

II. Результаты научных исследований

УДК 666.3:548:53

Г. С. Олейник

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАЗВИТИЕ СОБИРАТЕЛЬНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ СПЕКАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Представлено матеріали короткого узагальнення даних про процеси та механізми проходження збиральної рекристалізації в керамічних матеріалах (головним чином на основі оксидів) з залученням результатів своїх досліджень неоксидних керамік. Показано, що на розвиток рекристалізації впливають технологічні (температура, спосіб спікання, швидкість нагрівання, домішки та інше) і структурні (пластична деформація, поліморфні перетворення, утворення та розклад твердих розчинів, вплив пор і включень інших фаз, розташованих в об'ємі зерен та по їх межах) фактори. Фізична природа впливу цих факторів на збиральну рекристалізацію обумовлена зміною рушійної сили рекристалізації та (або) рухливості міжзеренних границь.

Ключові слова: рекристалізація, зерно, границя, ріст, міграція, деформація.

Формирование зеренной структуры в керамических материалах, получаемых в условиях твердофазного спекания, проходит с участием различных механизмов массопереноса, реализуемых как процессы структурных превращений. В общем случае — это пластическая деформация, полиморфные и политипные превращения, образование и распад твердых растворов, химические взаимодействия, рекристаллизация — первичная (ПР) и собирательная (СР). Развитие двух последних процессов является определяющим в формировании масштаба зеренной структуры материалов. ПР проходит непосредственно в условиях развития значительных пластических деформаций (главным образом, при высоких давлениях и температурах) или постотжига после таких деформаций. Сведения о протекании ПР в керамических материалах частично обобщены в работах [1, 2]. Известные данные о процессах и механизмах СР в таких материалах имеют крайне разрозненный характер. Они относятся преимущественно к материалам на основе оксидов алюминия, циркония, магния и др., причем формирующихся в различных условиях спекания. В данной работе представлено краткое обобщение этих данных. Цель обобщения — это выявление возможностей регулирования зеренной структуры в керамиках, образующейся при СР, за счет структурных и технологических факторов. Представляется, что эти данные могут быть полезными как для технологов, так и исследователей, работающих в области проектирования микроструктуры материалов с целью оптимизации или реализации более высокого уровня необходимых свойств.

СР с точки зрения физической природы явления — это процесс укрупнения зеренной структуры в поликристаллическом материале, обусловленный поатомной миграцией межзеренных границ. При спекании порошковых материалов укрупнение зерен может осуществляться не только за счет СР, но и прохождения других механизмов поатомного массопереноса. Это осуществляется на этапе уплотнения при спекании пористых компактов материалов. По результатам многочисленных исследований основная роль СР в формировании зеренной структуры в оксидных керамиках проявляется обычно при относительной плотности порошковых компактов, близкой к 80–90% [3]. Поэтому в большинстве случаев ее протеканию предшествует укрупнение зерен в таких компактах за счет развития различных механизмов поатомного массопереноса. Влияние таких механизмов массопереноса на рост зерен отражает уравнение де Бурке [4]: $L^n - L_0^n = Kt$, где L — это размер зерна, выросшего за время t , L_0 — исходный размер, K — константа. Величина n зависит от механизма массопереноса, определяющего рост зерен: $n = 2$ — зернограничная диффузия, $n = 3$ — торможение диффузии на порах (или перенос вещества через газовую фазу при движущей силе $p = 2\gamma/L_n$, где γ — удельная поверхностная энергия, L_n — диаметр пор), $n = 4$ — объемная диффузия (или перенос через газовую фазу при $p = \text{const}$), $n = 5$ — поверхностная и зернограничная диффузия.

В целом СР — это одностадийный процесс, однако с формальной точки зрения при его развитии можно выделить два последовательно реализующихся этапа: первый — это появление центров роста, то есть зерен, границы которых способны мигрировать в контактирующие с ним зерна, второй — собственно рост таких зерен путем миграции границы в сопряженные с ними зерна. Для керамических материалов характерно несколько механизмов формирования центров роста зерен при СР.

В условиях развития СР, следующей за ПР, возникновение подвижной границы в поверхности сопряжения образующихся совершенных зерен и ее миграция с укрупнением одного зерна за счет поглощения другого определяет появление центров СР. При спекании порошковых частиц в отсутствие ПР протеканию СР предшествует формирование вначале межчастичных контактов, а затем подвижных границ, миграция которых и определяет рост зерен. К настоящему времени можно выделить следующие разновидности центров роста зерен при СР для керамических материалов, которые отличаются механизмами формирования.

1. Исходные независимые порошковые частицы. Это наиболее типичный случай. Они становятся центрами роста за счет формирования вначале перешейков между контактирующими частицами, а затем и подвижных границ. Начало роста зерна, обусловленного миграцией границ, контролируется размером возникающей шейки между контактирующими частицами. Такие границы возникают при радиусе перешейка, достигающего радиуса одного из соседствующих зерен. При спекании исходных частиц близкой дефектности центрами роста становятся в первую очередь наиболее крупные частицы [5]. Миграция их границ проходит к центру кривизны более мелких зерен, то есть имеет место рост зерна с вогнутыми границами за счет зерна с выпуклыми границами. По данным [6] начало такой миграции связано с преодолением энергетического барьера, определяемого соотношениями размеров контактирующих частиц и двухгранных углов. Величина такого барьера снижается до нуля, когда отношение между радиусами зерен достигает критического значения (R_c), а именно $R \rightarrow R_c = -[\text{Cos}\varphi_e]^{-1}$, где φ_e — двухгранный угол, опреде-

ляющий соотношение поверхностной и зернограничной энергии. Это обуславливает развитие поверхностного и зернограничного механизмов массопереноса. Именно эти типы массопереноса являются определяющими в формировании перешейков между частицами. На этот процесс оказывают влияние также размеры частиц, плотность компактов, параметры самодиффузии вещества частиц и др. В работе [7] также вводится определение критической величины радиуса (R^*) перешейка между зёрнами, образующегося за счет поэтапного массопереноса в условиях определенного значения пористости (рис. 1). После достижения этой величины имеет место миграция межзеренной границы, то есть развитие СР. Эту ситуацию отражает рассмотренная в [7] зависимость скорости рекристаллизации (dG/dt) от движущей силы СР (F), критического радиуса (R^*) и пористости (Π) — $dG/dt = F - 3\Pi \cdot \alpha / 2 R^*$, где α — безразмерный коэффициент.

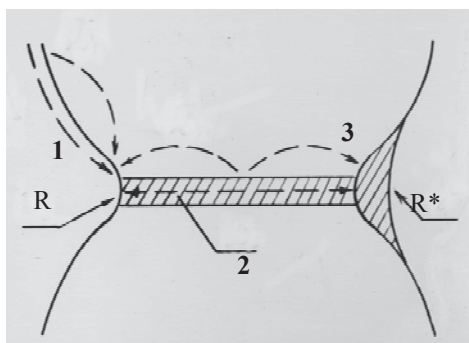


Рис. 1. Схема диффузионных потоков в области контакта частиц при твердофазном спекании, определяемых различными типами самодиффузии: поверхностная (1), зернограничная (2), объемная (3); исходный радиус кривизны в области контакта частиц (R) и критический размер (R^*), при достижении которого проходит собирательная рекристаллизация [7]

2. Монокристаллические образования, формирующиеся в процессе спекания на основе исходных частиц. Для центров этой разновидности можно выделить три механизма их возникновения.

2а. Формирование зародышей рекристаллизации на основе монолитных зональных обособлений, возникающих в результате неоднородности уплотнения и (или) наличия высокоплотных агломератов в исходном порошке. В таких образованиях проходят прежде всего процессы доуплотнения и прохождения СР (по сравнению с системой окружающих независимых частиц), вплоть до появления монокристаллических частиц. Это наблюдалось на примере спекания материалов на основе оксидов алюминия [8], магния и циркония, некоторых карбидов [9], в наших исследованиях при спекании монофазных материалов на основе нитрида алюминия.

2б. Механизм образования центров СР, который является типичным для спекания систем частиц субмикроскопических размеров и обусловлен химически активированной коалесценцией. Например, при спекании порошков AlN , TiN , TiC размерами менее 1 мкм, полученных методом плазмохимического синтеза, такая коалесценция активируется растворением кислорода (который всегда содержится в таких порошках) в приповерхностных слоях частиц [10, 11]. Особенность данного механизма состоит в том, что коалесценция проходит в монолитных группах (или агрегатах) частиц, контактирующих между собой через тонкие (5–10 нм) прослойки вещества, в котором содержится растворенный кислород (рис. 2). Фактически в этом случае коалесценция осуществляется как процесс сплавообразования, проходящий путем гомогенизации твердого раствора за счет диффузии кислорода из поверхностных слоев частиц в их объем. При этом монокристаллизацию агрегатов формально мож-

но представить как миграцию границ между частицами, отличающимися концентрацией кислорода.

