



Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского
(НИФТИ ННГУ)



**Проблемы экспериментального и теоретического
исследования процесса электроимпульсного
плазменного спекания**

В.Н. Чувильдеев

*2-ой Научный семинар «Перспективные технологии консолидации материалов
с применением электромагнитных полей»*

21 мая 2013



Благодарности сотрудникам лаборатории №5 НИФТИ ННГУ

Болдину Максиму

Сахарову Никите

Нохрину Алексею

Коткову Дмитрию

Шотину Сергею

Пискунову Александру

Жаркову Евгению

Туловчикову Виктору



Описание логики повествования

Экспериментальное и теоретическое исследование процесса SPS



Влияние параметров исходного состояния на конечное состояние

Влияние параметров процесса спекания на конечное состояние

3 Проблема характеризации параметров исходного состояния

2 Проблема характеризации параметров процесса SPS

1 Проблема характеризации параметров конечного состояния



1. Проблема характеристики конечного состояния спеченного образца

№	Параметр	Обознач.	Наличие физически ясной методики измерения	Достаточность уровня точности измерения	Наличие удовлетворительной физической интерпретации результатов измерения	Необходимость «конвенции»
1	Плотность	$\rho/\rho_{\text{теор}}$	Да	Нет	Да	Да
2	Микротвердость	H_V	Нет	Нет	Нет	Да
3	Трещиностойкость	K_{IC}	Нет	Нет	Нет	Да



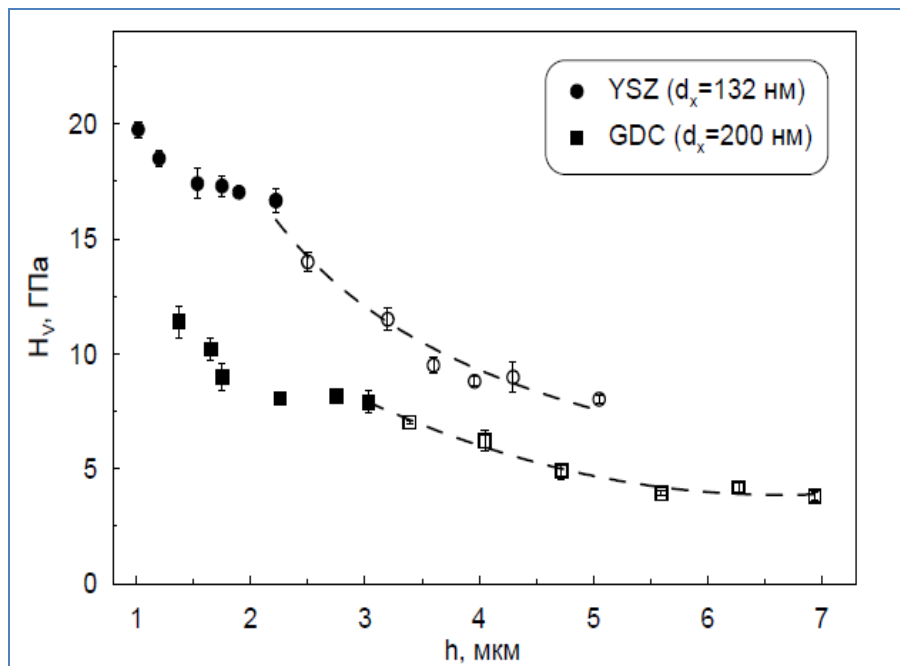
1.1. Характеризация плотности

Отсутствие точных данных о химическом и фазовом составе спеченных керамик не позволяет рассчитать точное значение теоретической плотности.

Большинство авторов приводят в своих работах именно относительные значения, не указывая теоретическое значение.

Значение теоретической плотности Al_2O_3 , указанное в разных источниках лежит в интервале $3.96 \div 4.10$ г/см³.

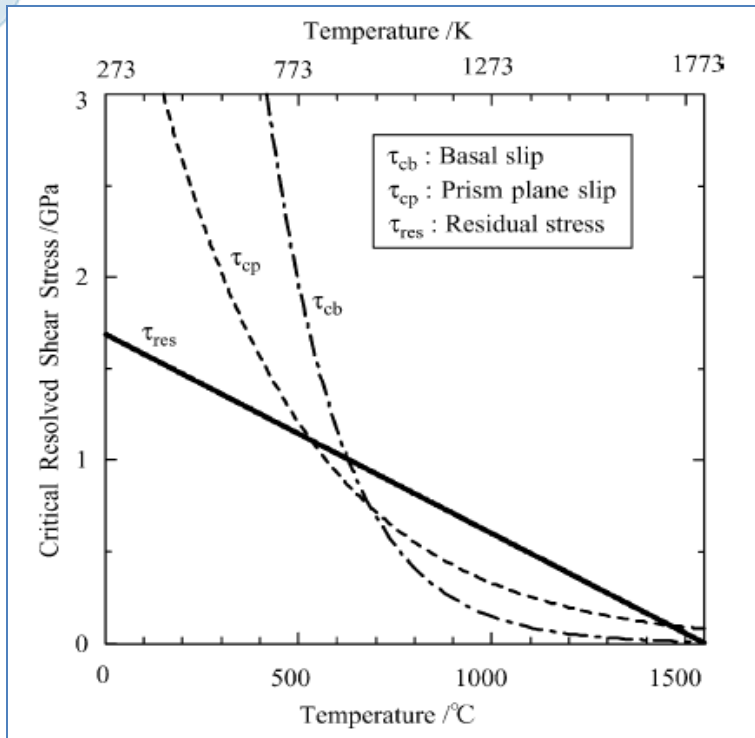
1.2. Характеризация микротвердости



При изучении механических свойств методом индентирования важно учитывать, что микротвердость может изменяться с изменением глубины вдавливания пирамидки

Зависимость микротвердости керамик 9,5YSZ и 20GDC от глубины проникновения индентора.

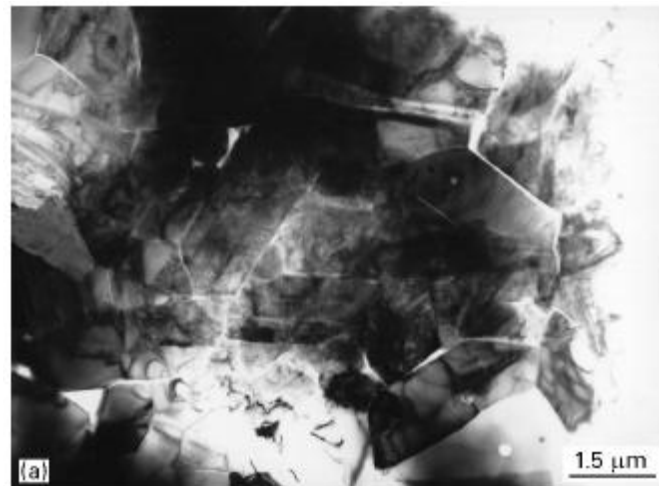
1.2. Характеризация микротвердости



Как показано на рисунке слева, движение дислокаций в зернах оксида алюминия возможно в интервале температур $600 \div 1400$ °С, следовательно при комнатной температуре в области вершины индентора дислокаций быть не должно. Тем не менее, дислокации вблизи отпечатка наблюдаются экспериментально (рисунок справа)

Температурные зависимости критического напряжения сдвига в зерне α - Al_2O_3 и остаточного напряжения сдвига на границе Al_2O_3 – SiC.

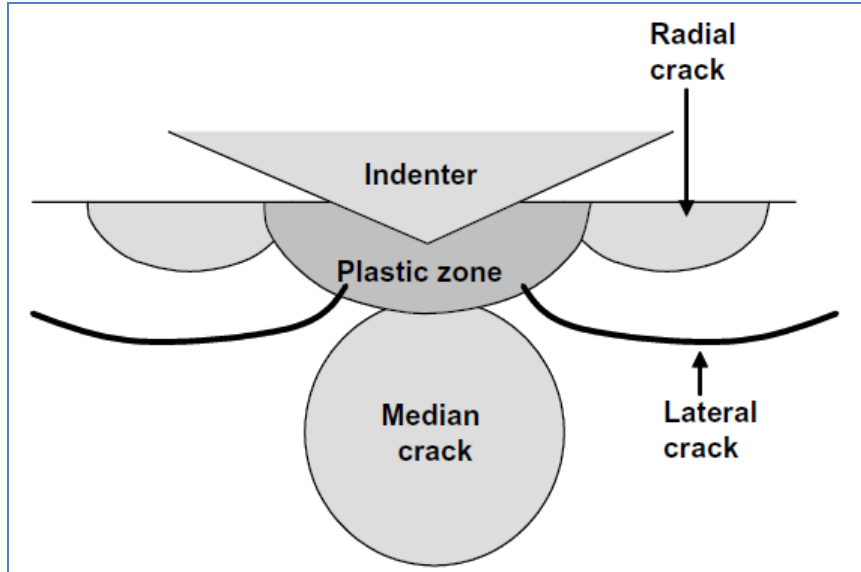
Seong-Min Choi, Hideo Awaji. Nanocomposites—a new material design concept. Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 2–10



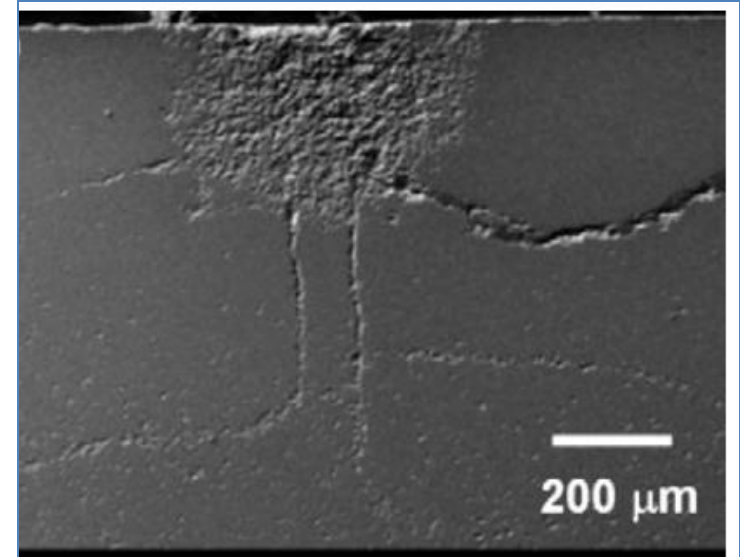
Зона пластической деформации вблизи отпечатка Виккерса

C.C. Anya. Hertzian flaw analysis and models for the prediction of flexural fracture strength of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites. Journal of materials science 33 (1998) 977-984.

1.2. Характеризация микротвердости трещины при измерении по Виккерсу



Схематичное изображение пластической зоны под индентором и системы трещин наблюдаемых после снятия нагрузки



Микрофотография сечения образца Al_2O_3 после индентирования

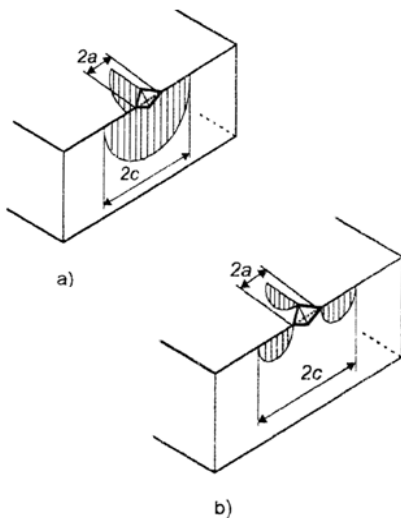
H.Z. Wu, S.G. Roberts, B. Derby. Residual stress distributions around indentations and scratches in polycrystalline Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites measured using fluorescence probes. *Acta Materialia* 56 (2008) 140–149.

C.E.J. Dancer, H.M. Curtis, S.M. Bennett, N. Petrinic, R.I. Todd. High strain rate indentation-induced deformation in alumina ceramics measured by Cr^{3+} fluorescence mapping. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2177–2187.

При использовании метода Виккерса микротрещины образуются в начальный период индентирования и далее раскрываются при при нагружении индентора в материал.

1.3. Характеризация трещиностойкости

№ п/п	Тип трещины	Расчетная формула для K_{Ic}
1	М	$0,016 (E/H)^{1/2} (F/c^{3/2})$
2	М	$0,16 H a^{1/2} (c/a)^{-3/2}$
3	М	$0,203 H a^{1/2} (c/a)^{-3/2}$
4	М	$0,067 H a^{1/2} (E/H)^{0,4} (c/a)^{-3/2}$
5	Р	$0,018 H a^{1/2} (E/H)^{0,4} (c/a - 1)^{-1/2}$
6	Р	$0,073 H a^{1/2} (E/H)^{0,4} (c/a)^{-1,56}$
7	Р	$0,0889 (H F/4l)^{0,5}$
8	Р	$0,015 (l/a)^{-0,5} (E/H)^{2/3} (F/c^{3/2})$
9	М	$0,01 (E/H)^{2/3} F/c^{3/2}$
10	М	$0,028 (H a^{1/2}) (E/H)^{1/2} (c/a)^{-1/2}$



**Очень редко в статьях встречается описание используемого метода определения коэффициента трещиностойкости .
Нам известно минимум 10 формул для расчета K_{Ic}**

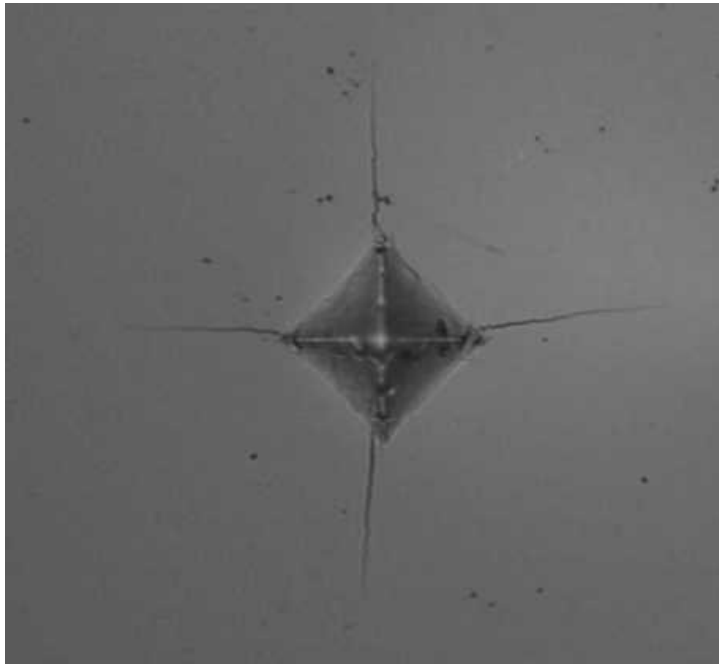
М – полукруговая монотрещина; Р – бикруговая политрещина Палмквиста. $l=c-a$

Выражения для расчета коэффициента трещиностойкости

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



1.3. Характеризация трещиностойкости



№ формулы	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
1	4,0
2	2,8
3	3,6
4	5,3
5	3,9
6	5,6
7	3,1
8	8,1
9	4,7
10	5,8

Отпечаток индентора Виккерса на образце Al_2O_3 полученного методом SPS и значения коэффициента трещиностойкости рассчитанного по формулам приведенным выше (НИФТИ ННГУ).

