

**Ключевые слова:**

холодное спекание, спекание, механизмы спекания, оксидная керамика, гидротермальный синтез, реакционное спекание, механохимические эффекты, до- и сверхкритическая водная среда, механизм массопереноса

ХОЛОДНОЕ СПЕКАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДНОЙ СРЕДЫ: МЕХАНИЗМ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ. ОБЗОР

ЧАСТЬ 2

Андрей СМЕРНОВ, Юрий ИВАКИН, Вадим ТАРАСОВСКИЙ, Виктор РЫБАЛЬЧЕНКО, Александр ВАСИН, Анастасия ХОЛОДКОВА, Сергей НОВИКОВ, Владимир СТОЛЯРОВ

Представлены имеющиеся в литературе данные о свойствах материалов, полученных холодным спеканием, а также результаты исследований закономерностей влияния режимов и условий холодного спекания на структуру и свойства получаемых материалов. Подробно описаны перспективы данного процесса для решения прикладных задач в области разработки новых энергоэффективных технологий спекания керамики и создания новых композиционных материалов на основе керамической матрицы. Обсуждается возможность промышленного применения процесса холодного спекания.

ВВЕДЕНИЕ

В первой части данного обзора [1] представлено современное состояние исследований нового процесса консолидации керамических порошков в водной среде при температурах ниже 500 °С, известного под названием «процесс холодного спекания».

Вместе с большими технологическими перспективами процесс холодного спекания ставит ряд научных проблем. Наиболее важной из них является понимание механизма процесса холодного спекания в присутствии водной среды. Отсутствие понимания этого механизма затрудняет расширение номенклатуры используемых

материалов и замедляет переход к новым высокоэффективным энергосберегающим технологиям производства перспективной керамики и композитов. На сегодняшний день не разработаны научно обоснованные подходы к управлению процессом холодного спекания, которые могут обеспечить получение материалов и изделий с заданными и воспроизводимыми свойствами, размерами и формой.

Вторая часть настоящего обзора посвящена прикладным аспектам процесса холодного спекания. Представлены имеющиеся в литературе данные о свойствах материалов, полученных холодным спеканием, а также результаты исследований закономерностей влияния режимов и условий холодного спекания на структуру и свойства получаемых материалов.

* Начало см. в журнале «СТАНКОИНСТРУМЕНТ», 2020, №3 (020)..

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ

Несмотря на то, что механизм процесса холодного спекания еще не установлен, уже ясно, что его возможности приводят к новым перспективам в области создания керамики и композиционных порошковых материалов, а также к развитию новых технологий высокоэффективного энергосберегающего промышленного производства [2]. Для достижения этой цели необходимо тщательно исследовать закономерности протекания процесса холодного спекания и установить влияние режимов и условий процесса на свойства и структуру материалов, спеченных при более низких температурах. Раскрытие взаимосвязей параметров процесса и характеристик получаемых материалов не только имеет большую практическую ценность, но и способствует продвижению исследований механизма холодного спекания. Для решения этой задачи необходимо накопление, обобщение и анализ экспериментальных данных по наиболее перспективным керамическим и композиционным материалам, которые могут быть получены холодным спеканием.

РЕЖИМЫ И УСЛОВИЯ ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ

Исследования закономерностей влияния условий и режимов холодного спекания на структуру и свойства получаемой керамики находятся пока на начальном этапе даже для такого относительно хорошо исследованного материала, как оксид цинка. Керамика на основе оксида цинка часто используется в качестве модельной керамической системы для фундаментальных исследований процесса спекания не только в традиционных высокотемпературных условиях [3], но и в условиях процесса холодного спекания [4–6]. Данные о влиянии давления прессования, температуры, времени выдержки, количества воды и наличия активирующей добавки на плотность образцов и их микроструктуру значительно различаются.

В работах [5] показано, что присутствие активирующей добавки ацетата цинка значительно повышает плотность образцов и позволяет снизить величину давления прессования. Однако в работе [5] приводятся данные об увеличении плотности и размера зерна образцов при повышении концентрации ацетата цинка в водном растворе от 1 до 17,5 моль. В работе [6] показано, что в эксперименте было найдено экстремальное значение концентрации ацетата цинка – 0,8 моль, ниже и выше которого плотность образцов снижалась, при этом не было отмечено выраженного роста зерен. В работе [7] максимальная относительная плотность образцов керамики из оксида цинка, равная 96%, была достигнута при концентрации аце-

тата цинка 0,927 моль. При этом во всех рассмотренных работах количество водного раствора было одинаковым – 20 масс. %. В работах [4, 8] плотные образцы керамики оксида цинка были получены холодным спеканием при добавлении 1,7 масс. % водного раствора уксусной кислоты. Столь существенная разница в количестве водной среды, которое потребовалось для получения плотных образцов керамики оксида цинка, может быть связана как с характеристиками исходного порошка и применяемых добавок, так и с особенностями конструкции пресс-формы и влиянием режимов процесса: температуры, времени и давления прессования. Использование в качестве активирующих добавок ацетата цинка или уксусной кислоты было мотивировано фактами роста и коалесценции наночастиц оксида цинка, содержащих остаточный ацетат, во влажной среде при температурах порядка 85°C, зафиксированными в работе [9]. Влияние ацетата на процесс связывают с облегчением механизмов растворения и переосаждения частиц порошка, которые традиционно считаются основными механизмами уплотнения порошковых материалов в процессах холодного спекания.