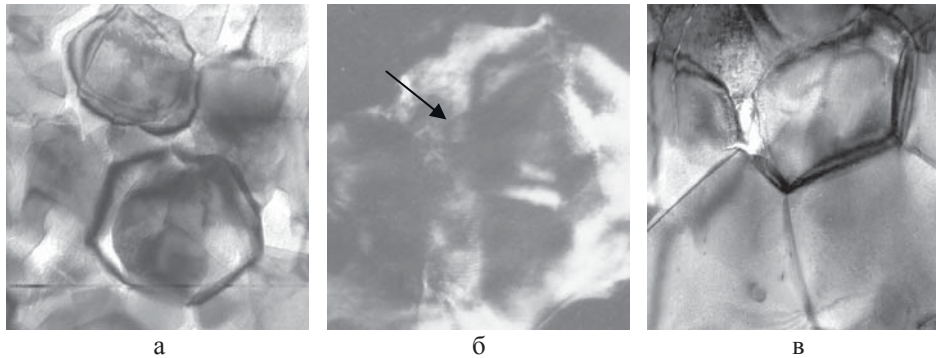


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение типичной микроструктуры компактов на основе порошка AlN (размер частиц 0,1–0,5 мкм) плазмохимического синтеза, спеченных при 1200 (а — общий вид, б — увеличенное изображение отдельного агрегата, как основы центра СР, стрелкой указана обогащенная кислородом прослойка) и 1600 °С (в — зеренная структура, сформированная в результате развития СР)

2в. Особый механизм формирования центров СР характерен для спекания ультрадисперсного алмаза (УДА) детонационного синтеза при $P = 8$ ГПа, в интервале $T = 1800–2300$ °С. Центры СР возникают в системе правильно ограниченных частиц размерами 1–7 нм в результате образования вначале поликристаллических агрегатов за счет ориентированной самосборки частиц по морфологически плоским поверхностям их огранки, а затем и последующей монокристаллизации агрегатов (рис. 3). Возможный механизм этого процесса монокристаллизации предложен в работе [12].

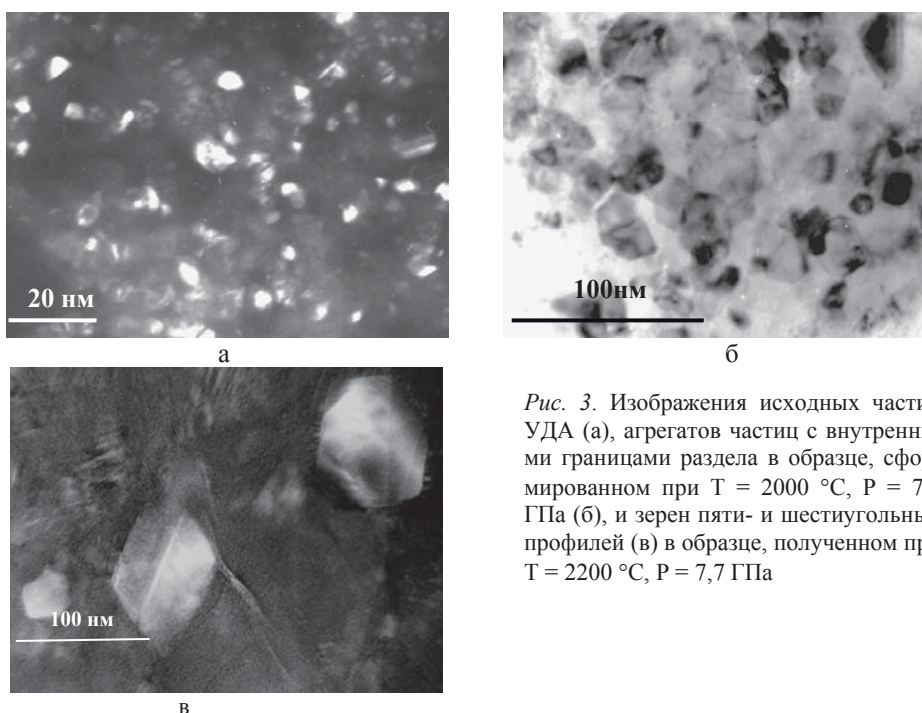


Рис. 3. Изображения исходных частиц УДА (а), агрегатов частиц с внутренними границами раздела в образце, сформированном при $T = 2000$ °С, $P = 7,7$ ГПа (б), и зерен пяти- и шестиугольных профилей (в) в образце, полученном при $T = 2200$ °С, $P = 7,7$ ГПа

3. Еще одна разновидность центров СР характерна для материалов, имеющих зерна с оболочечной субструктурой, то есть содержащих внутризеренные границы раздела, которые возникают непосредственно в процессе спекания. В отличие от двух первых случаев, где СР определяется миграцией границ межзеренного типа, в рассматриваемом имеет место миграция внутризеренной границы раздела вглубь исходных затравочных частиц, вплоть до их полного поглощения. Наиболее типичный пример образования таких центров СР — это материалы на основе карбида (рис. 4) и нитрида кремния [13, 14]

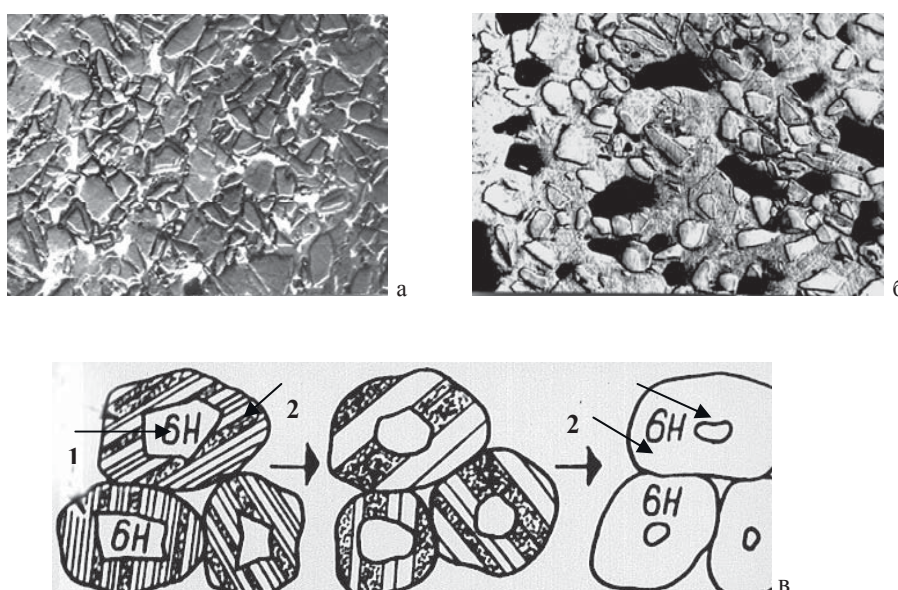


Рис. 4. Типичные микроструктуры самосвязанного карбида кремния, полученного при T °С (а — 1800 и б — 2400), и схема (в) развития СР за счет миграции внутризеренной границы (между первичными частицами 1 и образующейся при спекании оболочкой 2 вторичного SiC)

Относительно миграции границ при СР металлических материалов имеется несколько точек зрения. Первые из них основаны на предположениях, что миграция границы обусловлена а) поатомным массопереносом, б) миграцией групп атомов, в) коллективными перескоками атомов, г) за счет развития двухстадийного процесса — плавление групп атомов в приграничной области одного зерна и кристаллизация на другой стороне границы в области второго зерна [15, 16]. Известны также представления, что миграция границ может осуществляться за счет скольжения содержащихся в ней дислокаций или движения зернограничных ступеней [16, 17], перемещения дислокационных петель [18], с участием диффузии сеток трубчатых дислокаций [19]. Причем в работе [17] сделано заключение, что элементарный акт движения границы только с помощью зернограничных выступов является единственно возможным для сохранения структуры границы. Наиболее известные теоретические модели миграции границ зерен в зависимости от их структурного состояния рассмотрены в работе [20].

В настоящее время имеются представления [21, 22], что развитие СР в мелкозернистых и нанодисперсных материалах может контролироваться не

миграцией межзеренных границ, а перемещением тройных стыков зерен. По данным [21], условие миграции определяется следующим: размер зерна должен быть меньше величины характерного размера (a^*), определяемого как отношение подвижности границы ($m_{гр.}$) к подвижности тройного стыка ($m_{ст.}$). В работе [17] показано, что движущая сила тройного стыка зерен ($F_{ст.}$) определяется только величиной угла (φ) в стыке при условии, если поверхностная энергия стыкующихся зерен (γ) при равновесном угле (120°) одинакова. Она может быть представлена в виде такой зависимости $F_{ст.} = \gamma (2\cos\varphi/2-1) / (\sin \varphi/2)$.

Имеются также эпизодические данные о следующих механизмах массопереноса при развитии СР в оксидных керамиках. По результатам исследований механизмов массопереноса при укрупнении зеренной структуры при спекании целого ряда оксидов (Al_2O_3 , BeO , CaO , MgO , SiO_2 , $CaSiO_3$) сделано заключение [23], что кинетика нормального роста зерен контролируется зернограничной самодиффузией атомов кислорода. По данным [24], рост зерен при спекании нанодисперсного (25 нм) порошка оксида алюминия в интервале $T = 1400-1800$ °С может определяться диффузией катионов. По предположению [18] в материале на основе оксида алюминия с добавкой оксида магния миграция границ возможна с помощью дислокационных петель. На этом основан один из возможных механизмов ингибирующего влияния MgO на рост зерен при спекании Al_2O_3 . Отметим, что в большей мере являются подтвержденными такие механизмы указанного влияния, как формирование твердого раствора в системе $MgO-Al_2O_3$, химическое взаимодействие с образованием шпинели, а также образование адсорбированных слоев MgO по границам зерен Al_2O_3 .