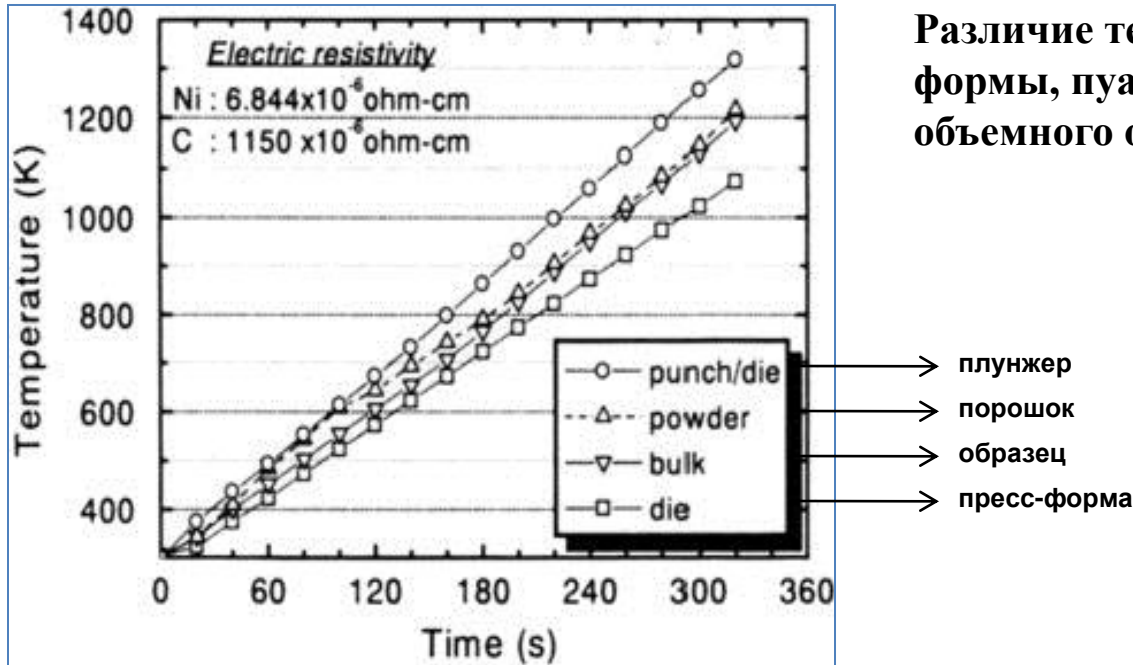


2. Проблема характеристики процесса SPS спекания

Параметры SPS спекания	Обознач.	Возможность прямого измерения среднего значения параметра	Возможность измерения пространственного распределения и изменения параметра во времени	Достаточность уровня точности оценки различия истинного и измеренного значения параметра	Необходимость «конвенции»
Температура	T	Нет	Нет $T(x, t)$	Нет	Да
Давление	P	Да	Нет $P(x, t)$	Нет	Да
Усадка	L	Нет	Нет $L(x, t)$	Нет	Да



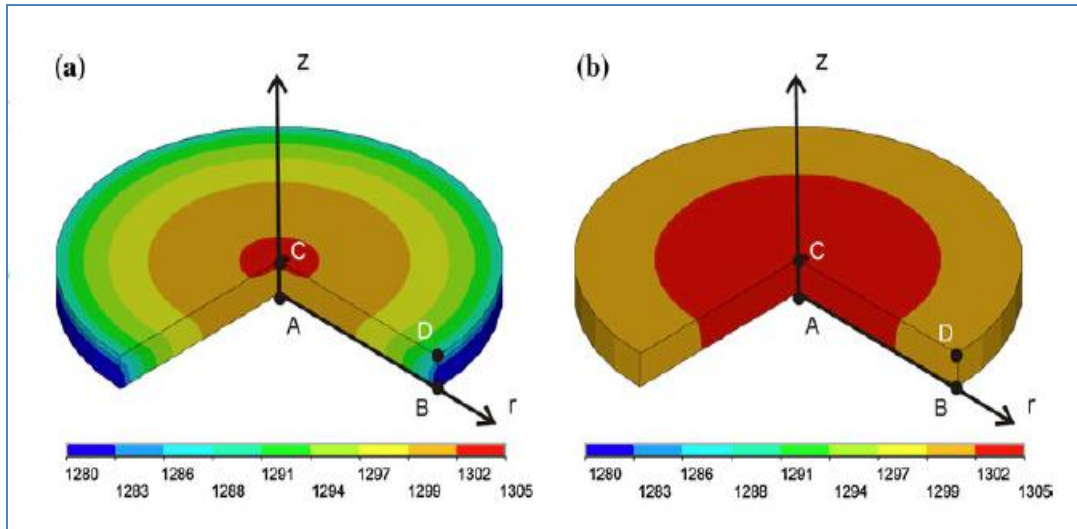
2.1. Характеризация температурного поля измерение



Различие температур на поверхности пресс-формы, пуансона, никелевого порошка и объемного образца.

Masao Tokita. Chapter 11.2.3 – Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition) Materials, Applications, Processing, and Properties, 2013, Pages 1149–1177

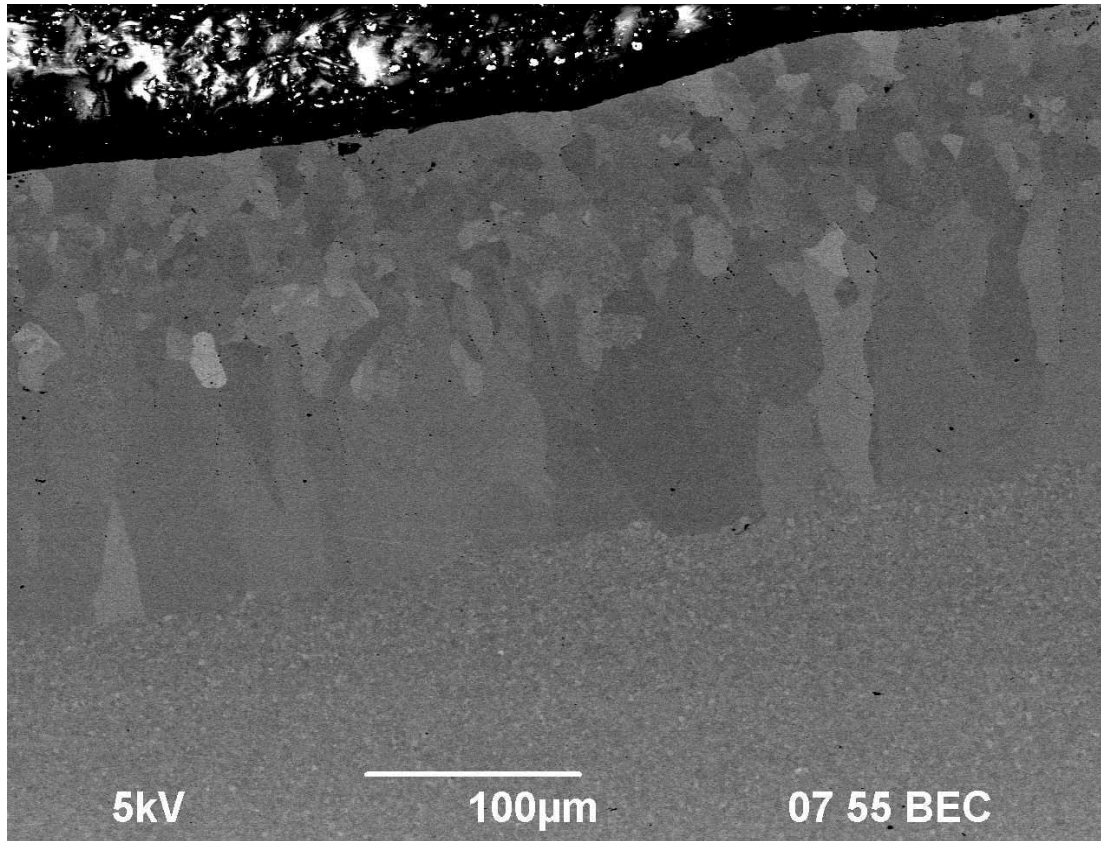
2.1. Характеризация температурного поля моделирование



1. Тепловые и электрические свойства материалов зависят от плотности и, следовательно, от температуры и времени спекания
2. При быстром нагреве (при SPS) нельзя использовать стационарные решения.

Распределение температуры в образце (а) оксида алюминия, (б) меди при выдержке в течение 6 мин при $T=1300$ °C после нагрева со скоростью 200 °C/мин.

2.1. Характеризация температурного поля



В случае непроводящих материалов (например Al_2O_3) нагрев осуществляется только за счет пресс-формы, в результате чего появляется большой градиент температуры от центра к краю образца.

Неоднородность микроструктуры на краю образца Al_2O_3 полученного SPS методом при $V_{\text{н}} = 50$ °C/мин, $T_{\text{спек}} = 1280$ °C без изотермической выдержки (НИФТИ ННГУ).



2.1. Характеризация температурного поля

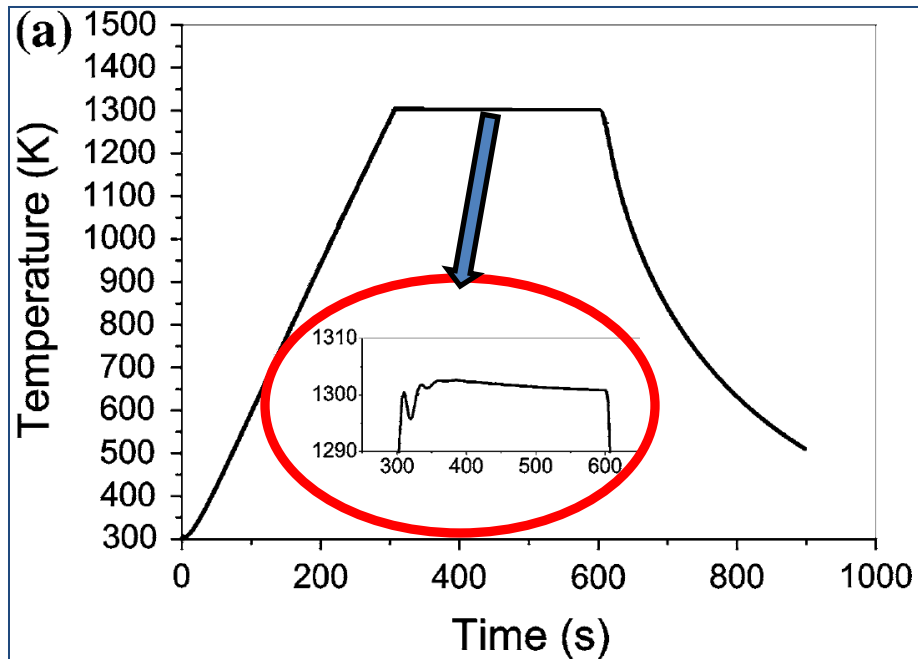


График изменения температуры в процессе спекания: пунктирная линия – желаемая траектория, сплошная линия – реальное изменение температуры.

Как правило, контроль и управление температурой при SPS осуществляется при помощи термопары (пирометра) и электронного микроконтроллера с обратной связью.

В действительности всегда имеет место отклонение реальной температуры от заданного оператором значения.

Как правило, при анализе экспериментальных результатов величину этого отклонения не указывают.



2.2. Характеризация поля механических напряжений

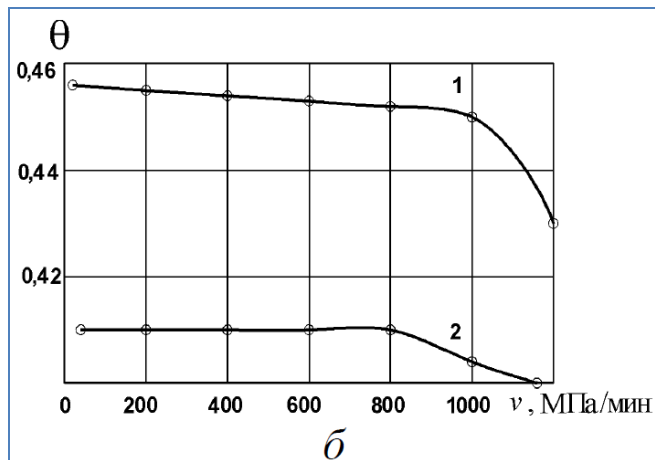
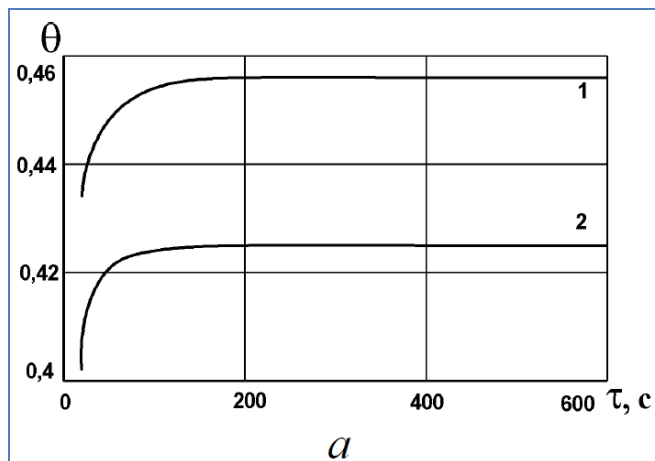
При описании режима спекания авторы указывают лишь абсолютную (максимальную) величину приложенного усилия.

