

**Искровое плазменное спекание композитной металлокерамической системы  
ZnO – Zn***А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Э. К. Мурлиев, В. М. Каневский*

*Определены закономерности влияния таких основных действующих факторов метода искрового плазменного спекания, как температура спекания, давление и длительность изотермической выдержки, на процесс синтеза композитной металлокерамики в системе ZnO–Zn с различным содержанием металлической фазы цинка. На основании полученных зависимостей плотности композитной металлокерамики от содержания цинка установлены оптимальные режимы синтеза для каждого состава, при которых сохраняется однородная двухфазная структура и достигаются максимальные значения плотности.*

*Ключевые слова:* металлокерамика, композит, искровое плазменное спекание, цинк, оксид цинка.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-73-78

**Введение**

Спекание многофазных порошковых систем, состоящих из материалов с резко различающимися значениями температуры плавления и давления насыщенных паров невозможно провести в равновесных условиях в открытой атмосфере [1, 2]. К таким системам в частности относятся двухфазные композит-

ные металлокерамические мишени, предназначенные для формирования прозрачных проводящих оксидных слоев методом магнетронного распыления и которые содержат в своем составе высокотемпературную фазу чистого или легированного оксида цинка и относительно легкоплавкую фазу металлического цинка [3, 4]. Для спекания таких систем необходимо создать условия, при которых легкоплавкий металл при относительно низкой температуре не окисляясь формирует на поверхности оксидных частиц жидкую фазу, способствующую улучшению условий их скольжения и укладки, снижая тем самым интегральную температуру спекания композита. Важно также уменьшить длительность процесса спекания для сохранения состава и стехиометрии композита. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет метод искрового плазменного спекания (SPS, spark plasma sintering), при котором компактирование и спекание происходит в едином цикле при одновременном воздействии на порошковый материал одноосного механического давления, температуры и мощных импульсов тока.

Искровое плазменное спекание характеризуется минимальной длительностью высокотемпературной фазы технологического цикла

---

**Асваров Абил Шамсудинович**<sup>1,2</sup>, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: abil-as@list.ru

**Ахмедов Ахмед Кадиевич**<sup>1</sup>, в.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: cht-if-ran@mail.ru

**Мурлиев Эльдар Камильевич**<sup>1</sup>, м.н.с.

E-mail: murliiev@mail.ru

**Каневский Владимир Михайлович**<sup>2</sup>, зав. лабораторией, д. ф.-м. н.

E-mail: kanev@crys.ras.ru

<sup>1</sup> Институт физики им. Х. И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Россия, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук. Россия, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59.

Статья поступила в редакцию 19 мая 2022 г.

---

© Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Мурлиев Э. К., Каневский В. М., 2022

(как правило, от 1 до 10 мин.) и существенным снижением интегральной температуры синтеза, что способствует ингибированию процесса роста зерен, а пропускание через спекаемый материал мощных токовых импульсов способствует активации твердофазных диффузионных процессов и газофазных микроплазменных физико-химических реакций. Основными действующими факторами при SPS-формовании являются давление прессования, температура и длительность процесса спекания. При этом наличие нескольких действующих факторов существенно расширяет функциональные возможности метода и спектр спекаемых материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния различных действующих факторов SPS на процессы спекания композитной металлокерамики на основе оксида цинка с различным содержанием металлического цинка. Целью исследований было получение однородного композита высокой плотности, допускающего его дальнейшее использование в качестве мишени-источника при магнетронном осаждении функциональных слоев на основе ZnO.

### Эксперимент

Объектом исследований являлись металлокерамические образцы ZnO–Zn диаметром 50 мм и толщиной около 4 мм, полученные на установке искрового плазменного спекания собственной разработки [5]. Технология изготовления металлокерамических образцов включала добавление к оксидной компоненте расчетного количества порошка металлического Zn (от 0 до 30 мас.%), проведение механоактивационного смешивания и измельчения смеси, компактирование и спекание в едином цикле SPS.