Несмотря на столь большое разнообразие представлений о механизмах миграции границ при СР в феноменологических исследованиях, в том числе и применительно к керамическим материалам, обычно такую миграцию рассматривают как диффузионный поатомный механизм массопереноса, осуществляемый в направлении, перпендикулярном плоскости границы. Используемые для оценки параметров процесса СР в металлах зависимости применяются также и для керамических материалов.

В целом СР — это релаксационный процесс структурной перестройки. Согласно [25], в этом случае скорость процесса перехода (V) термодинамической системы из одного состояния в другое является функцией двух переменных $V = f(\Delta F, D)$, где ΔF — движущая сила реакции перехода (термодинамический фактор), D — диффузионная подвижность атомов (кинетический фактор). ΔF определяется разностью свободных энергий исходного и конечного состояний. Отсюда очевидно, что все воздействия, так или иначе оказывающие влияние на свободную энергию системы зерен и скорость диффузионного перемещения границ, влияют и на развитие СР. Термодинамический фактор, определяющий начало СР, может быть обусловлен исходным структурным состоянием в системе частиц (например, в случае применения порошков различных размеров, предварительно сильно деформированных порошков и др.) или возникает в результате вызванных внешним воздействием структурных превращений при спекании, которые способствуют появлению между зернами градиента свободной энергии.

СР в керамических материалах может проходить в условиях спекания свободно насыпанных порошков, спекания пористых прессовок — при свободном спекании или под действием внешних нагрузок, вплоть до высоких давлений ($P > 1$ ГПа), при механических испытаниях, при нагреве, развитии деформации путем ползучести, в том числе и сверхпластичности, при пропускании электрического тока и др. В целом движущая сила СР в керамических

материалах может определяться градиентом зернограничной, поверхностной, объемной, химической, электромеханической и др. энергий, а также при наличии градиента температур, концентрации вакансий и др. Ее развитие может быть обусловлено не только движущей силой одной физической природы, но и сочетанием движущих сил различного происхождения. Например, в условиях деформации, то есть развития динамической СР, ΔF может создаваться сочетанием градиентов внутренних напряжений в зернах и зернограничной энергии. В наиболее типичных случаях движущая сила СР определяется зернограничной энергией. В этом случае движущая сила роста ΔF_i кристалла размером R_i , граница которого имеет энергию γ_i при отсутствии тормозящей силы, описывается выражением $\Delta F_i = 2(\gamma / r - \gamma_i / R_i)$, где r — средний размер зерен матрицы, окружающей зерно размером R_i , а γ — средняя энергия границ между такими зернами. Практически всегда R_i растущего зерна больше r окружающих зерен [26]. Крайне редко реализуется так называемое отрицательное укрупнение, когда проходит рост более мелких зерен за счет крупных. Это имеет место при контактировании зерен в упруго-мягких кристаллографических направлениях и является характерным для веществ с упругоанизотропными кристаллическими решетками. В наших исследованиях мы наблюдали отрицательное укрупнение зерен на материалах на основе нитрида алюминия, формирующихся с участием политипообразования.

Градиент упругой энергии, определяемый различной плотностью дефектов в пластически деформированных зернах, обуславливает появление движущей силы $\Delta F = \Delta \rho G b^2$, где $\Delta \rho$ — разность плотности дислокаций (или величина внутренних напряжений) между зернами, разделенными высокоугловой границей, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргера дислокаций. Граница в этом случае движется в сторону зерна с повышенной плотностью дислокаций [27].

Движущая сила химической природы, то есть обусловленная растворением примесей в решетке рекристаллизующейся фазы, определяется плотностью энергии деформации U_d , вызванной изменением параметров решетки при образовании твердого раствора. Для ее определения предложена следующая зависимость: $U_d = k \varepsilon^2 / E$, где ε — величина деформации, E — модуль упругости, k — безразмерный коэффициент [16].

При пропускании электрического тока возникает электромеханическая сила миграции границ зерен, что и определяет в этом случае движущую силу СР. Указанная сила обусловлена рассеянием электронов на границах зерен. Например, по [17] при плотности тока $J \sim 10^6$ А/см², проходящего через образец, движущая сила может достигать 10 Н/см², что соответствует движущей силе, создаваемой плотностью дислокаций $\rho \sim 10^{10}$ · см⁻². Рекристаллизация при пропускании электрического тока наблюдалась на примере оксида алюминия [28], титаната бария (при комнатной температуре в тонких слоях) [29] и др.

В процессе спекания физическая природа движущей силы СР может изменяться. При спекании монофазных керамик часто проходит СР при смене градиента зернограничной энергии на поверхностную, что обусловлено возникновением в огранке растущих зерен плоскостей с низкой поверхностной энергией. Диагностическим микроструктурным признаком такой ситуации является переход от равноосной округлой формы зерен до хорошо выраженной полиэдрической, в том числе и анизометричной (в форме пластин, призм и др.). Типичный пример такой ситуации — это укрупнение зерен в монофазном материале на основе высокочистых порошков оксида

алюминия с увеличением длительности спекания [30, 31]. На начальном этапе СР контролируется градиентом зернограничной энергии, а с увеличением длительности процесса появляются зерна-пластины, развитые поверхности которых ограничены базисными плоскостями, являющимися плотноупакованными и соответственно имеющими наименьшую поверхностную энергию. В дальнейшем развитие зеренной структуры контролируется градиентом поверхностной энергии, то есть имеет место увеличение площади плоскостей базисной огранки.

Рост зерен при СР определяется скоростью миграции их границ (V), которая, в свою очередь, зависит от движущей силы процесса (ΔF) и подвижности границ (M): $V = \Delta F \cdot M$. Подвижность, в свою очередь, обусловлена структурным состоянием границы и параметрами самодиффузии вещества рекристаллизующихся зерен. В отсутствие ориентационной зависимости (то есть роста зерна в определенном кристаллографическом направлении) подвижность гра-

ницы определяется главным образом зернограничной энергией: $M = \frac{G^2 - G_0^2}{2\gamma t}$

где G и G_0 — это конечный и исходный размеры зерна, соответственно, γ — зернограничная энергия, t — время изотермического отжига [32]. В целом энергия границы, а значит и ее подвижность зависят от ее структурного состояния, определяемого такими характеристиками как угол разориентировки, наличие напряжений, кристаллографическая огранка, присутствие примесей, включений других фаз, пор, примесных атмосфер, зарядовое состояние и др. В процессе СР структурное состояние границ может изменяться за счет следующих факторов: пластической деформации, фасетирования с образованием ступеней, ограненных плоскостями с низкой поверхностной энергией, нарушения стехиометрии вещества рекристаллизующейся фазы, отрыв или захват примесей и включений, взаимодействия с субзеренными дефектами и др. Все эти факторы будут влиять на скорость миграции границ и скорость роста зерен при СР в целом.

Основное уравнение СР — это зависимость размера зерна (R) от времени спекания (t): $R = kt^n$, где k — константа, являющаяся функцией температуры, а n имеет значения 0,5 для нормального и 0,25 для аномального роста зерен. При однородном увеличении размеров зерен имеет место так называемый нормальный рост, а в случае быстрого увеличения размеров только некоторой части зерен (равномерно по объему отдельных зерен, их групп в локальных объемах или в поверхностных слоях спекаемых образцов или изделий материалов) проходит так называемый прерывистый рост или аномальный, который именуется также вторичным [16, 20, 32]. В этом случае речь идет об аномальной собирательной рекристаллизации (АСР). Аномальный рост зерен описывается зависимостью $X = 1 - \exp[-g(t)]$, где X — объемная фракция крупных зерен в матрице более мелких зерен, $g(t)$ — общая функция времени. Диагностический признак развития АСР при спекании — это наличие зерен размерами большими, чем $3R$ (где R — средний размер зерна). Если развитие АСР контролируется только зернограничной энергией, то эта рекристаллизация может перейти в стадию нормальной. Такой переход не может произойти, если появляется дополнительная движущая сила или же происходит смена движущей силы.

В работе [32] показано, что основой развития АСР является принцип максимальной скорости уменьшения свободной энергии в системе зерен при спекании. Это реализуется в том случае, когда центры роста зерен имеют макси-

мальную движущую силу и(или) границы с максимальной подвижностью по сравнению с окружающими зёрнами.

Из изложенного видно, что размер зёрен, образующихся при СР, зависит от величины движущей силы, скорости миграции и подвижности границы. Соответственно, влияние различных факторов (структурных и технологических) на названные характеристики будет оказывать влияние также и на рост зёрен. На примере спекания металлических материалов установлено, что основными из них являются физическая природа и величина энергии, определяющей движущую силу СР, температура и деформация при спекании, величина и характер пористости в системе частиц, структурный механизм (или сочетание механизмов) поатомного массопереноса на стадии спекания пористых компактов, параметры самодиффузии рекристаллизующегося вещества, структурное состояние границы, наличие примесей и включений других фаз [16, 17, 20, 26, 27, 32, 33].