Влияние активирующей добавки на результат процесса холодного спекания других порошковых материалов также описано в ряде работ. Роль вида и концентрации добавок была исследована в работах [10, 11]. Изменение от 4 до 6 масс.% смеси КОН и NaOH в пропорции 0,5:0,5 моль при идентичных режимах холодного спекания (температура 300°C, давление прессования 520 МПа, выдержка 12 ч) привело к существенному снижению среднего размера зерен: от 150 до 75 нм, соответственно (при начальном среднем размере частиц порошка 20 нм) [10]. В работе [11] показано существенное влияние типа активирующей добавки на плотность образцов титаната бария. При использовании добавки 20 масс. % $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в условиях холодного спекания при температуре 150°C, давлении прессования 350 МПа и выдержке в течение 15 ч не удалось достичь относительной плотности образцов выше 72%. При замене добавки на $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ идентичной концентрации при идентичных режимах холодного спекания удалось достичь относительной плотности образцов 95%.

Учитывая сильное влияние активирующей добавки ацетата на процесс холодного спекания оксида цинка, в работах [7, 12] были предложены подходы для поиска новых высокоэффективных добавок активаторов, которые потенциально позволят целенаправленно выбирать вид активирующей добавки и существенно повысить эффективность процесса. Подход, описанный в работе [12], основан на применении компьютерного моделирования методом молекулярной динамики для анализа дина-

мических реакций на поверхности раздела «жидкость – твердое тело». В статье [7] для поиска новых активирующих добавок предложено использовать данные о результатах автоклавной обработки оксидных кристаллических порошков, например, описанных в работе [13].

Влияние режимов холодного спекания на плотность образцов наиболее подробно исследовано на примере оксида цинка. Результаты разных работ существенно отличаются, что связано с влиянием многих параметров на условия спекания. Относительная плотность образцов свыше 90% была получена при различных температурах, давлениях прессования и временах выдержки. Совместный анализ экспериментальных данных осложняется использованием различных добавок в разной концентрации. В работе [5] плотные образцы были получены в водной среде с добавкой уксусной кислоты (20 масс. % водного раствора, содержащего 1 моль уксусной кислоты) при температурах от 20 до 300 °С и давлении прессования 77–387 МПа при выдержке до 5 ч. Исследования микроструктуры образцов (рис. 1в) показали наличие роста зерен исходного оксида цинка, уплотнение и развитие межзеренных границ, характерных для процесса спекания. Данные результаты были воспроизведены или подтверждены с большой точностью в работе [14]. В статье [15] описаны похожие результаты экспериментов, демонстрирующие возможность достижения относительной плотности образцов ZnO свыше 95% с использованием 20 масс.% водного раствора 1 моль уксусной кислоты при температуре 200 °С, давлении прессования 200 МПа и выдержке не менее 30 мин. В работе [6] получены плотные образцы ZnO (относительная плотность более 95%) при температурах в интервале 120–130 °С, при этом использовалась добавка 0,67 моль ацетата цинка. Величина давления прессования в интервале от 150 до 600 МПа не оказывала существенного влияния на плотность образцов. Также в работе было исследовано влияние замедления испарения водной среды в процессе холодного спекания с помощью полимерных уплотнителей (рис. 2а) для герметизации рабочей зоны. Было показано, что наличие уплотнения рабочей зоны пресс-формы позволяет снижать давление прессования (рис. 2б). Для других материалов также встречаются противоречивые экспериментальные данные о режимах холодного спекания, позволяющих достигать высокой плотности образцов.

Влияние размера частиц исходных порошков на протекание процесса холодного спекания в настоящее время также недостаточно исследовано. Опубликованы две работы, в которых была проведена оценка влияния размера частиц порошкового материала ZnO. Данных об аналогичных исследова-

ниях, проведенных на других материалах, в опубликованных работах найти не удалось. В статье [16] описано исследование влияния размера частиц исходных порошков на плотность образцов и фотолюминесценцию. Для эксперимента были взяты порошки ZnO двух размеров: наноразмерные (размер частиц от 20 до 100 нм) и микронные (размер частиц от 0,2 до 1 мкм). Условия и режимы холодного спекания были идентичными: добавка 1-мольного водного раствора уксусной кислоты 20 масс.%, температура 110–190 °С, давление прессования 750 МПа, выдержка 1 ч. Максимальные значения относительной плотности образцов свыше 95% были получены путем добавления к микронному порошку ZnO наноразмерной фракции в диапазоне 1–10 масс.%. Зависимость оптических свойств от размеров частиц исходных порошков будет описана в следующем разделе данного обзора.

В статье [17] наиболее подробно описано систематическое исследование холодного спекания ZnO двух наноразмерных порошков (размеры частиц 20–30 нм (ZnO 20–30) и 40–100 нм (ZnO 40–100)), включающее изучение влияния атмосферы (воздух, инертный газ, вакуум) и сравнение с результатами традиционного спекания. Авторами сделан вывод, что выбор порошка для холодного спекания зависит не только от исходного размера частиц, но и от природы агломератов и коэффициента трения, связанного с этими частицами. Выбор подходящего по раз-

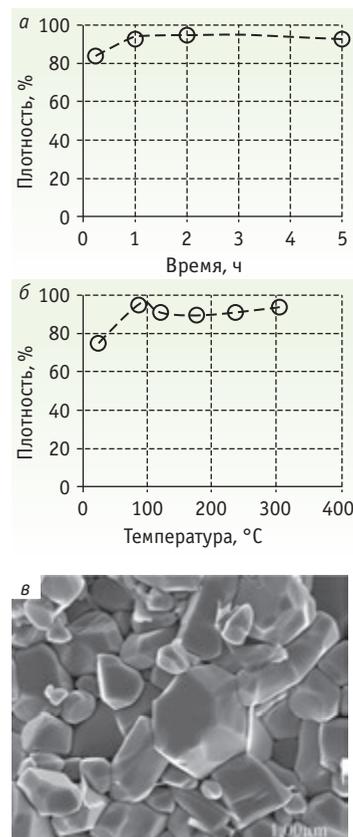


Рис. 1. Плотность керамики ZnO с добавкой 1 моль уксусной кислоты, полученной холодным спеканием: а – при различных временах выдержки, давлении 77–387 МПа, температуре 126 °С; б – при различных температурах, давлении 77–387 МПа, времени выдержки 1 ч; в – микроструктура образца, полученного при температуре 238 °С, давлении прессования 77 МПа, выдержке 1 ч (маркер 1,00 мкм) [5]