Механоактивацию металлокерамической смеси проводили в шаровой мельнице в атмосфере аргона в течение 24 часов. Детали использованной методики подготовки металлокерамических пресс-порошков приведены в [6].

Прессование и спекание металлокерамики проводилось в графитовой пресс-форме внутренним диаметром 50 мм. Масса навески составляла 50 г. Последовательность получения металлокерамических образцов методом SPS была следующей:

- засыпка навески порошковой смеси в пресс-форму;
- установка пресс-формы в рабочую камеру между подвижными электродами;
- предварительное прессование на уровне 5 МПа с откачкой рабочей камеры до остаточного давления  $> 1$  Па;
- нагрев прессовки до  $200$  °С и выдержка в этом режиме в течение 3 мин для удаления из пор прессовки адсорбированных газов и паров воды;
- напуск в рабочую камеру аргона (5N) до давления 50 кПа;
- выход на рабочий температурный режим со скоростью  $100$  град/мин;
- выход на рабочее давление прессования;
- по окончании процесса спекания, выключение нагрева и при достижении температуры  $50$  °С, снятие давления с пресс-формы и извлечение образца.

Параметры режимов SPS варьировали в следующем диапазоне: температуру спекания  $T$   $600$ – $900$  °С, давление  $P$   $20$ – $50$  МПа, длительность выдержки  $t$  при заданной температуре спекания  $0,5$ – $10$  мин.

Плотность спеченных образцов  $\rho_{\text{изм}}$  определялась методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов Adventurer Analytical AX 124 (ОНАУС, США). Относительная ошибка измерения плотности  $\rho_{\text{изм}}$  не превышала  $0,1$  %. Результаты измерения плотности в работе представлены в относительных единицах:

$$\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{изм}} / \rho_{\text{теор.}}) \times 100 \%,$$

где  $\rho_{\text{теор.}}$  – расчетная теоретическая плотность двухфазной металлокерамической системы, которая в свою очередь рассчитывалась исходя из массовых долей ее компонент по следующей формуле:

$$\rho_{\text{теор.}} = (X_{\text{ZnO}} / \rho_{\text{ZnO}} + X_{\text{Zn}} / \rho_{\text{Zn}})^{-1},$$

где  $X_{\text{ZnO}}$  и  $X_{\text{Zn}}$  – массовые доли оксидной и металлической компоненты, а  $\rho_{\text{ZnO}} = 5,61$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{\text{Zn}} = 7,13$  г/см<sup>3</sup> – табличные значения их плотности, соответственно.

Часть образцов была исследована методами порошковой рентгеновской дифракции и

растровой электронной микроскопии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с источником излучения CuK $\alpha$  (Япония) и растрового электронного микроскопа Leo-1450 (Германия), соответственно.

### Результаты и обсуждение

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов подтвердил, что в результате спекания система остается двухфазной во всем используемом диапазоне параметров  $T$ ,  $P$  и  $t$ . На дифрактограммах образцов с ненулевым содержанием Zn помимо рефлексов основной оксидной фазы присутствовал набор рефлексов, соответствующих гексагональной фазе цинка. В целом, при переходе от образца к образцу интенсивность рефлексов металлической фазы увеличивалась относительно интенсивности рефлексов оксидной фазы с ростом массовой доли металла, закладываемой в исходную смесь. С ростом  $T$  и  $t$  наблюдалось также увеличение интенсивности рефлексов обеих фаз и уменьшение их интегральной ширины, что свидетельствует о

росте структурного совершенства микрозерен ZnO и Zn и увеличении их среднего размера.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сколов образцов с содержанием цинка 0 и 30 мас.% в зависимости от температуры спекания  $T$ . Можно видеть, что этот параметр SPS имеет очень сильное влияние на структуру как керамического образца, так и композита [7]. В керамических образцах (0 мас.% Zn) с повышением  $T$  увеличивается размер зерен и уменьшается объем пор. При  $T = 900$  °C крупнозернистая структура керамики сформирована из плотноупакованных ограненных многогранников. При наличии в составе образца металла форма зерен меняется и при  $T \leq 800$  °C металлокерамический композит демонстрирует более плотную структуру по сравнению с керамикой. При температуре спекания 900 °C в композите, особенно вблизи его границ были, обнаружены признаки формирования крупных капель цинка и их последующего удаления из объема композита. Уход значительной доли цинка из объема композита также подтверждался при последующем взвешивании синтезированных образцов.