Однако режим приложения давления играет важную роль.

Как известно, после снятия нагрузки наблюдается упругое расширение пресс-порошка [1].

Выдержка при максимальной нагрузке прессования в течение 2÷3 мин приводит к снижению упругого последействия и повышению плотности компакта [2].

Соответственно, при резком (более 200 МПа/мин) приложении давления или резком сбросе давления возможны процессы приводящие к образованию дефектов (перепрессовок).



Влияние продолжительности выдержки прессовок (а) и скорости нагружения (б) на плотность прессовок после прессования: 1 – Al₂O₃; 2 – Al₂O₃-Nb₂O₅-Al₂O₃ [1].



2.3. Характеризация процесса усадки

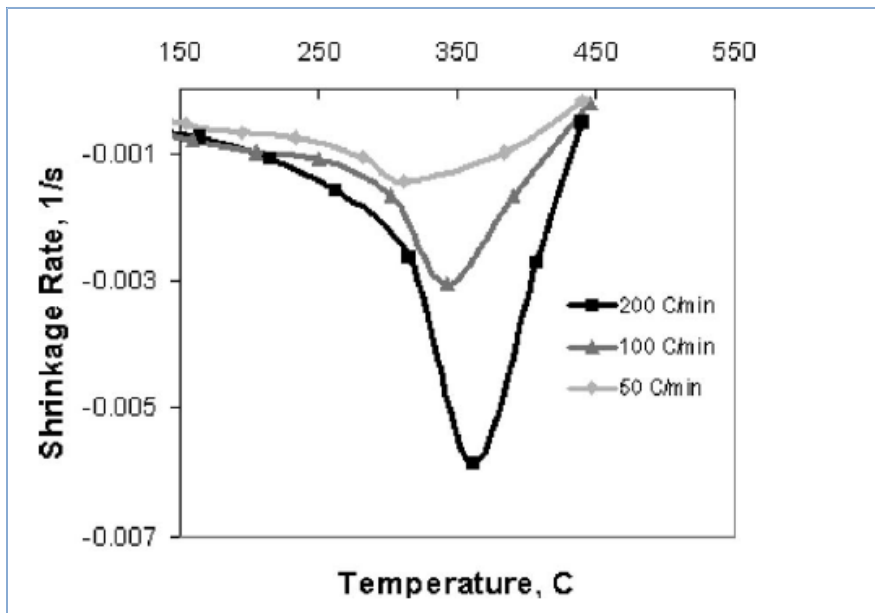
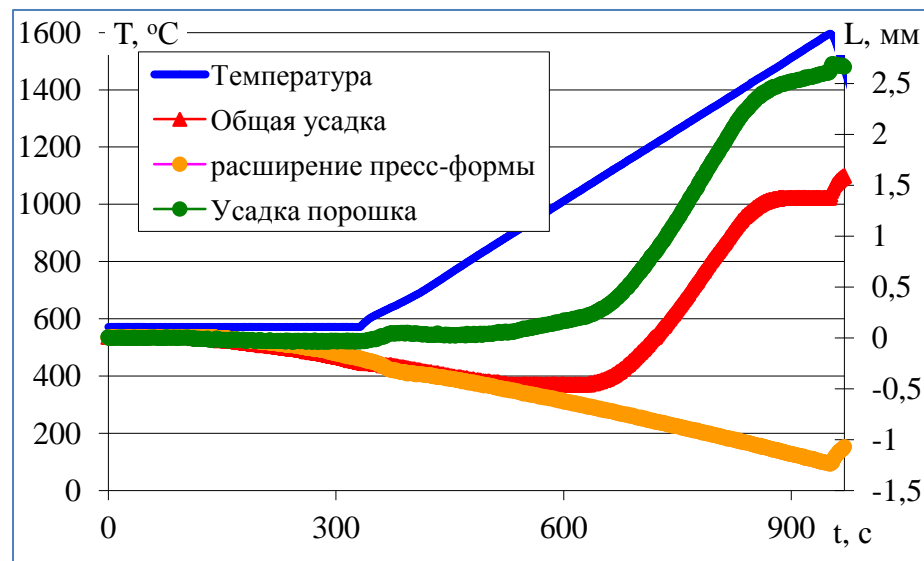


График зависимости скорости усадки от температуры для различных скоростей нагрева алюминиевого сплава PM-Al при SPS. [1]



Графики усадки при SPS: расширения пресс-формы, усадки порошка и суммарной усадки (НИФТИ ННГУ).

В некоторых работах утверждается, что увеличение скорости нагрева приводит к смещению интервала спекания в сторону более высоких температур.

Однако, при анализе масштаба этого эффекта необходимо учитывать факт температурного расширения оснастки и пресса из-за подвода большей мощности в единицу времени для осуществления быстрого разогрева. В суммарной дилатометрической кривой эти слагаемые начинают играть большую роль.

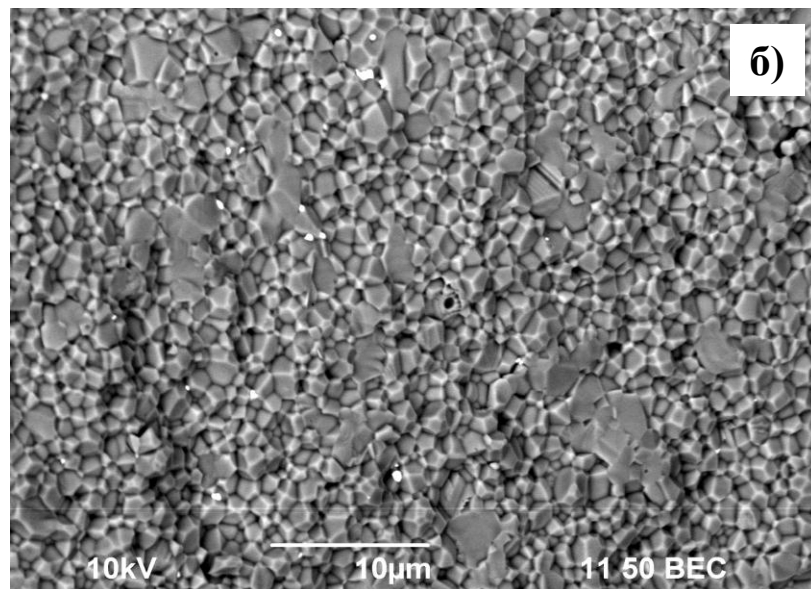
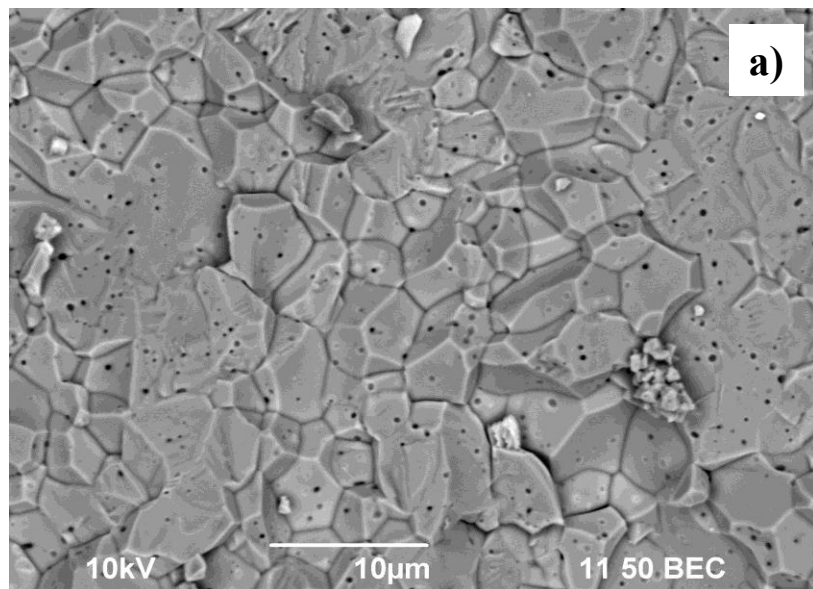
При анализе дилатометрической кривой усадки следует помнить, что она представляет собой сумму кривых термического расширения графитовой оснастки и пресса, термического расширения спекаемого материала и непосредственно усадки спекаемого материала.



3. Проблемы характеристики исходного состояния порошковой прессовки

№	Параметры	Наличие стандартной методики описания параметров	Достаточен ли уровень точности при стандартном описании	Наличие методов, обеспечивающих необходимый уровень точности описания	Необходимость «конвенции»
1	Химический состав	Да	Нет	Да	Да
2	Фазовый состав	Да	Нет	Да	Да
3	Распределение частиц порошка по размерам	Да	Нет	Да	Да
4	Агломерация	Нет	Нет	Да	Да
5	Состояние частиц порошка, связанное с технологией их получения	Нет	Нет	Да	Да
6	Форма и размер прессовки	Да	Нет	Да	Да
7	Исходная плотность порошковой прессовки	Да	Нет	Нет	Да

3.1. Влияние химического состава порошка

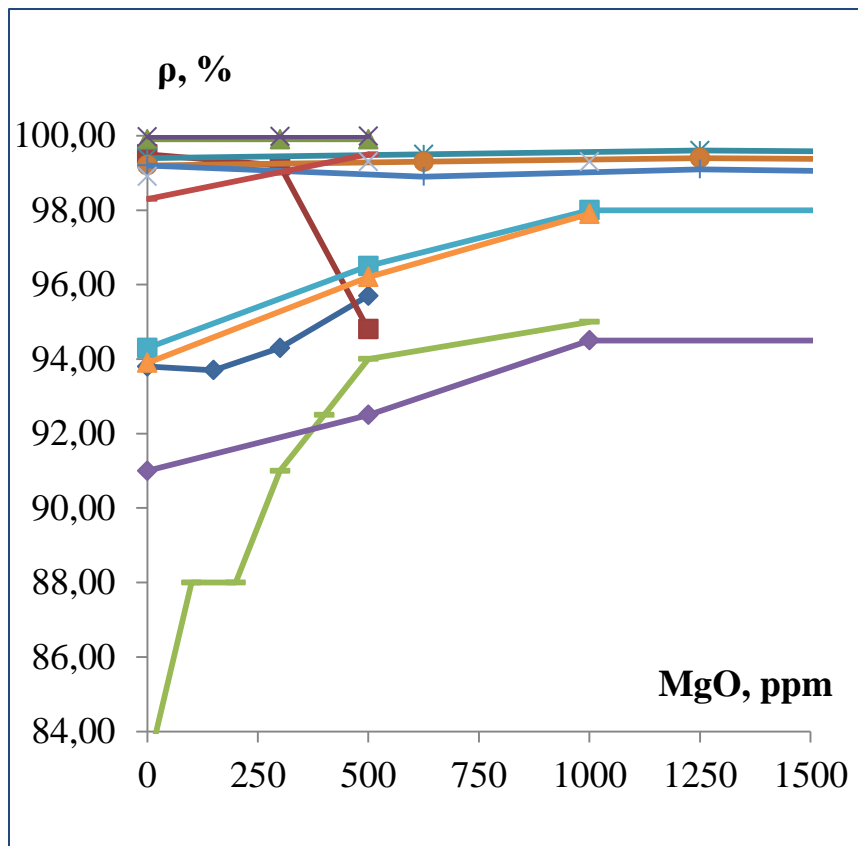


Микроструктура оксида алюминия, полученного SPS методом при $V_H = 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $T_{\text{спек}} = 1430 \text{ }^\circ\text{C}$ без изотермической выдержки из порошка со средним размером части $d = 1 \text{ мкм}$.

а) – чистый порошок Al_2O_3 , б) – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 250 \text{ ppm MgO}$.
(НИФТИ ННГУ).



3.1. Влияние химического состава порошка на свойства керамики



Экспериментальные данные о влиянии концентрации MgO на плотность керамики Al_2O_3