ТЕРМООБРАБОТКА

14 международная специализированная выставка

Единственная в России выставка
термического оборудования и технологий

28 - 30 сентября 2021

Россия, Москва, ЦВК "Экспоцентр", павильон 7



Основные разделы:

- Термическое и химико-термическое оборудование
- Промышленные печи, сушильные шкафы
- Индукционное оборудование
- Жаропрочная оснастка
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного волокна и углерод-углеродных композитов
- Установки нанесения покрытий
- Диагностическое и измерительное оборудование

Независимый
выставочный
аудит



Информационная поддержка:



Факты о выставке 2019 года: 80 экспонентов из 10 стран мира: Россия, Германия, Италия, Швеция, Испания, Австрия, Китай, Словения, Франция, Швейцария, 3022 кв.м. экспозиции, 2830 посетителей-специалистов.

Официальный сайт выставки:
www.htexporus.ru

Организатор:



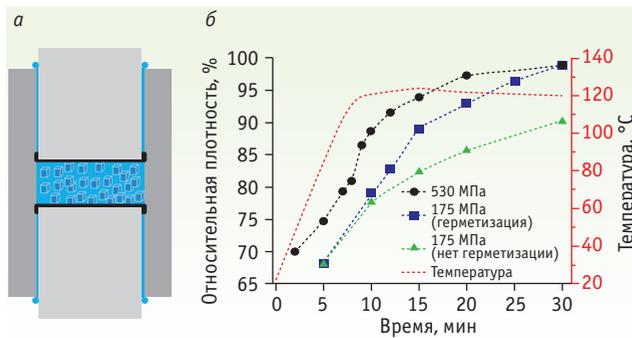


Рис. 2. Холодное спекание с полимерными уплотнителями для герметизации рабочей зоны: а – схема пресс-формы; б – зависимость плотности и температуры образцов ZnO от времени выдержки при различных давлениях прессования и наличии/отсутствии полимерных уплотнителей (красной пунктирной линией показан средний температурный профиль процесса холодного спекания)

мерам порошка зависит от оптимизации параметров холодного спекания (скорость нагрева, внешнее давление, природа и содержание водной фазы, время выдержки, атмосфера) для достижения лучшего уплотнения. Установлено, что выбор скорости нагрева зависит от свойств материала деталей пресс-формы. Исследования уплотнения показали лучшие результаты при максимальном давлении 300 МПа для холодного спекания при 250 °С с использованием 3,2 масс.% деионизированной воды. Столь высокие значения плотности образцов (относительная плотность около 90%), полученные без использования активирующих добавок, могут быть связаны с наноразмерными исходными порошками. Установлено, что изменение атмосферы для холодного спекания практически не влияет на процесс уплотнения и очень слабо влияет на рост зерен. Сравнение структуры образцов, полученных холодным спеканием, с традиционно спеченными образцами, при одинаковом времени выдержки для обоих процессов спекания, выявило возможности при применении процесса холодного спекания достигать значительно более мелких зерен при значительно более низких температурах (рис. 3). Характерные плоские границы зерен наблюдались с помощью анализа микроструктур на сканирующем электронном микроскопе. На границах зерен не наблюдалось пор, что подтверждает возможность достижения бездефектной плотной ZnO-керамики без необходимости последующей термической обработки. Тем не менее, до сих пор существует необходимость в глубоком исследовании природы границ зерен, которые образуются при низкой температуре холодного спекания.

СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ХОЛОДНЫМ СПЕКАНИЕМ

Вопрос о свойствах материалов, получаемых холодным спеканием, представляет большой научный и практический интерес и находится в центре внимания исследователей. При этом экспериментальных данных пока недостаточно для оценки возможных областей практического применения материалов, спеченных при низких температурах. Процесс холодного спекания находится на начальном этапе исследований, и большинство работ направлены на проверку самого факта наличия уплотнения и роста зерна различных керамических материалов. Например, в работах [5, 18, 19] показано, что механические свойства и электрическая проводимость образцов ZnO-керамики, полученных при холодном спекании, эквивалентны свойствам образцов, спеченных традиционными высокотемпературными методами. В работах [5, 19] представлена оценка электропроводности образцов, которая в целом соответствует электропроводности ZnO-керамики, полученной высокотемпературным спеканием в воздушной атмосфере, но данные работ сильно отличаются. В работе [19] показано, что электропроводность образцов холодного спекания оказалась очень низкой – порядка 0,05 См/м – и только с помощью термической пост-обработки в атмосфере Ar при 500 °С была повышена до 1640 См/м. При этом, в работе [5] приводятся данные об образцах керамики из ZnO с электрической проводимостью 900 См/м, полученных холодным спеканием в водном растворе уксуса и не подвергавшихся термической постобработке. Вероятно, заданной величины электропроводности можно достичь путем назначения рациональных режимов и условий процесса холодного спекания, и тем самым исключить дополнительные затраты на последующую термообработку. Оптические свойства образцов керамики холодного спекания из ZnO были исследованы в работе [16] в сравнении со свойствами исходных микро- и нанопорошков, а также в сравнении с образцами, полученными традиционным спеканием при температуре 1300 °С и выдержке 5 ч в воздушной атмосфере. Результаты исследования фотолюминесценции показывают существенные различия между образцами холодного и традиционного спекания (рис. 4) и свидетельствуют о больших возможностях точной настройки фотолюминесценции с помощью условий и режимов холодного спекания.

