



Научно-исследовательский физико-технический институт  
Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского  
(НИФТИ ННГУ)

## **Применение метода ЭИПС для повышения износостойкости керамических материалов на основе оксида алюминия**

**Болдин М.С.**

к.ф-м.н., зав. лаб. Технологии керамик

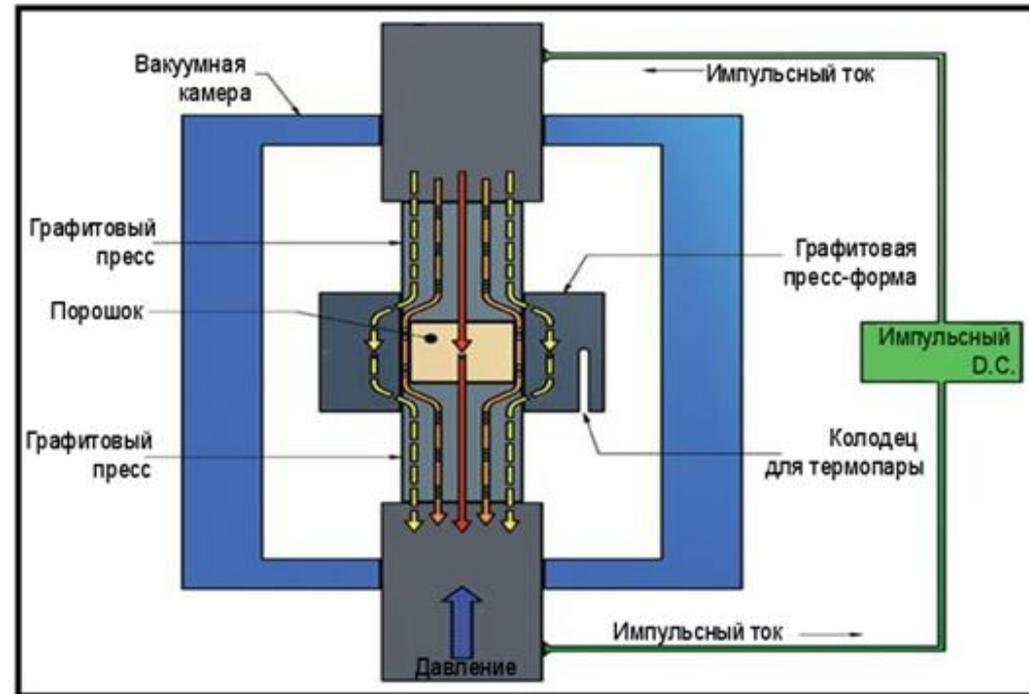
Круглый стол «Техническая керамика. На стыке науки и практики»

14.09.2023 г.

# **Метод электроимпульсного плазменного спекания**

## Метод ЭИПС\*:

- контролируемый нагрев;
- токопроводящая пресс-форма;
- пропускание импульсов тока большой мощности;
- приложение одноосного механического напряжения;
- контролируемая атмосфера;

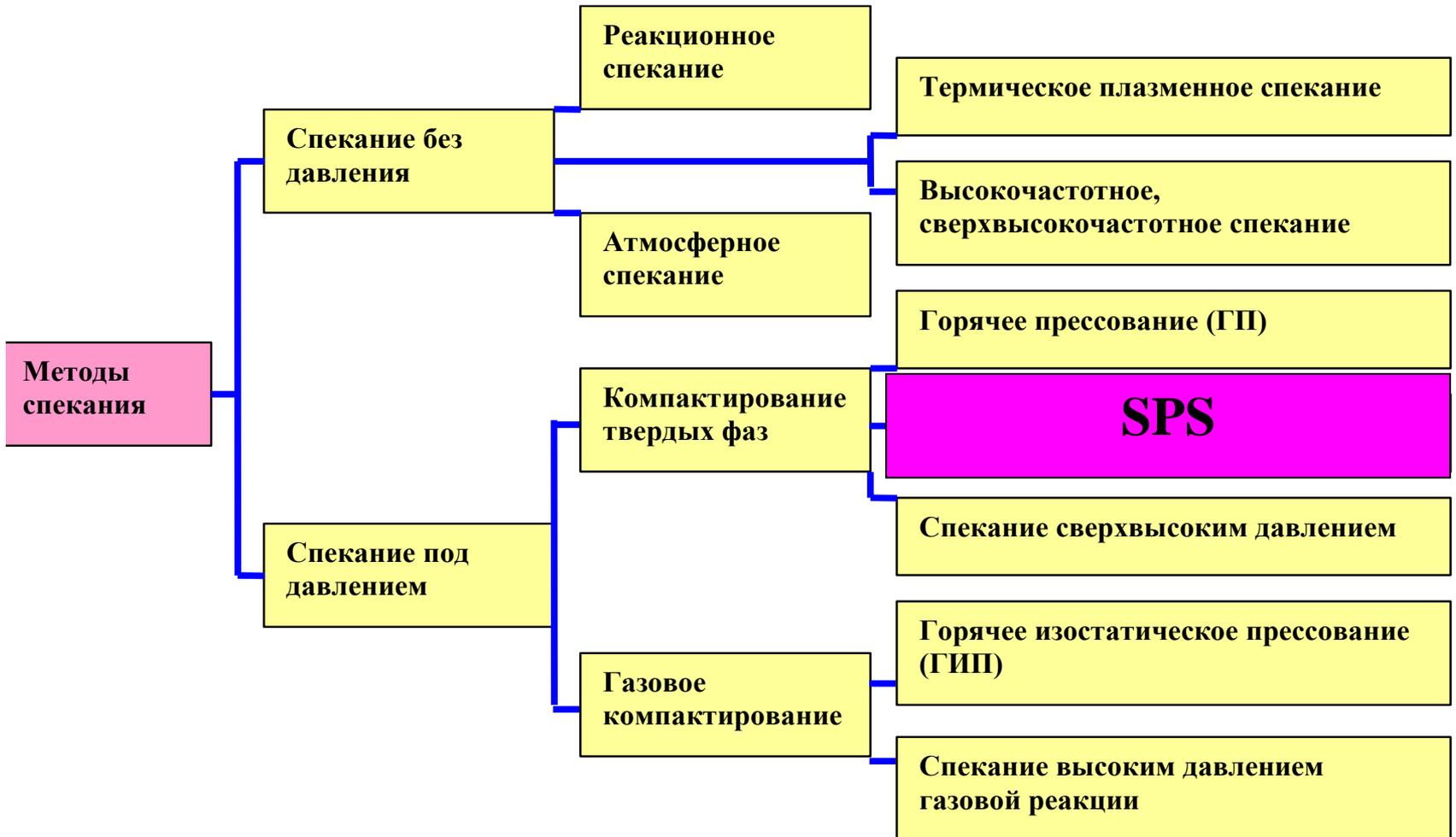


\* В иностранной литературе используются термины **SPS** (Spark Plasma Sintering), **FAST** (Field Assisted Sintering), **PECS** (Pulsed Electric Current Sintering).

Группы		Материалы
Металлы		<u>Fe</u> , <u>Cu</u> , <u>Al</u> , Au, Ag, <u>Ni</u> , Cr, <u>Mo</u> , Sn, <u>Ti</u> , <u>W</u> , Be, <u>Ir</u> фактически все возможные металлы
Сплавы		<u>W-Ni-Fe</u> , <u>W-Cu</u> , <u>Cu-30Cr</u> , Ni-49Ti, Fe-5Mn, <u>Ti-6Al-4V</u> , Ti-Al-B, Al-Si- Cu-Fe
Керамики	Оксиды	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> , <u>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> , <u>ZrO<sub>2</sub></u> , SiO <sub>2</sub> , <u>TiO<sub>2</sub></u> , HfO <sub>2</sub> , <u>MgO</u> , <u>ZnO</u> , SnO <sub>2</sub>
	Карбиды	<u>SiC</u> , <u>B<sub>4</sub>C</u> , <u>TaC</u> , TiC, <u>WC</u> , ZrC, <u>VC</u>
	Нитриды	<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u> , TaN, <u>TiN</u> , <u>AlN</u> , ZrN, VN, CN <sub>x</sub>
	Бориды	<u>TiB<sub>2</sub></u> , HfB <sub>2</sub> , <u>LaB<sub>6</sub></u> , ZrB <sub>2</sub> , VB <sub>2</sub> , MgB <sub>2</sub> ,
Металлокерамики и композиты		<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC</u> , BN+Fe, Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> , YSZ, (Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> )NbO <sub>3</sub> +PbTiO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SUS, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC</u> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GdAlO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +C, ZrO <sub>2</sub> +Ni, ZrO <sub>2</sub> +SUS, <u>ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> , <u>ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub></u> , <u>WC/Co+VC</u> , <u>WC/Co+Fe</u>
Интерметаллические соединения		TiAl, NiAl, NbCo, NbAl, Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> , <u>Nd-Fe-B</u> , (Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Al-Al <sub>3</sub> Ti SiC+AlN,
Другие материалы		Органические материалы (полиимид, и т.д.)



\* **Материалы получаемые методом ЭИПС в НИФТИ ННГУ**



параметры \ методы	Свободное спекание	ГП (ГИП)	ЭИПС
Давление	нет	высокое	среднее
Скорость нагрева	низкая	средняя	низкая, средняя, высокая
Продолжительность процесса спекания	высокая	высокая	низкая
Возможность точного управления процессом нагрева	низкая	средняя	высокая

Основным преимуществом метода ЭИПС является возможность обеспечения высоких скоростей нагрева, а также точного контроля и прецизионного управления процессом спекания

# **Керамические материалы на основе оксида алюминия**

Оксид алюминия имеет широкий спектр применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности.

В частности, приобретает актуальность применение оксида алюминия в качестве материала керамических подшипников, работающих в условиях высоких скоростей вращения.

Динамические нагрузки, действующие при этом на керамику, требуют от неё повышенной стойкости к зарождению и распространению трещин.

## Область применения:

- Огнеупоры;
- Изоляторы
- Броневые панели;
- Подложки интегральных схем;
- Подшипники;
- Режущий инструмент
- Износостойкие сопла;
- Имплантаты

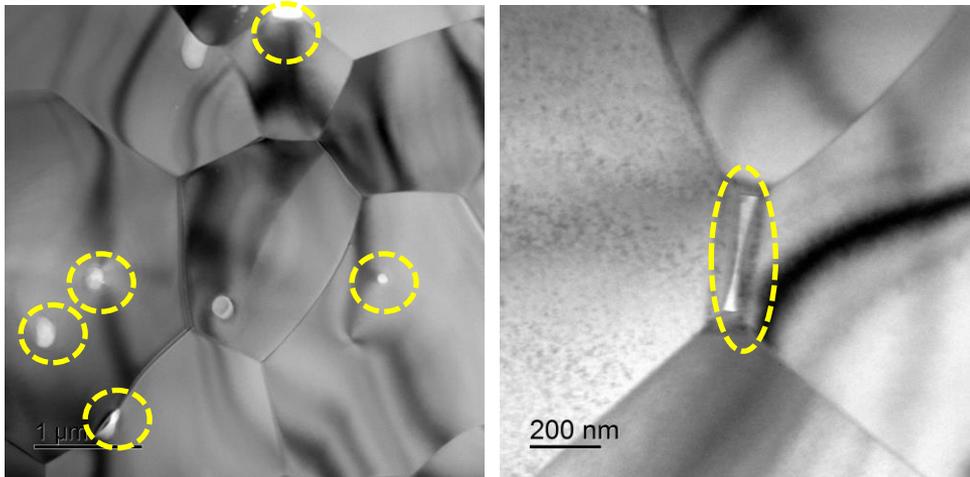
Для повышения свойств нужна плотная, однородная, субмикронная структура

