видно из графиков, представленных на рисунке 56, малые добавки оксидов металлов MgO , TiO_2 и ZrO_2 оказывают существенное влияние на кинетику роста зерен оксида алюминия при изотермической выдержке в условиях ЭИПС. Выдержка в течение $t = 30$ минут при температуре $T = 1320^\circ\text{C}$ приводит к увеличению среднего размера зерна в чистой керамике $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1) от $d = 0,2$ мкм до $d = 3,3$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия 1.2) от $d = 0,2$ мкм до $d = 0,5$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия 1.3) от $d = 0,4$ мкм до $d = 4,5$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия 1.4) от $d = 0,2$ мкм до $d = 0,4$ мкм. Таким образом, введение в порошок оксида алюминия добавки MgO и ZrO_2 приводит к снижению среднего размера зерна керамики приблизительно в 6 раз по сравнению с чистым оксидом алюминия. Введение в порошок оксида алюминия добавки TiO_2 приводит к увеличению среднего размера зерна керамики в 1,3 раза по сравнению с чистым оксидом алюминия, спеченным в тех же температурно-временных режимах ЭИПС.

Использование аналогичной 30-минутной выдержки при температуре ЭИПС $T = 1420^\circ\text{C}$ приводит к росту среднего размера зерна до $d = 8,2$ мкм, $d = 1,1$ мкм, $d = 14$ мкм и $d = 1,3$ мкм в керамиках из Серий 1.1 (оксид алюминия), 1.2 (система $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$), 1.3 (система $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$) и 1.4 (система $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$), соответственно. Отметим, что при указанной температуре влияние частиц оксида магния на стабилизацию структуры оксида алюминия оказывается более сильным, чем влияние частиц оксида циркония. Средний размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ после выдержки в течение 30 минут при температуре 1420°C оказывается в $\sim 1,7$ раза больше чем в чистом оксиде алюминия.

Дальнейшее увеличение температуры выдержки до $T = 1520^\circ\text{C}$ ($t = 30$ мин) приводит приблизительно к двухкратному увеличению размера зерен керамик. Размер зерна в чистом оксиде алюминия (Серия 1.1) увеличивается до $d = 18$ мкм, размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия 1.2) составляет $d = 1,7$ мкм, размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия 1.3) равен $d = 25,3$ мкм, а размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия 1.4) составляет $d = 3,2$ мкм.

Таким образом, добавление в чистый порошок оксида алюминия 0,5%об. TiO_2 приводит к увеличению среднего размера зерна керамики в 1,4 раза, в то время как добавление 0,5%об. ZrO_2 и 0,5%об. MgO приводит к снижению среднего размера зерен в 5,6 и 10,5 раз, соответственно.

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 57 зависимости микротвердости керамики от длительности изотермической выдержки при температурах 1420 °С и 1520 °С коррелируют с зависимостями $d(t)$ (рисунок 56б, в): увеличение среднего размера зерна при изотермической выдержке приводит к снижению микротвердости. Повышение времени изотермической выдержки до 3 мин при температуре 1320 °С приводит к значительному повышению микротвердости керамик на основе оксида алюминия (см. рисунок 56а), что, по нашему мнению, обусловлено быстрым увеличением плотности керамик в данном интервале температур и времен изотермической выдержки (см. рисунок 55а). Быстрое увеличение плотности позволяет «компенсировать» снижение твердости обусловленное ростом зерен в оксиде алюминия и керамиках на его основе.

Обобщение полученных экспериментальных результатов показывает, что увеличение времени изотермической выдержки от 0 до 30 мин при $T = 1520$ °С приводит к снижению твердости керамики, полученной из порошка чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1) от $H_V = 20,3$ ГПа до $H_V = 16,0$ ГПа. Твердость керамик, полученных из композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. MgO}$ (Серия 1.2) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. ZrO}_2$ (Серия 1.4) при увеличении времени выдержки от 0 до 30 мин снижается от $H_V = 22,5$ ГПа до $H_V = 19,1$ ГПа и $H_V = 17,6$ ГПа, соответственно. Твердость керамик, полученных из композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. TiO}_2$ методом ЭИПС (Серия 1.3) снижается с $H_V = 16,6$ ГПа до $H_V = 15,3$ ГПа.

Таким образом, керамики, полученные методом ЭИПС из композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. MgO}$ (Серия 1.2) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. ZrO}_2$ (Серия 1.4) обладают более высокой твердостью, чем керамики из чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. TiO}_2$ (Серия 1.3). Наименьшей твердостью обладают керамики, полученные методом ЭИПС из оксида алюминия с добавкой 0,5% оксида титана.

Отметим, что несмотря на низкое значение твердости, керамики, полученные из композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес.}\text{TiO}_2$ (Серия 1.3) обладают более высоким коэффициентом трещиностойкости (рисунок 58а), однако при превышении среднего размера зерен определенного значения трещиностойкость резко снижается (рисунок 58в) от $K_{\text{IC}} \sim 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $K_{\text{IC}} \sim 2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Трещиностойкость керамик из чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес.}\text{MgO}$ (Серия 1.2) с увеличением температуры и продолжительности выдержки не изменяется в пределах погрешности измерения ($\pm 0,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и составляет $K_{\text{IC}} \sim 3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Трещиностойкость керамики на основе композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес.}\text{ZrO}_2$ (Серия 1.4) увеличивается с увеличением температуры и продолжительности выдержки от $K_{\text{IC}} \sim 3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $K_{\text{IC}} \sim 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

3.2. Керамика на основе мелкозернистого порошка оксида алюминия

3.2.1. Исследование кинетики уплотнения порошков в условиях постоянной скорости нагрева при ЭИПС

В качестве объекта исследования выступали мелкозернистые порошки оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 2.1), а также порошковые композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ об.}\%\text{MgO}$ (Серия 2.2), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ об.}\%\text{TiO}_2$ (Серия 2.3) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ об.}\%\text{Zr}_2\text{O}_3$ (Серия 2.4).

Исследование кинетики уплотнения в условиях постоянной скорости нагрева проводилось при нагревании порошков до температуры спекания $T_{\text{спек}} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ с различными скоростями нагрева на втором этапе спекания. Поскольку нижняя граница диапазона измерений температуры оптическим пирометром составляла $600 \text{ }^\circ\text{C}$, нагрев пресс-форм до этой температуры (на первом этапе спекания) осуществлялся без контроля скорости нагрева и занимал 6 мин. Таким образом, средняя скорость нагрева до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ составляла $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Дальнейший нагрев до температуры спекания $T_{\text{спек}}$ осуществлялся со скоростями $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $700 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для всех описанных выше режимов спекания изотермическая выдержка при температуре спекания

$T_{\text{спек}}$ отсутствовала ($t = 0$). Давление, при котором осуществлялось спекание составляло $P = 70$ МПа. Давление прикладывалось до начала стадии интенсивной усадки и поддерживалось постоянным в течение всего процесса спекания. Спекание осуществлялось в вакууме (6 Па). Нагрев осуществлялся в импульсном режиме 12:2. После завершения режима спекания образцы охлаждались в режиме выключенной установки. Режимы спекания и свойства полученных образцов приведены в таблицах 21-24. Микроструктура полученных образцов приведена на рисунках 59-62. Графики уплотнения исследуемых систем приведены на рисунке 63. Графики зависимости свойств полученных образцов от скорости спекания приведены на рисунке 64.

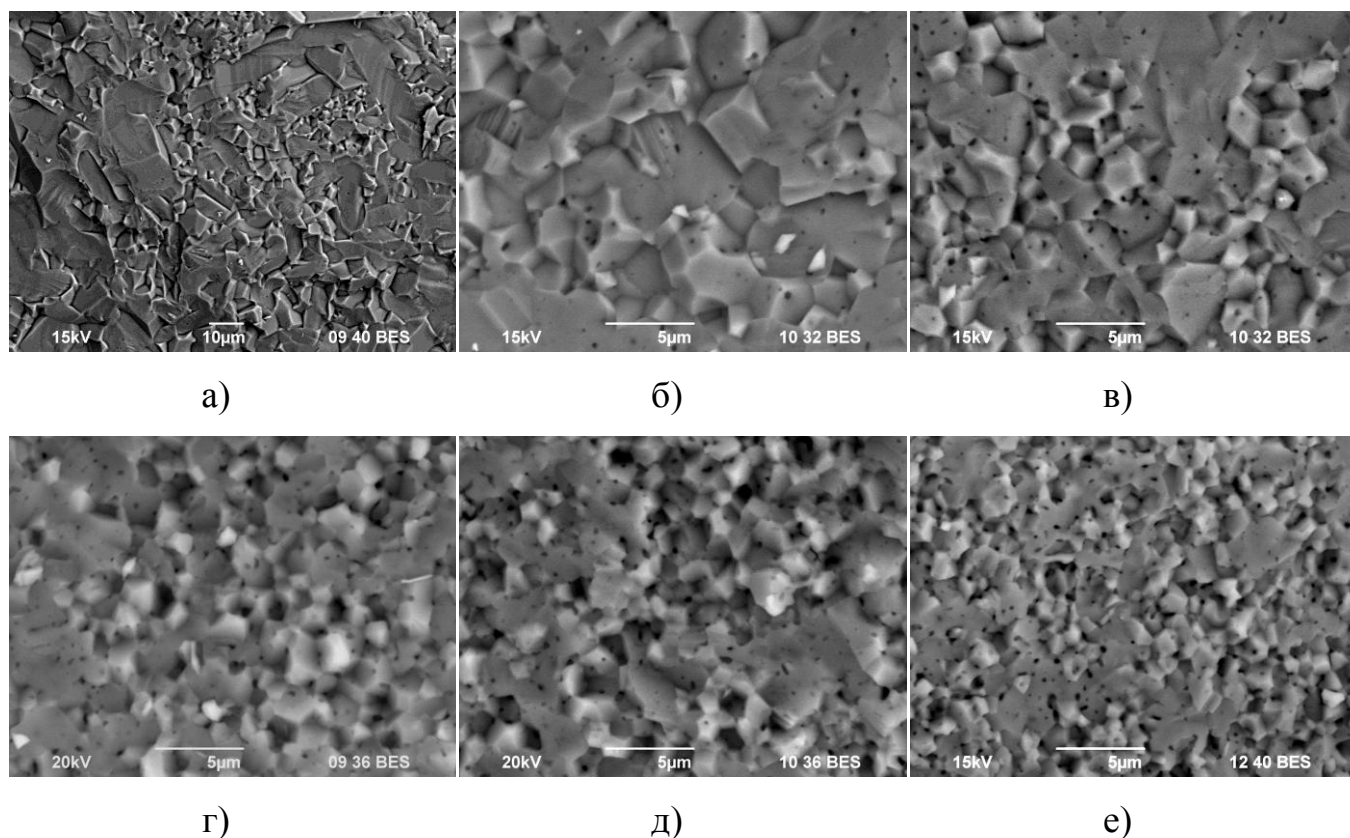
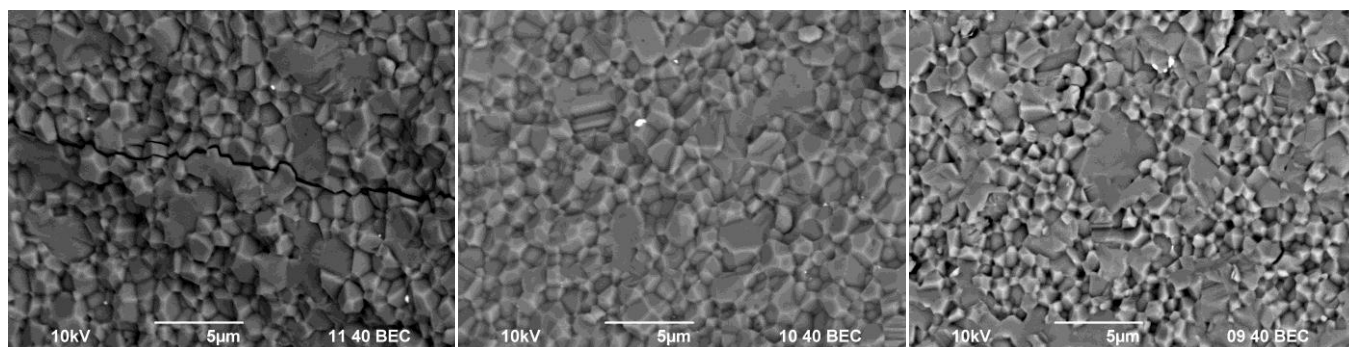


Рисунок 59 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №2.1) при температуре спекания $T = 1600$ °C со скоростью нагрева 10 °C/мин (а), 50 °C/мин (б), 100 °C/мин (в), 250 °C/мин (г), 350 °C/мин (д) и 700 °C/мин (е). РЭМ

Таблица 21 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №2.1)

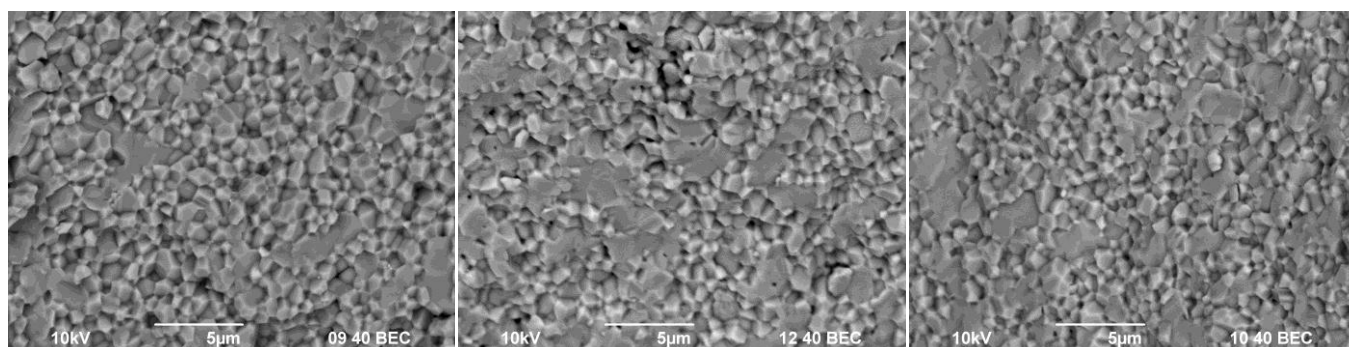
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{1с}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
2.1.1	1600	10	12,9	98,2	16,2	2,0
2.1.2		50	4,3	98,0	17,1	2,6
2.1.3		100	2,7	97,4	17,3	2,6
2.1.4		250	2,5	96,5	17,9	2,5
2.1.5		350	2,2	96,4	18,1	2,6
2.1.6		700	1,5	95,7	17,6	2,7



а)

б)

в)



г)

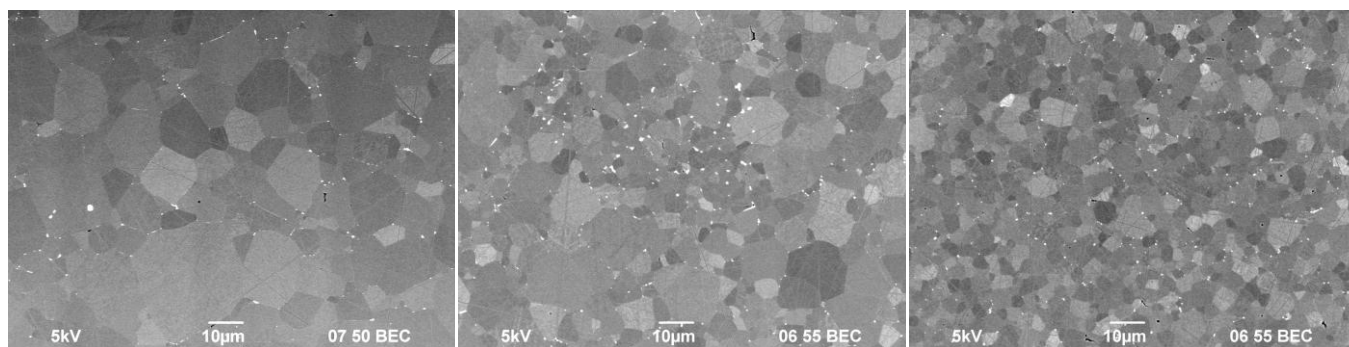
д)

е)

Рисунок 60 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. MgO}$ (Серия №2.2) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1600 ^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), $50 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), $100 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), $250 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), $350 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и $700 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

Таблица 22 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. MgO (Серия №2.2)

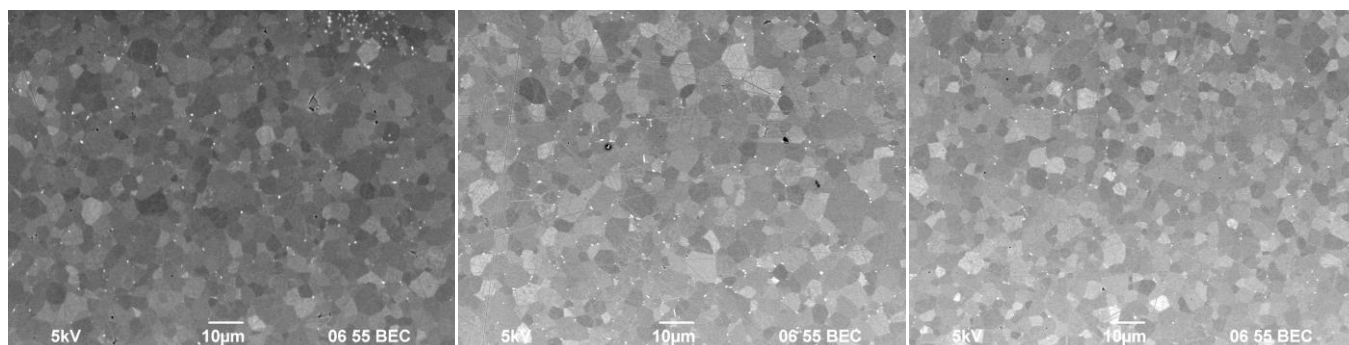
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{1c}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
2.2.1	1600	10	1,6	98,1	18,0	2,2
2.2.2		50	1,4	98,1	19,0	2,4
2.2.3		100	1,3	98,2	19,4	2,3
2.2.4		250	1,2	98,1	19,1	2,3
2.2.5		350	1,2	98,1	18,9	2,5
2.2.6		700	1,1	98,1	19,2	2,3



а)

б)

в)



г)

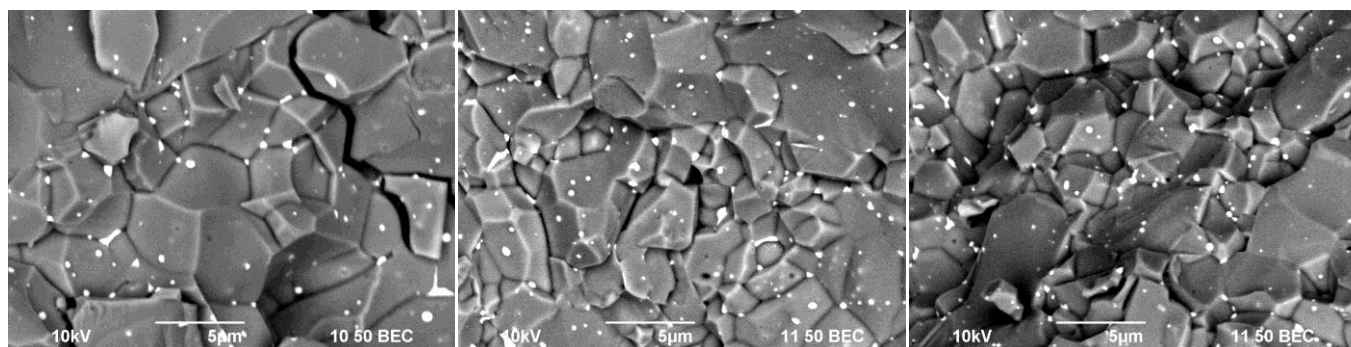
д)

е)

Рисунок 61 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. TiO_2 (Серия №2.3) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1600$ $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), 50 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), 100 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), 250 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), 350 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и 700 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

Таблица 23 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. TiO_2 (Серия №2.3)

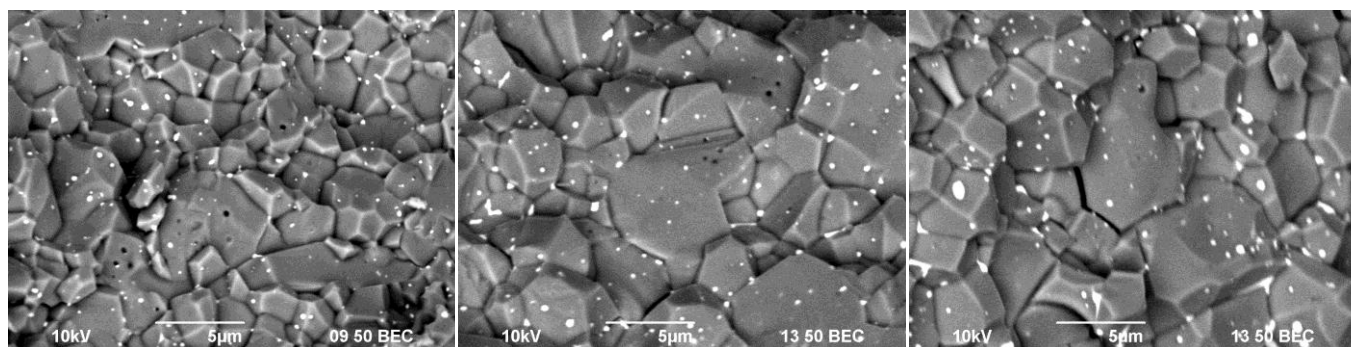
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{1с}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
2.3.1	1600	10	13,9	98,2	14,0	2,5
2.3.2		50	9,5	98,1	14,4	2,7
2.3.3		100	5,6	98,1	14,6	2,6
2.3.4		250	5,1	97,9	15,0	2,7
2.3.5		350	5,4	97,8	15,2	2,4
2.3.6		700	4,8	97,6	15,2	2,4



а)

б)

в)



г)

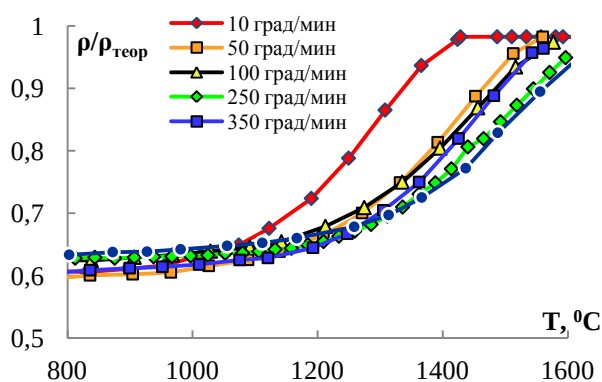
д)

е)

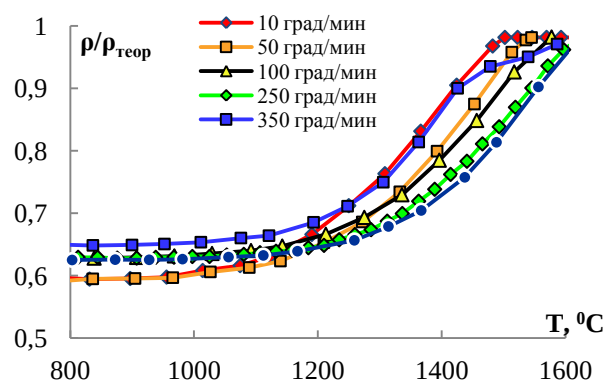
Рисунок 62 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ об. ZrO_2 (Серия №2.4) при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1600$ $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а), 50 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б), 100 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в), 250 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (г), 350 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (д) и 700 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (е). РЭМ

Таблица 24 - Параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №2.4)

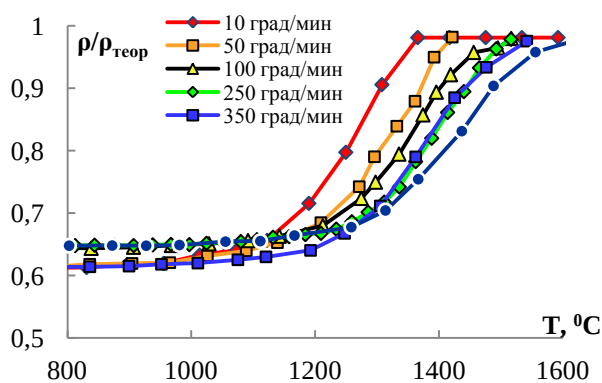
№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$d, \text{мкм}$ ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}, \%$ ($\Delta \pm 0,2$)	$H_v, \text{ГПа}$ ($\Delta \pm 0,5$)	$K_{1c}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ($\Delta \pm 0,7$)
2.4.1	1600	10	9,2	98,8	16,1	2,7
2.4.2		50	4,7	98,7	17,2	2,9
2.4.3		100	4,2	98,7	17,3	3,0
2.4.4		250	3,8	98,5	17,9	3,3
2.4.5		350	3,8	98,6	17,8	3,2
2.4.6		700	3,8	98,5	17,6	3,1



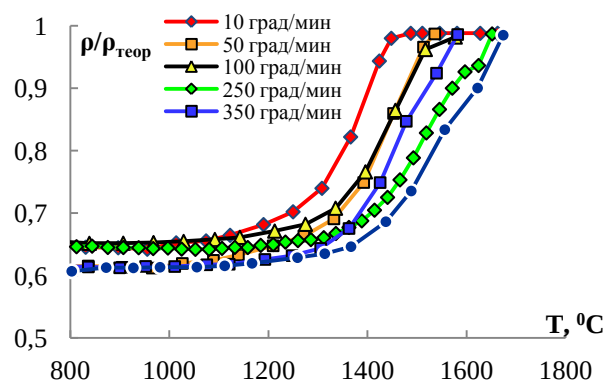
а)



б)



в)



г)

Рисунок 63 – Графики зависимости $\rho/\rho_{\text{теор}} - T$ для ЭИПС при постоянной скорости нагрева для композиций на основе мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, в) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$, г) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 63, увеличение скорости нагрева порошковых композиций на основе мелкозернистого порошка α - Al_2O_3 от 10 °C/мин до 700 °C/мин так же как и в случае нагрева порошков на основе субмикронного α - Al_2O_3 приводит к сдвигу графиков усадки в сторону больших температур на 150 – 200 °C.

