

19. Prins J. F. A semiempirical description of pressure generation between Bridgman anvils//High temperature–high pressure. – 1984. – V.16. – P. 657–664.
20. Кирпичев М. В., Конаков П. К.. Математические основы теории подобия. – М.;–Л., 1949. – 104 с.
21. Виноградов С. А. Критерии подобия для моделирования процесса сжатия тонкого диска между плоскими наковальнями Бриджмена//Сверхтвердые матер. – 2003. – Вып. 2. – С. 18–25.
22. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. – М.: Высш. шк., 1963. – 238 с.

Поступила 03.06.10

УДК 621.762

**О. Н. Кайдаш**, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **СПЕКАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ КЕРАМИКИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (ОБЗОР)**

*Numerous studies to obtain materials with the grains size of less than 1  $\mu\text{m}$  for substantial improvement of their properties have been investigated. Most efforts were directed to use pressure during sintering: hot pressing [1; 2], hot isostatic pressing [1; 3] or spark plasma sintering [4; 5]. In the last decade has developed an efficient innovation method of sintering without pressure named two-step sintering [6; 7].*

В последние годы нанокристаллическая керамика вызывает все больший интерес ввиду возможности открытия новых механических, оптических, электрических, магнитных и других свойств, чувствительных к размеру кристаллитов. Эти свойства связаны с высокой плотностью границ зерен и поверхностей раздела в наноразмерных структурах (со структурными элементами размером порядка 100 нм). Нанокристаллические оксиды и другие порошки высокой чистоты стали доступными благодаря таким процессам, как взаимное осаждение, золь-гель, конденсация в инертном газе, химическое осаждение из пара, высокоэнергетический размол, гидротермальные реакции. В результате был достигнут значительный прогресс в изготовлении нанокристаллической керамики генетического происхождения.

Изготовление наноразмерной керамики логически следовало из доступности наноразмерных порошков, но переход от нанодисперсных порошков к плотной керамике с наноразмерной микроструктурой усложнялся по нескольким причинам.

1. Агломерация порошков усиливается с уменьшением размера частиц, и размер агломератов более, чем размер нанопорошка, определяет характеристический размер и при спекании, и в окончательной микроструктуре [8].

2. Повышение плотности на заключительной стадии спекания всегда сопровождается быстрым увеличением размеров зерен, что затрудняет сохранение нанодисперсной микроструктуры.

3. Обычные методы производства керамики также предусматривают ускорение кинетики уплотнения и подавление роста зерен, однако это зависит либо от добавок, которые могут негативно влиять на физические свойства изделий, либо от необходимости использования высокого давления, в результате чего повышается стоимость и ограничивается форма изделий.

4. Значительно увеличивается количество хемоадсорбированного кислорода и оксидов на поверхности при уменьшении размеров нанопорошков и продлении срока их хране-

ния, вследствие чего ухудшаются свойства спеченного материала. В этой связи при изготовлении нанокерамики потребовались инновации.

### **Компактирование порошка**

Первой проблемой, с которой сталкиваются при производстве нанозеренной керамики, является компактирование порошка перед спеканием. Идеальная прессовка/отливка должна предусматривать однородное плотное упорядочение порошка без трещин и дефектов. Качество порошкового компакта зависит как от характеристик порошка, так и от применяемого метода компактирования (прессования/литья). Образующиеся при компактировании или спекании порошковые агломераты негативно влияют на качество изделий. Поскольку размеры наибольших пор в компактах совпадают с размерами агломератов, необходимы относительно длительная выдержка и высокая температура для устранения больших пор внутри агломерата в течение спекания, что обычно приводит к увеличению размеров зерен. В то же время, чем больше размеры агломератов в нанокристаллическом порошке  $TiO_2$ , тем выше необходима температура спекания [7]. Поэтому первые попытки изготовления нанокерамики обычными методами спекания были неудачными.

Во избежание агломерации следует модифицировать поверхностные свойства порошка посредством совместного осаждения, с использованием диспергатора или ультразвукового дробления агломератов. Спиртовая же среда разрушает гидроксильные мостики между порошковыми частицами. Компактирование при высоком давлении для получения высокоплотных прессовок относится к технологиям разрушения агломератов. Для компактирования нанокристаллических порошков применяют следующие методы:

*Одноосное прессование.* Применение этого простого метода часто приводит к градиентам плотности и напряжения в прессовке. Однако при этом возможно использование высокого давления (несколько ГПа).