Прочность керамики на изгиб [1]:

$$\sigma_f \sim \frac{K_{Ic}}{\sqrt{a_c}}$$

$K_{Ic}$  - вязкость разрушения

$a_c$  - критический размер дефекта



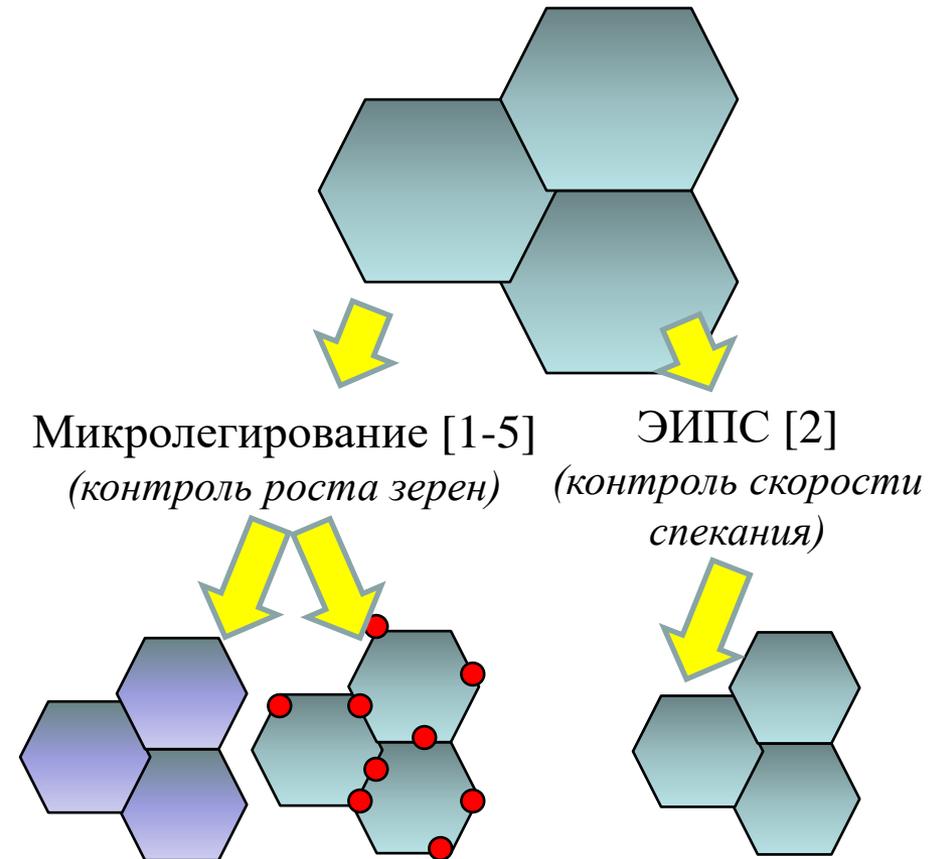
Дефекты микроструктуры спеченного  
оксида алюминия (ПЭМ).

## 1. Традиционный подход

Использование спекающих добавок оксидов или частиц второй фазы.  
(например, MgO, ZrO<sub>2</sub>, SiC, TiC) [1-5].

## 2. Перспективный подход

Использование методов спекания, обеспечивающих высокий уровень контроля процесса спекания (например, метод ЭИПС) [6].



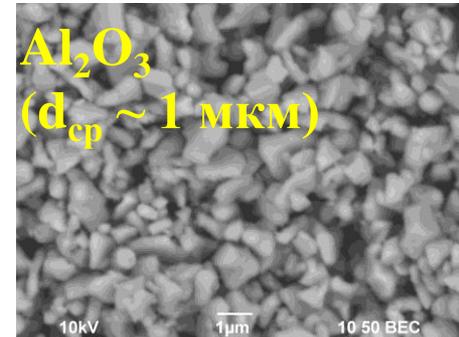
1. Sunggi Baik, Jong Ha Moon. Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74[4], 1991, pp.819-822.
2. K. Niihara. New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic Nanocomposites. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi (Journal of The Ceramic Society of Japan) The Centennial Memorial, Vol. 99 [10], 1991, pp. 974 – 982.
3. M. Sternitzke. Review: structural ceramic nanocomposites. J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 17, 1998, pp. 1061–1082.
4. M. Sternitzke, B. Derby, R.J. Brook. Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructures and mechanical properties. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81 (1), 1998, pp. 41–48.
5. M.K. Young, T.K. Won, K. Young-Wook. Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite tool for machining application. Ceram. Int., Vol. 30, 2004, pp. 2081-2086.
7. 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.

## **Н А У К А**

**Исследование условий формирования плотной  
субмикронной при ЭИПС оксида алюминия**

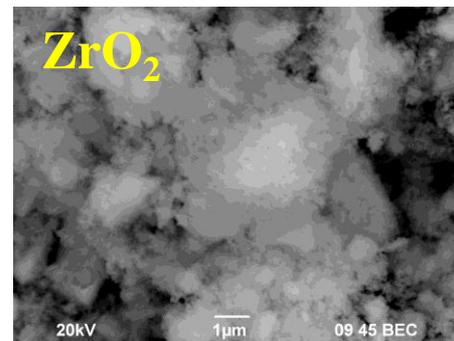
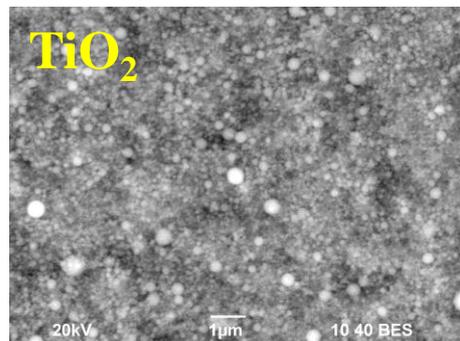
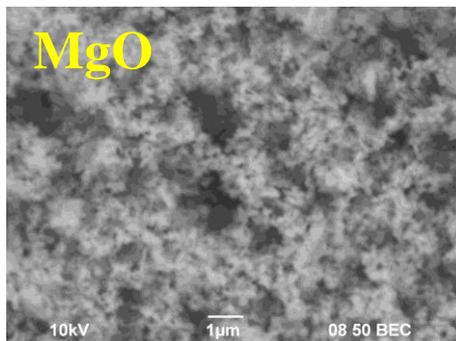
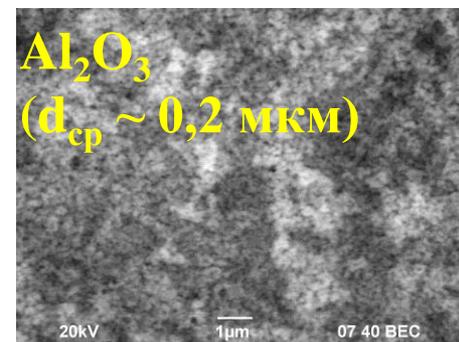
## Порошки чистого $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

№	Состав	Фазовый состав	Размер частиц
1	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (rhombohedral) – 100 %	~ 1 мкм
2	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (rhombohedral) – 100 %	~ 0,2 мкм

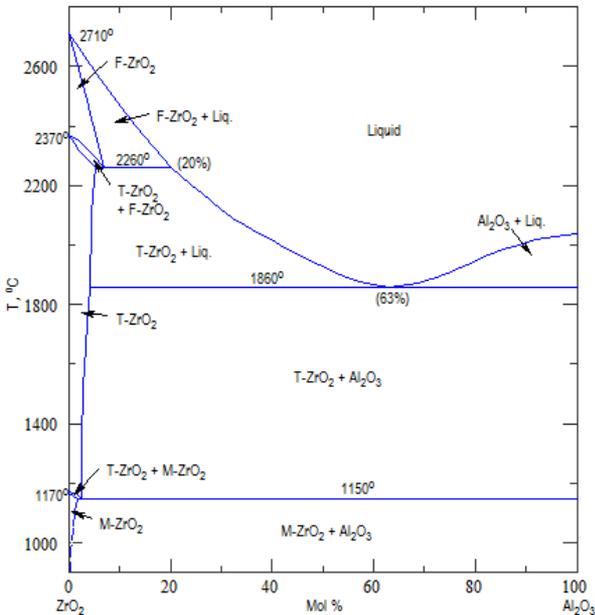


## Порошки, использованные для микролегирования

№	Состав	Фазовый состав	Размер частиц
3	MgO	MgO (cubic) – 100 %	~ 0,1 мкм
4	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (anatase) – 73.6%, TiO <sub>2</sub> (rutile) – 26.4%	~ 0,5 мкм
5	ZrO <sub>2</sub> + 3% мол. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> (monoclinic) – 58%, ZrO <sub>2</sub> (tetragonal) – 42%	~ 0,03 мкм

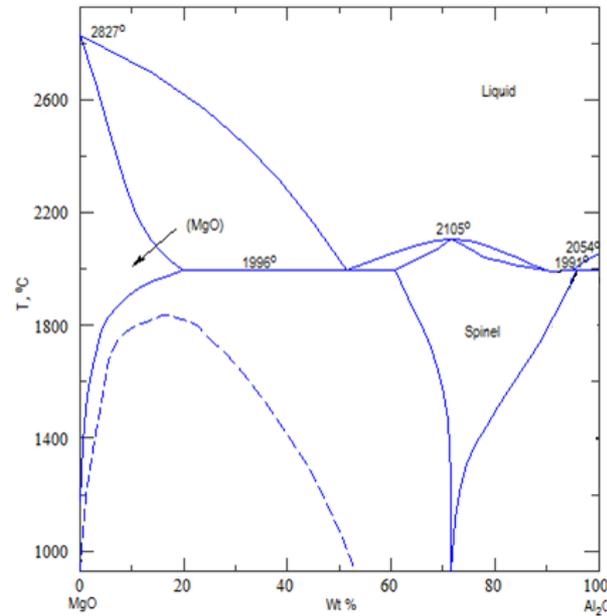


## ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



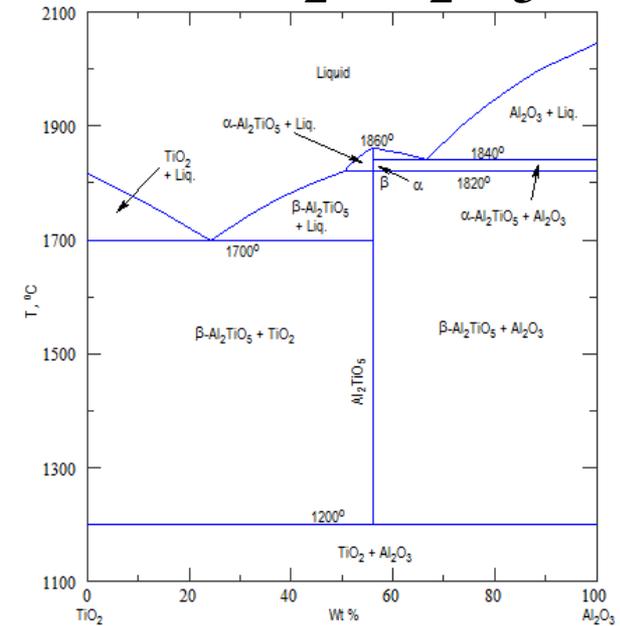
ZrO<sub>2</sub> – не растворим в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



MgO растворим  
в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при T > 600 °C,  
при T > 600 °C образует  
фазу MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



TiO<sub>2</sub> растворим в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
при высоких температурах  
(T > 1000 °C)  
При T > 1200 °C, образует  
фазу Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>

## Перемешивание порошков

(1) Планетарная мельница «FRITSCH – Pulverisette 6»  
(изопропиловый спирт, 200 об/мин, 5 часов)

## Изготовление образцов:

(2) Установка «DR. SINTER model SPS-625»  
( $T = 1010 \div 1520$  °C,  $V_n = 10-700$  °C/мин,  
 $t = 0 \div 30$  мин,  $P = 70$  МПа,  $V_{ac} = 6$  Па)