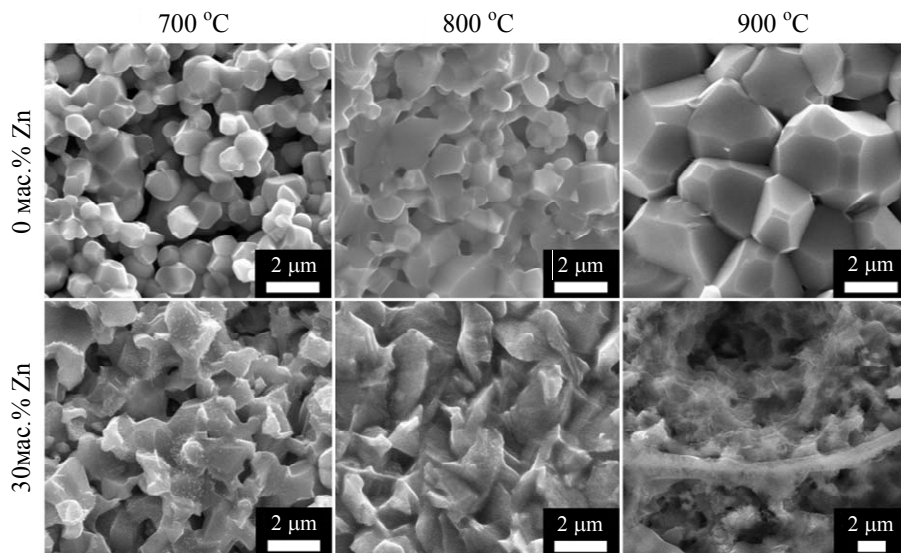


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии скола образцов с содержанием цинка 0 и 30 мас. % в зависимости от температуры спекания

Результаты исследования влияния режимов SPS на плотность спеченных образцов показаны на рис. 2–4. Из рис. 2 видно, что с ростом  $T$  плотность всех образцов увеличивается, причем рост содержания цинка приводит к снижению температуры достижения максимальной плотности  $\rho_{\text{отн}}$ . Это связано в первую очередь с формированием на поверхности ок-

сидных частиц жидкой фазы снижающей сопротивление их скольжению и укладке. Здесь необходимо отметить, что при повышении температуре синтеза до 900 °C в образцах с содержанием цинка 10–30 мас.% наблюдалась значительная потеря массы по сравнению с изначальной массой порошка, закладываемого в пресс-форму, что связано с приближением  $T$

к температуре кипения цинка (907 °С) [8]. Следовательно, для сохранения исходного состава металлокерамического композита температура спекания не должна превышать 800 °С.

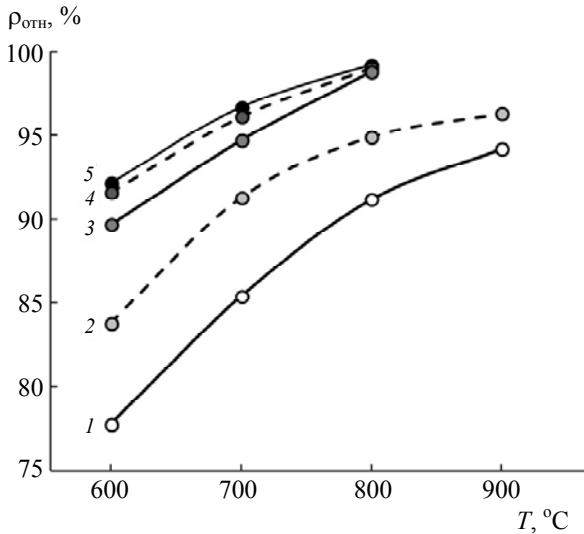


Рис. 2. Влияние  $T$  на плотность металлокерамических образцов  $ZnO-Zn$  с различным содержанием цинка ( $P = 50$  МПа,  $t = 5$  мин): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 и 5 – 30 мас.% Zn