Данные об исследованиях механических свойств образцов керамики и композитов, полученных холодным спеканием, приводятся всего в нескольких публикациях. В статье [18] показано, что образцы керамики холодного спекания из ZnO (с плотностью более 95%) имеют средний предел прочности при трехточечном двухосном изгибе около 65 МПа (рис. 5), что соответствует литературным

МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ВОЕННО-
МОРСКОЙ
САЛОН



INTERNATIONAL
MARITIME
DEFENCE
SHOW

Организатор:



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ

При участии:



Министерство
обороны



Министерство
иностраных
дел



Федеральная служба
по военно-техническому
сотрудничеству



Администрация
Санкт-Петербурга



РОСОБОРОНЭКСПОРТ

Устроитель:



ООО «Морской Салон»

www.navalshow.ru

IMDS
2021

23-27 июня

РОССИЯ

Санкт-Петербург

“Через сотрудничество – к миру и прогрессу!”

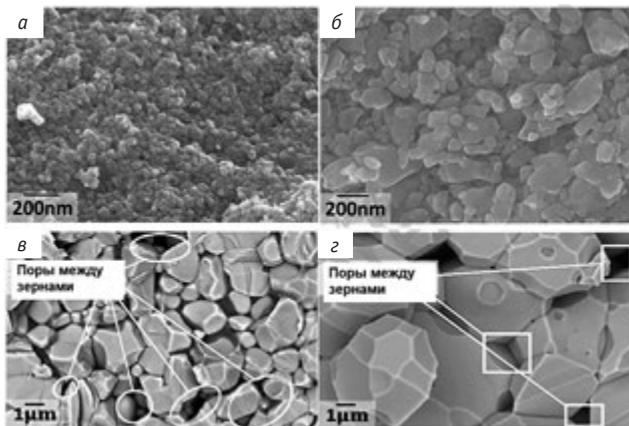


Рис. 3. Микроструктуры образцов керамики ZnO с различным исходным размером зерен: а – $d = 20\text{--}30$ нм, холодное спекание, относительная плотность 77%; б – $d = 40\text{--}100$ нм, холодное спекание, относительная плотность 94%; в – $d = 20\text{--}30$ нм, традиционное спекание; г – $d = 40\text{--}100$ нм, традиционное спекание [17]

данным по прочности на изгиб керамики оксида цинка, полученной высокотемпературным спеканием в воздушной атмосфере. В работе [20] представлены данные о механических свойствах керамики 8Y-YSZ на базе оксида циркония, полученной комбинацией холодного спекания и последующего высокотемпературного отжига в печи при температурах 1000 и 1200 °С. Сравнение твердости по Виккерсу и трещиностойкости образцов холодного спекания и последующего высокотемпературного отжига со свойствами образцов, полученных традиционным спеканием в печи, представлены на рис.6а, б. Микроструктуры образцов после холодного спекания при температуре 180 °С и после последующего высокотемпературного отжига показаны на рис.6в, г. Комбинация холодного спекания и последующего отжига при температурах 1000–1200 °С позволяет достигать механических свойств близких или превосходящих свойства образцов, спеченных при температурах 1400–1700 °С.

В работе [21] плотная гипсовая керамика ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) была успешно изготовлена холодным спеканием при комнатной температуре с 5 масс.% воды. Относительная плотность гипсовой керамики увеличилась с 89 до 97% при увеличении приложенного одноосного давления со 100 до 400 МПа при холодном спекании. Относительная плотность немного менялась при более высоком давлении, наблюдались микротрещины, а также аномальный рост зерен. Прочность на сжатие и прочность на изгиб достигли пиков в 98,5 и 26,5 МПа при одноосном давлении 400 МПа, что является улучшением в 2,6 и 2,0 раза соответственно по сравнению с объемным гипсом,

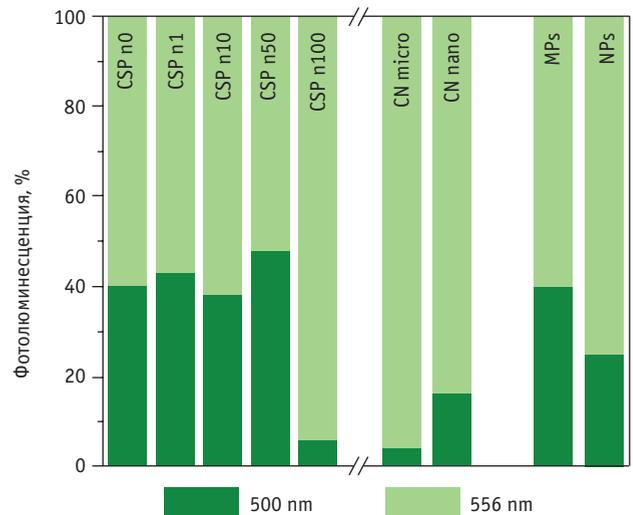


Рис. 4. Фотолюминесценция двух полос излучения ($\lambda = 500$ и $\lambda = 556$ нм) образцов керамики ZnO: полученной по традиционному маршруту (CN), из исходных микронных порошков (MPs), из нанопорошков (NPs); полученной холодным спеканием (CSP) с различным содержанием нанопорошков в смеси с микронными: только микронные порошки (CSP n0), 1% нанопорошков (CSP n1), 10% нанопорошков (CSP 10) и т.д. [16]

приготовленным традиционным способом из α -гипса. Кроме того, традиционно изготовленные образцы были очень хрупкими и имели относительную плотность на 5–12% ниже, чем керамика, полученная холодным спеканием. Это указывает на то, что небольшая растворимость гипса в воде (0,2/100 г) играла решающую роль в уплотнении, микроструктурной эволюции и значительно улучшила механические свойства данной гипсовой керамики.

ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

С практической точки зрения большое значение имеет потенциальная совместимость процесса холодного спекания с масштабным промышленным производством [2]. Несмотря на неполное понимание механизмов холодного спекания, попытка преодоления данной технологической проблемы не является преждевременной. Решение этой проблемы можно разделить на две задачи, а именно: снижение прикладываемого механического давления (либо полный отказ от него) и снижение времени холодного спекания. Особого внимания заслуживает снижение величины прикладываемого механического давления [2]. На данный момент известно, что для холодного спекания многих керамических материалов требуется величина механического давления прес-

Н А Н О В О Й В Ы С О Т Е

Организаторы

The background features a blue gradient with a white star at the top left, a white paper airplane, and a red and blue streak. A globe is visible in the lower half. The text "МАКС 2021" is prominently displayed in the center.

МАКС 2021

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКИЙ
САЛОН**

Устроитель



WWW.AVIASALON.COM • 20-25 ИЮЛЯ • ЖУКОВСКИЙ

сования в диапазоне от 100 до 600 МПа [22, 23]. Такие давления легко достижимы в лабораторных условиях при холодном спекании образцов лабораторного масштаба, но крупногабаритные заготовки потребуют давлений, которые могут превысить возможности доступного промышленного прессового оборудования. С другой стороны, одноосное механическое давление ограничивает разнообразие и сложность форм получаемых изделий. В работе [24] предложен вариант холодного спекания с изостатическим механическим давлением, что, безусловно, расширяет доступные геометрические формы образцов, но спекание заготовок, содержащих полости и разные по толщине стенки, также трудно реализуемо и этим методом. Для снижения величин прикладываемого механического давления (или полного отказа от него) в литературе известны два возможных подхода.

Первый заключается в активации реакционной зоны электрическим полем: по аналогии с методами искрового плазменного спекания (или электроимпульсного спекания) [25], ФЛЭШ-спекания с применением электрических полей напряженностью около 100 В/см [26] или спекания в электрическом поле переменного или постоянного тока малой напряженности (менее 20 В/см) [27], что потенциально может обеспечить ускоренное уплотнение и снижение механического давления при «холодном спекании». В работе [28] описан эксперимент по спеканию ZnO при воздействии электрического поля

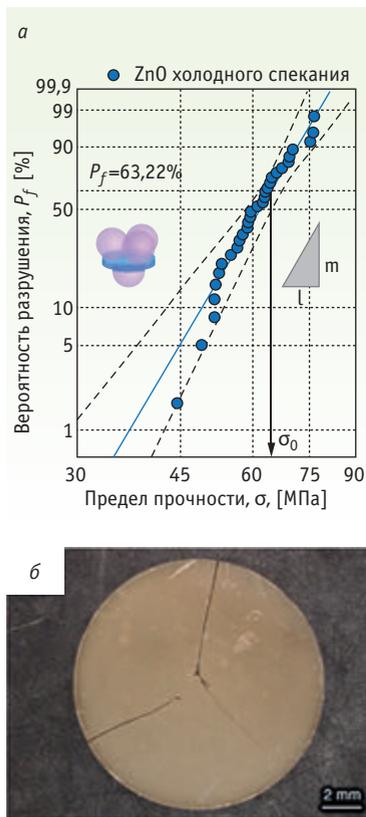


Рис. 5. Вероятность разрушения в зависимости от механического напряжения для 30 образцов керамики ZnO холодного спекания (20 об.% 0,8 М водного раствора ацетата цинка, температура 120 °С, выдержка 30 мин, давление прессования 530 МПа), испытанных методом двухосного изгиба: а – сплошная линия представляет наилучшую аппроксимацию, пунктирные линии показывают 90%-ные доверительные интервалы; б – фото образца после испытания на предел прочности при двухосном изгибе [18]

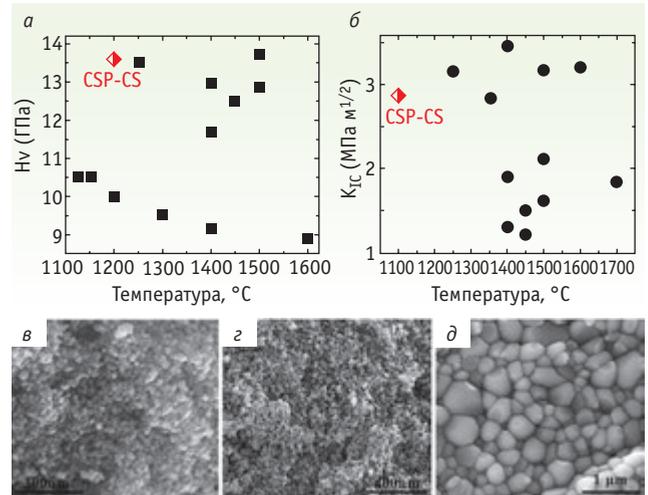


Рис. 6. Влияние температуры отжига на микротвердость HV (а), трещиностойкость KIC (б) и микроструктуру (в, г, д) образцов керамики 8Y-YSZ, полученной холодным спеканием; после дополнительного отжига при 1000 °С (г) и 1100 °С (д) (CSP-CS – образцы, отожженные при 1100 °С и 1200 °С после холодного спекания) [20]

с небольшим количеством воды, в результате которого удалось при полном отсутствии механического давления прессования достичь спекания образца до 100%-ной плотности за время, меньше минуты. Схожим образом, но с применением установки для искрового плазменного спекания, недавно удалось достичь спекания порошка ZnO до относительной плотности более 95% с добавлением воды при температуре 250 °С и сравнительно небольшом механическом одноосном давлении прессования 125 и 150 МПа [8]. В работе [29] впервые показана возможность комбинации процессов холодного спекания и ФЛЭШ-спекания. На примере керамики ZnO получены плотные образцы (относительная плотность более 95%) в модифицированной пресс-форме для холодного спекания (рис. 7а) при приложении постоянного тока напряжением 10–20 В и силой 15–30 А без какого-либо внешнего нагрева и без использования активирующих добавок (рис. 7б). Отдельно стоит отметить, что процесс уплотнения образца заканчивался в течение 50–60 с, а величина давления прессования составляла всего 20 МПа.