*Холодное изостатическое прессование.* При таком методе прессования (давление несколько ГПа) нет градиентов плотности или напряжений [4], поскольку высокое давление может привести к проскальзыванию частиц, деформированию и уменьшению размеров пор. К сожалению в большинстве коммерческого оборудования прилагаемое давление низкое и составляет сотни МПа.

*Предварительная термообработка.* В Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины разработан уникальный метод деагломерации, сочетающий нагревание порошка и последующий размол, одновременно способствующий очищению от примесей Si, кислорода и фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  в  $Si_3N_4$  [9].

*Динамическое прессование* (изотермическая штамповка, магнитно-импульсное, гидродинамическое и ударное прессование, электроконсолидация, вибрационное формование). Так, магнитно-импульсное прессование ( $P_{пресс} = 0,3-0,5$  ГПа) и сухое прессование под ультразвуковым воздействием в квазирезонансных условиях применимы для слабоагрегированных нанопорошков оксидов [10].

*Коллоидальное осаждение.* Диспергирования и деагломерации порошков легко достичь, поместив их в жидкости, образующие коллоиды. При литье прессовка будет свободна от агломерации [11] с высокой плотностью (до 62 % теоретической) [12].

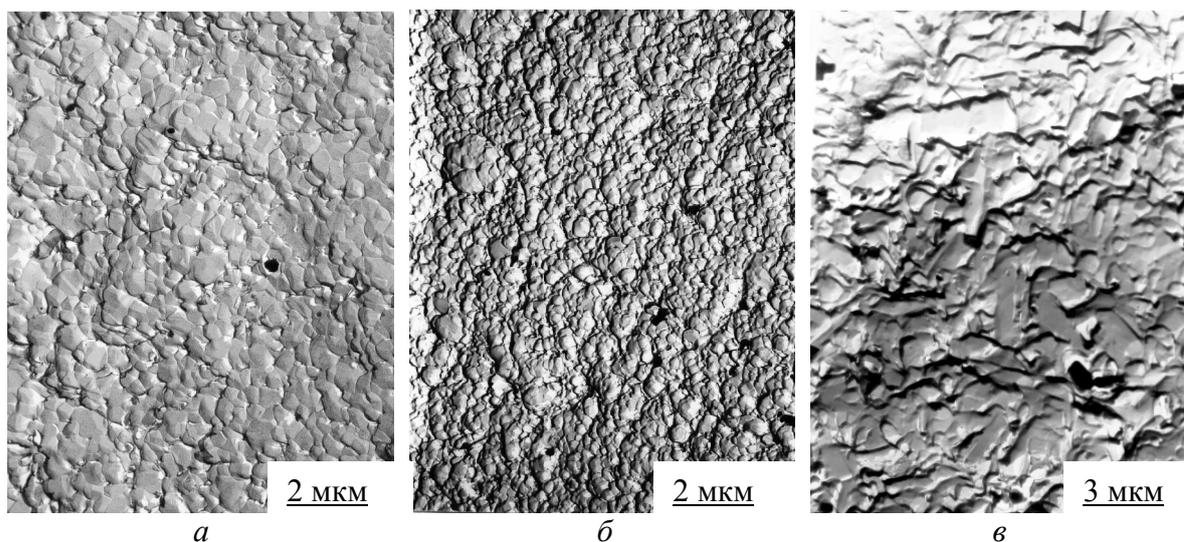
*Осмоз-консолидация* [13] Этот процесс часто используют в биологии для консолидации раствора протеинов. Он эффективен также при формировании компактов из нанопорошков. Из-за разницы химического потенциала через мембрану из суспензии удаляется растворитель, оставляя позади мембраны частицы, консолидированные в зерна, и образуя структуры, подобные полученным при литье.

