На правах рукописи

Болдин Максим Сергеевич

Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Чувильдеев Владимир Николаевич
Официальные оппоненты:	Алымов Михаил Иванович доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук» (ИСМАН) Рыбаков Кирилл Игоревич доктор физико-математических наук зав. сектором СВЧ разряда Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПФ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук» (ИХВВ РАН)

Защита состоится «06» июня 2019 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (Конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте https://diss.unn.ru/910

Автореферат разослан «___» ____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.166.01 кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Изделия из материалов на основе оксида алюминия имеют широкий спектр конструкционных применений благодаря сочетанию высокой твердости, износостойкости и термостойкости Al₂O₃ [Л1, Л2]. Максимальные значения механических свойств керамик на основе оксида алюминия достигаются при получении изделий с мелкозернистой (субмикронной) структурой.

Эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия является использование новых методов спекания, одним из которых является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), в иностранной литературе используются термины «Spark Plasma Sintering» (SPS), «Pulsed Electric Current Sintering» (PECS), «Field-Assisted Sintering» (FAST) [ЛЗ- Л4]. Суть метода ЭИПС заключается в контролируемом нагреве порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания последовательности импульсов тока большой мощности. Спекание проводится в контролируемой атмосфере с одновременным приложением одноосного механического напряжения [Л4].

Дополнительное повышение физико-механических свойств керамик на основе оксида алюминия при использовании ЭИПС может быть обеспечено за счет использования малых добавок оксидов, карбидов и др. [Л5-Л8].

Существует достаточно большое количество работ [Л9-Л14], посвященных электроимпульсному плазменному спеканию субмикронных порошков оксида алюминия, в которых было показано, что метод ЭИПС является эффективным способом получения высокоплотных керамик с субмикронной структурой, однако ни в одной из них не ставилась задача подробного анализа кинетики уплотнения¹ на каждом из этапов спекания и влияния на этот процесс добавок оксидов в условиях ЭИПС.

Цели и задачи

Целью работы являлось исследование условий формирования мелкозернистой структуры и получения высоких механических свойств керамик на основе оксида алюминия при электроимпульсном плазменном спекании (ЭИПС).

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование кинетики уплотнения порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности ($d_{cp} = 0,2$ мкм и $d_{cp} = 1$ мкм, где d_{cp} – средний размер частиц исходных порошков) в условиях ЭИПС. Определение температурных интервалов основных стадий процесса спекания оксида алюминия в условиях ЭИПС.

2. Экспериментальное исследование влияния добавок MgO, ZrO_2 и TiO₂ на кинетику уплотнения и роста зерен керамик на основе оксида алюминия.

¹ Под уплотнением в работе понимается повышение плотности (ρ) спекаемой порошковой прессовки. Под усадкой (L) понимается уменьшение линейных размеров спекаемой порошковой прессовки.

3. Определение доминирующих механизмов усадки и значений их энергий активации на различных стадиях процесса спекания порошков на основе оксида алюминия.

4. Определение требований к микроструктуре, обеспечивающей получение высоких физико-механических свойств субмикронных керамик на основе оксида алюминия.

Научная новизна результатов

1. Впервые в условиях ЭИПС в широком интервале скоростей нагрева (от 10 °С/мин до 700 °С/мин) проведены систематические исследования основных стадий уплотнения и определены их температурные интервалы для порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности ($d_{cp} = 0,2$ мкм, $d_{cp} = 1$ мкм), а также композиций на их основе с содержанием добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ в концентрации до 0,5% об. Показано, что кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях ГП. Преимуществом ЭИПС является возможность эффективного управления параметрами спекания.

2. Впервые изучено влияние малых добавок оксидов MgO, ZrO_2 и TiO₂ (в концентрации до 0,5% об.) на электроимпульсное плазменное спекание Al₂O₃. Установлено, что добавки оказывают существенное влияние на кинетику спекания на финальной стадии процесса вследствие их влияния на процесс роста зерен. Добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками. Предложена модель, объясняющая влияние добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ на рост зерен и процесс спекания Al₂O₃.

3. Изучено влияние режимов ЭИПС на размер зерна и физико-механические свойства керамик на основе Al₂O₃. Предложен метод контроля роста зерен, обеспечивающий получение высокоплотной субмикронной структуры с высокими физико-механическими свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен новый подход к оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия, основанный на анализе данных об уплотнении порошков в широком интервале скоростей нагрева, обеспечивающий достижение заданных параметров микроструктуры и высоких механических свойств при реализации различных режимов спекания.

2. Предложено объяснение характера влияния добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ на кинетику уплотнения порошков оксида алюминия на различных стадиях спекания в условиях ЭИПС.

3. По теме диссертации созданы два ноу-хау (приказы ректора ННГУ №961 ОП-А от 18.11.2011 г. и №26 ОД от 29.01.2013 г.).

4. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в рамках курса «Физика спекания и современные методы спекания материалов» для магистрантов физического факультета ННГУ.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, сравнением с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также ясной физической трактовкой, что подтверждено опубликованием результатов в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

<u>Личный вклад соискателя</u>

Все экспериментальные исследования (включая планирование экспериментов, подготовку порошковых смесей, электроимпульсное плазменное спекание, исследования структуры и физико-механических свойств) проведены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии.

Анализ результатов выполнен соискателем совместно с научным руководителем.

Положения, выносимые на защиту

1. В условиях ЭИПС при скоростях нагрева в интервале от 10 °С/мин до 700 °С/мин температура перехода от начальной стадии (стадия I) к стадии интенсивной усадки (стадия II) не зависит от размера частиц исходного порошка Al_2O_3 (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO, ZrO_2 и TiO₂ (в концентрации до 0,5% об.) и составляет T = 1150 °C; основным механизмом уплотнения на второй стадии спекания является пластическая деформация, скорость которой контролируется зернограничным проскальзыванием.

2. В условиях ЭИПС добавки MgO, ZrO_2 и TiO₂ в концентрации равной 0,5% об. оказывают существенное влияние на кинетику спекания оксида алюминия на финальной стадии (стадия III) вследствие их влияния на рост зерен Al₂O₃: при этом добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками.

Условием 3. достижения высоких физико-механических свойств высокоплотных керамик на основе Al₂O₃ при ЭИПС субмикронных порошков (d_{cn} \leq 1) является ограничение роста зерен, которое может быть выражено соотношением $d \leq 3d_{cp}$, где d – средний размер зерен спеченной керамики, d_{cp} – средний размер частиц исходного порошка. Такое ограничение роста зерен оптимизации режимов достигается путем спекания И оптимального микролегирования.