Из рис. 3, на котором представлены зависимости  $\rho_{отн}$  металлокерамических композитов от давления прессования  $P$ , видно, что с увеличением  $P$  плотность всех образцов монотонно растет. С увеличением содержания цинка растет пластичность прессуемой массы и как следствие снижается зависимость плотности композита от давления прессования. В образцах с содержанием Zn более 5 мас.% относительная плотность выше 95 % наблюдается уже при  $P = 20$  МПа, а с ростом  $P$  их относительная плотность стремится к значению 99 %.

Из данных по зависимости относительной плотности  $\rho_{отн}$  металлокерамических композитов  $ZnO - Zn$  с различным содержанием металлической фазы от длительности процесса синтеза, представленных на рис. 4, видно, что плотность керамического образца монотонно растет во всем диапазоне изменения  $t$ , в то время как в металлокерамических образцах рост относительной плотности наблюдается при длительности процесса до 5 минут. Увеличении  $t$  до 10 минут относительная плотность образцов с 5 и 10 мас.% почти не меняется, а в образцах с 20 и 30 мас.% наблюдается снижение плотности, причем тем значительнее, чем больше содержание цинка, закладываемого в композит. Снижение плотности сопровождается

также потерей массы данных образцов, что обусловлено частичным испарением цинка из объема композитных образцов при большой длительности выдержки  $t$  при температурах близких к температуре кипения цинка. Отсутствие снижения плотности в металлокерамических образцах с исходным содержанием металла 5 и 10 мас.% из-за частичного ухода цинка обусловлено конкурирующим процессом спекания и уплотнения основной керамической составляющей в данных образцах. Из рис. 4 также видно, что в целом увеличение содержания цинка снижает зависимость плотности композитов от длительности процесса спекания.

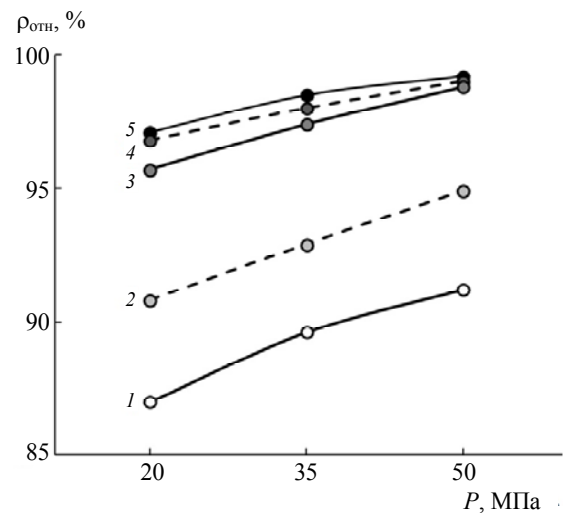


Рис. 3. Влияние  $P$  на плотность металлокерамических образцов  $ZnO-Zn$  с различным содержанием цинка ( $T = 800$  °C,  $t = 5$  мин): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20 и 5 – 30 мас.% Zn