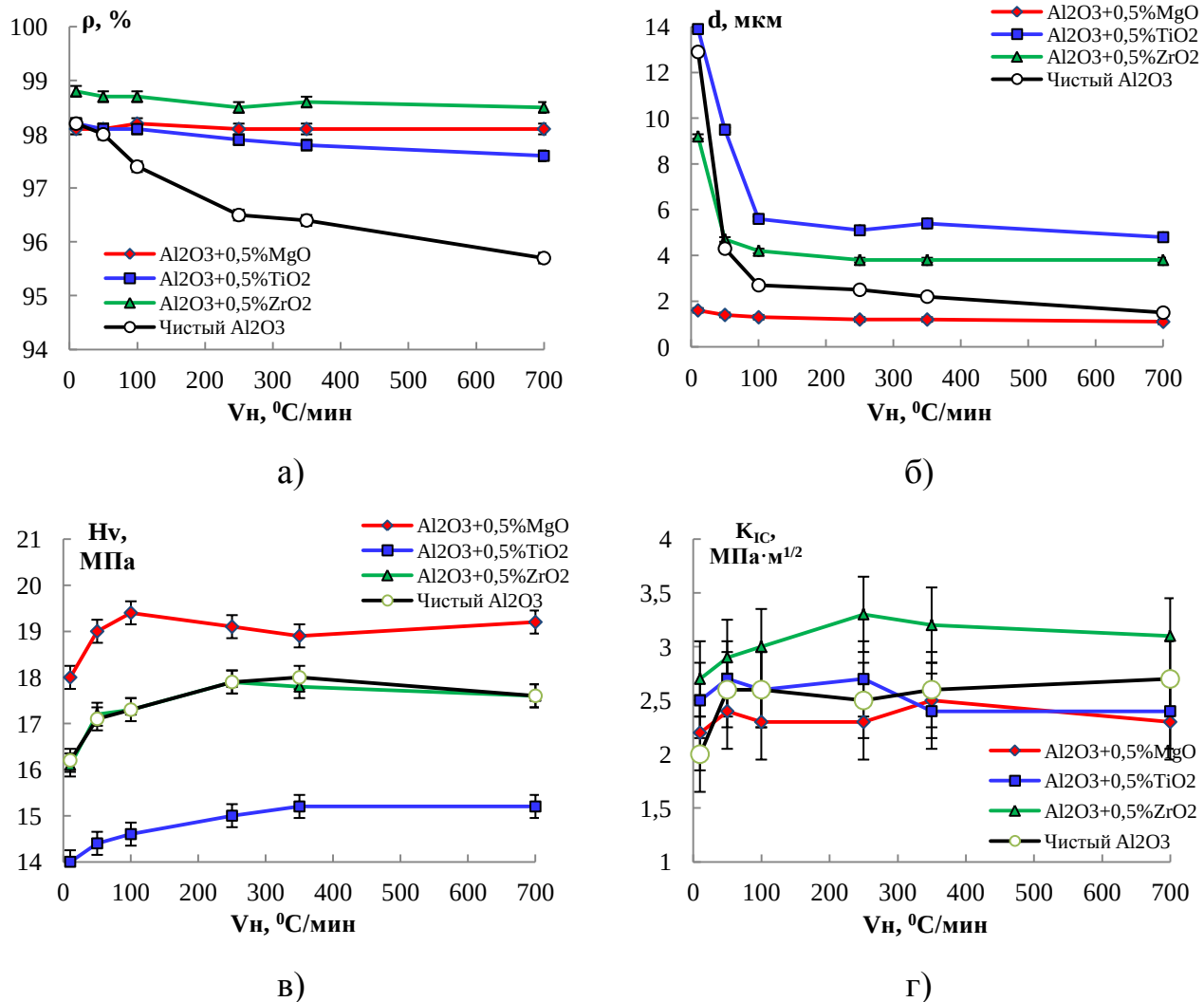


Рисунок 64 – Графики зависимости физико-механических свойств от скорости нагрева порошковых композиций на основе мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка α - Al_2O_3 : а) зависимость $\rho(V_n)$, б) зависимость $d(V_n)$, в) зависимость $H_v(V_n)$, г) зависимость $K_{IC}(V_n)$

Как видно из графика, приведенного на рисунке 64а увеличение скорости нагрева от 10 °C/мин до 700 °C/мин приводит к снижению плотности керамики из чистого мелкозернистого α - Al_2O_3 (Серия 2.1) с $\rho/\rho_{теор} = 98,2\%$ до $\rho/\rho_{теор} = 95,7\%$.

При этом плотность керамиков с содержанием добавок MgO, TiO₂ и ZrO₂ снижается не более чем на 0,6 % при увеличении скорости нагрева.

Из графика, приведенного на рисунке 64б видно, что для керамиков, полученных из порошка чистого α -Al₂O₃ (Серия 2.1) повышение скорости нагрева от 10 °С/мин до 100 °С/мин приводит к резкому снижению среднего размера зерна от $d = 12,9$ мкм до $d = 2,7$ мкм, дальнейшее повышение скорости нагрева до $V_n = 700$ °С/мин практически не оказывает влияния на величину размера зерна. Аналогичная зависимость наблюдается для керамиков α -Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂ (Серия 2.3) и α -Al₂O₃ + 0,5%об. ZrO₂ (Серия 2.4) повышение скорости нагрева от 10 °С/мин до 100 °С/мин приводит к снижению среднего размера зерна от $d = 13,9$ мкм до $d = 5,6$ мкм (для α -Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂) от $d = 9,2$ мкм до $d = 4,2$ мкм (для α -Al₂O₃ + 0,5%об. ZrO₂). Для керамиков α -Al₂O₃ + 0,5%об. MgO (Серия 2.2) снижение среднего размера зерна при повышении скорости нагрева составляет всего порядка 0,4 мкм.

Как видно из графика, приведенного на рисунке 64в зависимости микротвердости керамики от скорости нагрева коррелируют с зависимостями размера зерна от скорости нагрева. Снижение размера зерна при повышении скорости нагрева от 10 °С/мин до 100 °С/мин приводит к повышению микротвердости керамиков из α -Al₂O₃ + 0,5%об. ZrO₂ (Серия 2.4) на 9%, керамик из чистого α -Al₂O₃ (Серия 2.1) и α -Al₂O₃ + 0,5%об. MgO (Серия 2.2) на 7% и керамики из α -Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂ (Серия 2.3) на 4%. Дальнейшее повышение скорости не оказывает существенного влияния на величину размера зерна, и как следствие на величину микротвердости. Наибольшей микротвердостью обладают керамики, полученные из композиции α -Al₂O₃ + 0,5%об. MgO ($H_v \sim 19$ ГПа). Керамики из чистого α -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ + 0,5%об. ZrO₂ обладают сопоставимой твердостью на уровне $H_v \sim 17,5$ ГПа. Наименьшей твердостью обладают керамики из α -Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂ ($H_v \sim 14,5$ ГПа).

Из графика, приведенного на рисунке 64г видно, что повышение скорости нагрева не оказывает существенного влияния на коэффициент трещиностойкости спекаемых керамиков. Коэффициент трещиностойкости керамиков, полученных из

порошка чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и композиций $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ составляет $K_{\text{IC}} \sim 2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Коэффициент трещиностойкости керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ составляет $K_{\text{IC}} \sim 3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

3.2.2. Исследование кинетики роста зерен в условиях изотермической выдержки при ЭИПС

Для устранения возможного влияния остаточных пор на кинетику роста зерен исследования были проведены на образцах, предварительно спеченных до максимальной плотности, что для композиций на основе мелкозернистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствовало приблизительно $\rho/\rho_{\text{теор}} = 98 \%$.

Длительность изотермической выдержки при исследовании кинетики роста зерен при ЭИПС составляла 3, 10 и 30 минут. Выдержка проводилась при температурах 1470 °C, 1530 °C, 1620 °C и 1700 °C.

Режимы спекания и свойства полученных образцов приведены в таблицах 25-28. Микроструктура полученных образцов приведена на рисунках 65-68. Зависимости физико-механических свойств керамик от длительности изотермической выдержки приведены на рисунках 69-72.

Таблица 25 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1 \text{ мкм}$) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №2.1)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{IC} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.1.7	1470	0	1,2	96,1	17,7	2,8
2.1.8		3	2,6	97,4	18,0	2,6
2.1.9		10	3,9	98,0	17,7	3,0
2.1.10		30	5,2	98,1	17,3	2,8
2.1.11	1530	0	1,4	98,2	17,1	2,6
2.1.12		3	6,1	97,9	16,9	2,5
2.1.13		10	9,8	98,1	16,7	2,4

Продолжение таблицы 25

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.1.14	1530	30	12,7	98,3	16,8	2,4
2.1.15	1620	0	3,7	98,1	15,9	2,2
2.1.16		3	9,4	98,1	15,6	2,2
2.1.17		10	15,1	98,1	15,8	2,3
2.1.18		30	22,6	98,2	15,5	2,1

Таблица 26 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{\text{cp}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №2.2)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.2.7	1530	0	1,2	97,8	19,8	2,9
2.2.8		3	1,7	97,9	19,4	2,8
2.2.9		10	1,9	98,2	18,8	2,7
2.2.10		30	2,8	98,0	18,5	2,7
2.2.11	1620	0	1,6	98,2	19,3	2,7
2.2.12		3	3,0	98,2	18,5	2,7
2.2.13		10	5,1	98,2	17,4	2,7
2.2.14		30	5,9	98,2	17,4	2,8
2.2.15	1700	0	2,8	98,2	18,3	2,6
2.2.16		3	4,5	98,1	17,7	2,8
2.2.17		10	7,0	98,2	17,6	2,5
2.2.18		30	11,5	98,1	16,8	2,7

Таблица 27 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №2.3)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.3.7	1530	0	4,7	98,1	15,3	2,6
2.3.8		3	14,3	98,3	13,9	2,7
2.3.9		10	20,4	98,2	13,0	2,7
2.3.10		30	27,0	98,2	12,8	2,6
2.3.11	1620	0	15,6	98,2	13,5	2,5
2.3.12		3	35,0	98,2	13,2	2,3
2.3.13		10	39,1	98,2	12,9	2,5
2.3.14		30	45,9	98,2	12,8	2,4
2.3.15	1700	0	35,5	98,2	13,5	2,4
2.3.16		3	76,3	98,2	13,5	2,5
2.3.17		10	90	98,1	13,6	2,3
2.3.18		30	110	98,2	13,7	2,4

Таблица 28 - Режимы спекания, параметры структуры и свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №2.4)

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1с} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.4.7	1530	0	1,1	95,3	18,3	3,0
2.4.8		3	2,1	98,2	18,5	2,9
2.4.9		10	2,2	98,3	18,3	2,8
2.4.10		30	2,9	98,3	17,7	2,9
2.4.11	1620	0	3,5	98,4	17,3	2,5
2.4.12		3	8,2	98,4	16,2	2,8
2.4.13		10	14,3	98,3	16,0	2,7

Продолжение Таблицы 28

№	T, °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H _v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K _{1c} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
2.4.14	1620	30	22,2	98,2	15,7	2,7
2.4.15	1700	0	16,8	98,4	16,2	2,8
2.4.16		3	36,8	98,3	16,1	3,1
2.4.17		10	47,1	98,3	15,9	3,0
2.4.18		30	52,3	98,1	15,8	3,1

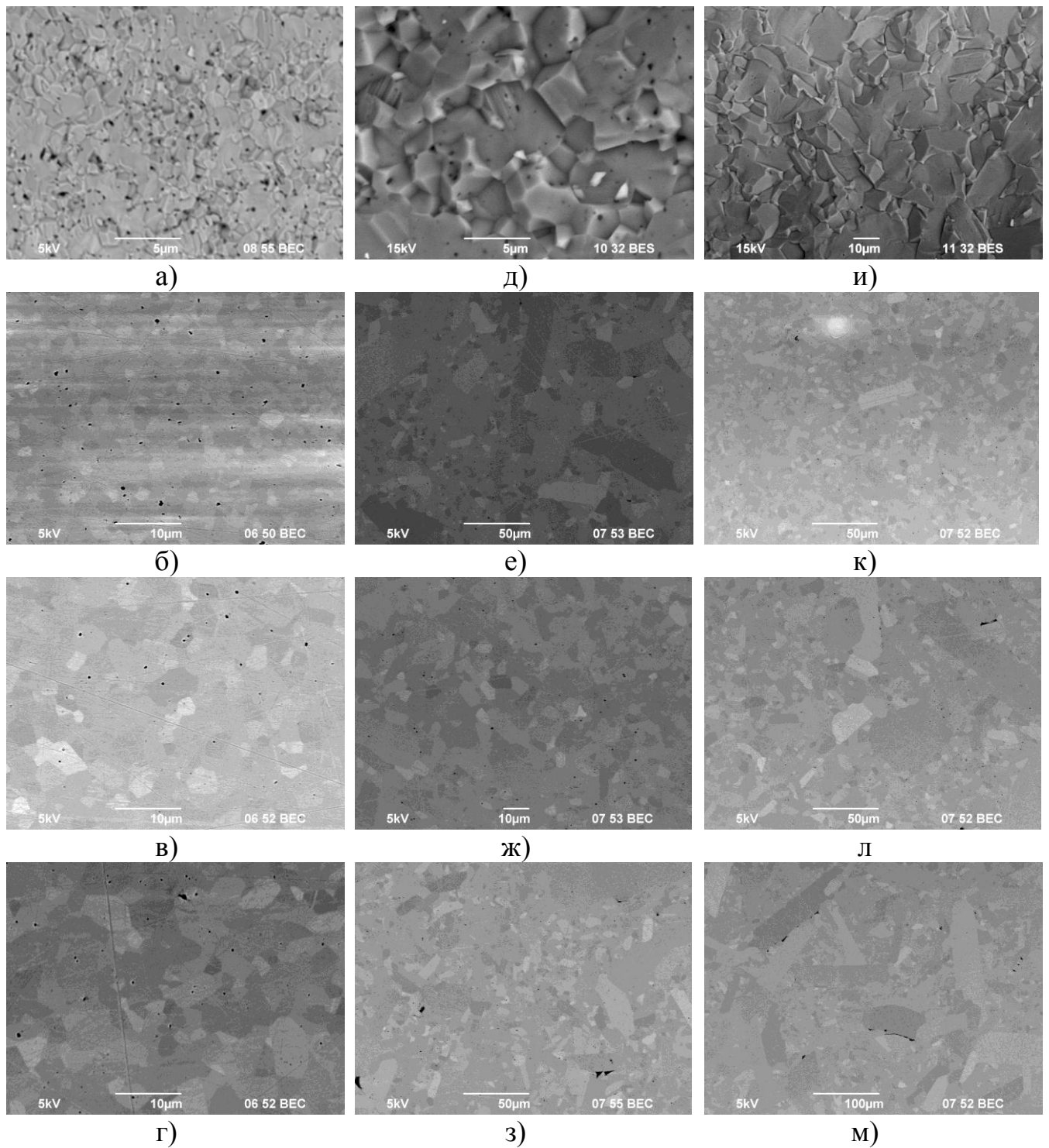


Рисунок 65 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №2.1) при температуре 1470 °C (а, б, в, г), 1530 °C (д, е, ж, з) и 1620 °C (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

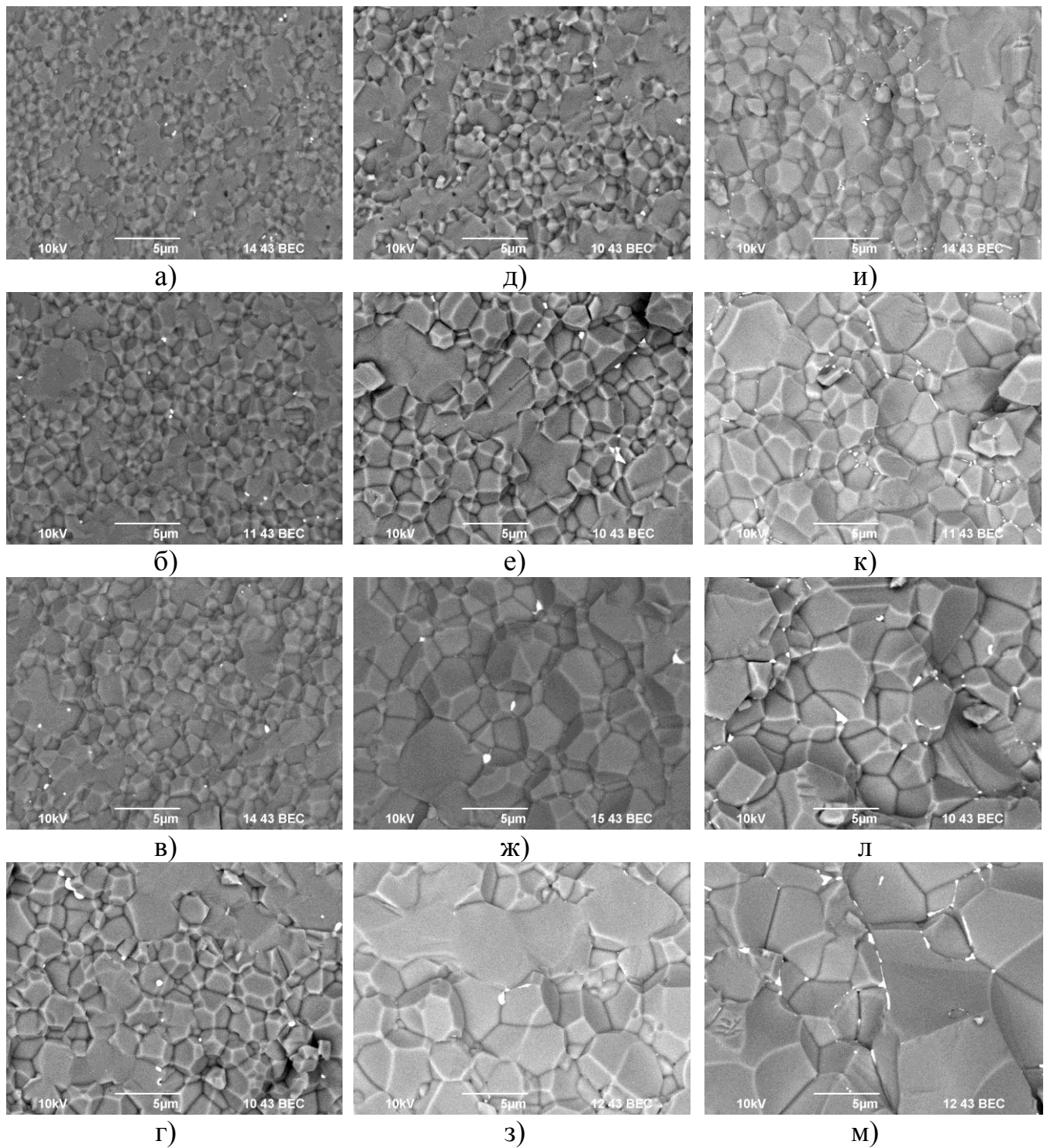


Рисунок 66 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия №2.2) при температуре 1530 °C (а, б, в, г), 1620 °C (д, е, ж, з) и 1700 °C (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

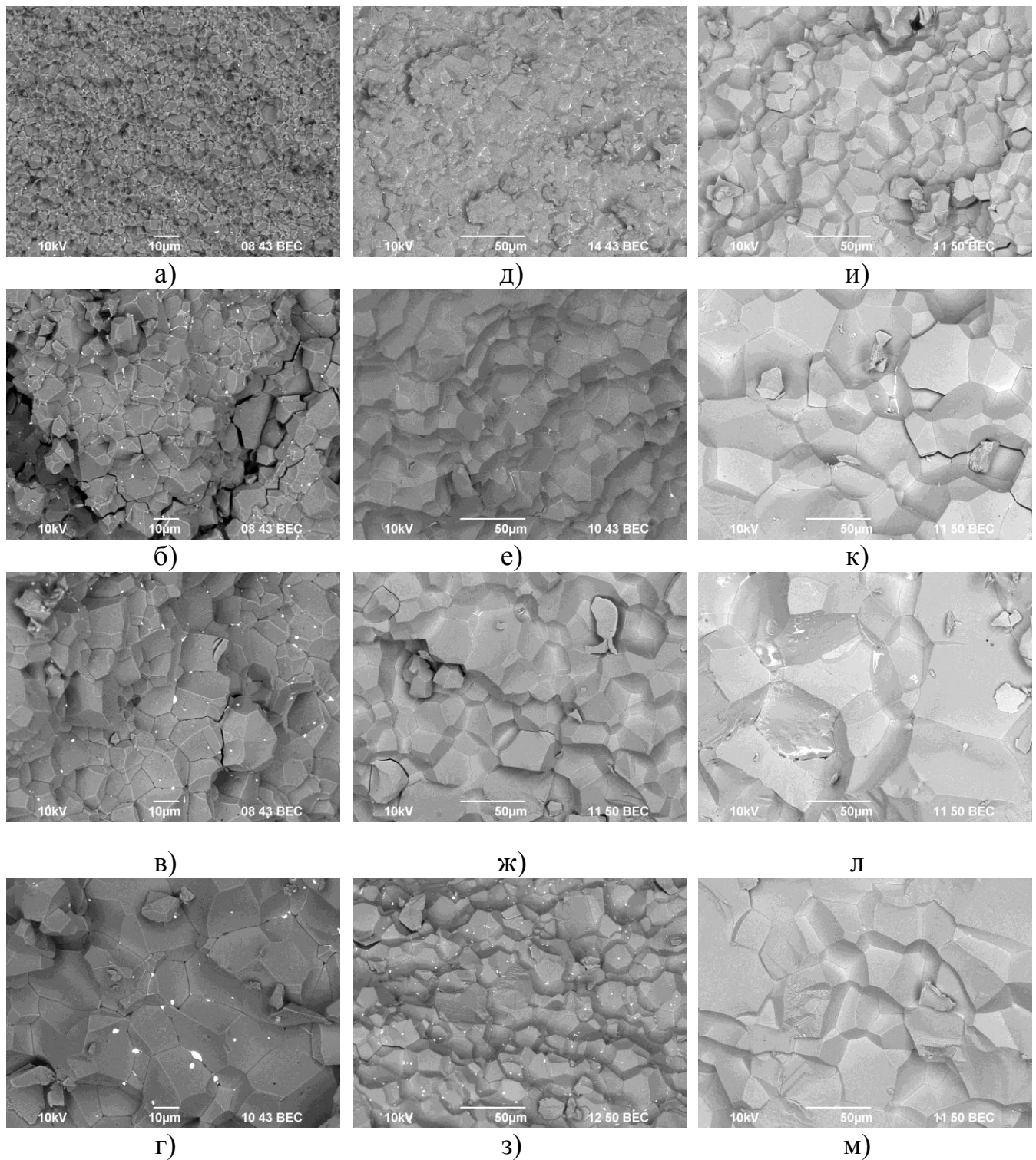


Рисунок 67 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №2.3) при температуре 1530 °C (а, б, в, г), 1620 °C (д, е, ж, з) и 1700 °C (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ

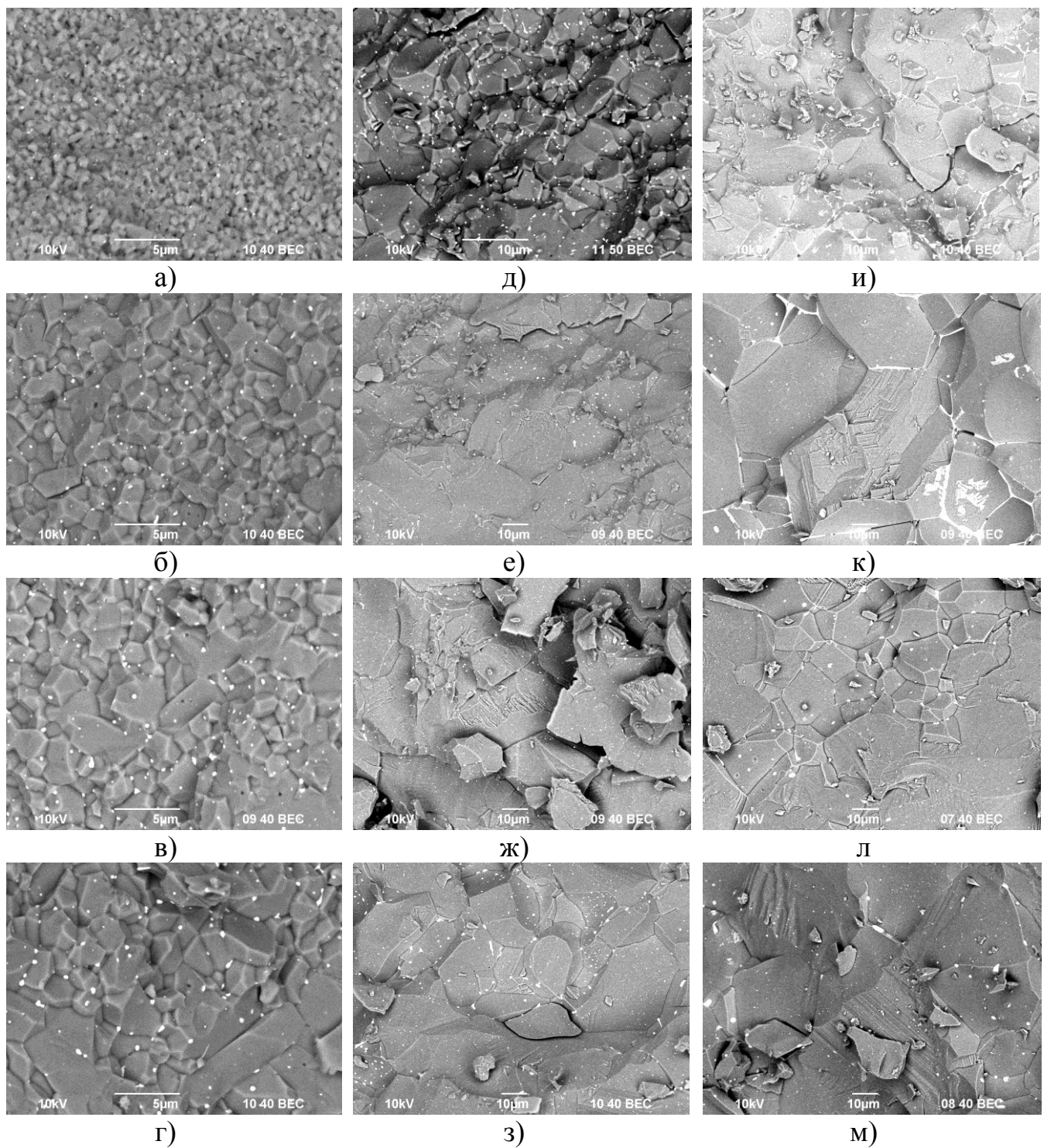
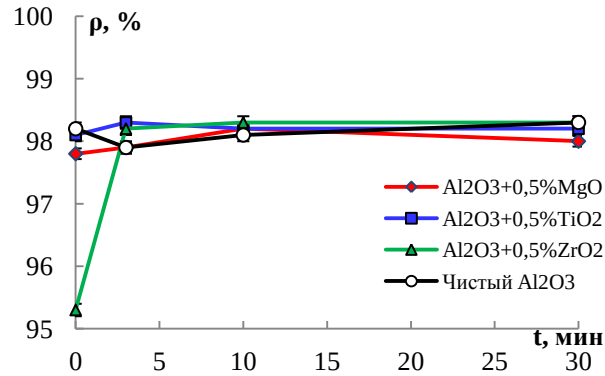
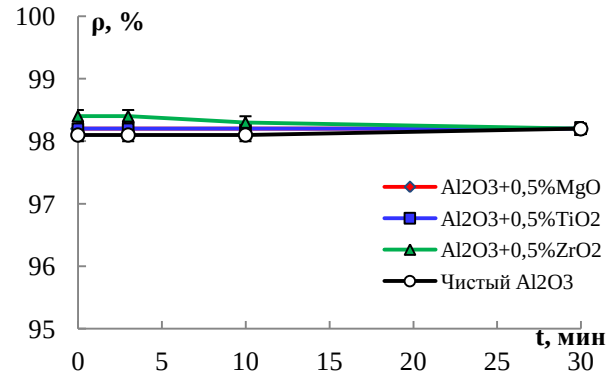


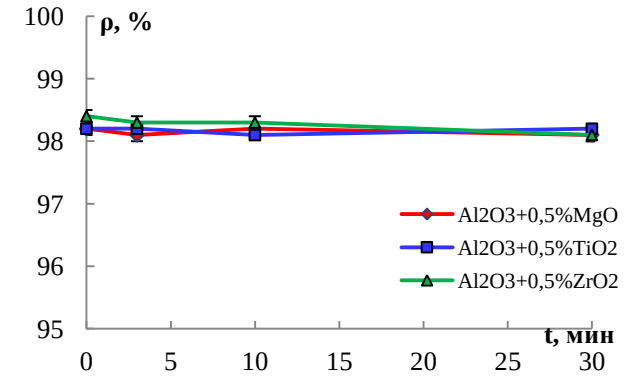
Рисунок 68 - Микроструктура керамики, полученной из мелкозернистого ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №2.4) при температуре 1530 °C (а, б, в, г), 1620 °C (д, е, ж, з) и 1700 °C (и, к, л, м) в течение 0 мин (а, д, и), 3 мин (б, е, к), 10 мин (в, ж, л) и 30 мин (г, з, м). РЭМ



а)

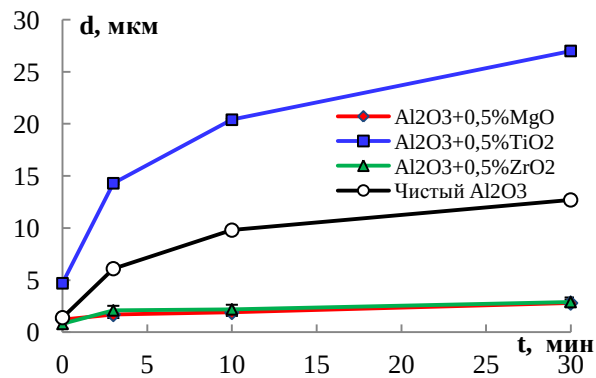


б)

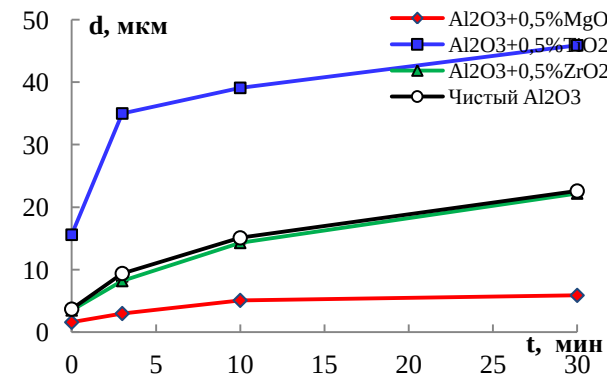


в)

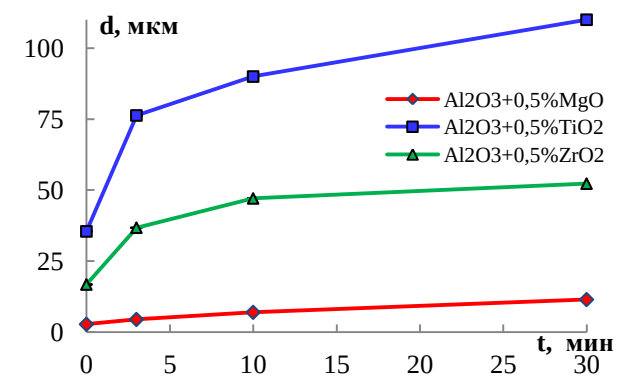
Рисунок 69 – Зависимость плотности спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе мелкозернистого α - Al_2O_3 при температуре: а) $T = 1530\text{ }^\circ\text{C}$, б) $T = 1620\text{ }^\circ\text{C}$, в) $T = 1700\text{ }^\circ\text{C}$



а)

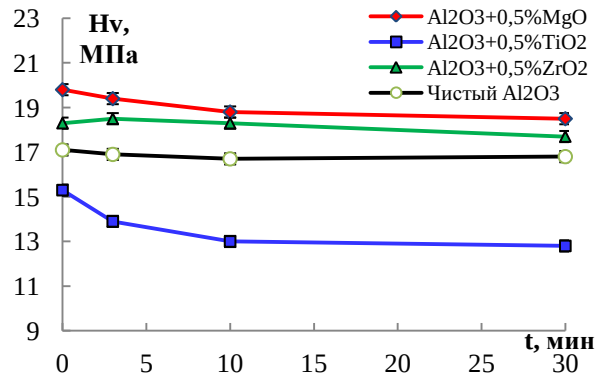


б)

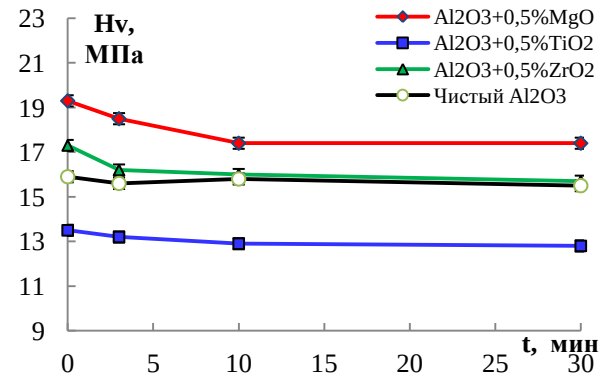


в)

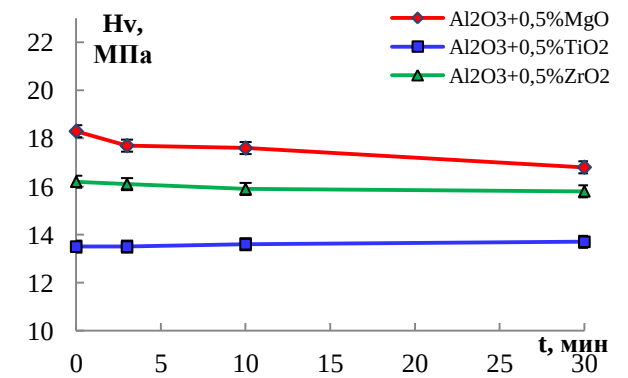
Рисунок 70 – Зависимость среднего размера зерна спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе мелкозернистого α - Al_2O_3 при температуре: а) $T = 1530\text{ }^\circ\text{C}$, б) $T = 1620\text{ }^\circ\text{C}$, в) $T = 1700\text{ }^\circ\text{C}$



а)

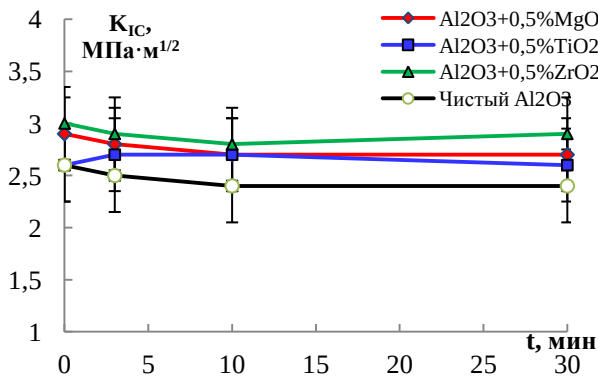


б)

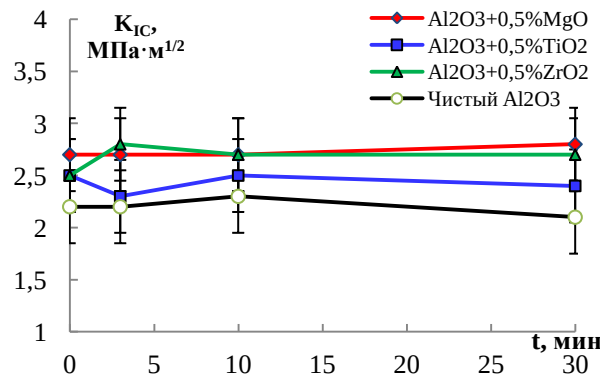


в)

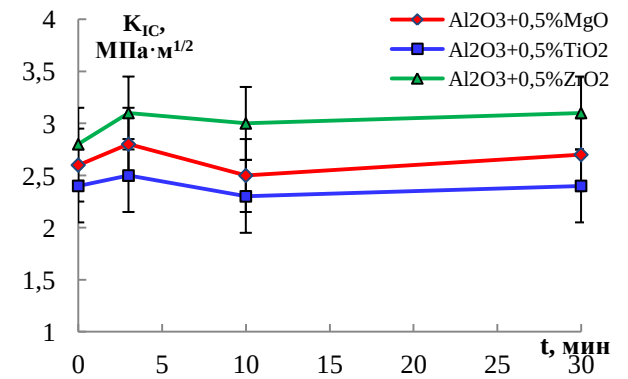
Рисунок 71 – Зависимость микротвердости спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе мелкозернистого α -Al₂O₃ при температуре: а) T = 1530 °C, б) T = 1620 °C, в) T = 1700 °C



а)



б)



в)

Рисунок 72 – Зависимость коэффициента трещиностойкости спеченной керамики от длительности изотермической выдержки порошков на основе мелкозернистого α -Al₂O₃ при температуре: а) T = 1530 °C, б) T = 1620 °C, в) T = 1700 °C.

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 69, максимальное значение плотности керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия 2.4) достигается при выдержке в течение 3 минут при $T = 1530\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность остальных керамик, полученных из порошковых композиций на основе мелкозернистого оксида алюминия, не изменяется в процессе изотермической выдержки при исследованных температурах.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 70, малые добавки оксидов металлов MgO , TiO_2 и ZrO_2 оказывают существенное влияние на кинетику роста зерен оксида алюминия при изотермической выдержке в условиях ЭИПС. Выдержка в течение $t = 30$ минут при температуре $T = 1530\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению среднего размера зерна в чистой керамике $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 2.1) от $d = 1,4$ мкм до $d = 12,7$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. MgO}$ (Серия 2.2) от $d = 1,2$ мкм до $d = 2,8$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. TiO}_2$ (Серия 2.3) от $d = 4,7$ мкм до $d = 27$ мкм, в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. ZrO}_2$ (Серия 2.4) от $d = 1,1$ мкм до $d = 2,9$ мкм. Таким образом, введение в порошок оксида алюминия добавок MgO и ZrO_2 приводит к снижению среднего размера зерна керамики приблизительно в 4,5 раза. Введение в порошок оксида алюминия добавки TiO_2 приводит к увеличению среднего размера зерна керамики в 2 раза.

Использование аналогичной 30-минутной выдержки при температуре $T = 1620\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к росту среднего размера зерна до $d = 22,6$ мкм, $d = 5,9$ мкм, $d = 45,9$ мкм и $d = 22,2$ мкм в керамиках из Серий 2.1, 2.2, 2.3 и 2.4, соответственно. Таким образом, при температуре $T = 1620\text{ }^\circ\text{C}$ влияние частиц ZrO_2 на стабилизацию структуры керамики на основе мелкозернистого оксида алюминия прекращается, в то время как добавка MgO продолжает эффективно сдерживать рост зерен.

Дальнейшее увеличение температуры выдержки до $T = 1700\text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 30$ мин) приводит к приблизительно к двухкратному увеличению размера зерен керамик. Размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ (Серия 2.2) увеличивается до $d = 11,5$ мкм, размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия 2.3) увеличивается

до $d = 110$ мкм, а размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия 2.4) увеличивается до $d = 52,3$ мкм.

Из графиков, приведенных на рисунке 71 видно, что для керамик на основе мелкозернистого оксида алюминия, так же как и для керамик на основе субмикронного оксида алюминия зависимости микротвердости от длительности изотермической выдержки $H_V(t)$ коррелируют с зависимостями $d(t)$ (рисунок 70): увеличение среднего размера зерна при изотермической выдержке приводит к снижению микротвердости. Так в условиях выдержки при $T = 1620$ °С керамики, полученные из чистого Al_2O_3 (Серия 2.1) и композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. ZrO}_2$ (Серия 2.4) обладают схожим размером зерна (рисунок 70б) и близкими значениями твердости (рисунок 71б).

Можно отметить, что керамики, полученные из композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. MgO}$ (Серия 2.2) обладают более высокой твердостью, чем керамики из чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 2.1) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. TiO}_2$ (Серия 2.3). С увеличением температуры и длительности выдержки микротвердость керамик из серии 2.2 снижается от $H_V \sim 19$ ГПа (при $T = 1530$ °С) до $H_V \sim 17,5$ ГПа (при $T = 1700$ °С), керамик из серии 2.4 от $H_V \sim 18,5$ ГПа (при $T = 1530$ °С) до $H_V \sim 16$ ГПа (при $T = 1700$ °С), при этом микротвердость керамик из Серии 2.3 остается неизменной и составляет $H_V \sim 13\text{-}13,5$ ГПа.

Трещиностойкость керамик из чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия 1.1) с увеличением температуры и продолжительности выдержки снижается от $K_{IC} \sim 2,5$ МПа·м^{1/2} до $K_{IC} \sim 2$ МПа·м^{1/2}. Трещиностойкость керамик, полученных из композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. MgO}$ (Серия 2.2) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. TiO}_2$ (Серия 2.3) практически не изменяется с увеличением температуры и продолжительности выдержки и составляет $K_{IC} \sim 2,5$ МПа·м^{1/2}. Трещиностойкость керамики на основе композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{вес. ZrO}_2$ (Серия 2.4) также не изменяется с увеличением температуры и продолжительности выдержки и составляет $K_{IC} \sim 3$ МПа·м^{1/2}.

Заключение по Главе 3

Исследование кинетики уплотнения порошков на основе субмикронного и мелкозернистого оксида алюминия в условиях постоянной скорости нагрева при ЭИПС показало, что для всех исследуемых серий порошков температурные зависимости уплотнения (усадки) при всех исследуемых скоростях нагрева (от 10 °C/мин до 700 °C/мин) имеют монотонный характер. Показано, что увеличение скорости нагрева от 10 °C/мин до 700 °C/мин приводит к сдвигу графиков усадки в сторону больших температур на 150 – 200 °C. На наш взгляд, этот сдвиг вызван «несовершенством» системы контроля, используемой в работе установки электроимпульсного плазменного спекания Dr. Sinter model SPS-625, а именно запаздыванием «отклика» гидравлической системы, контролирующей движение плунжеров пресса, на изменение высоты спекаемой порошковой прессовки при высоких скоростях нагрева.

Исследование кинетики уплотнения порошков на основе субмикронного оксида алюминия в условиях изотермической выдержки при ЭИПС показало, что «введение» в керамику малых добавок MgO, TiO₂ и ZrO₂ приводит к снижению величины усадки по сравнению с чистым оксидом алюминия, при этом угол наклона кривой усадки для исследуемых композиций остается неизменным.

Исследование кинетики роста зерен керамики на основе субмикронного и мелкозернистого оксида алюминия в условиях изотермической выдержки при ЭИПС показало, что малые добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен в то время как добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Главе 4 на основе экспериментальных зависимостей уплотнения исследуемых серий порошков проведено выделение стадий спекания и анализ кинетики уплотнения на каждой из этих стадий, а также анализ влияния добавок оксидов магния, титана и циркония на процесс уплотнения и роста зерен.

4.1. Выделение стадий спекания на температурной зависимости уплотнения порошков в условиях ЭИПС

Зависимость усадки от температуры процесса спекания в условиях ЭИПС имеет монотонный характер, представленный на рисунке 73.

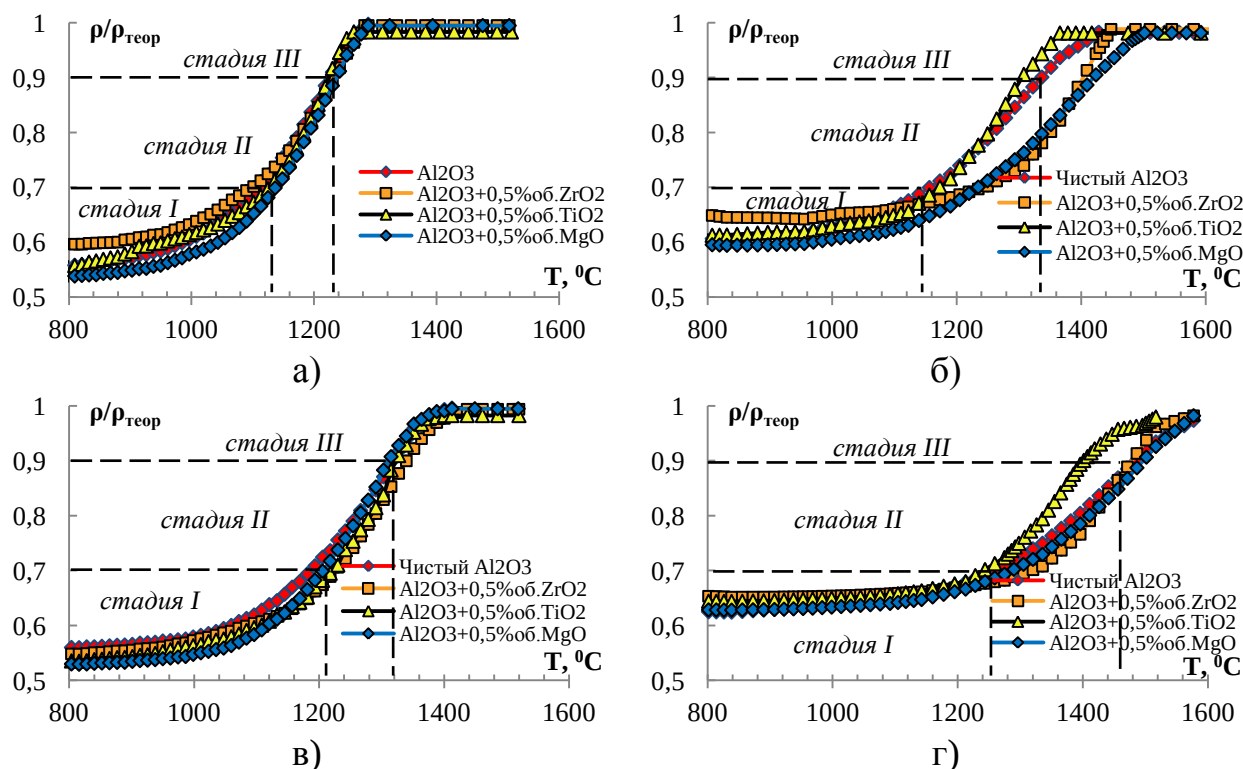


Рисунок 73 – Сравнение зависимостей $\rho/\rho_{\text{теор}}(T)$ для керамик на основе субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм), полученных методом ЭИПС при $V_{\text{н}} = 10$ °C/мин (а) и $V_{\text{н}} = 100$ °C/мин (в), а также керамик на основе мелкозернистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм), полученных при $V_{\text{н}} = 10$ °C/мин (б) и $V_{\text{н}} = 100$ °C/мин (г)

Представленный на рисунке 73 трехстадийный вид зависимости $\rho/\rho_{\text{теор}}(t)$ характерен для случая твердофазного спекания [3], и, следовательно, процессы, происходящие при ЭИПС керамик на основе оксида алюминия, могут быть описаны в виде последовательности процессов начальной (I), промежуточной (II) и финальной (III) стадий спекания [90].

В соответствии с [90] начальная стадия спекания – стадия I – характеризуется образованием контактов между частицами порошка и для композиций на основе субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева $V_n = 10$ °C/мин наблюдается при температурах до 1125 °C (рисунок 73а). Переход между I и II стадиями происходит при $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 0,7$. Стадия II ($T \sim 1125\text{-}1230$ °C) характеризуется ростом площади контактов между частицами и интенсивным уплотнением порошка. На стадии III (при $T > 1230$ °C) происходит формирование закрытой пористости ($\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 0,9$), диффузионно-контролируемое растворение изолированных пор и рост зерен.

Для композиций на основе мелкозернистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерные температуры смены стадий спекания смещаются в сторону больших температур. Так, стадия I наблюдается в интервале температур до 1150 °C, стадия II лежит в интервале температур 1150-1300 °C, стадия III наблюдается при температурах более 1300 °C (при скорости нагрева $V_n = 10$ °C/мин).

Следует отметить, что температура начала стадии II – стадии интенсивной усадки оксида алюминия – в пределах экспериментальной ошибки определения температуры спекания (± 50 °C) не зависит от размера частиц исходного порошка (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ в концентрации 0,5% об. Температура начала стадии интенсивной усадки зависит от скорости нагрева спекаемой заготовки: чем выше скорость нагрева, тем выше температура начала стадии интенсивной усадки (см. рисунок 73а, 73в) – увеличение скорости нагрева от 10 до 100 приводит к повышению температуры начала стадии интенсивной усадки порошков чистого оксида алюминия от 1125 °C до 1210 °C. На наш взгляд, этот сдвиг температуры вызван «несовершенством» системы контроля, используемой в работе установки электроимпульсного

плазменного спекания, а именно запаздыванием отклика гидравлической системы, контролирующей движение плунжеров пресса, на изменение высоты спекаемой порошковой прессовки при высоких скоростях нагрева.

Следует также отметить, что проведенные нами исследования [50] показали, что кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях горячего прессования при одинаковых параметрах спекания.

Важно подчеркнуть, что на стадии II (рис. 73а) рост зерен в керамиках практически отсутствует. Так, например, для образца Al_2O_3 , полученного методом ЭИПС при температуре $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующей температуре окончания стадии II при скорости нагрева $700\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, относительная плотность составляет $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,92$, средний размер зерен составляет $d \sim 0,2\text{--}0,3\text{ мкм}$ и близок к начальному размеру частиц исходного порошка. В структуре образца по окончании стадии II присутствуют поры размером от 50 до 150 нм (рисунок 74), расположенные по границам зерен оксида алюминия.

