

Д. х. н. **А. В. Беляков** (✉)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3-127.7

ВЫСОКОПЛОТНАЯ МИКРО- И НАНОЗЕРНИСТАЯ КЕРАМИКА. ПЕРЕХОД ОТКРЫТЫХ ПОР В ЗАКРЫТЫЕ. Часть 3. Спекание заготовок без внешнего давления*

На основании накопленных в литературе данных предложено объяснение процессов, происходящих при получении высокоплотной микро- и нанозернистой керамики без применения внешнего давления. Известно, что рост пор начинается после начала перехода открытых пор в закрытые, который начинается примерно при 30 %-ной открытой пористости. Необходимо сохранять открытые поры до максимально возможной общей плотности спекаемой керамики. В статье описаны разные методы спекания керамики, позволяющие получить высокоплотную беспористую керамику.

Ключевые слова: мелкозернистая керамика, переход открытых пор в закрытые, локальные уплотнения, неравновесный фазовый переход (НФП), спекание с контролируемой скоростью усадки (СКСУ), двухступенчатое спекание (2СС).

ВВЕДЕНИЕ

Спеканием керамики называют процесс упрочнения керамической заготовки посредством массопереноса, активированного нагреванием. Спекание является важнейшим процессом, формирующим эксплуатационные свойства керамического изделия [1–6].

При получении высокоплотной и беспористой керамики удаление пор сопровождается усадкой. Прочность определяется структурой керамики и керамоматричного композита (КМК), армированного дисперсными частицами. Для получения высокой прочности и некоторых других свойств керамика и КМК должны быть беспористыми, мелкокристаллическими и содержать минимальное количество концентраторов напряжений (прежде всего напряжений и микротрещин). В процессе изготовления заготовки и керамики происходит эволюция структуры керамики, зависящая от внутренних управляющих воздействий (структура заготовки) и внешних (температурно-временной режим, состав и давление внешней среды, режим

приложения внешнего давления на спекаемую заготовку) [7].

Механизмы массопереноса существенно различаются. Движущей силой процесса спекания являются силы Лапласа или прикладываемое внешнее давление. Методы спекания часто делят на применяемые без внешнего давления и с его использованием. Наиболее часто в промышленности используют методы спекания без давления, которые более экономичны. Массоперенос при спекании интенсифицируют не только с помощью нагревания заготовки теплопередачей, но и с дополнительными энергетическими воздействиями: микроволновым (высокочастотным) излучением, мощными электрическими импульсами, проникающими ядерными излучениями. Любые внешние воздействия, приводящие к разогреванию заготовки или создающие в материале дефекты, ускоряющие диффузионный массоперенос, будут способствовать спеканию. В нашем случае ограничимся наиболее распространенными видами спекания: жидкофазным, когда основной массоперенос происходит через жидкую фазу, и твердофазным, когда основной массоперенос происходит через твердую фазу.

Для управления процессом спекания широко используют модифицирующие добавки, о чем указано в части 1 статьи [1] в разделе о получении порошков. При твердофазном спекании добавки обычно создают в кристаллах дефекты по Френкелю и Шоттки (примесные атомы и вакансии). Модифицирующие добавки могут

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 11 и 12 за 2019 г.



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

образовывать новые фазы на границах кристаллов основной фазы и этим регулировать процесс спекания. При жидкофазном спекании добавки способствуют образованию жидкой фазы. Равномерность распределения зерен в заготовке может нарушаться при подготовке порошка, формовочной массы, формовании и удалении связки. Пластическая деформация при усадке во время спекания также может приводить к нарушению равномерности распределения частиц.

КМК, армированные дисперсными частицами, спекают методами, применяемыми в технологии керамики, но они имеют свои особенности. Дисперсные частицы могут располагаться в заготовке (в матрице) по границам ее кристаллов, внутри них и одновременно снаружи и внутри. Это дополнительно усложняет равномерность их распределения в заготовке на разных этапах технологического процесса, включая спекание. Пластическая деформация при усадке во время спекания также может приводить к нарушению равномерности. Спекание керамики и КМК с матрицей и армирующей фазой из наночастиц имеет свои особенности. Высокая поверхностная энергия и активность поверхностных атомов приводят к склонности нанопорошков к агрегации. Это сказывается на всех стадиях технологии керамики (подготовка формовочных масс, формование, удаление связки, спекание). У наночастиц слишком высокая активность к спеканию. Это обычно приводит к локальным уплотнениям и росту кристаллов в этих областях. Быстрый рост кристаллов обычно начинается после исчезновения непрерывного кластера из открытых пор [8]. При этом открытые поры переходят в закрытые. Для устранения роста кристаллов необходимо сохранить бесконечный кластер из открытых пор до минимально возможной общей пористости, другой способ — максимально быстрое спекание при минимально возможной температуре спекания и минимальной выдержке при этой температуре [9]. Эти меры создают условия, при которых нанокристаллы не успеют вырасти за пределы наноразмеров.

На языке синергетики процесс обжига плотной оксидной керамики из высокодисперсных порошков (без химической реакции) можно описать как проходящий через три области главных неустойчивых состояний, которые оказывают основное влияние на эволюцию структуры нагреваемой заготовки и получаемой керамики. Скорее всего, они являются бифуркациями [10].

Первое главное неустойчивое состояние в процессе обжига наступает при температуре, когда наблюдается выравнивание характера скола. Это можно зафиксировать с помощью бинокулярной лупы при боковом освещении поверхности скола. В областях локальных уплотнений прочность материала несколько выше,

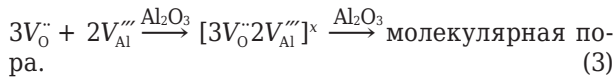
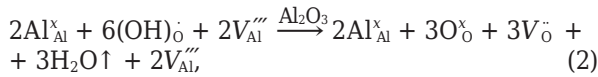
чем на границах этих областей. Трещина должна проходить преимущественно по границам областей локальных уплотнений, если она движется не очень быстро. Небольшая прочность заготовки приводит к тому, что трещина в самом начале своего движения передвигается преимущественно по границам областей локальных уплотнений. При большой скорости движения трещина может проходить непосредственно через локально уплотненные области, а не только по их границам. Было решено исследовать поверхности изломов, образующиеся при разрушении заготовок методом трехточечного изгиба. При боковом освещении поверхности скола это явление можно легко зафиксировать даже в бинокулярной лупе [11, 12].

Возвышенности и впадины должны быть меньше размеров локального уплотнения, отпечатком которого они являются, поскольку вероятность прохождения трещины точно по середине локального уплотнения мала. Однако если предположить, что соотношение среднего размера элемента отпечатка на разломе и реального элемента остается достаточно стабильным, то по изменению размеров отпечатков можно судить в относительных величинах об изменениях размеров локально уплотненных областей. У порошков из корунда разной дисперсности после термообработки размер локальных уплотнений сначала уменьшался до достижения области температур 1000 и 1100 °С, а далее начинал снова расти. Выравнивание характера скола можно объяснить округлением поверхности частиц в результате диффузионных процессов в приграничных областях зерна. Это способствовало выравниванию напряжений в областях локальных уплотнений и пространстве между ними. Для выявления области неустойчивого состояния, видимо, не очень важно, чтобы трещина проходила всегда точно по границам областей локального уплотнения. Достаточно, чтобы она в какой-то мере «чувствовала» эти области.