Апробация работы

1. Основные результаты диссертации были представлены в форме устных докладов на следующих международных и российских конференциях: VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2012» (г. Москва, 2012), 3-я, 4-я и 5-я Международная школасеминар «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (НИЯУ МИФИ, г. Москва, 12-14 мая 2014 г., 2-5 июня 2015 г., 29-31 мая 2016 г.), 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017, July 9-13, 2017, Budapest, Hungary), Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018, 23-26 октября 2018, г. Черноголовка).

2. Работа Болдина М.С. по теме диссертации была дважды удостоена стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования И разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (конкурс 2012-2014 гг. -СП-1920.2012.1 «Разработка и получение новых грант N⁰ нано-И ультрадисперсных композиционных керамик с повышенной износостойкостью для использования в высоконагруженных парах трения»; конкурс 2015-2017 гг. -СП-1775.2015.1 «Разработка технологии грант N⁰ электроимпульсного плазменного спекания нанокомпозиционных керамик на основе оксида алюминия для создания нового поколения режущего инструмента и перспективных приложений в энергетике»).

3. По теме диссертации под руководством автора диссертации был выполнен грант РФФИ №14-03-31418-мол_а по теме «Экспериментальное и теоретическое исследование процессов структурообразования в нано- и ультрамелкозернистых керамиках при их высокоскоростной консолидации методом «Spark Plasma Sintering»». Работа над диссертацией частично велась в рамках грантов РФФИ № 13-08-90744 мол_рф_нр и №14-03-31418-мол_а, а также в рамках государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности со стороны Министерства науки и высшего образования РФ на 2017-2019 годы (проект №11.1114.2017/ПЧ «Физика и механика новых легких высокопрочных конструкционных керамик для перспективных приложений в машиностроении и ракетно-космической технике»).

4. По теме диссертации опубликовано 4 статьи В журналах, рекомендованных ВАК, индексирующихся в международных базах данных Scopus и Web of Science («Неорганические материалы», «Acta Astronautica», «IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering»), 1 статья в журнале «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского» (входил в Перечень ВАК до 2016 года), 35 тезисов докладов, а также 2 учебно-методических пособия. Научно-практические результаты работы защищены 2 ноу-хау (секретами производства).

Структура и объем диссертации

Работа состоит из Введения, 5 глав и Заключения. Она изложена на 183 страницах и содержит 100 рисунков, 34 таблицы и список литературы из 107 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В Главе 1 сделан обзор публикаций по проблеме электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия, приведена постановка задачи исследования.

Глава 2 посвящена описанию объектов исследования и экспериментальных методик исследования структуры и свойств керамик на основе оксида алюминия.

В качестве объектов исследования в работе выступали керамики, изготовленные из двух серий порошков оксида алюминия с различным уровнем дисперсности: (1) – мелкозернистый ($d_{cp} \sim 1$ мкм) порошок оксида алюминия α -Al₂O₃; (2) – субмикронный ($d_{cp} \sim 0,2$ мкм) порошок α -Al₂O₃, а также композиции на их основе, полученные добавлением порошков MgO ($d_{cp} \sim 0,1$ мкм), TiO₂ ($d_{cp} \sim 0,5$ мкм) и ZrO₂ ($d_{cp} \sim 0,03$ мкм).

Выбор добавок обусловлен различием в способе их взаимодействия с оксидом алюминия: ZrO_2 не растворим в Al_2O_3 и не образует с ним соединений; MgO растворим в Al_2O_3 при низких температурах (T < 1000 °C), при T < 600 °C способен образовывать MgAl₂O₄; TiO₂ не растворим в Al_2O_3 и не образует с ним соединений до T = 1200 °C, при температурах T > 1200 °C образует фазу Al₂TiO₅.

Порошковые композиции были получены перемешиванием исходных порошков в планетарной мельнице «FRITSCH – Pulverisette 6», мелющими телами из стабилизированного оксида циркония в среде изопропилового спирта в течение 5 ч. Частота вращения размольного стакана составляла 200 об./мин. Удаление спирта проводилось при температуре 70 °C в течение 12 ч.

Спекание образцов диаметром Ø12 мм и высотой h = 3 мм проводилось методом ЭИПС в установке «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура процесса спекания измерялась пирометром «Chino IR-AHS2», сфокусированным на внешней поверхности графитовой пресс-формы с наружным диаметром Ø 30 мм.

Величина приложенного давления составляла 70 МПа. Давление прикладывалось до начала стадии интенсивной усадки и поддерживалось постоянным в течение всего процесса. Точность измерения давления составляла ± 5 МПа. Спекание проводилось в вакууме 6 Па.

После завершения режима спекания образцы охлаждались в режиме выключенной установки.

При исследовании кинетики уплотнения в условиях постоянной скорости нагрева максимальная температура спекания составляла $T_{cпек} = 1520$ °C. Скорость нагрева до 600 °C составляла 100 °C/мин; дальнейший нагрев до температуры спекания $T_{cпек}$ осуществлялся со скоростями 10 °C/мин, 50 °C/мин, 100 °C/мин, 250 °C/мин, 350 °C/мин и 700 °C/мин.

Для исследования кинетики уплотнения в условиях изотермической выдержки был выбран температурный интервал от 1010 °C до 1125 °C. Образцы нагревались до 600 °C со скоростью 100 °C/мин, дальнейший нагрев до температуры спекания осуществлялся со скоростью 25 °C/мин, после чего образцы выдерживались в течение 60 мин.

Для исследования кинетики роста зерен образцы нагревались со скоростью 100 °С/мин до заданной температуры спекания ($T_{cnek} = 1320$ °С, 1420 °С и 1520 °С),

после чего проводилась изотермическая выдержка при каждой температуре в течение 3, 10 и 30 минут.

Усадка образцов в процессе спекания контролировалась при помощи прецизионного дилатометра, входящего в состав установки «DR. SINTER model SPS-625». Точность измерения усадки составляла ± 0,004 мм.

Плотность спеченных образцов (р) измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Точность измерения р составляла ± 0,005 г/см³. Теоретическая плотность керамики α -Al₂O₃ принималась равной $\rho_{\text{теор}} = 3,992$ г/см³, погрешность определения $\rho/\rho_{\text{теор}}$, составляла 0,2%.