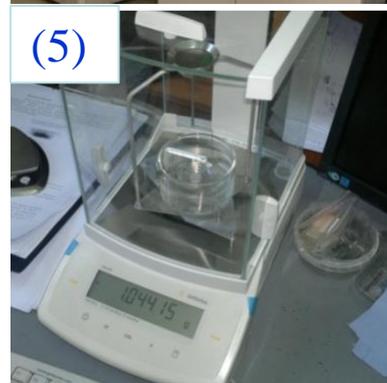
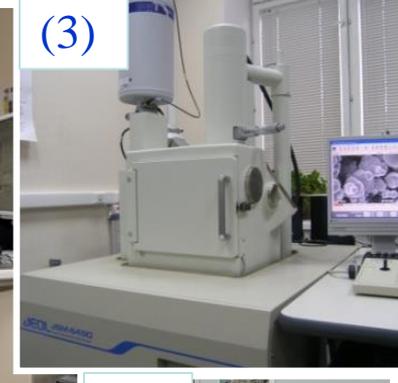
## Исследование структуры:

(3) Растровый электронный микроскоп Jeol JSM-640  
(4) Просвечивающий электронный микроскоп  
Jeol JEM 2100 (МИСиС, г. Москва)

## Исследование свойств:

(5) Весы Sartorius CPA  
(Гидростатическое взвешивание  
в дистиллированной воде)

(6) Микротвердомер «Struers Duramin-5»  
(Твердость по Виккерсу, коэффициент  
трещиностойкости по Палмквисту. Нагрузка 2 кг)

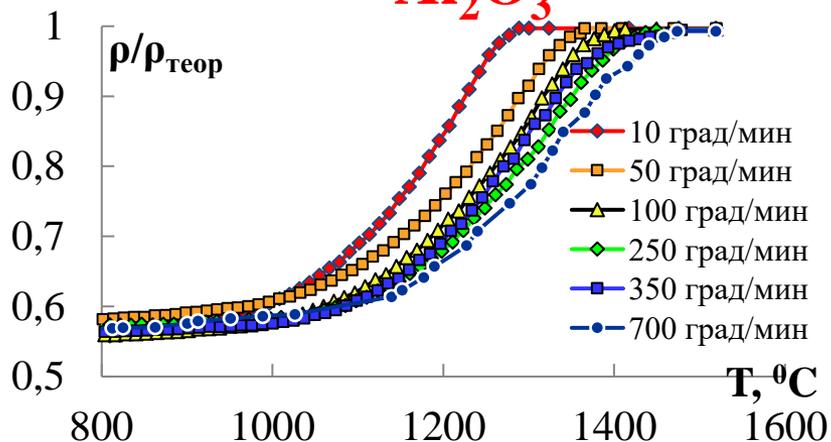


# Экспериментальные результаты.

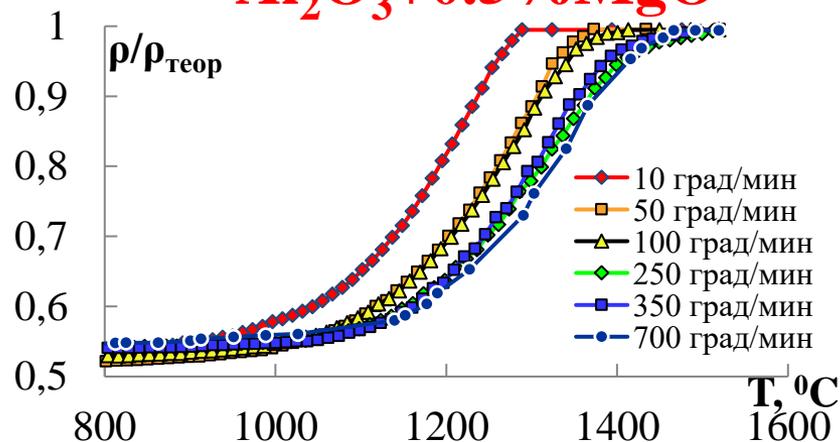
## Влияние скорости нагрева на кинетику уплотнения

### Субмикрочастицы порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $d_{\text{cp}} = 0,2 \text{ мкм}$ )

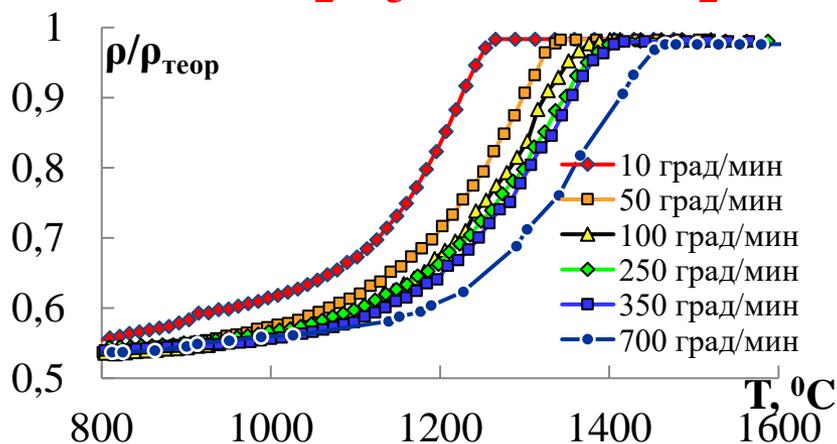
$\text{Al}_2\text{O}_3$



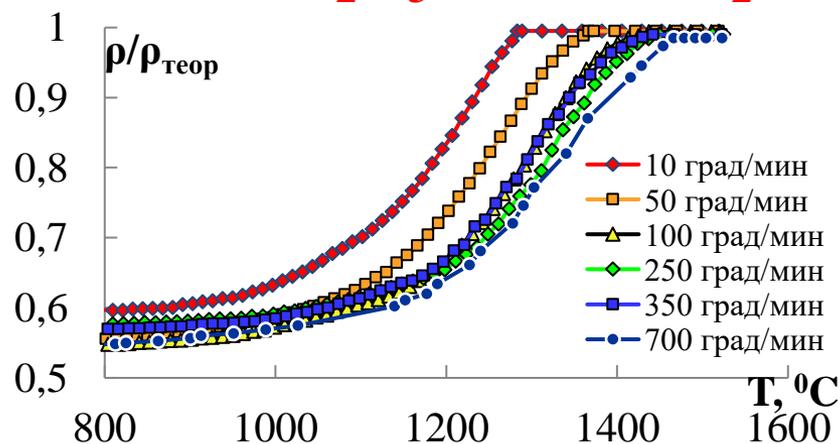
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{MgO}$



$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{TiO}_2$



$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$



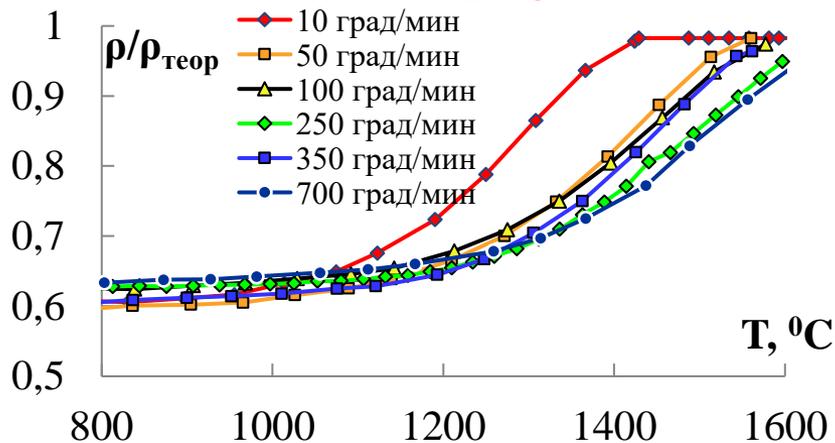
Увеличение скорости нагрева приводит к смещению температурного интервала усадки в сторону более высоких температур

# Экспериментальные результаты.

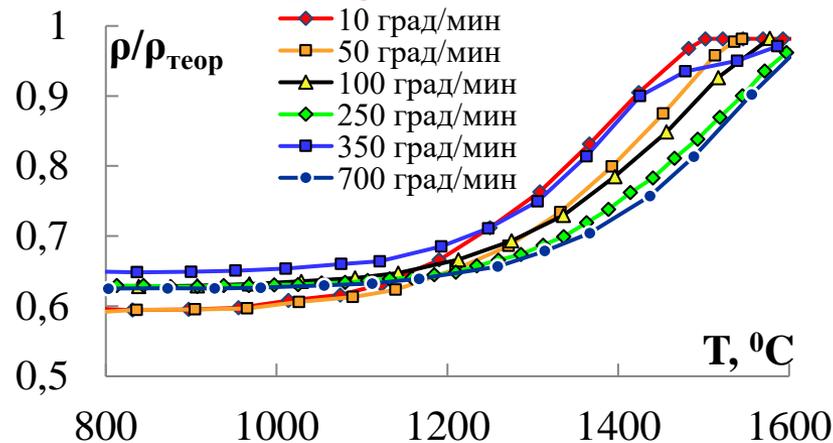
Влияние скорости нагрева на кинетику уплотнения

Мелкозернистый порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{cp} = 1$  мкм)

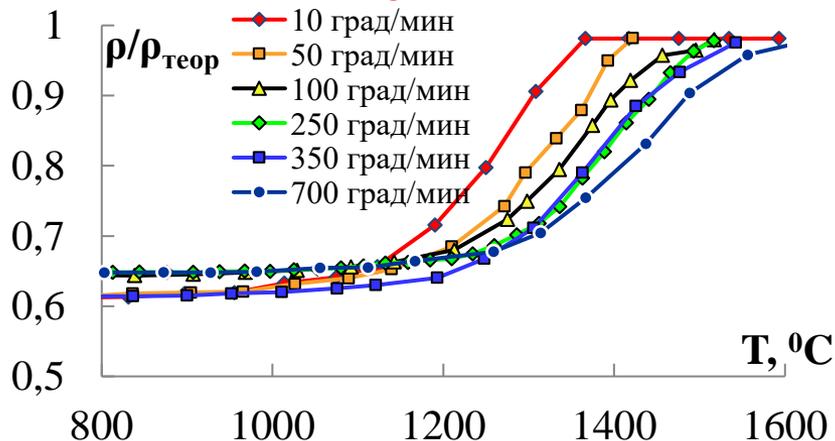
$\text{Al}_2\text{O}_3$



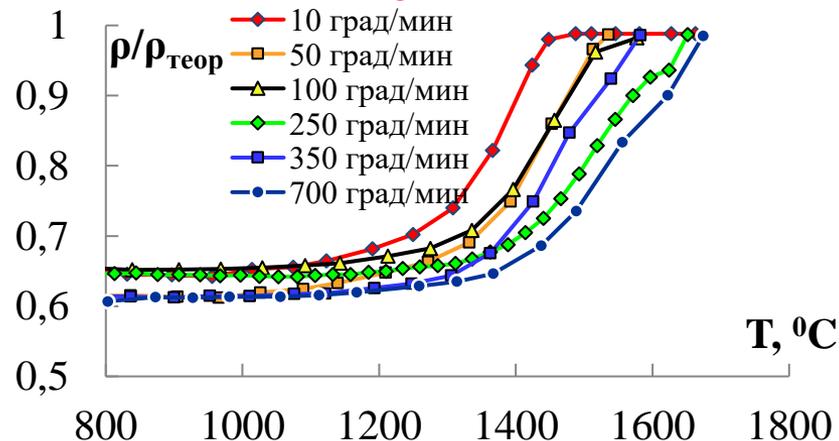
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{MgO}$



