

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. Францевича

БОРОДЯНСЬКА ГАННА ЮЛІВНА



УДК 621.762.32:620.3

**ОСОБЛИВОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ, ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І
ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСАХ
ІСКРО-ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ**

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ–2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор
Рагуля Андрій Володимирович
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач відділу фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України доктор технічних наук, професор,
Пріхна Тетяна Олексіївна
керівник відділу технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів та дисперсних надтвердих матеріалів Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ.

доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович
професор кафедри «Якість, стандартизація, сертифікація та технології виготовлення матеріалів» Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків

член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор
Толмачов Олександр Володимирович
заступник директора з наукової роботи Інституту монокристалів, м. Харків

Захист відбудеться «19» лютого 2018 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий « 5 » січня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
Д 26.207.03,
кандидат технічних наук



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Наноструктурні матеріали поступово замінюють традиційні за рахунок унікальності своєї структури, яка дозволяє одержувати нові перспективні властивості. Зменшення розміру зерен полікристалічного матеріалу в багатьох випадках призводить до значного збільшення міцності й твердості. Експериментальні дані підтверджують збільшення твердості нанокристалічних матеріалів більш ніж у 2 рази, а міцності в 1,5–3 рази при кімнатній температурі. З іншого боку, ті матеріали, які зазвичай мають високий модуль пружності, але дуже крихкі (інтерметаліди та кераміка), за наявності нанокристалічної структури демонструють збільшення пластичності, а це дозволяє застосовувати до них технології обробки тиском та одержувати керамічні деталі складної форми. Для об'ємної нанокераміки та нанокристалічних композитів визначено багато можливостей їх впровадження в якості, наприклад, керамічних частин двигунів внутрішнього згорання, фільтрів, деталей паливних елементів тощо. Надзвичайний інтерес викликають розробки нових технологій отримання наноструктурних матеріалів у консолідованому вигляді, що базуються як на досвіді використання відомих рішень, так і на накопиченні більш глибоких знань про структури речовин, механізми перетворень та взаємодії наноматеріалів із зовнішнім середовищем.

Можливість прецизійного контролю густини, розміру зерна та якості границь зерен під час іскро-плазмового спікання (ІПС) наноструктурних керамік має першорядне значення. Так, ІПС дозволяє подолати типові для звичайного спікання проблеми передчасного утворення шийок та диференційного ущільнення, а також локалізації усадки та утворення закритих пор в об'ємному матеріалі, які неможливо видалити жодною подальшою термічною обробкою. Одночасне використання ІПС та методики консолідації нанопорошку в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash*), а саме надшвидке нагрівання до 3000 °C за хвилину, дозволяє уникнути росту зерна через високу локалізацію нагрівання і короткий час обробки, які й забезпечують якнайкращі умови для ущільнення нітридів, боридів, оксидів тощо. Висока швидкість нагрівання в режимі реакційного ІПС вигідна з погляду домінування зародкоутворення над ростом зародків, а в режимі ІПС без реакцій – домінування усадки над коалісценцією зерен та пор. Можливість використання ІПС у режимах гарячого пресування (до 100 °C за хвилину), електророзрядного спікання (100÷1000 °C/хв) та теплового пробою «спалахом» (≥ 1000 °C/хв) дозволяє, відповідно до конкретних параметрів консолідації, вирішувати різні завдання зі структуроутворення та досягнення багатофункціональності матеріалів. Саме застосування методу ІПС для вирішення науково-технічної проблеми ефективності ущільнення, вивчення закономірностей утворення щільних керамічних матеріалів, формування функціональних властивостей матеріалів є головним напрямком цієї дисертаційної роботи. Були, зокрема, поставлені завдання вивчити можливості ІПС-консолідації керамічних композитів, і не лише тих, що здатні проводити струм (наприклад, нітридів), але й матеріалів, в яких треба створювати особливі умови для проходження струму (таких, як оксиди та бориди).

Серед провідних безкисневих керамічних композитів значний інтерес викликає $Ti_{1-x}Al_xN$ – завдяки його відмінним зносостійкості та стійкості до окиснення за, одночасно, високих міцності, провідності й стійкості до термічного удару. Завдяки такому комплексу властивостей нітрид титану-алюмінію – потенційний кандидат для роботи при високих температурах і в агресивних середовищах. Водночас, оскільки на сьогодні більшість досліджень присвячено вивченню можливостей отримання та оптимізації параметрів тонких плівок згаданої композиції, то актуальним є вивчення можливості отримання об'ємного наноструктурного $Ti_{1-x}Al_xN$ із властивостями, співставними з властивостями кращих плівок цієї композиції.

Також надзвичайно привабливими для виробництва конструкційних деталей вузлів, що застосовуються в критичних умовах (як елементи конструкцій у реакторах керованого термоядерного синтезу, традиційних та модернізованих ядерних реакторах; у підводних газо- та нафтопроводах; у відкритому космосі) – з вимогою циклічного протистояння

агресивному середовищу при можливих як наднизьких, так і надвисоких температурах та під дією імпульсних і ударних навантажень – є тверді й одночасно легкі кераміки. Одним із таких матеріалів є карбід бору, що поступається за твердістю лише алмазу та кубічному нітриду бору (с-BN), а при підвищенні експлуатаційної температури вище за 1000°C його механічні властивості зрівнюються з властивостями алмазу й перевищують їх при температурі вище 1300 °C. Разом з тим, одночасно з рекордною твердістю така кераміка зазвичай дуже крихка і це лімітує її використання, а доведення спечених заготовок до стану готового виробу стає економічно неефективним. Надзвичайно актуальним є й дослідження можливості реакційної ПС-консолідації нанокомпозитів на основі карбиду бору із застосуванням структурної інженерії границь зерен. Це, в підсумку, дозволить розробити методику отримання кераміки на основі B_4C відомого складу з раніше недоступними унікальними властивостями, а саме комплексом статичних та динамічних характеристик.

Переходячи ж до оксидних матеріалів, слід визначити декілька важливих з погляду практичного використання систем. Це, передусім, системи на основі діоксиду цирконію, коли актуальним є також дослідження росту зерна залежно від температури ПС-консолідації та досягнення унікального поєднання в цьому матеріалі високих міцності, тріщиностійкості та зносостійкості з біосумісністю, корозійною стійкістю та іонною провідністю. Так, із 3% (мол.) Y_2O_3 -стабілізованого діоксиду цирконію (3YTZ) виготовляють деталі й медичного спрямування, й інструментального призначення для хімічних насосів, труб, підшипників, розмельних куль, ножів, шестерень тощо.

Зі свого боку, не менш цікавим серед оксидних матеріалів є $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b}Mg_bO_{3-x}$ ($x = a/2 + b/2$, LSGM) із високою киснево-іонною провідністю – найперспективніший кандидат на використання не лише як електроліт у паливних комітках, але й у якості кисневого сенсора. Зокрема, створення таких нових твердих електролітів для застосування в електрохімічних оксидних твердопаливних комітках (ТОПК) викликає стабільно високий інтерес. LSGM має також надзвичайно низьку електронну провідність в усьому інтервалі робочих температур та парціального тиску кисню і, що важливо, цей чотирикатионний оксид має відмінну операційну стабільність. Оскільки ж нещодавно доведено, що наноструктурність матеріалів дає змогу суттєво покращити вже відомі фізичні властивості того чи іншого матеріалу або ж призвести до отримання нових властивостей, що були недосяжними в тому самому матеріалі, але з більш грубою структурою, то й вивчення розмірно-залежних властивостей нанокристалічних мультикатионних (2–5-катионних) оксидів із критично малим розміром зерна є надзвичайно актуальним.