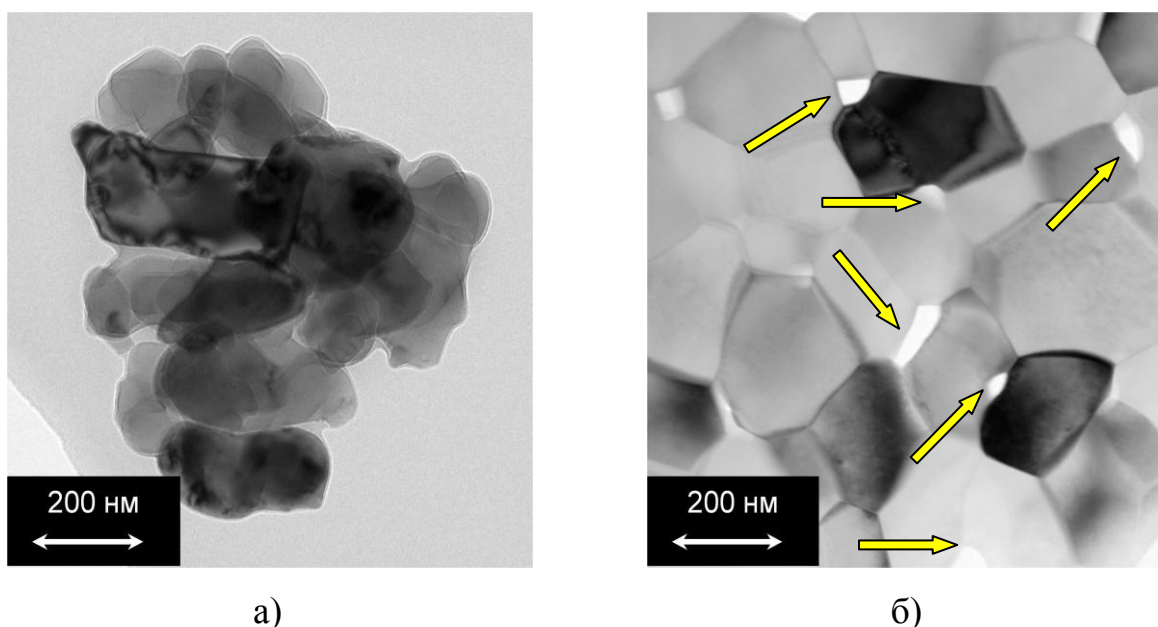


Рисунок 74 – Микроструктура керамики Al_2O_3 : а) микроструктура исходного субмикронного порошка, б) микроструктура образца, полученного методом ЭИПС при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости нагрева $V_n = 700\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ($\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,92$, $d \sim 0,2 - 0,3\text{ мкм}$). Поры выделены стрелками. ПЭМ

Рост зерен и практически полное удаление изолированных пор наблюдается на стадии III (рисунок 73). В качестве примера на рисунке 75 приведены изображения полированной поверхности образца Al_2O_3 , полученного при $T = 1520\text{ }^\circ\text{C}$ ($V_n = 50\text{ }^\circ\text{C/мин}$), соответствующей температуре окончания стадии III. Относительная плотность образца составляет $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,99$, средний размер зерен $d \sim 3,0\text{ мкм}$. Как видно из рисунка 75, после окончания стадии III крупные поры не наблюдаются (рисунок 75а), по границам зерен расположены единичные поры, размер которых не превышает 50 нм (рис. 75б).

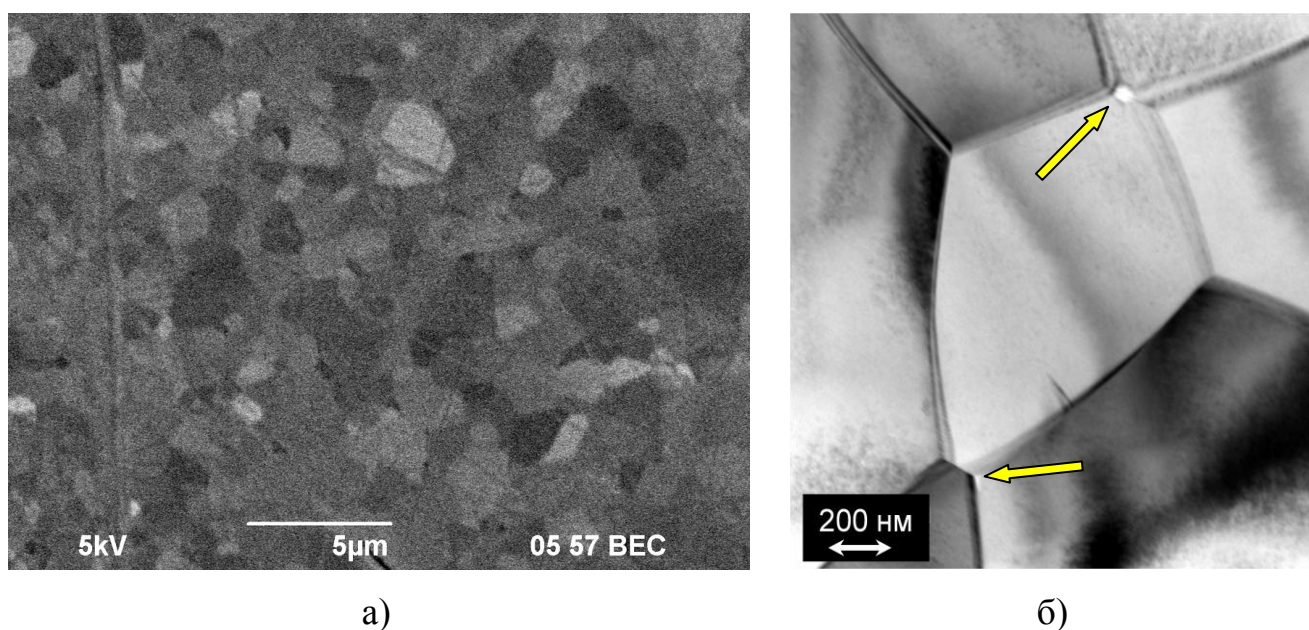


Рисунок 75 – Микроструктура керамики, полученной из субмикронного Al_2O_3 нагревом до температуры $T = 1520\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $50\text{ }^\circ\text{C/мин}$ (образец №1.1.2):

- а) Растровая электронная микроскопия полированной поверхности (РЭМ),
- б) Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Поры отмечены стрелками

Проведем подробный анализ каждой из описанных выше стадий спекания керамик на основе оксида алюминия.

4.2. Анализ кинетики усадки на стадии I. Спекание керамик в условиях изотермической выдержки

Проанализируем представленные на рисунке 49 зависимости усадки от длительности изотермической выдержки для чистого оксида алюминия (рисунок 49а), а также керамик с добавкой оксида магния (рисунок 49б), оксида титана (рисунок 49в) и оксида циркония (49г). Изотермическая выдержка проводилась при температурах $T = 1010, 1070$ и 1125 °С, соответствующих Стадии I.

Зависимость усадки от времени изотермической выдержки, представленная на рисунке 49 может быть описана с помощью степенного уравнения [91]:

$$(L_{\text{нач}} - L_1) / L_{\text{нач}} = B t^q \quad (4)$$

где B и q – константы, зависящие от температуры и характеристик спекаемого материала, $L_{\text{нач}} = 4,5$ мм - начальная высота спекаемой заготовки, L_1 – величина усадки спекаемого порошка.

В том случае, когда механизм усадки при спекании определяется диффузией, константы B и q будут связаны следующим уравнением [91]:

$$B = \frac{B'}{T^q} D^q = \frac{B''}{T^q} \exp\left(-\frac{qQ}{kT_m} \frac{T_m}{T}\right) \quad (5)$$

где B' и B'' – константы, не зависящие от температуры, T – абсолютная температура, $T_m = 2323$ К – температура плавления оксида алюминия [83], k – постоянная Больцмана, D – коэффициент диффузии, Q – энергия активации диффузионно-контролируемого процесса, интенсивность которого лимитирует скорость спекания.

Из уравнений (4) и (5) величина коэффициента q может быть найдена по углу наклона зависимости относительной усадки от времени выдержки в логарифмических координатах $\ln((L_{\text{нач}} - L_1) / L_{\text{нач}}) - \ln(t)$ (рисунок 76а, 77а, 78а, 79а), при этом свободный коэффициент зависимости $\ln((L_{\text{нач}} - L_1) / L_{\text{нач}}) - \ln(t)$ будет определять величину $\ln(B)$. Величина эффективной энергии активации спекания qQ на стадии I может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(B) - T_m/T$ (рисунок 76а, 77а, 78а, 79а).

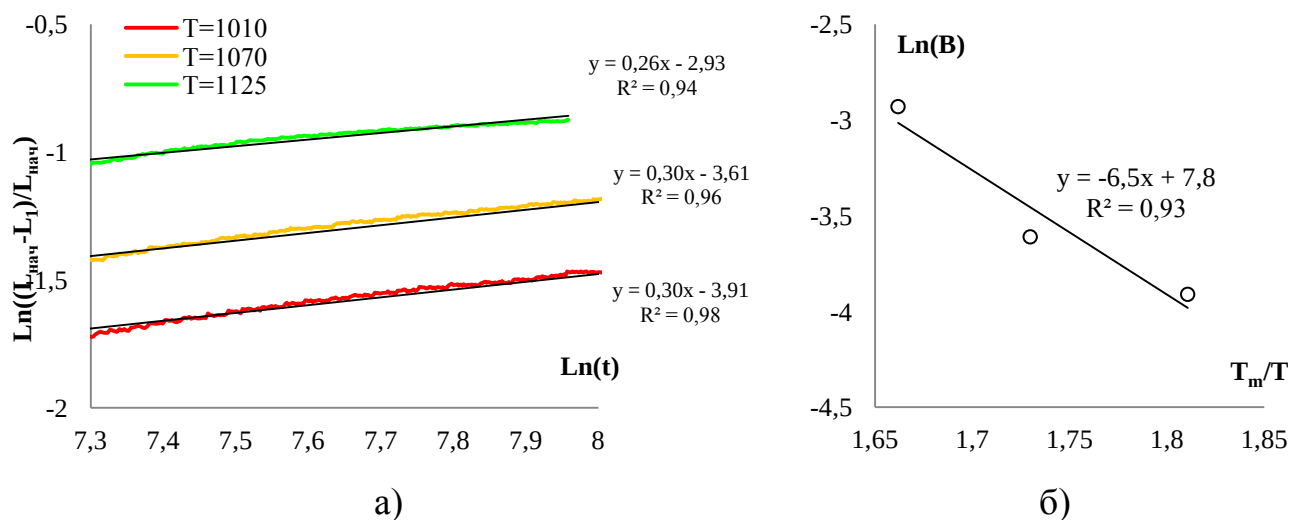


Рисунок 76 – Графики усадки на I стадии спекания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1):

а) графики зависимости $\ln((L_{\text{нач}} - L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$;

б) графики зависимости $\ln(B) - T_m/T$

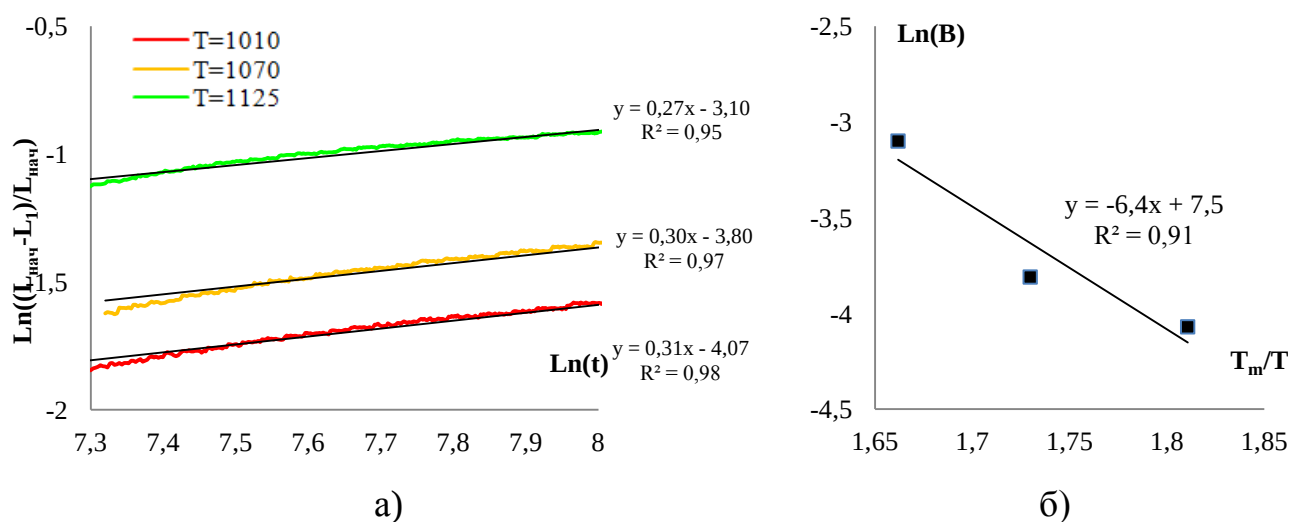


Рисунок 77 – Графики усадки на I стадии спекания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. MgO}$

(Серия №1.2): а) графики зависимости $\ln((L_{\text{нач}} - L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$; б) графики зависимости $\ln(B) - T_m/T$

Анализ представленных на рисунках 76а-79а зависимостей показывает, что зависимость усадки от времени изотермической выдержки в логарифмических координатах с высокой степенью точности может быть описана прямой линией, угол наклона и свободный коэффициент которой зависит от температуры выдержки.

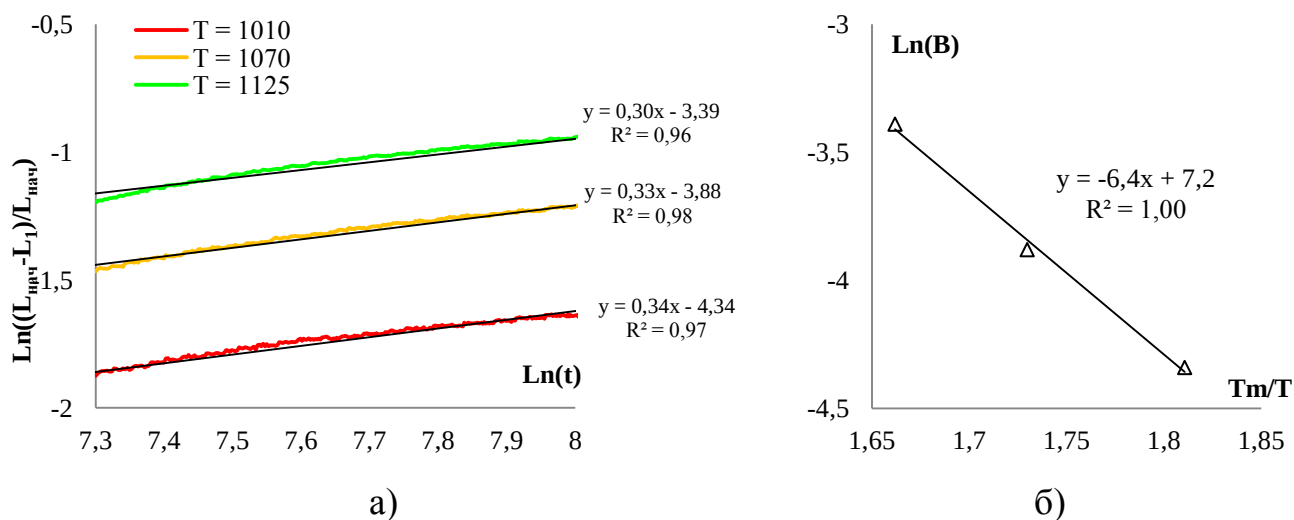


Рисунок 78 – Графики усадки на I стадии спекания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$ (Серия №1.2): а) графики зависимости $\ln((L_{\text{нач}} - L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$; б) графики зависимости $\ln(B) - T_m/T$

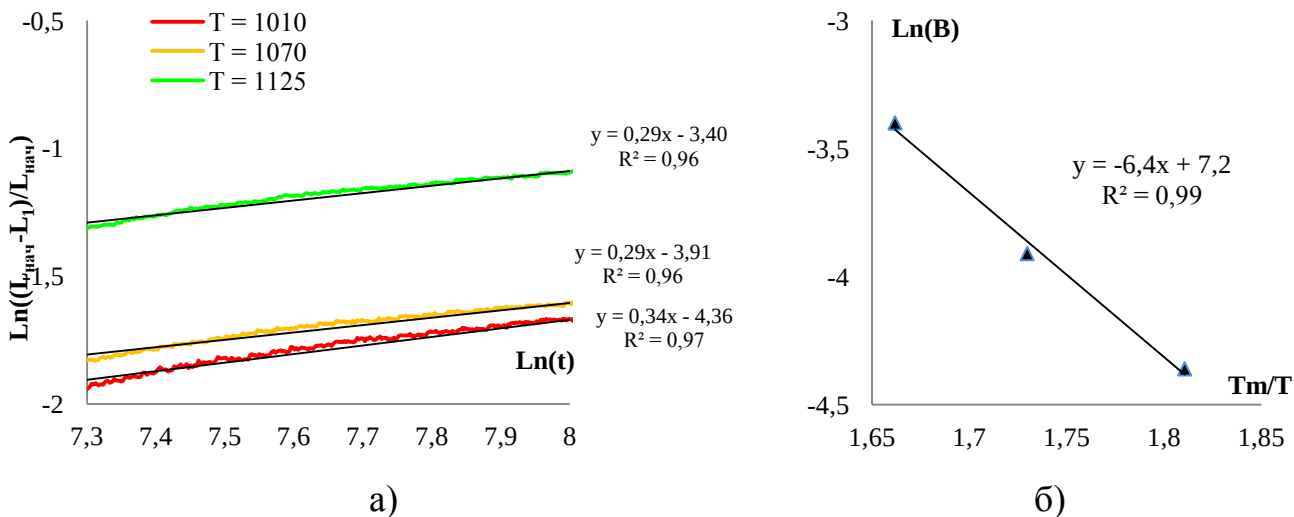


Рисунок 79 – Графики усадки на I стадии спекания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.2): а) графики зависимости $\ln((L_{\text{нач}} - L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$; б) графики зависимости $\ln(B) - T_m/T$

Как видно из рисунков 76-79 средняя величина коэффициента $q \sim 1/3$, а значение эффективной энергии активации составляет $qQ = 6,4 - 6,5 \text{ kT}_m$ для всех исследуемых керамик (вне зависимости от типа добавляемых оксидов). Таким образом, энергия активации начальной стадии спекания (стадия I) для чистого оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и композиций с малым содержанием 0,5%об. оксидов магния, титана и циркония составляет $Q = 19,5 \text{ kT}_m$. Найденное значение энергии

активации согласуется с данными работы [92] ($Q = 19,8 \text{ кТм}$) и хорошо соответствует энергии активации зернограницной диффузии оксида алюминия ($Q_b \sim 380 \text{ кДж/моль}$, что соответствует $Q_b \sim 20 \text{ кТм}$) [19].

Как видно из приведенного анализа, значение энергии активации спекания не зависит от наличия добавок оксидов металлов, однако величина усадки порошковых композиций несколько ниже по сравнению с усадкой порошка чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 50). Это может быть объяснено тем, что частицы добавок, располагающиеся на границе пятна контакта частиц Al_2O_3 , тормозят процесс увеличения его радиуса за счет действия силы, аналогичной силе Зинера (рисунок 80).

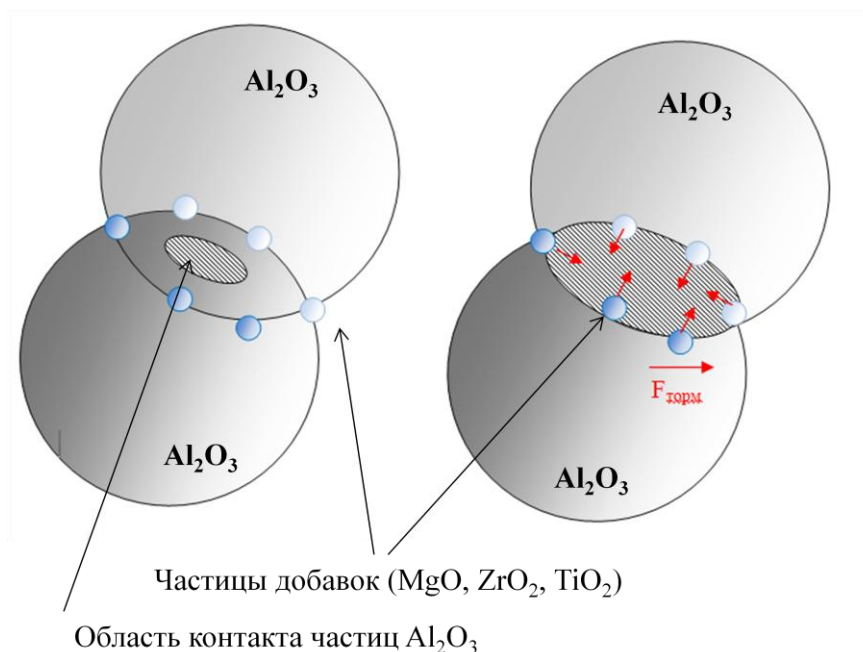


Рисунок 80 – Схема, объясняющая причину влияния частиц оксидов MgO , ZrO_2 и TiO_2 на снижение абсолютной величины усадки Al_2O_3 на I стадии спекания (при изотермической выдержке)

4.3. Анализ кинетики усадки на стадии II. Спекание керамик в режиме непрерывного нагрева

Как было показано на рисунке 71, введение добавок оксидов ZrO_2 , MgO , TiO_2 не оказывает влияния на кинетику усадки субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{ср}} = 0,2 \text{ мкм}$) на стадии II.

Согласно [93, 94], процесс интенсивного уплотнения порошкового материала может быть описан как процесс пластической деформации сплошного пористого материала под действием высоких температур и приложенной нагрузки. В этом случае максимальная скорость деформации ($\dot{\epsilon}_{\max}$) может быть определена экспериментально (таблица 29, 30), как:

$$\dot{\epsilon}_{\max} = \frac{S_{\max}}{L_{\text{нач}}} \quad (6)$$

где $\dot{\epsilon}_{\max}$ – максимальная скорость деформации, $S_{\max}$ – максимальная скорость усадки, $L_{\text{нач}} \sim 4,5$ мм – начальная высота спекаемого образца.

Процесс уплотнения субмикронного порошкового материала может быть описан как процесс пластической деформации, при которой скорость деформации контролируется зернограничным проскальзыванием [3, 95]:

$$\dot{\epsilon}_{\max} = A \left(\Phi \frac{\sigma}{G} \right)^2 \left(\frac{\delta D_b}{b^3} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^2 \quad (7)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, $A = 10^2$ – постоянная [19], $G = 126$ ГПа – модуль сдвига оксида алюминия [19], $\sigma = 70$ МПа – напряжение, $\delta = 2b$ – ширина границы зерна, $b = 4,76 \cdot 10^{-10}$ м [19] – вектор Бюргерса, D_b – коэффициент зернограничной диффузии, d – размер зерна, $\Phi = 1/(1-f_{v_пор})$ – коэффициент, учитывающий влияние пористости на напряжения, $f_{v_пор}$ – объемная доля пор.

Выражение для коэффициента зернограничной диффузии D_b имеет вид:

$$\delta D_b = \delta D_{b0} \exp \left(-\frac{Q_b}{kT} \right) \quad (8)$$

где D_{b0} – предэкспоненциальный множитель, Q_b – энергия активации зернограничной диффузии, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – температура.

Приравнявая (6) и (7) и подставляя в них приведенные выше значения констант, экспериментально определенных величин ($L_{\text{нач}}$, $S_{\max}$) и параметров спекания ($\sigma = 70$ МПа), а также принимая $\delta D_{b0} = 10^{-8}$ м³/с [19] (случай зернограничной диффузии ионов кислорода), при температуре соответствующей максимуму скорости усадки ($T_{\max}$) получим значение энергии активации

диффузии на второй стадии спекания (таблица 29, 30). Следует отметить, что погрешность в определении энергии активации составляет $\sim 2 \text{ kT}_m$.

Таблица 29 - Значения скоростей усадки, скоростей деформации и энергии активации процесса зернограничного проскальзывания на II стадии спекания композиций на основе субмикронного ($d_{cp} \sim 0,2 \text{ мкм}$) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скоростях нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ и $100 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

№	$T_{\text{спек}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$V_n, \text{ }^\circ\text{C/мин}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$S_{\text{max}}, \text{ м/с}$	$\dot{\epsilon}_{\text{max}}, \text{ с}^{-1}$	$Q, \text{ kT}_m$ ($\Delta \pm 2$)
1.1.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	1180	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	19,7
1.2.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. MgO}$			$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	19,9
1.3.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. TiO}_2$			$2,3 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	19,7
1.4.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. ZrO}_2$			$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	19,7
1.1.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	1250	$14 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	19,5
1.2.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. MgO}$			$18 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$	19,3
1.3.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. TiO}_2$			$16 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	19,4
1.4.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. ZrO}_2$			$16,5 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	19,4

Таблица 30 - Значения скоростей усадки, скоростей деформации и энергий активации процесса зернограничного проскальзывания на II стадии спекания композиций на основе мелкозернистого ($d_{cp} \sim 1 \text{ мкм}$) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скоростях нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ и $100 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

№	$T_{\text{спек}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$V_n, \text{ }^\circ\text{C/мин}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$S_{\text{max}}, \text{ м/с}$	$\dot{\epsilon}_{\text{max}}, \text{ с}^{-1}$	$Q, \text{ kT}_m$ ($\Delta \pm 2$)
2.1.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	1300	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	21,5
2.2.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. MgO}$			$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	21,5
2.3.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. TiO}_2$			$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	21,4
2.4.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. ZrO}_2$			$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	21,4

Продолжение таблицы 30

№	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{н}},$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$	$T_{\text{max}},$ $^\circ\text{C}$	$S_{\text{max}}, \text{м/с}$	$\dot{\epsilon}_{\text{max}}, \text{с}^{-1}$	$Q, \text{кТ}_\text{м}$ ($\Delta \pm 2$)
2.1.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	1400	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	21,8
2.2.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$			$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	21,7
2.3.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$			$12 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	21,5
2.4.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$			$11,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	21,5

Как видно из таблиц 29, 30 для всех исследуемых композиций на основе субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) найденные значения энергии активации на II стадии спекания близки к энергии активации зернограницной диффузии оксида алюминия и составляют $Q_b \sim 20 \text{ кТ}_\text{м} \sim 380 \text{ кДж/моль}$ [19]. Значения энергий активации для композиций на основе мелкозернистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) составляют $Q_b \sim 22 \text{ кТ}_\text{м}$, что соответствует $\sim 430 \text{ кДж/моль}$. Анализ представленных в таблицах 29-30 результатов расчетов показывает, что энергия активации процесса усадки порошков оксида алюминия на II стадии спекания не зависит от наличия добавок оксидов MgO, ZrO₂, TiO₂ и скорости нагрева.