$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{TiO}_2$



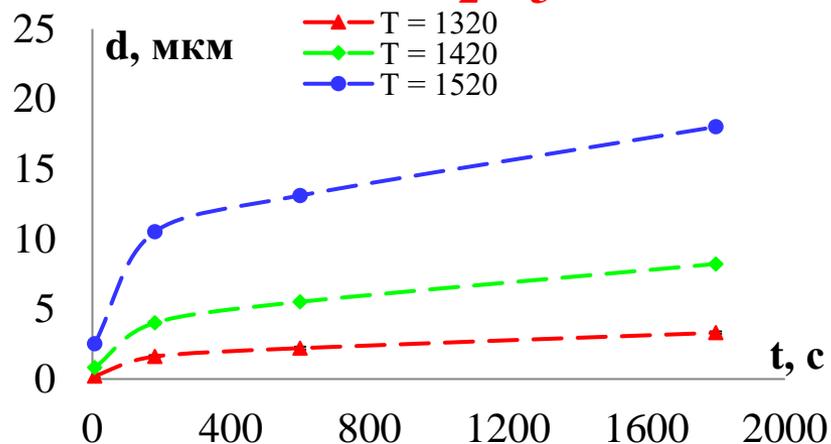
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$



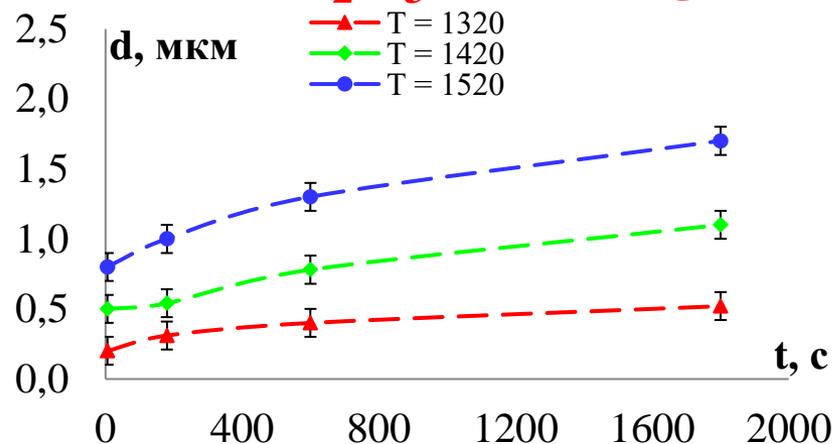
Увеличение скорости нагрева приводит к смещению температурного интервала усадки в сторону более высоких температур

### Субмикрористаллический порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $d_{cp} = 0,2$ мкм)

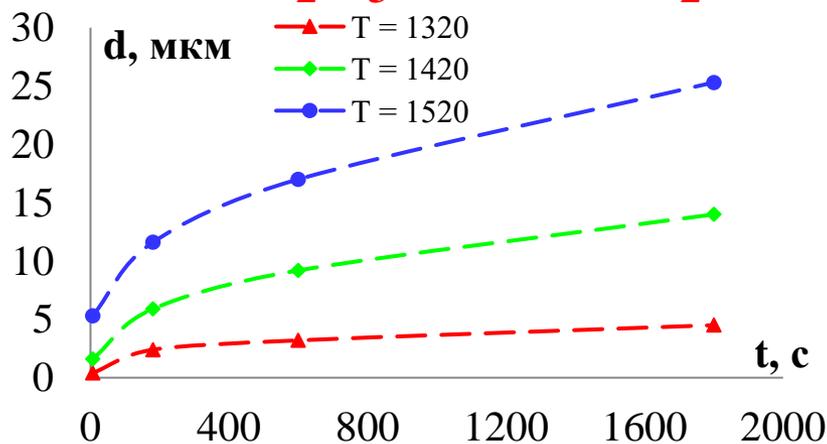
#### $\text{Al}_2\text{O}_3$



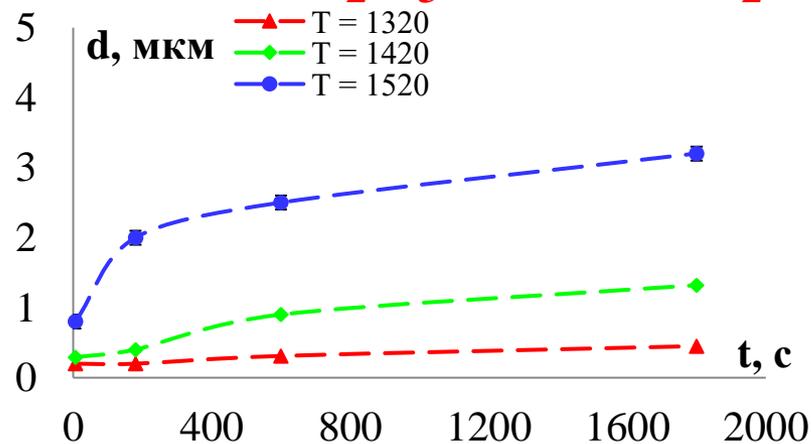
#### $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{MgO}$



#### $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{TiO}_2$



#### $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$



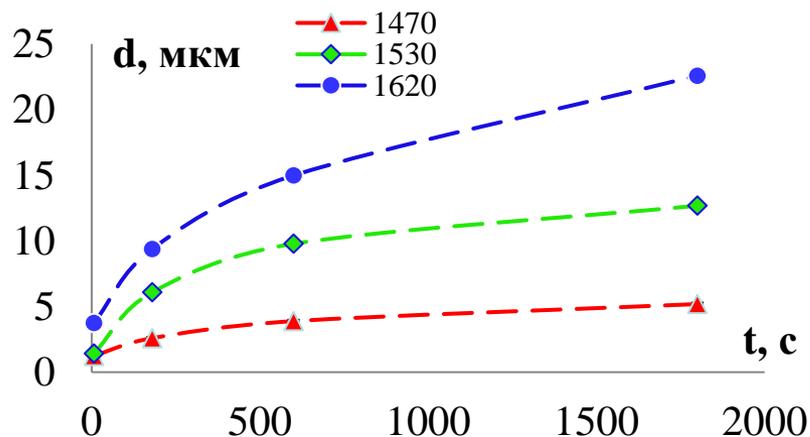
Добавление 0,5%об.  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$  приводит к замедлению роста зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
Добавление 0,5%об.  $\text{TiO}_2$  приводит к ускорению роста зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$

# Экспериментальные результаты.

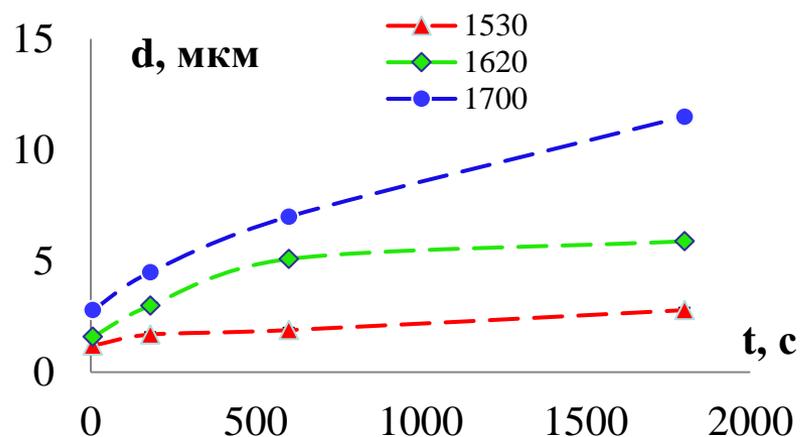
Влияние изотермической выдержки на рост зерен

Мелкозернистый порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{cp} = 1$  мкм)

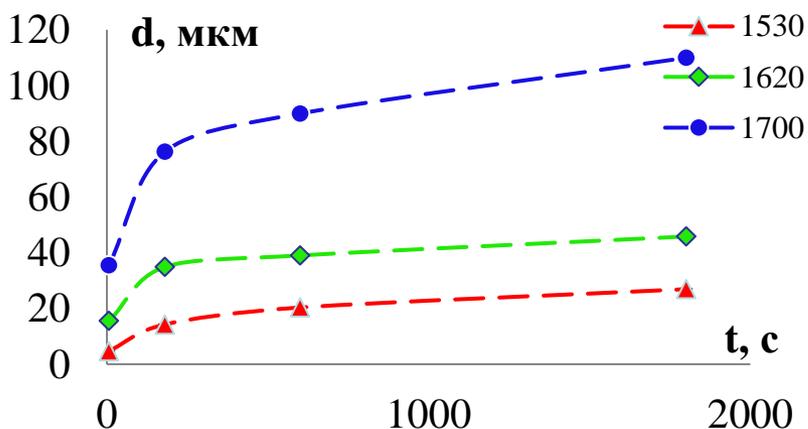
$\text{Al}_2\text{O}_3$



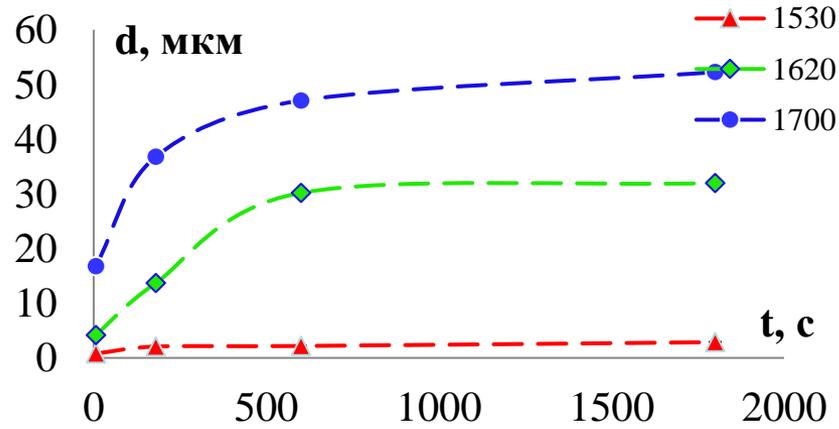
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{MgO}$



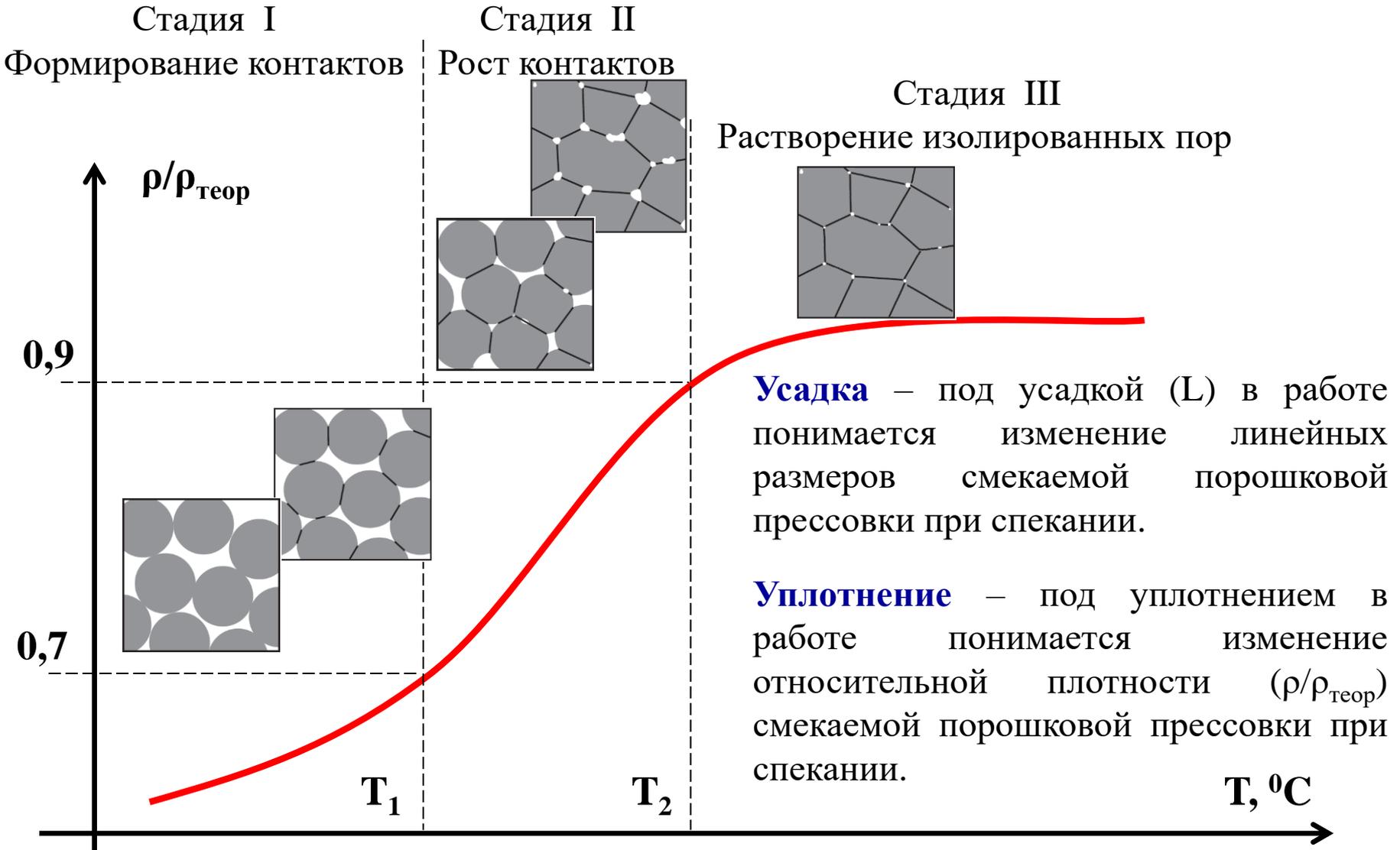
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{TiO}_2$