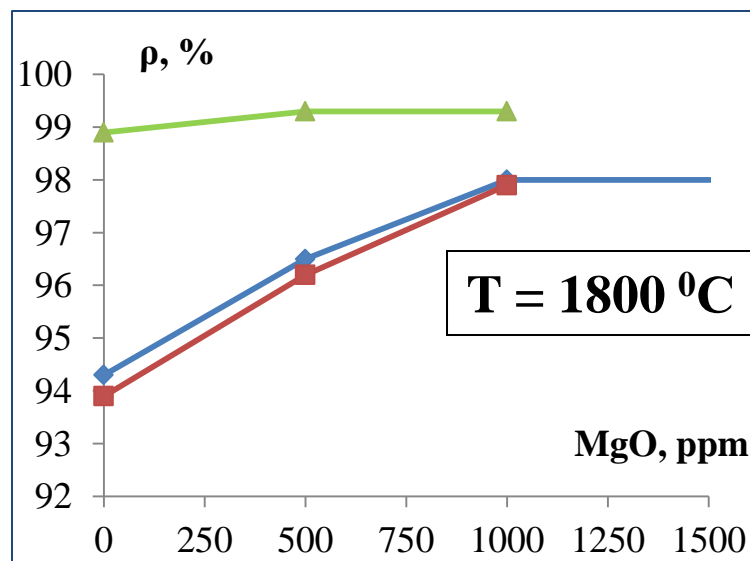
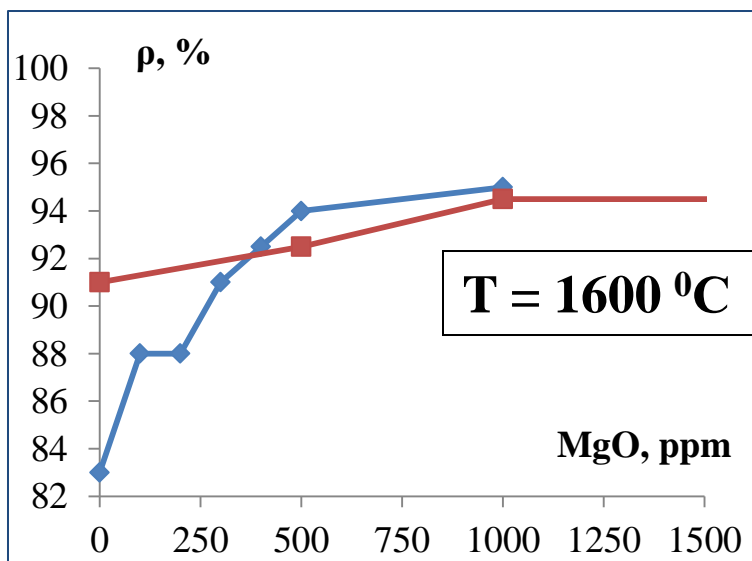
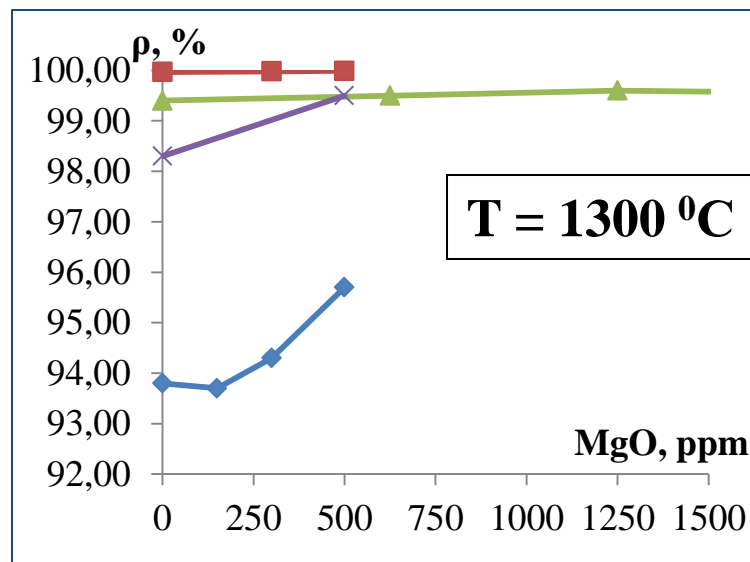
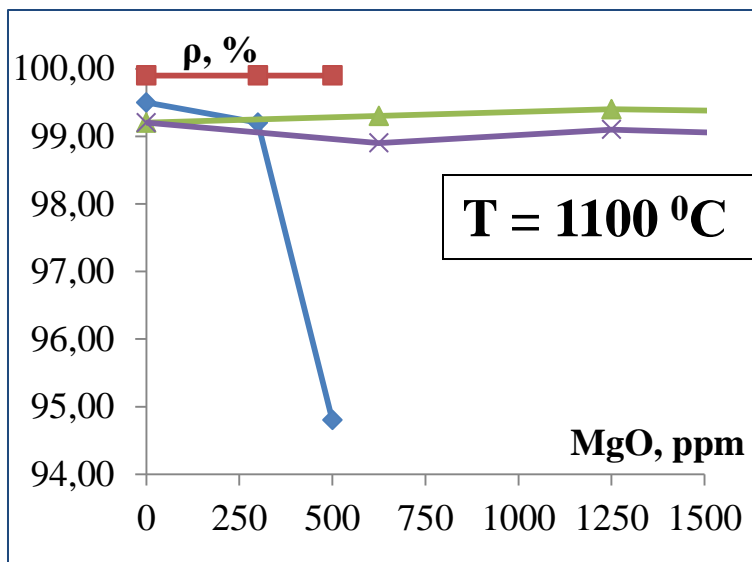
При описании порошка (например Al_2O_3) авторы часто ограничиваются фразой: «В работе был использован чистый 99.95% порошок».

Однако, даже небольшие доли примесей (на уровне 10^{-2} %) могут существенно менять как кинетику процесса спекания, так свойства керамики.

1. Nicolas Roussel, Lucile Lallemand, Bernard Durand, Sophie Guillemet, Jean-Yves Chane Ching, Gilbert Fantozzi, Vincent Garnier, Guillaume Bonnefont. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on Spark Plasma Sintering of transparent alumina. *Ceramics International* 37 (2011) 3565–3573.
2. B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa. Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering. *Acta Materialia* 58 (2010) 4527–4535.
3. Dibyendu Chakravarty, Sandip Bysakh, Kuttanellore Muraleedharan, Tata Narasinga Rao, Ranganathan Sundaresanz. Spark Plasma Sintering of Magnesia-Doped Alumina with High Hardness and Fracture Toughness. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [1] 203–208 (2008).
4. Y. K. Jeong, K. Niihara. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites. *Nanostructured Material* Vol. 9, pp. 193-196, 1997
5. S. Gustafssona, L.K.L. Falk, E. Lidenb, E. Carlstrom. Pressureless sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ nanocomposites. *Ceramics International* 34 (2008) 1609–1615.



3.1. Влияние химического состава порошка на свойства керамики





3.1. Влияние химического состава

1. В силу существенного влияния малых добавок примесей весьма важным фактором оказываются условия хранения порошка.
2. При неправильном хранении порошок адсорбирует газы и влагу из окружающей среды.
3. Наличие в спекаемых порошках адсорбированных газов может приводить к изменению стехиометрического состава, «охрупчиванию» и образованию «стекловидных фаз», снижающих прочностные характеристики.
4. Существуют определенные экспериментальные трудности определения концентрации адсорбируемых легких элементов: O, N, C, H.
5. В публикуемых статьях этот вопрос практически не обсуждается.

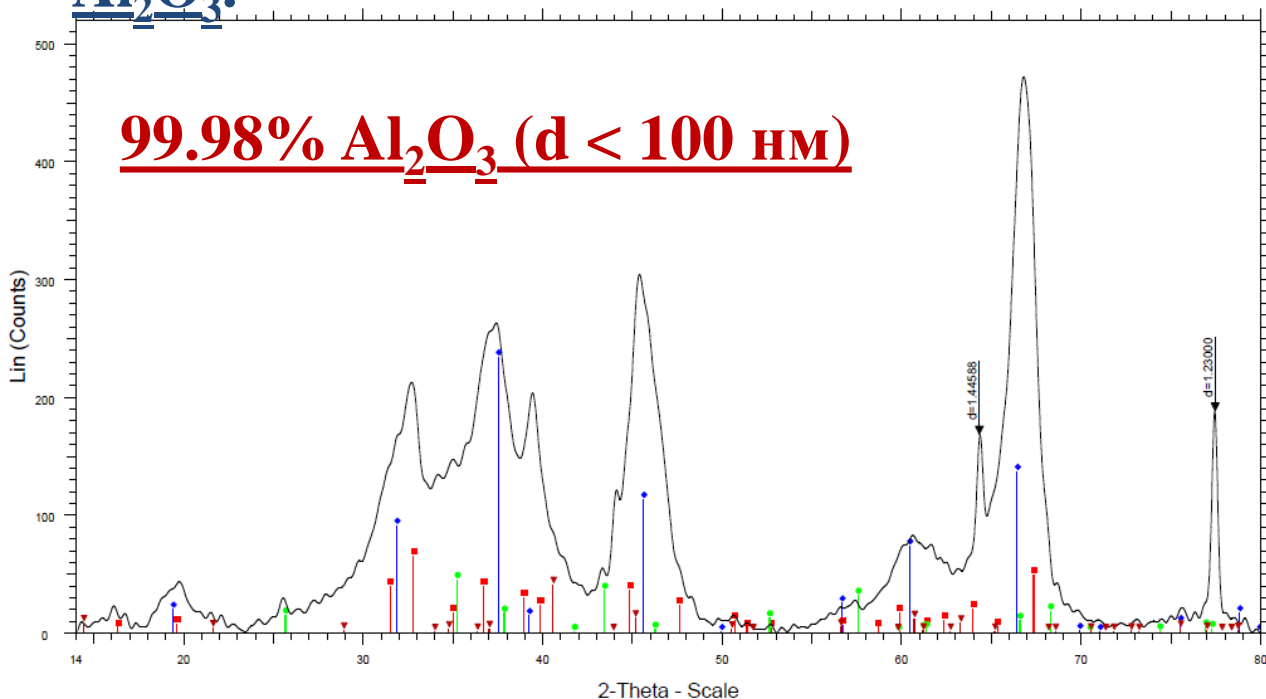


3.2. Характеризация фазового состава

«Формально чистый порошок»
полученный золь-гель методом
представляет собой «букет»
низкотемпературных политипов

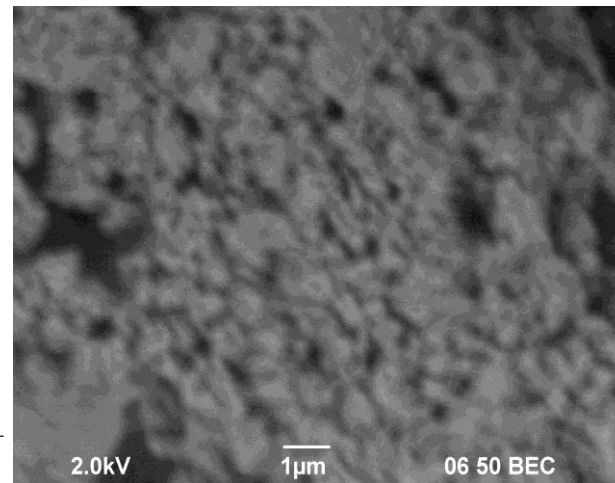


99.98% Al_2O_3 (d < 100 нм)



C:\DATA\Chuveldeev\2013_02_22\AI2O3_17.txt.uxd - File: AI2O3_17.RAW - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.0200 ° - Step time: 1. s - 2-Theta: 14.0000 ° - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439 - kA2 Ratio: 0. - Generator kV: n.a. - Gener
[01-080-1385 (*) - Aluminum Oxide - Al2.667O4 - Cubic - S-Q 55.3 % - I/c PDF 1.6 - Y: 49.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 7.94800 - b 7.94800 - c 7.94800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m
[00-035-0121 (l) - Aluminum Oxide - Al2O3 - Monoclinic - S-Q 23.8 % - I/c PDF 1.2 - Y: 13.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 5.62000 - b 2.90600 - c 11.79000 - alpha 90.000 - beta 103.790 - gamma 90.000 - Base-centered - A2/m
[01-073-5928 (A) - Corundum - Al2O3 - Rhombo.H.axes - S-Q 14.1 % - I/c PDF 1.2 - Y: 9.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 4.75050 - b 4.75050 - c 12.97030 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167)
[01-070-9185 (C) - Magnesium Oxide Hydroxide - Mg4O3(OH)2 - Hexagonal - S-Q 6.8 % - I/c PDF 2.2 - Y: 8.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 3.04800 - b 3.04800 - c 12.36200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Pri

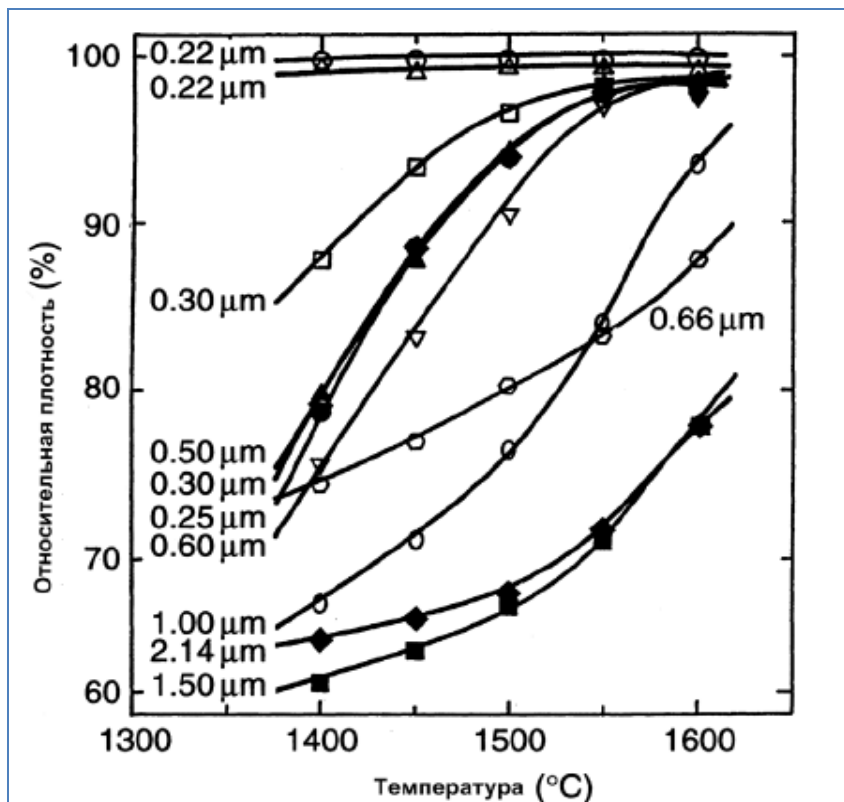
Рентгенограмма порошка Al_2O_3 (НИФТИ ННГУ)



Микрофотография порошка Al_2O_3
(НИФТИ ННГУ)

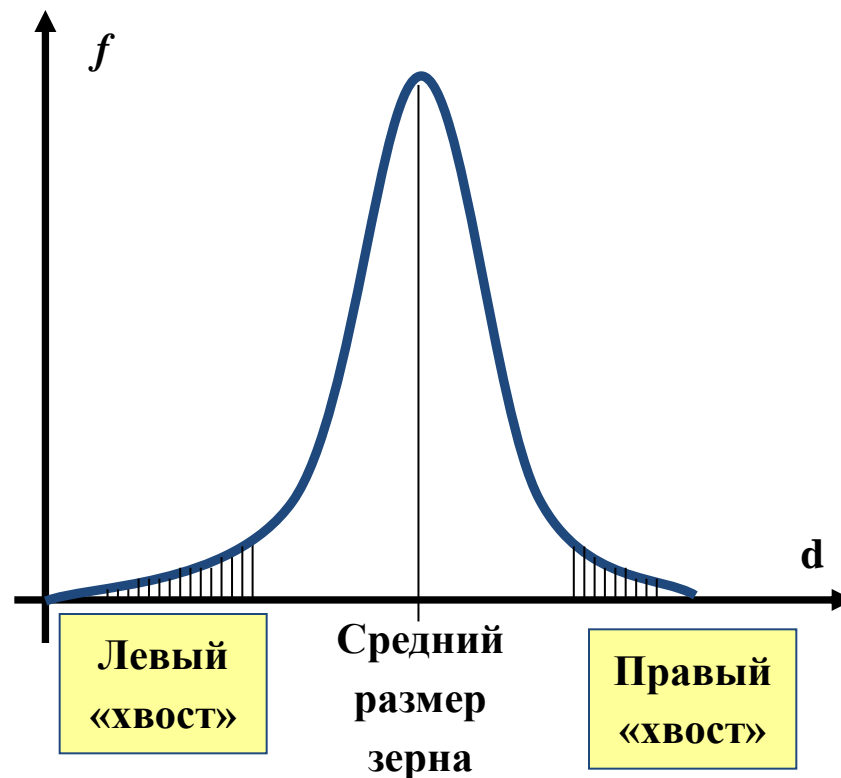
**Переход
низкотемпературных
политипов Al_2O_3 в $\alpha-Al_2O_3$
требуется длительной
выдержки при температурах
1200÷1400 °С.** [Rahaman M. N. Ceramic
processing and sintering (2nd edition) // Marcel Dekker,
Inc, 2003.]