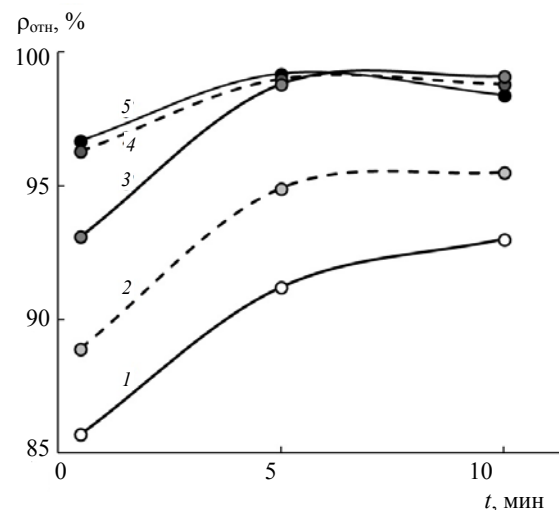


Рис. 4. Влияние  $t$  на плотность металлокерамических образцов  $ZnO-Zn$  с различным содержанием цинка ( $T = 800$  °C,  $P = 50$  МПа): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20 и 5 – 30 мас.% Zn

Мы полагаем, что при искровом плазменном спекании металлокерамических композиций в системе ZnO–Zn, с ростом температуры спекания растет парциальное давление цинка в квазизамкнутых порах прессовки, что способствует формированию на поверхности оксидных частиц легкоплавкой нестехиометрической фазы с дефицитом кислорода, приводящей к снижению угла смачивания цинком поверхности оксидных частиц, росту пластичности прессуемой массы и как следствие росту плотности спекаемой металлокерамики.

Таким образом, выявленные взаимосвязи  $T$ ,  $P$  и  $t$  со структурой и плотностью сформированных металлокерамических композитов ZnO–Zn позволяют рекомендовать следующие оптимальные параметры SPS синтеза однородных высокоплотных мишеней для магнетронного распыления на основе композита ZnO–Zn:  $T = 800$  °C,  $P = 50$  МПа,  $t = 5$  мин.

### Заключение

Исследовано влияние различных факторов процесса искрового плазменного спекания на структуру и плотность металлокерамических композитов в системе ZnO–Zn, с различным содержанием металлической фазы цинка. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Плотность композита во всем диапазоне содержания цинка в наибольшей степени зависит от температуры спекания.

2. Значительное увеличение длительности спекания при  $T \geq 800$  °C приводит к снижению плотности композита с потерей массы, что обусловлено испарением цинка.

3. В процессе искрового плазменного спекания система ZnO–Zn сохраняет двухфазную структуру во всем диапазоне исследованных давлений прессования, температур и длительностей спекания.

4. С ростом содержания цинка снижается зависимость плотности от всех действующих параметров искрового плазменного спекания. При этом снижаются и абсолютные

значения этих параметров, необходимые для достижения максимальной плотности композита. Такая кинетика процесса уплотнения композитов может быть обусловлена формированием на поверхности оксидных частиц легкоплавкой нестехиометрической фазы с дефицитом кислорода, приводящей к снижению угла смачивания цинком поверхности оксидных частиц, росту пластичности прессуемой массы и как следствие росту плотности синтезируемой металлокерамики.

---

*Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН в рамках госзаданий институтов и частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00373)*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Guo M., Dong Q., Xie H., Wang Ch., Zhao Y., Wang X., Zhong W., Li Zh., Wang R., Wang Y., Hao L., He Sh., Chen G., Xiong W., Zhao J.-Ch., Hu L. // *Matter*. 2022. Vol. 5. № 2. P. 594. DOI: 10.1016/j.matt.2021.11.008
2. Wang R.-H., Wang X.-Q., Song J.-G., Xu M.-H., Li Y.-Q., Liu J.-Q., Xia T.-T., Wu Ch., Yan H.-X. / *Proc. 2nd Annual 2016 Intern. Workshop on Materials Science and Engineering (IWMSE 2016)*. С. 494–499. DOI: 10.1142/9789813226517\_0072
3. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., Муслимов А. Э. Каневский В. М. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021. № 1. С. 87. DOI: 10.31857/S1028096021010027
4. Zhou L. Q., Fan Q. H., Simões R., Neto V. // *MRS Commun.* 2015. Vol. 5. № 2. P. 327. DOI: 10.1557/mrc.2015.32
5. Асваров А. Ш., Муслимов А. Э., Ахмедов А. К., Абдуев А. Х., Каневский В. М. // *ПТЭ*. 2019. № 5. С. 138. DOI: 10.1134/S0032816219050033
6. Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Абдуев А. Х., Муслимов А. Э., Киолерио А. // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 1. С. 143. DOI: 10.7868/S0023476117010052
7. Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю., Волосова М. А., Солис Пинарготе Н. В. // *Новые огнеупоры*. 2018. № 11. С. 64.
8. Zhang W., Tian Y., Liu D.-Ch., Wang F., Yang B., Xu B.-Q. // *J. Mater. Research Technol.* 2020. Vol. 9. № 3. P. 3590. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.01.097