$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$

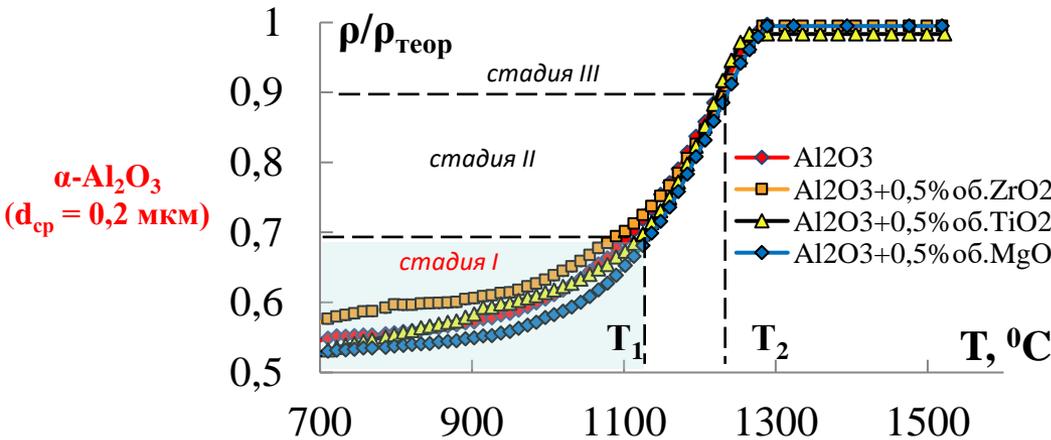


Добавление 0,5%об.  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$  приводит к замедлению роста зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
Добавление 0,5%об.  $\text{TiO}_2$  приводит к ускорению роста зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$

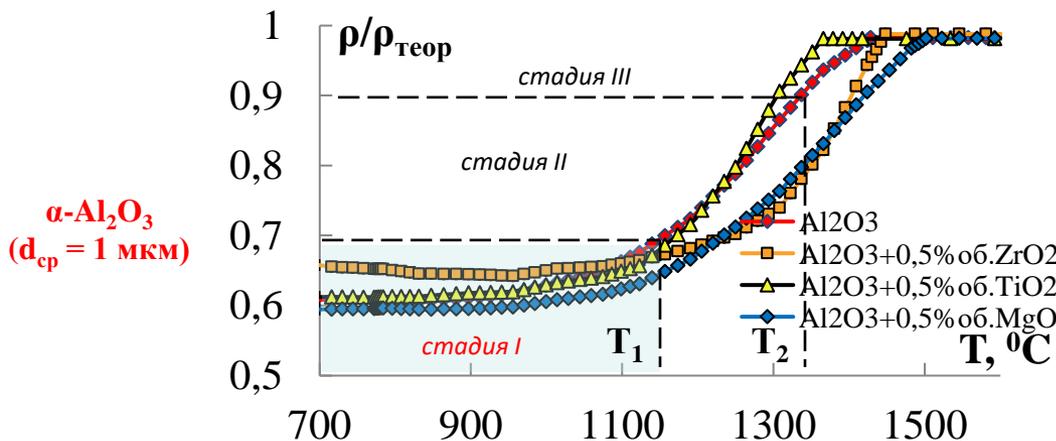
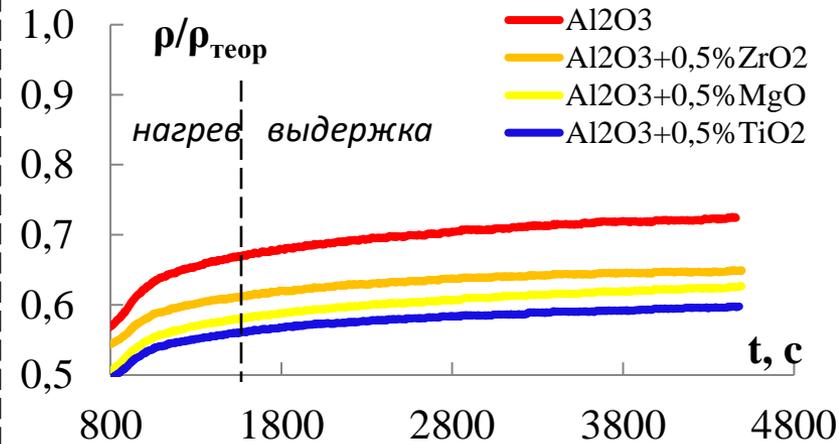


# Анализ экспериментальных результатов. Особенности I стадии спекания.

**Постоянная скорость нагрева**  
( $V = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $T = 1520 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ МПа}$ )

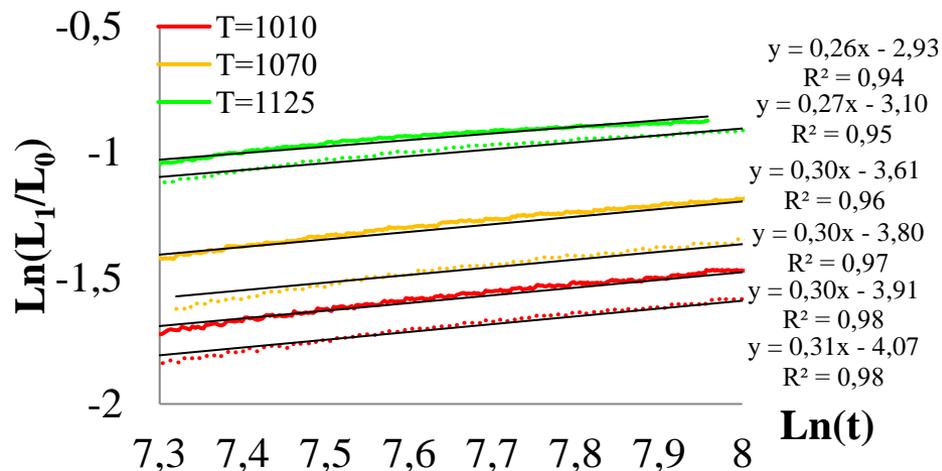


**Изотермическая выдержка**  
( $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ мин}$ ,  $P = 70 \text{ МПа}$ )



При изотермической выдержке введение добавок  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  приводит к снижению величины усадки  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Температура  $T_1$  не зависит от размера частиц исходного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и наличия добавок  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$

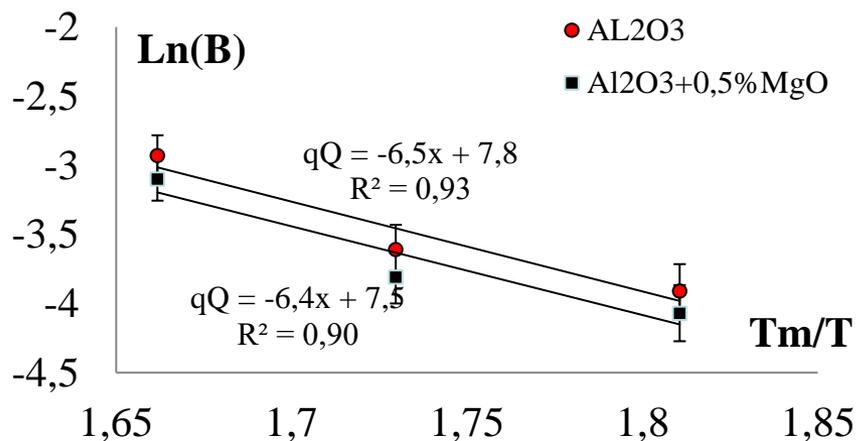


$$L_1/L_0 = Bt^q \quad [1]$$

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

где  $B$  и  $q$  – константы, зависящие от температуры и характеристик спекаемого материала;

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



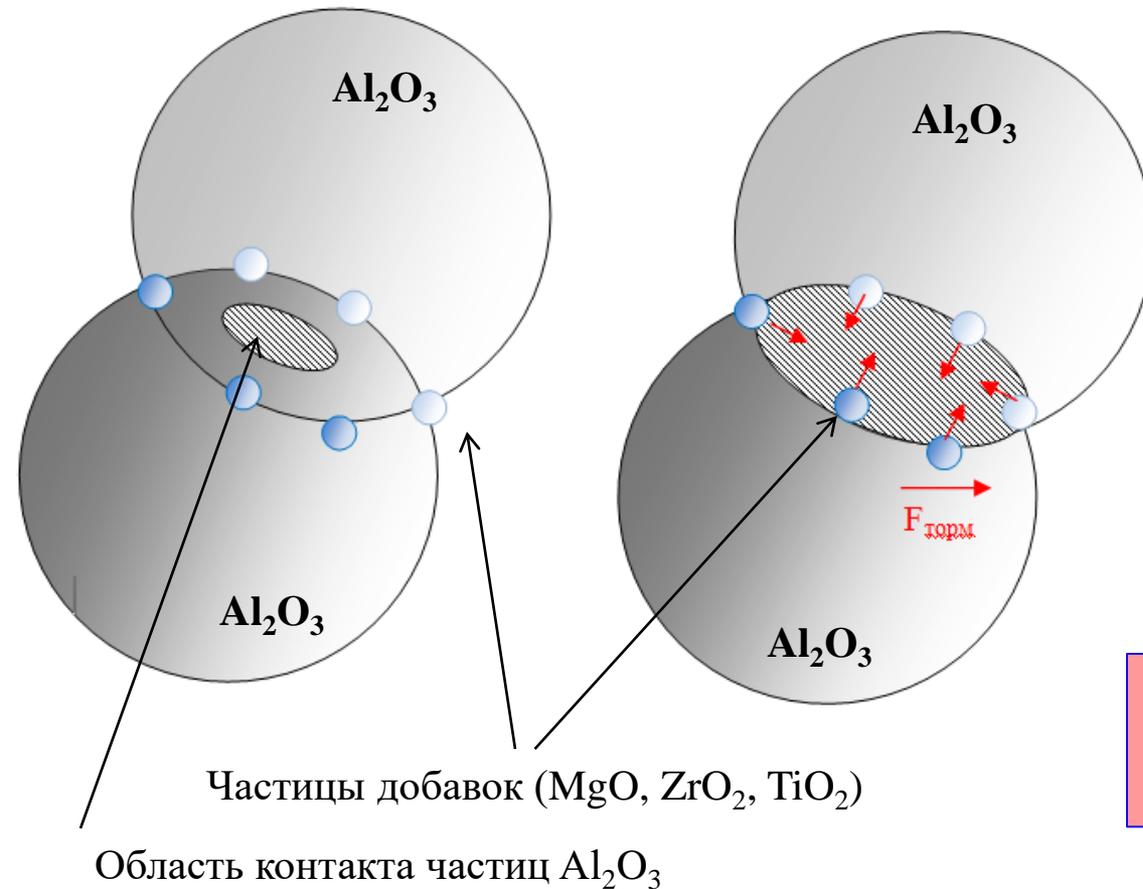
$$Q = 19,5 \text{ кТ}_m$$

$$Q_b = 380 \text{ кДж/моль} = 19,8 \text{ кТ}_m \quad [2]$$

**I стадия спекания контролируется зернограничной диффузией (ионы кислорода)**

1. J.J. Vacmann, G. Cizeron. Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering. Journal of The American Ceramic Society, Vol. 51, No. 4, 1967, pp. 209-212
2. Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. Карты механизмов деформации. – Пер. с англ. – Челябинск: Metallurgy, 1989, с. 328 с.