Далее рассмотрим влияние различных факторов на протекание СР при спекании керамических материалов. Отметим, что при рассмотрении будут приведены ссылки только на отдельные работы (из большого множества существующих), где показано влияние некоторых выделенных нами факторов на развитие СР.

Исходные порошковые частицы. При спекании порошковых прессовок центрами СР, как было рассмотрено выше, становятся в первую очередь наиболее крупные частицы. Это обусловлено большей скоростью образования подвижной границы между такими частицами и контактирующими с ними более мелкими. При наличии частиц правильной кристаллографической огранки или их фрагментов в движущую силу рекристаллизации будет давать вклад и поверхностная энергия плоскостей огранки. Это будет способствовать тому, что такие частицы при росте будут сохранять или формировать огранку плоскостями с низкой поверхностной энергией. На этом эффекте основан известный технологический прием получения самоармированных материалов путем введения в исходную порошковую смесь затравочных кристаллов или их осколков анизометричной формы. В наибольшей мере это распространено при получении материалов на основе нитрида кремния [14].

Деформационная предобработка порошков способствует снижению начальной температуры СР при их спекании, а также оказывает влияние на скорость роста зёрен, что обусловлено возрастанием движущей силы за счет энергии деформации MgO [7], ZrO₂ [34, 35].

Роль размера исходных порошковых частиц в развитии СР определяется его влиянием на уплотнение, формирование межчастичных перешейков, а также на протекание структурно-фазовых превращений при спекании.

Примеси. Их влияние на развитие СР среди других указанных факторов наиболее многообразно. Выделим несколько наиболее типичных случаев.

1. Примеси, находящиеся в исходной порошковой смеси, в процессе СР могут растворяться в зёрнах основной составляющей. При этом возможно как подавление диффузионной подвижности в системе зёрен, так и, наоборот, ее активация. Растворение примеси с формированием вакансий способствует увеличению подвижности границ, и наоборот, при снижении концентрации вакансий подвижность границы уменьшается. В первом случае — это пример развития известного процесса химически индуцированной миграции границы. Имеется точка зрения, что в этом случае, наряду с вакансиями в активацию процесса может давать существенный (или определяющий) вклад и так называемая когерентная деформация, вызванная размерным несоответствием ато-

мов при образовании твердых растворов. Для оксидных керамик эти вопросы обсуждены в [36–38].

В настоящее время идентифицировано много примесей, растворяющихся в решетках оксидных и неоксидных фаз и оказывающих влияние на рост зерен при спекании материалов на их основе. Укажем некоторые примеры. Для оксида алюминия — это добавки Fe_2O_3 [38], Cr_2O_3 [39], TiO_2 [40]), титаната бария — GdO , DyO [41], Mn , Cu , Nb , Sb [42], фтористого лития — Na , Mg , Al [43], карбида кремния — Al [44], бориды Ta , Ti и Zr [45], B , B_4C [46] и др. Наиболее детально среди известных керамик изучено влияние примесей различной природы на СР в материалах на основе диоксида циркония [47]. Установлено, что при введении двух- и трехвалентных веществ (Ca , Mg , Y , Yb , In , Sc) подвижность границ зерен диоксида циркония снижается, а при добавке пятивалентных веществ (напр., Ta , Nb) — остается неизменной или возрастает. Это обусловлено особенностями взаимодействия примесей с границами зерен.

Величина концентрации примесных добавок также может оказывать влияние на изменение размеров зерен при СР оксидных керамик. Один из наиболее типичных примеров — это добавка Cr_2O_3 в случае керамики на основе оксида алюминия. Установлено [39], что при спекании (в интервале $T = 1600\text{--}1800$ °С) керамики с добавкой Cr_2O_3 в количестве 2,5–7,5% (мас.) имеет место значительное увеличение размеров зерен Al_2O_3 , а при ее концентрациях $>7,5\%$ (мас.), наоборот, уменьшение даже по сравнению с материалом, полученным при спекании без добавки.

2. Примеси, растворенные в исходных частицах рекристаллизующейся фазы, также могут оказывать влияние на рост зерен. Особенность заключается в том, что при выходе примесей из решетки, в том числе и путем образования изолированных выделений по границам, может увеличиваться концентрация вакансий в приграничных областях зерен, что и приводит к увеличению скорости миграции границ. Это убедительно показано на примере керамики на основе BaTiO_3 , легированной Nb [48], керамики элементного состава Pb-La-Zr-Ti при уменьшении концентрации лантана [49], материала на основе TiO_2 , легированного барием и ниобием [50], и др.

3. Примеси могут взаимодействовать с зернами рекристаллизующейся фазой с образованием новых соединений в виде прослоек по границам зерен, что безусловно полностью подавляет развитие СР.

4. Примеси могут образовывать адсорбированные слои в границах зерен, блокируя таким образом их миграцию. Тормозящая сила (F), создаваемая примесной атмосферой, зависит от концентрации примесей (C_∞) и скорости миграции границы (V) согласно зависимости $F = \alpha C_\infty \cdot V$ (α — безразмерный коэффициент). По данным [20], движущая сила миграции границы с примесной атмосферой зависит также от силы взаимодействия между атомами примеси и границей. Для керамических материалов на основе веществ с высокой долей ионной составляющей химической связи это имеет особое значение, учитывая наличие заряда в границах, что обуславливает возможность электростатического взаимодействия как дополнительной составляющей тормозящей силы. Это показано на примере изучения легирования монофазного фторида лития примесями различной валентности (Na , Mg , Al) [43], изучения влияния нестехиометрии на подвижность границ в алюмо-магниевого шпинели [51] и др.

5. Примеси, растворяясь в кристаллической решетке зерен рекристаллизующейся фазы, могут изменять степень анизотропии решетки, что оказывает влияние на формирование кристалломорфологии растущих зерен. Примером

этого может быть рост зерен диборида титана в форме пластин при растворении в нем железа [52], диборида ниобия при растворении в нем титана [53], изменение кристалломорфологии зерен Al_2TiO_5 в присутствии оксидов ванадия, хрома [54] и др.

Включения частиц других фаз в объеме материалов. В этой ситуации чаще всего имеет место замедление скорости роста зерен матричной фазы из-за уменьшения протяженности межзеренных границ. Это обусловлено структурными превращениями, осуществляемыми при контактировании частиц фазовых составляющих. Наиболее типичны случаи — это химическое взаимодействие с формированием прослоек новых фаз и образование твердых растворов. Может проходить также захват зернами рекристаллизующейся фазы частиц примесных фаз. Чаще всего это реализуется при использовании исходных порошков составляющих фаз, отличающихся размерами, при этом имеет место рост зерен фазы с большим размером исходных частиц и захват более мелких частиц. Этот принцип положен в основу создания нанокмпозитов, отличительной особенностью микроструктуры которых являются двухфазные зерна (то есть с микродуплексной субструктурой), которые формируются в процессе спекания. Наиболее известны высокопрочные композиты составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ni}$ [55], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ [56], которые созданы на основе указанного принципа.

Наличие примесных атомов, растворяющихся в фазе -добавке, также может оказывать влияние на развитие СР. Например, в материале на основе оксида алюминия с добавкой диоксида циркония присутствие трехвалентного церия блокирует границы частиц фазы включений и таким образом повышает подвижность границ зерен оксида алюминия. Это способствует отрыву таких границ и включению частиц диоксида циркония в зерна Al_2O_3 . В дальнейшем развитие СР оксида алюминия проходит беспрепятственно. При наличии четырехвалентного церия указанный эффект отсутствует, и частицы диоксида циркония однородно распределены между зернами оксида алюминия, блокируя таким образом их рост [57].

Включения инородных фаз в мигрирующих границах также способствуют блокированию их миграции. Тормозящая сила (F), создаваемая расположенными в границе включениями, зависит от их объемной доли (f) и размера (r) согласно зависимости $F = 3\sigma f/2r$ (где σ — удельная поверхностная энергия). Это так называемое Зинеровское торможение роста зерен [20]. Отметим, что приведенная для F зависимость одна из известных, предложенных другими авторами. Сведения о них, а также данные о влиянии объемной доли включений, характера их распределения (в границах, стыках зерен) на размер зерен рекристаллизующейся фазы обобщены в работе [58]. В этой же работе на примере кальцита с добавкой оксида алюминия установлено, что величина размера зерна (D) в зависимости от объемной доли включений может быть выражена как $D \sim 1/f^m$ при изменении значения m от 0,5 до 0,25. При определенных условиях возможен отрыв границ от включений и захват последних в объем зерен. На такой процесс радикальное влияние оказывает соотношение подвижности границ составляющих фаз и с учетом этого возможно управление пространственной локализацией включений в материале. По данным работы [20] размер зерна рекристаллизующейся фазы (D_{\min}), образованный на стадии равновесия движущих и тормозящих сил, обусловленных включениями в границе, может быть определен по следующей зависимости: $D_{\min} \approx 2r / f$. В [32] приводится ссылка и на другую зависимость: $D_{\min} \approx 0,2r/f$. Она получена на основе экспериментальных исследований поликристаллического оксида магния.