Микроструктура образцов исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Средний размер зерен в спеченной керамике вычислялся методом секущих при анализе не менее 200 зерен. Исследования зеренной структуры проводились на изломах с использованием программы GoodGrains. Погрешность измерения среднего размера зерна составляла $\pm 0,2$ мкм.

Твердость Виккерсу (H_V) измерялась по на автоматизированном Duramin-5» микротвердомере «Struers при 2 (19,6)H). нагрузке КΓ Трещиностойкость (К_{IC}) определялась на основе измерения длин трещин от углов отпечатка индентора Виккерса. Значения К_{IC} рассчитывались ПО методу Палмквиста.

В Главе 3 описаны результаты экспериментальных исследований.

Характерный вид зависимости усадки (L, мм) и соответствующей ей скорости усадки (S, мм/с) порошков Al₂O₃ от температуры спекания приведен на рисунке 1.

Для учета вклада теплового расширения в измеряемую дилатометром общую усадку системы «SPS установка – пресс-форма – спекаемый образец» дополнительно проводились исследования теплового расширения системы без образцов (L_0 , мм). Температурная зависимость усадки порошка (L_1 , мм) получалась путем вычитания зависимости $L_0(T)$ из зависимости L(T). Пересчет усадки $L_1(T)$ в величину уплотнения $\rho/\rho_{теор}$ проводился на основании процедуры, описанной в работе [Л15].



Рисунок 1 – Зависимость усадки и скорости усадки субмикронного порошка α-Al₂O₃ от температуры спекания при скорости нагрева 100 °C/мин

На рисунке 2 представлены графики изменения плотности спекаемых заготовок от температуры ЭИПС при постоянной скорости нагрева для порошковых композиций на основе субмикронного α-Al₂O₃.

На рисунках 3-4 представлены графики зависимости среднего размера зерна от температуры и длительности изотермической выдержки керамик, полученных из композиций на основе субмикронного α-Al₂O₃.



Рисунок 2 – Графики зависимости $\rho/\rho_{\text{теор}}$ – Т для ЭИПС при постоянной скорости нагрева для композиций на основе субмикронного порошка α-Al₂O₃: а) чистый α-Al₂O₃, б) Al₂O₃ + 0,5%об. MgO, в) Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂, г) Al₂O₃ + 0,5%об. ZrO₂



Рисунок 3 – Графики зависимости среднего размера зерна от длительности изотермической выдержки для образцов, полученных из композиций на основе субмикронного порошка α-Al₂O₃: а) чистый α-Al₂O₃, б) Al₂O₃ + 0,5%об. MgO



Рисунок 4 – Графики зависимости среднего размера зерна от длительности изотермической выдержки для образцов, полученных из композиций на основе субмикронного порошка α-Al₂O₃: a) Al₂O₃ + 0,5%of. TiO₂, б) Al₂O₃ + 0,5%of. ZrO₂

Как видно из рис. 2, увеличение скорости нагрева от 10 °С/мин до 700 °С/мин приводит к сдвигу графиков усадки в сторону больших температур на 150–200 °С. На наш взгляд, этот сдвиг вызван «несовершенством» системы контроля, используемой в работе установки электроимпульсного плазменного спекания, а именно запаздыванием отклика гидравлической системы, контролирующей движение плунжеров пресса, на изменение высоты спекаемой порошковой прессовки при высоких скоростях нагрева.

Следует также отметить, что проведенные нами исследования [Л15] показали, что кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях горячего прессования при одинаковых параметрах спекания.

Как видно из представленных на рис. 3-4 графиков, MgO оказывает существенное влияние на кинетику роста зерен, приводя к получению керамики, размер зерна в которой в ~ 10 раз меньше, чем в чистом оксиде алюминия, спеченном в тех же режимах ЭИПС. Частицы ZrO_2 (рис. 4б) тормозят рост зерен менее эффективно, чем MgO. Добавление TiO₂ приводит к небольшому увеличению среднего размера зерна (рис. 4а).

В Главе 4 проведен анализ кинетики усадки и кинетики роста зерен керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС.

<u>4.1. Выделение стадий спекания на температурной зависимости уплотнения</u> порошков в условиях ЭИПС

Зависимость усадки от температуры процесса спекания имеет трехстадийный вид, характерный для твердофазного спекания [Л16], и, следовательно, процессы, происходящие при ЭИПС, могут быть описаны в виде последовательности процессов начальной (I), промежуточной (II) и финальной (III) стадий спекания [Л17] (рис. 5).

10



Рисунок 5 – Сравнение зависимостей $\rho/\rho_{reop}(T)$ для керамик на основе оксида алюминия, полученных при скоростях нагрева 10 °С/мин: (а) керамики на основе субмикронного порошка α -Al₂O₃ (d_{cp} ~ 0,2 мкм), (б) керамики на основе мелкозернистого порошка α -Al₂O₃ (d_{cp} ~ 1 мкм).

В соответствии с [Л17] начальная стадия спекания – стадия I – характеризуется образованием контактов между частицами порошка и для композиций на основе субмикронного порошка α -Al₂O₃ наблюдается при температурах до 1120 °C (рис. 4а). Переход между I и II стадиями происходит при $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 0.7$. Стадия II (T ~ 1120-1230 °C) характеризуется ростом площади контактов между частицами и интенсивным уплотнением порошка. На стадии III (T более 1230 °C) происходит формирование закрытой пористости ($\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 0.9$), диффузионно-контролируемое растворение изолированных пор и рост зерен.

Для композиций на основе мелкозернистого порошка α -Al₂O₃ характерные температуры смены стадий спекания смещаются в сторону больших температур. Так, стадия I наблюдается при температурах до 1150 °C, стадия II лежит в интервале температур 1150-1300 °C, стадия III наблюдается при температурах более 1300 °C.

Следует отметить, что температура начала стадии II – стадии интенсивной усадки оксида алюминия – в пределах экспериментальной ошибки определения температуры спекания (± 50 °C) не зависит от размера частиц исходного порошка (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂ в концентрации 0,5% об. Далее приведен подробный анализ каждой из описанных выше стадий спекания керамик на основе оксида алюминия.

4.2. Анализ кинетики усадки на стадии І. Зависимости усадки от времени изотермической выдержки при ЭИПС. Спекание керамик в условиях изотермической выдержки

Исследование кинетики усадки на стадии I проводилось при температурах T = 1010, 1070 и 1125 °C. Образцы нагревались до 600 °C со скоростью 100 °C/мин, дальнейший нагрев до температуры спекания осуществлялся со скоростью 25 °C/мин. Длительность изотермической выдержки составляла 60 мин.