Исследования по второму варианту сосредоточены на процессах синтеза и роста кристаллов в среде водного флюида различной плотности. В работе [30] описано применение многостадийной обработки для уплотнения порошковой прессовки BaTiO₃, в которой порошковую засыпку TiO₂ сначала подвергали сухому прессованию, а затем гидротермальной обработке в автоклаве, в среде раствора Ba(OH)₂ при температуре 240 °С в течение

72 ч. Конечная плотность полученных образцов составляла 90% с незначительной объемной усадкой. Реализация подобных гидротермальных процессов для холодного спекания потенциально позволит изготавливать спеченные изделия из заготовок любой геометрической формы, что представляет наибольший интерес в контексте развития аддитивных технологий изготовления керамики.

Для решения второй прикладной технологической задачи – интенсификации процесса холодного спекания – также можно выделить два различных подхода. Причем, первый подход здесь идентичен решению первой задачи – это приложение электрического поля к спекаемой порошковой заготовке. Второй подход связан с выбором наиболее эффективных добавок, обеспечивающих ускорение холодного спекания. Авторы работ [2, 22] называют потребность в создании научных основ выбора добавки в качестве ключевой для перехода холодного спекания из лабораторий в промышленное производство. В данных работах показано, что в модельных системах, таких как ZnO, существует критическая концентрация уксусной кислоты, необходимая для получения плотной керамики. Однако ZnO также можно спекать в присутствии других органических кислот, таких как муравьиная и лимонная, хлорида аммония [7], но с существенными отличиями в кинетике и уплотнении. Понимание химических процессов на границе раздела «добавка – частица» порошка может привести к возможности холодного спекания материалов за меньшее время и при более низких температурах и приложенных механических давлениях.

В обзорной статье [2] сформулированы ключевые задачи (табл. 1) для фундаментальных, поисковых и прикладных исследований, необходимых для расширения и углубления фундаментального понимания холодного спекания и широкого внедрения этого инновационного процесса в промышленное производство.

ВЫВОДЫ

Описанные в литературе результаты экспериментальных исследований влияния условий и режимов холодного спекания на плотность и свойства образцов керамики недостаточны и не поддаются совместному анализу по причине использования в экспериментах различных активирующих добавок, исходных порошков и диапазонов варьирования режимов. Из имеющихся в настоящее время данных можно сделать вывод, что в каждом конкретном случае оптимальные режимы холодного спекания (температура, давление прессования, время выдержки) определяются видом активирующей добавки, ее концентрацией, а также размером частиц

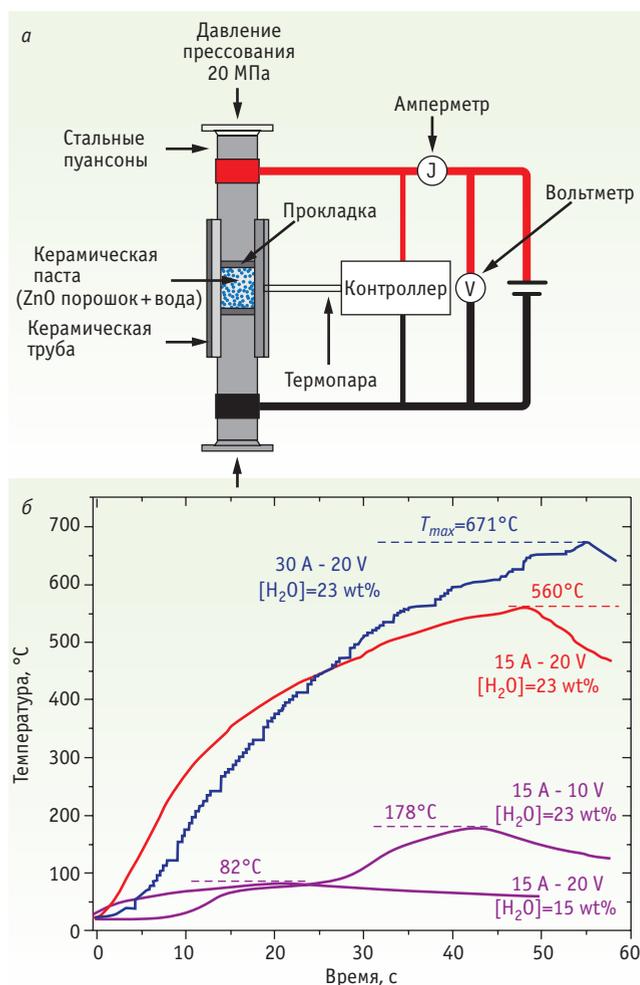


Рис. 7. Холодное спекание с применением электрического тока: а – схема установки; б – режимы холодного спекания с электрическим током, позволяющие достигать относительной плотности образцов керамики ZnO свыше 95% [29]

исходного порошка. Вероятно, использование наноразмерных частиц исходного порошкового материала позволяет снижать необходимые температуры и давления холодного спекания и использовать меньшие концентрации активирующих добавок. Что касается влияния времени выдержки, то, возможно, при использовании пресс-формы без уплотнения рабочей зоны данный параметр не оказывает существенного влияния на плотность и микроструктуру образцов. При герметизации пресс-формы время выдержки может оказывать значительное влияние на процессы роста зерен и уплотнения, но экспериментальных данных пока еще недостаточно.