На эффекте блокирования роста зерен за счет присутствия других фаз (в границах зерен и в объеме материала) основан один из наиболее эффективных способов получения керамических композитов с сохранением в материалах размеров зерен фазовых составляющих, близких к размерам их исходных частиц, а также уменьшенных при спекании. Последнее может быть обусловлено за счет формирования в границах контактирования зерен исходных фаз прослоек другого химического состава, появляющихся при спекании за счет взаимодействия исходных составляющих с образованием новых фаз или формирования твердых растворов.

Межзеренные поры. По природе влияния на развитие СР в керамиках межзеренные поры (объемные) и изолированные, расположенные в границах зерен и их стыках, отличаются. В первом случае на развитие СР оказывает влияние величина пористости (это было уже отмечено выше), а также морфология пор. На примере оксида алюминия убедительно показана отрицательная роль щелевой пористости как в процессе уплотнения, так и при росте зерен [59]. Присутствие такой пористости в значительной мере способствует торможению укрупнения роста зерен в целом, поскольку в этом случае имеет место преимущественно поверхностная диффузия. Только после фрагментации щелевидных пор с формированием на их основе изолированных пор появляются мостики срастания между частицами. Это определяет включение механизмов зернограницного и объемного массопереноса, что обуславливает появление центров роста зерен и развитие СР.

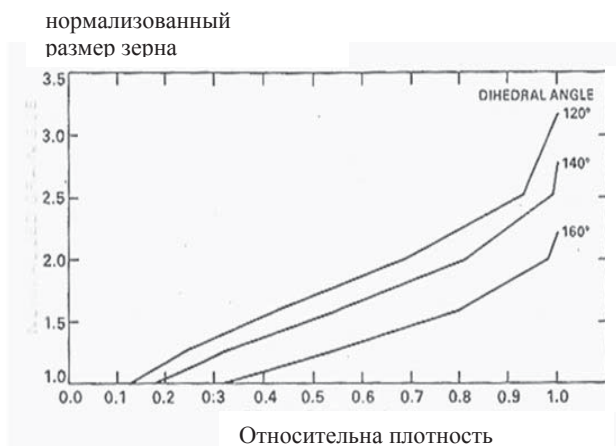


Рис. 5. Соотношение между размером зерен и относительной плотностью порошковой прессовки при различном размере диэдрального угла (данные расчета на примере исходных частиц в форме сфер [6])

В целом теоретически показано [6] (рис. 5) и экспериментально подтверждено многими исследованиями [напр. 3], что при спекании оксидных керамик (на основе исходных частиц различной дисперсности) с увеличением плотности порошковых прессовок проходит также увеличение размеров зерен. На начальном этапе уплотнения этот процесс может контролироваться диффузионным поатомным массопереносом, а в дальнейшем (при относительной плотности близкой к 80–90%) — за счет массопереноса путем миграции межзеренных границ, то есть развития СР.

Поры в границах. При расположении изолированных пор по границам растущих зерен создается тормозящая сила миграции границ $F = 2\gamma f/r$, которая зависит от диаметра пор (r) и расстояния между ними (f), а также величины зернограницной энергии (γ) [20]. В условиях, когда скорость миграции границы становится выше аналогичной для пор, может произойти отрыв границы от

пор. При этом поры остаются в виде цепочек, замкнутых в объеме зерен. Это явление установлено на примере большого количества монофазных керамик, наиболее характерно для материалов, получаемых при спекании субмикро- и нанодисперсных порошков (например, диоксида циркония [60], нитрида титана [11]).

Внутризеренные структурные превращения, которые осуществляются в системе зерен непосредственно в процессе спекания или постобработок (термической, термомеханической, термохимической).

Пластическая деформация оказывает влияние на развитие статической и динамической СР. Важной особенностью в этом случае является изменение энергии активации роста зерен. Например, в случае диоксида циркония установлено [61], что при $T = 1350\text{--}1650\text{ }^\circ\text{C}$ для статического роста она составляет 580 Кдж/моль, а для динамического (в условиях деформации от растягивающей нагрузки) при тех же температурах — 520 Кдж/моль. При этом в известной зависимости размера полученного зерна (D) при исходном размере (D_0) от времени (t) $D^n - D_0^n = kt$ в случае динамического роста показатель $n \approx 3$, а величина кинетической константы k больше, чем для статического роста (рис. 6).

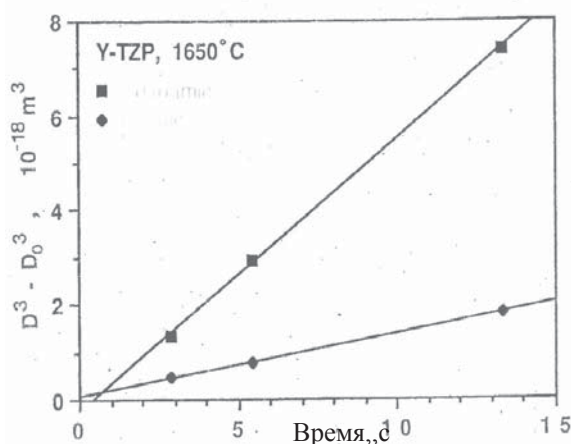


Рис. 6. Изменение размера зерна в поликристаллическом ZrO_2 при статическом (\blacklozenge) и динамическом (\blacksquare) росте с увеличением длительности изотермической выдержки при спекании [61]

По данным [62], ускорение роста зерен диоксида циркония в условиях сверхпластичности в сравнении со статическим ростом также объясняется активирующим действием пластической деформации в приповерхностных зонах зерен, и, в частности, обусловленной ее протеканием высокой концентрацией точечных дефектов. Модель деформационно-стимулируемого роста зерен при сверхпластической деформации керамических материалов предложена в работе [63].

Активирующее влияние деформации на динамический рост зерен подтверждено и на примере оксида алюминия. В работе [64] показано, что при деформации в условиях неосевого сжатия при $T = 1250\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ скорость роста зерен больше, чем в случае статического роста в том же интервале температур. В этой же работе отмечается, что в литературе приводятся значения энергии активации динамического роста зерен для оксида алюминия в диапазоне от 410 до 625 Кдж/моль. При деформации высокоплотного оксида алюминия с размером зерен $\sim 0,35\text{ }\mu\text{м}$ в условиях сжатия при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ проходит пластическое формоизменение зерен и их дальнейший рост в форме пластинок, ограниченных базисными плоскостями (размерами в развитой поверхности до 10 $\mu\text{м}$). Это определяет возникновение морфологической и кристаллографической текстур в поликристаллических образцах [65].

В условиях деформации керамики на основе Al_2O_3 (монофазной и с добавкой MgO) в интервале 1250–1500 °С выявлено деформационное упрочнение, обусловленное ростом зерен [66]. Установлено, что рост зерен проходит пропорционально величине пластической деформации. При этом характер зависимости скорости роста зерен от скорости деформации аналогичен подобной зависимости для металлов в условиях сверхпластической деформации.

Полиморфные превращения. Их влияние на развитие СР наиболее многообразно. Например, в диоксиде циркония такие превращения (например, тетрагональная модификация \rightarrow кубическая) могут подавлять укрупнение зерен, что обусловлено появлением в системе зерен межфазных границ, являющихся малоподвижными по сравнению с границами между зернами одной и той же модификации, то есть обычного межзеренного типа [67]. Стабилизация зеренной структуры (то есть сохранение размеров зерен) характерна и для материалов на основе вюртцитного нитрида бора BN_v , при спекании которых (в условиях высоких давлений и температур) проходит послойное кристаллоориентированное фазовое превращение $BN_v \rightarrow BN_{cf}$. Вследствие такого процесса формируются гетерофазные зерна ($BN_v + BN_{cf}$ + многослойные политипы) с микропластинчатой субструктурой и композиционными межфазными границами, которые являются малоподвижными. Только формирование монофазного (BN_{cf}) состояния в зернах способствует развитию СР в материалах [68].

Фазовые превращения в веществах с анизотропными решетками (переходы $\alpha \rightarrow \beta$ в Si_3N_4 , $\gamma \rightarrow \alpha$ в Al_2O_3 , кубическая \rightarrow орторомбическая в $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) могут проходить с образованием зародышей новых фаз, имеющих анизометричную форму. При развитии таких переходов непосредственно в процессе спекания материалов и прохождения СР образуются зерна анизометричной формы, ограниченные плоскостями с низкой поверхностной энергией.

На примере самосвязанного SiC установлено [13], что полиморфное превращение кубическая фаза \rightarrow гексагональная ($3C \rightarrow 6H$) в оболочках зерен (так называемого вторичного SiC), образующихся на исходных частицах первичного SiC, способствует миграции границ ядро-оболочка вглубь исходных частиц (рис. 4). Это обуславливает изменение количественной доли этих составляющих в зернах с ростом температуры отжига (табл. 1). Движущая сила такой миграции может быть вызвана градиентом внутренних напряжений в ядре и оболочке, определяемых развитием в оболочке фазового перехода как релаксационного процесса.