Схема, объясняющая причину влияния частиц MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> на снижение абсолютной величины усадки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на I стадии спекания (при изотермической выдержке)



$$F_{\text{торм}} = \alpha \cdot \frac{\gamma_{gb}}{d_{\text{частиц}}} \cdot f_v^{\text{частиц}}$$

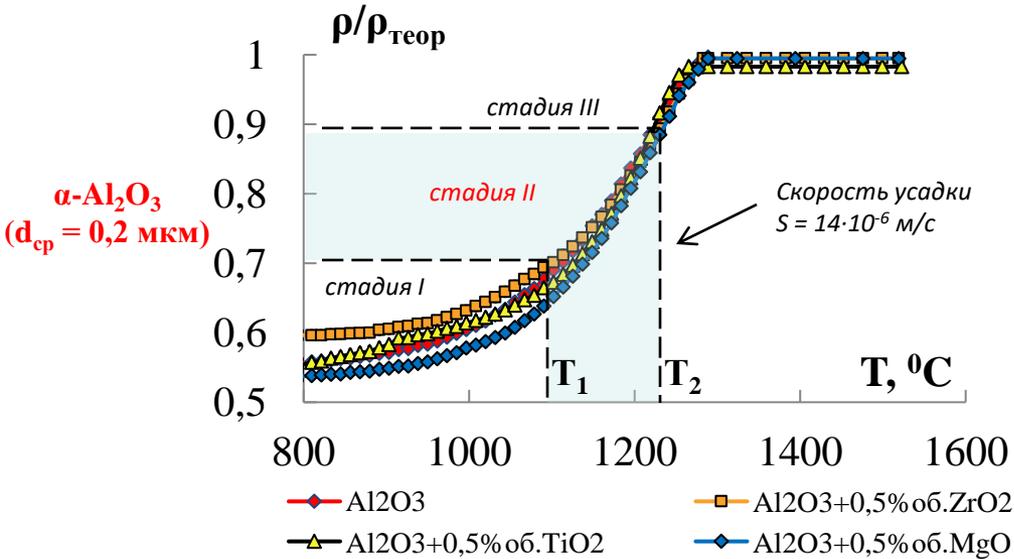
где  $\alpha$  – численный коэффициент,  
 $\gamma_{gb}$  – свободная энергия границ зерен,  
 $d_{\text{частиц}}$  – размер частиц,  
 $f_v^{\text{частиц}}$  – объемная доля частиц

Частицы MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> тормозят  
 рост области контакта между  
 спекающимися частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# Анализ экспериментальных результатов.

## Особенности II стадии спекания.

**Постоянная скорость нагрева**  
( $V = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $T = 1520 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ МПа}$ )

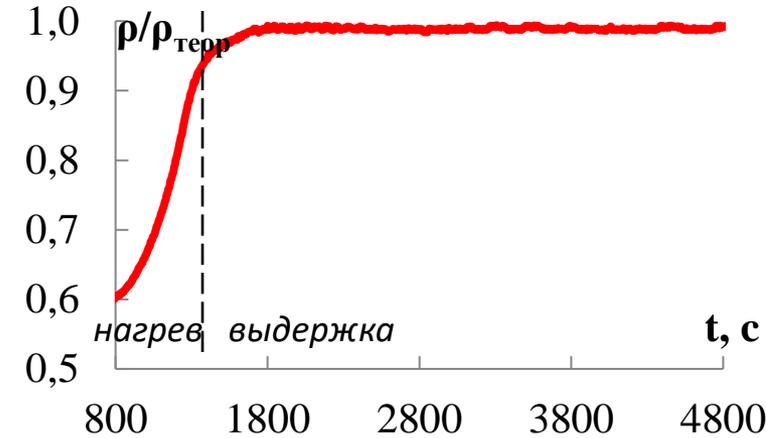


$$\dot{\epsilon}_{\text{max}} = \frac{S_{\text{max}}}{L_{\text{нач}}} \quad [1]$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{max}} \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

где  $\epsilon_{\text{max}}$  – максимальная скорость деформации,  $S_{\text{max}}$  – максимальная скорость усадки,  $L_{\text{нач}}$  – начальная высота спекаемого образца

**Изотермическая выдержка**  
( $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ мин}$ ,  $P = 70 \text{ МПа}$ )



Стадия II характеризуется интенсивной усадкой порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Температурный интервал и кинетика усадки на II стадии не зависит от наличия добавок  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$

### Экспериментальные данные:

$$L_{\text{нач}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м};$$

$$\sigma = 70 \text{ МПа};$$

### $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $d_{\text{cp}} = 0,2 \text{ мкм}$ ) при $T = 1523 \text{ К}$

$$S_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}, \dot{\epsilon}_{\text{max}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$S_{\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\% \text{ MgO}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}, \dot{\epsilon}_{\text{max}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$Q = Q_b = 19,5 \text{ кТ}_m \quad Q = Q_b = 19,3 \text{ кТ}_m$$

(для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                      (для  $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\% \text{ MgO}$ )

### $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $d_{\text{cp}} = 1 \text{ мкм}$ ) при $T = 1643 \text{ К}$

$$S_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}, \dot{\epsilon}_{\text{max}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$S_{\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\% \text{ MgO}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}, \dot{\epsilon}_{\text{max}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$Q = Q_b = 21,8 \text{ кТ}_m \quad Q = Q_b = 21,7 \text{ кТ}_m$$

(для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                      (для  $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\% \text{ MgO}$ )

$$Q_b = 380 \text{ кДж/моль} = 19,8 \text{ кТ}_m \quad [2]$$

Процесс уплотнения субмикронного порошкового материала может быть описан как процесс пластической деформации, при которой скорость деформации контролируется зернограничным проскальзыванием [1]:

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

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

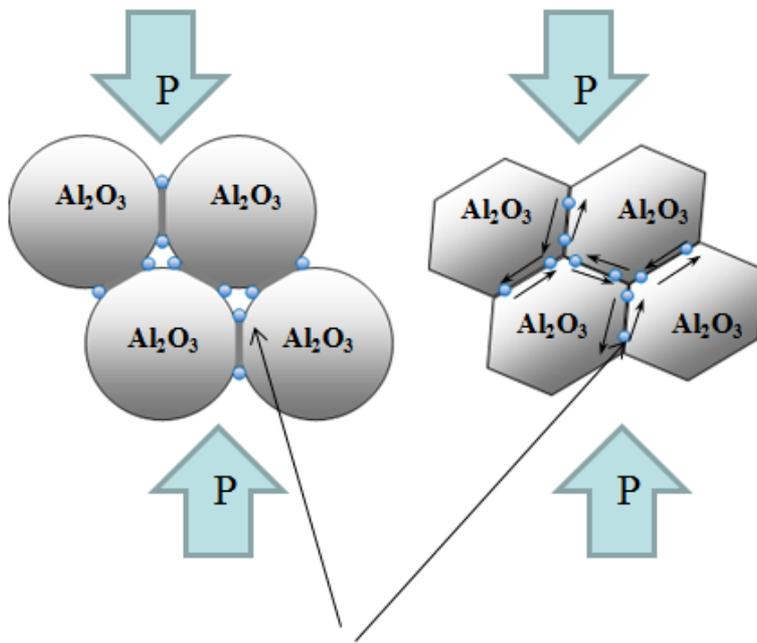
где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации,  $A = 10^2$  – постоянная,  $G = 126 \text{ ГПа}$  – модуль сдвига,  $\sigma$  – напряжение,  $\delta$  – ширина границы зерна,  $D_b$  – коэффициент зернограничной диффузии,  $b = 4,76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  [2] – вектор Бюргерса,  $d$  – размер зерна,  $D_{b0} = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  [2] – предэкспоненциальный множитель,  $\Phi = 1/(1-fv_{\text{пор}})$  – коэффициент, учитывающий влияние пористости на напряжения,  $fv_{\text{пор}}$  – объемная доля пор,  $Q_b$  – энергия активации зернограничной диффузии,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

**II стадия спекания контролируется зернограничной диффузией.**

**Энергия активации усадки не зависит от наличия добавок  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$**

1. Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. Локальная миграция границ и аккомодация межзеренного проскальзывания в условиях структурной сверхпластичности. – Поверхность. Физика. Химия. Механика, 1985, №11, с. 101-108.
2. Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. Карты механизмов деформации. – Пер. с англ. – Челябинск: Metallurgia, 1989, с. 328 с.

Схема, объясняющая отсутствие влияния частиц MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> на скорость усадки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на II стадии спекания



Частицы добавок (MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>)

Поскольку частицы MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> имеют малый размер (от 10 до 100 нм), они не оказывают влияния на зернограничное проскальзывание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

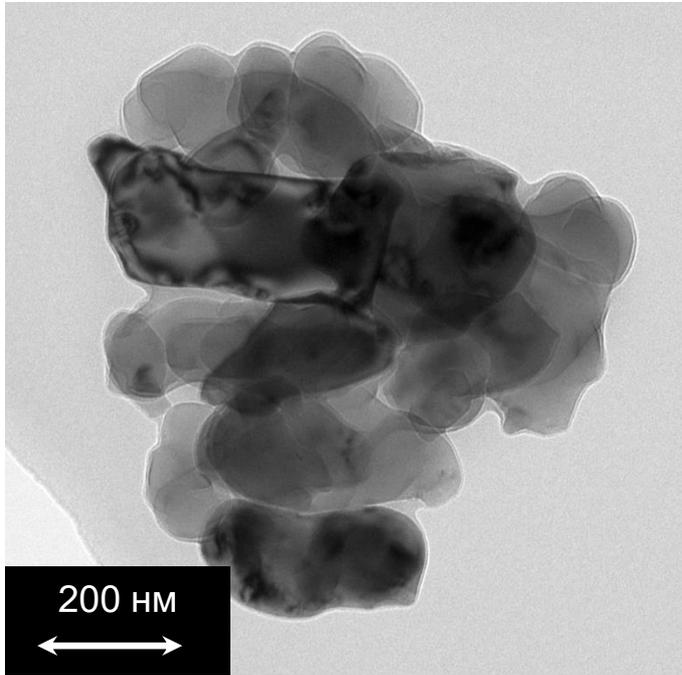
$$\dot{\epsilon}_q = A_1 \left( \Phi \frac{\sigma}{G} \right) \left( \frac{\delta D_b}{b^3} \right) \left( \frac{b}{R} \right)^3$$

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

$$\frac{\dot{\epsilon}_q}{\dot{\epsilon}} \approx 10^2$$

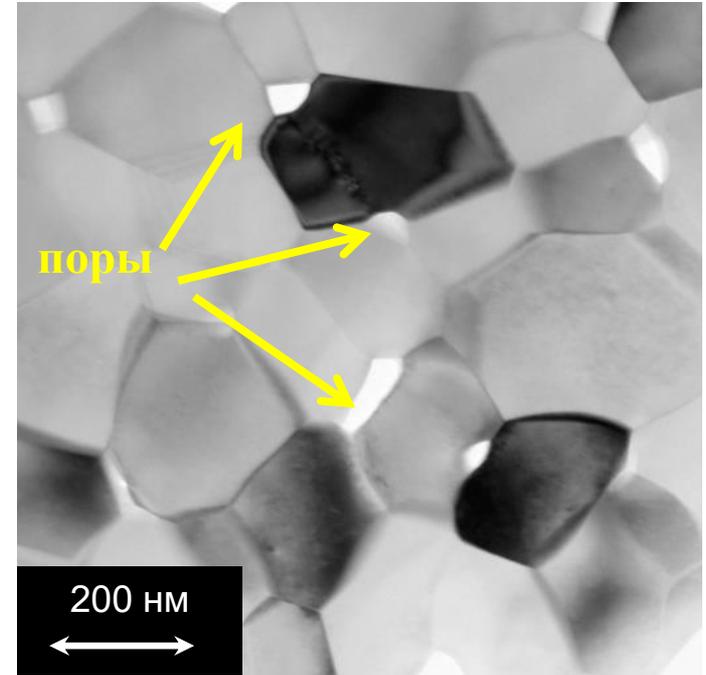
где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации, контролируемая зернограничным проскальзыванием однородного материала,  $A = 10^2$  – постоянная,  $d$  – размер зерна,  $\dot{\epsilon}_q$  – скорость деформации, контролируемая зернограничным проскальзыванием материала, содержащего частицы второй фазы, лежащие по границам зерен,  $A_1 \sim 1$  – постоянная,  $R$  – размер частиц второй фазы.