Характерный вид зависимости усадки от длительности изотермической выдержки приведен на рисунке 6. Значение L_{нач}, равное начальной высоте спекаемой заготовки, составляло ~ 4,5 мм.



Рисунок 6 – Характерный вид зависимости относительной усадки от длительности изотермической выдержки порошков на основе субмикронного α-Al₂O₃.Температура выдержки T = 1010 °C

Как видно из рис. 6, усадка порошковых композиций содержащих добавку MgO, TiO₂ и ZrO₂ в условиях изотермической выдержки меньше усадки порошка чистого α -Al₂O₃. Угол наклона кривых усадки для всех исследуемых порошков одинаков в пределах экспериментальной ошибки.

Зависимость усадки от времени изотермической выдержки может быть описана с помощью выражения [Л18]:

$$(L_{\text{Hay}}-L_1)/L_{\text{Hay}} = Bt^q \tag{1}$$

где В и q – константы, зависящие от температуры и характеристик спекаемого материала.

В том случае, когда механизм усадки при спекании определяется диффузией, константы В и q связаны следующим уравнением [Л18]:

$$B = \frac{B'}{T^q} D^q = \frac{B''}{T^q} \exp\left(-\frac{qQ}{kT_m} \frac{T_m}{T}\right)$$
(2)

где В' и В"– константы, не зависящие от температуры, Т – абсолютная температура, Т_m = 2323 К – температура плавления, k – постоянная Больцмана, D – коэффициент диффузии, Q – энергия активации диффузионно-контролируемого процесса, интенсивность которого лимитирует скорость спекания.

Из уравнений (1) и (2) величина коэффициента q может быть найдена по углу наклона зависимости относительной усадки от времени выдержки в логарифмических координатах $\ln((L_{\text{нач}}-L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$ (см. рис. 7а), при этом свободный коэффициент зависимости $\ln((L_{\text{нач}}-L_1)/L_{\text{нач}}) - \ln(t)$ будет определять величину $\ln(B)$. Величина эффективной энергии активации спекания qQ на стадии I может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(B) - T_m/T$ (см. рис. 7б).



Рисунок 7 – Графики усадки на I стадии спекания для чистого Al_2O_3 (сплошные линии) и $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. MgO (пунктирные линии): а) графики зависимости $ln((L_{\text{нач}}-L_1)/L_{\text{нач}}) - ln(t)$; б) графики зависимости ln(B)-T_m/T

Как видно из рис. 7а, для чистого Al_2O_3 и керамики $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. MgO величина коэффициента $q \sim 1/3$, а значение qQ = 6.5 kT_m (см. рис. 7б). Таким образом, энергия активации начальной стадии спекания (стадия I) для чистого Al_2O_3 и керамики $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. MgO составляет Q = 19.5 kT_m. Найденное значение энергии активации согласуется с данными работы [Л19] (Q = 19.8 kTm) и соответствует энергии активации зернограничной диффузии оксида алюминия (Q_b~ 380 кДж/моль, что соответствует Q_b ~ 20 kTm). [Л20].

Как видно из приведенного анализа, значение величины энергии активации спекания не зависит от добавок, однако величина усадки порошковых композиций несколько ниже по сравнению с усадкой порошка чистого α -Al₂O₃ (рис. 6). Это может быть объяснено тем, что частицы добавок, располагающиеся на границе пятна контакта частиц Al₂O₃, тормозят процесс увеличения его радиуса за счет действия силы, аналогичной силе Зинера [Л16].

<u>4.3. Анализ кинетики усадки на стадии II. Спекание керамик в режиме непрерывного нагрева</u>

Как было показано на рис. 5а, введение добавок ZrO_2 , MgO, TiO₂ не оказывает влияния на кинетику усадки субмикронного порошка α -Al₂O₃ (d_{cp} = 0,2 мкм) на стадии II.

Согласно [Л21], процесс интенсивного уплотнения порошкового материала может быть описан как процесс пластической деформации сплошного пористого материала под действием высоких температур и приложенной нагрузки.

В этом случае максимальная скорость деформации ($\dot{\epsilon}_{max}$) может быть определена из экспериментальных данных, как:

$$\dot{\varepsilon}_{\max} = \frac{S_{\max}}{L_{\text{Hay}}} \tag{3}$$

где $\dot{\epsilon}_{max}$ – максимальная скорость деформации, S_{max} – максимальная скорость усадки, L_{нач}– начальная высота спекаемого образца.

Подставим в (3) характерные параметры спекания образца при скорости нагрева 100 °С/мин: $L_{\text{нач}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}, S = 14 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ для чистого α -Al₂O₃ и $S = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ для композиции Al₂O₃ + 0,5%об. MgO (при T = 1250 °C). Найденные с использованием выражения (3) значения скорости деформации равны $\dot{\epsilon}_{\text{max}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для чистого α -Al₂O₃ и $\dot{\epsilon}_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для композиции Al₂O₃ + 0,5%об. MgO.

Процесс уплотнения субмикронного порошкового материала может быть описан как процесс пластической деформации, при которой скорость деформации контролируется зернограничным проскальзыванием [Л22]:

$$\dot{\varepsilon}_{\max} = A \left(\Phi \frac{\sigma}{G} \right)^2 \left(\frac{\delta D_b}{b^3} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^2 \tag{4}$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, A = 10² – постоянная [Л20], G = 126 ГПа – модуль сдвига оксида алюминия [Л20], σ = 70 МПа – напряжение, δ = 2b – ширина границы зерна, b = 4,76·10⁻¹⁰ м [Л20] – вектор Бюргерса, D_b – коэффициент зернограничной диффузии, d – размер зерна, Φ = 1/(1-f_{v_nop}) – коэффициент, учитывающий влияние пористости на напряжения, f_{v пор} – объемная доля пор.

Выражение для коэффициента зернограничной диффузии D_b имеет вид:

$$\delta D_{b} = \delta D_{b0} \exp\left(-\frac{Q_{b}}{kT}\right)$$
(5)

где D_{b0} – предэкспоненциальный множитель, Q_b – энергия активации зернограничной диффузии, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, Т – температура.

Приравнивая (3) и (4) и подставляя в них приведенные выше значения констант, экспериментально определенных величин ($L_{\text{нач}}$, S_{max}), параметров спекания ($\sigma = 70$ МПа) и принимая $\delta D_{\text{bo}} = 10^{-8}$ м³/с [Л20] (для зернограничной диффузии ионов кислорода), при температуре T = 1250 °C, соответствующей максимуму скорости усадки субмикронных порошков, получим значение энергии активации диффузии на второй стадии спекания. Для чистого α -Al₂O₃ значение Q_b = 19,5 kTm, для композиции Al₂O₃ + 0,5%об. MgO значение Q_b = 19,3 kTm.