3.3. Влияние распределения частиц порошка по размеру

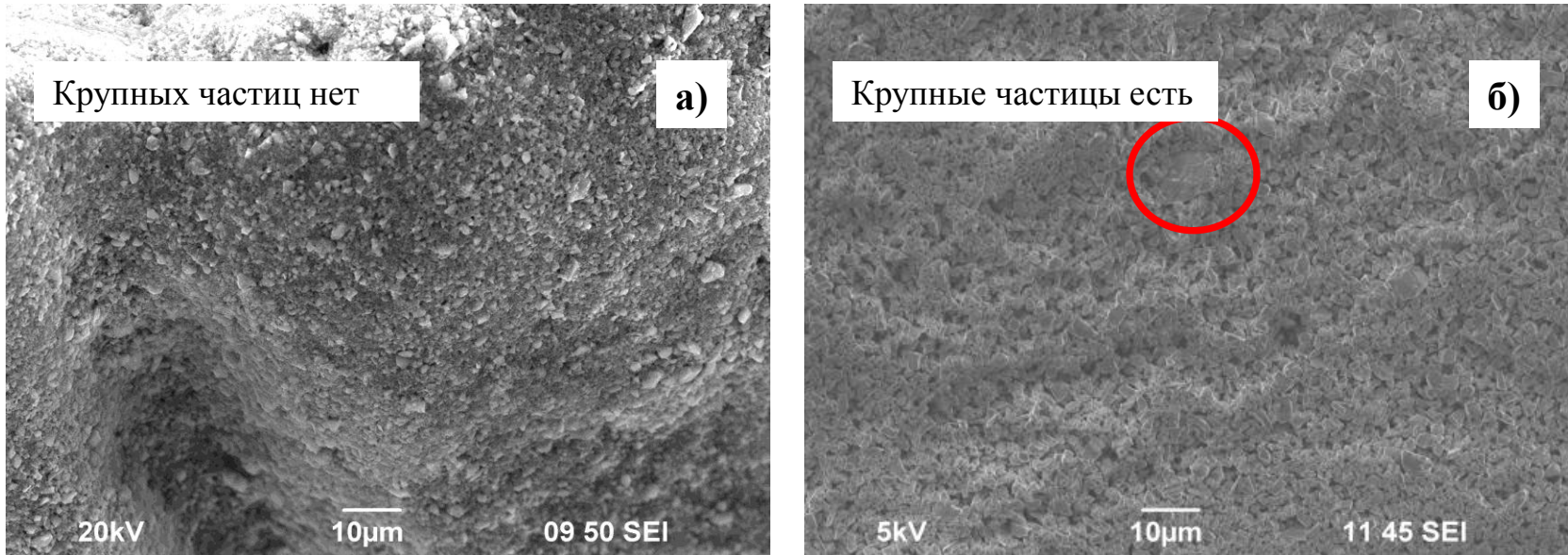


Зависимость плотности спеченных порошков Al_2O_3 различного гранулометрического состава от температуры спекания

При описании кинетики спекания во внимание принимают как правило только средний размер частиц порошка.



3.3. Учёт правого «хвоста» в распределении частиц по размерам

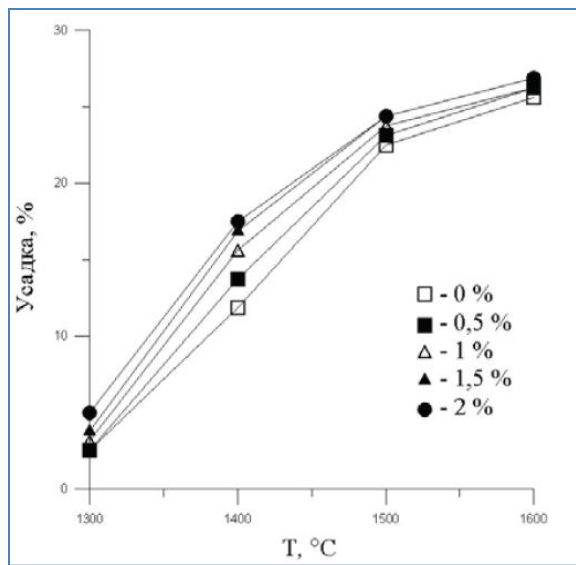


«Проявление» крупных частиц в порошке SiC
 а) – исходный порошок, б) – порошок после седиментации
 (НИФТИ ННГУ).

Анализ среднего размера частиц порошка часто основан на интерпретации изображений полученных при помощи РЭМ. Это не вполне корректно, поскольку мелкая фракция «засыпает» более крупные частицы порошка, скрывая их реальные размеры. Для анализа дисперсности порошка необходимо использовать лазерный анализатор частиц.

3.3. Учёт левого «хвоста» в распределении частиц по размерам (УДП добавки)

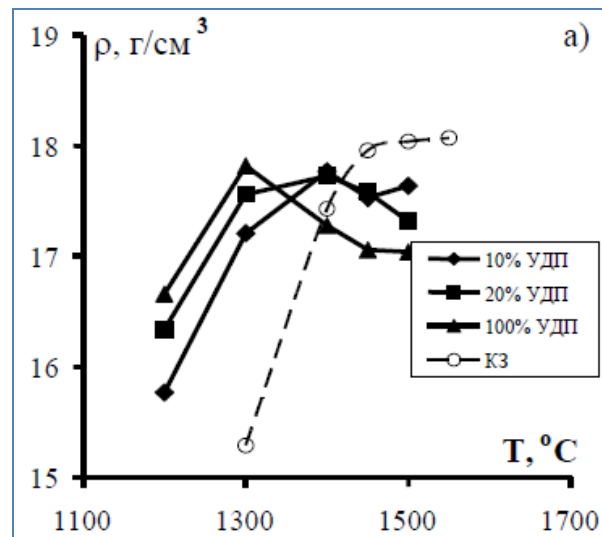
Малые добавки



Зависимость плотности и линейной усадки керамики ВК-94-1 от концентрации УДП α - Al_2O_3 (свободное спекание)

1. Е.И. Степанов, М.В. Григорьев, В.И. Кирко. Влияние добавок ультрадисперсного Al_2O_3 на физико-механические свойства корундовой керамики. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 2, pp. 162-167, 2008.
2.

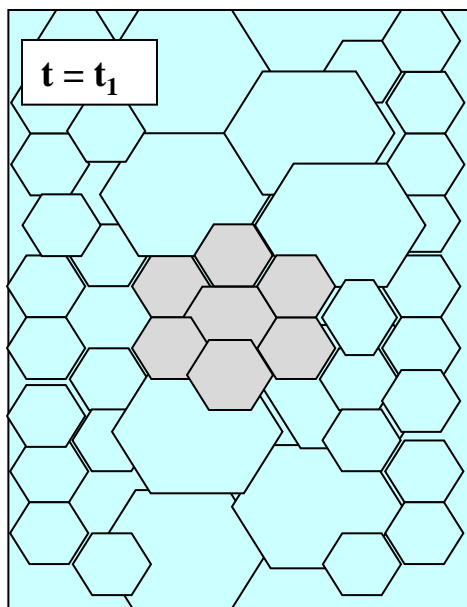
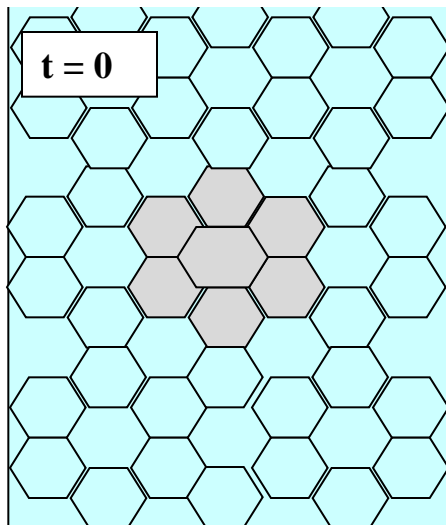
Большие добавки



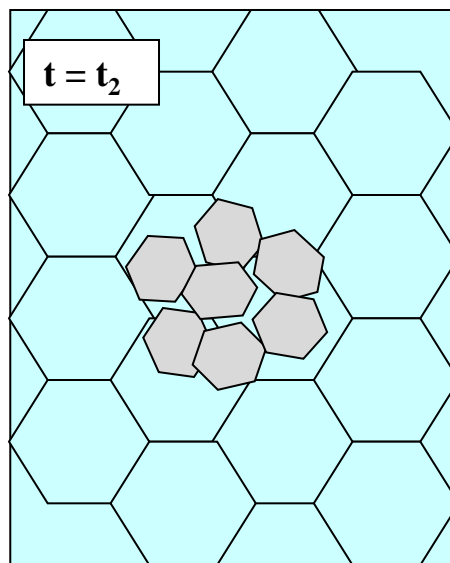
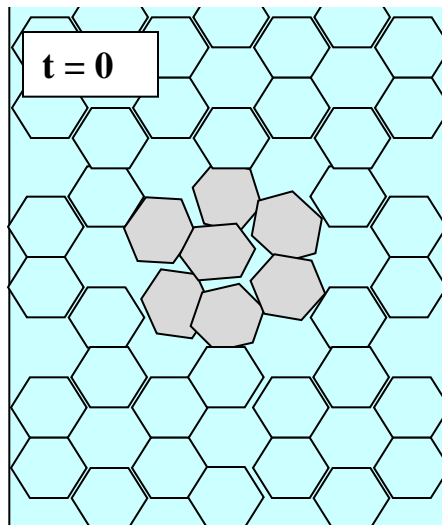
Зависимость плотности крупнозернистого псевдосплава ВНЖК-95 с различным содержанием УДП аналогичного состава от температуры SPS спекания (НИФТИ ННГУ)

3.4. Влияние агломерации

Более плотный агломерат



Менее плотный агломерат

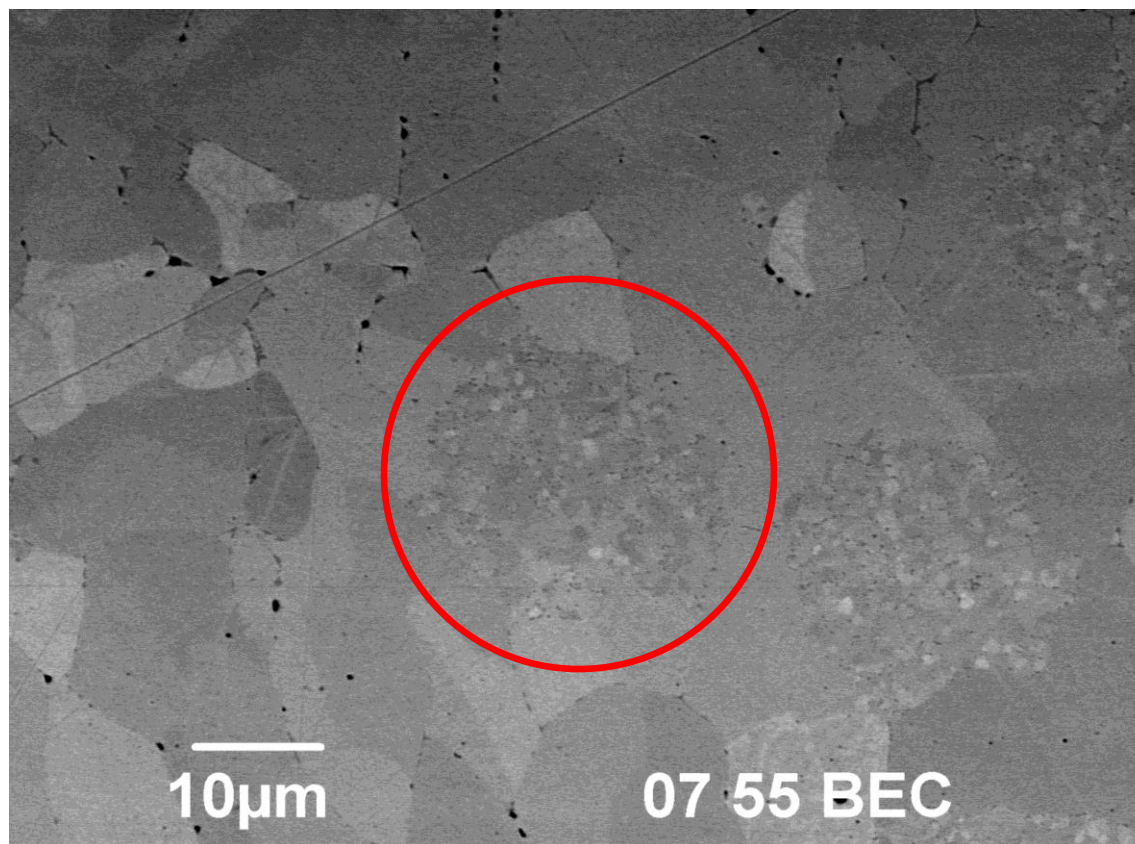


Наличие агломератов в порошках приводит к различной скорости уплотнения соседних областей порошка при спекании, в результате чего могут образовываться существенные неоднородности микроструктуры в спеченных образцах.