Таблица 1

Изменение количественного соотношения первичного и вторичного карбида кремния в самосвязанном SiC с увеличением температуры отжига в среде аргона

Характеристики образцов	Температура отжига, °С			
	2000	2100	2200	2300
Длительность отжига, час	2	2	2	1
Содержание несвязанного Si, мас. %	8	1	1	1,6
Содержание несвязанного C, мас. %	0,5	0,61	0,5	0,61
Величина общей пористости, об. %	1	7,2	7,2	5,4
Содержание вторичного SiC (находящегося в оболочке), об. %	36,3	48,0	62,0	62,6

Важным является и тот факт, что для фазовых составляющих, образующихся непосредственно в процессе спекания керамик, начальная температура СР понижается по сравнению с типичной для них при использовании в исходном состоянии. Это установлено нами на примере изучения структурных превращений β -фазы Si_3N_4 при высоких давлениях и температурах. Установлено [69, 70], что рекристаллизация этой фазы, образующейся непосредственно при спекании из α -фазы, претерпевает СР уже при $T \sim 1500$ °С, а в системе исходных частиц этой фазы — только при $T \sim 2300$ °С. По данным [71] фазовое превращение рутил \rightarrow анатаз в TiO_2 , протекающее непосредственно под пучком в электронном микроскопе, сопровождается СР. В этом случае имеется также вклад экзотермического эффекта диффузионного фазового превращения

Образование и (или) распад твердых растворов. сопровождающееся образованием вакансий, оказывает влияние на процессы и механизмы самодиффузии и, как следствие, на рост зерен. Эти процессы были частично рассмотрены выше.

Нарушение стехиометрии. Как показано на примере материалов на основе нестехиометрических титаната бария [72] и алюмо-магниевого шпинели [51] нарушение стехиометрии непосредственно в процессе спекания способствует изменению подвижности границ зерен. В работе [58] отмечено, что границы зерен в таких материалах отличаются структурой из-за особенностей их зарядового состояния. Такие границы обуславливают также необычное поведение материалов на основе алюмо-магниевого шпинели в условиях ползучести, а именно наличием порогового напряжения ползучести и блокирование процесса образования зернограницных пор [73].

В случае спекания муллита при отклонении величины соотношения Al/Si от типичного для стехиометрического состава зерна изменяют форму от анизометричной до равноосной [74]. Такая же ситуация характерна и для титаната бария при изменении величины соотношения Ba / Ti [75], а также титаната стронция от соотношения Sr / Ti в условиях легирования ниобием [76].

Структурные превращения в границах. В границах, содержащих примесные атмосферы, поры и включения в процессе спекания также проходят превращения, оказывающие влияние на их подвижность. В случае пор и включений — это их коалесценция, миграция в стыки зерен, а также отрыв от границы, для примесных атмосфер — это только отрыв от границы и заключение в объем зерна. Для керамических материалов эти вопросы частично обсуждены в работе [77], где также сформулированы условия и предложены зависимости для определения величины сил для отрыва границ зерен от примесных атмосфер и включений. В работе [78] приведена зависимость для определения критического значения размера пор, выше которого они движутся вместе с границей, а ниже — граница отрывается от пор в результате увеличения ее подвижности. В этой же работе представлены расчетные кривые зависимости размер зерна-размер поры, на которых выделены области роста зерен за счет миграции границ с включенными в них порами и с отделенными порами. В целом отрыв границ от пор зависит от большого множества факторов: размеров пор, их концентрации и характера распределения, соотношения с размерами зерен, природы плоскостей огранки границ, наличия примесных фаз, величины подвижности границ в целом и др. [79, 80].

После отрыва границ от пор и включений обычно проходит беспрепятственный рост зерен, то есть аномальный по сравнению с остальными зернами, границы которых содержат указанные составляющие. В случае субмикроструктурных материалов при отрыве границ от пор имеет место так называемый

мый спонтанный рост зерен (наблюдали на примере диоксида циркония [60], при спекания порошка нитрида титана плазмохимического синтеза [11] (рис. 7, а).

На отрыв границ от пор оказывают влияние и условия спекания. Например, при высоких давлениях и температурах малоразмерные газонаполненные поры, которые образуются за счет химического взаимодействия с образованием летучих соединений, содержатся главным образом в границах. Нашими исследованиями это установлено на примере композита, формирующегося с участием реакции $\text{SiC} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{SiO} + \text{CO}$ (рис. 7, б). Это можно объяснить энергетической невыгодностью процесса отрыва границы от пор в таких условиях.

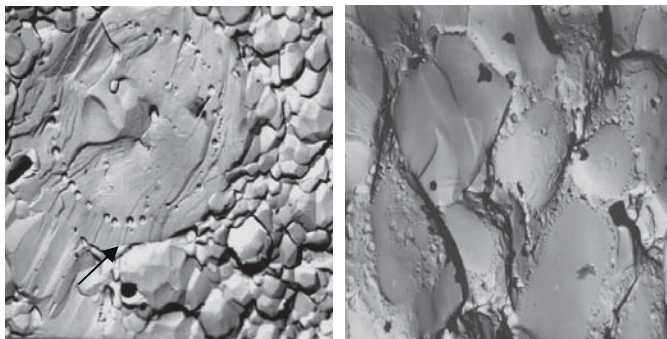


Рис. 7. Типичные изображения зерна TiN (с заключенными в его объеме порами) в окружение мелкозернистой матрицы (а) и зерен SiC с цепочками пор по границам (б)

На развитие СР значительное влияние оказывают превращения в границах зерен, обусловленные формированием плоских дефектов в зернах, пересекающих их от границы до границы. Это следующие дефекты: двойники (B_4C , Al_2O_3 , BaTiO_3), пакеты дефектов упаковки и домены в сочетании с двойниками (BaTiO_3 , SrTiO_3), прослойки политипов (SiC , AlN), формирующиеся в том числе и с участием процессов изоструктурного расслоения. Такие плоские дефекты в зернах обычно возникают в условиях уже имеющих подвижных высокоугловых границ, то есть в этом случае при их вхождении в границы имеет место деформационное взаимодействие. Согласно представлениям [81], это взаимодействие обуславливает образование сильно дефектных фрагментов границ зерен, которые окаймляют выходы плоских элементов субструктуры. Такие границы по данным [82] относятся к сильно неравновесным и характеризуются вследствие этого высокой подвижностью. Подвижность границы зависит от ее структурного состояния, то есть степени неравновесности, способствующей росту коэффициента зернограницной диффузии. Для металлических материалов для этого случая предложена следующая зависимость: $D_n = D_p \cdot \exp(C \cdot a^2 \cdot \Delta E/kT)$, где D_n и D_p — это коэффициенты зернограницной диффузии в неравновесном и равновесном состоянии, соответственно, ΔE — приращение энергии границы за счет встроенных дислокаций, a — атомный радиус вещества, C — константа, k — постоянная Больцмана, T — температура, градус К. Появление таких границ часто определяет возникновение центров аномального роста и развитие аномальной собирательной рекристаллизации (АСР).

Наиболее типичный случай АСР в керамических материалах обусловлен внутризеренными политипными превращениями, сопровождающимися формированием прослоек политипов в форме пластин, ограненных базис-

ними плоскостями. Он является характерным для материалов на основе SiC, легированных, главным образом, бором, а также AlN, легированном кислородом [83], материалов на основе кислородосодержащих веществ с решеткой перовскита (BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3), в которых при спекании проходят внутризеренные политипные переходы с участием плоских дефектов [84]. Политипные превращения в таких материалах способствуют формированию в огранке зерен фрагментов высокоподвижных границ, которые ограничивают политипные прослойки в форме пластин.

Основываясь на полученных нами данных об эволюции зеренной структуры при твердофазном спекании кислородосодержащего AlN-материала, осуществляемого с участием процессов политипообразования, можно заключить, что проходит четыре этапа СР, отличающиеся природой движущей силы развития и морфологией образующейся зеренной структуры [85]. В зависимости от температуры спекания материала можно получать материалы двух микроструктурных типов: а) на основе самоармированных зерен, то есть содержащих заключенные в них когерентно сопряженные с матричной частью пластинки многослойных политипов (схематическое представление микроструктуры материала, формирующейся на этой стадии, приведено на рис. 8); б) указанные зерна в сочетании с независимыми зернами пластинчатой формы с фактором формы до 10 единиц и более; такие зерна характерны для самоармированного материала.

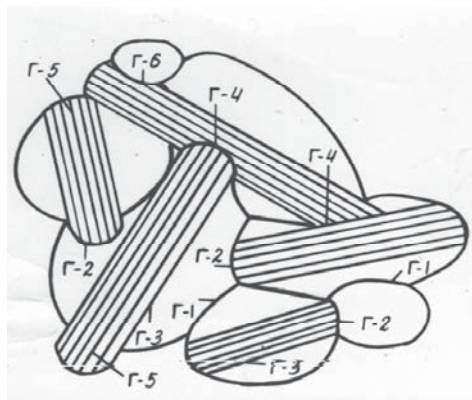


Рис. 8. Схема зеренной микроструктуры образца нитрида алюминия, полученного на начальной стадии аномальной собирательной рекристаллизации: (Γ_1 , Γ_2 , Γ_4 , Γ_6 – межзеренные и Γ_3 , Γ_5 – внутризеренные границы); заштрихованные области – это политипные прослойки, состоящие из набора многослойных политипов

Развитие аномальной рекристаллизации при спекании керамических материалов может быть и благом и злом. Особенно важным представляется упрочнение материалов за счет самоармирования. В настоящее время имеется большой класс таких материалов на основе SiC, Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 , ZrO_2 [86]. К положительным факторам можно отнести также активацию процесса уплотнения порошковых прессовок на начальных стадиях спекания в результате аномального роста зерен. Это было ранее предсказано, а затем установлено на примере оксида алюминия, титаната бария [87] и др. На положительную роль развития САР в технологиях керамических материалов указывают данные о том, что используя явление аномального роста, вернее организовав условия развития САР, можно получать монокристаллы неметаллических веществ (табл. 2).

Таблиця 2

**Характеристики монокристаллов неметаллических веществ,
полученных за счет развития САР в различных условиях**

Вещество	Условия получения	Максимальные размеры монокристаллов	Лит. ист.
Карбиды переходных металлов	Отжиг при 2500–3000 °С после высокотемпературной деформации	1–3 см	88
Оксид алюминия	Собирательная рекристаллизация с ингибиторами роста	Трубки длиной 4–10 см, диаметром 5–7 мм	89
Оксид алюминия	Первичная рекристаллизация после деформации прокаткой		90
Титанат бария	Собирательная рекристаллизация с использованием исходных затравочных частиц	5–6 мм	91
Хлорид калия	Аномальный рост при комнатной температуре после деформации	100 мм	92

Проблема влияния способов спекания на развитие СР в керамиках требует отдельного рассмотрения, но в данной работе лишь укажем на роль отдельных факторов.

В случае микроволнового спекания скорость роста зерен значительно больше по сравнению с их ростом при обычном свободном спекании. На примере оксида алюминия установлено [93], что при $T = 1500$ °С скорость роста зерен в условиях микроволнового спекания на два порядка выше, чем при обычном спекании. При этом в первом случае энергия активации роста зерен ниже. Она составляет 480 и 590 Кдж/моль, соответственно, для указанных способов спекания.

Можно выделить несколько особенностей развития СР при высоких температурах и давлениях квазигидростатического сжатия. На примере спекания порошков нитрида алюминия плазмохимического синтеза нами установлено, что СР при высоких давлениях обычно начинается при более высоких температурах. Это обусловлено подавлением диффузионной подвижности атомов и вакансий при высоких давлениях, а также развитием процесса конденсации вакансий. При спекании при высоких давлениях и температурах микронных порошков неоксидных веществ может проходить два этапа СР — первый, как следующий после развития первичной рекристаллизации, второй — после повторной первичной рекристаллизации сильно деформированных зерен, образованных на первой стадии СР. Это наблюдалось на примере нитрида алюминия [94] и сфалеритного нитрида бора [95], образующегося по реакции $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ непосредственно в процессе спекания. Развитие СР при высоких давлениях может сопровождаться также зернограничной первичной рекристаллизацией [96].

Важным фактором в протекании СР является скорость подъема температуры при спекании. На примере спекания порошков оксида цинка (исходный размер частиц $\sim 0,1$ мкм) показано, что с уменьшением скорости нагрева размер частиц в спеченных образцах возрастет [97].

На развитие СР в керамиках оказывает также влияние газовая среда. В случае присутствия примесей в среде, растворяющихся в решетке спекаемого вещества, может активироваться этот процесс. Это установлено на примере спекания карбида кремния в боросодержащей среде. При спекании бескислородных веществ в условиях присутствия заметного содержания кислорода в газовой среде имеет место блокирование СР из-за формирования оксидных прослоек в границах зерен. При спекании оксидных керамик на развитие СР оказывает влияние водородсодержащая газовая среда.

Краткое рассмотрение данных о развитии СР в керамических материалах со ссылкой только на отдельные работы (из большого множества известных) позволяет заключить, что на ее развитие в целом (то есть безотносительно к отдельным группам материалов) наряду с технологическими факторами (температура, давление, размеры исходных частиц и др.) оказывают радикальное влияние следующие факторы. 1. Примесные атомы (адсорбированные в границах зерен, растворенные в решетке рекристаллизующейся фазы, способствующие увеличению или уменьшению концентрации вакансий, изменению степени анизотропии кристаллической решетки, химическому взаимодействию с образованием новых фаз). 2. Включения частиц, которые расположены в границах, стыках и объеме зерен, в том числе и взаимодействующих с зернами основной фазы с образованием твердых растворов, новых фаз. 3. Поры, расположены между зернами, в их стыках и границах. 4. Структурные превращения в зернах, проходящие при спекании: пластическая деформация, полиморфные и политипные превращения, нарушение стехиометрии, распад твердых растворов, субструктурные превращения. 5. Структурные превращения в границах зерен: взаимодействие плоских внутризеренных дефектов с границами, отрыв мигрирующих границ от пор, включений, примесных атмосфер.

Представлены материалы краткого обобщения данных о процессах и механизмах прохождения собирательной рекристаллизации в керамических материалах (главным образом на основе оксидов) с привлечением результатов собственных исследований неоксидных керамик. Показано, что на развитие рекристаллизации оказывают влияние технологические (температура, способ спекания, скорость нагрева, примеси и др.) и структурные (пластическая деформация, полиморфные превращения, образование и распад твердых растворов, влияние пор и включений других фаз, расположенных в объеме зерен и по границам) факторы. Физическая природа влияния этих факторов на собирательную рекристаллизацию обусловлена изменением величины движущей силы рекристаллизации и (или) подвижности межзеренных границ.

Ключевые слова: рекристаллизация, зерно, граница, рост, миграция, деформация.

The findings on processes and mechanisms of collective recrystallization in ceramics (in particular based on oxides), including the author's results of investigation into non-oxide ceramics, are generalized. The evolution of recrystallization is shown to be affected by both technological (temperature, techniques for sintering, rate of heating, presence of impurities et al.) and structural (plastic deformation, polymorphic transformations, formation and decomposition of solid solutions, effect of pores and inclusions of other phases located inside grains and on their boundaries) factors. It is suggested that the physical nature of the influence of these factors on the

collective recrystallization is due to the change in the driving force of recrystallization and/or the mobility of intergrain boundaries.

Keywords: *recrystallization, grain, bondary, growth, migration, deformation.*

1. Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Лежненко Ю. И. Электронная микроскопия и прочность материалов: сб. научн. тр. / Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. – Киев, 1995. – С. 4–38.
2. Олейник Г. С., Н. В. Даниленко // Порошковая металлургия. – 1998. – № 1/2. – С.63-77.
3. Chen P-L., Chen I-W. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80, No. 3. – P. 637–645.
4. Burke J. E., Turnbull D. // Prog. Metall. Physics. – 1952. – Vol. 3. – P. 220–236.
5. Lange F. F., Hirlinger M. M. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1984. – Vol. 67, No. 3. – P. 164–168.
6. Lange F. F., Kellet B. J. // Ibig. –1989. – Vol. 72, No. 5. – P. 735–741.
7. Сторож В. В. Дисс. ... на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. – Донецк, 1991. – 140 с.
8. Lange F. F. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1984. – Vol. 67, No. 2. – P. 83–89.
9. Турчин В. Н., Емельянов А. Б., Рымашевский Г. А., Ланин А. Г. // Порошковая металлургия. – 1980. – № 1. –С. 31–35.
10. Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Нанокристаллические материалы: тр. конференции Инта проблем материаловедения НАН Украины. Серия: Физико-химические основы технологии порошковых материалов. – Киев, 2002. – С. 4–34.
11. Кайдаш О. Н., Кузенкова М. А., Олейник Г. С., Даниленко Н.В. // Там. же. – Киев, 1998. – С. 66–79.
12. Олейник Г. С., Котко А. В. // Письма в ЖТФ. – 2008. – № 15. – С. 55–62.
13. Олейник Г. С., Шипилова Л. А. // Порошковая металлургия. – 1981. – № 5. – С. 35–38.
14. Horng-Hwa Lu, Jow-Lay Huang // J. Amer. Ceram. Soc. –2001. – Vol. 84, No. 8. – P. 189–195.
15. Архаров В. И., Крысов В. И., Шумко А. А. // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т. 37, № 1. – С. 192–194.
16. Физическое металловедение. – М.: Металлургия, 1987. – Т. 3. – С. 434–508.
17. Штремель М. А. Прочность сплавов и дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 276 с.
18. Burke J. E. Sinter. Adv. Ceram.: Proc. Int. Symp. (2–5 May, 1988, Cincinnati, Ohio). – Westerville (Ohio), 1990. – P. 215–228 (РЖХ 1991. – № 14.-M79)
19. Cortes R. G., Sepulveda A. O. // J. Mater. Sci. – 1987. – Vol. 22, No. 11. – P. 3880–3884.
20. Рекристаллизация металлических материалов / под редакцией Хесснера Ф. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
21. Галина А. В., Фрадков. Е., Швиндлерман Л. С. // Физика металлов и металловедение. – 1987. –Т. 63. – № 6. – С. 1220–1223.
22. Липницкий А. Г. Материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 2–10.
23. Joester R. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68, No. 2. – P. C62–C64.
24. Uematsu K., Itakura K., Sekiguchi M. et al. // Ibig – Vol. 72, No. 7.– P. 1239–1240.
25. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйрин. – М.: Изд-во иностранной л-ры, 1948. – 462 с.
26. Горелик С. С. // Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина. – М.: Металлургия, 2005. – 432 с.
27. Бокштейн Б. С. // Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
28. Choi J-Li, Han J-H. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, No. 2. – P. 347–350.
29. Сумароков В. Н., Тарасенков В. А., Чистов А. Г. и др. // Сверхпроводимость. –1990. – Т. 3, № 9. – С. 2081–2085.

30. *Ває S. I., Baik S.* // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28, № 15. – P. 4197–4204.
31. *Rodel J., Glaeser A. M.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, No. 11. – P. 3292–3301.
32. *Новиков В. Ю.* // Вторичная рекристаллизация. – М.: Металлургия, 1990. – 128 с.
33. *Грабский М. В.* // Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 159 с.
34. *Сторож В. В., Акимов Г. Я.* // Огнеупоры. – 1992. – № 5. – С. 13–15.
35. *Панова Т. И., Глушкова В. Б., Деген М. Г., Савченко Е. П.* // Неорганические материалы. – 1999. – № 2. – С. 233–236.
36. *Schmid H.K.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 74, N2. – P. 387–394.
37. *Kim J. J., Song B. M., Kim D.-Y.* // Ibig. – 1986. – Vol. 65, No. 10. – P. 1390–1392.
38. *Lee Ho Yong, Kaug Suk-Jooung L.* // Acta metall. et Materialia. – 1990. – Vol. 38, No. 7. – P. 1307–1312.
39. *Harabi A., Davies T. J.* // Materials Science Forum. – 1992. – Vol. 94–96, Pt. 2. – P. 797–802.
40. *Berry K. A., Harmer M. P.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, No. 2. – P. 143–149.
41. *Murakami T., Mijashita T., Nakahara V., Sekine E.* // Ibig. – 1973. – Vol. 56, No. 6. – P. 294–297.
42. *Videkanandan R., Kutty T.R.N.* // Mater. Sci. and Eng. B. 1990. – Vol. 6, No. 4. – P. 221–231.
43. *Claeser A. M., Bowen H. K., Cannon R. M.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, No. 2. – P. 119–126.
44. *Baum L., Kaplan W. D., Brandon D. G., Fisher R.* // Ceram. acta. – 1992. – Vol. 4, No. 5–6. – P. 161.
45. *Hidehiko T., Nobuo L.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78, No. 5. – P. 1225–1229.
46. *Fetahagig T., Kolar D.* // Ceram. Acta. – 1990. – Vol. 2, No. 2. – P. 31–37.
47. *Hwang Shyh-Lung, Chen I-Wei* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, No. 11. – P. 3269–3277.
48. *Drofenik M., Popovic A., Kolar D.* // Amer. Ceram. Soc. Bulletin. – 1984. – Vol. 63, No. 5. – P. 702–704.
49. *Jyomura S., Matsujama J., Toda G.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, No. 3. – P. 55–56.
50. *Wu Jenn-Ming, Suny Hslao-Mun.* // Ibig. – 1990. – Vol. 73, No. 4. – P. 996–1003.
51. *Chiang Y-M., Kingery W. D.* // Ibig. – 1989. – Vol. 72, No. 2. – P. 271–277.
52. *Zdaniewski W. A.* // Ibig. – 1987. – Vol. 70, No. 11. – P. 793–797.
53. *Vohihiro M., Miccioli Bruno R.* // Amer. Ceram. Soc. Bulletin. – 1971. – Vol. 50, No. 2. – P. 182–184.
54. *Тарасовский В. П., Лукин Е. С., Беляков А. В.* // Огнеупоры. – 1991, № 8. – С. 11–14.
55. *Sekino T., Nakajima T., Ueda S., Niihara R.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80, No. 5. – P. 1139–1148.
56. *Levin I., Kaplan W. D., Brandon D. G., Laysson A. A.* // Ibig. – 1995. – Vol. 78, No. 1. – P. 254–256.
57. *Xue L. A., Meyer K., Chen I.-W.* // Ibig. – 1992. – Vol. 75, No. 4. – P. 822–829.
58. *Olgaard D. L., Evans B.* // Ibig. – 1986. – 69. – No. 11. – P. 272–277.
59. *Samuron C. P., Raij R.* // Ibig. – 1988. – Vol. 71, No. 12. – P. 1031–1035.
60. *Pujari V. K., Jawed I.* // Ibig. – 1985. – Vol. 68, No. 9. – P. C242–243.
61. *Nieh T.-G., Wadsworth J. J.* // Ibig. – 1989. – Vol. 72, No. 8. – P. 1469–1472.
62. *Yoshizawa Yu-ichi, Taketo S.* // Eng. Fract. Mech. – 1991. – Vol. 40, No. 4. – P. 847–854.
63. *Перевезенцев В. Н., Пирожникова О. Э., Чувильдиев В. Н.* // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 421–425.
64. *Xue L. A., Chen I. W.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, No. 11. – P. 3518–3521.
65. *Yoshizawa Yu-ichi, Toriyama M., Kanzaki S.* // Ibig. – Vol. 84, No. 6. – P. 1392–1394.
66. *Yoshizawa Yu-ichi, Taketo S.* // Mater. Sci. and Eng. A. – 1991. – Vol. 149, No. 1. – P. 59–64.

67. *Sakuma T., Yoshizawa Y.* // *Mat. Science Forum.* – 1992. – Vol. 94–96, Pt. 2. – P. 865–870.
68. *Олейник Г. С.* Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 1. – С. 3–26.
69. *Даниленко Н. В., Олейник Г. С., Добровольский В. Д. и др.* // Порошковая металлургия. – 1992. – № 12. – С. 50–56.
70. *Даниленко Н. В., Олейник Г. С., Семенов Н. П.* // Там же. – 1992. – № 8. – С. 5–11.
71. *Шейнкман А. И., Тюменцев В. А., Фотиев А. А.* // Известия АН СССР. – 1984. – Т. 20, № 10. – С. 1692–1696.
72. *Lee Ho-Yong, Kim Doh-Yeon* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85, No. 4. – P. 977–980.
73. *Panda P. C., Raj R., Morgan P. E. D.* // *Ibid.* – 1985. – Vol. 68, No. 10. – P. 522–529.
74. *Rahaman Mohamed N., De Jonghe Lutgard G., Shinde Subhash L., Tewari Param H.* // *Ibid.* – 1988. – Vol. 71, No. 7. – P. 338–344.
75. *Choi J. S., Kim H. G. J.* // *Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – P. 1285–1290.
76. *Bae Ch., Perk J.-G., Kim Y.-H.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, No. 11. – P. 3005–3009.
77. *Lange F. F.* // *Ibid.* – 1989. – Vol. 72, No. 1. – P. 3–15.
78. *Carpay F. M. A.* // *Ibid.* – 1974. – Vol. 57, No. 1–2. – P. 82–83.
79. *Rodel J., Glaeser A. M.* // *Ibid.* – 1990. – Vol. 73, No. 11. – P. 3302–3312.
80. *Sone T., Akagi H., Watarai H.* // *Ibid.* – 1991. – Vol. 74, No. 12. – P. 3151–3153.
81. *Ройтбурд А. Л.* // Проблемы современной кристаллографии. – М.: Наука, 1975. – С. 345–369.
82. *Валиев Р. З., Кайбышев О. А., Герцман В. Ю.* // Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
83. *Олейник Г. С., Даниленко Н. В.* // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 7. – С. 48–52.
84. *Reentik A., Ceh M., Kolar D.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 21. – P. 2117–2121.
85. *Олейник Г. С.* Электронная микроскопия и прочность материалов / Г. С. Олейник, О. А. Шевченко, М. А. Кузенкова // Сб. науч. трудов Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. – Киев, 1994. – С. 78–94.
86. *Олейник Г. С.* Самоармированные керамические материалы. – К., 1993. – 46 с. – Препринт / НАН Украины Ин-т проблем материаловедения; № 9.
87. *Liang A. X., Brook R. J.* // *Ibid.* – 1989. – Vol. 72, No. 2. – P. 341–344.
88. *Fleischer L. R., Tobin J. M.* // *J. of Crystal Growth.* – 1971. – Vol. 8, No. 3. – P. 243–246.
89. *Scott C., Kahszewski M., Creskovich Ch., Levinson L.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85, No. 5. – P. 1275–1280.
90. *Sellers D. J., Heuer A. H., Rhodes W. H., Vasilos T.* // *Ibid.* – 1967. – Vol. 50, No. 3. – P. 217–218.
91. *Yamatoto T., Sakuma T.* // *Ibid.* – 1994. – Vol. 77, No. 4. – P. 1107–1109.
92. *Koepke B. G., Anderson R. H., Bernaly E., Stokes R. Y.* // *J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 45. – P. 969–970.
93. *Janney M. A., Kimrey H. D., Schmidt M. A., Kiggans J. O.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, No. 7. – P. 1675–1661.
94. *Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Шипило В. Б., Леженко Ю. И.* // Физика и техника высоких давлений. – 1996. – Т. 6. – № 2. – С. 80–95.
95. *Бритун В. Ф., Олейник Г. С., Пилянкевич А.Н., Джамаров С. С.* // Порошковая металлургия. – 1987. – № 7. – С. 49–53.
96. *Олейник Г. С.* // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 4. – С. 3–30.
97. *Chu M.-Y., Rahaman M. N., De Jonghe L. C.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, No. 6. – P. 1217–1225.