## Spark plasma sintering of a composite ZnO – Zn cermet system

A. Sh. Asvarov<sup>1,2</sup>, A. K. Akhmedov<sup>1</sup>, E. K. Murliev<sup>1</sup>, and V. M. Kanevsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences  
94 Yaragskogo str., Makhachkala, 367015, Russia  
E-mail: abil-as@list.ru

<sup>2</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Center  
“Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences  
59 Leninskiy Prospekt, Moscow, 119333, Russia

Received May 19, 2022

*The influence of the main operating factors of the spark plasma sintering method (sintering temperature, pressure, and duration of isothermal holding) on the sintering of composite ZnO–Zn cermet system with different contents of the Zn phase were determined. Based on the obtained dependences of the density of the cermet composites on the Zn metal content, the optimal SPS sintering conditions for each composition are established, under which a homogeneous two-phase structure is maintained and the maximum values of density are achieved.*

*Keywords:* cermet, composite, spark plasma sintering, zinc, zinc oxide.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-73-78

### REFERENCES

1. M. Guo, Q. Dong, H. Xie, Ch. Wang, Y. Zhao, X. Wang, W. Zhong, Zh. Li, R. Wang, Y. Wang, L. Hao, Sh. He, G. Chen, W. Xiong, J.-Ch. Zhao, and L. Hu, *Matter*, **5**, 594 (2022) DOI: 10.1016/j.matt.2021.11.008
2. R.-H. Wang, X.-Q. Wang, J.-G. M.-H. Song, Xu, Y.-Q. Li, J.-Q. Liu, T.-T. Xia, Ch. Wu, and H.-X. Yan, in *Proceedings of 2nd Annual 2016 International Workshop on Materials Science and Engineering (IWMSE 2016)*. p. 494. DOI: 10.1142/9789813226517\_0072
3. A. K. Abduev, A. K. Akhmedov, A. S. Asvarov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevsky, *J. Synch. Investig.* **15**, 76 (2021). DOI: 10.1134/S102745102101002X
4. L. Q. Zhou, Q. H. Fan, R. Simões, and V. Neto, *MRS Commun.* **5**, 327 (2015). DOI: 10.1557/mrc.2015.32
5. A. S. Asvarov, A. E. Muslimov, A. K. Akhmedov, A. Kh. Abduev, and V. M. Kanevsky, *Instrum. Exp. Tech.* **62**, 726 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219050038
6. A. Sh. Asvarov, A. K. Akhmedov, A. Kh. Abduev, A. E. Muslimov, and A. Chiolerio, *Crystallogr. Rep.* **62**, 144 (2017). DOI: 10.1134/S1063774517010059
7. V. V. Kuzin, N. Grigor'ev, S. Y. Fedorov, and N. V. Solis Pinargote, *Refract. Ind. Ceram.* **59**, 623 (2019). DOI: 10.1007/s11148-019-00285-2
8. W. Zhang, Y. Tian, D.-Ch. Liu, F. Wang, B. Yang, and B.-Q. Xu, *J. Mater. Research Technol.* **9**, 3590 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.01.097