Агломераты:

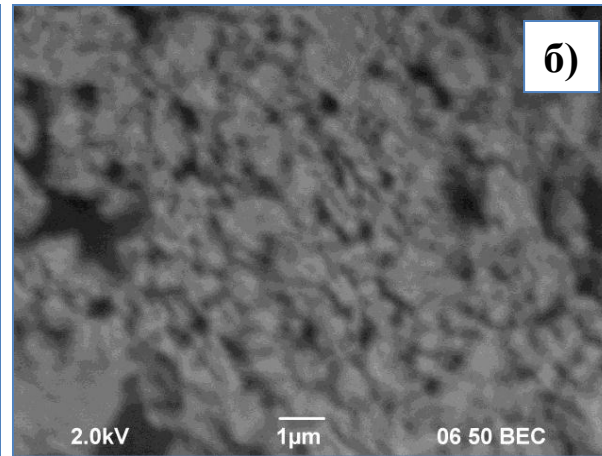
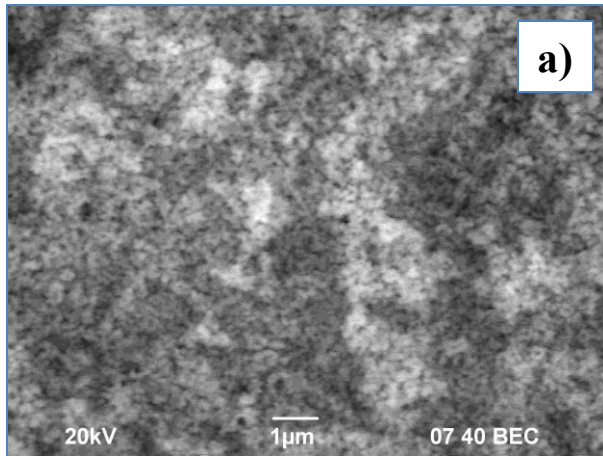
1. Изменение реологии деформационного течения вокруг плотного агломерата
2. Сохранение остаточной пористости внутри рыхлых агломератов

3.4. Влияние агломерации



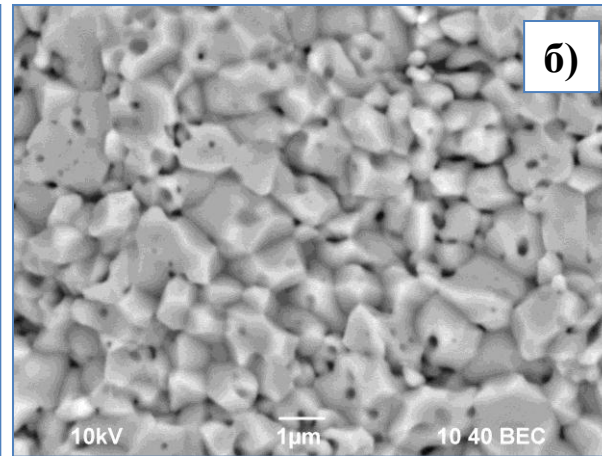
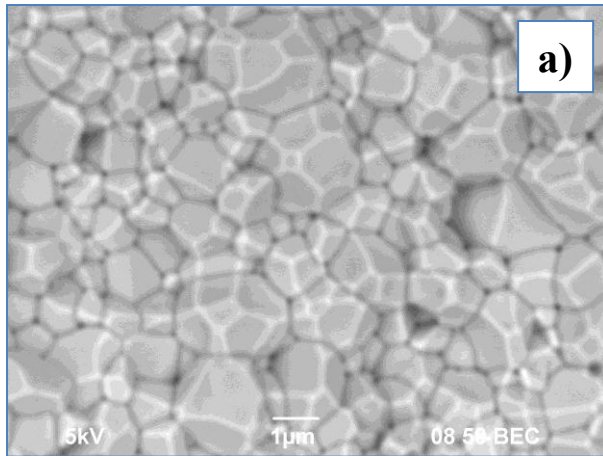
Структура Al_2O_3 , полученного SPS спеканием
(НИФТИ ННГУ)

3.5. Влияние технологии получения частиц порошка



«Одинаковые» по химическому составу порошки, полученные золь-гель методом и методом размол, при одинаковых режимах SPS дают разные структуры (и свойства).

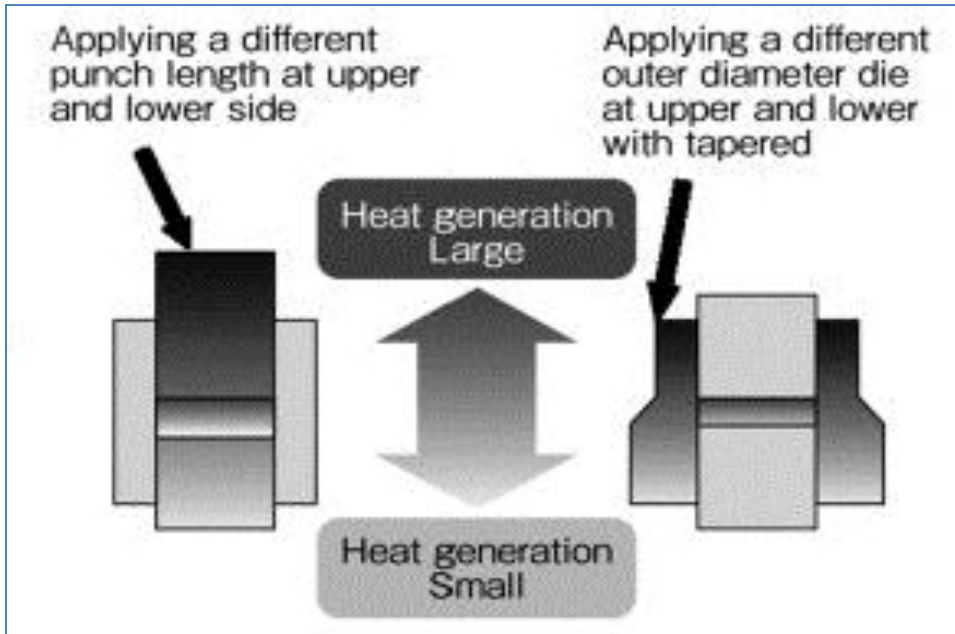
Микрофотография химически «одинаковых» порошков 99.98% Al_2O_3 :
а) помол, б) золь-гель (НИФТИ ННГУ).



Микрофотография структуры керамики Al_2O_3 , полученной SPS методом при $V_H = 100$ °C/мин, $T_{\text{спек}} = 1200$ °C без изотермической выдержки; а) помол, б) золь-гель (НИФТИ ННГУ).

3.6. Влияние формы и размера прессовки

Геометрия пресс-формы



Пресс-формы для температурно-градиентного SPS

При описании процедуры спекания многие авторы указывают лишь внутренний диаметр пресс-форм.

При SPS на нагрев пресс-форм оказывают влияние все геометрические размеры: толщина стенки пресс-формы, её высота, высота пуансонов (верхнего и нижнего), а также марка графита.

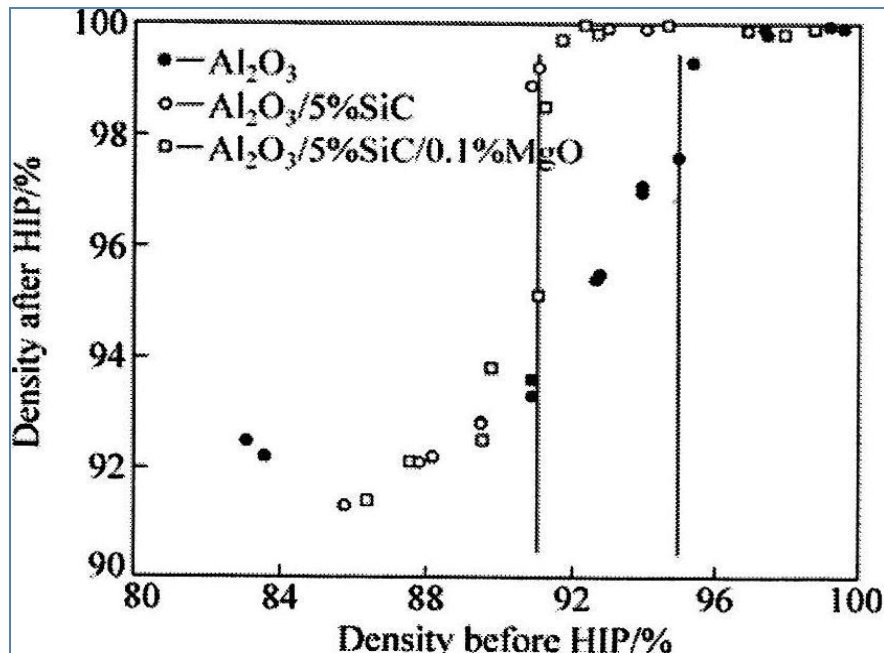
В отсутствие данных о геометрии и свойствах материала пресс-форм нельзя адекватно оценить температурные условия спекания.

Masao Tokita. Chapter 11.2.3 – Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition) Materials, Applications, Processing, and Properties, 2013, Pages 1149–1177.



3.7. Влияние исходной плотности порошковой прессовки

Начальная плотность прессовки



Влияние исходной плотности компакта на итоговую плотность керамик полученных горячим изостатическим прессованием.

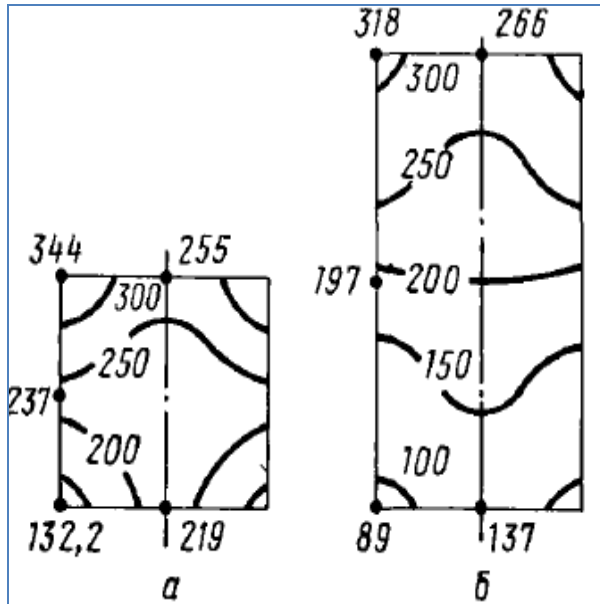
В статьях посвященных SPS практически никогда не указывается начальная плотность порошковой прессовки перед спеканием.

Исходная плотность влияет и на кинетику спекания, и на рост зерен, и на конечную плотность.

Young-Keun Jeong, Koichi Niihara. Microstructure and properties of alumina-silicon carbide nanocomposites fabricated by pressureless sintering and post hot-isostatic pressing. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 (2011), s1-s6.

3.7. Влияние исходной плотности порошковой прессовки

Отношение диаметра к высоте пресс-формы (D/L)



Отношение D/L определяет характер распределения давления в прессовке и, следовательно, распределение исходной плотности

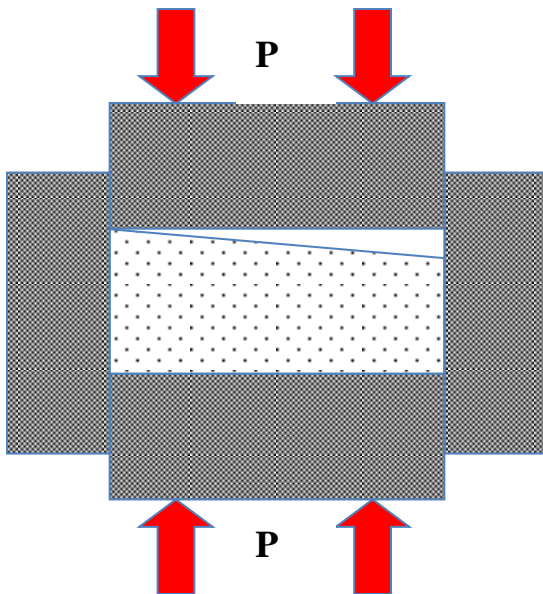
Распределение давлений в диаметральном сечении прессовки из медного порошка при одностороннем прессовании. Цифры на изобарах – давления МПа: а) – $H/D = 1$, б) – $H/D = 2$.

Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983, 176 с.

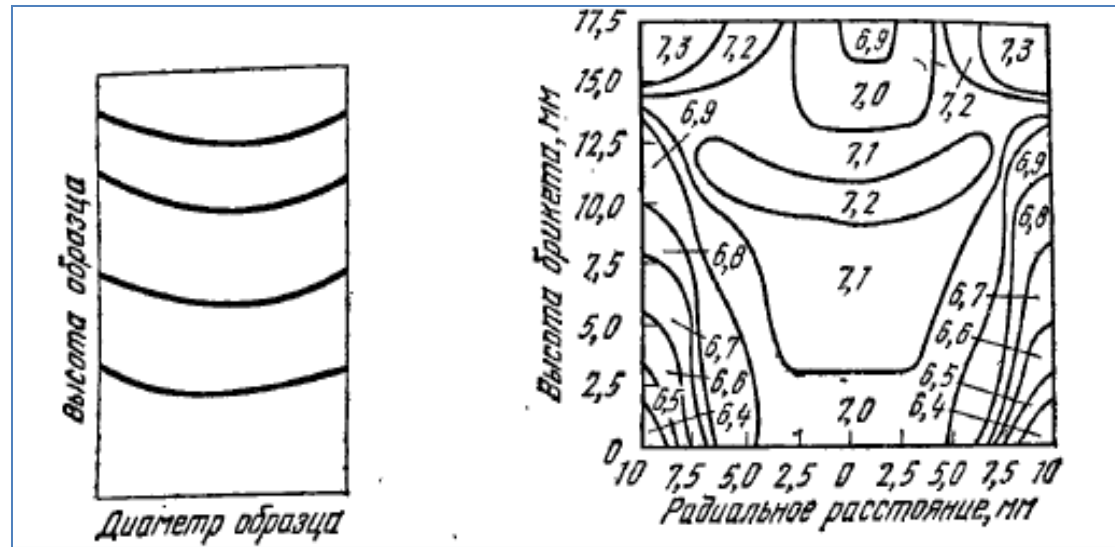
3.7. Влияние исходной плотности порошковой прессовки

Отсутствие этапа предварительного прессования и использование «свободной засыпки» порошка в пресс-форму, а также использование схемы одноосного прессования при SPS может приводить к появлению в образце областей с различной плотностью.