Для мелкозернистых порошков при температуре T = 1400 °C, соответствующей максимуму скорости усадки получим: для чистого α -Al₂O₃ значение Q_b = 21,8 kTm, для композиции Al₂O₃ + 0,5%об. MgO значение Q_b = 21,7 kTm.

В работе показано, что для всех исследуемых композиций на основе субмикронного порошка α -Al₂O₃ (d_{cp} ~ 0,2 мкм) найденные значения энергии активации на II стадии спекания близки к энергии активации зернограничной диффузии оксида алюминия и составляют Q_b ~ 20 kTm, что соответствует ~ 380 кДж/моль. Значения энергий активации для композиций на основе мелкозернистого порошка α -Al₂O₃ (d_{cp} ~ 1 мкм) составляют Q_b ~ 22 kTm, что соответствует ~ 430 кДж/моль.

Высокое значение скорости деформации (~10⁻³ с⁻¹), зависимость скорости деформации от размера зерна и значение энергии активации процесса деформации, соответствующее энергии активации зернограничной диффузии, показывают, что интенсивное уплотнение на II стадии спекания идет по

механизму зернограничного проскальзывания. Энергия активации процесса усадки на II стадии мало зависит от наличия добавок MgO, ZrO₂ и TiO₂.

Важно подчеркнуть, что при рассмотренных условиях, в силу малого второй размера, частицы фазы не оказывают влияния на скорость зернограничного проскальзывания и кинетику усадки. Это можно понять, выражение пластической используя для скорости деформации при зернограничном проскальзывании, контролируемой частицами второй фазы, лежащими на границах зерен основного материала [Л22]:

$$\dot{\varepsilon}_{\rm q} = A_1 \left(\Phi \frac{\sigma}{G} \right) \left(\frac{\delta D_{\rm b}}{b^3} \right) \left(\frac{b}{R} \right)^3 \tag{6}$$

где $\dot{\epsilon}_{y}$ – скорость деформации, контролируемая зернограничным проскальзыванием в материале, содержащем частицы второй фазы, лежащие по границам зерен, $A_1 \sim 1$ – постоянная, R – размер частиц второй фазы.

При размерах частиц второй фазы R ~ 10-100 нм, $\sigma/G \sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ и $\Phi \sim 1,25$ получим $\dot{\epsilon}_{\rm q}$ / $\dot{\epsilon} \approx 10^2$. Таким образом, скорость деформации, контролируемой зернограничным проскальзыванием зерен Al₂O₃ при уплотнении на II стадии спекания не может быть лимитирована частицами MgO, TiO₂ и ZrO₂ ввиду их малого размера.

Следует отметить, что на стадии II (рис. 5а) рост зерен в керамиках практически отсутствует. Так, например, для образца Al_2O_3 , полученного методом ЭИПС при температуре T = 1400 °C, соответствующей температуре окончания стадии II при скорости нагрева 700 °C/мин, относительная плотность составляет $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,92$, средний размер зерен составляет d ~ 0,2-0,3 мкм и близок к начальному размеру частиц исходного порошка. В структуре образца по окончании стадии II присутствуют поры размером от 50 до 150 нм (см. рис. 8), расположенные по границам зерен субмикронного оксида алюминия.





a)

Рисунок 8 – Микроструктура керамики Al₂O₃: а) микроструктура исходного порошка, б) микроструктура образца, полученного методом ЭИПС при T = 1400 °C и скорости нагрева V = 700 °C/мин. Поры выделены стрелками. ПЭМ

4.4. Анализ кинетики роста зерен на стадии III

<u>4.4.1. Оценка энергии активации роста зерен чистого α-Al₂O₃</u>

Выражение, описывающее рост зерен в процессе изотермической выдержки, имеет следующий вид [Л16, Л23]:

$$d^{x} - d_{0}^{x} = Dt = D_{0} \exp\left[-\frac{Q_{b}}{kT}\right]t$$
(7)

где d_0 – начальный размер зерна, d – размер зерна после выдержки в течение времени t, D – коэффициент диффузии, D₀ – предэкспоненциальный множитель, Q_b – энергия активации диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура, x – показатель степени.

Согласно [Л16, Л23], показатель степени для однородной системы, не содержащей частиц второй фазы, равен х = 2,

Подставляя значение x = 2 в уравнение (7), описывающее кинетику роста зерен чистого α -Al₂O₃, и проведя его логарифмирование, найдем значение энергии активации диффузии по углу наклона прямой в координатах Ln(D) – Tm/T.



Рисунок 9 – Зависимость ln(D)-Tm/T, полученная на основе данных по росту зерен в керамиках из чистого α-Al₂O₃ в условиях изотермической выдержки при ЭИПС

Как видно из представленного на рис. 9 графика, Ln(D) - Tm/T энергия активации роста зерен Al_2O_3 на финальной стадии спекания составляет Q = 22 kTm.

Ввиду малого количества экспериментальных точек на зависимости Ln(D) – Tm/T погрешность в определении энергии активации составляет ~ 2 kTm. С учетом этого обстоятельства можно считать, что найденное значение энергии активации соответствует энергии активации зернограничной диффузии оксида алюминия ($Q_b \sim 20$ kTm) [Л20].

<u>4.4.2. Оценка энергии активации роста зерен в композиции $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. ZrO_2 </u>

Согласно фазовой диаграмме [Л24], оксид циркония не растворим в оксиде алюминия и не образует с ним соединений. В керамиках, полученных спеканием порошковых смесей, цирконий преимущественно обнаруживается вдоль границ зерен Al₂O₃ [Л14, Л25].

Анализ микроструктуры, проведенный при помощи ПЭМ, показал, что размер частиц ZrO₂ в спеченных образцах имеет величину порядка 10–100 нм.

Как показано в [Л16, Л23], при определенных условиях (определенном размере и объемной доле частиц второй фазы) миграция границ зерен может быть «остановлена» силой Зинера. В соответствии с соотношением Зинера это условие имеет вид: $R = k_1 \cdot d \cdot f_v$, где k_1 – численный коэффициент, зависящий от геометрии

и типа частиц (в первом приближении k₁ ~ 1), R - размер частиц второй фазы, d – размер зерна, f_v – объемная доля частиц второй фазы.

Анализ параметров микроструктуры образца, полученного из композиции $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. ZrO₂ при T=1520 °C и t = 30 мин, показывает, что соотношение Зинера выполняется. В соответствии с [Л16, Л23] в этом случае скорость роста зерен оксида алюминия будет определяться скоростью роста частиц ZrO₂. В соответствии с [Л16, Л23] показатель степени в уравнении (8) равен x =3, а процесс роста частиц второй фазы контролируется диффузией ионов Zr в решетке Al_2O_3 .

Подставляя значение x = 3 в уравнение (7) и проведя его логарифмирование, получим Q = 38 kTm, что соответствует $Q_v \sim 650$ кДж/моль.

Таким образом, добавление в оксид алюминия 0,5%об. ZrO_2 приводит к повышению энергии активации роста зерен от 22 kTm до 38 kTm. Увеличение энергии активации роста зерен при добавлении оксида циркония согласуется с данными [Л26, Л27]. В работе [Л27] значение энергии активации роста зерен при спекании системы $Al_2O_3 + ZrO_2$ лежит в интервале Q = 700±100 кДж/моль, что соответствует ~ 30 – 40 kTm.

<u>4.4.3. Оценка энергии активации роста зерен Al₂O₃ + 0,5% об. MgO</u>

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что образцы $Al_2O_3 + 0,5\%$ об. MgO, спеченные при температуре 1520 °C, содержат около 2%вес. фазы MgAl_2O_4. Поскольку объем элементарной ячейки фазы MgAl_2O_4 в 7 раз превышает объем элементарной ячейки MgO, можно сделать вывод о том, что приблизительно 0,3% об. MgO осталось в виде частиц, образовавших фазу MgAl_2O_4 и 0,2% об. MgO было растворено в решетке Al_2O_3 . Размер частиц фазы MgAl_2O_4 в спеченной керамике составляет 0,7 мкм. Это означает, что действие тормозящей силы Зинера со стороны частиц MgAl_2O_4 на мигрирующую границу оксида алюминия мало и ее влиянием можно пренебречь.

Таким образом, показатель степени в уравнении (7), описывающем кинетику роста зерен $Al_2O_3 + 0.5\%$ об. MgO, может быть выбран равным x = 2 [Л16].

Найденное значение энергии активации роста зерен равно Q_b= 26 kTm (440 кДж/моль).

При взаимодействии Al₂O₃ и MgO ионы Al замещаются ионами Mg, при этом наблюдается повышение концентрации ионов Al в междоузлиях [Л16] и снижение коэффициента диффузии кислорода в границе [Л28-Л30]. Таким образом, при растворении 0,2%об. MgO в оксиде алюминия энергия активации увеличивается на 4 kTm, что и приводит к замедлению роста зерен.

<u>4.4.4. Оценка энергии активации роста зерен Al₂O₃ + 0,5% об. TiO₂</u>

По данным [Л31], предел растворимости TiO_2 в Al_2O_3 при температуре более 1300 °С не превышает 0,25 %об. Таким образом, введенный в оксид алюминия TiO_2 в концентрации, равной 0,5%об. (~0,47% вес.), в области температур, используемых в эксперименте, находится в виде растворенных ионов Ті и частиц Al_2TiO_5 .

Анализ параметров микроструктуры образцов $Al_2O_3 + 0,5\%$ об. TiO₂ показывает, что отношение величины объемной доли частиц Al_2TiO_5 к их размеру для всех указанных выше температур составляет: $(f_{\nu_Al2TiO5}/R_{Al2TiO5}) \ge 10^{-2} \cdot (1/dAl2O3+TiO2)$. Таким образом, действие тормозящей силы Зинера со стороны частиц Al_2TiO_5 на мигрирующую границу оксида алюминия мало и им можно пренебречь. Следовательно, показатель степени в выражении для роста зерен должен быть равен x = 2 [Л16].

Найденное значение энергии активации равно Q = 21 kTm. Таким образом, при растворении 0,25% об. TiO₂ в оксиде алюминия энергия активации роста зерен снижается с Q = 22 kTm (для чистого Al₂O₃) до Q = 21 kTm (для Al₂O₃ + 0,5%об. TiO₂), что и приводит к ускорению роста зерен (см. рисунок 3).

Это может быть объяснено тем, что при взаимодействии Al_2O_3 и TiO₂ ионы Al замещаются ионами Ti с образованием дополнительных вакансий Al [Л16]. Образующиеся вакансии повышают скорость диффузии ионов Al [Л16], в результате чего наблюдается более интенсивный рост зерен спекаемых керамик [Л32-Л33].

В Главе 5 проведен анализ влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия.

Достижение максимальной плотности при электроимпульсном плазменном спекании порошков на основе оксида алюминия может быть обеспечено путем оптимизации режимов спекания при двух способах: спеканием при постоянной скорости нагрева до момента окончания усадки, соответствующего некоторой температуре T_1 (рис. 10а) или спеканием при постоянной скорости нагрева до некоторой температуры T_2 (где $T_2 < T_1$) с последующим снижением температуры до T_3 (где $T_3 < T_2$) и изотермической выдержкой (рис. 10б). Характерные графики изменения плотности и размера зерна от длительности изотермической выдержки при использовании второго способа спекания приведены на рисунке 10, где $T_1 = 1520$ °C, $T_2 = 1300$ °C, $T_3 = 1200$ °C.



Рисунок 10 – Схема режима нагрева при электроимпульсном плазменном спекании: а) при постоянной скорости нагрева до момента окончания усадки, б) при постоянной скорости нагрева до некоторой температуры с последующим снижением температуры и изотермической выдержкой

Требование к достижению высокой плотности при спекании не является единственным условием получения материала с высокими механическими свойствами. Другим условием получения материала с высокими механическими свойствами является сохранение мелкозернистой структуры. Влияние размера зерна поликристаллического материала на его механические свойства может быть описано соотношением Холла-Петча [Л34]. Поскольку процессы растворения изолированных пор и роста зерен на финальном этапе спекания контролируются зернограничной диффузией и протекают одновременно, полностью избавиться от процесса роста зерна не представляется возможным, однако этот процесс может быть ограничен.



Рисунок 11 – Зависимость р/р_{теор}(d) для керамики, полученной при изотермической выдержке субмикронного порошка Al₂O₃

В работе показано, что ключевым требованием для получения высокоплотных субмикронных керамик с повышенными физико-механическими свойствами является ограничение роста зерен на финальной стадии спекания до значения $d \approx 2d_{cp} \div 3d_{cp}$, где d_{cp} – средний размер частиц исходного порошка. (рис. 10). Здесь ключевым является тот факт, что скорость роста зерна на финальном этапе процесса спекания определяет кинетику растворения пор.

При низкой скорости миграции поры двигаются вместе с границами [Л16]. При высокой скорости миграции границы отрываются от пор и поры оказываются в объеме зерен [Л16]. Удаление таких пор существенно затруднено, поскольку, согласно [Л20], при использованной нами температуре спекания коэффициент объемной диффузии Al₂O₃ существенно ниже коэффициента зернограничной диффузии.

Понижение скорости миграции границ на финальной стадии спекания можно обеспечить за счет снижения коэффициента подвижности границ: за счет понижения энергии активации зернограничной диффузии Q (например, при введении MgO) или понижения температуры T, или путем снижения движущей силы миграции (например, при введении частиц ZrO₂) [Л16].

Полученные результаты позволяют предложить новый подход к оптимизации режимов спекания, использующий основное технологическое преимущество электроимпульсного плазменного спекания, – возможность разогрева порошка с высокими скоростями.

Метод поиска оптимальных режимов спекания состоит из двух этапов:

Целью этапа №1 является поиск температуры, при которой достигается плотность $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ в условиях постоянной скорости нагрева. Для определения этой температуры используется метод определения усадки, соответствующей плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ (L₁). При проведении спекания определяется точка, при которой усадка соответствует значению L₁ и эта точка соответствует искомой температуре. В работе показано, что скорость нагрева до температуры, соответствующей достижению плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 90\%$ не оказывает существенного влияния на свойства получаемой керамики.

Целью этапа №2 является поиск температурно-временных режимов, при которых достигается плотность $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 100\%$ в условиях изотермической выдержки образцов, полученных на этапе №1. Для определения этой температуры используется метод определения усадки, соответствующей плотности $\rho/\rho_{\text{теор}} \sim 100\%$ ($L_{\text{конеч}}$). При изотермической выдержке при фиксированной температуре определяется точка, при которой усадка соответствует значению $L_{\text{конеч}}$ и эта точка соответствует искомой продолжительности выдержки.

Таким образом, использование карты « $V_{H} - T$ » (полученной на этапе №1) и карты «T - t» (полученной на этапе №2) открывает возможность составления программы спекания керамики с заданными параметрами структуры.

Пример эффективности разработанного подхода демонстрирует композиция $Al_2O_3 + 1,5\%$ об. ZrO₂. Сравнение свойств показывает, что керамики, полученные методом двухэтапного ЭИПС, превосходят промышленно выпускаемые керамики состава $Al_2O_3 + 5\%$ об. ZrO₂ по величине микротвердости на 25% и по величине коэффициента трещиностойкости на 40%. При этом объемная доля ZrO₂ в керамиках, полученных методом ЭИПС, в 3 раза меньше (таблица 1).

Материал	Этап І	Этап II		d www	o %	н гпа	K _{1c} ,
	Т _{спек} ,°С	Т _{спек} , °С	t, мин	$(\Delta \pm 0,2)$	$(\Delta \pm 0,2)$	$(\Delta \pm 0,5)$	МПа∙м ^{1/2} (∆±0,7)
Al ₂ O ₃ (ЭИПС)	1300	1200	3	0,8	99,5	21,5	2,5
Аl ₂ O ₃ +1,5%об. ZrO ₂ (ЭИПС)	1300	1200	3	0,4	99,6	24,0	4,2
Al ₂ O ₃ (Станд.техн.)	н.д.	Н.Д.	н.д.	5,0	97,5	21,5	2,5
Аl ₂ O ₃ + 5%об. ZrO ₂ (Станд.техн.)	н.д.	Н.Д.	н.д.	1,0	99,1	19,1	3,0

Таблица 1 – Физико-механические свойства керамик, полученных методом ЭИПС с использованием разработанного двухэтапного режима спекания.

Выводы

1. Кинетика спекания керамик на основе оксида алюминия в условиях ЭИПС практически не отличается от кинетики спекания в условиях ГП. Преимуществом ЭИПС является возможность эффективного управления параметрами спекания.

2. В условиях ЭИПС при скоростях нагрева в интервале от 10 °С/мин до 700 °С/мин температура перехода от начальной стадии (стадия I) к стадии интенсивной усадки (стадия II) не зависит от размера частиц исходного порошка

 Al_2O_3 (в интервале от 0,2 мкм до 1 мкм) и наличия добавок MgO, ZrO_2 и TiO₂ (в концентрации до 0,5% об.) и составляет T = 1150 °C; основным механизмом уплотнения на второй стадии спекания является пластическая деформация, скорость которой контролируется зернограничным проскальзыванием.

3. В условиях ЭИПС добавки MgO, ZrO_2 и TiO₂ в концентрации равной 0,5% об. оказывают существенное влияние на кинетику спекания оксида алюминия на финальной стадии (стадия III) вследствие их влияния на рост зерен Al₂O₃: при этом добавки MgO и ZrO₂ тормозят рост зерен и обеспечивают достижение высокого уровня физико-механических свойств, добавка TiO₂ – ускоряет рост зерен и не позволяет получить керамику с высокими механическими характеристиками.

4. Условием достижения высоких физико-механических свойств высокоплотных керамик на основе Al_2O_3 при ЭИПС субмикронных порошков (d_{cn} \leq 1) является ограничение роста зерен, которое может быть выражено соотношением $d \le 3d_{cp}$, где d – средний размер зерен спеченной керамики, d_{cp} – средний размер частиц исходного порошка. Такое ограничение роста зерен достигается путем оптимизации режимов спекания И оптимального микролегирования.

Список цитируемой литературы

Л1. Elasser C. Codoping and Grain-Boundary Cosegregation of Substitutional Cations in a-Al₂O₃: A Density-Functional-Theory Study / Elasser C., Elasser T. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 – № 1 – Р. 1-14.

Л2. Doremus R.H. Diffusion in alumina / Doremus R.H. // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100 – Р. 1-17.

ЛЗ. Tokita M. Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials. Part: Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and its Industrial Applications / Tokita M. / под ред. Munir Z.A. [et. al.] – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. – 2006. – 314 p.

JI4. Munir Z.A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. $-2011. - Vol. 94 - N_{\rm P} 1 - P. 1-19$.

Л5. Baik S. Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina / Baik S., Moon J.H. // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 74 – № 4 – P. 819-22.

Л6. Niihara K. New Design Concept of Structural Ceramics / Niihara K. // Journal of The Ceramic Society of Japan. The Centennial Memorial. – 1991. Vol. 99 – № 10 - P. 974-982.

Л7. Sternitzke M. Review: structural ceramic nanocomposites / Sternitzke M. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 17 – Р. 1061-1082.

Л8. Barry J. Cutting tool wear in the machining of hardened steels. Part I: Alumina/TiC cutting tool / Barry J., Byrne G. // Wear. – 2001. – Vol. 247 – № 2 – P. 139-215.

Л9. Ikegami T. Influence of magnesia on sintering stress of alumina / Ikegami T., Iyi N., Sakaguchi I. // Ceramics International. – 2010. – Vol. 36 – Р. 1143-1146.

J10. Roussel N. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pretreatment and sintering temperature on Spark Plasma Sintering of transparent alumina / Roussel N. [et. al.] // Ceramics International. -2011. - Vol. 37 - P. 3565-3573.

J11. Galusek D. The influence of MgO, Y_2O_3 and ZrO_2 additions on densification and grain growth of submicrometre alumina sintered by SPS and HIP / Galusek D., Sedlacek J., Chovanec J., Michalkova M. // Ceramics International. – 2015. –Vol. 41 – P. 9692-9700.

Л12. Kim B.N. High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina / Kim B.N. [et. al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2012. – Vol. 120 - №3 - P. 116-118.

Л13. Jiang D.T. Optically Transparent Polycrystalline Al_2O_3 Produced by Spark Plasma Sintering / Jiang D.T. [et. al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91 – №1 – P. 151-154.

 Π 14. Lallemant L. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS / Lallemant L. [et. al.] //. J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34 – P. 1279-1288.

Л15. Чувильдеев В.Н. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков Al₂O₃/ZrO₂/Ti(C,N) / Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. // Журнал неорганической химии. – 2015. – т. 60. – №8. – С. 1088-1094.

Л16. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering (2nd edition) / Rahaman M.N. – Marcel Dekker, Inc. – 2003. – 875 р.

J17. Fang Z.Z. Sintering of advanced materials / Fang Z.Z. – Woodhead Publishing Limited – 2010. - 483 p.

J18. Bacmann J.J. Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering / Bacmann J.J., Cizeron G. // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. Vol. 51 - № 4 - P. 209-212.

J119. Feng L. Cation grain-boundary diffusivity in SiO₂- and MgO-doped Al₂O₃ / Feng L., Dillon S.J. // J. Am. Ceram. Soc. -2017. - Vol. 00 - P. 1-6.

Л20. Фрост Г.Дж. Карты механизмов деформации. – Пер. с англ. / Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. – Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.

Л21. Olevsky E.A. Theory of sintering: from discrete to continuum / Olevsky E.A. // Materials Science and Engineering R23–1998. – Р. 41–100.

Л22. Перевезенцев В.Н. Локальная миграция границ и аккомодация межзеренного проскальзывания в условиях структурной сверхпластичности / Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1985. – №11, С. 101-108.

Л23. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / Горелик С.С. – Москва: Металлургия, 1967. 405 с.

Л24. Lakiza S.M. Stable and metastable phase relations in the system Alumina-Zirconia-Yttria / Lakiza S.M., Lopato L.M. // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. Vol. 80 – № 4 – P. 893–902 (1997). Л25. Wang C.M. Structure of Y and Zr Segregated Grain Boundaries in Alumina / Wang C.M., Cargill G.S., Chan H.M., Harmer M.P // Interface Science. – 2000. – Vol. 8 – P. 243-255.

J26. Wang J. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania / Wang J., Raj R. // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73 – N_{2} 5 – P. 1172-1175.

J127. Yoshida H. Improvement of high-temperature creep resistance in finegrained Al_2O_3 by Zr^{4+} segregation in grain boundaries / Yoshida H., Okada K., Ikuhara Y., Sakuma T. // Philosophical Magazine Letters. – 1997. – Vol. 76 – No 1 – P. 9-14.

J128. Harmer M. P. The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al_2O_3 / Harmer M. P., Brook R. J. // Journal of Materials Science. – 1980. – Vol. 15 – P. 3017-3024.

Л29. Greskovich C. Solubility of Magnesia in Polycrystalline Alumina at High Temperatures / Greskovich C., Brewer J.A. // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. –Vol. 84 – №2 – P. 420-25.

Л30. Dillon S.J. Demystifying the role of sintering additives with «complexion» / Dillon S.J., Harmer M.P. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28 – P. 1485-1493.

Л31. Barrios de Arenas I. Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques. Part: Reactive Sintering of Aluminum Titanate / Barrios de Arenas I. / под ред. А. Lakshmanan – InTech, Rijeka. – 2006. – 610 p.

J32. Kim Y.M. Anisotropic Abnormal Grain Growth in TiO_2/SiO_2 -Doped Alumina / Kim Y.M., Hong S.H., Kim D.Y. // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83 – N \circ 11 – P. 2809-2812.

Л33. Horn D.S. Anisotropic grain growth in TiO₂-doped alumina / Horn D.S., Messing G.L. // Materials Science and Engineering A. – 1995. – Vol. 195 – Р. 169-178.

Л34. Bradt R.C. Fracture Mechanics of Ceramics. Part: Indentation Size Effect on the Hardness of Zirconia Polycrystals / Bradt R.C. [et. al.] – Springer. – 2005. – 636 р.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации в научных журналах из перечня ВАК

[А1]. Чувильдеев В.Н. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков Al₂O₃/ZrO₂/Ti(C,N) / Чувильдеев В.Н., **Болдин М.С.**, Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51 – №10 – С. 1128-1134.

[A2]. Chuvil'deev V.N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / Chuvil'deev V.N., Panov D.V., **Boldin M.S.**, Nokhrin A.V., Blagoveshensky Yu.V., Sakharov N.V., Shotin S.V., Kotkov D.N. // Acta Astronautica. – 2015. – Vol. 109 – P. 172-176.

[A3]. Chuvil'deev V.N. Advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / Chuvil'deev V.N., **Boldin M.S.**, Nokhrin A.V., Popov A.A. // Acta Astronautica. – 2017. – Vol. 135 – P. 192-197.

[A4]. Chuvil'deev V.N. Spark plasma sintering of high-strength lightweight ceramics / Chuvil'deev V.N., **Boldin M.S.**, Popov A.A., Nokhrin A.V.// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – № 218 – P. 012002-012005.