Несмотря на отсутствие достоверных данных о закономерностях влияния режимов холодного спекания на плотность, микроструктуру и свойства образцов, авторы многих работ утверждают, что именно величина давления прессования является

Таблица 1. Основные задачи в исследованиях холодного спекания

Задачи фундаментальных и поисковых исследований холодного спекания	Задачи прикладных исследований холодного спекания
<ol style="list-style-type: none"> 1. Количественная оценка ключевых кинетических параметров уплотнения и роста зерна в различных системах. 2. Разработка научных основ по выбору активирующих добавок для холодного спекания. 3. Разработка и исследование новых типов композиционных материалов. 4. Количественные исследования механизма холодного спекания на ранних стадиях спекания, как <i>In situ</i>, так и <i>ex situ</i>. 5. Исследования механизмов, лежащих в основе гибридного холодного спекания. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Сравнительный анализ свойств материалов, полученных холодным спеканием с аналогами, изготовленными по традиционным высокотемпературным технологиям. 2. Разработка специальных типов порошков для полимерных, керамических и металлических композитов, изготавливаемых методом холодного спекания. 3. Разработка опытных технологий холодного спекания наиболее востребованных типов керамики и композитов на основе керамической матрицы. 4. Повышение производительности и воспроизводимости процессов холодного спекания.

ограничивающим фактором для практического применения процесса холодного спекания. В большинстве работ используется давление прессования в диапазоне 100–550 МПа, что затрудняет получение крупногабаритных образцов и образцов сложной формы, отличной от цилиндрической. Для снижения давления прессования предлагаются два подхода – использование электрического тока и гидротермальная обработка в герметичной пресс-форме или автоклаве. Первый подход в настоящее время является более предпочтительным, и имеются обнадеживающие результаты экспериментальных исследований, в которых получены плотные образцы керамики при давлении не более 20 МПа или при полном отсутствии давления прессования.

Приведенный краткий обзор литературных источников можно подытожить следующим образом. Вместе с большими перспективами процесс холодного спекания ставит ряд проблем. Наиболее важная научная проблема связана с начальным уровнем знаний о механизме процесса холодного спекания в присутствии водной среды. Это затрудняет расширение номенклатуры получаемых материалов и замедляет переход к новым высокоэффективным энергосберегающим технологиям производства перспективной керамики и композитов. На сегодняшний день отсутствуют научно обоснованные подходы к управлению процессом холодного спекания, которые могут обеспечить получение материалов и изделий с заданными и воспроизводимыми свойствами. Отсутствуют необходимые для этого достоверные непротиворечивые данные о закономерностях влияния режимов и условий холодного спекания на структуру и свойства получаемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.В., Ивакин Ю.Д., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В., Васин А.А., Холодкова А.А., Пахомов М.А., Новиков С.В., Столяров В.В. Холодное спекание в присутствии водной среды: механизм и прикладные аспекты. Обзор. Ч. 1. СТАНКОИНСТРУМЕНТ. 2020. № 3. С. 46–54.
2. Guo J., Floyd R., Lowum S., J.-P. Maria, Herisson de Beauvoir T., Seo J.-H., Randall C.A. Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities, *Annu. Rev. Mater. Res.* 49 (2019) 275–295. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
3. Mazaheri M., Zahedi A.M., Sadrnezhaad S.K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 56–63. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02029.x>.
4. Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Jakes P., Besmehn A., Schade L., Röder R., Ronning C., Guillon O. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide-Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1207–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009>.
5. Funahashi S., Guo J., Guo H., Wang K., Baker A.L., Shiratsuyu K., Randall C.A. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 546–553. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
6. Kang X., Floyd R., Lowum S., Cabral M., Dickey E., Maria J.P. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4459–4469. <https://doi.org/10.1111/jace.16340>.
7. Ivakin Y., Smirnov A., Kholodkova A., Vasin A., Kormilicyn M., Korniyushin M., Stolyarov V. Comparative Study of Cold Sintering Process and Autoclave Thermo-Vapor Treatment on a ZnO Sample, *Crystals.* 11 (2021) 71. <https://doi.org/10.3390/cryst11010071>.

СКИФ-М

Большая стандартная программа
пластин и инструмента для
фрезерования от диаметра 3 мм до
1010 мм и специальные фрезы в
кратчайшее время для лучших
результатов



Сделано в России
Проверено временем

СКИФ-М ООО

308009 Белгород ул.Волчанская 159

Тел.: +7 4722-213285

Факс: +7 4722-270315

E-mail: info@skif-m.net

www.skif-m.net



Металлообработка 2021

24-28 мая 2021 г.