З огляду на вищевикладене, **актуальність даної роботи** полягає в розвитку сучасного перспективного методу ПС, необхідному для створення нових щільних наноструктурних керамічних матеріалів та композитів із покращеними структурно-чутливими властивостями шляхом встановлення закономірностей ПС-ущільнення, росту зерен та фазоутворення залежно від умов консолидації (температури, тиску, величини електричного поля та робочого середовища).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами Дисертація відповідає основним науковим напрямом роботи Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і є узагальненням наукових результатів, отриманих автором при виконанні планових, держбюджетних і цільових тем, а також програм Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) і міжнародних грантів, у яких автор була запрошеним дослідником, відповідальним виконавцем та співкерівником розділів: цільова тема 0112U002297 «Розробка нанокомпозиційних матеріалів на основі порошків в системі $Ti-Zr-Al-B-N$ з застосуванням електророзрядного, мікрохвильового реакційного спікання в середовищі атомарного водню» (2012–2016 рр.); програмно-цільові тематики НАН України: 0110U005588 «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» та «Основи нових методів консолидації об'ємних наноструктурних матеріалів» (2010–2014 рр.) і 0115U001458 «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» та «Консолідація наноструктурної

кераміки і нанокompозитів з розміром зерна менше за 50 нм та вивчення розмірної залежності їх властивостей» (2015–2019 pp.); Міжнародні проекти та програми: програми Міністерства освіти, культури, спорту, науки та технологій Японії «Special coordination funds of the Science and Technology Agency of Japan “Design and Fabrication of Frontier Ceramics» (2002–2005 pp.) та «Innovative materials processing by controlling chemical reaction fields» (2005–2010 pp.); Спеціальний грант Національного інституту матеріалознавства «Fabrication of advanced ceramics by colloidal processing and external energy stimulation» (Японія, 2006–2011 pp.); гранти Nanyang Technological University (Temasek Labs, NTU, Сінгапур) «Materials Synthesis and Sintering via SPS Technique» (Сінгапур, 2010–2013 pp.) та «Light-weight B_4C/BN based superhard and highly shock-energy dissipative nanocomposites via nanoreactors engineering & spark plasma (SPS) synthesis/consolidation» (2014–2016 pp.); грант «KAKENHI-B Grant-in-Aid for Scientific Research – B» Японського товариства промоції науки ((JSPS), Національний інститут матеріалознавства, Японія) «Creation of boride-based ultra-high temperature ceramics with innovative properties» (2015–2017 pp.).

Мета і завдання дослідження є вирішення науково-технічної проблеми створення щільної наноструктурної кераміки з різним типом провідності і природою хімічного зв'язку, а також керування її структурою та структурно-обґрунтованими конструкційними властивостями шляхом використання потужного методу іскро-плазмового спікання як попередньо синтезованих нанопорошків, так і нанодисперсних продуктів хімічних реакцій, що супроводжують це спікання.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання за основними напрямками досліджень:

1. Розробити методику консолідації нанодисперсних порошків оксидних іонних речовин (діоксиду цирконію, що легований оксидом ітрію, та оксиду церію, легованого оксидом гадолінію), необхідну для отримання безпористих керамічних матеріалів з нанорозмірним зерном. Для цього вивчити закономірності ПС-ущільнення в умовах електричного поля різної напруженості ($5\div 120$ В/см) за підвищених тисків 100–150 МПа.
2. Дослідити спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash*) нанодисперсного діоксиду цирконію, для чого вивчити оптимальні властивості вихідних порошків, необхідні для проведення консолідації при надвисоких швидкостях нагріву (до 2000 С за хвилину) та розробити методику консолідації нанодисперсних порошків методом ПС у режимі «спалаху» (*flash-SPS*).
3. Вивчити особливості реакційного ПС нанодисперсних порошків фаз $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$ та $LaSrGaMgCeO_{3-\delta}$ (LSGM) у режимі надшвидкісної хімічної реакції багатокатіонних оксидів і розробити методику одностадійного синтезу та консолідації в умовах ПС стехіометричного LSGM.
4. Вивчити закономірності отримання об'ємних нанокompозитів системи $Ti-Al-N$ методом реакційного ПС шляхом оптимізації вихідного складу та режимів консолідації, для яких критерієм оптимальності є досягнення максимальної твердості за Віккерсом та тріщиностійкості нанокompозитів TiN/AlN .
5. Розробити кераміку на основі $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ методом реакційного ПС, яка передбачає:
 - виконання комплексного аналізу взаємозв'язку між умовами реакційного і нерекційного ПС, механізмами консолідації та особливостями фазо- та структуроутворення кераміки B_4C ;
 - дослідження залежності механічних властивостей, а саме міцності, твердості, тріщиностійкості та ударної міцності $B_4C-(B_xO_y/BN)$ -композиту з ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN 3D-сіткою границь, для отримання високого рівня статичних та динамічних властивостей консолідованої кераміки.

Об'єкт дослідження – процеси консолідації наноструктурних керамічних матеріалів з різним типом провідності і природою хімічного зв'язку, формування структури та

відповідних властивостей під час іскро-плазмового спікання, і зокрема реакційного та в режимі теплового пробою-«спалаху».

Предмет дослідження – закономірності ПС-консолідації наноструктурних матеріалів 3YTZP, 8YSZ, CGO, $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$, LaSrGaMgCeO_{3-δ}, Ti_{1-x}Al_xN, Ti_{1-x}Al_xN–AlN, Ti_{0,82}Al_{0,18}N, В₄С, В₁₃С₂ та В_aС_b–(В_xО_y/BN), особливості їх структуроутворення і властивості одержаної на їхній основі нанокераміки.

Методи дослідження — іскро-плазмове спікання (ПС), спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*), ПС у режимі теплового пробою «спалаху» (*flash-SPS*), ПС із надвисоким тиском (до 1 ГПа), метод створення багатокатіонних нанореакторів, метод електростатичного розпилення (атомізації), термогравіметрія та диференційний термічний аналіз (TG–DTA), диференційна скануюча калориметрія (DSC), рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи, локальний рентгеноспектральний аналіз (SEM- та TEM-ЕДС), просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія високої прецизійності, аналіз 3D-сітки міжзеренних границь трансмісійною просвічуючою мікроскопією надвисокої роздільної здатності, лазерна гранулометрія (DLS), метод Раманівської спектрометрії, теплова десорбція азоту, визначення постійного струму намагнічування нанокераміки, фрактографічний та локальний хімічний аналіз, а також методи вивчення механічних властивостей кераміки: твердості, тріщиностійкості, наноіндентування, аналізу динамічних характеристик кераміки (*Split Hopkinson Pressure Bar Test*) та визначення міцності керамік на вигин у температурному діапазоні 25–2000 °С. Застосування ж комплексу незалежних експериментальних та аналітичних методів, що взаємно доповнюють один одного, забезпечило повну достовірність результатів роботи.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному

1. *Вперше* в умовах низькотемпературного ПС до 1000 °С на прикладі кубічного діоксиду цирконію 8YSZ та оксиду церію-гадолінію CGO показано можливість прецизійного контролю гомогенності та розміру нанозерна від 90 до ~73 нм у системі 8YSZ і від ~32 до ~18 нм у системі CGO, відповідно.
2. *Вперше розроблено методику* ПС у режимі теплового пробою «спалахом» нанодисперсного порошку частково стабілізованого тетрагонального діоксиду цирконію в режимі термопробою, який відрізняється від «традиційного» ПС надвисокими швидкостями нагрівання і масоперенесення та дозволяє фактично уникнути росту зерна. Швидкість же внутрішньоагрегатного та міжагрегатного ущільнень є однаковою, тож відбувається квазіодностадійна швидкісна консолидація.
3. *Вперше розроблено* та експериментально реалізовано метод одностадійного реакційного синтезу в нанореакторах, кальцинації та ПС-консолідації гомогенних багатокатіонних оксидів $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$ (LSGM) та LSGM (із 2% (мас.) CeO). Нанокераміка LSGM та LSGM-Ce з середніми розмірами зерна ~11 та ~14 нм відповідно, що отримана в режимі низькотемпературного ПС (1250 °С), показала високу магніторезистивність у діапазоні температур 5–285 К.
4. *Вперше методом ПС* у системі Ti–Al–N отримано об’ємні наноконізити, які за рахунок наноструктури показали твердість 17,53 ГПа і тріщиностійкість ~9 МПа·м^{1/2}, що вдвічі вище за тріщиностійкість нітриду титану (TiN) і втричі перевищує тріщиностійкість нітриду алюмінію (AlN). Внаслідок реакційного ПС при температурах вище 1500 °С було отримано наноконізит TiN/AlN, що мав кубічну матрицю складу Ti_{0,82}Al_{0,18}N, армовану нананокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, який показав твердість за Віккерсом 24–29 ГПа.
5. *Створено методику реакційного ПС* в потоці азоту унікальних конізитів В_aС_b–(В_xО_y/BN) з ламелярною наноструктурною В_xО_y/BN 3D сіткою з рекордними механічними властивостями, зокрема конізит В₄С – (В_xО_y/BN) з ~ 0.4 мас.% BN показав максимальну твердість ~ 49 ГПа. Наноструктура конізитів В_aС_b–(В_xО_y/BN) утворюється під час реакційного ПС, а саме зменшується розмір кристалітів (зерен)