Этой области соответствует примерно первый максимум (неравновесный фазовый переход — НФП) справа на кривой электропроводности нагреваемой заготовки из корунда (рис. 1) [13]. Образцы обжигаемой заготовки изготовлены из порошков с разным средним размером зерен, что отражается на ходе кривой: чем меньше размер частиц, тем выше проходит кривая с появлением первого максимума. Первый НФП может быть связан с выходом на поверхность зерен моновakanсий, образующихся благодаря сорбированным и растворенным в приповерхностных областях зерен примесным атомам. В первую очередь это относится к гидроксильным группам. Например, процесс улетучивания воды можно представить как растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в Al_2O_3 с образованием вакансий по катиону и аниону:



а затем как улетучивание воды с образованием в Al_2O_3 вакансий обоих знаков:



В результате реакции (2) концентрация носителей возрастает и на кривой электропроводности наблюдается ее увеличение. Затем по реакции (3) вакансии могут объединяться у поверхности пор в молекулярные поры, что уменьшает количество носителей и приводит к снижению электропроводности с образованием первого НФП. Чем меньше размер зерен, тем больше их поверхность, тем ярче проявляется этот максимум. После перехода через максимум в приповерхностных слоях зерен уменьшается фрактальность, хотя их размер практически не увеличивается. Зерна приобретают более округлую форму за счет диффузионного массопереноса. При выходе вакансий на поверхность зерен снижается трение между ними, облегчающее релаксацию напряжений. Это может быть причиной выравнивания характера поверхности скола, поскольку релаксируют напряжения между областями локальных уплотнений и окружающими их менее плотными областями. Примерно до этих же температур обычно нагревают заготовки при удалении связки прямым нагревом.

Второе главное неустойчивое состояние при спекании заготовок из оксидных порошков без внешнего давления наблюдают при максимальной скорости усадки образца на кривой ее зависимости от температуры (перегиб на кривой усадки, максимум на дифференциальной кривой усадки). На кривой зависимости электропроводности нагреваемой прессовки от температуры она, видимо, соответствует второму максимуму на рис. 1 (второму НФП). Наблюдаемая при этом пластическая деформация каркаса, состоящего из областей локальных уплотнений, контролируется массопереносом по механизму объемной диффузии. При этом может разрушиться часть локальных уплотнений, что приводит к изменению структуры заготовки и разрушению агрегатов.

Это подтверждается тангенсом угла наклона зависимости $\lg \Delta l/l_0 - \lg \tau$ ($\Delta l/l_0$ — усадка; τ — продолжительность изотермической выдержки), равным 0,5 (рис. 2) [13]. Стоком для моновакансий является вещество на границе зерна, а источником — различные неравновесные структурные дефекты, относящиеся к субструктуре. Интенсивный выход вакансий в поверхностный слой снижает трение между кристаллами. Сил поверхностного натяжения становится достаточно для обеспечения значительной пластической деформации образца при его интен-

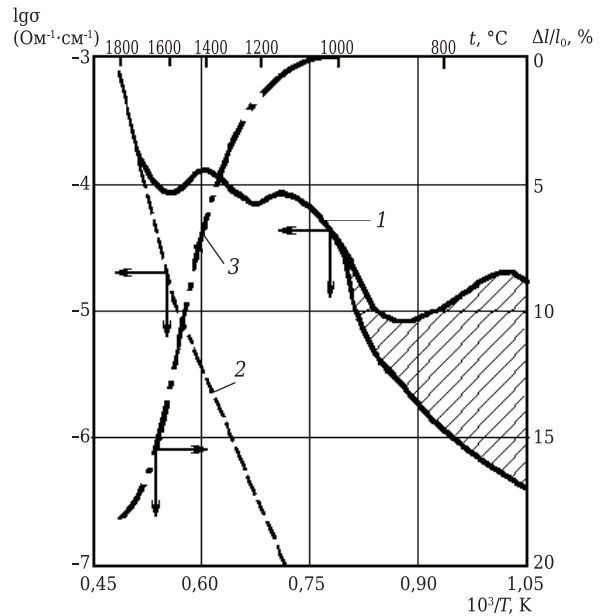


Рис. 1. Электропроводность σ (1 — нагрев; 2 — охлаждение) и усадка $\Delta l/l_0$ (3) заготовок из порошков корунда при спекании. Заштрихована область невоспроизводимых значений при первом нагреве прессовки [13]

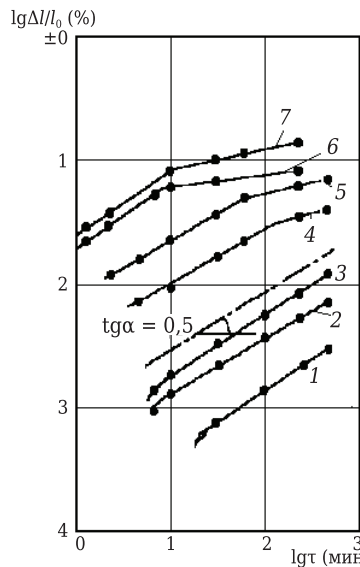


Рис. 2. Изотермы усадки корундовых прессовок при 1000 (1), 1070 (2), 1150 (3), 1260 (4), 1360 (5), 1460 (6) и 1530 °C (7) [13]

сивной усадке. При пластической деформации совершенствуется на наноуровне структура материала, а точечные дефекты (моновакансии) переносятся на поверхность зерен. Это приводит к уменьшению количества моновакансий, а электропроводность (см. рис. 1) снижается. Этот процесс практически не зависит от исходного размера частиц. Возможно, что это связано с близостью приповерхностных свойств зерна, поскольку они в значительной мере формируются при переходе через первый максимум.

Обычно в области второго неустойчивого состояния системы увеличивают давление при горячем прессовании, что можно связать с устранением бифуркации при помощи внешнего управляющего воздействия. В температур-

ной области второго неустойчивого состояния (интенсивной усадки) для обеспечения условий наследования структуры скорость подъема температуры снижают или делают выдержку [14].

При дальнейшем подъеме температуры наступает третье главное неустойчивое состояние (третий НФП) при получении высокоплотной мелкокристаллической керамики. Оно связано с началом перехода части открытых пор в закрытые, после чего наблюдается рост зерен в керамике. Эволюция каркаса из локальных уплотнений при этом также проходит через область возможной бифуркации (третий максимум на рис. 1). Этот процесс и наблюдаемые при этом явления подробно описаны в части 1 статьи. Изучение процессов в области перехода закрытых пор в открытые с измерением усадки, электропроводности, томографии могут оказать весьма полезными для понимания деталей происходящих явлений.

ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ

Использование жидкофазного механизма позволяет снизить температуру, сократить время спекания и уменьшить стоимость процесса [15–17]. Выделяют три основные стадии жидкофазного спекания: реорганизацию частиц, растворение–конденсацию, твердофазное спекание [16]. Жидкофазное спекание обычно используют без внешнего давления, что повышает его конкурентоспособность. Жидкая фаза облегчает взаимное перемещение частиц при уплотнении заготовки и ускоряет диффузионный массоперенос. При охлаждении после спекания жидкая фаза кристаллизуется и образует межкристаллическую фазу. Она скрепляет кристаллы основной фазы между собой. Межкристаллическая фаза может быть стеклообразной, стеклокристаллической или кристаллической. Жидкофазным спеканием можно спекать материалы с низким коэффициентом самодиффузии. Это, например, материалы с большой долей ковалентности химических связей, такие как нитрид или карбид кремния. Жидкофазное спекание применяют для соединений со сложной структурой (содержащих два и более катионов металлов: муллит, кордиерит, сподумен и др.), которые тоже часто плохо спекаются.