Москва, Экспоцентр,

Красная Пресня,

Пав.7.зал 6

Стенд **76С48**



8. **Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., Guillon O.** Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy, *Acta Mater.* 144 (2018) 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.055>.
9. **Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Guillon O.** Anomalous coarsening of nanocrystalline zinc oxide particles in humid air, *J. Cryst. Growth.* 419 (2015) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.101>.
10. **Tsuji K., Ndayishimiye A., Lowum S., Floyd R., Wang K., Wetherington M., Maria J.P., Randall C.A.** Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1280–1284. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022>.
11. **Sada T., Tsuji K., Ndayishimiye A., Fan Z., Fujioka Y., Randall C.A.** High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070>.
12. **Sengul M.Y., Randall C.A., Van Duin A.C.T.** ReaxFF Molecular Dynamics Study on the Influence of Temperature on Adsorption, Desorption, and Decomposition at the Acetic Acid/Water/ZnO(1010) Interface Enabling Cold Sintering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 37717–37724. <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b13630>.
13. **Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.** Recrystallization of Zinc Oxide in a Sub- and Supercritical Water Medium, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 13 (2019) 1189–1200. <https://doi.org/10.1134/S199079311907011X>.
14. **Ivakin Y.D., Smirnov A.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V., Vasin A.A., Kholodkova A.A., Kormilitsin M.N.** Cold Sintering of ZnO Ceramic in Water Medium: Test Demonstration, *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika).* 76 (2019) 210–215. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00167-6>.
15. **Jiang X., Zhu G., Xu H., Dong L., Song J., Zhang X., Zhao Y., Yan D., Yu A.** Preparation of high density ZnO ceramics by the Cold Sintering Process, *Ceram. Int.* 45 (2019) 17382–17386. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.298>.
16. **Serrano A., Caballero-Calero O., García M.Á., Lazić S., Carmona N., Castro G.R., Martín-González M., Fernández J.F.** Cold sintering process of ZnO ceramics: Effect of the nanoparticle/microparticle ratio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5535–5542. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.059>.
17. **Nur K., Mishra T.P., da Silva J.G.P., Gonzalez-Julian J., Bram M., Guillon O.** Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99 %, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.007>.
18. **Lowum S., Floyd R., Bermejo R., Maria J.P.** Mechanical strength of cold-sintered zinc oxide under biaxial bending, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 4518–4522. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3173-8>.
19. **Jing Y., Luo N., Wu S., Han K., Wang X., Miao L., Wei Y.** Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment, *Ceram. Int.* 44 (2018) 20570–20574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.192>.
20. **Guo H., Bayer T.J.M., Guo J., Baker A., Randall C.A.** Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics, *Scr. Mater.* 136 (2017) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.004>.
21. **Li L., Yan H., Bin Hong W., Wu S.Y., Chen X.M.** Dense gypsum ceramics prepared by room-temperature cold sintering with greatly improved mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4689–4693. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.003>.
22. **Maria J.P., Kang X., Floyd R.D., Dickey E.C., Guo H., Guo J., Baker A., Funihashi S., Randall C.A.** Cold sintering: Current status and prospects, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3205–3218. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.
23. **Guo J., Guo H., Baker A.L., Lanagan M.T., Kupp E.R., Messing G.L., Randall C.A.** Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 11457–11461. <https://doi.org/10.1002/anie.201605443>.
24. **Jiang A., Ke D., Xu L., Xu Q., Li J., Wei J., Hu C., Grasso S.** Cold Hydrostatic Sintering: From shaping to 3D printing, *J. Mater.* 5 (2019) 496–501. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.02.009>.
25. **Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M.** Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>.
26. **Todd R.I.** Flash Sintering of Ceramics: A Short Review, in: *Proc. IV Adv. Ceram. Appl. Conf.*, 2017: pp. 1–12. https://doi.org/10.2991/978-94-6239-213-7_1.
27. **Yang D., Conrad H.** Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field, *Scr. Mater.* 63 (2010) 328–331. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.030>.
28. **Nie J., Zhang Y., Chan J.M., Huang R., Luo J.** Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~98% density in seconds, *Scr. Mater.* 142 (2018) 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.032>.

29. **Kermani M., Biesuz M., Dong J., Deng H., Bortolotti M., Chiappini A., Reece M.J., Sglavo V.M., Hu C., Grasso S.** Flash cold sintering: Combining water and electricity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6266–6271. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.051>.
30. **Vakifahmetoglu C., Anger J.F., Atakan V., Quinn S., Gupta S., Li Q., Tang L., Riman R.E.** Reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (rHLPD) of Ceramics – A Study of the BaTiO₃[TiO₂] Composite System, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3893–3901. <https://doi.org/10.1111/jace.14468>.

СМИРНОВ Андрей Владимирович –

кандидат технических наук, научный сотрудник Инжинирингового центра мобильных решений ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

ИВАКИН Юрий Дмитриевич –

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры физической химии МГУ имени М.В. Ломоносова

ТАРАСОВСКИЙ Вадим Павлович –

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории материаловедения Центра

коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха

РЫБАЛЬЧЕНКО Виктор Викторович –

начальник Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха

ВАСИН Александр Александрович –

кандидат технических наук, научный сотрудник Инжинирингового центра мобильных решений ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

ХОЛОДКОВА Анастасия Андреевна –

младший научный сотрудник кафедры физической химии МГУ имени М.В. Ломоносова

НОВИКОВ Сергей Васильевич –

кандидат технических наук, главный редактор журнала «СТАНКОИНСТРУМЕНТ»

СТОЛЯРОВ Владимир Владимирович –

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела «Трение, износ, смазка. Трибология» Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ТЕХНОСФЕРА»



Цена 1210 руб.

ОБРАБОТКА РЕЗАНИЕМ СТАЛЕЙ, ЖАРОПРОЧНЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С УЧЕТОМ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Райхельсон В. А.

В книге освещены основные виды механической обработки резанием современных конструкционных сталей, жаропрочных и титановых сплавов лезвийными инструментами: точение, строгание, сверление, фрезерование, протягивание, разрезка заготовок и прорезка пазов.

Книга содержит большой научно-практический и справочный материал, рассчитана на инженерно-технических работников предприятий машиностроения, авиакосмической отрасли, энерго- и автостроения, оборонной промышленности. Она также послужит учебным пособием для студентов и преподавателей высших и средних учебных заведений машиностроительных специальностей.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2020. – 508 с.
ISBN 978-5-94836-476-6

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

☎125319, Москва, а/я91; ☎+7 495 234-0110; ☎+7 495 956-3346; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru