УДК 537.868.3

# ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГИРОТРОННЫЙ КОМПЛЕКС МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН. II. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Ю. В. Быков, С. В. Егоров, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников, К. И. Рыбаков, А. А. Сорокин, В. В. Холопцев\*

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Гиротронные комплексы с мощностью излучения 3÷15 кВт на частотах 24÷30 ГГц более 20 лет используются в ИПФ РАН для исследования высокотемпературных процессов в поликристаллических диэлектриках, обусловленных воздействием интенсивного электромагнитного поля. В основном исследования направлены на изучение физических особенностей диффузионного массопереноса в твёрдых телах и возможностей использования этих особенностей при решении прикладных задач, таких как спекание и соединение керамических и композиционных материалов, а также твёрдофазный синтез соединений. Отличительной особенностью исследованных процессов является их значительно бо́льшая скорость по сравнению с процессами, основанными на использовании традиционных методов нагрева. В данной работе рассмотрены примеры ускоренного спекания керамических материалов пирокого класса, в том числе оптических и лазерных керамик и композиционно-градиентных металлокерамических изделий. Изложены принципы метода сверхбыстрого спекания оксидных керамик со скоростями, на 2÷3 порядка превышающими скорости традиционных процессов их получения. Развитие данного метода явилось итогом использования отличительных функциональных особенностей гиротронных комплексов и реализованных в них инженерно-технических решений.

#### ВВЕДЕНИЕ

Возможность объёмного, а следовательно быстрого нагрева диэлектрических материалов со скоростями, не ограниченными теплопроводностной, сравнительно медленной, передачей энергии, послужила причиной значительного интереса к использованию микроволнового излучения для изучения процессов, происходящих при высоких температурах. Исследования высокотемпературных процессов, имеющих большое практическое значение (в основном процессов спекания и соединения керамических изделий при температурах 1 300÷1 800°С с использованием микроволнового нагрева на частотах 2,450 и 0,915 ГГц) получили достаточно широкое развитие в 1960-х годах, чему способствовала доступность работающих в режиме непрерывной генерации магнетронов соответствующих частотных диапазонов. Перспективы таких исследований связывались, в первую очередь, с возможностями значительного снижения затрат энергии и сокращения времени работы установок при проведении процессов, отличающихся высокой энергоёмкостью и низкой экологической чистотой при использовании традиционной технологии. Однако практика показала, что совокупность данных факторов и достигнутое в ряде случаев улучшение свойств материалов и изделий не являются достаточно весомыми аргументами для внедрения микроволновых технологий в производство. Общепризнанным можно считать мнение о том, что последние могут оказаться востребованными лишь в том случае, если конечный продукт не может быть получен традиционными, уже зарекомендовавшими себя способами [1]. Поэтому представляется, что перспективы развития исследований по использованию микроволновой энергии в задачах материаловедения связаны не столько со сравнением тех или иных характеристик процессов, проводимых при микроволновом и традиционном нагреве, сколько с изучением физики взаимодействия

<sup>\*</sup> holo@ipfran.ru

излучения с веществом, выявлением и использованием физических особенностей массопереноса при воздействии микроволнового электромагнитного поля на вещество и развитием химической инженерии материалов, учитывающей эти особенности.

Создание в 1970-х годах гиротронов миллиметрового диапазона длин волн с мощностью несколько десятков киловатт в режиме непрерывной генерации возродило интерес к этой прикладной области, т. к. повышение частоты используемого излучения позволяет устранить многие проблемы, присущие нагреву более длинноволновым излучением. Особенности и перспективы использования излучения диапазона миллиметровых длин волн при реализации высокотемпературных процессов определяются факторами, обусловленными как физическими характеристиками поглощения коротковолнового излучения в конкретных исследуемых материалах [2], так и значительно более широкими функциональными возможностями, открывающимися при применении гиротронных комплексов [3].

Во-первых, увеличение частоты используемого излучения означает значительное расширение класса материалов, для которых возможен эффективный сверхвысокочастотный (CBЧ) нагрев. Плотность мощности излучения, поглощаемого в единице объёма материала, определяется выражением  $P_{\rm a} = 2\pi f \varepsilon' E^2 \operatorname{tg} \delta$ , где f — частота излучения, E — амплитуда электрического поля,  $\varepsilon'$  — реальная часть диэлектрической проницаемости материала, tg  $\delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь. Как показывают результаты измерений [4, 5], в миллиметровом диапазоне длин волн у перспективных с точки зрения приложений керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AlON и других) величина tg  $\delta$  возрастает с увеличением частоты, в то время как  $\varepsilon'$  от частоты практически не зависит. Таким образом, мощность излучения, поглощаемого в перечисленных и подобных им материалах, возрастает с увеличением частоты излучения, что при частотах  $f \geq 20$  ГГц делает возможным их нагрев от комнатной температуры без использования дополнительных поглотителей CBЧ излучения или вспомогательных средств нагрева.

Во-вторых, в сверхмногомодовых рабочих камерах гиротронного комплекса, размеры L которых значительно превышают длину волны излучения  $\lambda$  ( $L/\lambda \ge 50$ ), достижима более высокая степень пространственной однородности плотности энергии CBЧ излучения вследствие суперпозиции электромагнитных полей большого числа одновременно возбуждаемых мод. Согласно результатам выполненных в работе [6] измерений, неоднородность амплитуды высокочастотного поля в рабочей камере с характерным размером  $L \approx 100\lambda$  при частоте излучения 28 ГГц, не превышает  $\pm 4\%$ . Высокая степень однородности распределения плотности энергии излучения даёт возможность однородного, а следовательно и быстрого нагрева изделий большого размера и сложной формы, а также одновременного нагрева нескольких изделий в рабочих камерах умеренного размера.

В третьих, относительно высокая добротность связи сверхмногомодовой рабочей камеры с линией транспортировки излучения и наличие в последней эффективного модового фильтра делают возможным проведение процессов, основанных на СВЧ нагреве материалов с высокой электрической проводимостью — металлов, полупроводников и композитов.

В четвёртых, возможен квазиповерхностный нагрев изделий при их облучении волновым пучком излучения, сфокусированным в пятно с сечением порядка  $(2\lambda)^2$ .

Отметим, что, вследствие высоких скоростей релаксации возбуждений, в поликристаллических твёрдых диэлектриках не наблюдается сколько-нибудь заметных резонансных эффектов воздействия излучения на процессы зарядо- и массопереноса на частотах СВЧ диапазона вплоть до 300 ГГц. Отсутствие частотной селективности в процессах взаимодействия микроволнового излучения с твёрдыми диэлектриками делает достаточно общими результаты исследований процессов массопереноса при СВЧ нагреве, полученные на любой из частот данного диапазона. Это,

в частности, подтверждается данными сравнительных экспериментов по спеканию керамических материалов, выполненных на частотах 2,45; 30 и 83 ГГц [7, 8].

Начало исследований высокотемпературной обработки материалов с применением гиротронов было положено в середине 1980-х годов в национальных лабораториях «Oak Ridge» и «Los-Alamos» (США), где для этой цели были использованы гиротроны с мощностью до 200 кВт на частотах 28 и 60 ГГц, изначально предназначавшиеся для экспериментов по высокочастотному нагреву плазмы по программе термоядерных исследований [9, 10]. Первый специализированный гиротронный комплекс с мощностью 10 кВт на частоте 30 ГГц, предназначенный для исследований в этой области, был создан в 1993 г. в ИПФ РАН [11]. Отличия гиротронных комплексов от микроволновых систем, работающих в дециметровом и сантиметровом диапазонах длин волн, послужили причиной интереса к их использованию для исследования широкого круга высокотемпературных процессов. В настоящее время в научных центрах Японии, Германии, США, Китая и России используется более десятка гиротронных комплексов, изготовленных в ИПФ РАН совместно с ЗАО НПП «ГИКОМ». Несколько аналогичных гиротронных комплексов было изготовлено в Японии компанией Fuji Dempa Kogyo на основе гиротронов с мощностью излучения 10 кВт на частоте 28 ГГц, разработанных компаниями Mitsubishi Electric Corp. (Япония) и Varian/CPI International, Inc. (США) [12]. На сегодняшний день гиротронные комплексы с мощностью излучения 3÷15 кВт, работающие на частотах 24÷30 ГГц, наиболее широко применяются для изучения спекания перспективных керамических и композиционных материалов. В целом исследования, проводимые на гиротронных комплексах, методически не отличаются от работ, выполняемых с использованием более низкочастотного оборудования, и также ориентированы на реализацию лабораторных процессов получения разнообразных керамических и композиционных материалов с физико-механическими и функциональными свойствами, которые отличают их от материалов, создаваемых традиционными методами. Наряду с этим существенно расширенные функциональные характеристики устройств, в которых используется излучение миллиметрового диапазона, позволяют исследовать роль возможных специфических нетепловых эффектов воздействия микроволнового поля на процессы массопереноса, определяющие скорости спекания, соединения, синтеза и фазовых превращений в поликристаллических диэлектрических материалах.

В данной статье кратко изложены результаты только части работ, выполненных коллективом авторов на гиротронных комплексах. В частности, мы не коснулись результатов изучения полиморфных фазовых превращений в оксиде алюминия, особенностей кинетики твердофазных химических реакций при синтезе иттрий-алюминиевого граната, процесса получения реакционносвязанного нитрида кремния и спекания наноструктурной керамики; также опущены результаты исследований быстрого микроволнового отжига полупроводников (Si, InGaAs-гетероструктур, CdTe:Cl-структур). В выборе материала изложения авторы руководствовались намерением иллюстрировать разнообразие как функциональных возможностей комплекса, так и специфику реализации высокотемпературных процессов, основанных на нагреве материалов излучением миллиметрового диапазона длин волн.

#### 1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## 1.1. Спекание керамических материалов

Достаточно общим результатом исследований спекания различных керамических и композиционных порошковых компактов при нагреве СВЧ излучением широкого диапазона частот является сокращение времени уплотнения материала до близкой к предельной плотности. В табл. 1 приведена сводка результатов некоторых серий экспериментов по спеканию различных керами-

Материал	Скорость	Температура	Температура	Время
(в скобках указана	СВЧ нагрева,	спекания	спекания	изотермической
массовая	°C/мин	при СВЧ	при традиционном	выдержки
доля вещества)		нагреве, °С	нагреве, °C	при СВЧ спекании,
				МИН
$Al_2O_3 (99,3\%)$	$50{\div}200$	1 600	1650	10
$Al_2O_3 (95\%)$	$50{\div}200$	1500	1550	10
с добавками MnO, $SiO_2$				
$Al_2O_3 (90\%)$	$50{\div}200$	1550	1 600	10
с примесью $ZrO_2$				
BaTiO <sub>3</sub>	$50{\div}100$	1250	1350	$5{\div}10$
пъезокерамика PZT	$50{\div}100$	1 100	1 200	$5{\div}10$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	1750	1 800	$10{\div}15$
с добавками $Al_2O_3$ и $Y_2O_3$				

Таблица 1

ческих материалов при нагреве излучением миллиметрового диапазона, выполненных в  $И\Pi\Phi$ РАН. Отличительной особенностью спекания при использовании микроволнового нагрева является сокращение длительности стадии высокотемпературной изотермической выдержки. Так, при микроволновом спекании различных керамических материалов время изотермической выдержки, необходимой для их практически полного уплотнения, составляет 5÷15 мин по сравнению с 2÷3 часами при традиционном спекании. Характерная длительность микроволнового спекания особенно значительно отличается от аналогичной величины для традиционных процессов в случае сравнительно габаритных керамических изделий. Например, полное время спекания (включающее в себя нагрев от комнатной температуры, стадию изотермической выдержки при температуре спекания и стадию охлаждения с контролируемым уменьшением мощности) образца сложной геометрической формы с размером порядка 200 мм (с массой порядка 1 кг) из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>керамики (см. рис. 1) при применении гиротронного комплекса равнялось 6 ч по сравнению с 30 ч, необходимыми для проведения такого процесса при традиционном способе нагрева [2]. Полное время спекания блоков варисторной керамики диаметром порядка 100 мм и высотой 50 мм (см. рис. 2), используемых в устройствах защиты высоковольтных линий электропередач, составляло 5 ч по сравнению с  $32 \div 36$  ч, требующимися при традиционной технологии [13]. Вследствие сокращения времени процесса спечённые при микроволновом нагреве блоки имели более однородную и тонкую микроструктуру (в 2÷3 раза меньший средний размер зерна) и существенно лучшие функциональные нелинейные электрические характеристики.

Часто эффект сокращения времени спекания приписывают ускорению диффузионного массопереноса в поликристаллических материалах за счёт нетермического воздействия высокочастотного электромагнитного поля [14]. В работе [15] показано, что влияние усреднённого пондеромоторного воздействия поля на массоперенос при спекании сопоставимо с действием капиллярных напряжений, отвечающих за спекание при традиционном способе нагрева. Такое воздействие наблюдалось экспериментально при изучении явления анизотропии пор, возникающего в керамическом материале под влиянием линейно поляризованного микроволнового излучения [16]. В то же время следует отметить, что вопрос об общности данного механизма нетермического воздействия высокочастотного поля на процессы массопереноса для явлений, наблюдаемых при спекании разнообразных керамических материалов, остаётся открытым.



Рис. 1. Спечённый при микроволновом нагреве образец из алюмооксидной керамики (температура спекания 1 600°С, время изотермической выдержки 20 мин)



Рис. 2. Фотография исходного (слева) и спечённого при микроволновом нагреве (справа) образцов варисторной керамики

#### 1.2. Исследование диффузионного массопереноса при микроволновом нагреве

Спекание порошковых керамических материалов является сложным процессом вследствие многообразия одновременно действующих механизмов диффузионного массопереноса с близкими значениями энергий активации. Скорости массопереноса определяются не только значениями физических параметров процесса, но в значительной степени и такими характеристиками среды, как наличие и химический состав примесей, дисперсность и гранулометрический состав порошков, методы их подготовки и т. д. Поэтому выявление эффектов, обусловленных воздействием электромагнитного поля на ответственные за спекание процессы, является сложной задачей, тем более что при объёмном поглощении микроволнового излучения спекание происходит в условиях неоднородного температурного распределения в спекаемой среде и неоднородных термоупругих напряжений, роль которых довольно трудно учесть. Более простым представляется экспериментальное решение «модельных» задач, в которых выделен один преимущественно действующий механизм массопереноса. Ряд таких экспериментов был выполнен в ИПФ РАН.

На различных стадиях спекания порошковых компактов действуют следующие механизмы диффузионного массопереноса в твердой фазе: поверхностная, зернограничная и объёмная диффузия. Исследования влияния СВЧ поля на поверхностную диффузию выполнялись на образцах наноструктурных мембран, изготовленных электроосаждением аморфного оксида алюминия [17]. Использовавшиеся в экспериментах мембраны представляли собой плёнки с толщиной 25 мкм, пронизанные довольно регулярной структурой трубчатых каналов, средний диаметр которых составлял около 60 нм. Поверхностная пористость определялась путём компьютерного анализа изображений, полученных на растровом электронном микроскопе. Образцы мембран размещались вблизи фокальной области сфокусированного пучка линейно поляризованного микроволнового излучения. За счёт выбора конфигурации теплоизоляции и изменения положения образцов вдоль оси волнового пучка величина действующего на образец электрического поля варьировалась в пределах 100÷300 В/см. С целью выявления особенностей поверхностной диффузии при микроволновом нагреве проводилось сравнение результатов микроволнового и термического отжига мембран в печи резистивного нагрева. В обоих случаях образцы мембран нагревались со скоростью 30 °C/мин до фиксированной температуры в интервале 900÷1150 °C, при которой они затем выдерживались в течение заданного интервала времени. Согласно данным рентгенофазо-

вого анализа, при этом происходил частичный переход оксида алюминия из аморфного состояния в  $\gamma\text{-}$ фазу.

При временах менее одного часа отжиг при традиционном резистивном нагреве в печи не приводил к изменению видимой поверхностной пористости в интервале температур  $1\,000\div1\,150\,^{\circ}$ С, в то время как при высокотемпературном микроволновом отжиге (с температурой  $T > 1\,000\,^{\circ}$ С) поверхностная пористость значительно уменьшалась с течением времени. Тот факт, что уменьшение видимого поперечного размера трубчатых пор наблюдалось при низких гомологических температурах (менее половины температуры плавления), свидетельствует о том, что массоперенос происходил за счёт поверхностной диффузии, имеющей наименьшую энергию активации. Как следует из анализа, выполненного на основе модели усреднённого пондеромоторного воздействия, поверхностная диффузия приводит к образованию перешейков в каналах пор вблизи поверхности мембраны, что уменьшает видимый поперечный размер (просвет) трубчатых пор. При температурах выше  $1\,150\,^{\circ}$ С увеличение интенсивности микроволнового излучения при фиксированном времени отжига приводило качественно к тому же эффекту, что и увеличение длительности отжига при традиционном нагреве.

Во многих работах по спеканию различных керамических материалов отмечается, что наиболее значительное различие между скоростями уплотнения при микроволновом и традиционном нагреве наблюдается на начальной стадии процесса, в интервале температур, когда преобладающим является массоперенос, обусловленный поверхностной диффузией [18]. Хотя полученные в ходе экспериментов по отжигу мембран результаты указывают на существенное увеличение скорости поверхностной диффузии в оксиде алюминия при микроволновом нагреве, данный факт не позволяет утверждать, что именно этим эффектом объясняется явление ускоренного микроволнового спекания разнообразных керамических материалов, т. к. поверхностный массоперенос не даёт непосредственного вклада в уплотнение материала.

Исследование влияния микроволнового поля на массоперенос, определяемый механизмами зернограничной и объёмной диффузии, представляется ещё более сложной задачей, т. к. при более высоких температурах материалов наряду с точечными существенную роль могут играть протяжённые дефекты. В работе [19] приведены результаты исследования пластической деформации спечённых при микроволновом нагреве керамических образцов (с плотностью 97÷98% от теоретического значения и размером зерна 0,35÷0,55 мкм) на основе оксида алюминия. Отметим, что эти эксперименты выполнялись с использованием смонтированного в рабочей камере гиротронного комплекса прессового устройства одноосного сжатия, работающего при температурах до 1450°C [20]. Для определения энергии активации пластической деформации к образцам прикладывали постоянное давление 60 МПа при ступенчатом изменении их температуры в интервале от 1200 до 1400°C. На рис. 3 показаны образец алюмооксидной керамики до деформации и образец, сжатый в процессе пластической деформации при температуре 1400°С и давлении 60 МПа. Величина деформации по высоте образца при этом превысила 70%. Энергия активации деформации составила 480 кДж/моль для керамики из чистого оксида алюминия, 500 и 390 кДж/моль для образцов составов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 8-процентной примесью диоксида циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3-процентной примесью оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 1-процентной примесью MgO соответственно. Полученные энергии активации для керамики с добавками оказались существенно ниже значений, характерных для керамики с данными добавками, деформируемой при традиционном нагреве. Наибольшая скорость деформации керамических материалов в указанных условиях эксперимента превышала  $10^{-4}$  c<sup>-1</sup>, что позволяет говорить о достижении режимов течения керамических материалов, близких к сверхпластическим. Наблюдаемое увеличение скорости деформации при микроволновом нагреве свидетельствует о существовании нелинейного механизма воздействия микроволнового электромагнитного поля на заряженные частицы, диф-



Рис. 3. Фотография образца алюмооксидной керамики до деформации (слева) и образца, сжатого в процессе пластической деформации при микроволновом нагреве (справа)

фундирующие по границам зёрен в поликристаллическом твёрдом теле. С практической точки зрения достижение столь высоких скоростей деформации указывает на возможность реализации точного формообразования изделий при микроволновом нагреве, что является одной из наиболее актуальных задач производства керамики.

#### 1.3. Создание металлокерамических изделий с градиентными свойствами

Возможность размещения в рабочей камере гиротронного комплекса массивных металлических устройств использована в работе по созданию металлокерамических изделий с градиентными свойствами [21]. Получение диффузионных соединений разнородных по составу материалов требует, помимо высоких температур, довольно значительных (порядка нескольких десятков мегапаскалей) давлений, прикладываемых к соединяемым частям. Задача осложняется тем, что температуры спекания металлических и керамических порошков и компактов, как правило, отличаются на несколько сотен градусов. Поэтому для получения металлокерамических градиентных изделий высокой плотности необходимо обеспечение надлежащего неоднородного распределения температуры на спекаемом образце. Оба этих требования были выполнены в работе [21], где необходимое давление создавалось прессовым устройством, а неоднородное температурное распределение обеспечивалось конструкцией теплоизоляции, формирующей нужный профиль температуры [22]. На рис. 4 приведена фотография спечённого при микроволновом нагреве цилиндрического образца с длиной 26 мм с симметричным девятислойным композиционно-градиентным переходом типа металл-керамика-металл (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni). Температура на изотермической стадии спекания данного образца равнялась 1 200÷1 300°C в металлических слоях и 1 550°C в керамическом слое. Хотя при электроискровом спекании (spark plasma sintering) также при необходимости используется профилирование температуры по высоте спекаемого изделия, отличительное преимущество микроволнового метода состоит в том, что, дополнительно к управлению тепловыми потоками внешними по отношению к спекаемому изделию устройствами, в нём значительную роль для создания необходимого распределения температуры играет использование свойства селективного поглощения излучения в металокерамических композициях.





#### 1.4. Создание оптической и лазерной керамики

В течение ряда последних лет группами сотрудников ИПФ РАН и Института химии высокочистых веществ РАН были выполнены совместные исследования процесса получения оптических и лазерных керамик методом микроволнового спекания. Перспективы использования способа микроволнового спекания для получения лазерной керамики обусловлены следующими факторами [23].

Во-первых, отсутствие нагревательных элементов в рабочих камерах обеспечивает спекание в чистых вакуумных условиях, что является одной из необходимых предпосылок получения оптически прозрачной керамики. Загрязнение границ зёрен керамики материалом испаряющихся нагревательных элементов является одной из главных проблем при спекании оптической керамики в высоковакуумных печах резистивного нагрева. Нагрев излучением миллиметрового диапазона длин волн устраняет необходимость использовать дополнительные поглотители, как правило применяемые при нагреве излучением с частотой 2,45 ГГц.

Во-вторых, объёмное поглощение микроволнового излучения приводит к инверсному (по сравнению с традиционным нагревом) распределению температуры внутри спекаемого изделия. В результате пористость на периферии изделия остаётся открытой до более поздней стадии спекания, что способствует выходу пор и достижению более высокой скорости уплотнения вплоть до финальной стадии спекания.

Микроволновым вакуумным спеканием при температурах порядка 1700÷1770°С и выдержке в течение 3÷10 ч были получены высокопрозрачные диски Yb(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Zr:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24, 25] (см. рис. 5). Диски оптической Yb:YAG-керамики были изготовлены при совместной работе с сотрудниками института ISTEC-CNR (Италия) [26]. На спечённых керамических дисках состава (Y<sub>0,85</sub>La<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 5-процентной примесью Yb была получена лазерная генерация [24]. Данное

Ю. В. Быков, С. В. Егоров, А. Г. Еремеев и др.

890



Рис. 5. Спечённый при микроволновом нагреве оптически прозрачный диск из Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>керамики на фоне гиротронного комплекса с мощностью излучения 5 кВт и рабочей частотой 24 ГГц

направление работ получило продолжение в исследованиях процессов создания высокоэффективных магнитооптических поликристаллических материалов.

#### 1.5. Сверхбыстрое микроволновое спекание керамики

В последние годы интенсивно развиваются исследования спекания различных керамических материалов при наложении на них постоянного или переменного электрического поля низкой частоты. В целом ряде работ показано, что порошковые керамические компакты могут быть уплотнены до близкой к теоретической плотности за время порядка нескольких секунд в случае, когда удельный вклад мощности, обусловленный протекающим через образец током, превышает некоторое критическое значение [27, 28]. Это явление получило в литературе название «flash sintering».

Аналогичный эффект сверхбыстрого спекания наблюдался при нагреве порошковых компактов составов Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроволновым излучением достаточно высокой интенсивности [29–31]. Образцы указанных составов были спечены до плотностей более 99% от теоретического значения при скоростях нагрева 50÷200°C/мин и удельной мощности поглощаемого излучения 15÷100 Bт/см<sup>3</sup> без стадии изотермической выдержки при максимальной температуре спекания. Время микроволнового спекания не превышало нескольких минут. Следует заметить, что в описываемых экспериментах, выполнявшихся при микроволновом на-

греве, использовались образцы существенно большего объёма, чем в большинстве экспериментов по высокоскоростному спеканию с приложением постоянного напряжения, что и объясняет более длительные времена спекания. В работе [32] на основе анализа экспериментальных данных и результатов исследования микроструктуры спечённых материалов предложен механизм сверхбыстрого микроволнового спекания. Возникновение эффекта сверхбыстрого спекания определяется совместным действием двух факторов — температуры образца и мощности микроволнового излучения, поглощаемого в единице объёма образца. Когда удельный вклад мощности превышает некоторое характерное значение, в нагреваемом материале развивается термическая неустойчивость (thermal runaway) вследствие аррениусовской зависимости эффективной высокочастотной проводимости от температуры. Развитие термической неустойчивости не требует локального преимущественного поглощения микроволнового излучения в приповерхностных слоях зёрен порошкового материала, т. к. при нанометровых и субмикронных размерах зерна теплопроводность выравнивает температуру по его объёму. Однако температура плавления приповерхностных слоёв зёрен может быть существенно ниже температуры плавления объёмного материала вследствие повышенной концентрации в них дефектов и примесей. Размягчение/расплавление поверхностей зёрен и действие сдавливающей капиллярной силы обусловливает быстрое уплотнение, происходящее за счёт вращения и проскальзывания соседних зёрен, принимающих округлую форму вследствие быстрого диффузионного массопереноса через квазижидкую среду. При размерах зёрен порядка 0,15 мкм капиллярное давление превышает 15 МПа, т. е. сравнимо с внешним давлением, прикладываемым к образцам при их спекании методами горячего прессования и электроискрового спекания. Плавление поверхностей частиц начинается в центральной, наиболее горячей области образца, откуда в процессе уплотнения жидкая фаза выдавливается в пористую периферийную область. При этом фронт максимального поглощения мощности микроволнового излучения движется к поверхности образца, охватывая весь его объём и приводя к однородному спеканию материала.

Следует отметить, что обычно фактор возможного возникновения температурной неустойчивости в результате нарушения баланса между объёмным энерговыделением и отводом тепла с поверхности образца рассматривается как один из главных недостатков процессов, основанных на микроволновом нагреве материалов. Определяющим для реализации сверхбыстрого микроволнового спекания керамики является использование быстрой компьютерной системы управления мощностью гиротронного комплекса, что позволяет надлежащим образом контролировать развитие неустойчивости и обеспечить однородное уплотнение материалов.

### 2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные и создаваемые в ИПФ РАН гиротронные комплексы с мощностью излучения 3÷15 кВт при рабочих частотах 24÷30 ГГц представляют собой высокотехнологичный инструмент, предназначенный для научных исследований процессов в разнообразных классах материалов (диэлектриках, полупроводниках, металлах) при воздействии на них микроволнового излучения, а также для разработки технологических приёмов создания новых видов материалов и изделий. Приведённые результаты иллюстрируют широкие функциональные и технические возможности таких комплексов.

Насколько нам известно, на сегодняшний день не существует доведённых до уровня практического применения высокотемпературных технологий изготовления изделий, основанных на использовании энергии микроволнового излучения. Полученные к настоящему времени в лабораторных исследованиях результаты не позволяют сделать вывод о возможности радикальных улучшений свойств создаваемых материалов. В целом современное материаловедение направле-

но в большей степени на создание материалов с новыми свойствами, чем на совершенствование методов получения уже существующих материалов. Поэтому представляется, что перспективы развития работ по использованию энергии микроволнового излучения в задачах материаловедения связаны не столько со сравнением тех или иных характеристик процессов, выполняемых при микроволновом и традиционном нагреве, сколько с изучением физики взаимодействия излучения с веществом, выявлением и использованием физических особенностей массопереноса при воздействии микроволнового излучения на вещество и химической инженерией материалов, учитывающей эти особенности.

Работа выполнена в рамках субсидии на выполнение государственного задания ИПФ РАН (проект 0035–2014–0024).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Microwave processing of materials. Publication NMAB-473. Washington: National Academy Press, 1994. 150 p.
- 2. Bykov Yu. V., Rybakov K. I., Semenov V. E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. R55.
- Быков Ю. В., Еремеев А. Г., Глявин М. Ю. и др. // Изв. вузов. Радиофизика. 2018. Т. 61, № 10. С. 843.
- 4. Ho W. W. Millimeter Wave Dielectric Property Measurement of Gyrotron Window Materials. Tech. report ORNL/SUB/83-51926/2. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1985.
- 5. Meriakri V. V. // The Science and Technology of Millimeter Wave Components and Devices / ed. by V. E. Lyubchenko. London: Taylor and Francis, 2001. P. 117.
- Kimrey H. D., Janney M. A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V. 124. Microwave Proc. Materials / Ed. by W. H. Sutton, M. H. Brooks, I. J. Chabinsky. Pittsburgh: Mater. Res. Soc., 1988. P. 367.
- 7. Birnboim A., Gershon D., Calame J., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 1493.
- 8. Sano S., Makino Y., Miyake S., et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 2 247.
- Kimrey H. D., White T. L., Bigelow T. S., Becher P. F. // J. Microwave Power Electromagnetic Energy. 1986. V. 21, No. 2. P. 81.
- 10. Katz J. D., Blake R. D., Petrovic J. J. // Ceramics Eng. Sci. Proc. 1988. V. 9, No. 7-8. P. 725.
- Bykov Yu., Eremeev A., Flyagin V., et al. // Microwaves: Theory Appl. Materials Proc. III / ed. by D. E. Clark, D. C. Folz, S. J. Oda, R. Silberglitt. Westerville: Amer. Ceram. Soc., 1995. P. 133.
- 12. Felch K. L., Danly B. G., Jory H. R., et al. // Proc. IEEE. 1999. V. 87. P. 752.
- 13. Быков Ю. В., Егоров С. В., Еремеев А. Г. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6 (специальный выпуск), часть 2. С. 46.
- 14. Rybakov K. I., Semenov V. E. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52, No. 5. P. 3030.
- 15. Rybakov K. I., Olevsky E. A., Semenov V. E. // Scripta Mater. 2012. V. 66, No. 12. P. 1049.
- 16. Rybakov K. I., Semenov V. E., Link G., Thumm M. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. Art. no. 084915.
- 17. Bykov Yu. V., Egorov S. V., Eremeev A. G., et al. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 131.
- 18. Xie Z., Yang O., Huang H., Huang Y. // J. Europ. Cer. Soc. 1999. V. 19. P. 381.
- 19. Егоров С. В., Еремеев А. Г., Плотников И. В. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 5–6. С. 13.
- 20. Пат. 2352540 РФ, МПК С04В35/00. Устройство для спекания керамического изделия с использованием нагрева микроволновым излучением и приложением внешнего давления / Быков Ю. В., Еремеев А. Г., Егоров С. В. и др. 2009. Заявл. 24.10.2007; опубл. 20.04.2009.
- Bykov Yu., Egorov S. V., Eremeev A. G., et al. // J. Materials Proc. Tech. 2014. V. 214, No. 2. P. 210.

2018

- 22. Пат. 2592293 РФ, МПК С04В35/64. / Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г. и др. Заявл. 02.03.2015; опубл. 20.07.2016.
- 23. Bykov Yu., Egorov S. V., Eremeev A. G. // Phys. Status Solidi. 2013. V. 10, No. 6. P. 945.
- 24. Балабанов С. С., Быков Ю. В., Егоров С. В. и др. // Квантовая электроника. 2013. Т. 47, № 4. С. 396.
- Permin D. A., Gavrishchuk E. M., Klyusik O. N., et al. // Adv. Powder Technology. 2016. V. 27, No. 6. P. 2457.
- 26. Esposito L., Piancastelly A., Bykov Yu., et al. // Opt. Mater. 2013. V. 35, No. 4. P. 761.
- 27. Raj R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 2 293.
- 28. Yu M., Grasso S., Mckinnon R., et al. // Adv. Appl. Ceram. 2017. V. 116. P. 24.
- 29. Bykov Yu., Egorov S. V., Eremeev A. G., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 96. P. 3518.
- Rybakov K. I., Bykov Yu., Eremeev A. G., et al. // Proc. Properties Adv. Ceramics Composites VII (Ceramic Trans. V. 252). Hoboken: Wiley, 2015. P. 57.
- 31. Быков Ю. В., Егоров С. В., Еремеев А. Г. и др. // Журн. тех. физ. 2018. Т. 88, № 3. С. 402.
- 32. Bykov Yu., Egorov S. V., Eremeev A. G., et al. // Materials. 2016. V. 9, No. 8. P. 684.

Поступила в редакцию 10 июля 2018 г.; принята в печать 30 ноября 2018 г.

### MILLIMETER-WAVE GYROTRON SYSTEM FOR RESEARCH AND APPLICATION DEVELOPMENT. II. HIGH-TEMPERATURE PROCESSES IN POLYCRYSTALLINE DIELECTRIC MATERIALS

Yu. V. Bykov, S. V. Egorov, A. G. Eremeev, I. V. Plotnikov, K. I. Rybakov, A. A. Sorokin, and V. V. Kholoptsev

Gyrotron systems operating at frequencies of 24 to 30 GHz with an output power of 3 to 15 kW have been used at the Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences for more than 20 years for the studies of high-temperature processes in polycrystalline dielectric materials under intense electromagnetic irradiation. The research has mostly been focused on the study of the physically specific features of diffusion mass transport in solids and on the possible use of these features for applications. A distinguishing feature of the studied processes is a significant enhancement of their rates compared to similar processes performed with the use of conventional heating methods. Examples of enhanced sintering of a broad range of ceramic materials, including optical and laser ceramics and compositionally graded metal-ceramic products are considered. The principles of the developed method so three orders of magnitude are described. The development of this method has resulted from a purposeful use of the functional capabilities of the gyrotron systems and the engineering solutions implemented therein.