Жидкофазное спекание имеет недостатки. Высокие коэффициенты диффузии в жидкой фазе способствуют росту кристаллов, что понижает прочность изделий. Жидкая фаза в процессе спекания перераспределяется, заполняя мелкие поры в наиболее плотных областях заготовки (локальных уплотнениях), которые уплотняются в первую очередь и нарушают воспроизводимость структуры [1]. Это создает условия для роста кристаллов в областях локальных уплотнений. В результате при жидко-

фазном спекании часто возникают структуры с неравномерным размером кристаллов. Крупные кристаллы являются концентраторами напряжений и уменьшают прочность керамики.

Кроме того, из-за присутствия жидкой фазы возможна нежелательная деформация изделий. Чем больше жидкой фазы, тем больше опасность деформации. После охлаждения спеченной керамики фактически образуется композит, состоящий из основной кристаллической фазы и межкристаллической. Межкристаллическая фаза, образующаяся после охлаждения жидкой фазы, как правило, имеет меньшую прочность, чем основная кристаллическая, что уменьшает прочность изделий. Жидкая фаза после охлаждения часто имеет иной ТКЛР, чем кристаллическая фаза, что создает напряжения и уменьшает прочность. Температура появления жидкой фазы обычно заметно ниже, чем у основной кристаллической фазы, что снижает температуру службы изделий.

Для уменьшения недостатков жидкофазного спекания используют добавки эвтектического состава [18–20]. Вещество основной фазы является компонентом эвтектики, которая кристаллизуется обычно в виде мелких кристаллов. Это упрочняет межкристаллическую фазу и в какой-то мере сдерживает рост кристаллов основной фазы. Эвтектические добавки применяют в меньшем количестве (<5 мас. %), что снижает вероятность деформаций. При правильном выборе состава и количества этих добавок можно получать прочную высокоплотную керамику с достаточно мелкими кристаллами основной фазы. Однако получить беспористую керамику этим методом сложно, так как сложно сохранить кластер их открытых пор до минимальной общей пористости. Кроме того, жидкая фаза кристаллизуется при более низкой температуре и снижает температуру службы керамики.

Подобрав состав добавок и параметры спекания, можно обеспечить при спекании химическую реакцию между добавками с промежуточным образованием жидкой фазы. Жидкая фаза способствует спеканию, а на заключительной стадии образуется кристаллическое вещество со свойствами, мало ухудшающими свойства основной фазы. Так, на поверхности частиц AlN обычно присутствует слой Al_2O_3 . Вводя добавку Y_2O_3 , можно при химической реакции получить сначала жидкую эвтектическую фазу в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, а затем алюмоиттриевый гранат ($3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) [21], который характеризуется хорошими диэлектрическими свойствами и практически не ухудшает эти свойства у керамики на основе AlN . Проблема в том, что сложно точно измерить количество Al_2O_3 , образующегося на поверхности порошка AlN . Аналогичные подходы применяют при жидкофазном спекании керамики на основе Si_3N_4 и SiC . Можно использовать

летучие компоненты, которые на заключительной стадии спекания улетучатся, но при этом могут вырасти кристаллы и снизиться прочность.

Для получения плотной керамики из трудноспекаемых сложных оксидов можно использовать временные эвтектики [22]. Сначала готовят два порошка: высокотемпературный состав (ВТС), расположенный близко к составу сложного оксида, и низкотемпературный состав (НТС), расположенный рядом с ближайшей к сложному оксиду эвтектикой. Составы смешивают так, чтобы в сумме получить сложный оксид стехиометрического состава. Образующаяся при спекании жидкая фаза из НТС способствует жидкофазному спеканию, а затем исчезает, образуя сложный оксид.

Несмотря на все недостатки, жидкофазное спекание весьма перспективно для материалов, которые эксплуатируют при невысоких температурах. При описанных ниже режимах спекания жидкофазное спекание тоже позволяет получать плотные мелкокристаллические материалы.

ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ

Твердофазное спекание керамики без внешнего давления обычно требует более высоких температур, чем жидкофазное. Однако, как правило, эксплуатационные свойства материала выше, чем при жидкофазном спекании. Для увеличения диффузионного массопереноса при твердофазном спекании применяют добавки. При спекании оксидных кристаллических материалов с разупорядоченностью по Шоттки применяют добавки, образующие вакансии по катиону и ускоряющие диффузионный массоперенос [7]. Однако увеличение массопереноса между зернами будет способствовать их росту. Неравноплотности (локальные уплотнения), образующиеся на предыдущих стадиях технологического процесса и при спекании керамики, также вызывают неравномерный рост кристаллов. Ускорение массопереноса в определенном интервале интенсифицирует рост кристаллов, поэтому для получения мелкокристаллической керамики диффузионный массоперенос замедляют.

Для этого уменьшают активность частиц дополнительной термообработкой порошка [1]. Такого же результата добиваются выдержками при обжиге при температурах ниже максимальной температуры спекания. Эффективно применение добавок, создающих при разупорядоченности по Шоттки в оксидах вакансии по кислороду [1, 7, 9]. Плотную мелкокристаллическую керамику можно получать методом сверхбыстрого спекания при очень быстром нагревании заготовки [23–27]. В этом случае вакансии быстро выходят на поверхность частиц, кристаллическая решетка теряет устойчивость и переходит в квазжидкость. Это эффективно снижает трение между

частицами, и под действием сил Лапласа заготовка уплотняется. Зерна в керамике за короткое время не успевают вырасти.

Недостатком сверхбыстрого спекания является то, что из-за низкой теплопроводности в заготовке возникают большие термические напряжения, от которых она может разрушиться. Поэтому метод применим для спекания мелких изделий простой формы, например мелких шаров. Ситуацию можно улучшить, если использовать микроволновое (сверхвысокочастотное) нагревание заготовки [28–33]. Однако керамические материалы в своем большинстве являются диэлектриками, и такой нагрев не является эффективным. Чтобы заготовка быстро нагревалась, она должна хорошо поглощать подводимое излучение, т. е. иметь достаточную электропроводность или высокие диэлектрические потери. Электропроводности диэлектриков способствует высокая дефектность поверхностных слоев частиц порошка.

Метод высокоскоростного спекания с помощью излучения может способствовать получению мелкозернистой и даже нанозернистой керамики. Проблемой является сложность регулирования мощности излучения, что затрудняет получение стабильных результатов.

УМЕНЬШЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СКОРОСТЬЮ УСАДКИ

На результаты спекания большое влияние оказывает температурно-временной режим. В 1975 г. был запатентован способ, названный авторами спеканием с контролируемой скоростью усадки (СКСУ, rate controlled sintering — RCS) [34]. При спекании высокоплотной мелкокристаллической керамики усадка отдельных областей заготовки происходит неравномерно. Причина — в локальных уплотнениях, образующихся на разных стадиях получения керамики [11, 12].

Если разумно уменьшить скорость усадки спекаемой заготовки (в определенных областях усадки), можно уменьшить негативное влияние локальных уплотнений. Тогда спекание локальных областей будет происходить медленнее. При этом усадки локальных уплотнений и окружающих их областей будут взаимосогласованы. Зерна заготовки будут успевать терять активность настолько, чтобы не приводить к исчезновению в них открытых пор. Присутствие открытых пор поддерживает рост кристаллов в областях локальных уплотнений. Возникающие в прилегающих к ним областях растягивающие напряжения будут приводить не только к образованию пор, но и к растягивающим напряжениям. Это будет повышать количество вакансий и активность к спеканию находящихся в этой области частиц. В результате условия усадки между этими об-

ластями и областями локальных уплотнений будут выравниваться. Если при этом удастся сохранить бесконечный кластер из открытых пор, пронизывающий всю заготовку, особенно области локальных уплотнений, то можно получить высокоплотную керамику с малым размером зерен. Однако при этом надо создать условия, чтобы уменьшение активности зерен спекаемой заготовки не приводило к некоторому снижению относительной плотности получаемой керамики.

Авторы СКСУ исходили из предположения об исключительной важности температурного интервала, в котором происходит интенсивная усадка образца на дилатометрической кривой, т. е. в области второго главного неустойчивого состояния. Они предложили регулировать скорость усадки образца на этом участке по экспериментально подобранному более плавному режиму, назвав его «спеканием с контролируемой скоростью усадки». Усадку заготовки регулируют при помощи скорости ее нагревания. Скорость нагревания спекаемой заготовки подбирают таким образом, чтобы скорость усадки в определенных температурных интервалах была постоянной, а на заключительной стадии приближалась к ней [15, 35–40]. Обычно для

этого сначала измеряли на дилатометре усадку спекаемых образцов при различных скоростях нагревания. Скорость подъема температуры представляли на графике в логарифмических координатах и подбирали график изменения температуры, чтобы обеспечить желаемую скорость усадки. По сравнению с традиционным спеканием с изотермической выдержкой при реализации СКСУ размер зерен заметно уменьшался; время обжига было практически таким же. Затраты энергии при СКСУ были ниже, поскольку образец меньше времени находился при высокой температуре. Сегодня разработаны компьютерные программы, позволяющие уменьшить количество экспериментов и облегчить получение требуемого температурно-временного режима обжига [41–46]. Экспериментальная проверка показала отличное совпадение эксперимента с расчетной кривой [47].

Сегодня СКСУ включают в стандартное программное обеспечение дилатометров. Вычислить температурную программу для любой скорости усадки можно на основе всего трех измерений с постоянными скоростями нагрева, представляющих геометрическую прогрессию (например, 5, 10 и 20 К/мин). Программа СКСУ по задаваемой скорости изменения длины образца при усадке рассчитывает требуемый режим изменения температуры для его реализации. Использование современных дилатометров с программой СКСУ позволяет определить оптимальный температурно-временной режим обжига, обеспечивающий достижение максимальной относительной плотности при небольшом размере зерен за минимальное время обжига и при минимальном потреблении энергии.

На рис. 3 показано изменение относительной плотности заготовки, спекаемой по режиму СКСУ, от времени [48]. Скорость усадки образца из порошка корунда на первой стадии составляла 10^{-2} мин $^{-1}$, а линейное увеличение относительной плотности от 60 до 75 об. % происходило за 15 мин. На второй стадии за 12,5 мин заготовка линейно уплотнялась со скоростью $4 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, а ее относительная плотность за 12,5 мин возрастала от 75 до 80 об. %. На третьей стадии уплотнение происходило по логарифмическому закону, и плотность заготовки росла от 80 до 100 об. % примерно за 128 мин со скоростью $4 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$. На рис. 4 показаны зависимости температуры от времени, обеспечивающие требуемую скорость усадки: ΔL — изменение длины при усадке; $\Delta L(\text{эксп})$ — экспериментальные данные; $\Delta L(\text{теор})$ — теоретические данные [48]. Видно, что экспериментальные данные совпадали с теоретическими.

В методе СКСУ заготовку сначала быстро линейно нагревают до достижения относительной плотности 75 %, затем скорость подъема температуры и уплотнения заметно уменьшают и линейно нагревают до достижения относительной плотности 85 %, а далее еще больше замедляют

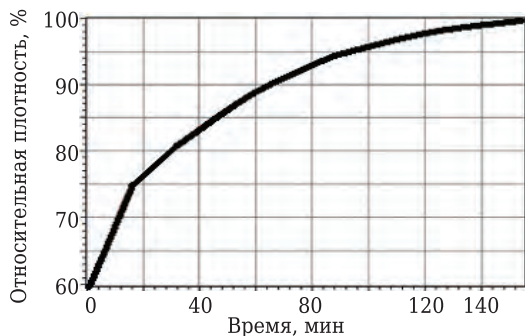


Рис. 3. Изменение относительной плотности заготовки, спекаемой по режиму СКСУ, от времени [48]

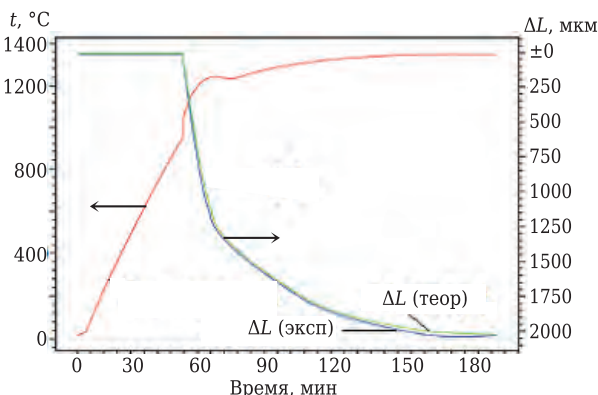


Рис. 4. Режим подъема температуры t от времени, обеспечивающий требуемую скорость усадки: ΔL — изменение длины при усадке; $\Delta L(\text{эксп})$ — экспериментальные данные; $\Delta L(\text{теор})$ — теоретические данные [48]

Некоторые механические свойства композитов 50 мас. % TiN + 50 мас. % Si₃N₄, полученных методами СКСУ и плазменно-искрового спекания [49]

Метод спекания	Относительная плотность, %	Размер зерен, нм	Нанотвердость, ГПа	Твердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость K _{IC} , МПа·м ^{1/2}
СКСУ	99	~70	24±0,9	19,8±0,8	5,39
Плазменно-искровое	99	~100	22±1,3	19,5±1,9	5,50

нагрев и ведут его по логарифмической кривой до достижения максимальной плотности. В этих условиях удастся реализовать режим усадки с сохранением непрерывного кластера из открытых пор, что сдерживает рост зерен до достижения высокой плотности.

Метод СКСУ оказался актуальным для спекания нанопорошков. Активность этих порошков к спеканию и склонность к локальным уплотнениям приводит при обычных режимах спекания к быстрому росту кристаллов. Авторы статьи [49] исследовали получение композита из смеси нанопорошков состава 50 мас. % TiN + 50 мас. % Si₃N₄ методами СКСУ и плазменно-искровым спеканием. При плазменно-искровом спекании применяют пропускание через образец коротких больших импульсов тока с приложением внешнего давления. Свойства полученных композитов представлены в таблице [49]. Как видно, свойства композитов, полученных методом СКСУ и плазменно-искровым спеканием, близки, однако метод СКСУ позволяет получать значительно более дешевые композиты, а также спекать заготовки сложной формы. Размер зерен при использовании метода СКСУ меньше, чем при плазменно-искровом спекании.

УМЕНЬШЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УПЛОТНЕНИЙ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОМ СПЕКАНИИ

Двухступенчатое спекание (2СС) можно считать дальнейшим развитием спекания керамики со сдерживанием роста частиц исходного порошка или дальнейшим развитием метода СКСУ. Метод двухступенчатого спекания (two step sintering — 2SS или TSS) был разработан для получения нанокерамики из нанопорошков с сохранением размеров кристаллов в пределах наноразмеров [50–54]. Суть метода 2СС состоит в том, что заготовку сначала быстро (10–20 °С/мин) нагревают до температуры T_1 , а затем без выдержки быстро охлаждают. Сначала охлаждают до комнатной температуры, потом до температуры T_2 , которая меньше T_1 (рис. 5). После температуры T_1 относительная плотность заготовки достигает 75–85 %. Затем заготовку либо нагревают повторно до температуры T_2 , либо оставляют при этой температуре (см. рис. 5) и выдерживают длительное время (>10 ч) до достижения относительной плотности, близкой к 100 %. Схема температурно-временного режи-

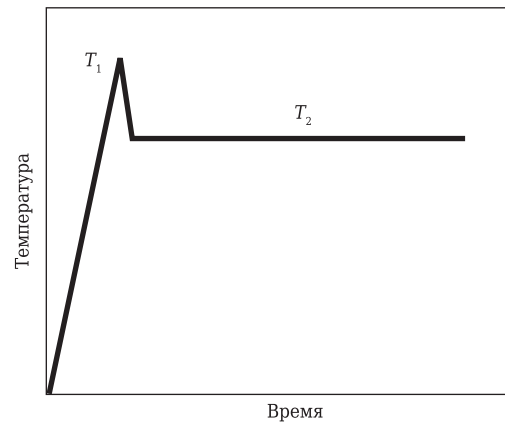


Рис. 5. Схема температурно-временного режима двухступенчатого спекания [53]

ма спекания показана на рис. 6. Авторы метода установили, что на кривой температура T_2 — размер зерна в заготовке после первой ступени спекания можно выделить область в виде клина (см. рис. 6) [53], которую авторы назвали «кинетическим окном» (the kinetic window). Внутри этой области можно получать высокоплотную нанозернистую керамику. Для нелегированного нанопорошка Y₂O₃ в области в виде клина между сплошными линиями на втором этапе спекания (кинетическое окно) рост зерен подавляется, и можно получить беспористую керамику с минимальным размером зерна. Над верхней сплош-

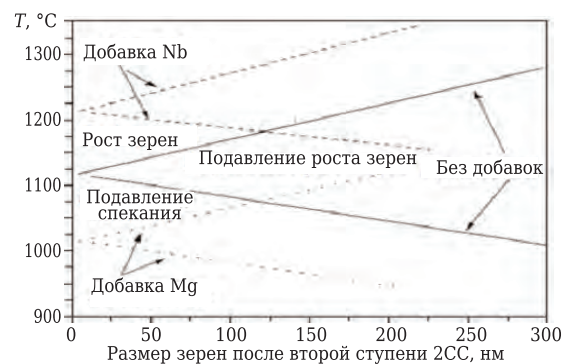


Рис. 6. Схема кинетических окон нанопорошка Y₂O₃ при двухступенчатом спекании для получения беспористой керамики без роста зерна. В области внутри клина между сплошными линиями (кинетическое окно) для нелегированного нанопорошка Y₂O₃ можно получить беспористую керамику с минимальным размером зерна. Сверху и снизу от нее пунктирными линиями указаны кинетические окна для нанопорошка Y₂O₃, легированного 1 % Nb (сверху) и 1 % Mg (снизу) [53]

ной линией наблюдается рост зерна за пределы наноразмеров, ниже нижней сплошной линии — подавление движущих сил спекания, и получить беспористую керамику не удастся. Аналогичные границы показаны для нанопорошков Y_2O_3 , легированного 1 % Nb и 1 % Mg [53].

Высокая активность наночастиц приводит к стремлению системы уменьшить ее за счет взаимодействия с окружающей средой, в том числе путем их объединения в области локальных уплотнений. При спекании методом 2СС на первой ступени необходимо получить относительную плотность заготовки (не менее 75 %), но при сохранении бесконечного кластера из открытых пор. В этот период нагревание проводят быстро; происходит быстрая деформация образца при его усадке, способствующая разрушению непрочных локальных уплотнений. Время пребывания заготовки при температуре T_1 тоже небольшое, что также препятствует росту кристаллов.

При более низкой температуре T_2 образец выдерживают длительное время. Это замедляет все диффузионные процессы и обеспечивает самосогласованность процессов усадки локальных уплотнений и окружающих их областей. Это изложено выше в разделе о поведении системы при спекании с контролируемой скоростью усадки (3 НФП). Видимо, существование образовавшейся структуры подавляет рост кристаллов за счет существования концентрационного барьера из кислородных вакансий [7, 8].

На первой ступени при температуре T_1 заготовка приобретает относительную плотность 75–85 %, что находится на границе начала перехода открытых пор в закрытые. Медленные процессы усадки при температуре T_2 создают возможности для сохранения нанопор между наночастицами. Замедление усадки при более низкой температуре T_2 способствует прохождению самоорганизации, способствующей этим процессам. Наночастицы по свойствам существенно отличаются от микрочастиц. В микронных порошках Y_2O_3 с добавкой Nb_2O_5 могут возникать твердые растворы замещения с образованием вакансий по иттрию по квазихимической реакции



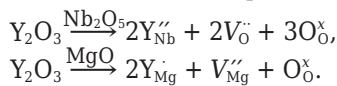
В порошках Y_2O_3 с добавкой MgO могут возникать твердые растворы замещения с образованием вакансий по кислороду по реакции



Вакансии по катиону при разупорядоченности по Шоттки ускоряют объемную диффузию. При этом вакансии по кислороду тормозят диффузионный массоперенос [9].

Для наночастиц ситуация, видимо, меняется на противоположную. Высокое поверхностное

натяжение сжимает наночастицы и способствует выталкиванию добавок в поверхностные слои наночастиц. В поверхностных слоях образуются твердые растворы оксида иттрия в добавке по квазихимическим реакциям



При разупорядоченности по Шоттки вакансии по кислороду, как и в первом случае, замедляют диффузионный массоперенос, а вакансии по иттрию — ускоряют. Этим можно объяснить, почему добавка Nb_2O_5 повышает температуру T_1 и смещает кинетическое окно в область более высоких температур, а добавка MgO снижает температуру T_1 и смещает кинетическое окно в область более низких температур по сравнению с образцами без добавок [51]. В работе [55] проведено сравнение различных методов спекания (обычное спекание, спекание с контролируемой скоростью усадки, двухстадийное спекание) при спекании керамики из ZrO_2 , стабилизированной 8 мол. % Y_2O_3 . Заготовки формовали методом литья из водных шликеров. Шликер готовили из порошка со средним размером частиц 205 нм. После спекания средний размер зерен и относительная плотность составили для обычного спекания соответственно 8,83 мкм и 98–99 %, для СКСУ 3,45 мкм и 97 %, для 2СС 2,64 мкм и 98–99 %.

Проведены многочисленные исследования, подтверждающие эффективность 2СС для спекания различных микро- и нанопорошков. Метод 2СС успешно применяли для полного спекания ряда простых оксидов [50, 56–60]. Часто у сложных оксидов и твердых растворов диффузионный массоперенос затруднен из-за необходимости согласованной диффузии большего числа ионов, чем у простых соединений. Это усложняет получение высокоплотной керамики. Метод 2СС показал хорошие результаты при изготовлении беспористой керамики из порошков сложных оксидов и твердых растворов [55, 61–71]. Метод 2СС используют для спекания не только оксидной керамики, но и неоксидной [72].

Авторы статьи [73] успешно применили метод 2СС для жидкофазного спекания SiC с оксидными добавками. Обычно присутствие жидкой фазы резко ускоряет диффузионный массоперенос и способствует росту кристаллов. При жидкофазном спекании керамики размер зерен обычно больше, чем при твердофазном. Формовочная масса содержала порошок SiC и добавки Al_2O_3 и Y_2O_3 . При спекании добавки реагировали с SiO_2 , находящимся на поверхности частиц SiC, и образовывали 8 мол. % жидкой фазы. Применение 2СС позволило получить плотную керамику с размером зерен менее 1 мкм.

Метод 2СС очень перспективен для получения изделий разных форм и размеров из мелко-

кристаллической керамики. При правильном подборе параметров спекания удается получать мелкокристаллические практически беспористые керамические материалы из самых разных веществ. Метод можно применять для спекания оксидной и неоксидной керамики. Он показал свою эффективность даже при жидкофазном спекании. Наиболее значительным является то, что метод 2СС позволил получать нанозернистую керамику без внешнего давления.

Метод 2СС может быть реализован в обычных печах, которые значительно дешевле печей, использующих при спекании внешнее давление. Существенным недостатком является продолжительность спекания, достигающая 10 ч и более. Такие выдержки достаточно широко применяют при промышленном производстве керамики. В то же время продолжительность процесса облегчает регулирование получаемого размера зерен по сравнению с быстрыми процессами. Метод 2СС можно применять для изготовления изделий из КМК, армированных мелкими зернами. Возможно, что при дальнейшем совершенствовании параметров 2СС продолжительность обжига можно будет снизить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании накопленных в литературе данных предложено объяснение процессов, происходящих при получении высокоплотной микро- и нанозернистой керамики. Известно, что рост пор начинается после начала перехода открытых пор в закрытые. Обычно этот процесс начинается в области, когда заготовка из мелкозернистых порошков достигнет относительной плотности, близкой к 70 %, и особенно явно заметен после достижения 90 %. При спекании оксидной керамики по механизму разупорядочения по Шоттки это может быть связано с уменьшением потенциального барьера для кислородных вакансий, который мешает перемещению анионов кислорода и массопереносу материала через границы зерен. Для массопереноса необходимо согласованное перемещение катионов и анионов. Замедлить рост зерен можно, сохранив открытые поры до максимально возможной общей плотности спекаемой керамики.

Этого можно добиться, замедляя различными методами образование локальных уплотнений (флуктуаций плотности). Локальные уплотнения (агрегаты и агломераты) могут присутствовать в исходном порошке, возникать на стадии получения порошков, изготовления формовочной массы, при формовании из-за воздействия сил внутреннего и внешнего трения между частицами, агрегатами, агломератами и стенками формы, при удалении связки и в процессе спекания. В областях локальных уплотнений, как правило, в первую очередь при нагре-

вании заготовки, поры из открытых начинают переходить в закрытые с последующим ростом зерен. Между локальными уплотнениями распределяются более пористые области.

Сохранению открытых пор способствует такое замедление скорости усадки, при котором реализуется самосогласованное уплотнение локальных уплотнений и окружающих их менее плотных областей. В этом случае согласованность растягивающих и уплотняющих усилий в соприкасающихся более и менее плотных областях спекаемой заготовки будет препятствовать переходу открытых пор в закрытые и быстрому росту зерен. Реализовать такой режим можно различными способами, препятствующими образованию областей локальных уплотнений: снижением активности частиц порошка (предварительная термообработка порошка, предварительное низкотемпературное спекание заготовки — пресинтеринг), введением добавок, замедляющих усадку (получение прозрачной керамики без внешнего давления) или выделяющих газы в области перехода открытых пор в закрытые; подготовкой формовочных масс без прочных агрегатов и агломератов, содержащих до 40 об. % связки; формированием плотных и равноплотных заготовок; удалением связки без образования областей локальных уплотнений; регулированием скорости нагрева образца (спекание с контролируемой скоростью усадки, двухстадийное спекание). Применение всех этих методов может создать условия, обеспечивающие получение плотной мелкокристаллической керамики, включая нанозернистую керамику. Приведенные температурно-временные режимы обжига позволяют до максимальной общей плотности заготовки сохранить ее открытую пористость, существование которой препятствует росту кристаллов.

Показано, как на различных этапах технологического процесса получения керамики не допускать образования прочных агрегатов (локальных уплотнений). Перспективно использовать двухкомпонентные связки, одна из которых является основной, а вторая — опорной (до 20 об. % связки). Можно формовать заготовки простой формы, а изделие получать методом обточки необожженной или слегка обожженной заготовки с помощью резцов, управляемых компьютером. Удалять связку перспективно химическими методами, включая сверхкритические флюиды. Совместное применение приведенных методов позволит получить после удаления связки более равноплотную заготовку с высокой плотностью и при ее обжиге сохранить открытые поры. Для обжига заготовок можно применять метод спекания с контролируемой скоростью усадки или двухстадийное спекание. Перспективно изучать переход открытых пор в закрытые и сохранение кластера из взаимосвязанных открытых пор до

максимально возможной общей плотности спекаемых заготовок. Для этого может оказаться полезным применение томографии для наблюдения изменений структуры спекаемой заготовки. Эволюцию структуры керамики при переходе открытых пор в закрытые желательнее ввести в математические программы, описывающие спекание заготовок из порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.09.2017 г. № 14.574.21.0158.

Библиографический список

1. **Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Подготовка порошков, формовочной массы, формование. Ч. 1 / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С.
2. **Беляков, А. В.** Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Удаление связки. Ч. 2 / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С.
3. **Shatokha, V.** Sintering — methods and products ; ed. by V. Shatokha. — Croatia : Published by InTech, 2012. — 316 p.
4. **Ertuğ, B.** Sintering applications ; ed. by B. Ertuğ. — Croatia : Published by InTech, 2013. — 342 p.
5. **Lakshmanan, A.** Sintering of ceramics — new emerging techniques ; ed. by A. Lakshmanan. — Croatia : Published by InTech, 2012. — 624 p.
6. **Rahaman, M. N.** Sintering of ceramics / M. N. Rahaman. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 388 p.
7. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.
8. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
9. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
10. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
11. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.
12. **Беляков, А. В.** Определение локальных уплотнений в прессовках / А. В. Беляков, А. С. Енько // Стекло и керамика. — 1999. — № 12. — С. 19–22.
13. **Беляков, А. В.** Identification of local compactions in ceramics / A. V. Belyakov, A. S. Yen'ko // Glass and Ceramics. — 2000. — Vol. 56, № 11/12. — P. 389–392.
14. **Воробьев, В. К.** Измерение электропроводности керамических прессовок при спекании / В. К. Воробьев, Д. Н. Полубояринов, В. С. Бакунов // Тр. ин-та : МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1971. — Вып. 68. — С. 118–121.
15. **Семириков, И. С.** Новые способы, кинетика и механизм спекания оксидной керамики / И. С. Семириков, Д. С. Баранов // Вестник УГТУ. Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов. — 2000. — № 1. — С. 157–160.
16. **German, R. M.** Sintering theory and practice / R. M. German. — New York : John Wiley & Sons, 1996. — 568 p.
17. **German, R. M.** Review: liquid phase sintering / R. M. German, P. Suri, S. J. Park // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44, № 1. — P. 1–39. Режим доступа : <http://www.springerlink.com/content/eu8804w248232124/>.
18. **Dong, W.** Liquid phase sintering of alumina. II. Penetration of liquid phase into model microstructures / W. Dong, H. Jain, M. P. Harmer // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 7. — P. 1708–1713.
19. **Макаров, Н. А.** Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками / Н. А. Макаров // Стекло и керамика. — 2006. — № 4. — С. 16–18.
20. **Макаров, Н. А.** Sintering specifics of corundum ceramics modified with eutectic additives / N. A. Makarov // Glass and Ceramics. — 2006. — Vol. 63, № 3/4. — P. 119–121.
21. **Макаров, Н. А.** Композиционный материал в системе оксид алюминия – диоксид циркония / Н. А. Макаров // Стекло и керамика. — 2007. — № 4. — С. 12–15.
22. **Макаров, Н. А.** Composite material in the aluminum oxide-zirconium dioxide system / N. A. Makarov // Glass and Ceramics. — 2007. — Vol. 64, № 3/4. — P. 120–123.
23. **Евтеев, А. А.** Керамика в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ с добавками эвтектических составов / А. А. Евтеев, Д. О. Лемешев, С. В. Житнюк [и др.] // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 23–27.
24. **Евтеев, А. А.** $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic with eutectic additives / A. A. Evteev, D. O. Lemeshev, S. V. Zhitnyuk [et al.] // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 258–262.
25. **Yu, Y.-D.** Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of $AlN(Y_2O_3)$ ceramics / Y.-D. Yu, A. M. Hundere, R. Høier [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 247–252.
26. **Беляков, А. В.** Изготовление однофазной высокоплотной керамики из трудноспекаемых сложных оксидов / А. В. Беляков, Е. Б. Бендовский // Стекло и керамика. — 2015. — № 6. — С. 23–28.
27. **Беляков, А. В.** Fabrication of high-purity single-phase dense ceramic from high-sintering complex oxides / A. V. Belyakov, E. B. Bendovskii // Glass and Ceramics. — 2015. — Vol. 72, № 5/6. — P. 206–211.

23. **Harmer, M. P.** Fast firing — microstructural benefits / *M. P. Harmer, R. J. Brook* // Trans. J. Brit. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 80. — P. 147, 148.
24. **Mostaghaci, H.** Production of dense and fine grain size BaTiO₃ by fast firing / *H. Mostaghaci, R. J. Brook* // Trans. J. Brit. Ceram. Soc. — 1983. — Vol. 82, № 5. — P. 167–170.
25. **Zheng, X.** Superfast sintering of nanocrystalline Y₂O₃ ceramics / *X. Zheng, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang* [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2009. — Vol. 66. — P. 100–103.
26. **Garsia, D. A.** Advanced ceramics with dense and fine-grained microstructures through fast firing / *D. A. Garsia, A. N. Klein, D. Hotza* // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 30. — P. 273–281.
27. **Garsia, D. A.** Building a sintering front through fast firing / *D. A. Garsia, D. Hotza, R. Janssen* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8 — P. 1486–1493.
28. **Kim, Y. W.** Pressureless sintering of alumina titanium carbide composite / *Y. W. Kim, J. G. Lee* // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72. — P.1333–1337.
29. **Rybakov, K. I.** Microwave applications / *K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun* // In book: National Research Council. — 2013. — P. 79–116.
30. **Rybakov, K. I.** Microwave sintering: fundamentals and modeling / *K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun* // J. Am. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 96, № 4. — P. 1003–1020.
31. **Sudiana, I. N.** Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron / *I. N. Sudiana, R. Ito, S. Inagaki* [et al.] // Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. — 2013. — Vol. 34, № 10. — P. 627–638.
32. **Zgalat-Lozynskyy, O.** Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder / *O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya* // Nanoscale Research Letters. — 2016. — Vol. 11, № 1. — P. 1–9.
33. **Clark, D. E.** Microwave solutions for ceramic engineers ; ed. by *D. E. Clark, D. C. Folz, C. E. Folgar* [et al.]. — New York : Wiley, 2005. — 494 p.
34. **Pat. 3900542 USA.** Process for sintering finely divided particulates and resulting ceramic products / Palmour III H., Huckabee M. L. ; assignee: Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass. ; filed: apr. 26, 1973 ; appl. № US 35451573 ; pub. 19.08.1975.
35. **Huckabee, M.** Rate-controlled sintering of fine-grained alumina / *M. Huckabee, H. Palmour III* // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1972. — Vol. 51, № 7. — P. 574–576.
36. **Huckabee, M. L.** Rate-controlled sintering as a processing method / *M. L. Huckabee, T. M. Hare, H. Palmour III* // Proceedings of the fourteenth university conference on ceramic science. Vol. 11 of the series ; ed. by H. Palmour III, R. F. Davis, T. M. Hare. — New York and London : Plenum Press, 1978. — P. 205–215.
37. **Palmour III, H.** Rate-controlled sintering revisited / *H. Palmour III, T. M. Hare* // Proc. 6th world round table conf. on sintering, Herceg-Nov, Yugoslavia ; ed. by G. C. Kuczynski [et al.]. — New York : Plenum Press, 1987. — P. 17–34.
38. **Скоруход, В. В.** Спекание с контролируемой скоростью нагрева как способ управления микроструктуры керамики и подобных материалов / *В. В. Скоруход, А. В. Рагуля* // Порошковая металлургия. — 1994. — № 3/4. — С. 1–10.
- Skorokhod, V. V.** Sintering at a controlled rate as a method for regulating the microstructure of ceramics and similar sintered materials / *V. V. Skorokhod, A. V. Ragulya* // Russ. Non-Ferr. Metals. — 1995. — Vol. 33. — P. 109–117.
39. **Brook, R. J.** Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties / *R. J. Brook* // Proc. Brit. Ceram. Soc. — 1982. — Vol. 32, № 3. — P. 7–24.
40. **Xie, Z. P.** Densification and grain growth of alumina by microwave processing / *Z. P. Xie, J. L. Yang, Y. Huang* // Mater. Lett. — 1998. — Vol. 37. — P. 215–220.
41. **Opfermann, J.** Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung / *J. Opfermann, G. Wilke, W. Ludwig* [et al.] // VI. Herbstschule, Meisdorf 14.18. Nov. 1988, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 1991. — S. 51–79.
42. **Kaisersberger, E.** Kinetische Analyse thermischer Effekte / *E. Kaisersberger, J. Opfermann* // Laborpraxis. — 1992. — Bd 4. — S. 360–364.
43. **Opfermann, J.** An improved method for invariant kinetic parameters and a high level of model differentiation / *J. Opfermann, F. Giblin, J. Mayer* [et al.] // Am. Lab. — 1995. — Vol. 27, № 4. — P. 34–41.
44. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts / *J. Opfermann* // Therm. Anal. and Calorim. — 2000. — Vol. 60, № 2. — P. 641–658.
45. **Opfermann, J. R.** Model-free analysis of thermoanalytical data — advantages and limitations / *J. R. Opfermann, E. Kaisersberger, H. J. Flammersheim* // Thermochim. Acta. — 2002. — Vol. 391, № 1/2. — P. 119–127.
46. **Müller, A. C.** Modelling and optimisation of solid electrolyte sintering behaviour by thermokinetic analysis / *A. C. Müller, J. R. Opfermann, E. Ivers-Tifféea* // Thermochim. Acta. — 2004. — Vol. 414, № 1. — P. 11–17.
47. **Opfermann, J.** Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis results / *J. Opfermann, J. Blumm, W. D. Emmerich* // Thermochim. Acta. — 1998. — Vol. 318, № 1/2. — P. 213–220.
48. Dilatometer Special Software. LINSEIS. Software for dilatometers. [Электронный ресурс] — 6 p. Режим доступа : https://www.linseis.com/wp-content/uploads/2018/06/Dilatometer_Special_Software_01.pdf.
49. **Zgalat-Lozynskyy, O.** Spark plasma and rate controlled sintering of high-melting point nanocomposites / *O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, M. Herrmann* // Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties. — 2012. — Vol. 1, № 3. — P. 03CNN05 1–4. Режим доступа : https://www.academia.edu/33922701/Spark_Plasma_and_Rate_Controlled_Sintering_of_High-Melting_Point_Nanocomposites.
50. **Chen, P.-L.** Grain boundary mobility in Y₂O₃: defect mechanism and dopant effects / *P.-L. Chen, I.-W. Chen* // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1801–1809.
51. **Chen, P.-L.** Sintering of fine oxide powder. I. Microstructural evolution / *P.-L. Chen, I.-W. Chen* // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 3129–3141.
52. **Chen, P.-L.** Sintering of fine oxide powders. II. Sintering mechanisms / *P.-L. Chen, I.-W. Chen* // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 3. — P. 637–645.
53. **Chen, I.-W.** Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / *I.-W. Chen, X.-H. Wang* // Nature. — 2000. — Vol. 404, № 6774. — P. 168–171.
54. **da Silva Jr, J. F.** Two-step sintering applied to ceramics / *J. F. da Silva Jr, R. M. do Nascimento, U. U. Gomes* [et al.] //

Sintering of ceramics — new emerging techniques ; ed. by dr. A. Lakshmanan. Croatia : Published by InTech, 2012. — 610 p.

55. **Rajeswari, K.** Micro structural control of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) through modified conventional sintering methodologies / K. Rajeswari, A. R. Reddy, U. S. Hareesh [et al.] // Science of Sintering. — 2010. — Vol. 42, № 1. — P. 91–97.

56. **Wang, X.-H.** Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. I. Y_2O_3 / X.-H. Wang, P.-L. Chen, I.-W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 431–437.

57. **Maca, K.** Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures / K. Maca, V. Pouchly, P. Zalud // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 2. — P. 583–589.

58. **Hesabi, Z. R.** Processing of titania nanoceramics via conventional sintering, two-step sintering and two-step sintering assisted by phase transformation / Z. R. Hesabi, M. Mazaheri. Advanced materials for sustainable developments: Ceramic engineering and science proceedings. — Vol. 31, № 9 ; ed. by H.-T. Lin, A. Gyekenyesi, L. An [et al.]. — New York : John Wiley and Sons Ltd, 2010. — 150 p.

59. **Shahraki, M. M.** Two-step sintering of ZnO varistors / M. M. Shahraki, S. A. Shojaei, M. A. F. Sani [et al.] // Solid State Ionics. — 2011. — Vol. 190. — P. 99–105.

60. **Анненков, Ю. М.** Двухстадийная технология спекания корундовой и циркониевой керамики / Ю. М. Анненков, А. О. Окенова, А. С. Ивахутенко // Институт государственного управления, права и инновационных технологий (ИГУПИТ). Интернет-журнал «Науковедение». — 2012. — № 4. — С. 1–6. Режим доступа : <http://naukovedenie.ru120TBH412>.

61. **Wang, X.-H.** Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. II. $BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn ferrite / X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 438–443.

62. **Xie, Y.** Particle size control, sinterability and piezoelectric properties of $BaTiO_3$ prepared by a novel composite-hydroxide-mediated approach / Y. Xie, T. Kimura, S. Yin [et al.] // Materials Sciences and Applications. — 2011. — Vol. 2, № 7. — P. 758–764.

63. **Fathi, M. H.** Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite / M. H. Fathi, M. Kharaziha // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63, № 17. — P. 1455–1458.

64. **Karaki, T.** Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering / T. Karaki, K. Yan, M.

Adachi // Jpn. J. Appl. Phys. — 2007. — Vol. 46, № 10B. — P. 7035–7038.

65. **Rafferty, A.** Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic / A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 1. — P. 15–21.

66. **Wang, X.-H.** New progress in development of ferroelectric and piezoelectric Nanoceramics (Review) / X.-H. Wang, I-Wei Chen, X.-Y. Deng [et al.] // J. Adv. Ceram. — 2015. — Vol. 4, № 1. — P. 1–21.

67. **Hesabi, Z. R.** Enhanced electrical conductivity of ultrafine-grained $8Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 produced by two-step sintering technique / Z. R. Hesabi, M. Mazaheri, T. Ebadzadeh // Alloys Compd. — 2010. — Vol. 494, № 1. — P. 362–365.

68. **Hao, J. G.** Improved piezoelectric properties of $(K_xNa_{1-x})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ lead-free ceramics fabricated by combining two-step sintering / J. G. Hao, W. F. Bai, B. Shen [et al.] // Alloys Compd. — 2012. — Vol. 534. — P. 13–19.

69. **Salahi, E.** Effect of processing on mechanical properties of zirconia alumina hydroxyapatite nanocomposites fabricated by two-step sintering / E. Salahi, M. Alidoustib, S. Isafi [et al.] // Proceedings of the 4th international conference on nanostructures (ICNS4). 12–14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran. — P. 266–269.

70. **Moon, S.-M.** Nanostructural and physical features of $BaTiO_3$ ceramics prepared by two-step sintering / S.-M. Moon, X. Wang, N.-H. Cho // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2009. — Vol. 117, № 1366. — P. 729–731.

71. **Wang, C.-J.** Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics / C.-J. Wang, C.-Y. Huang, Y.-C. Wu // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1467–1472.

72. **Lóh, N. J.** A review of two-step sintering for ceramics / N. J. Lóh, L. Simão, C. A. Faller [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 142. — P. 12556–12572.

73. **Maeda, M.** Fabrication and superconducting properties of highly dense MgB_2 bulk using a two-step sintering method / M. Maeda, Y. Zhao, Y. Watanabe [et al.] // IEEE Trans. Appl. Superconductivity. — 2009. — Vol. 19, № 3. — P. 2763–2766.

74. **Kim, K.-W.** Preparation of fine grained SiC at reduced temperature by two-step sintering / K.-W. Kim, K.-S. Oh, H. Lee [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. — 2015. — Vol. 60, № 2. — P. 1539–1542. ■

Получено 26.08.19
© А. В. Беляков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Materials Congress 2020

21st World Congress on
Materials Science and
Engineering

June 22-23, 2020 Rome, Italy

<https://materialsscience.insightconferences.com/>