## Микроструктура исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $d_{\text{cp}} = 0,2$ мкм)



Исходный порошок  
 $d_{\text{cp}} \sim 0,2$  мкм

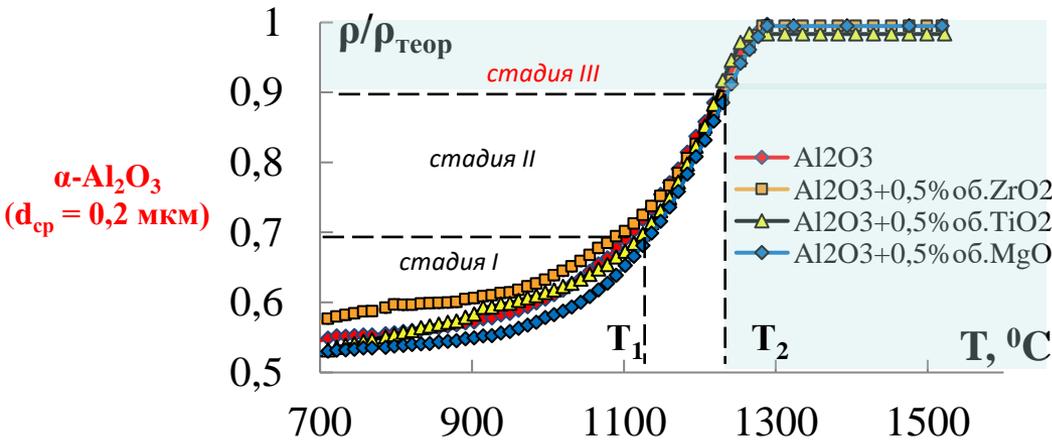
## Микроструктура образца $\text{Al}_2\text{O}_3$ в конце второй стадии спекания



$T = 1400$  °C,  $V = 700$  °C/мин  
 $\rho/\rho_{\text{th}} = 0,92$ ,  $d \sim 0,2 - 0,3$  мкм

На стадии интенсивной усадки (стадия II) рост зерен в керамиках на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически отсутствует

Постоянная скорость нагрева  
( $V = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $T=1520 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=70 \text{ МПа}$ )

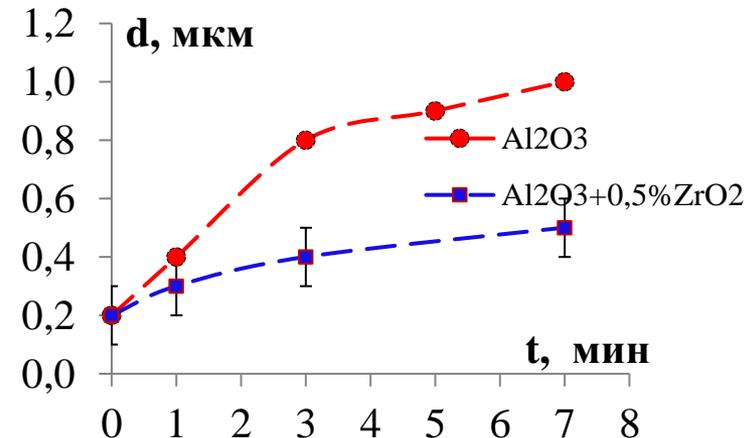
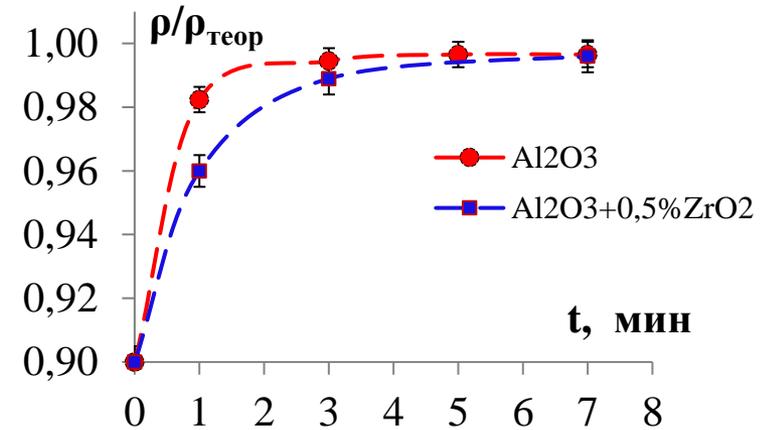


Температура  $T_2$  не зависит от наличия добавок MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>.

Интенсивный рост зерен начинается на финальной стадии спекания (стадия III).

Добавки MgO, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> оказывают существенное влияние на рост зерен.

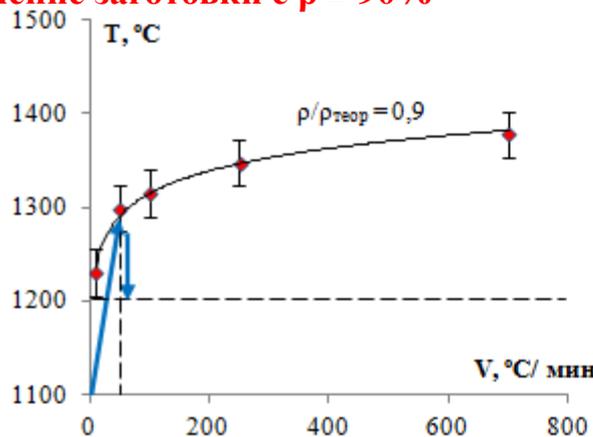
Изотермическая выдержка на III стадии  
( $T=1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=70 \text{ МПа}$ )



# Оптимизация режима спекания

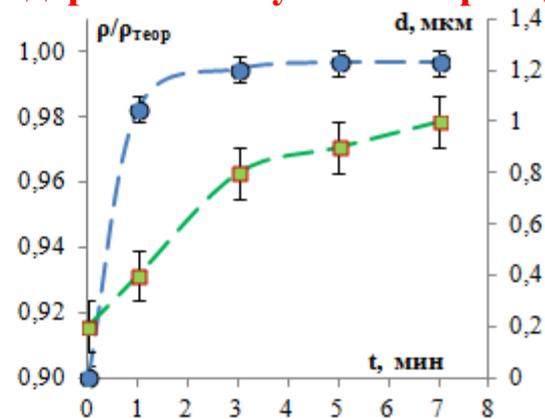
**Этап I – Спекание в условиях постоянной скорости нагрева. Получение заготовки с  $\rho = 90\%$**

**$V=50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$**



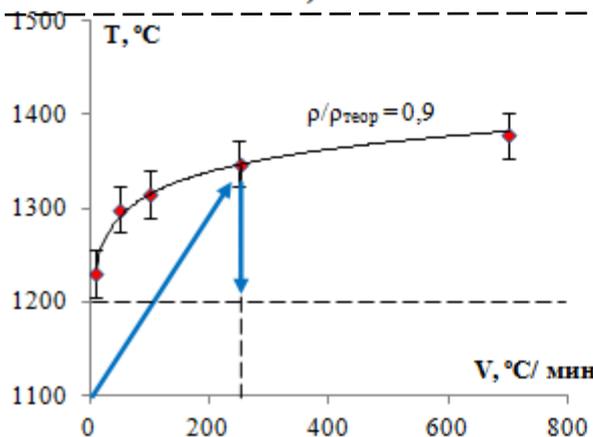
а)

**Этап II - Спекание в условиях изотермической выдержки. Получение образца с  $\rho = 100\%$**

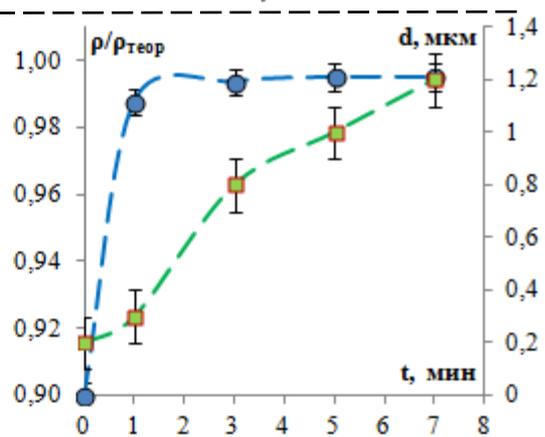


б)

**$V=250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$**



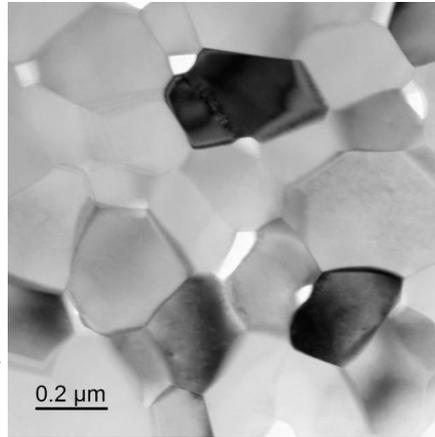
в)



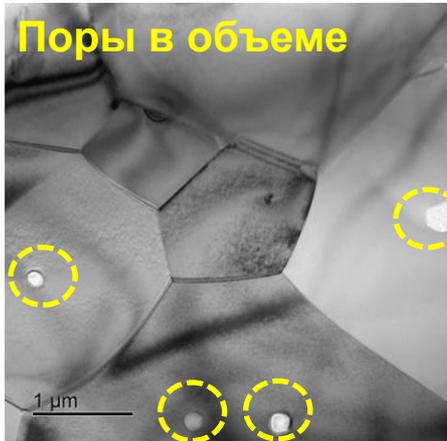
г)

**Керамика с заданной микроструктурой и высокими механическими свойствами может быть получена путем оптимального управления режимом спекания**

# Оптимизация режима спекания. Контроль роста зерен на Этапе II

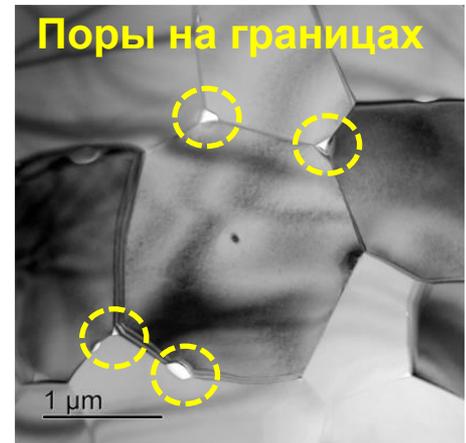


**Высокая скорость  
миграции границ**



Граница  
отрывается  
от поры

**Низкая скорость  
миграции границ**



Граница  
движется  
вместе с  
порой

$$D_b = 10^2 \cdot D_v \quad [10]$$

# Оптимизация режимов спекания.

## Двухэтапный режим спекания

$$V_g \approx V_m = M \cdot P_m = \frac{\delta D_b}{kT} \cdot \frac{\gamma_b}{d}$$

где  $V_g$  – скорость роста зерна,  $V_m$  – скорость миграции границы,  $P_m$  – движущая сила миграции,  $M$  – коэффициент подвижности границы

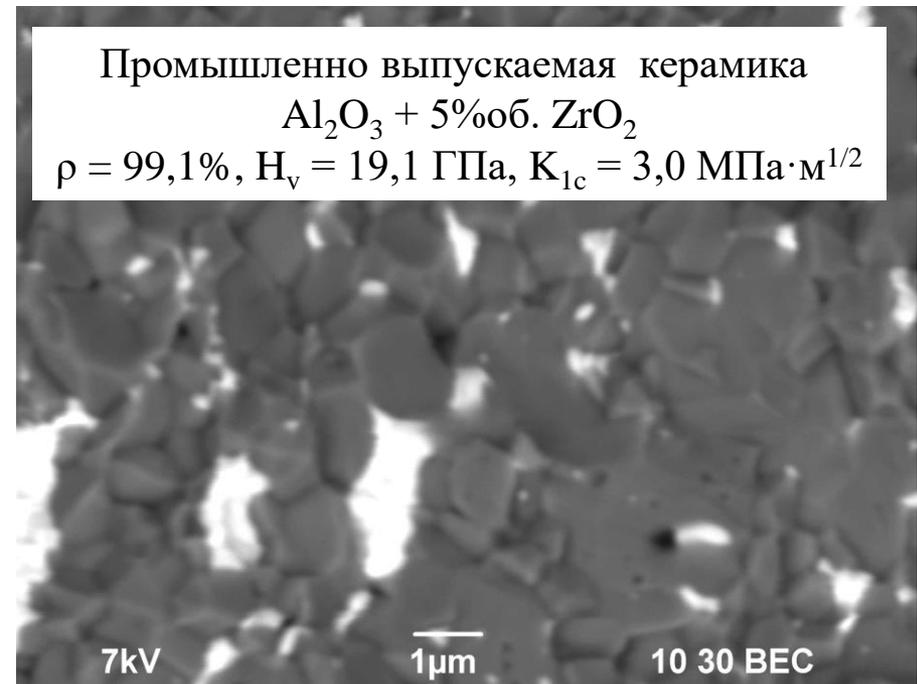
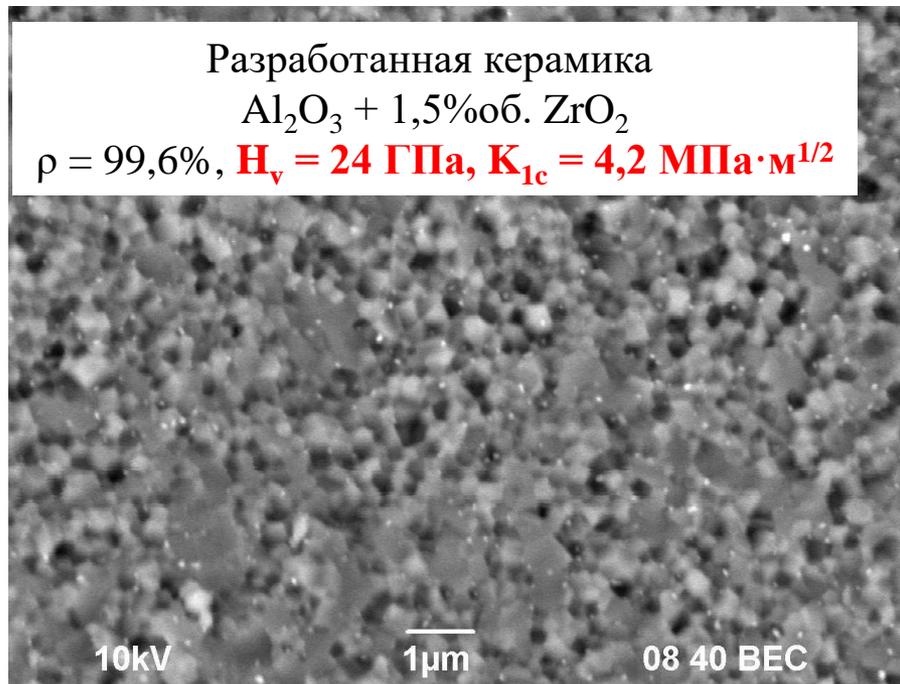
Понижение скорости миграции границ на финальной стадии спекания возможно за счет снижения:

- коэффициента подвижности  $M$  (повышение  $Q_b$ , понижение  $T$ )
- движущей силы миграции  $P_m$  (введение стабилизирующих частиц)

$$V_m = \frac{\delta D_b}{kT} \cdot \left( \frac{\gamma_b}{d_{\text{зерна}}} - \frac{3}{2} \frac{\gamma_s}{d_{\text{частиц}}} f_{\text{частиц}} \right)$$

где  $d_{\text{частиц}}$  – диаметр стабилизирующих частиц,  
 $f_{\text{частиц}}$  – объемная доля частиц

# Физико-механические свойства керамик, полученных методом ЭИПС с использованием разработанного двухэтапного режима спекания



Сравнение свойств разработанной керамики со свойствами промышленно выпускаемой отечественной керамики состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{об. ZrO}_2$  показывает, что керамика, полученная методом двухэтапного ЭИПС, превосходит аналог по величине микротвердости на 25% и по величине коэффициента трещиностойкости на 40%. При этом объемная доля  $\text{ZrO}_2$  в керамике, полученной методом ЭИПС, в 3 раза меньше.

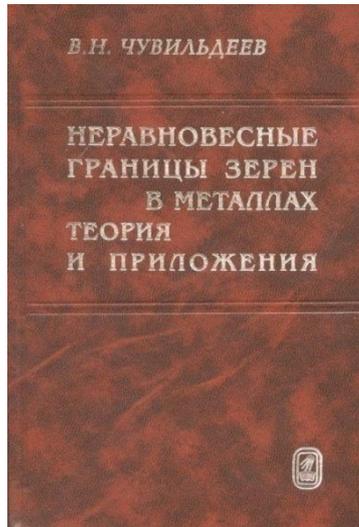
# Научные основы технологий спекания, разрабатываемые в НИФТИ ННГУ

Модели и методы  
расчета диффузионных  
свойств керамических и  
металлических  
материалов

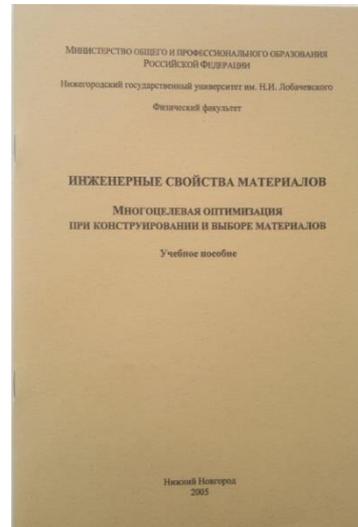
Модели и методы  
расчета параметров  
спекания керамических  
и металлических  
материалов

Модели и методы  
расчета структуры и  
свойств керамических и  
металлических  
материалов

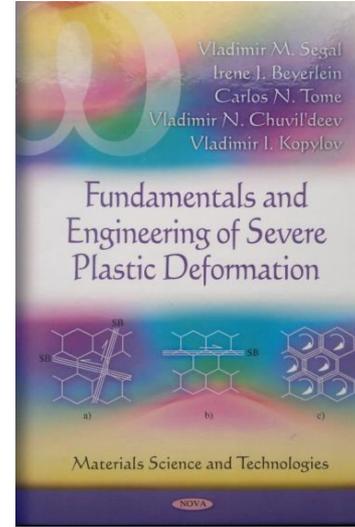
Технологические  
(практические) аспекты  
подготовки порошков и  
спекания керамических  
материалов



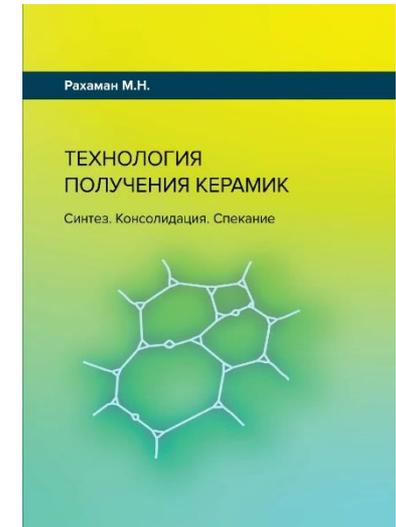
В.Н. Чувильдеев  
Неравновесные границы зёрен  
в металлах.  
Теория и приложения,  
М: ФИЗМАТЛИТ, 2004



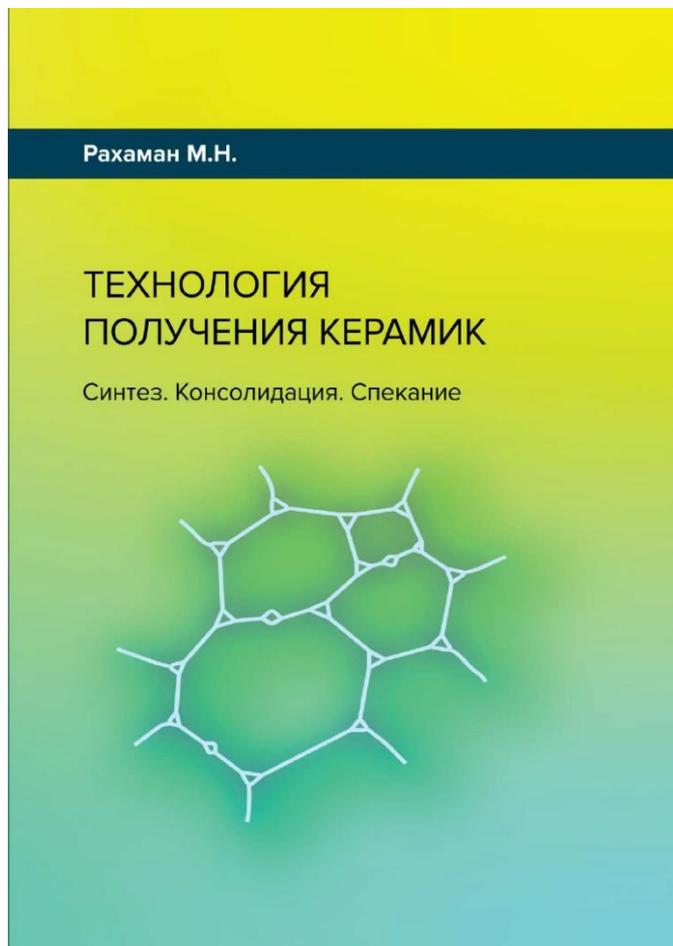
Инженерные свойства материалов.  
Многоцелевая оптимизация при  
конструировании и выборе материалов. под  
ред. Чувильдеева В.Н.: – Н. Новгород:  
Издательство ННГУ, 2005



Fundamentals and Engineering of Severe  
Plastic Deformation. V.M. Segal, I.J.  
Beyerlein, C.N. Tome, V.N. Chuvildeev,  
V.I. Kopylov. Nova Science Publisgers,  
Inc., New York, 2009



Технология получения керамик.  
Синтез. Консолидация. Спекание:  
учебное пособие / М.Н. Рахаман,  
[пер. с англ.]; под ред. В.Н.  
Чувильдеева, М.С. Болдина,  
Д.А. Пермина. – Нижний Новгород:  
Издательство ННГУ, 2022



Спасибо за внимание!