Неоднородность засыпки порошка «по горизонту»



Наличие сил трения между порошком и стенками пресс-формы



Толщина и форма слоев порошка спрессованного при одноосном прессовании (давление сверху), распределение плотности в никелевом брикете (700 МПа, давление сверху)



Промежуточный вывод

В условиях SPS наблюдается эффект *нелинейного* влияния изменений параметров исходной системы и параметров управления процессом на результаты спекания

Для понимания причин этой нелинейности необходим новый взгляд на описание процесса SPS



Подход к описанию процесса SPS

SPS контролируется диффузией

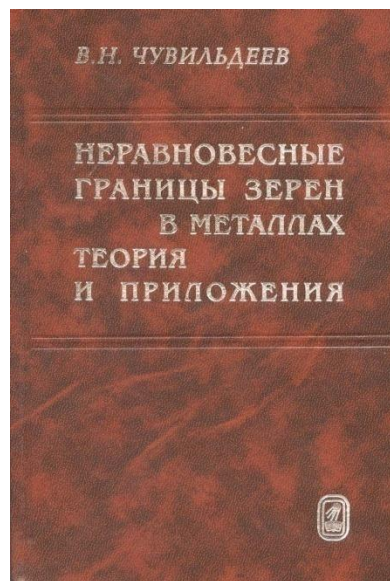
Ключевая роль при спекании принадлежит зернограничной диффузии

Если при SPS создаются условия перехода границ зёрен в *неравновесное состояние*, то это может быть причиной возникновения нелинейных эффектов при SPS

Причина нелинейности – в особых свойствах неравновесных границ зёрен

Теория неравновесных границ зёрен

«Мера», характеризующая состояние границы – свободный объём



В.Н. Чувильдеев
*Неравновесные границы зёрен
в металлах.*

*Теория и приложения,
М: ФИЗМАТЛИТ, 2004, 304 с.*

«Мир вообще возможен только потому, что внутри него — пустота: она структурирует бытие, она дает форму вещам, она позволяет им функционировать. Это та «творческая пустота», на которую опирается даосский канон: «три десятка спиц сводят в одной втулке, от пустоты ее зависит применение колеса. Формуя глину, делают сосуд, от пустоты его зависит применение сосуда. Прорубая двери и окна, строят дом, от пустоты в нем зависит использование дома. Ибо существование зависит от наличия, а функционирование — от пустоты.»

Дао Дэ Цзин (пер. А. Гениса)



Теория свободного объема границ зерен

Граница зерна

$$\text{Свободный объем } 2\% = \Delta V_b / V_m$$

Кристаллическая структура

Порядок

*Плотноупакованная
кристаллическая структура*

Свободный объем

$$\Delta V = 0\%$$

Структура расплава

(аморфная фаза)

Хаос

*Плотноупакованная хаотическая
структура*

Свободный объем

$$\Delta V_m = 5\%$$

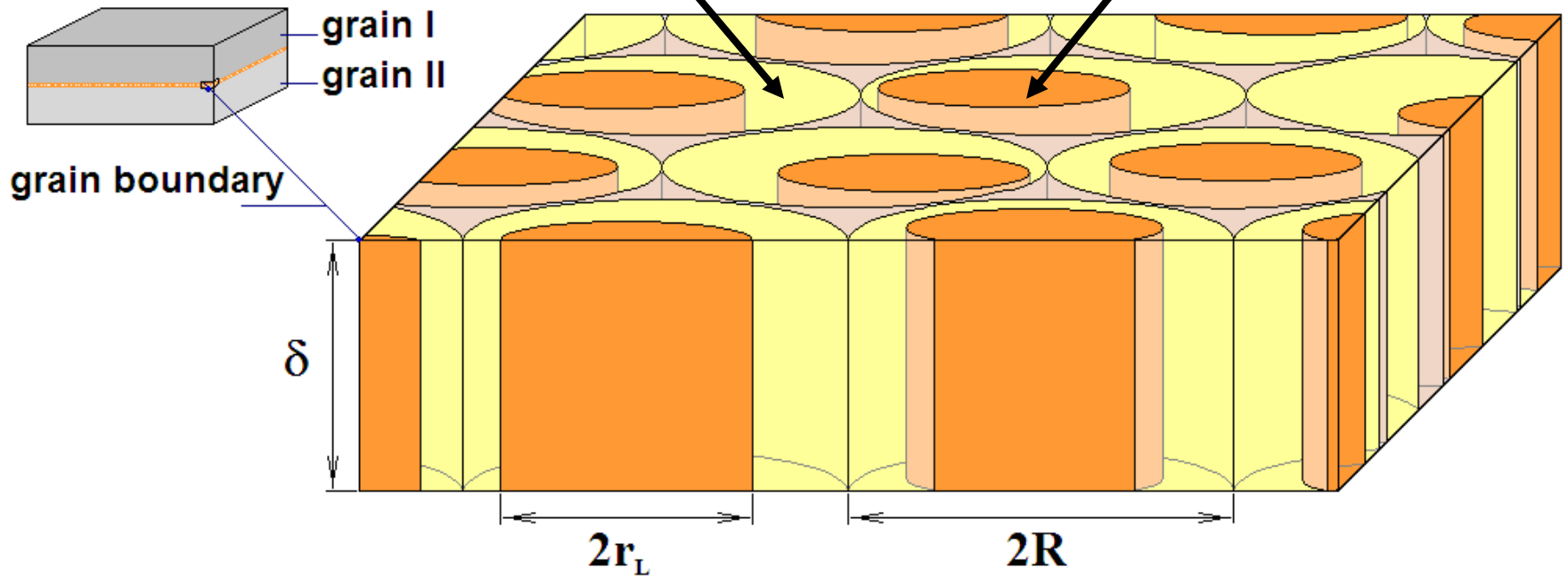
Структура границ зерен – смесь «порядка» и «хаоса»
Смесь «областей» упорядоченной и «областей» аморфной
структуры



Граница – смесь «порядка» и «хаоса»

Область упорядоченной структуры

Область аморфной структуры



Островковая модель структуры границы.
 R -радиус R -ячейки границы; rL -радиус
 L -островка границы.

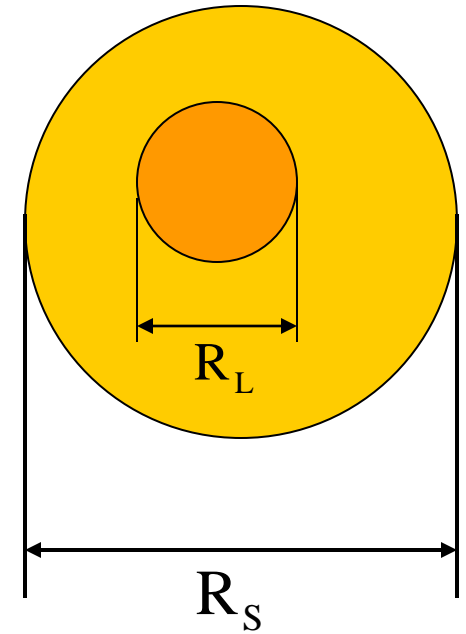


Относительный свободный объём

Элементарный объём границы

Относительный свободный объём:

$$\alpha = \frac{\Delta V_b}{V_m} = \frac{\text{доля "аморфной" фазы}}{\text{полная площадь границы}}$$





Энергия границ зёрен

Энергия границы зерна линейно зависит от величины свободного объема α :

$$\gamma_b = \left[\alpha \left(\lambda \rho \delta + 2\gamma_{S/L}^0 \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) - \gamma_0 \right) + \gamma_0 \right] - T \left[2\alpha S_{S/L} \left(1 + \frac{\delta}{r_L} \right) + S_b^c \right] = A\alpha + B$$

Параметры :

Относительный свободный объем границы зерна (α);

Поверхностная энергия S-фазы границы зерна γ^0 ;

Удельная теплота плавления (λ);

Плотность (ρ);

Ширина границы зерна (δ);

Энтальпия поверхности раздела S/L границы зерна $\gamma_{s/l}^0$

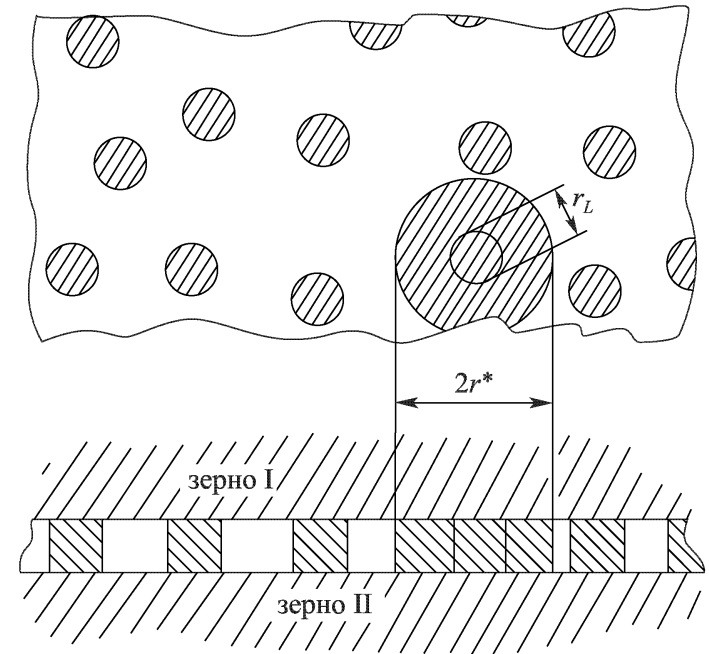
Энтропия поверхности раздела S/L границы зерна $S_{s/l}$



Зернограничная диффузия.

Для диффузионного массопереноса необходима гетерофазная флуктуация - плавление участка границы.

Необходима такая флуктуация, которая увеличивает размер произвольного островка L-фазы до такой величины, при которой он дотрагивается до соседнего островка.



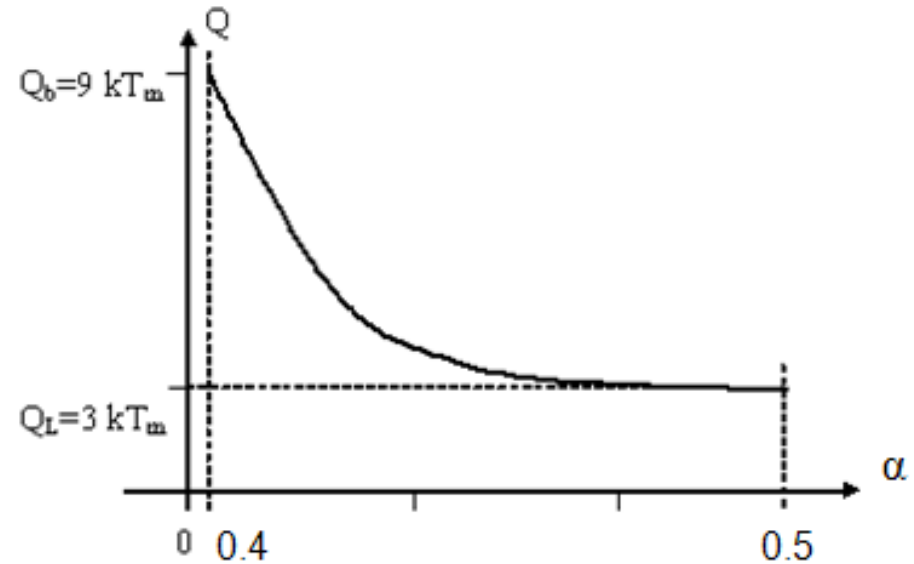


Зернограничная диффузия.

Выражения для энергии активации Q_b и коэффициента зернограничной диффузии D_b :

$$D_b = D_{b0} \exp\{-Q_b / kT\}$$

$$Q_b(\alpha) = Q_L + \left[A_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + A_2 \left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha}} - 1 \right) \right]$$



$$D_{b0}(\alpha) = \varphi D_{L0} \exp\left\{ \left[Z_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + Z_2 \left(\left(\frac{\alpha^*}{\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right) \right] / k \right\}$$

A_1, A_2, Z_1, Z_2 - термодинамические параметры материалов

Энергия активации нелинейно зависит от свободного объёма границ зёрен



Теория неравновесных границ зёрен

**Параметр, характеризующий структуру
большееугловой границы зерна – свободный объем**

Равновесные границы зерен :

Геометрически
необходимый
свободный объем

*[Seeger, Schottky, 1959
Aaron, Bolling , 1972
Ashby, 1978
Книжник, 1982
Wolf, 1989]*

Неравновесные границы зерен :

Геометрически необходимый свободный объем	+	Дополни- тельный свободный объем
--	---	---

**Неравновесные границы зерен – границы зерен, содержащие
дополнительный (избыточный) свободный объем**



ИСТОЧНИКИ

**дополнительного свободного объема –
внесенные в границу зерна решеточные дефекты**

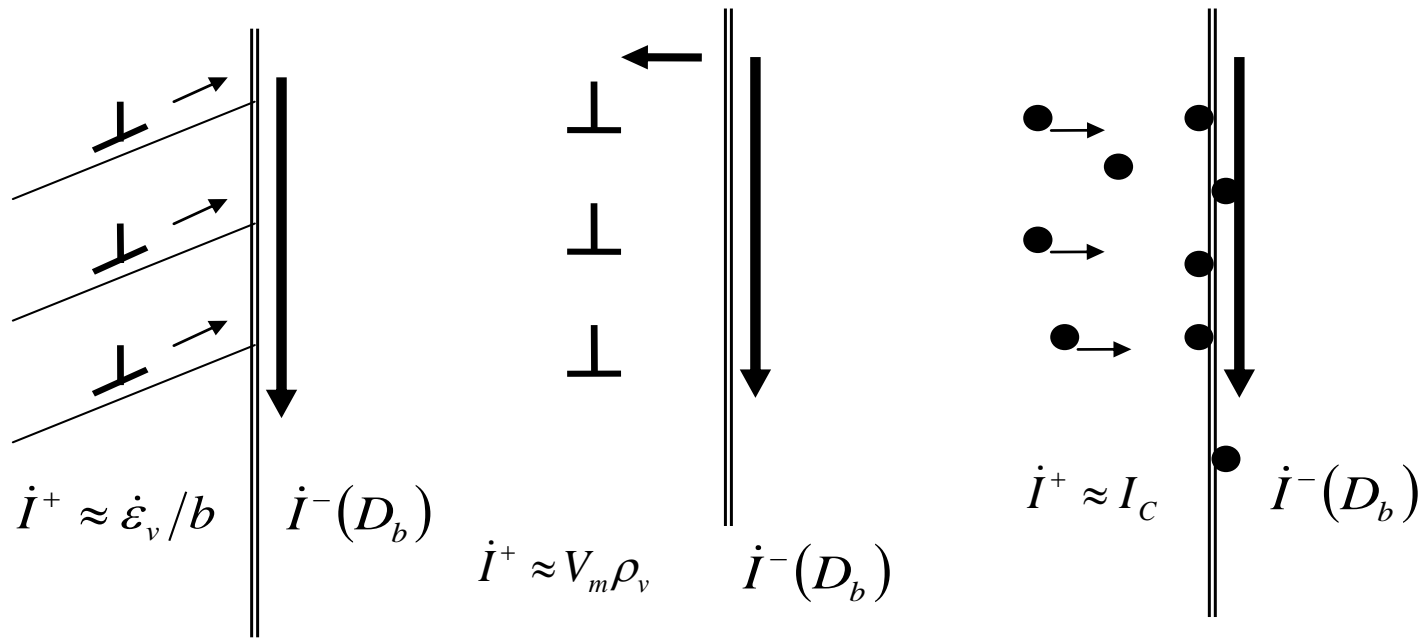


Уровень неравновесности определяется величиной дополнительного свободного объема, зависящей от плотности внесенных дефектов.



ПРОЦЕССЫ, влияющие на состояние границ зерен

- Предварительная деформация (величины $\Delta\varepsilon$)
- Деформация (со скоростью $\dot{\varepsilon}$)
- Миграция границ (со скоростью V_m)
- Сегрегация примесей (с интенсивностью \dot{C}_b)



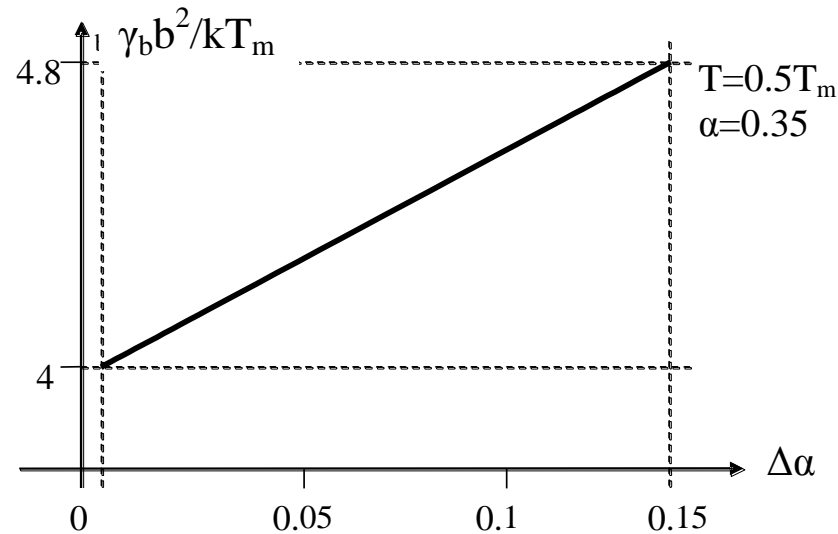
ПЕРЕХОД ОТ РАВНОВЕСНОЙ К НЕРАВНОВЕСНОЙ ГРАНИЦЕ ЗЕРНА

<p style="text-align: center;">Равновесная граница зерна</p>	<p style="text-align: center;">Переход: Равновесная граница зерна + дислокации, попадающие в ГЗ при деформации или миграции = неравновесная граница зерна</p>	<p style="text-align: center;">Неравновесная граница зерна: Граница зерна + делокализованные дислокации</p>
		
<p>Равновесный свободный объем α; Энергия $\gamma_b(\alpha)$; Коэффициент диффузии $D_b(\alpha)$</p>		<p>Равновесный свободный объем α + дополнительный свободный объем $\Delta\alpha$, связанный с внесенными в границу зерна дислокациями; Энергия $\gamma_b^*(\alpha + \Delta\alpha)$; Коэффициент диффузии $D_{b^*}(\alpha + \Delta\alpha)$</p>



Энергия неравновесных границ зерен

Свободная энергия границ зерен: $\gamma_b^+ = A(\alpha + \Delta\alpha) + B$



α - равновесный свободный объем ГЗ,

$\Delta\alpha$ - дополнительный свободный объем ГЗ

- Свободная энергия границ зерен линейно зависит от величины избыточного свободного объема.
- **Максимальное изменение энергии, связанное с переходом в неравновесное состояние, – 20%.**



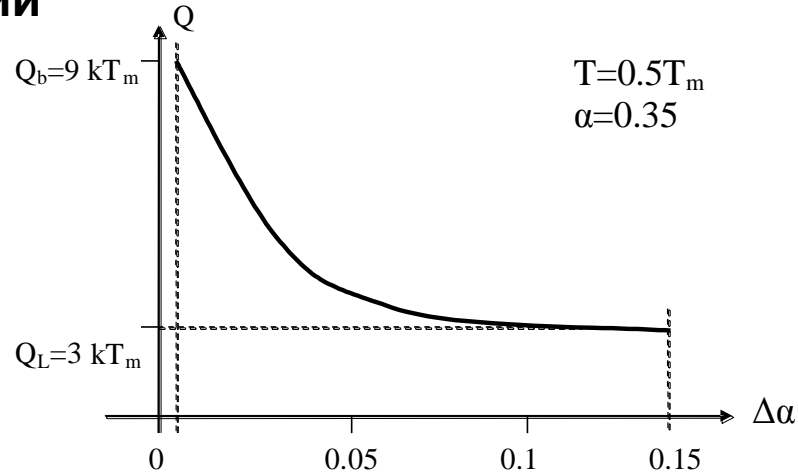
Параметры диффузии в неравновесных границах

Энергия активации зернограничной диффузии

$$Q_b^*(\alpha + \Delta\alpha) = A_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} - 1 \right) + B_1 \left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha}} - 1 \right) + Q_L$$

Энергия активации зернограничной диффузии нелинейно зависит от величины избыточного свободного объема

Максимальное изменение, связанное с переходом в неравновесное состояние, – 3 раза

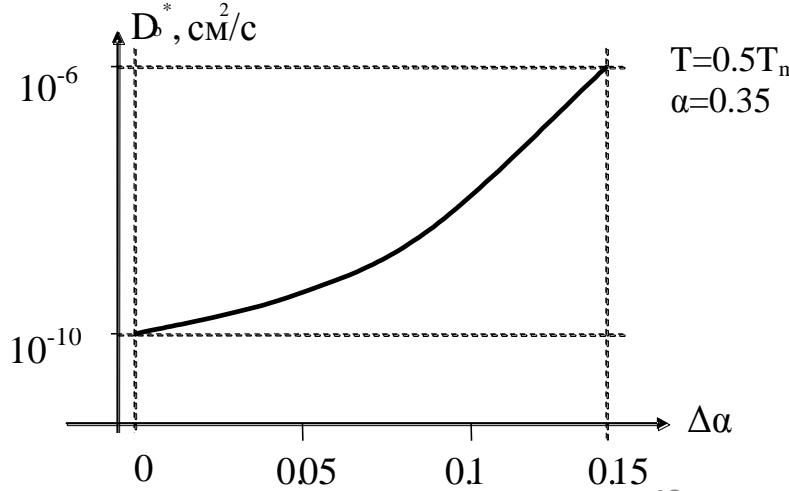


Коэффициент зернограничной диффузии

$$D_b^* = D_{b0}^*(\alpha + \Delta\alpha) \exp \left(- \frac{Q_b^*(\alpha + \Delta\alpha)}{kT} \right)$$

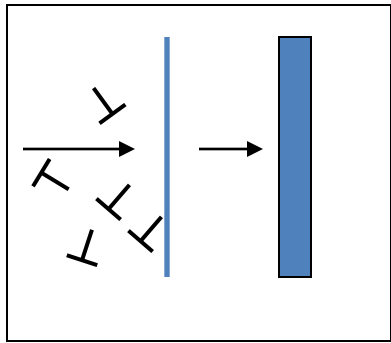
Коэффициент зернограничной диффузии нелинейно зависит от величины избыточного свободного объема

Максимальное изменение, связанное с переходом в неравновесное состояние, – 2-3 порядка



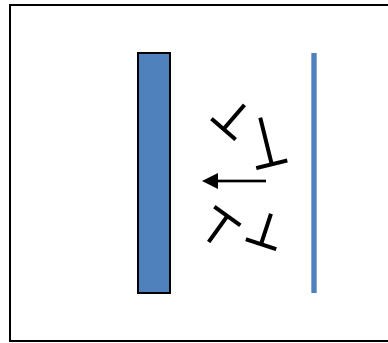


Изменения состояния границ при деформации и нагреве

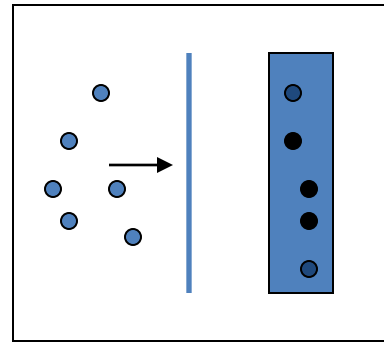


Деформация

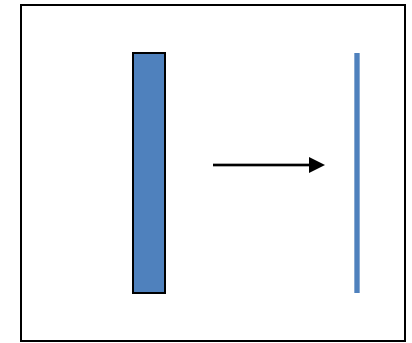
Выход дефектов
из зёрен
на границу зёрен



Рекристаллизация
Миграция границ



Зернограничная
сегрегация
при нагреве



Возврат структуры при
изотермической выдержке



МЕТОД описания процессов, контролируемых состоянием границ зёрен

- i. Определение “основного уравнения” процесса ψ и определение скорости процесса $\dot{\psi}$ как функции коэффициента зернограничной диффузии $\dot{\psi} = f(D_b^*, \psi)$.

- ii. Определение параметров равновесного свободного объема границ зерен: $\alpha(\gamma_b), \alpha(D_b), \alpha(D_{b0}), \alpha(P)$.

ë



МЕТОД описания процессов, контролируемых состоянием границ зёрен

III. Определение избыточного свободного объема границ зерен $\Delta\alpha$.

Определение следующих параметров	Пример: ССП
<p>3.1</p> <ul style="list-style-type: none"> • Тип дефекта • Источник избыточного свободного объема • Скорость внесения дефектов в границы зерен $I^+(\dot{\varepsilon}, \varepsilon, V_m, \dots) \quad (1)$	<p>Делокализация дислокаций в ГЗ</p> $I^+ = \dot{\varepsilon}_v / b$
<p>3.2</p> <ul style="list-style-type: none"> • Тип взаимодействия дефектов с границами зерен • Скорость движения дефектов $I^-(D_b^*, \dots) \quad (2)$	$I^- = \rho_b^4 / t_1$ $I^- = w_t^2 / t_2$
<p>3.3</p> <ul style="list-style-type: none"> • Стационарная плотность дефектов, внесенных в границу зерна φ^{st} $I = I^+ - I^- (= 0) \quad (3)$	$\rho_b^{st} \Delta b \approx A \dot{\varepsilon}_v^{1/4}$ $w_t^{st} \approx B \dot{\varepsilon}_v^{1/2}$
<p>3.4</p> <ul style="list-style-type: none"> • Тип взаимодействия дефектов с границами зерен, 	$\Delta\alpha = (\rho_b^{st} \Delta b + w_t^{st}) / w_0$

МЕТОД описания процессов, контролируемых состоянием границ зёрен

- iv. **Определение коэффициента диффузии в неравновесных границах зерен** $D_b^*(\alpha + \Delta\alpha)$.

**Решение системы
кинетических уравнений
(1) – (4) совместно с
уравнением для $D_b^*(\Delta\alpha)$**

**Решение вида:
 $I^{st}(D_b^*, t, T)$ и $D_b^*(\varphi, t, T)$**

- v. **Определение зависимостей $\psi(\dot{\varepsilon}, \varepsilon, V_m, \alpha, t, T)$**

**Замена $D_b \rightarrow D_b^*(\varphi)$ в "основном
уравнении" $\dot{\psi} = f(\psi, D_b^*)$.**



Список задач, решённых в рамках теории неравновесных границ зёрен

1. Энергия и энтропия границ зёрен
2. Зернограничная диффузия
3. Взаимодействие решёточных дислокаций с границами зёрен. Делокализация
4. Деформационно-стимулированная зернограничная диффузия
5. Возврат диффузионных свойств границ зёрен при отжиге
6. Влияние примесей на ЗГ диффузию
7. Модель температуры рекристаллизации в чистых металлах
8. Модель температуры рекристаллизации в сплавах
9. Зернограничная аккомодация
10. Сверхпластическое течение
11. Деформационно-стимулированный рост зёрен
12. Зарождение и рост зернограничных пор
13. Модель аномального роста зёрен
14. Модель влияния частиц второй фазы на миграцию границ зёрен и рекристаллизацию
15. Упрочнение при отжиге
16. Оптимальный размер зерна при сверхпластической деформации
17. Упрочнение в микрокристаллических материалах



Основные результаты

1. В условиях SPS наблюдается эффект нелинейного влияния малых изменений параметров на результаты спекания
2. Возможной причиной этой нелинейности является существенная нелинейность свойств неравновесных границ зёрен
3. Для учёта этих свойств можно использовать методы и подходы теории неравновесных границ зёрен
4. Для обеспечения возможностей проведения детальных исследований процесса SPS необходимо введение единой системы аттестации параметров исходного состояния, параметров описания процессов и параметров конечного состояния спечённого материала



Отдел физики металлов НИФТИ ННГУ

Спасибо за внимание



Ключевые параметры процесса SPS, по характеризации которых требуется конвенция

№	Параметры
1	Химический состав
2	Фазовый состав
3	Распределение частиц порошка по размерам
4	Агломерация
6	Форма и размер прессовки
7	Температура
8	Усадка
9	Плотность
10	Микротвердость
11	Трещиностойкость