### **Спекание**

Спекание – это процесс, при котором межчастичные поры в зернистом материале исчезают посредством диффузии атомов под воздействием капиллярных сил. Этот метод эффективен при промышленном производстве керамики. Однако на финальной стадии спекания происходит быстрое увеличение размеров зерен вследствие исчезновения пор в межзе-

ренных каналах, которые являются эффективными стопорами зеренных границ. Капиллярные движущие силы для спекания (включая поверхность) и увеличение размеров зерен (включая границы зерен) становятся сравнимыми по величине и обратно пропорциональными размеру зерна. Рассмотрим технологии производства плотных наноматериалов (размер структурных элементов около 100 нм):

**Свободное спекание** (pressureless sintering) [1; 7–9; 14]. Это наиболее дешевая технология получения материалов. Мы получили плотные материалы из TiC и TiN с зернами размером 200–350 нм [8] и композиты на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9] с равноосными зернами размером 400–500 нм в бимодальной микроструктуре (см. рисунок).



*Микрофрактограммы (изображение на просвет угольных реплик от изломов) монофазных наноматериалов, полученных спеканием в твердой фазе при температуре 1400 °С: а – TiC; б – TiN; в – жидкофазным спеканием при температуре 1750 °С системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5%ZrO<sub>2</sub>*

Часто для спекания нанодисперсных керамик требуются добавки для получения растворяющихся или вторых фаз, способствующих уменьшению подвижности межзеренных границ или их остановке. Было установлено, что введение второй фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нанокристаллический TiO<sub>2</sub> приводит к образованию вторичной фазы, ограничивающей увеличение размеров зерен. В результате была получена нанокерамика плотностью более 99 % и размером зерна менее 30 нм [7]. Для сравнения: при спекании такой же TiO<sub>2</sub>-керамики без добавок плотность составила только 90 %, а размер зерна – 50 нм.

Использование металлов или оксидов приводит к образованию жидкой фазы. Примером могут служить добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO к порошку SiC для получения керамики с зерном размером менее 40 нм [14]. Из нанодисперсного порошка нитрида кремния со средним размером зерна 32 нм получен материал с размером зерна 200 нм [1].

Однако номенклатуру и количество используемых добавок при спекании следует сводить к минимуму, поскольку они могут способствовать снижению физических, химических и механических свойств керамики.

**Горячее прессование** (hot pressing) [1; 2], или горячее изостатическое прессование (hot isostatic pressing) [1; 3]. Этот метод широко использовался до 2000 г. и предусматривал одновременно с нагреванием материала механическое воздействие на него для достижения быстрого уплотнения и высоких прочностных свойств. Свойства горячепрессованных нанодисперсных керамик на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> описаны в [1]. Были получены плотные материалы с размером зерна около 200 нм. Для этого температуру спекания снижали до 1550–1700 °С и

сокращали изотермическую выдержку до 0–30 мин. в целях подавления увеличения размеров зерен. Горячее прессование SiC с добавками оксидов при температуре 1750 °C позволило получить материал с размером зерна около 110 нм [5].

Горячее изостатическое прессование требует предварительного капсулирования или спекания материала до состояния закрытой пористости и длится до 60–90 минут. После такого прессования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет теоретическую плотность 3,23 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости 305 ГПа, трещиностойкость K<sub>1с</sub> более 6,8 МПа·м<sup>1/2</sup> [3].

Основные недостатки этих методов – высокая стоимость и возможность получения изделий только простой формы.

**Спекание импульсным током** (SPS – Spark plasma sintering) [4; 12]. Процесс SPS (известный также как field assisted sintering technique (FAST) [15] или pulsed electric current sintering (PECS) [1]), является наиболее современной техникой спекания под давлением и применяется большинством исследователей с 2000 г. Импульсный ток проходит непосредственно через графитовую пресс-форму. Таким образом, тепло генерируется внутри пресс-формы. Это способствует очень высокой скорости нагревания или охлаждения (до 300 °C/мин), поэтому процесс спекания, как правило, очень короткий (несколько минут). В процессе спекания на небольших контактах между частицами порошка или скорее в малых зазорах между ними возникают флуктуации высокой температуры и давления, а общая температура спекания относительно низкая. Это активизирует процесс спекания и позволяет получить плотные материалы с размером зерна 50 нм.

**Спекание с одновременным фазовым превращением** (transformation sintering). Для наноразмерных керамик применили известное увеличение подвижности атомов в процессе фазового перехода в целях повышения скорости спекания при более низких температурах [16–18]. Из золь-гель порошка TiO<sub>2</sub> получен плотный материал (более 99 % теоретической плотности) с размером зерна менее 60 нм за счет фазового превращения анатаз – рутил при температуре 600 °C [18]. Также удалось уменьшить средний размер зерна TiO<sub>2</sub>-керамики с 250 до 100 нм при спекании с одновременным фазовым превращением [17].

**Спекание в СВЧ-поле** (microwave sintering) [20]. Этот метод обеспечивает быстрое нагревание (около 5 минут в СВЧ-поле при частоте 2,4–5,8 ГГц), но в то же время не обеспечивает полного уплотнения и контроля за увеличением размеров зерен [2]. Из ZrO<sub>2</sub> были получены материалы, стабилизированные CaO, низкой плотности (95 %) и средним размером зерен 90–170 нм [21].

**Двухстадийное спекание** (TSS или 2SS – two-step sintering) [6, 7, 12]. Суть метода заключается в нагревании до температуры T<sub>1</sub>, быстром охлаждении до температуры T<sub>2</sub> и длительной (многочасовой) выдержке. Этот метод обеспечивает условия для зернограничной диффузии, однако при этом останавливается миграция межзеренных границ для получения керамики с зернами наноразмера. Получается плотная BaTiO<sub>3</sub>-керамика с размером зерен 8 нм [4]. Этот метод применили также для получения SiC [14], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19], ZrO<sub>2</sub> [20]. Двухстадийное спекание обеспечивает полное уплотнение материала без увеличения размера зерен, поскольку использует разницу в кинетике между зернограничной диффузией и миграцией межзеренных границ при низкой температуре.

Обычно на финальной стадии уплотнения из-за высокой скорости рекристаллизации происходит значительное увеличение размеров зерен, однако при двухстадийном спекании этого не наблюдается. Важно определить критическую плотность каждого материала на первой стадии спекания для завершения полной усадки на второй стадии. Для спекания в жидкой фазе критическая плотность обычно составляла 85 % теоретической, как показано для SiC [14] и системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO [7]. Однако она значительно выше, чем критическая плотность (75 %) для спекающихся в твердой фазе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], BaTiO<sub>3</sub> [4], NiCuZn [7]. Эта разница связана с тем, что в течение жидкофазного спекания на финальной стадии уплотнения изолированные поры исчезают вследствие затекания в них жидкости. Для этого размеры пор должны быть относительно малы по сравнению с размерами зерен.

### Выводы

Необходимо изготавливать полностью плотную керамику при низкой температуре, предпочтительно без добавок, давления и огрубления исходной микроструктуры. В этом обзоре показаны важность изготовления прессовки без агломерации и инновационный процесс двухстадийного спекания, обеспечивающий усадку без увеличения размеров зерен. Эффективность двухстадийного спекания уже продемонстрирована для многих керамических материалов.

### Литература

1. Fabrication of silicon nitride nanoceramics — Powder preparation and sintering: A review / T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto et al. // *Science and Technology of Advanced Mater.* – 2007. – № 8. – P. 635–643.
2. Lu K. Sintering of nanoceramics // *Intern. Mater. Rev.* – 2008. – 53. – № 1. – P. 21–38.
3. Indentation fracture test round robin on silicon nitride ceramics / H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao et al. // *Ceramics Intern.* – 2010. – 36. – № 3. – P. 899–907.
4. Preparation of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / X. Y. Deng, D. J. Li, J. B. Li et al. // *Science in China. Ser. E: Technological Sciences.* – 2009. – 52. – № 6. – P. 1730–1734.
5. Mitomo M., Kim Y.-W., Hirotsuru H. Fabrication of silicon carbide nanoceramics // *J. Mater. Res.* – 1996. – 11. – № 7. – P. 1601–1604.
6. Chen I. W., Wang X. H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-stage Grain Growth // *Nature.* – 2000. – 404. – P. 168–171.
7. Wang X. H., Chen I. W. Sintering of Nanoceramics. Ch. 12: Nanomaterials // *Handbook*, Boca Raton, Taylor and Francis Group, USA, 2006. – P. 359–382.
8. Кайдаш О. Н. Эволюция зеренной структуры при спекании нанодисперсных порошков карбида и нитрида титана // *Сверхтвердые матер.* – 1998. – № 6. – С. 26–36.
9. Кайдаш О. Н. Свойства наноматериалов системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> // *Сверхтвердые матер.* – 1998. – № 1. – С. 39–45.
10. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. – 2008. – 196 с.
11. Liu D.M. Adsorption, rheology, packing, and sintering of nanosize ceramic powders // *Ceramics International.* – 1999. – 25. – № 2. – P. 107–113.
12. Effect of starting powders on the sintering of nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramics by colloidal processing / G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki et al. // *Science and Technology of Advanced Mater.* – 2009. – 10. – № 2.
13. Miller K. T., Zukoski C. F. Osmotic Consolidation of Suspensions and Gels // *J. Amer. Cer. Soc.* – 1994. – 77. – № 9. – P. 2473–2478.
14. Fabrication of Dense Nanostructured Silicon Carbide Ceramics through Two-Step Sintering / Y. I. Lee, Y. W. Kim, M. Mitomo et al. // *J. Amer. Cer. Soc.* – 2003. – 86. – № 10. – P. 1803 – 1805.
15. Groza J. R., Curtis J. D., Kramär M. Field-assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride // *J. Amer. Cer. Soc.* – 2000. – 83. – № 5. – P. 1281–1283.
16. Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering // *J. Europ. Cer. Soc.* – 2008. – 28. – № 15. – P. 2933–2939.
17. Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth / M. Mazaheri, A. M. Zahedi, M. Haghghatzadeh et al // *Ceramics Intern.* – 2009. – 35. – № 2. – P. 685–691.
18. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation / K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf et al. // *Nature.* – 1992. – 358. – P. 48–51.
19. Wang C.-J., Huang C. Y., Wu Y. C. Two-step sintering of fine alumina – zirconia ceramics // *Ceramics Intern.* – 2009.

20. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding / P. C. Yu, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh et al. // Journ. of Mater. Proc. Technology. – 2007. – 192-193. – P. 312–318.
21. Fukushima H., Matsui M. Reviews of Microwave Processing of Ceramics in Japan // Amer. Cer. Soc., Ceramic Transactions. – 2002. – 133. – P. 201–210.
22. Microwave technique applied to the hydrothermal synthesis and sintering of calcia stabilized zirconia nanoparticles / A. Rizzuti, A. Corradi, C. Leonelli et al. // Journ. of Nanoparticle Res. – 2010. – 12. – № 1. – P. 327–335.

Поступила 12.04.10

УДК 681.324.06

**В. Н. Колодницкий**, канд. физ.-мат. наук; **В. Н. Кулаковский**, **А. А. Лебедева**,  
**Е. М. Чистяков**, **К. З. Гордашник**, кандидаты технических наук; **И. В. Скворцов**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **ЭЛЕКТРОННЫЙ ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВЫЙ ТЕЗАУРУС ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ «СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ» КАК ФОРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА ЗНАНИЙ**

*An electronic multilingual information retrieval thesaurus for the system of materials science of the Superhard Materials ontology that includes the concepts of the problem-oriented knowledge, which correspond to the scientific directions, developed at the Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine has been created.*

Знания наряду с финансовыми и материальными ресурсами являются одной из важнейших основ развития как отдельной организации, так и государства в целом. Организации, которые быстрее других создают и находят новые знания, обеспечивают их сохранение и оперативное использование сотрудниками, воплощают системы управления знаниями в практическую инновационно-инвестиционную деятельность, приобретают конкурентные преимущества. Интеллектуальный капитал и интеллектуальная собственность получают все возрастающее признание в качестве нового источника богатства научных учреждений.

Практика показывает, что наиболее действенным средством овладения научными сотрудниками новых знаний мирового уровня в разных проблемно-ориентированных областях являются современные программные системы класса информационно-интеллектуальных технологий.

В настоящее время в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины (ИСМ) для всестороннего использования мировых информационных потоков осуществляется процесс интеграции и трансформации существующих возможностей информационно-поисковых систем, а также корпоративных баз данных и баз знаний в единую информационно-интеллектуальную экспертную систему (ИИЭС). Для успешного функционирования ИИЭС на основе Интернет- и Web-технологий разрабатывается новая технологическая программная инфраструктура – информационно-интеллектуальная система управления знаниями (ИИСУЗ), которая позволит преодолеть коммуникационное и пространственно-географическое препятствия на пути общего и оперативного использования знаний ИСМ и мирового уровня его сотрудниками.

С этой целью разработан унифицированный метод формирования модели знаний предметной области (ПрО) «Сверхтвердые материалы» [1] и использования экспертной системы по