Высокое значение скорости деформации ($\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), зависимость скорости деформации от размера зерна и значение энергии активации процесса деформации, соответствующее энергии активации зернограницной диффузии, показывают, что интенсивное уплотнение на II стадии спекания идет по механизму зернограницного проскальзывания. Энергия активации процесса усадки на II стадии мало зависит от наличия добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ (рисунок 81).

Следует еще раз отметить, что на стадии интенсивного уплотнения (стадии II) рост зерен в керамиках практически отсутствует (см. рисунок 74, 75).

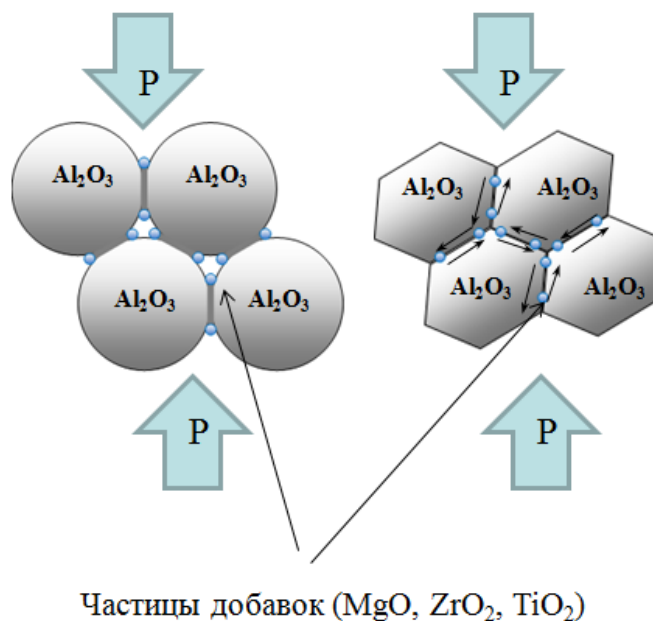


Рисунок 81 – Схема, объясняющая причину отсутствия влияния добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ на кинетику уплотнения Al₂O₃ на II стадии спекания

Важно подчеркнуть, что при рассмотренных условиях, в силу малого размера, частицы второй фазы не оказывают влияния на скорость зернограничного проскальзывания и кинетику усадки. Это можно понять, используя выражение для скорости пластической деформации при зернограничном проскальзывании, контролируемой частицами второй фазы, лежащими на границах зерен основного материала [95]:

$$\dot{\varepsilon}_q = A_1 \left(\Phi \frac{\sigma}{G} \right) \left(\frac{\delta D_b}{b^3} \right) \left(\frac{b}{R} \right)^3 \quad (9)$$

где $\dot{\varepsilon}_q$ – скорость деформации, контролируемая зернограничным проскальзыванием в материале, содержащем частицы второй фазы, лежащие по границам зерен, $A_1 \sim 1$ – постоянная, R – размер частиц второй фазы.

При размерах частиц второй фазы $R \sim 10\text{-}100$ нм, $\sigma/G \sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ и $\Phi \sim 1,25$ получим $\dot{\varepsilon}_q / \dot{\varepsilon} \approx 10^2$. Таким образом, скорость деформации, контролируемой зернограничным проскальзыванием зерен Al₂O₃ при уплотнении на II стадии спекания не может быть лимитирована частицами MgO, TiO₂ и ZrO₂ ввиду их малого размера.

4.4. Анализ кинетики роста зерен на стадии III

4.4.1. Оценка энергии активации роста зерен чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Выражение, описывающее рост зерен в процессе изотермической выдержки, имеет следующий вид [3, 58]:

$$d^x - d_0^x = Dt = D_0 \exp \left[-\frac{Q}{kT} \right] t \quad (10)$$

где d_0 – начальный размер зерна, d – размер зерна после выдержки в течение времени t , x – показатель степени роста.

Согласно [3, 58], показатель степени для однородной системы, не содержащей частиц второй фазы, равен $x = 2$.

Подставляя значение $x = 2$ в уравнение (10), описывающее кинетику роста зерен чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и проведя его логарифмирование, найдем значение энергии активации диффузии роста зерен по углу наклона зависимости размера зерна от температуры спекания в координатах $\ln(D) - T_m/T$. Как видно из рисунка 82, данные зависимости с хорошей точностью могут быть интерполированы прямыми линиями, что косвенно подтверждает корректность используемой процедуры анализа.

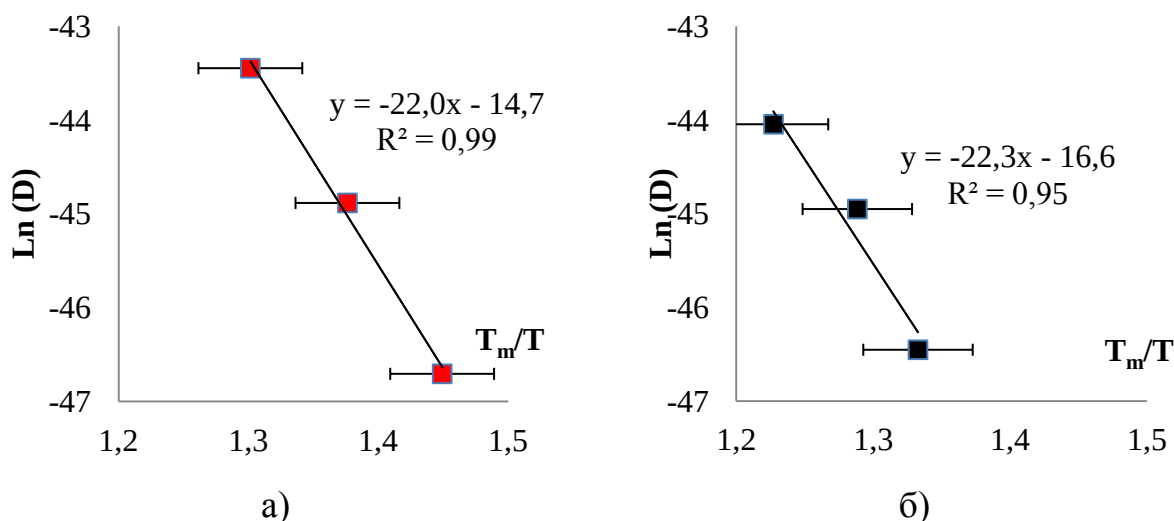


Рисунок 82 – Зависимость $\ln(D)\text{-}T_m/T$, полученная на основе данных по росту зерен в керамиках из: а) чистого субмикронного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) чистого мелкозернистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как видно из представленных на рисунке 82 графиков $\ln(D) - T_m/T$, энергия активации диффузии роста зерен Al_2O_3 на финальной стадии спекания, составляет $Q_b \sim 22 \text{ kT}_m$ и слабо зависит от начального размера частиц оксида алюминия.

Ввиду малого количества экспериментальных точек на зависимости $\ln(D) - T_m/T$ погрешность в определении энергии активации составляет $\sim 2 \text{ kT}_m$. С учетом этого обстоятельства можно считать, что найденное значение энергии активации соответствует энергии активации зернограничной диффузии оксида алюминия ($Q_b \sim 20 \text{ kT}_m$) [19].

4.4.2. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ об. TiO}_2$

По данным [96], предел растворимости TiO_2 в Al_2O_3 при температуре более 1300°C не превышает $0,25\% \text{ об.}$ (см. диаграмму состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ на рисунке 32). Таким образом можно предположить, что в рассматриваемой области температур примерно половина частиц TiO_2 растворена и ионы титана находятся в кристаллической решетке оксида алюминия, а вторая половина находится в виде частиц TiO_2 , образующих при температурах $T > 1200^\circ\text{C}$ частицы Al_2TiO_5 (см. [85]). На рисунке 83 частицы Al_2TiO_5 выделены желтыми стрелками.

Из рисунка 83 видно, что частицы Al_2TiO_5 имеют субмикронные размеры и располагаются преимущественно по границам зерен спеченной керамики. Отметим также, что в процессе изотермической выдержки в течение 30 мин размер частиц Al_2TiO_5 существенно увеличивается от начальной величины $d_0^{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \sim 0,1 \text{ мкм}$ до $d^{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \sim 1,6 \text{ мкм}$, при этом рост частиц Al_2TiO_5 сопровождается интенсивным ростом зерен керамики (см. рисунок 83).

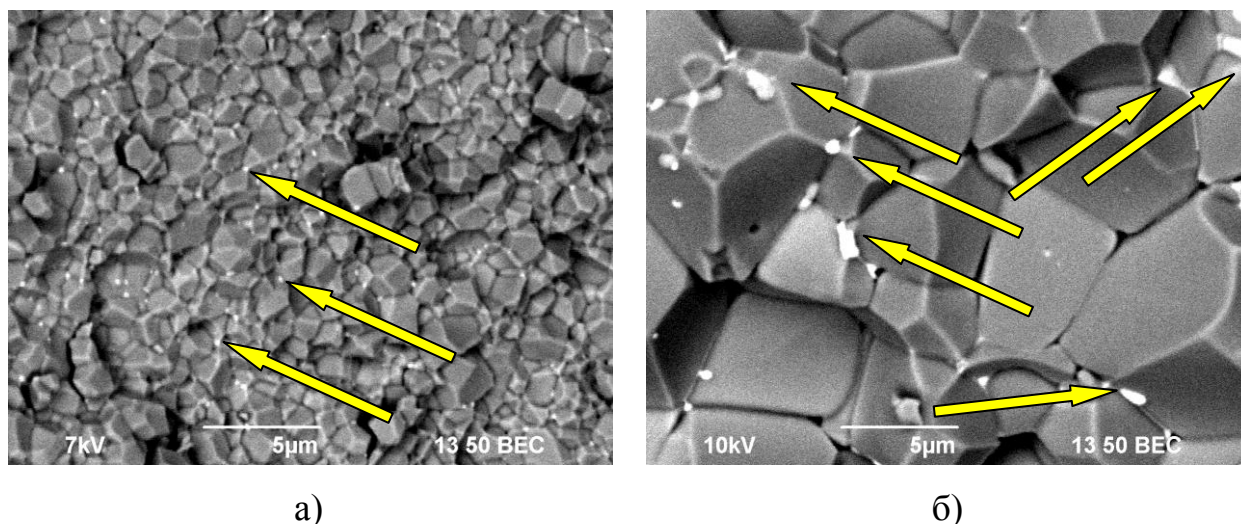


Рисунок 83 – Микроструктура образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$, полученных из композиции на основе субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре спекания

$T=1420\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности изотермической выдержки равной:

а) $t = 0$ мин (образец №1.3.14), б) $t = 30$ мин (образец №1.3.17). Частицы Al_2TiO_5 выделены стрелками.

Как показано в [3, 58], при определенных условиях (определенном размере и объемной доле частиц второй фазы) миграция границ зерен может быть остановлена силой Зинера. В соответствии с соотношением Зинера это условие имеет вид: $R = k_1 d f_v$, где R - размер частиц второй фазы, d - размер зерна, f_v - объемная доля частиц второй фазы, k_1 - численный коэффициент, зависящий от геометрии и типа частиц (в первом приближении величину k_1 можно принять равной $k_1 \sim 1$).

Анализ параметров микроструктуры образца №1.3.14, полученного при $T=1420\text{ }^\circ\text{C}$ и $t = 30$ мин, показывает, что соотношение Зинера [3, 58] в рассматриваемом образце не выполняется, то есть:

$$R_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \geq d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2} \cdot f_V^{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \quad (11)$$

где $R_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \sim 1,6\text{ мкм}$ - размер частиц Al_2TiO_5 , $d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2} \sim 14\text{ мкм}$ - размер зерен Al_2O_3 в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. TiO}_2$, $f_V^{\text{Al}_2\text{TiO}_5} \sim 0,0025$ - объемная доля частиц Al_2TiO_5 .

Таким образом, действие тормозящей силы Зинера со стороны частиц Al_2TiO_5 на мигрирующую границу оксида алюминия мало и им можно пренебречь. Следовательно, показатель степени может быть принят равным $x = 2$, также как и в случае чистого оксида алюминия [3].

По нашему мнению, быстрый рост частиц Al_2TiO_5 при спекании оксида алюминия обусловлен тем, что коэффициент диффузии ионов Ti в решетке Al_2O_3 существенно превышает коэффициент диффузии ионов Al [97].

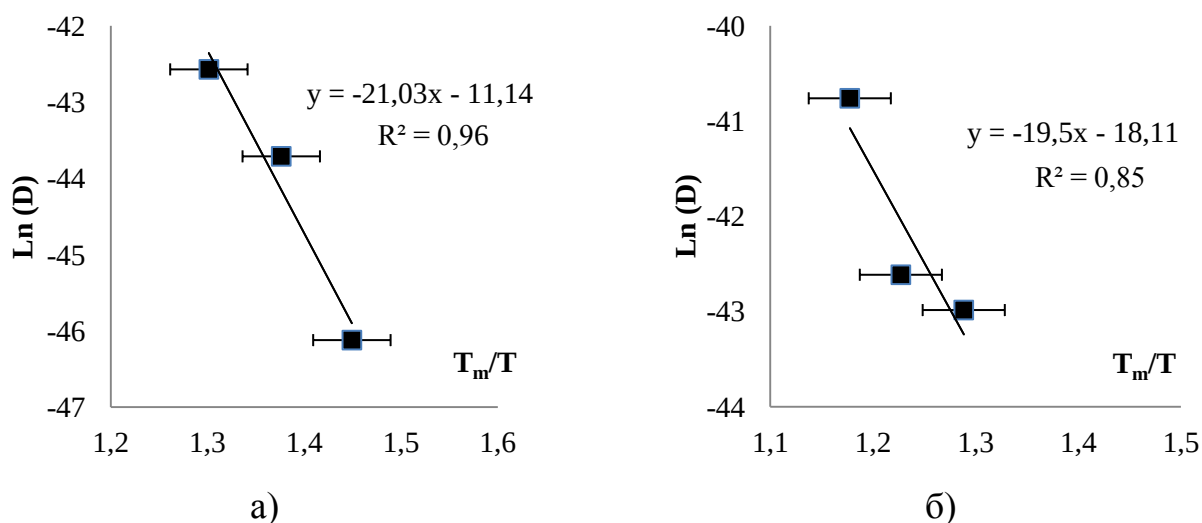


Рисунок 84 – Зависимость $\ln(D)-T_m/T$, полученная на основе данных по росту зерен в керамиках $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. TiO}_2$, полученных из порошков на основе: а) субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) мелкозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 84 при растворении $0,25\% \text{об. TiO}_2$ в оксиде алюминия энергия активации диффузии в керамиках на основе субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижается по сравнению с энергией активации роста зерна для чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приблизительно на $\sim 1 \text{ kT}_m$ и составляет $Q_b = 21 \text{ kT}_m$. В керамиках на основе мелкозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавление оксида титана приводит к снижению энергии активации на $\sim 2,5 \text{ kT}_m$ ($Q_b = 19,5 \text{ kT}_m$). Снижение энергии активации диффузии при растворении ионов титана приводит к ускорению роста зерен в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{об. TiO}_2$ по сравнению с керамикой из чистого Al_2O_3 , что и было обнаружено в эксперименте (рисунок 55, рисунок 69).

При взаимодействии Al_2O_3 и TiO_2 ионы Al замещаются ионами Ti с образованием дополнительных вакансий Al [3]. Образующиеся вакансии повышают скорость диффузии ионов Al [3], в результате чего наблюдается более интенсивный рост зерен спекаемых керамик [71, 98].

4.4.3. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 85) показывают, что образцы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$ спеченные при температуре $T_{\text{спек}} = 1520^\circ\text{C}$ из порошка на основе субмикронного оксида алюминия, содержат около 2%вес. шпинели MgAl_2O_4 . Поскольку объем элементарной ячейки фазы MgAl_2O_4 в 7 раз превышает объем элементарной ячейки MgO , можно сделать вывод о том, что в процессе спекания приблизительно 0,3% об. MgO осталось в виде частиц, образовавших фазу MgAl_2O_4 и 0,2% об. MgO было растворено в решетке Al_2O_3 .

Поскольку атомные номера Mg и Al близки, то выявить частицы MgAl_2O_4 при растровой электронной микроскопии в режиме фазового контраста не представляется возможным (рисунок 86а). Использование режима элементного картирования показало, что размер крупных частиц фазы MgAl_2O_4 составляет $\sim 0,7$ мкм (рисунок 86б).

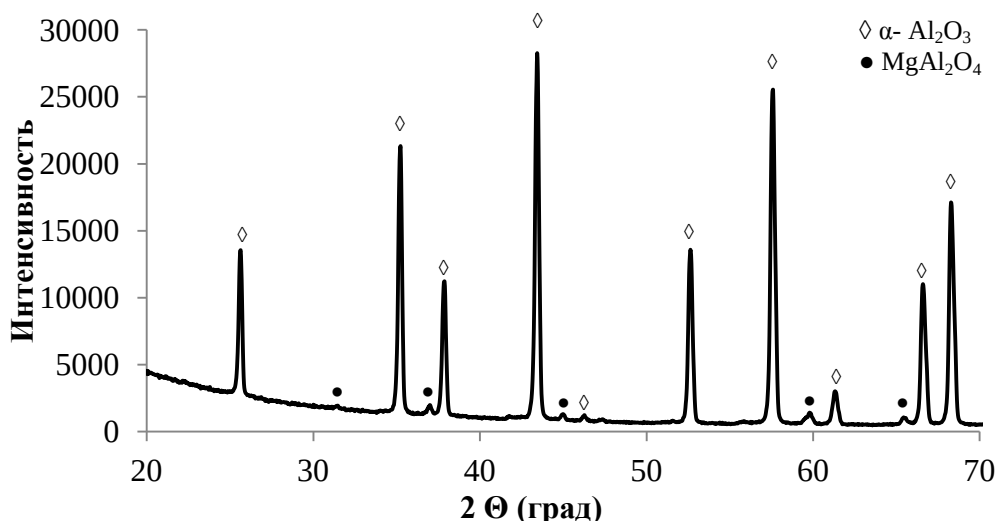
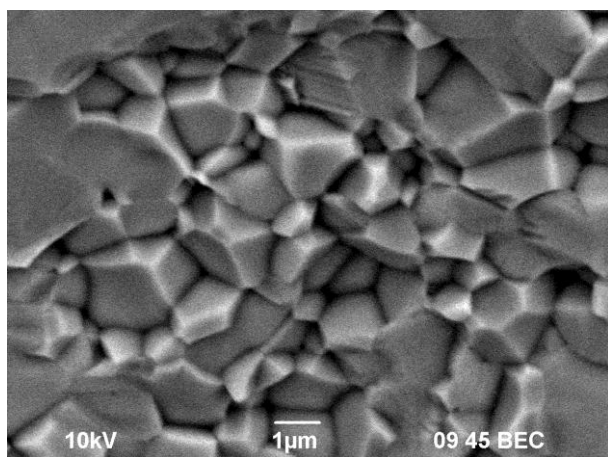
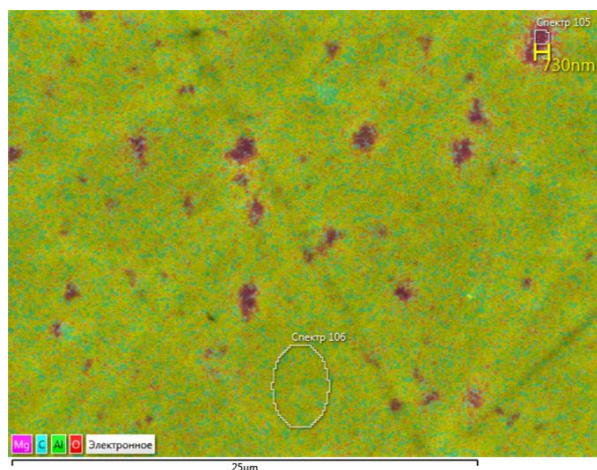


Рисунок 85 – Рентгеновская дифрактограмма образца керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, полученной из субмикронного порошка при температуре $T = 1520^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин (образец № 1.2.21)



а)



б)

Рисунок 86 – Микроструктура керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, полученной из субмикронного порошка при температуре $T = 1520\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин (образец №1.2.21): а) растровая электронная микроскопия в режиме фазового контраста, б) растровая электронная микроскопия в режиме элементного картирования.

Анализ параметров микроструктуры образца №1.2.21, полученного при $T=1520\text{ }^\circ\text{C}$ и $t = 30$ мин, показывает, что размер частиц шпинели MgAl_2O_4 в спеченной керамике составляет $0,7\text{ мкм}$. Это означает, что действие тормозящей силы Зинера со стороны частиц MgAl_2O_4 на мигрирующую границу оксида алюминия мало и ее влиянием можно пренебречь:

$$R_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \geq d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}} \cdot f_V^{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \quad (12)$$

где $R_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \sim 0,7\text{ мкм}$ – размер частиц MgAl_2O_4 , $d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}} \sim 1,7\text{ мкм}$ – размер зерен Al_2O_3 в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. MgO}$, $f_V^{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \sim 0,003$ – объемная доля частиц MgAl_2O_4 . Таким образом, показатель степени в уравнении (10), описывающем кинетику роста зерен $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{MgO}$, может быть выбран равным $x = 2$, как и в случае чистого оксида алюминия [3].

Поскольку сила торможения со стороны частиц шпинели в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\%\text{об. MgO}$ мала, важно ответить на вопрос о причинах стабилизации зеренной структуры в этой системе при ЭИПС – как было показано выше, после ЭИПС при температуре $T=1520\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности $t = 30$ мин, средний размер зерна в чистом оксиде алюминия, полученном из субмикронного порошка

составляет 18 мкм (см. таблица 17), в то время как средний размер зерна в керамике с добавкой 0,5% об. MgO составляет 1,7 (см. таблица 18). Для этого рассчитаем энергию активации роста зерен (энергию активации зернограничной диффузии) в соответствии с описанной выше процедурой.

Найденное значение энергии активации зернограничной диффузии в керамиках на основе субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равно $Q_b = 26 \text{ kT}_m$ (440 кДж/моль). Таким образом, при растворении 0,2% об. MgO в оксиде алюминия энергия активации зернограничной диффузии увеличивается на 4 kT_m , что приводит к замедлению роста зерен (рисунок 87).

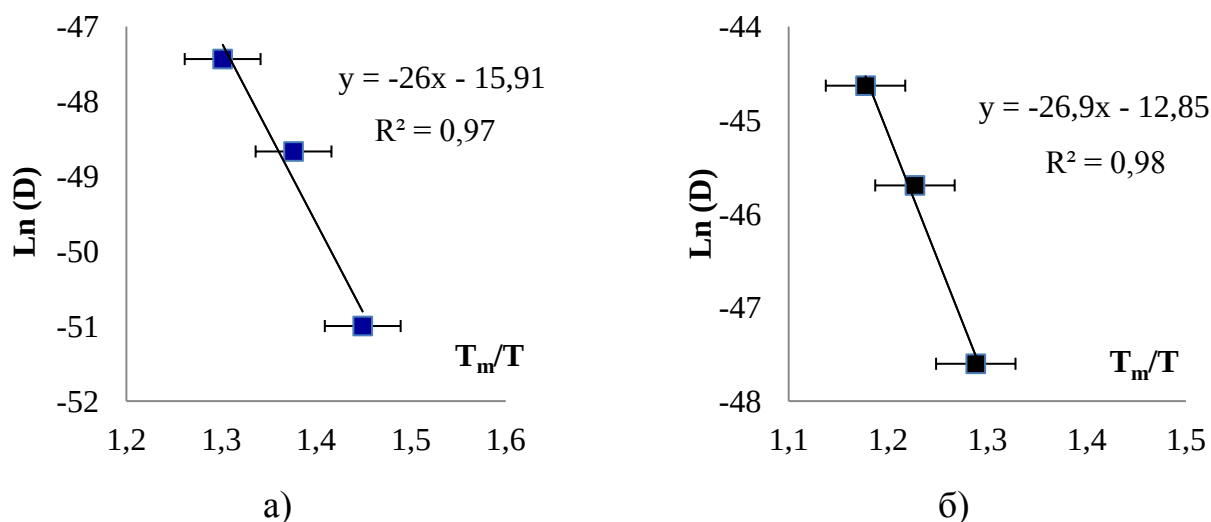


Рисунок 87 – Зависимость $\ln(D)\text{-}T_m/T$, полученная на основе данных по росту зерен в керамиках $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ об. MgO}$, полученных из порошков на основе: а) субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) мелкозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Проведенный анализ показывает, что в керамиках на основе мелкозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 87б) добавление оксида магния приводит к увеличению энергии активации на $\sim 4,5 \text{ kT}_m$ до $Q_b = 26,9 \text{ kT}_m$.

При взаимодействии Al_2O_3 и MgO ионы Al замещаются ионами Mg, при этом наблюдается повышение концентрации ионов Al в междоузлиях [3] и снижение коэффициента диффузии кислорода в границе [99-101]. Таким образом, при растворении MgO в оксиде алюминия энергия активации увеличивается, что и приводит к замедлению роста зерен.

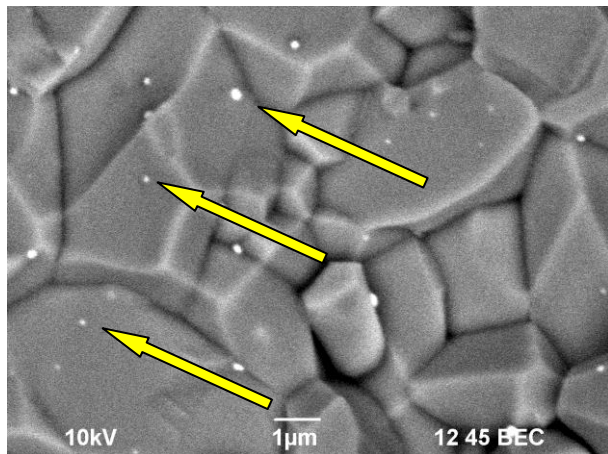
4.4.4. Оценка энергии активации роста зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$

Согласно фазовой диаграмме [83], оксид циркония не растворим в оксиде алюминия и не образует с ним соединений. В керамиках, полученных спеканием порошковых смесей, цирконий преимущественно обнаруживается вдоль границ зерен Al_2O_3 [15, 102].

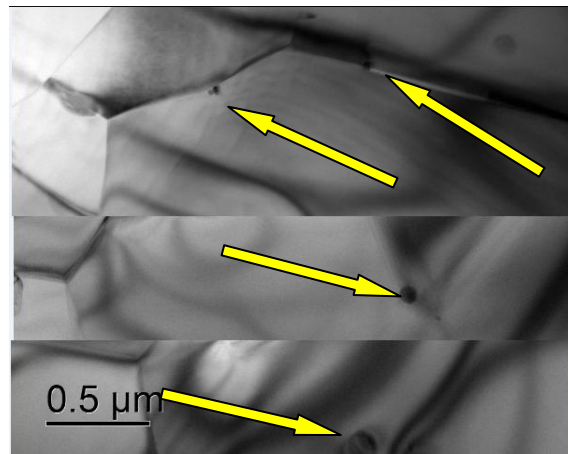
Размер частиц ZrO_2 в керамиках, полученных спеканием композиций на основе субмикронного оксида алюминия (образец №1.4.21) имеет величину $\sim 10\text{--}100$ нм (рисунок 88). Анализ параметров микроструктуры этого образца, полученного методом ЭИПС при $T=1520^\circ\text{C}$ и $t = 30$ мин, показывает, что с достаточно хорошей точностью выполняется соотношение Зинера:

$$R_{\text{ZrO}_2} \approx d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2} \cdot f_V^{\text{ZrO}_2} \quad (13)$$

где $R_{\text{ZrO}_2} \sim 0,01$ мкм – размер частиц ZrO_2 , $d_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2} \sim 3,2$ мкм – размер зерен Al_2O_3 в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$, $f_V^{\text{ZrO}_2} \sim 0,005$ – объемная доля частиц ZrO_2 .



а)



б)

Рисунок 88 – Микроструктура керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$, полученной из субмикронного порошка при температуре $T = 1520^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин (образец № 1.4.21): а) растровая электронная микроскопия, б) просвечивающая электронная микроскопия. Частицы ZrO_2 выделены стрелками

В соответствии с [3, 58] и уравнением Зинера скорость роста зерен оксида алюминия будет определяться скоростью роста частиц ZrO_2 . В этом случае показатель степени в уравнении (10) будет равен $x = 3$ [3], а процесс роста частиц второй фазы будет контролироваться объемной диффузией (диффузией ионов Zr в решетке Al_2O_3).

Подставляя значение $x = 3$ в уравнение (10) для керамик на основе субмикронного оксида алюминия и проводя логарифмирование, получим $Q = 38 \text{ kT}_m$, что соответствует $Q_v \sim 650 \text{ кДж/моль}$ (рисунок 89). Увеличение энергии активации роста зерен при добавлении оксида циркония в субмикронный порошок оксида алюминия согласуется с данными [103, 104]. В работе [103] значение энергии активации роста зерен при спекании системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ лежит в интервале $Q = 700 \pm 100 \text{ кДж/моль}$, что соответствует $\sim 30 - 40 \text{ kT}_m$. Таким образом можно предположить, что энергия активации роста зерен в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ об. } \text{ZrO}_2$ контролируется процессом роста частиц оксида циркония - скоростью диффузии ионов циркония в кристаллической решетке оксида алюминия.

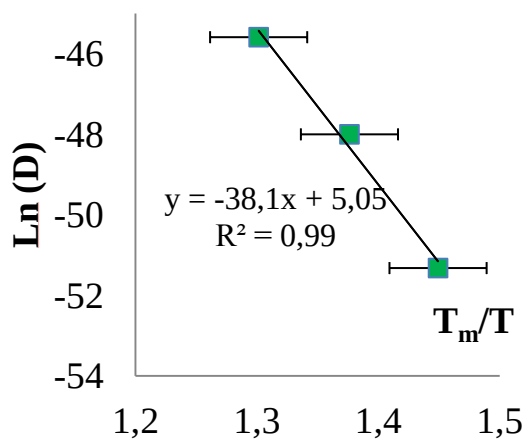


Рисунок 89 – Зависимость $\ln(D)$ - T_m/T , полученная на основе данных по росту зерен в керамиках $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ об. } \text{ZrO}_2$, полученных из порошка на основе субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Сравнение микроструктур керамик, полученных спеканием чистого мелкозернистого Al_2O_3 и композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ об. } \text{ZrO}_2$ на его основе при

температуре $T = 1530\text{ }^{\circ}\text{C}$ показывает, что наличие частиц ZrO_2 приводит к снижению среднего размера зерен оксида алюминия для всех исследованных времен изотермической выдержки. Так, при $t = 3$ мин средний размер зерен в керамике из чистого Al_2O_3 и композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ равен $d = 6,1$ мкм (образец №2.1.12) и $d = 2,1$ мкм (образец №2.4.8), соответственно. При $t = 30$ мин средний размер зерен в керамике из чистого Al_2O_3 равен $d = 12,7$ мкм (образец №2.1.14), в то время как в керамике из $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ размер зерна равен $d = 2,9$ мкм (образец №2.4.10). Таким образом, можно утверждать, что при температуре $T = 1530\text{ }^{\circ}\text{C}$ рост зерен в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$, полученной на основе мелкозернистого Al_2O_3 , контролируется процессом роста частиц оксида циркония и показатель степени в уравнении (10) равен $x = 3$.

При повышении температуры изотермической выдержки до $T = 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ размеры зерен оксида алюминия в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ близки к размерам зерен в чистом Al_2O_3 для соответствующих времен выдержки (см. рисунок 69б). Для образца, полученного при $t = 30$ мин (образец №2.4.14), соотношение Зинера не выполняется и, как видно из рисунка 90, при спекании в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ формируется крупнозернистая структура.

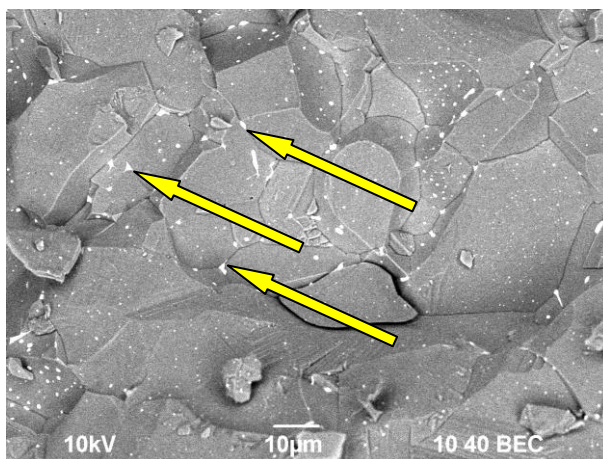


Рисунок 90 – Микроструктура керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$, полученной из мелкозернистого порошка при температуре $T = 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин (образец №2.4.14). Растровая электронная микроскопия. Частицы ZrO_2 выделены стрелками

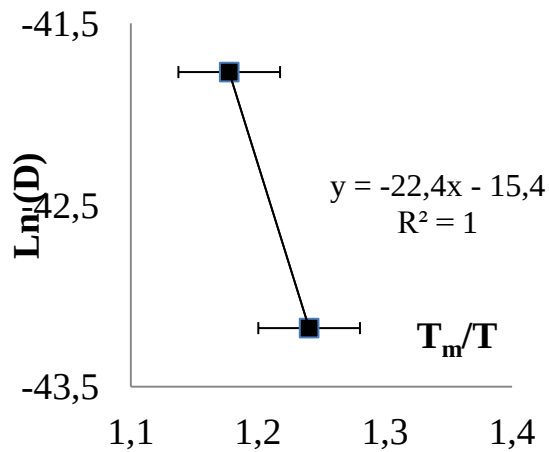


Рисунок 91 – Зависимость $\ln(D)$ - T_m/T , полученная на основе данных по росту зерен в керамиках $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$, полученных из порошка на основе мелкозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, для керамик, полученных спеканием композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ на основе мелкозернистого оксида алюминия при температурах менее 1620°C кинетика роста зерен не отличается от кинетики роста зерен в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%\text{об. ZrO}_2$ на основе субмикронного оксида алюминия. При повышении температуры спекания до $T = 1620^\circ\text{C}$ вырастающие частицы ZrO_2 не способны оказывать влияние на рост зерен оксида алюминия. При температурах $T = 1620^\circ\text{C}$ (и более) показатель степени роста в уравнении (10) равен $x = 2$. Найденное значение энергии активации (рисунок 91) для керамик на основе мелкозернистого оксида алюминия составляет $Q_b \sim 22 \text{ kT}_m$ и соответствует энергии активации зернограничной диффузии оксида алюминия [19].

Заключение по Главе 4

Анализ кинетики спекания в условиях ЭИПС показал, что кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях ГП.

Показано, что в условиях ЭИПС при скоростях нагрева в интервале от $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $700^\circ\text{C}/\text{мин}$ температура перехода от начальной стадии (стадия I) к стадии интенсивной усадки (стадия II) не зависит от размера частиц исходного порошка Al_2O_3 (в интервале от $0,2 \text{ мкм}$ до 1 мкм) и наличия добавок MgO , ZrO_2 и

TiO₂ (в концентрации до 0,5% об.) и составляет $T = 1150$ °С. Установлено, что основным механизмом уплотнения на второй стадии спекания является пластическая деформация, скорость которой контролируется зернограницным проскальзыванием.

Показано, что в условиях ЭИПС добавки MgO, ZrO₂ и TiO₂ в концентрации равной 0,5% об. оказывают существенное влияние на кинетику спекания оксида алюминия на финальной стадии (стадия III) вследствие их влияния на рост зерен Al₂O₃: при этом добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками.

ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В Главе 5 проведен анализ влияния температурно-временных режимов электроимпульсного плазменного спекания на физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия, разработан подход к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия, проведено сравнение свойств керамик, полученных методом ЭИПС со свойствами промышленно выпускаемых отечественных керамик.

5.1. Влияние температурно-временных режимов ЭИПС на плотность и размер зерен керамик на основе оксида алюминия

Достижение максимальной плотности при электроимпульсном плазменном спекании порошков на основе оксида алюминия может быть обеспечено путем оптимизации режимов спекания при двух способах: спеканием при постоянной скорости нагрева до момента окончания усадки, соответствующего некоторой температуре T_1 (рисунок 92а) или спеканием при постоянной скорости нагрева до некоторой температуры T_2 (где $T_2 < T_1$) с последующим снижением температуры до T_3 (где $T_3 < T_2$) и изотермической выдержкой (рисунок 92б).

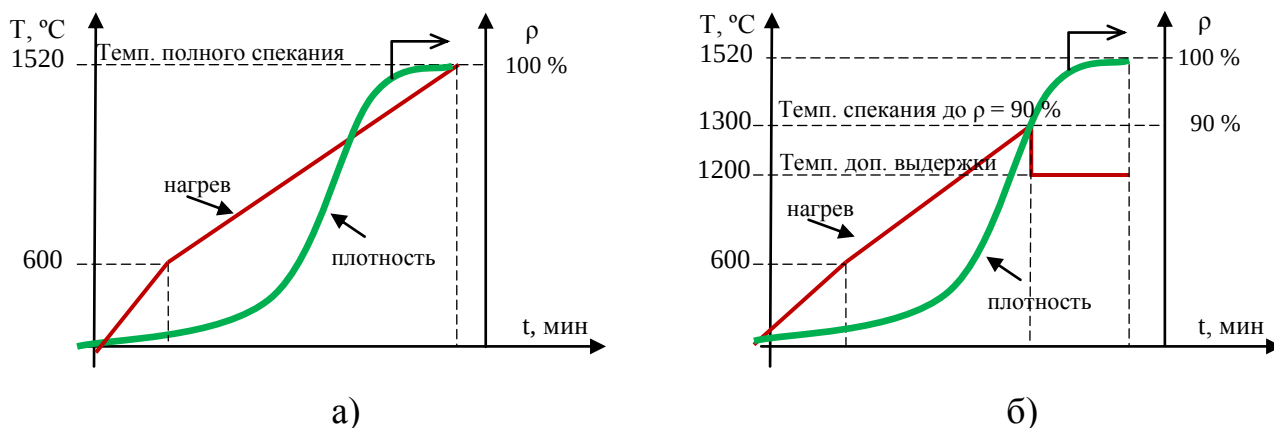


Рисунок 92 – Схема режима нагрева при электроимпульсном плазменном спекании: а) при постоянной скорости нагрева до момента окончания усадки, б) при постоянной скорости нагрева до некоторой температуры с последующим снижением температуры и изотермической выдержкой.

Требование к достижению высокой плотности при спекании не является единственным условием получения материала с высокими механическими свойствами. Другим условием получения материала с высокими механическими свойствами является сохранение мелкозернистой структуры. Влияние размера зерна поликристаллического материала на его механические свойства может быть описано соотношением, аналогичным соотношению Холла-Петча и, например, для керамик похожее соотношение в виде зависимости твердости от размера зерна имеет вид [105, 106]:

$$H \sim d^{-1/2} \quad (14)$$

где H – твердость материала, d – средний размер зерна.

Обобщенные графики зависимости твердости и коэффициента трещиностойкости от размера зерна для образцов керамик, полученных методом ЭИПС порошковых композиций на основе субмикронного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рисунке 93.

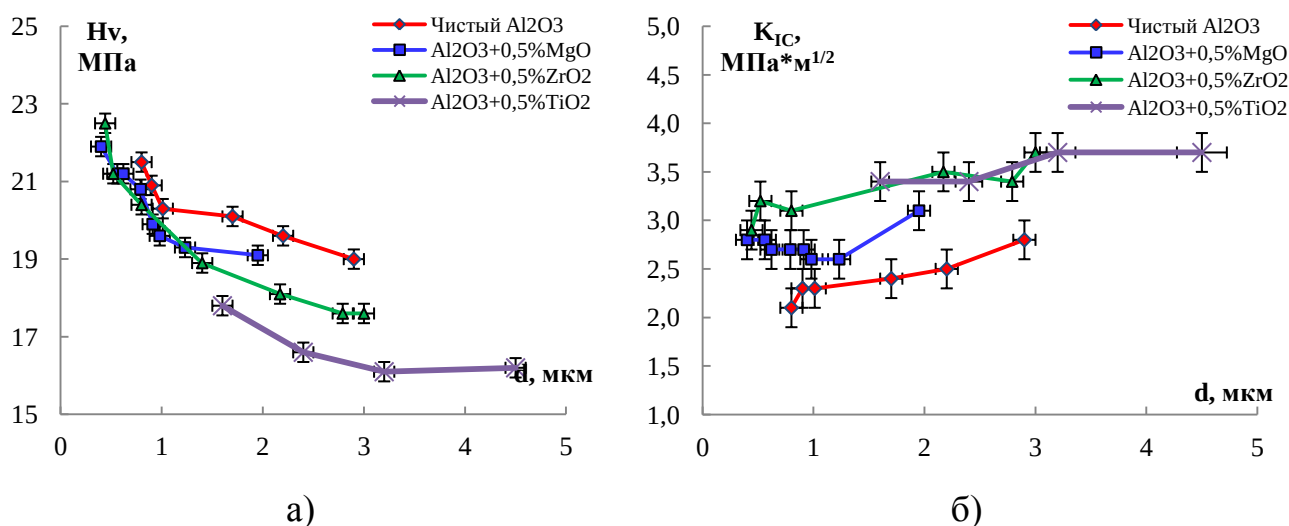


Рисунок 93 – Обобщенные зависимости микротвердости (а) и коэффициента трещиностойкости (б) от среднего размера зерна керамик, полученных методом ЭИПС из субмикронного порошка $\alpha-Al_2O_3$ ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм)

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 93а, экспериментальные результаты (зависимость микротвердости от размера зерна) качественно совпадают с выражением (14) - твердость керамики оказывается обратно пропорциональной корню из размера зерна.

Однозначной зависимости коэффициента трещиностойкости от величины размера зерна в керамиках на основе оксид алюминия установить не удастся, однако как видно из рисунка 93б, добавление нанодисперсных частиц ZrO_2 позволяет получить керамику с высокой твердостью и трещиностойкостью. Высокий коэффициент трещиностойкости в композициях $Al_2O_3 - ZrO_2$ обусловлен тем, что в частице диоксида циркония оказавшейся на пути трещины происходит тетрагонально-моноклинный фазовый переход, в результате которого частица ZrO_2 увеличивается в объеме, что обеспечивает релаксацию напряжений в кончике трещины и замедляет ее дальнейшее распространение [107].

Проведенный анализ показывает, что физико-механические свойства керамик (твердость, трещиностойкость) определяются, в основном, плотностью и параметрами микроструктуры (средним размером зерна). При этом, как было показано в Главе 4, процессы диффузионного «растворения» изолированных пор и роста зерен на финальном этапе спекания керамик на основе оксида алюминия

контролируются зернограничной диффузией и протекают одновременно. По этой причине обеспечить полную стабилизацию зеренной структуры при спекании («растворении» пор) не представляется возможным, однако процесс роста зерен (миграции границ зерен) может быть ограничен за счет корректного выбора режимов ЭИПС. Для этого следует принять во внимание тот факт, что скорость роста зерна на финальном этапе процесса спекания определяет кинетику растворения пор [3].

При низкой скорости миграции границ зерен поры двигаются вместе с границами и, как следствие, кинетика их диффузионного «растворения» определяется интенсивностью процесса зернограничной диффузии [3]. При высокой скорости миграции границы «отрываются» от пор и, в результате этого, поры оказываются распределены в объеме зерен [3]. Удаление таких пор существенно затруднено, поскольку, согласно [19], коэффициент объемной диффузии существенно ниже коэффициента зернограничной диффузии.

Понижение скорости миграции границ на финальной стадии спекания керамики из оксида алюминия можно обеспечить за счет понижения энергии активации зернограничной диффузии Q_b (например, при введении MgO), понижения температуры спекания T , или путем снижения движущей силы миграции (например, при введении частиц ZrO_2).

5.2. Разработка подхода к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия

Свойства образцов, полученных с использованием пониженных температур спекания, согласно рисунку 92б, приведены в таблице 31. Графики зависимости плотности от размера зерна приведены на рисунке 94. Микроструктура образцов приведена на рисунке 95.

Таблица 31. Свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикrokристаллического ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) с использованием оптимизированного режима при $V_n = 50$ °C/мин

№	V_n , °C/мин	T_2 ($T_{\text{спек}}$), °C	T_3 (T), °C	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H_v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
1.1.22	50	1300	1200	0	0,2	90,0	18,2	2,5
1.1.23				1	0,4	98,2	21,0	2,2
1.1.24				3	0,8	99,4	21,5	2,5
1.1.25				5	0,9	99,6	20,9	2,3
1.1.26				7	1,0	99,6	20,9	2,0

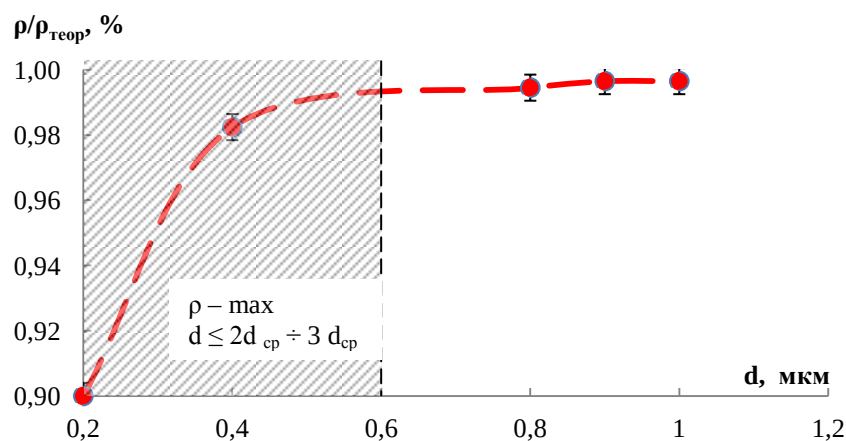


Рисунок 94 – Зависимость плотности от размера зерна оксида алюминия при изотермической выдержке

Как видно из графика, приведенного на рисунке 94 ключевым требованием для получения высокоплотных субмикrokристаллических керамик с повышенными физико-механическими свойствами является ограничение роста зерен на финальной стадии спекания субмикронных порошков ($d_{cp} \leq 1$ мкм) до значения $d \approx 2d_{cp} \div 3d_{cp}$, где d_{cp} – средний размер частиц исходного порошка.

Как следует из таблицы 31, использованный режим оптимизации позволил снизить размер зерна спекаемой керамики с $d = 3,0$ мкм (образец №1.1.2, таблица

9) до $d = 0,8$ мкм (образец №1.1.24, таблица 31) и повысить твердость с $H_v = 18,2$ ГПа до $H_v = 21,5$ ГПа при сохранении плотности на уровне $\rho/\rho_{\text{теор}} = 99,7-99,4$ %.

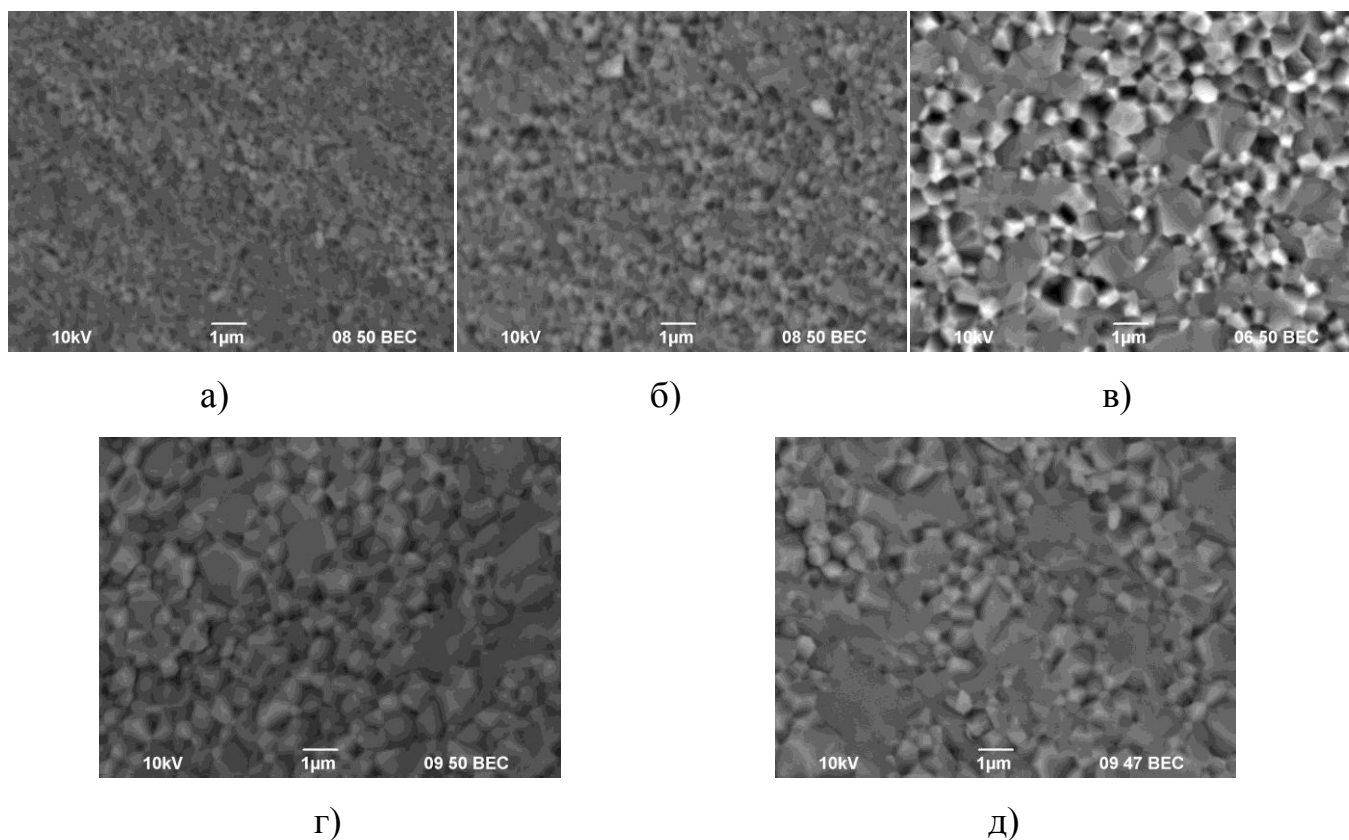
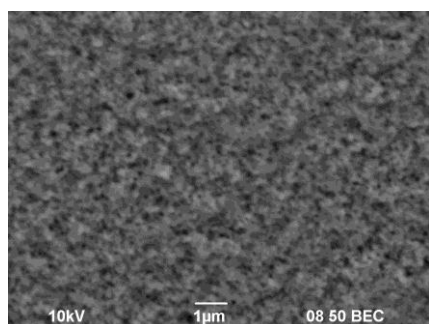


Рисунок 95 – Микроструктура керамики, полученной из субмикрокристаллического ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) в условиях оптимизированного режима ЭИПС ($V_n = 50$ °C/мин, $T_2 = 1300$ °C, $T_3 = 1200$ °C) при длительности изотермической выдержки на температуре T_3 равной:
а) $t = 0$ мин, б) $t = 1$ мин, в) $t = 3$ мин, г) $t = 5$ мин, д) $t = 7$ мин. РЭМ

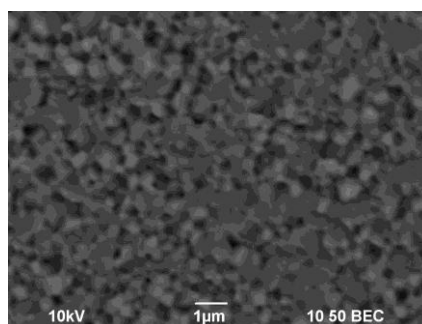
Поскольку, интенсивный рост зерен начинается только на финальном этапе спекания (см. рисунок 74), нагрев оксида алюминия до плотности равной $\rho/\rho_{\text{теор}} = 90$ % (рисунок 92б) может быть осуществлен с большей скоростью. При этом структура и свойства полученного таким образом образца не будет существенно отличаться от структуры и свойств образца, полученного при меньшей скорости нагрева. Свойства образцов, полученных с использованием высоких скоростей нагрева приведены в таблице 32. Микроструктура образцов приведена на рисунке 96.

Таблица 32. Свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС из субмикрористаллического ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) с использованием оптимизированного режима при $V_{\text{н}} = 250$ °С/мин

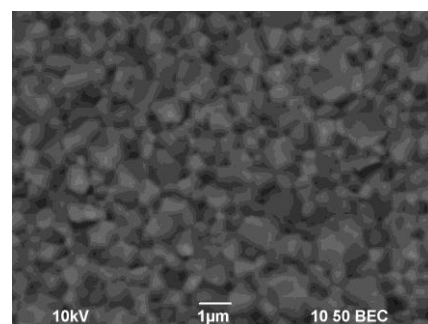
№	$V_{\text{н}}$, °С/мин	T_2 ($T_{\text{спек}}$), °С	T_3 (Т), °С	t, мин	d, мкм ($\Delta \pm 0,2$)	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, % ($\Delta \pm 0,2$)	H_v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K_{1c} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
1.1.27	250	1300	1200	0	0,2	90,0	17,8	2,3
1.1.28				1	0,3	98,8	20,6	2,1
1.1.29				3	0,8	99,4	21,5	2,4
1.1.30				5	1	99,5	20,7	2,3
1.1.31				7	1,2	99,%	19,8	2,4



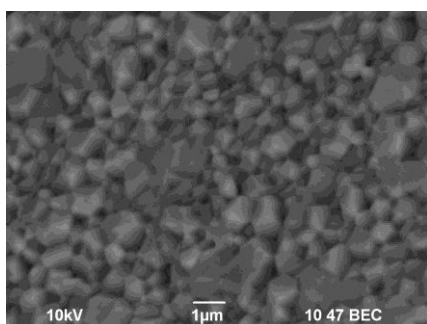
а)



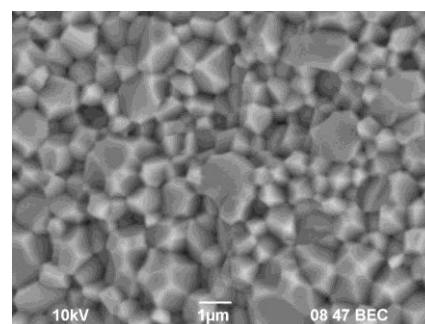
б)



в)



г)



д)

Рисунок 96 - Микроструктура керамики, полученной из субмикрористаллического ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1) в условиях оптимизированного режима ЭИПС ($V_{\text{н}} = 50$ °С/мин, $T_2 = 1300$ °С, $T_3 = 1200$ °С) при длительности изотермической выдержки на температуре T_3 равной:
а) $t = 0$ мин, б) $t = 1$ мин, в) $t = 3$ мин, г) $t = 5$ мин, д) $t = 7$ мин. РЭМ

Как видно из данных, представленных в таблицах 31 и 32, использование различных скоростей нагрева на первом этапе спекания (50 и 250 °С/мин) не оказывает влияния на изменение параметров микроструктуры и свойств керамик на втором этапе спекания (после достижения плотности равной $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,9$).

Полученные результаты позволяют предложить новый подход к оптимизации режимов спекания, использующий основное технологическое преимущество электроимпульсного плазменного спекания, – возможность разогрева порошка с высокими скоростями.

Принципиальное значение для поиска оптимальных режимов спекания имеет идея об особом значении точки, соответствующей достижению образцом плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$. При этой плотности достигается абсолютный контакт между всеми спекающимися частицами порошка и с этого момента разворачивается главная борьба за получение высоких физико-механических свойств. После прохождения этой точки начинают конкурировать два процесса: один – рост зерна, приводящий к ухудшению свойств керамики, другой – растворение пор, обеспечивающий высокую плотность. В работе установлено, что эти процессы связаны между собой и высокая плотность может быть обеспечена только при медленном росте зерен. Этот теоретический вывод позволил сформулировать идею о снижении температуры спекания при достижении образцом плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ и о важной роли легирующих добавок, различным способом замедляющих рост зерен.

В связи с вышесказанным метод поиска оптимальных режимов спекания состоит из двух этапов:

Целью этапа №1 является поиск температуры, при которой достигается плотность $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ в условиях постоянной скорости нагрева. Для определения этой температуры используется метод определения усадки, соответствующей плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$. Усадка определяется следующим образом: перед проведением процесса спекания проводится измерение начальной высоты порошковой заготовки ($L_{\text{нач}}$), проводится расчет высоты порошковой заготовки при плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ ($L_{\text{конеч}}$) и на основе выражения (1)

рассчитывается величина усадки образца, соответствующая искомой плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ (L_1). При проведении спекания определяется точка, при которой усадка соответствует значению L_1 и эта точка соответствует искомой температуре.

В работе показано, что скорость нагрева до температуры, соответствующей достижению плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ не оказывает существенного влияния на свойства получаемой керамики. Таким образом, на этапе №1 определяется набор точек в координатах «скорость нагрева – температура», соответствующий «изолинии плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} = 90\%$ » (рисунок 97). Использование такой карты « $V_n - T$ » может быть полезным для сопоставления режимов электроимпульсного плазменного спекания и горячего прессования, а также для оптимизации цикла спекания за счет сокращения его длительности.

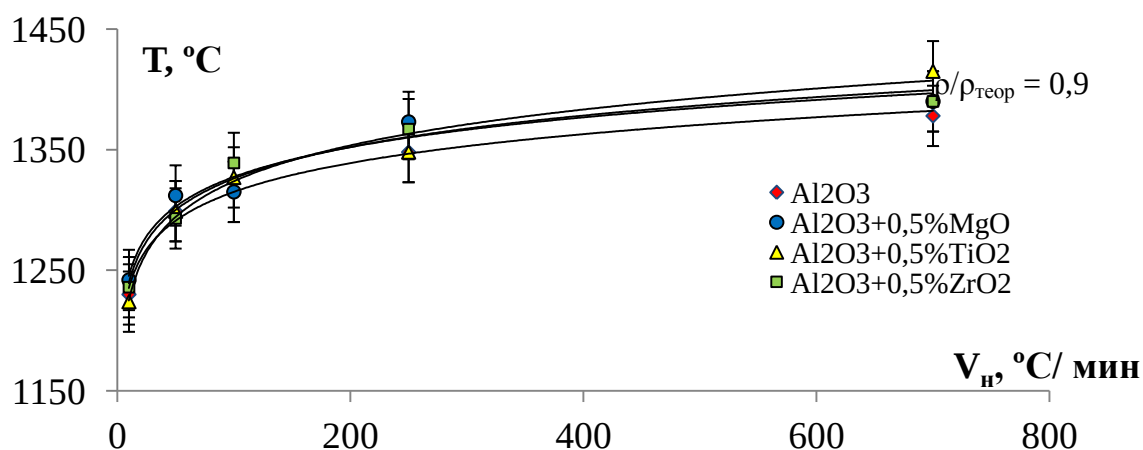


Рисунок 97 – График изолинии плотности для керамик на основе субмикрокристаллического ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1).

Целью этапа №2 является поиск температурно-временных режимов, при которых достигается плотность $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 100\%$ в условиях изотермической выдержки образцов, полученных на этапе №1 (рисунок 98б, 98г). Для определения этих режимов используется метод определения усадки, соответствующей плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 100\%$. Усадка определяется следующим образом: в качестве начальной высоты ($L_{\text{нач}}$) порошковой заготовки на этапе №2 выбирается высота порошковой заготовки при плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ и на основе

выражения (1) рассчитывается величина усадки образца, соответствующая искомой плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 100\%$ ($L_{\text{конеч}}$). При изотермической выдержке при фиксированной температуре определяется точка, при которой усадка соответствует значению $L_{\text{конеч}}$ и эта точка соответствует искомой продолжительности выдержки.

Таким образом, на этапе №2 определяется набор точек в координатах «температура – время выдержки», соответствующий «изолинии плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} = 100\%$ ».

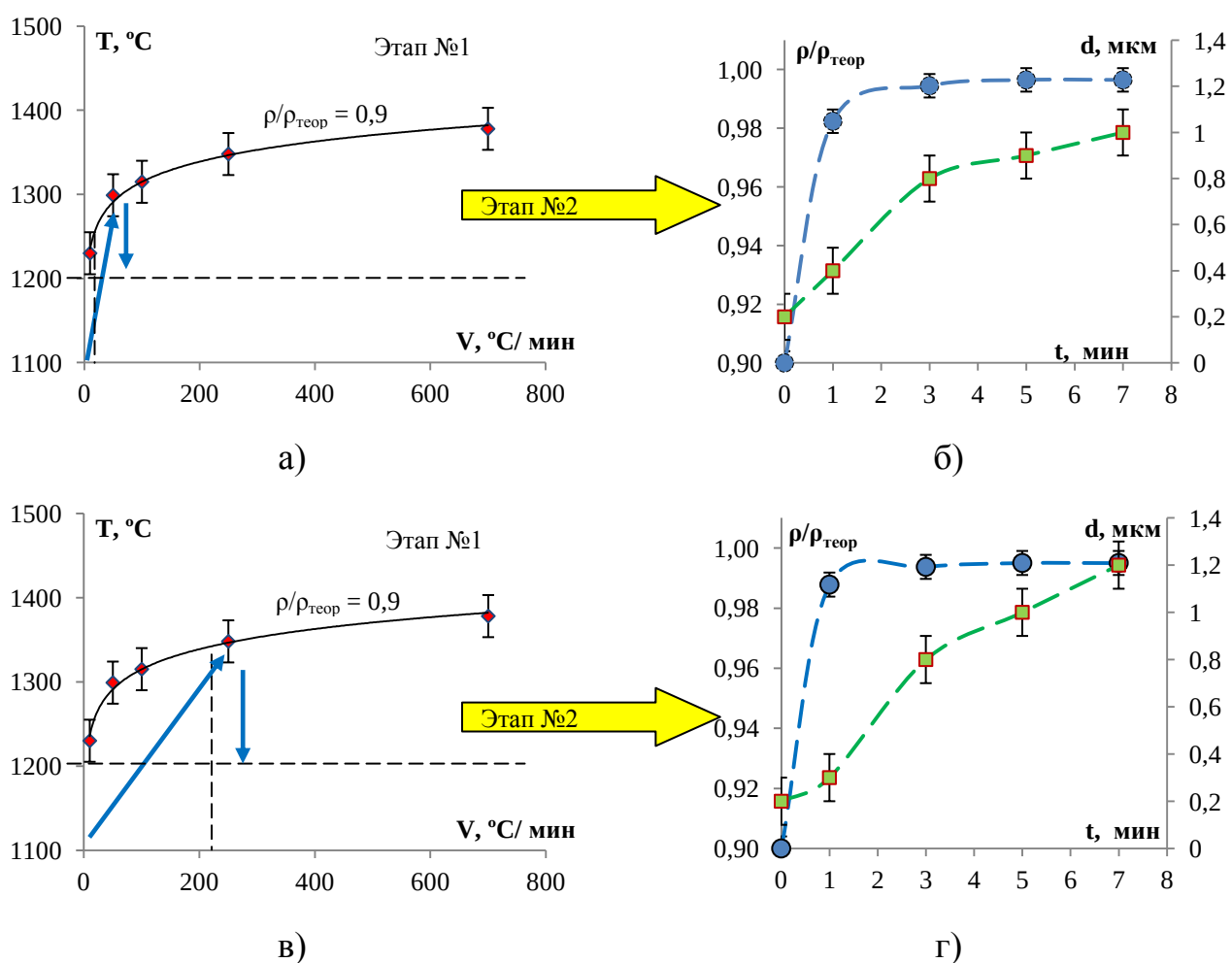


Рисунок 98 –Графики зависимости плотности и размера зерна от длительности изотермической выдержки при $T = 1200$ $^\circ\text{C}$ (б, г) образца из субмикрористаллического порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Серия №1.1), предварительно спеченного до плотности равной $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,9$ при различных скоростях нагрева: $V_{\text{н}}=50$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и $V_{\text{н}}=250$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в).

Из графиков, приведенных на рисунках (рисунок 98б, 98г) следует, что при температуре выдержки $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ продолжительность уплотнения образцов от 90% до 100% составляет ~ 3 мин.

Таким образом, использование карты « $V_n - T$ » для широкого диапазона скоростей нагрева (полученной на этапе №1) и карты « $T - t$ » для широкого диапазона температур выдержки (полученной на этапе №2) открывает возможность составления программы спекания керамики с заданными параметрами структуры.

Использование описанного выше подхода позволяет получать высокоплотную субмикронную керамику с высокими физико-механическими свойствами, а также позволяет использовать разработанные для технологии ЭИПС лабораторные программы спекания при оптимизации режимов промышленной технологии горячего прессования.

5.3. Сравнение свойств керамик, полученных методом ЭИПС со свойствами промышленно выпускаемых отечественных керамик

Пример эффективности разработанного подхода демонстрирует композиция $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{об. ZrO}_2$. Свойства образцов оксидной керамики с содержанием 1,5%об. ZrO_2 (Серия №1.5) приведены в таблице 33. Микроструктура образцов приведена на рисунке 99.

Таблица 33. Свойства керамических $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{об. ZrO}_2$ (Серия №1.5), полученных из порошков на основе субмикроструктурного ($d_{\text{ср}} \sim 0,2$ мкм) порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием оптимизированного режима спекания

№	V_n , °C/мин	T_2 ($T_{\text{спек}}$), °C	T_3 (T), °C	t, мин	d, мкм	$\rho/\rho_{\text{теор}}$, %	H_v , ГПа	$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}
1.5.1	50	1300	1200	0	0,3	96,1	20,9	3,2
1.5.2				3	0,4	99,6	24,0	4,2
1.5.3				10	0,6	99,6	22,0	2,7
1.5.4				30	0,9	99,6	21,0	2,7

Из данных представленных в таблице 33 видно, что оптимизация режима электроимпульсного плазменного спекания позволяет получить керамику с высокой плотностью ($\rho/\rho_{\text{теор}}, \sim 99,6\%$) удержав при этом размер зерна в субмикронном диапазоне ($d \sim 0,4 \div 0,9$ мкм). Как было показано ранее, при фиксированном значении плотности ($\rho/\rho_{\text{теор}}, \sim 99,6\%$) размер зерна керамики играет ключевую роль в достижении высоких физико-механических характеристик. При среднем размере зерна $d = 0,4$ мкм твердость композита составляет $H_V = 24$ ГПа, а трещиностойкость $K_{IC} = 4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Увеличение размера зерна до $d = 0,6$ мкм приводит к снижению твердости до $H_V = 22$ ГПа и трещиностойкости до $K_{IC} = 2,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Дальнейшее увеличение размера зерна до $d = 0,9$ мкм приводит к снижению твердости до $H_V = 21$ ГПа при неизменном значении K_{IC} .

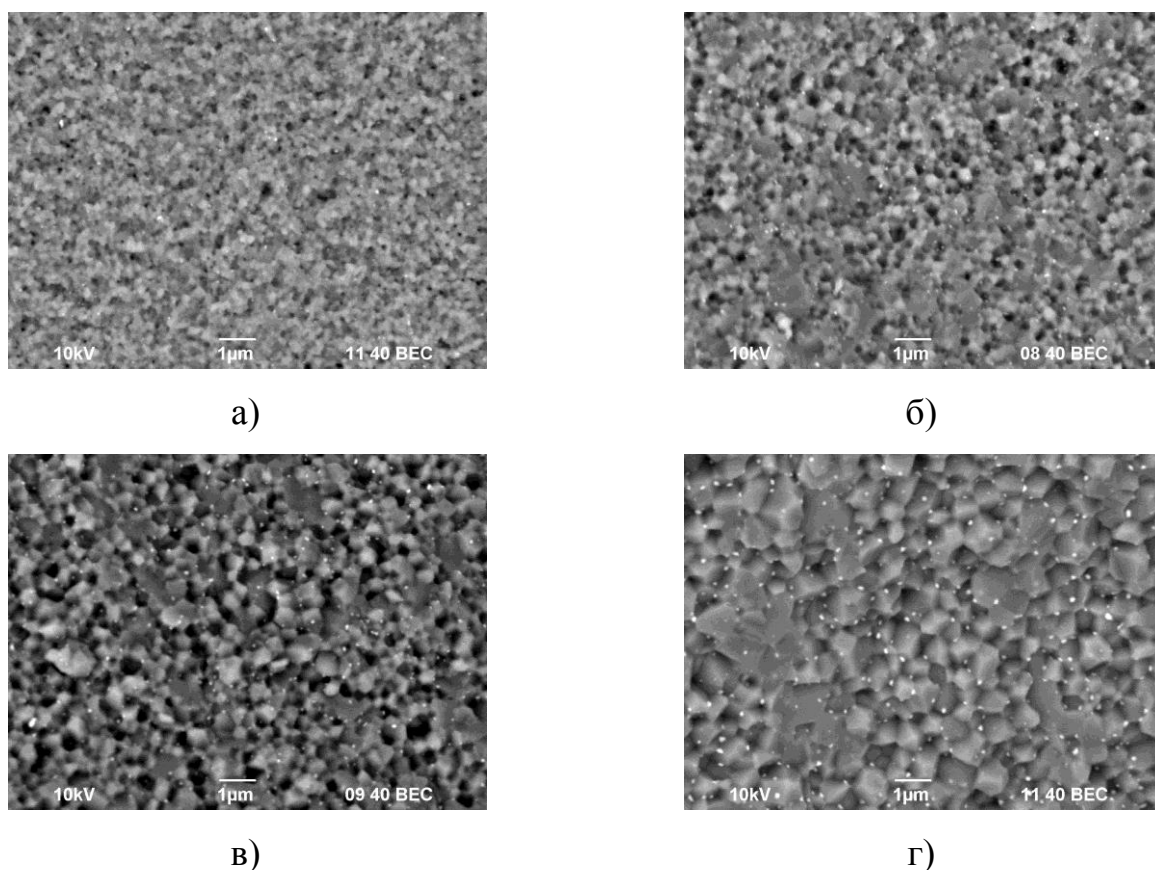


Рисунок 99 - Микроструктура керамики, полученной из порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{об}$ ZrO_2 при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1200$ °C: а) - образец №61, б) - образец №62, в) - образец №63, г) - образец №64. РЭМ

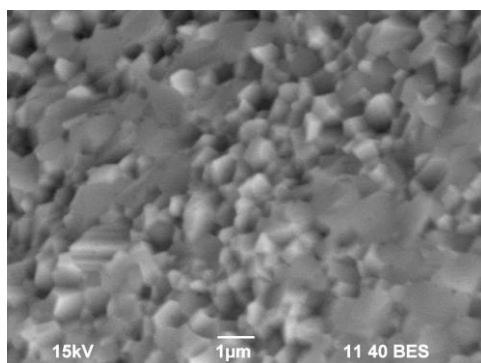
Сравнение свойств полученной керамики со свойствами промышленно выпускаемой отечественной керамики приведено в таблице 34. Микроструктура образцов приведена на рисунке 100.

Таблица 34 – Сравнение физико-механических свойств керамик, полученных методом ЭИПС и промышленно выпускаемой отечественной керамики

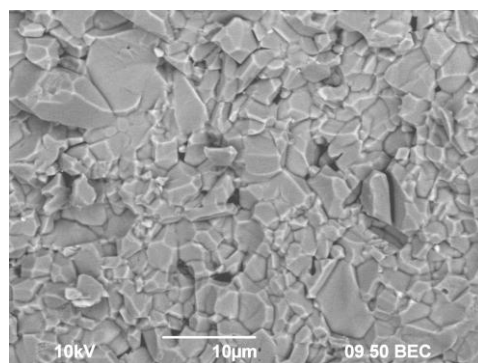
№	V_n , °C/мин	T_2 ($T_{\text{спек}}$), °C	T_3 (T), °C	t , мин	d , мкм ($\Delta \pm 0,2$)	ρ , % ($\Delta \pm 0,2$)	H_v , ГПа ($\Delta \pm 0,5$)	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} ($\Delta \pm 0,7$)
Al ₂ O ₃ (ЭИПС)	50	1300	1200	3	0,8	99,5	21,5	2,5
Al ₂ O ₃ + 1,5%об. ZrO ₂ (ЭИПС)	50	1300	1200	3	0,4	99,6	24,0	4,2
Al ₂ O ₃ (Станд.техн.)	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	5	97,5	15,8	2,5
Al ₂ O ₃ + 5%об. ZrO ₂ (Станд.техн.)	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1	99,1	19,1	3,0

Как видно из таблицы 34, керамика из чистого Al₂O₃, полученная методом ЭИПС, обладает меньшим зерном и более высокими свойствами по сравнению с промышленно выпускаемой отечественной керамикой, полученной по стандартной технологии спекания.

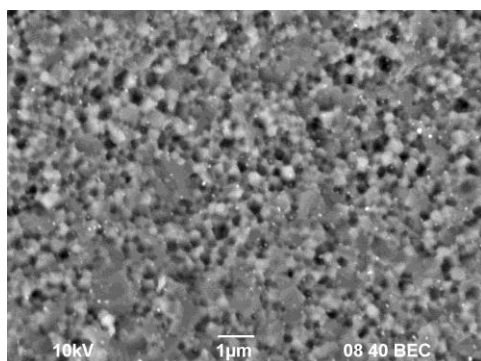
Керамика Al₂O₃+ 1,5%об. ZrO₂, полученная методом двухэтапного ЭИПС, превосходит промышленно выпускаемую отечественную керамику Al₂O₃+ 5%об. ZrO₂ по величине микротвердости на 25% и по величине коэффициента трещиностойкости на 40%. При этом объемная доля ZrO₂ в керамике, полученной методом ЭИПС, в 3 раза меньше.



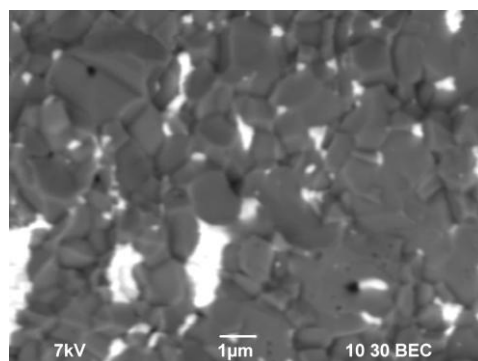
а)



б)



в)



г)

Рисунок 100 – Микроструктура керамик: а) керамика $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{об. ZrO}_2$, полученная методом ЭИПС с использованием разработанного двухэтапного режима спекания ($\rho = 99,6\%$, $H_v = 24$ ГПа, $K_{IC} = 4,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$); б) Промышленно выпускаемая отечественная керамика $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. ZrO}_2$ ($\rho = 99,1\%$, $H_v = 19,1$ ГПа, $K_{IC} = 3,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

Заключение по Главе 5

Показано, что физико-механические свойства керамик (твердость, трещиностойкость) определяются, в основном, плотностью и параметрами микроструктуры (средним размером зерна).

Показано, что принципиальное значение для поиска оптимальных режимов спекания имеет идея об особом значении точки, соответствующей достижению образцом плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$. С этого момента разворачивается главная борьба за получение высоких физико-механических свойств.

Предложен новый подход к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия, основанный на

анализе данных об уплотнении порошков в широком интервале скоростей нагрева, обеспечивающий достижение заданных параметров микроструктуры и высоких механических свойств при реализации различных режимов спекания.

Установлено, что условием достижения высоких физико-механических свойств высокоплотных керамик на основе Al_2O_3 при ЭИПС субмикронных порошков ($d_{\text{ср}} \leq 1$) является ограничение роста зерен, которое может быть выражено соотношением $d \leq 3d_{\text{ср}}$, где d – средний размер зерен спеченной керамики, $d_{\text{ср}}$ – средний размер частиц исходного порошка. Такое ограничение роста зерен достигается путем оптимизации режимов спекания и оптимального микролегирования.

Методом ЭИПС получена керамика $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\%\text{об. ZrO}_2$, превосходящая промышленно выпускаемую отечественную керамику $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{об. ZrO}_2$ по величине микротвердости на 25% и по величине коэффициента трещиностойкости на 40%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях ГП. Преимуществом ЭИПС является возможность эффективного управления параметрами спекания.

2. В условиях ЭИПС при скоростях нагрева в интервале от 10 °С/мин до 700 °С/мин температура перехода от начальной стадии (стадия I) к стадии интенсивной усадки (стадия II) не зависит от размера частиц исходного порошка Al_2O_3 (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO , ZrO_2 и TiO_2 (в концентрации до 0,5% об.) и составляет $T = 1150$ °С; основным механизмом уплотнения на второй стадии спекания является пластическая деформация, скорость которой контролируется зернограницным проскальзыванием.

3. В условиях ЭИПС добавки MgO , ZrO_2 и TiO_2 в концентрации равной 0,5% об. оказывают существенное влияние на кинетику спекания оксида алюминия на финальной стадии (стадия III) вследствие их влияния на рост зерен Al_2O_3 : при этом добавки MgO и ZrO_2 тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO_2 – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками.

4. Условием достижения высоких физико-механических свойств высокоплотных керамик на основе Al_2O_3 при ЭИПС субмикронных порошков ($d_{\text{ср}} \leq 1$) является ограничение роста зерен, которое может быть выражено соотношением $d \leq 3d_{\text{ср}}$, где d – средний размер зерен спеченной керамики, $d_{\text{ср}}$ – средний размер частиц исходного порошка. Такое ограничение роста зерен достигается путем оптимизации режимов спекания и оптимального микролегирования.

Список сокращений и условных обозначений

В настоящей работе применяются следующие сокращения и условные обозначения:

1. Al_2O_3 Оксид алюминия
2. Al_2TiO_5 Титанат алюминия
3. $\mathbf{b}$ Вектор Бюргерса
4. D_b Коэффициент зернограницной диффузии
5. D_{b0} Предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента зернограницной диффузии
6. d Средний размер зерен в керамике
7. d_{cp} Средний размер частиц исходного порошка
8. $\dot{\epsilon}_{max}$ Максимальная скорость деформации
9. $\dot{\epsilon}_q$ Скорость деформации при наличии частицы второй фазы
10. f_v Объемная доля (пор, частиц второй фазы)
11. G Модуль сдвига
12. H_v Микротвердость
13. K_{IC} Коэффициент трещиностойкости
14. k Постоянная Больцмана
15. k_1 Численный коэффициент в соотношении Зинера
16. L_0 Изменение линейных размеров (усадка) системы «SPS установка – пресс-форма» при нагреве
17. L Изменение линейных размеров (усадка) системы «SPS установка – пресс-форма – спекаемый образец» при нагреве
18. L_1 Изменение линейных размеров (усадка) спекаемого порошка
19. $L_{нач}$ Начальная высота спекаемой заготовки
20. $L_{конеч}$ Высота заготовки после спекания

21.	MgO	Оксид магния
22.	MgAl ₂ O ₄	Алюмо-магниева шпинель
23.	m	Масса
24.	P	Давление прессования
25.	P _{инд}	Давление на индентор
26.	ppm	Миллионная доля
27.	Q	Энергия активации диффузионно-контролируемого процесса
28.	Q _b	Энергия активации зернограничной диффузии
29.	Q _v	Энергия активации объемной диффузии
30.	R	Размер частиц второй фазы.
31.	SiC	Карбид кремния
32.	S _{max}	Максимальная скорость усадки
33.	Ti	Титан
34.	TiC	Карбид титана
35.	TiO ₂	Оксид титана
36.	T	Температура
37.	T _m	Температура плавления
38.	T _{max}	Температура, соответствующая максимуму скорости усадки
39.	T _{спек}	Температура спекания
40.	T _{внеш.пов.}	Температуры на внешней поверхности пресс-формы
41.	ΔT	Разность температур
42.	ГИП	Горячее изостатическое прессование
43.	ГП	Горячее прессование
44.	ПИД	Пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор
45.	ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
46.	РФА	Рентгенофазовый анализ
47.	РЭМ	Растровая электронная микроскопия
48.	СС	Свободное спекание

49.	ЭИПС	Электроимпульсное плазменное спекание
50.	t	Время
51.	V_n	Скорость нагрева при спекании
52.	Y_2O_3	Оксида иттрия
53.	ZrO_2	Оксид циркония
54.	α	Альфа фаза
55.	δ	Ширина границы зерна
56.	σ	Напряжение
57.	ρ	Плотность
58.	$\rho_{\text{теор}}$	Теоретическая плотность
59.	$\rho_{\text{конеч}}$	Значение плотности, достигнутое в процессе спекания

Словарь терминов

В настоящей работе применяются следующие термины:

№	Термин	Определение
1.	Горячее прессование	Спекание порошкового материала в пресс-форме посредством индукционного нагрева пресс-формы. Спекание проводится с одновременным приложением одноосного механического давления
2.	Горячее изостатическое прессование	Спекание предварительно спрессованной порошковой заготовки в эластичной герметичной пресс-форме посредством нагрева рабочего газа в камере высокого давления. Спекание проводится с одновременным приложением изостатического механического давления
3.	Граница зерна	Область сопряжения двух зерен
4.	Диффузия	Перемещение атомов, вызванное разностью химического потенциала
5.	Добавки	Вещества, вводимые в состав основного материала с целью изменения его свойств
6.	Зерно	Отдельный фрагмент структуры поликристалла с определенной ориентировкой, отделенный от другого фрагмента границей
7.	Керамика	Твердое тело, состоящее из неорганических соединений атомов металлов и не металлов с ионным или ковалентным типом связи
8.	Мелкозернистый	Порошок или материал с средним размером

материал	частиц (или зерен) лежащим в интервале от 1 до 5 мкм
9. Микроструктура	Строение материала наблюдаемое при больших увеличениях с помощью микроскопа
10. Плотность	Скалярная физическая величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объему
11. Свободное спекание	Спекание предварительно спрессованной порошковой заготовки в муфельной или вакуумной печи. Спекание проводится без приложения механического напряжения
12. Спекание	Контролируемый диффузией процесс, проходящий при высоких температурах в порошковых материалах, внешне проявляющийся в уменьшении линейных размеров спекаемой порошковой заготовки и увеличении ее плотности
13. Субмикронный материал	Порошок или материал с средним размером частиц (или зерен) не превышающим 1 мкм
14. Уплотнение	Повышение плотности порошковой прессовки в процессе спекания
15. Усадка	Уменьшение линейных размеров спекаемой порошковой прессовки
16. Электроимпульсное плазменное спекание	Спекание порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания через неё последовательности импульсов тока большой мощности. Спекание проводится с одновременным приложением одноосного механического давления

Список литературы

1. Elasser C. Codoping and Grain-Boundary Cosegregation of Substitutional Cations in α -Al₂O₃: A Density-Functional-Theory Study / Elasser C., Elasser T. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 – № 1 – P. 1-14.
2. Doremus R.H. Diffusion in alumina / Doremus R.H. // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100 – P. 1-17.
3. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering (2nd edition) / Rahaman M.N. – Marcel Dekker, Inc., 2003. – 875 p.
4. Tokita M. Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials. Part: Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and its Industrial Applications / Tokita M. / под ред. Munir Z.A. [et. al.] – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 314 p.
5. Munir Z.A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94 – № 1 – P. 1-19.
6. Baik S. Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina / Baik S., Moon J.H. // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 74 – № 4 – P. 819-22.
7. Niihara K. New Design Concept of Structural Ceramics / Niihara K. // Journal of The Ceramic Society of Japan. The Centennial Memorial. – 1991. Vol. 99 – № 10 – P. 974-982.
8. Sternitzke M. Review: structural ceramic nanocomposites / Sternitzke M. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 17 – P. 1061-1082.
9. Barry J. Cutting tool wear in the machining of hardened steels. Part I: Alumina/TiC cutting tool / Barry J., Byrne G. // Wear. – 2001. – Vol. 247 – № 2 – P. 139-215.

10. Ikegami T. Influence of magnesia on sintering stress of alumina / Ikegami T., Iyi N., Sakaguchi I. // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36 – P. 1143-1146.
11. Roussel N. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on Spark Plasma Sintering of transparent alumina / Roussel N. [et. al.] // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37 – P. 3565-3573.
12. Galusek D. The influence of MgO, Y₂O₃ and ZrO₂ additions on densification and grain growth of submicrometre alumina sintered by SPS and HIP / Galusek D., Sedlacek J., Chovanec J., Michalkova M. // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41 – P. 9692-9700.
13. Kim B.N. High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina / Kim B.N. [et. al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2012. – Vol. 120 – №3 – P. 116-118.
14. Jiang D.T. Optically Transparent Polycrystalline Al₂O₃ Produced by Spark Plasma Sintering / Jiang D.T. [et. al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91 – №1 – P. 151-154.
15. Lallemant L. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS / Lallemant L. [et. al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 34 – P. 1279-1288.
16. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории / Ивенсен В.А. – Москва: Металлургия, 1985. – 247 с.
17. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Гегузин Я.Е. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 312 с.
18. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams / Ashby M.F. // *Acta Metallurgica*. – 1974. – 22 – P. 275–289.
19. Фрост Г.Дж. Карты механизмов деформации / Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. – Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 328 с.
20. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / Чувильдеев В.Н. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.
21. Stanciu L.A. Effects of Heating Rate on Densification and Grain Growth

during Field-Assisted Sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ Powders / Stanciu L.A. [et. al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – Vol. 32A – P. 2633-2638.

22. Zhang J. Field Activated Sintering Techniques: A Comparison And Contrast / Zhang J., Zavaliangos A., Groza J. // P/M Science & Technology Briefs. – 2003. – Vol. 5. – №3. – P. 17-21.

23. Kessel H.U. «FAST» field assisted sintering technology – a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials [Электронный ресурс] / Kessel H.U. [et. al.] // 17th Plansee Seminar Austria. – 2009 May 25. – Режим доступа: http://www.fct-systeme.de/uploads/files/20110111162135_20091127111759_Plansee05-2009_EN.pdf

24. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 196 с.

25. Taylor G.F. Apparatus for making hard metal compactions [Электронный ресурс] / Taylor G.F. // U.S. Patent 1896854. – 1933. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US1896854>

26. Cremer G.D. Powder metallurgy [Электронный ресурс] / Cremer G.D. // U.S. Patent 2355954. – 1944. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US2355954A/en?q=U.S.+Patent+2355954>

27. Lenel F.V. Resistance sintering under pressure / Lenel F.V. // Journal of Metals. – 1955. – Vol.7. – №1. – P.158-167.

28. Raychenko A.I. Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering / Raychenko A.I., Burenkov G.L., Leshchinskiy V.I. // Physics of Sintering. – 1973. – Vol.5. – №2/2. – P. 215-225.

29. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / Райченко А.И. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.

30. Рыморов Е.В. Исследование и разработка износостойких порошковых материалов и технология упрочнения деталей электроимпульсным спеканием под давлением: автореф. дис. канд. тех. наук / Рыморов Евгений Васильевич. – Киев,

1974. – 24 с.

31. Заводов Н.Н. Спекание металлических порошков серий сильноточных импульсов / Заводов Н.Н. и др. // Теплофизика высоких температур. – 1999. – т.37. – №1. – С. 135-141.

32. Баланкин С.А. Тепловые процессы при электроимпульсном прессовании порошков / Баланкин С.А. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1984. – №2. – С. 124-129.

33. Скоров Д.М. Способ изготовления изделий из электропроводных порошковых материалов / Скоров Д.М. и др. // Авторское свидетельство СССР №760570, 1975.

34. Orru R. Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering. / Orru R. [et. al.] // Materials Science and Engineering. – 2009. – R 63. – P. 127–287

35. Grasso S. Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. / Grasso S., Sakka Y., Maizza G. // IOP Science and Technology of Advanced Materials. –2009. – 10 053001. –P. 1-24.

36. Inoue K. Electric Discharge Heat Treatment of Metals in Electrolytes [Электронный ресурс] / Inoue K. // U.S. Patent 3188245. – 1963. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US3188245>

37. Yanagisawa O. Recent research on Spark Sintering. / Yanagisawa O., Hatayama T., Matsugi K. // Materia Japan. – 1994. – 33. – 12. – P.1489-1496

38. Hulbert. D.M. The absence of plasma in «Spark Plasma Sintering» / Hulbert. D.M [et. al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – 104. – P. 033305-1 - 033305-7

39. Olevsky E.A. Field-Assisted Sintering. Science and Applications / Olevsky E.A., Dudina D.V. – Springer International Publishing AG, 2018. – 425 p.

40. Chuvil'deev V.N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / Chuvil'deev V.N. [et. al.] // Acta Astronautica. – 2015. – Vol. 109 – P. 172-176.

41. Manière C. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering / Manière C., Lee G., Olevsky E.A. // Nature. Scientific Reports. – 2016. –7. – P. 1–8.

42. Olevsky E.A. Flash (Ultra-Rapid) Spark-Plasma Sintering of Silicon Carbide / Olevsky E.A., Roling S.M., Maximenko A.L. // Nature. Scientific Reports. – 2017. – 6. – P. 1–8.
43. Shen Z. Spark Plasma Sintering of Alumina / Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – 85. – [8]. – P. 1921-1927.
44. Wang S.W. Formation of Al_2O_3 grains with different sizes and morphologies during the pulse electric current sintering process / Wang S.W., Chen L.D., Hirai T., Guo J. // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16. – No.12. – P. 3514-3517.
45. Kim B.N. Effects of heating rate on microstructure and transparency of Spark-Plasma-Sintered Alumina / Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H. // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – 29. – P. 323-327.
46. Demuyncka M. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study / Demuyncka M. [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – 32. – P. 1957-1964.
47. You Zhou. Effects of heating rate and particle size on Pulse Electric Current Sintering of alumina / You Zhou, Kiyoshi Hirao, Yukihiro Yamauchi, Shuzo Kanzaki // Scripta Materialia. – 2003. – 48. – P. 1631-1636.
48. Yann Aman. A Screening Design Approach for the Understanding of Spark Plasma Sintering Parameters: A Case of Translucent Polycrystalline Undoped Alumina / Yann Aman, Vincent Garnier, Elisabeth Djurado // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2010. – 7[5]. – P. 574-586.
49. You Zhou. Densification and grain growth in Pulse Electric Current Sintering of alumina / You Zhou, Kiyoshi Hirao, Yukihiro Yamauchi, Shuzo Kanzaki // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – 24. – P. 3465-3470
50. Чувильдеев В.Н. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ / Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. // Журнал неорганической химии. – 2015. – т. 60. – №8. – С. 1088-1094.
51. Ferroni L.P. Evidence for bulk residual stress strengthening in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$

nanocomposites / Ferroni L.P., Pezzotti G. // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – 85[8]. – P. 2033-2038.

52. Guo S. High resolution optical microprobe investigation of surface grinding stress in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites / Guo S., Limpichaipanit A., Todd R.I. // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – 31. P. 97-109.

53. Anya C.C. Pressureless sintering and elastic constants of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ nanocomposites / Anya C.C., Roberts S.G. // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – 17. – P. 565-573.

54. Gao L. Mechanical Properties and Microstructure of Nano- $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites Densified by Spark Plasma Sintering / Gao L. [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol.19. – Iss.5. – P. 609-613.

55. Chae J.H. Microstructural evolution of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ nanocomposites during Spark Plasma Sintering / Chae J.H. [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – 413. – P. 259-264.

56. K. Madhav Reddy. Innovative multi-stage Spark Plasma Sintering to obtain strong and tough ultrafine grained ceramics / K. Madhav Reddy, Nitish Kumar, Bikramjit Basu // Scripta Materialia. – 2010. – 62. – P. 435–438.

57. Chin-Jen Wang. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics / Chin-Jen Wang, Chi-Yuen Huang, Yu-Chun Wu // Ceram. Int. – 2009. – 35[4]. – P. 1467-1472.

58. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / Горелик С.С. – Москва: Металлургия, 1967. – 405 с.

59. Z.Razavi Hesabi. Suppression of grain growth in sub- micrometer alumina via two-step sintering method / Z.Razavi Hesabi, M. Haghighatzadeh, Mehdi Mazaheri // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – 29. – P. 1371-1377.

60. Karel Maca. Two-step sintering and spark plasma sintering of Al_2O_3 , ZrO_2 and SrTiO_3 ceramics / Karel Maca, Vaclav Pouchly, Zhijian Shen // Integrated Ferroelectrics. – 2008. – 99. – P. 114-124.

61. Karel Maca. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structure / Karel Maca, Vaclav Pouchly, Pavel Zalud // Journal of the European Ceramic

Society. – 2010. – 30. – P. 583-589.

62. Makino Y. Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method / Makino Y., Sakaguchi M., Terada J., Akamatsu K. // J. Jpn. Soc. Powder Metall. – 2007. – 54. – P. 219-25.

63. Jeong Y.K. Microstructure and mechanical properties of Pressureless Sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites / Jeong Y.K., Niihara K. // NanoStructured Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 193-196.

64. Jeong Y.K. Microstructure and properties of alumina-silicon carbide nanocomposites fabricated by Pressureless Sintered and post Hot-Isostatic Pressing / Jeong Y.K., Niihara K. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – 21. – P.1-6.

65. Rybakov K.I. The Microwave Ponderomotive Effect On Ceramic Sintering / Rybakov K.I., Olevsky E.A., Semenov V.E. // Scripta Materialia. – 2012. – T.66. – №12. – С. 1049-1052.

66. Mishra R.S. Plasma activated sintering of nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Mishra R.S., Schneider J.A., Shackelford J.F., Mukherjee A.K. // NanoStructured Materials. – 1995. – Vol.5. – №5. – P. 525-544.

67. Хрустов В.Р. Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия. автореф. дис. канд. тех. наук: 26.05.10 / Хрустов Владимир Рудольфович. – Екатеринбург, 2010. – 26 с.

68. Shapiro I.P. Effects of Y_2O_3 additives and powder purity on the densification and grain boundary composition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites / Shapiro I.P., Todd R.I., Titchmarsh J.M., Roberts S.G. // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – 29. – P. 1613-1624.

69. Номоев А.В. Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксида магния и кремния / Номоев А.В. // Письма в ЖТФ. – Т.36. – 21. – С. 46-53.

70. Anteneh Kebbede. Anisotropic Grain Growth in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with SiO_2 and TiO_2 Additions / Anteneh Kebbede, John Parai, and Altaf H. Carim // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – 83[11]. – P. 2845-2851.

71. Kim Y.M. Anisotropic Abnormal Grain Growth in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Doped Alumina

/ Kim Y.M., Hong S.H., Kim D.Y. // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83 – №11 – P. 2809-2812.

72. Sylvie Lartigue-Korinek. Titanium effect on phase transformation and sintering behavior of transition alumina / Sylvie Lartigue-Korinek, Corinne Legros, Claude Carry, Frederic Herbst // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – 26. – P. 2219-2230.

73. Anteneh Kebbede. Grain Boundaries in Titania-Doped α -Alumina with Anisotropic Microstructure / Anteneh Kebbede, Gary L. Messing, and Altaf H. Carim // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – 80[11]. – P. 2814-2820.

74. Sunil Kumar C. Pillai. Effect of oxide dopants on densification, microstructure and mechanical properties of alumina-silicon carbide nanocomposite ceramics prepared by Pressureless Sintering / Sunil Kumar C. Pillai, Benoit Baron, Michael J. Pomeroy, Stuart Hampshire // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – 24. – P. 3317-3326.

75. Wang J. Dramatic effect of small amount of MgO addition on the sintering of Al_2O_3 – 5 vol% SiC nanocomposite / Wang J., Lim S.Y., Ng S.C., Chew C.H., Gan L.M. // Materials Letters. – 1998. – 33. – P. 273-277.

76. Shi X.L. Mechanical properties of hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites / Shi X.L. [et. al.] // Materials Science and Engineering A. – 2010. – 527. – P. 4646-4649.

77. Xudong Sun. Intragranular particle residual stress strengthening of Al_2O_3 -SiC nanocomposites / Xudong Sun, Ji-Guang Li, Shiwen Guo, Zhimeng Xiu // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – 88[6]. – P. 1536-1543.

78. Hudai Kara. Polishing behavior and surface quality of alumina and alumina/silicon carbide nanocomposite. / Hudai Kara, Steve G. Roberts // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – 83[5]. – P. 1219-1225.

79. Santi Maensiri. Thermal shock resistance of sintered alumina/silicon carbide nanocomposites evaluated by indentation techniques / Santi Maensiri, Steve G. Roberts // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – 85[8]. – P. 1971-1978.

80. Young-Keun Jeong. Effect of milling conditions on the strength of alumina-silicon carbide nanocomposites / Young-Keun Jeong, Atsushi Nakahira, Peter E.D.

Morgan, Koichi Niihara // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – 80 [5]. – P. 1307-1309.

81. Thompson G.S. Kinetic model of particle-inhibited grain growth: a dissertation for the PhD: 12.06.2001 / Gary Scott Thompson. – Bethlehem, 2001. – 311 p.

82. Степанов Е.И. Влияние добавок ультрадисперсного Al_2O_3 на физико-механические свойства корундовой керамики / Степанов Е.И., Григорьев М.В., Кирко В.И. // Журнал Сибирского федерального университета. – 2008. – 2. – С. 162-167.

83. Lakiza S.M. Stable and metastable phase relations in the system Alumina-Zirconia-Yttria / Lakiza S.M., Lopato L.M. // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. Vol. 80 – № 4 – P. 893-902.

84. Hallstedt B. Thermodynamic assessment of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / Hallstedt B. // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – 75[6]. P. 1497-1507.

85. Pena P. The $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ System / Pena P., De Aza S. // Ceramica. – 1980. – 33[3]. – P. 23-30.

86. Каррол-Порчинский Ц. Материалы будущего / Каррол-Порчинский Ц. – Москва: Химия, 1966. – 239 с.

87. Maniere C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process / Maniere C. [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – 37. – P. 1593-1605.

88. Федосов С.А. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики / Федосов С.А., Пешек Л. – Москва: Физический факультет МГУ, 2004. – 100 с.

89. Эванс А.Г. Конструкционная керамика / Эванс А.Г., Ленгдон Т.Г. – Москва: Металлургия, 1980. – 567 с.

90. Fang Z.Z. Sintering of advanced materials / Fang Z.Z. – Woodhead Publishing Limited – 2010. – 483 p.

91. Bacmann J.J. Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering / Bacmann J.J., Cizeron G. // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. Vol. 51 – № 4 – P. 209-212.

92. Feng L. Cation grain-boundary diffusivity in SiO₂- and MgO-doped Al₂O₃ / Feng L., Dillon S.J. // J. Am. Ceram. Soc. – 2017. – Vol. 00 – P. 1–6.
93. Olevsky E.A. Theory of sintering: from discrete to continuum / Olevsky E.A. // Materials Science and Engineering R23. – 1998. – P. 41–100.
94. Алымов М.И. Роль механизмов пластической деформации при высокотемпературном спекании частиц / Алымов М.И., Аверин С.И., Шустов В.С., Гордополова Л.В. // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. – С. 315-317.
95. Перевезенцев В.Н. Локальная миграция границ и аккомодация межзеренного проскальзывания в условиях структурной сверхпластичности / Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1985. – №11, С. 101-108.
96. Barrios de Arenas I. Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques. Part: Reactive Sintering of Aluminum Titanate / Barrios de Arenas I. / Ed. by A. Lakshmanan – InTech, Rijeka. – 2006. – 610 p.
97. Weiss M. Radiation enhanced diffusion of Ti in Al₂O₃ / Weiss M. [et. al.] // Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 113 – №12 – P. 5058-5064.
98. Horn D.S. Anisotropic grain growth in TiO₂-doped alumina / Horn D.S., Messing G.L. // Materials Science and Engineering A. – 1995. – Vol. 195 – P. 169-178.
99. Harmer M. P. The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al₂O₃ / Harmer M. P., Brook R. J. // Journal of Materials Science. – 1980. – Vol. 15 – P. 3017-3024.
100. Greskovich C. Solubility of Magnesia in Polycrystalline Alumina at High Temperatures / Greskovich C., Brewer J.A. // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84 – №2 – P. 420-25.
101. Dillon S.J. Demystifying the role of sintering additives with «complexion» / Dillon S.J., Harmer M.P. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28 – P. 1485-1493.
102. Wang C.M. Structure of Y and Zr Segregated Grain Boundaries in Alumina / Wang C.M., Cargill G.S., Chan H.M., Harmer M.P // Interface Science. – 2000. – Vol. 8 – P. 243-255.
103. Wang J. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from

Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania / Wang J., Raj R. // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73 – № 5 – P. 1172-1175.

104. Yoshida H. Improvement of high-temperature creep resistance in fine-grained Al_2O_3 by Zr^{4+} segregation in grain boundaries / Yoshida H., Okada K., Ikuhara Y., Sakuma T. // Philosophical Magazine Letters. – 1997. – Vol. 76 – № 1 – P. 9-14.

105. Bradt R.C. Fracture Mechanics of Ceramics. Part: Indentation Size Effect on the Hardness of Zirconia Polycrystals / Bradt R.C. [et. al.] – Springer. – 2005. – 636 p.

106. Tekeli S. Fracture toughness, hardness, sintering and grain growth behavior of 8YSCZ/ Al_2O_3 composites produced by colloidal processing / Tekeli S. // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – 391. – P. 217–224.

107. Фистуль В.И. Новые материалы. Состояние. Проблемы. Перспективы / Фистуль В.И. – Москва: МИСИС, 1995. – 142 с.