- карбіду бору (B_4C), утворюється безперервна 3D сітка границь зерен, що фактично є ламелярними шарами турбостратного нітриду бору ($t\text{-BN}$) та пронизуючого/заміщаючого його субоксиду бору (B_xO_y), змінюється співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду бору (утворюється $B_{13}C_2$), за рахунок чого і відбувається значне покращення механічних характеристик композиту.
6. *Вперше сформульовано принципи* створення нанокompозитів на основі B_4C кераміки. За міжнародним стандартом SHPB проаналізовано комплексний взаємозв'язок між умовами реакційного ПС, особливостями структури і можливістю управління динамічною міцністю кераміки за міжнародним стандартом SHPB. Легка B_4C кераміка з ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN 3D сіткою границь зерен продемонструвала покращення динамічної в'язкості руйнування в п'ять разів з ~ 6 до ~ 30 МДж/м² та тріщиностійкості з $2,2\text{--}4,0$ до $5,0\text{--}7,5$ МПа·м^{1/2}.
 7. Масштабування розробленої методики реакційного ПС композитів на основі карбіду бору дозволило отримати стандартні пластини з розмірами 100 мм у діаметрі та висотою 20 мм, з найкращим одночасним співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин та динамічної в'язкості руйнування до питомої ваги кераміки. Створений новий клас керамік за вказаним комплексом властивостей з урахуванням його питомої ваги (сумарної ваги готового виробу) є кращим порівняно з усіма розробленими до цього часу керамічними композиційними матеріалами.

Практичне значення отриманих результатів

Досягнення, висвітлені в дисертації, вже зараз мають практичну цінність. Так, практичне значення має розроблена методика низькотемпературної одностадійної ПС-консолідації багатокатіонних оксидних керамік із надзвичайно дрібним (10–20 нм) зерном. Завдяки відмінній спорідненості з кістковими тканинами (остеоінтегрованості) та відсутності у діоксиді цирконію онкогенного ефекту консолідовані ПС діоксид-цирконієві наноструктурні керамічні прототипи (з розміром зерна ~ 20 нм) запропоновані для тестування і як імплантати, і як кандидати до використання при ендопротезуванні суглобів. А, в свою чергу, оксид церію та LSGM із розміром зерна ~ 15 нм вже тестуються в якості матричного матеріалу для виготовлення наносенсів.

Практичне значення має також розроблена методика консолідації нанодисперсних керамічних порошків ПС у режимі теплового пробою «спалахом», який фактично дозволяє уникнути росту зерна, а завдяки 2–10-хвилинному повному циклу консолідації в перспективі дасть до 90% економії електроенергії порівняно з будь-яким іншим існуючим методом консолідації керамічних виробів.

Крім того, розроблена методика реакційної ПС-консолідації нанокompозитів на основі TiN/AlN та композитів на основі B_4C дозволила отримати об'ємний армований нанокompозит $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ із твердістю ~ 29 ГПа, а також композит $B_aC_b\text{--}(B_xO_y/BN)$ із ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN -3D-сіткою з рекордною твердістю – ~ 49 ГПа. Ці композити вже тестуються як матеріали-кандидати при виготовленні деталей реакторів керованого термоядерного синтезу та нових ядерних реакторів, де паливом є нітрид урану.

Надзвичайно перспективними є й розроблені при підготовці дисертаційної роботи нанокompозити $B_aC_b\text{--}(B_xO_y/BN)$ з міцністю на вигин 800 МПа в інтервалі температур від 25 до 1600 °С. Практичне значення має також методика управління динамічною в'язкістю руйнування кераміки на основі карбіду бору. Так, збільшення динамічної в'язкості руйнування легких композитів на його основі в п'ять разів – із ~ 6 до ~ 30 МДж/м² – дозволяє їх подальше використання в якості елементів систем легкого бронювання.

Викладені в дисертаційній роботі результати досліджень включено до університетських курсів лекцій «Введення в нанокompозити і нанотехнології» та «Основи нанотехнологій», які на сьогодні викладаються в НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», а курс із чотирьох лекцій «Нові нанокompозити методом іскро-плазмового спікання» – в Школі матеріалознавства та інженерії Наньянського Технологічного університету (SMSE NTU) Сінгапура.

Масштабування розробленої методики реакційного ПС композитів на основі карбіду бору дозволило отримати керамічні пластини з одночасним найкращим серед відомих на сьогодні співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин і динамічної міцності та питомої ваги кераміки. Це дає змогу планувати практичне застосування створеного нового класу кераміки з рекордним комплексом властивостей – що підтверджується результатами тестування властивостей пластин $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nB$, отриманих автором роботи в «High Speed Dynamic Laboratory» (TL NTU), Сінгапур. Проведено порівняльні тести пластини $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nB$ із розмірами 100x100x20 мм та комерційних пластин компанії «CeramTech» (США). З порівняльної таблиці (Акта випробувань) механічних властивостей захисних пластин на основі карбіду кремнію «Sicadur» та карбіду бору «Bocadur» (США) з нашими пластинами складу $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nB$, отриманими реакційним ПС, видно, що при тріщиностійкості 4–5 МПа·м^{1/2} наші пластини мають значно вищу твердість та міцність на вигин, які на 60–90% перевищують міцність кращих комерційних пластин тих самих розмірів.

Проаналізовано й динамічні властивості пластин $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nB$. В Акті їх випробувань показано, що пластини діаметром 80 мм із композитів на основі V_4C демонструють масову ефективність E_m , яка дорівнює 3,9 і 4,7 – високий результат для швидкості ударника, більшої за 1400 м/с, порівняно з найкращою комерційною пластинкою «ESF F-plus» (SiC), чия E_m становить 5,05 при тих самих швидкості та масі ударника й товщині пластини 20 мм. Також протестовано повторюваність властивостей керамічних пластин однакової композиції, отриманих в однакових умовах ПС, і доведено, що їхні товщина пластин, густина та E_m практично ідентичні. За результатами динамічного тестування (DOP) пластин діаметром 100 мм композитів V_4C-TiB_2-V : E_m композитних пластин діаметром 100 мм та товщиною 15 мм становить від 3,17 до 3,65 (залежно від співвідношення V_4C та TiB_2).

Особистий внесок здобувача. Створення науково-технічного напрямку, вибір об'єктів дослідження, розробка теоретико-методологічних підходів здійснені здобувачем особисто. Здобувачем визначено мету, задачі і методи дослідження, організацію та проведення експериментальних робіт.. Також здобувачем особисто створено новий метод одностадійного синтезу-спікання в умовах ПС багатокатіонних оксидних наноструктурних керамік із попередньо створених нанореакторів та особисто зібрано та проаналізовано всі експериментальні дані, наведені в дисертаційній роботі. Також автором самостійно виконано весь комплекс наведених у роботі фізико-хімічних досліджень, необхідних для розробки методик синтезу та консолідації багатокомпонентних оксидних та неоксидних керамік в умовах ПС. Основні положення, висновки і рекомендації належать здобувачу. Всі надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто, та у співавторстві. У співавторстві з д-ром С. Грассо (Queen Mary University of London, Великобританія) та к.т.н. Д. Демірським (НТУУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського») дисертант створила методику спікання методом теплового пробою-«спалахом» та спікання методом ПС у режимі теплового пробою -«спалаху». Рентгенофазовий аналіз та Раманівська спектроскопія проведена разом з д-р Бадікою П. (National Institute of Materials Physics, Румунія) У співавторстві з д.т.н. О. О. Васильківим (National institute for materials science, Японія) створено методику реакційного ПС наноструктурної кераміки на основі карбіду бору з унікальною 3D-ламелярною зернограничною структурою. Тестування керамічних композитів, отриманих автором, виконувалося на спеціалізованому устаткуванні з д-ром Нішімурую Т. та проф. Саккою Й. NIMS (National institute for materials science, Японія) та проф.Током А. І. (Nanyang technological UniversityСінгапур), де автор перебувала на стажуванні. В аналізі та обговоренні отриманих результатів приймали участь к.т.н. Солодкий Є. (НТУУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»), к.т.н. Бездорожев О. (ІПМ НАН України) та чл.-кор. НАН України, д.т.н. Рагуля А.В. (ІПМ НАН України).

Апробація результатів дисертації Всі результати дисертації були предметом обговорення на таких міжнародних конференціях, як: ICE–2007 – International Conference on Electroceramics, Arusha, Tanzania, First Ukraine–Japan International Workshop on Innovative Ceramics, March 26, 2008, Tsukuba, Japan; 10th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCP–10), Inuyama, Aichi, Japan, May 25–28, 2008; NANO–2008 – 9th International Conference of Nanostructured Materials, Rio de Janeiro, Brazil, June 1–6, 2008; IC4N–2008 – Int. Conference from Nanoparticles & Nanomaterials to Nanodevices & Nanosystems, Halkidiki, Greece, June 16–18, 2008; 2nd International Ceramic Congress, Verona, Italy, June 29–July 4, 2008; ICC2–2 – Int. Congress on Ceramics, Verona, Italy, June 29–July 4, 2008; Int. Conference on Ceramic Processing Science (ICCP–11), Zurich, Switzerland, Aug. 29–Sept. 1, 2010; International Ceramic Congress (ICC–3), Osaka, Japan, 14–18, 2010; 6th Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies ICMAT–2011, June 26–July 1, 2011, Singapore; 3rd ISC–MSRC, May 23–25, 2012; III^я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев 23–25 мая, 2012, Украина; ICYRAM–2012 – Int. Conf. of Young Researchers on Advanced Mater., July 1–6, 2012, Singapore; MS&T–2012, October 7–11, 2012, Pittsburgh, Pennsylvania, USA; 7th Int. Conf. on Science and Technol. of Advanced Ceram. STAC–7, Yokohama, Japan, 2013; 7th Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies ICMAT–2013, June 30–July 5, 2013, Singapore; 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC–2013), Hokkaido, Japan, 5–8 November 2013; E–MRS–2013 Fall Meeting, 16th September 2013, Warsaw, Poland; MS&T–2014, October 13, 2014, Pittsburgh, Pennsylvania, USA; ICC–5 – Int. Ceramic Congress, Beijing, China, 2014; APMA–2015 – 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia, Kyoto, Japan; PACRIM–11 – 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, August 30–September 4, 2015, Jeju, Korea; Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far From Equilibrium (EFAS), March 6–11, 2016, Hotel dos Templários, Tomar, Portugal; 6th International Congress on Ceramics, August 21–25, 2016, Dresden, Germany.

Публікації. Матеріали дисертації повною мірою викладено в 55 наукових працях, із них 37 статей – у провідних наукових фахових виданнях, що входять до міжнародного індексу цитованості **International Citation Index (ICI)**, мають унікальний цифровий ідентифікатор **doi** та цитуються всіма міжнародними наукометричними базами (SCOPUS, Web of Science компанії «Thomson Reuters» та низка ін.), 18 публікацій за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях. Зокрема, згідно з даними SCOPUS та Web of Science, особистий індекс цитованості Хірша (*h-index*) автора становить 13.

Структура і обсяг роботи Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 8 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 431 найменування і 4-х додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 13,74 авторських аркушів, вона містить 126 рисунків, 19 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** розкрито науково-технічну проблему отримання щільної наноструктурної кераміки потрібної композиції зі збереженням нанокристалічного зерна, яка до цього часу не була повністю вирішена традиційними методами консолідації. Застосування ж методу ПС дозволяє вирішити цю проблему шляхом підвищення ефективності ущільнення з одночасним зменшенням швидкості росту зерен — що й забезпечує утворення щільних керамічних композитів із відповідними функціональними властивостями матеріалів. Поставлено мету і завдання дослідження, визначено його об'єкт і предмет, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації результатів дослідження, окреслено особистий внесок автора.

У **першому розділі** роботи здійснено аналіз сучасного стану розвитку надшвидкої консолідації порошків та розглянуті потенційні переваги ПС-технології, а саме отримання виключно дрібнозернистої щільної мікроструктури (фактично зі збереженням структури вихідного порошку в кінцевому виробі) завдяки короткостроковості циклу спікання.

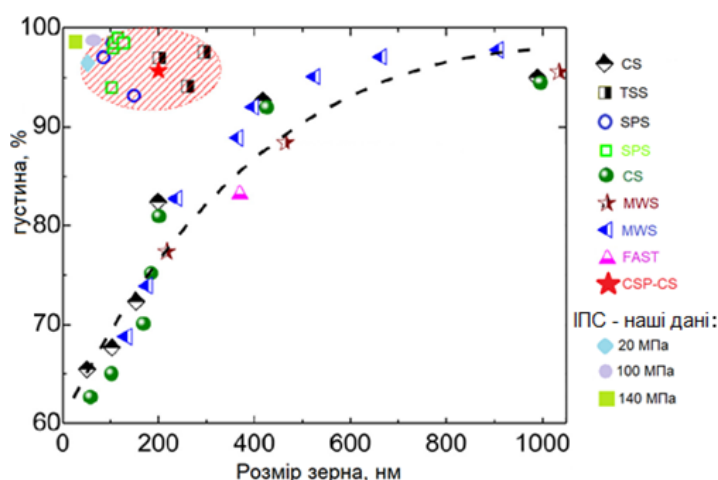
Підкреслено, що для досягнення бажаного результату необхідно виконувати прецизійний контроль усіх вихідних параметрів і забезпечити складну систему управління під час ПС. При цьому зазначено, що висока густина разом зі зниженням розміру зерен безпосередньо впливають практично на всі досліджені властивості спечених матеріалів. Важливим є і той факт, що метод ПС дає можливість прецизійного управління структурою та складом нанокерамік. Саме тому в дисертаційній роботі відображено дослідження особливостей ПС-консолідації наноструктурних керамічних матеріалів із різними типом провідності та природою хімічного зв'язку, а саме оксидів, нітридів, карбідів та їхніх композитів. Розглянуто метод спікання «спалахом» та зроблено припущення про можливість використання методу ПС саме в режимі «спалаху». На основі проведеного аналізу визначено мету і завдання дисертаційної роботи та вибрано об'єкти дослідження.

Другий розділ роботи присвячено розробці методики ПС-консолідації нанодисперсних оксидних порошків з іонним (киснево-іонним) типом провідності (діоксиду цирконію, легованого оксидом ітрію, та оксиду церію, легованого оксидом гадолінію), необхідної для отримання безпористих керамічних матеріалів із нанорозмірним зерном при критично низьких температурах, в умовах електричного поля різної напруженості (від 5 до 120 В/см). Вибір стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію як модельного матеріалу з класу оксидної кераміки для досліджень закономірностей ущільнення в процесі ПС є не випадковим, адже на сьогодні існує можливість отримання квазімонокристалічних частинок цієї кераміки різних розмірів та форм. Існує багато літературних даних для різних видів спікання, які дозволяють провести порівняльний аналіз з отриманими в дисертаційній роботі результатами.

Ущільнення 3Y-TZP виконували на машині ПС «Sumitomo» (*Сумітомо*), модель «Dr. Sinter 1050», у вакуумі. Використання методу ПС для консолідації нанодисперсного порошку демонструє підвищену швидкість ущільнення порівняно з традиційним (без застосування зовнішніх чинників (тиску, електричного поля тощо), мікрохвильовим та двостадійним спіканнями. Ефективне ущільнення починається з ~ 900 °C і кераміка досягає теоретичної густини при 1100 °C (рис. 1). Необхідно звернути увагу і на залежність густини від прикладеного тиску: чим тиск вище, тим швидше та при нижчих температурах отримуємо щільну кераміку. На рис. 1 представлено залежність розміру зерна нанокераміки 3Y-TZP, отриманої з використанням різних методів спікання. Застосування ПС дозволило досягти густини 3Y-TZP-кераміки, близької до теоретичної, та забезпечити мінімальне зростання зерна, розмір якого не перевищує 105 нм, а чинник росту становить 2. Значного зростання зерна не спостерігається і для всього діапазону температур консолідації, а це може бути пов'язано з впливом імпульсного електричного струму, подібного до того, що спостерігався в роботі.

Проаналізовано вплив агломерованості нанопорошків Y-TZP на процес ПС. Контроль за мікроструктурними, морфологічними і фазовими неоднорідностями вихідних порошків стає вирішальним для виробництва деталей. Відтворюваність кінцевих властивостей забезпечується тільки за рахунок застосування оптимізованої методики ПС-консолідації та однорідності вихідного порошку. Щойно синтезовані порошки можуть мати дуже привабливі дисперсність та морфологію, але завдяки сильній адгезії нанокристалітів, і передусім через дію ван-дер-ваальсівських сил, порошки в лічені дні формують агломерати, які з часом збільшуються в розмірах. Зберігання нанопорошків в умовах підвищеної вологості повітря викликає осадження вологи в місцях контактів між кристалітами та їх адгезію під дією капілярних сил. Як результат, нанопорошок агломерується і переваги наноструктурності практично зводяться нанівець. Процес спікання такого порошку складається з внутрішньоагломератного та міжагломератного ущільнень. Зазвичай внутрішньоагломератне ущільнення – це більш швидкісна стадія при низьких температурах, тож видалити міжагломератну (міжзеренну) поруватість, що виникла в процесі такого ущільнення, практично неможливо. Раніше цій проблемі не приділялось особливої уваги, але з винаходом швидкісних методів консолідації, до яких належить ПС,

вирішення проблеми деагломерування нанопорошків після їх тривалого зберігання стає дуже важливим.



Умовні позначення: CS – звичайне спікання (традиційне спікання без застосування зовнішніх чинників у вигляді тиску, електричного поля тощо); CSP–CS – холодний процес спікання; SPS – ІПС; MWS – мікрохвильове спікання; FAST – спікання з прикладанням електричного поля; TSS – процес двостадійного спікання

Рис. 1 – Відносна густина та розмір зерна консолідованої кераміки 3Y–TZP для різних методів спікання (20, 100, 140 МПа при температурі 1050 °С – наші результати дослідження)

У даній дисертаційній роботі нами досліджено вплив умов зберігання на морфологію 1,75Y–TZP та 2,7Y–TZP-нанопорошків, а саме в умовах вільного доступу вологи з повітря призводить до швидкого неконтрольованого агломерування й, як результат, втрати всіх переваг нанодисперсного стану. У нашій роботі редисперговано (деагломеровано) нанопорошок 2,7Y–TZP, агломерований у процесі довготривалого зберігання, та проаналізовано закономірності його ІПС-консолідації. Три порошки: (A) – після 5 років зберігання без розмелу; (B) – розмелений; (C) – щойно синтезований нанодисперсний 2,7Y–TZP. Отримані зразки спікали за двома режимами: режим (1) при 1150 °С впродовж 20 годин без прикладання зовнішнього тиску та режими (2) в умовах ІПС: температура 1100 °С, швидкість нагрівання 300 °С/хв і тиск 150 МПа; режим 2b (ті самі умови ІПС, але кінцева температура 1600 °С; див. табл. 1). Показано, що зразки B, отримані довготривалим спіканням на повітрі зерно (115 нм), та зразки, спечені швидкісним ІПС (90 нм) мають фактично однакову твердість за Віккерсом – 13–14 ГПа. Агломеровані порошки після консолідації мають залишкову поруватість, яка викликає розтріскування під час індентування, тож твердість зразків із такого порошку не перевищує 8 ГПа. Отже, дане дослідження продемонструвало можливість відновлення нанодисперсності оксидного нанопорошку високоенергетичним розмолотом. При цьому саме низькотемпературне ІПС дало змогу отримати наноструктурну 2,7Y–TZP-кераміку з твердістю 13,6 ГПа.

Таблиця 1 –Твердість за Віккерсом, відносна густина та розмір зерен кераміки, консолідованої при 1150 °С на повітрі та ІПС

Зразок	Твердість за Віккерсом, (ГПа)	Відносна густина (% від теоретичної)	Середній розмір зерна, (нм)
1-A	7,0–8,1	95,9	160
1-B	12,2–13,6	97,7	115
2a-A	7,1–8,3	98	80
2a-B	12,9–14,5	99,5	90
Васильків О.О	13,6	99	97

Також в роботі вивчалась еволюція мікроструктури діоксид-цирконієвих сфер під час ІПС. Показано, що коли матеріал має відносно високу провідність, тобто температура спікання вища за 800–850 °С, ефекти, індуковані електричним полем, викликають в об'ємі частинок (сфер) діоксиду цирконію надзвичайно високі температурні градієнти, що можуть

сягати 500–2000 °С між гарячою всередині і холодною зовнішньою зонами сферичних частинок. Це призводить до виходу розплавленого матеріалу зсередини назовні з утворенням специфічної морфології, а саме малих сфер на поверхнях сферичних частинок із розміром ~50 мкм.

Виконано низькотемпературну ПС-консолідацію нанодисперсних порошків 8YSZ та CGO. Порошок 8YSZ складається з ленткулярних агрегатів розміром 30–110 нм, що, в свою чергу, містять щільно упаковані кристаліти з середнім розміром ~9 нм. Відповідно, бікатіонний порошок оксиду церію–гадолінію (CGO) з середнім розміром кристалітів ~10 нм. Раніше нами було доведено, що саме такі дисперсність та морфологія вихідного порошку дають змогу провести низькотемпературну консолідацію з та без попереднього формування порошкового тіла й отримати наноструктурну кераміку.

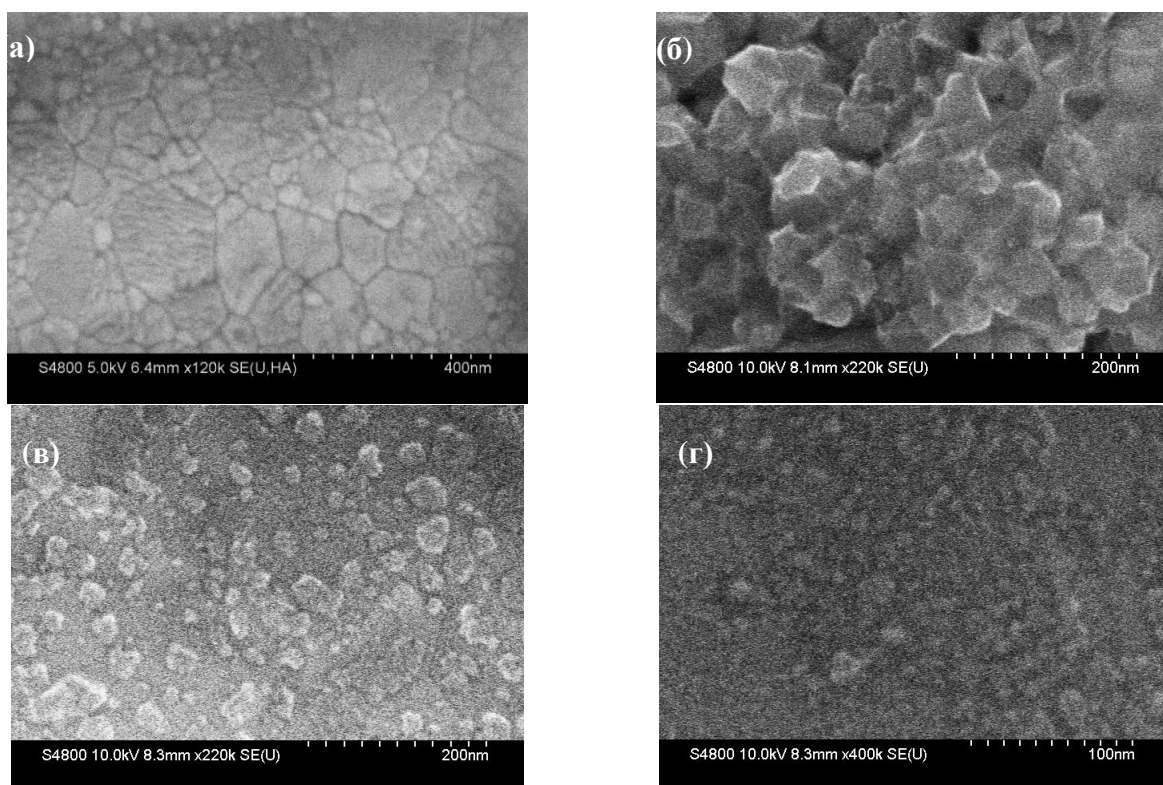
Таблиця 2 – Характеристики вихідних 8YSZ- та CGO-нанопорошків, деталі ПС та властивості консолідованої кераміки

Композиція	Середній розмір агрегатів (нм)	Середній розмір кристалітів (нм)	Швидкість нагріву, ПС (°С/хв)	Температура витримки ПС (°С)	Відносна густина кераміки (%)	Середній розмір зерна (нм)
8YSZ	~90	~9	400	1250	>96,3	~1170
				1150	>98,9	~94
				1100	>89,2	~83
Gd ₂₀ Ce ₈₀ O _{1,95}	~70	~5	500	1100	>92,3	~176
				1050	>98,1	~123
				1100	>93,8	~73
Gd ₂₀ Ce ₈₀ O _{1,95} , деагломерований нановибуховим методом	~45	~6	500	1050	>98,7	~32
				1000	>95,6	~18

ПС двох типів зразків (8YSZ та CGO), попередньо спресованих та гомогенізованих холодним ізостатичним пресуванням при 400 МПа або ж вільно засипаних у графітову матрицю, виконували у вакуумі 4,5 Па (при силі току 600–1000 А, напрузі 3,0 та 4,5 Вт, швидкості нагрівання 200–500 °С/хв), час витримки 5 хвилин. Зміну тиску з 30 до 150 МПа проводили в інтервалі температур 900–1250 °С. Це дозволило використовувати звичайні матриці та пуансони з високоміцного графіту з робочим діаметром 10–30 мм. Порошок 8YSZ складався з гомогенних наноагрегатів близько 90 нм кубічного з середнім розміром кристалітів близько 9 нм. Два ж порошки CGO-композиції Gd₂₀Ce₈₀O_{1,95} склалися з наноагрегатів розмірами ~70 та ~45 нм і кристалітів розміром 5–6 нм. Характеристики вихідних 8Y-SZ- та CGO-нанопорошків, деталі ПС наведено в табл. 2.

На рис. 2, а показано мікроструктуру 8YSZ-кераміки, консолідованої при 1150 °С, з густиною, близькою до 99%, яка наслідуює неоднорідність вихідних агрегатів, середній розмір зерна 94 нм – що на порядок менше, ніж у випадку ПС-консолідації при 1250 °С.

Порошок CGO з середнім розміром агрегатів ~70 нм (табл. 2) після попереднього ізостатичного пресування спікали при 1100 та 1050 °С (швидкість нагрівання – 500 °С/хв). Отримано кераміку з густиною >92,3% та >98,1% із середнім розміром нанозерна 176 та 123 нм. Чинник росту зерна становить ~2, нижча відносна густина при вищій температурі ізотермічного витримування пояснюється конкуренцією між внутрішньоагрегатним та міжагрегатним ущільненням при ПС.



а) 8YSZ-кераміка з 1% (мас.) Al_2O_3 $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$
 б) CGO-кераміка $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$, в) $T=1050\text{ }^\circ\text{C}$, г) $T=1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Рис.2 – Мікроструктура консолідованої нанокераміки в умовах ПС 5 хвилин витримки

Вища температура ПС інтенсифікує ущільнення всередині агрегатів, а це змінює їх об'єм, не усуваючи міжагрегатну поруваність. Відповідно, при зниженні температури витримування за ПС-перерозподілу кристалітів в агрегатах та їх міжагрегатного перерозподілу повне ущільнення порошкового тіла (кераміки) стає більш повільним та збалансованим і визначається прикладанням зовнішнього тиску під час ізотемпермічної витримки. Ущільнення відбувається ще й за рахунок зерно-граничного проковзування та кручення частинок. Саме тому у випадку використання порошку CGO з гомогенною морфологією та розміром агрегатів $\sim 45\text{ нм}$ прикладання високого тиску (100–150 МПа) дозволило керувати густиною і структурою шляхом перебудови первинних кристалітів один щодо другого.

Мікроструктуру нанокераміки $\text{Gd}_{20}\text{Ce}_{80}\text{O}_{1,95}$, консолідованої в ПС при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ та за 5-хвилинного витримування, наведено на рис. 2, б. Відносна густина кераміки становить $>93,8\%$ при середньому розмірі зерна $\sim 73\text{ нм}$. Так само, як і у випадку кубічного діоксиду цирконію, попереднє ущільнення холодним ізостатичним пресуванням дало змогу суттєво знизити температуру ПС. На рис. 2, в і 2, г наведено мікроструктури CGO-нанокерамік, консолідованих при 1050 та $1000\text{ }^\circ\text{C}$ методом ПС зі швидкістю нагрівання $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ при тиску 100 МПа (з поступовим збільшенням тиску до 150 МПа). З цих рисунків та з табл. 2 видно, що кераміка має надзвичайно дрібне нанозерно. CGO-нанокераміку отримано з густиною $>98,7$ та $>95,6\%$ і середнім розміром зерна 32 нм та 18 нм відповідно.

Вперше на прикладі кубічного діоксиду цирконію 8YSZ та оксиду церію-гадолінію CGO показано можливість прецизійного контролю за гомогенністю розташування компонентів та розмірами нанозерна (в системі 8YSZ – від 90 до $\sim 73\text{ нм}$, а в системі CGO – від ~ 32 до $\sim 18\text{ нм}$) в умовах низькотемпературного ПС (нижчого за звичайне на $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$). Розроблено та застосовано схему прикладання надзвичайно високого (граничного для графітової матриці й пуансонів) тиску 100–150 МПа, яка дозволила провести ущільнення порошкового тіла при температурах, близьких до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Третій розділ присвячено дослідженню методики консолідації нанопорошку в режимі теплового пробою – «спалахом» (*Flash sintering*). Електричний пробій – це різке зменшення електричного опору діелектрика і збільшення сили струму, що проходить через нього, коли напруженість електричного поля сягає критичної величини E_n , яка й є електричною міцністю діелектрика. При низькій напруженості електричного поля ($E < E_n$) через діелектрик проходить слабкий струм, оскільки питомий опір діелектрика становить 10^8 – 10^{17} Ом·см. У такому режимі встановлюється рівновага між теплою q^+ (Джоулевою теплою), що надходить в області проходження струму по діелектрику, та тепловідведенням q^- із відповідних областей у навколишнє середовище, яке характеризується температурою T_0 . Питома електропровідність σ діелектрика зростає разом із температурою T швидше, ніж лінійно: $\sigma \approx \exp(-A/T)$, а крива надходження тепла $q^+(T) \approx E^2 \sigma_{0\text{exp}}(-A/T)$ при $E < E_n$ перетинає пряму тепловідведення $q^- \approx \alpha(T-T_0)$ у двох точках. Нижня з них відповідає умовам реалізації стійкої рівноваги, а верхня – нестійкої, яка на практиці не реалізується.

При зростанні напруженості поля E температура T у стійкому стані рівноваги збільшується. Напруженість же поля за точки дотику кривої надходження тепла $q^+(T)$ до прямої тепловідведення $q^-(T)$ є електричною міцністю E_n . Коли $E > E_n$, то надходження теплоти не врівноважується тепловідводом, тому температура діелектрика нестримно зростає – що, в свою чергу, призводить до швидкого зростання питомої електропровідності. Таким чином, виникають умови, необхідні для теплового механізму електричного пробою діелектриків.

Різке збільшення електричного струму відповідає швидкій консолідації, а, отже, відтворюються умови спікання в режимі теплового пробою – «спалахом». Рівновага температури досягається за рахунок врівноваження витрат тепла випромінюванням і конвекції Джоулевого тепла. На рис. 3 показана мікроструктура 3Y–TZP зразка після електричного розряду протягом 10 с. Перед прикладенням електричного поля 120 В/см була досягнута температура печі 850 °С, а висока електропровідність зразка генерувала раптове підвищення його температури. Було встановлено, що за високий рівень ущільнення відповідає локальна температура зразка та після спікання в режимі «спалаху» розмір зерна був меншим за 100 нм, а густина становила близько 98%.

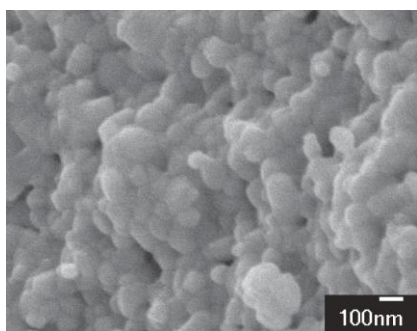


Рис. 3 – FE-SEM поверхні зразку 3Y–TZP flash sintering

Для порівняння результатів було проведено в однакових умовах спікання «спалахом» нелегованого і нестабілізованого порошку діоксиду цирконію TZ–0. Встановлено, що цей зразок поводить, по-суті, як електричний ізолятор і в ньому не відбувається Джоулевого перегріву при застосуванні електричного поля зі значенням 120 В/см. Як виявилось, це поле не чинить значного впливу, а його величини недостатньо для створення передумов при спіканні «спалахом».

Порівнюючи мікроструктуру зразків 3Y–TZP і TZ–0 (рис. 3 і 4), які спікалися під дією електричного поля 120 В/см при температурі печі 850 °С, у зразка 3Y–TZP більш високий рівень ущільнення, який може бути пов'язаний із локальним перегрівом зразка, а не з дією прикладеного електричного поля. Показано, що за високий рівень ущільнення отриманого зразка 3Y–TZP відповідає локальний перегрів зразка, тоді як коли йдеться про ZS–0, то застосування електричного поля суттєво не впливає на ущільнення. Загалом же явище спікання «спалахом» характеризується раптовим підвищенням температури всередині зразка, а не, власне, дією електричного поля. І слід також зазначити, що порошок стабілізованого оксидом ітрію тетрагонального діоксиду цирконію має суттєво менший розмір кристалітів, а саме 8–12 нм – проти 25–55 нм кристалітів комерційного нестабілізованого діоксиду цирконію.

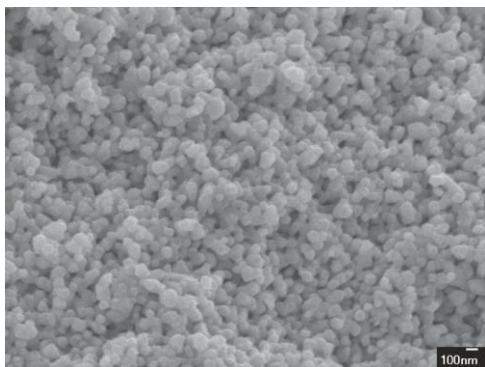


Рис. 4 –FE-SEM поверхні зразке ZS-0

3Y-TZP неможливо консолідувати за температур вище 1400 °С. Швидке ж низькотемпературне ущільнення всередині агрегатів призводить до утворення великих пор між зернами (ущільненими агрегатами кристалітів), причому цю міжзеренну поруватість неможливо видалити навіть у процесі багатогодинного вискотемпературного спікання. Отже, в разі звичайного спікання, коли зміна кривизни поверхні порошкової системи і зменшення питомої поверхні регламентують процес консолідації, згаданий порошок може бути щільно консолідований лише за низької температури, а саме ≤ 1150 °С, завдяки використанню довготривалої ізотермічної витримки (10–100 год). За таких умов доцільність розробки методики більш швидкісної консолідації (зі збереженням нанорозмірного зерна та отриманням гомогенної структури) є доцільною.

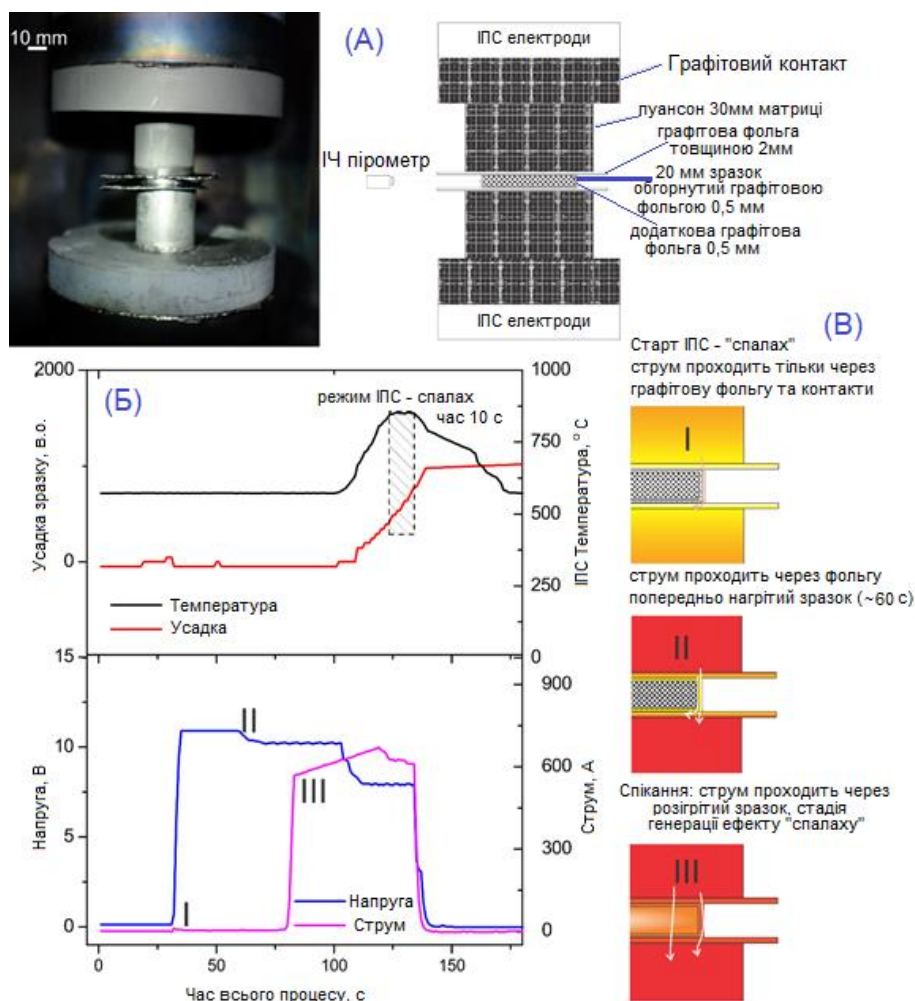
З метою створення передумов для ПС «спалахом» зразки розміщали між двома графітовими пуансонами діаметром 30 мм (рис. 5, а). Температуру вимірювали пірометром на бічній стороні вихідного зразка, використовуючи коефіцієнт випромінювання 0,90. Для того, щоб звести до мінімуму втрати тепла під час спікання, спричинювані випромінюванням із поверхні зразка, і щоб виконати коректне вимірювання температури, виходячи з температурної залежності коефіцієнту випромінювання, додаткова графітова фольга була розміщена з обох сторін навколо зразка 3Y-TZP. Отже, при ПС - в режимі теплового пробою «спалахом» графітова матриця відсутня і, таким чином, електричний струм повністю пропускається через переріз зразка після попередньої стадії його нагрівання (рис.5, в).

В експериментах з ПС «спалахом» було застосовано постійний одновісний тиск 20 МПа, а в момент «спалаху» зразки піддавали впливу пікової потужності близько 1–4 кВт протягом 5 і 10 с (рис. 5, б). Після «спалаху» потужність швидко зменшувалася і зниження струму регулювали вручну протягом декількох секунд. Також спостерігалось макроскопічне іскріння між двома товстими листами графіту, яке мало місце за наявності високих значень напруги і низьких значень струму (менших за 3 А). Наведені результати свідчать про те, що під час початкової стадії ПС «спалахом» зразки опосередковано нагріваються за рахунок короткого електропробою і що тільки тоді, коли температура і провідність 3Y-TZP- зразків збільшується через локальне підвищення температури, спостерігається швидке збільшення струму, який проходить через зразок.

Нами встановлено, що подальша консолідація цих сферичних агрегатів за рахунок об'ємної та поверхневої дифузії уможливорює отримання щільної й безпориної масивної кераміки. Ще однією характерною особливістю ПС «спалахом» порівняно з «традиційним» є те, що при першому з них проміжної стадії спікання, тобто формування взаємопов'язаної пористої структури, не спостерігається, тоді як при другому (рис. 7, в) така стадія наявна за 900 °С. Необхідно також зазначити, що наноагрегати (з розмірами 40–80 нм) які складаються з первинних кристалітів (7–11 нм), чітко ідентифікуються на ТЕМ-фотографії вихідного нанопорошку 3Y-TZP (рис. 6, а, б) та в частково спеченому зразку (рис. 7, в)

Вперше виконно консолідацію нанодисперсного порошку 3Y-TZP методом ПС - в режимі теплового пробою «спалахом». Основним завданням цього дослідження був аналіз різниці між ПС «традиційним» і ПС - в режимі теплового пробою «спалахом». За рахунок же розмірів первинних кристалітів 7–11 нм, а також їх агрегування в щільні агрегати із розмірами 40–80 нм сферичної або лентикулярної форм згаданий порошок характеризується надзвичайно низькими температурами консолідації як при традиційному спіканні (за 1000–1150 °С) так і за ПС (970–1050 °С). Наноструктурний порошок

після «традиційного» ППС при 750 °С протягом 60 с під тиском 30 МПа. Ці кристаліти (червоний колір на рис. 6 (а-е)) чітко визначені і в отриманих при такій аномально низькій температурі ППС-консолідації щільних зразків.

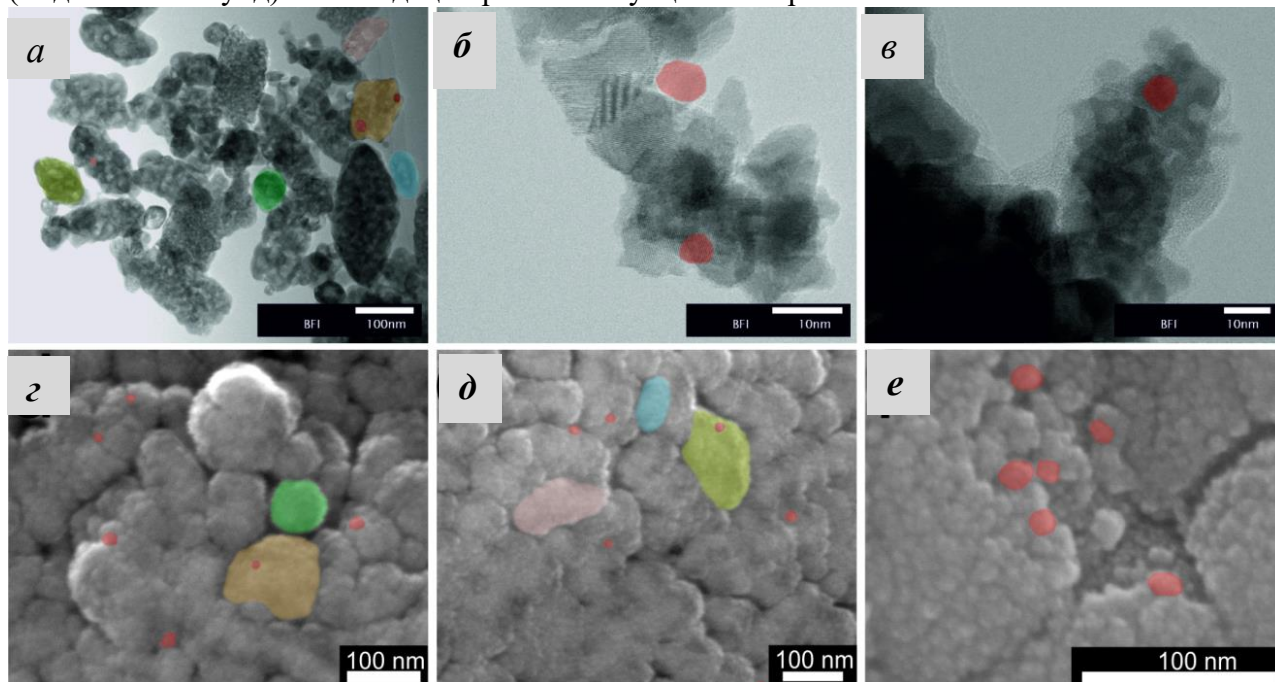


- а) – експериментальна установка для ППС «спалахом»;
 б) – зміна температури, переміщення, напруги і сили струму під час ППС «спалахом» 3Y–TZP-кераміки (пунктирна область – час розряду при 850 °С – становить 10 с);
 в) – різні етапи процесу нагріву при ППС «спалахом» 3Y–TZP-кераміки

Рис. 5 – Консолідація 3Y–TZP-кераміки методом ППСв режимі теплового пробою «спалахом» без використання графітової матриці

Зерна зразків, консолідованих ППС «спалахом», марковані різними кольорами, щоб показати подібність розміру і форми зерна та агрегатів кристалітів вихідного нанокристалічного порошку 3Y–TZP. Так, на рис. 6, е чітко видно потрійні точки між агрегатами (зернами кераміки) та певну залишкову поруватість між кристалітами (складовими агрегатів), які ще не ущільнились на 100% і не стали монолітними зернами кераміки. Це засвідчує, що при ППС «спалахом» нанопорошку 3Y–TZP отримуємо не традиційну структуру з нано- або ж більш крупним зерном, а унікальну наноструктуру, що складається з квазі-монодисперсних зерен (похідних із кристалітів вихідного порошку), агрегованих в агрегати, що так і не встигли стати монолітними гомогенними зернами нанокераміки. Цей феномен має місце завдяки надшвидкому ущільненню нанокераміки під час ППС «спалахом» як одностадійного процесу консолідації, що поєднує в собі фактично одномоментні внутрішньоагрегатне та міжагрегатне ущільнення.

Отже, *головним феноменом*, що спостерігається під час ПС «спалахом» за дуже короткий час (до 20 с) активації електричним полем та термоактивації (миттєвого нагріву пробоем), *є те, що консолідований спалахом зразок складається із зерен, які фактично є ущільненими кристалітами вихідного порошку*. Так, нами встановлено, що хоча локальна температура між частинками (кристалітами) може бути близька до 850 °С, міжагрегатна температура є такою самою, як і міжкристалітна. Отже, температурного градієнта між агрегатами та кристалітами немає, а тому швидкості ущільнень кристалітів всередині кожного агрегату та між агрегатами є практично однаковими – що й сприяє майже миттєвій (за декілька секунд) консолідації кристалітів у щільний зразок.



- а) ТЕМ- мікроструктура вихідного порошку 3Y-TZP;
 б) ТЕМ-мікроструктура ПС «спалахом», за $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ сек.}$;
 в) ТЕМ-мікроструктура ПС, за $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ с}$, тиск 30 МПа;
 г) СЕМ мікроструктура ПС «спалахом», $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ сек.}$;
 д) ідентифікація первинних кристалітів (червоний колір) та вторинних агрегатів (різні кольори);
 е) потрійні стики, первинні кристаліти (червоний колір) та залишкова поруватість
- Рис. 6 – Еволюція структури нанопорошку 3Y-TZP та кераміки після ПС «спалахом» при температурі 850 °С із часом розряду від 5 до 10 с

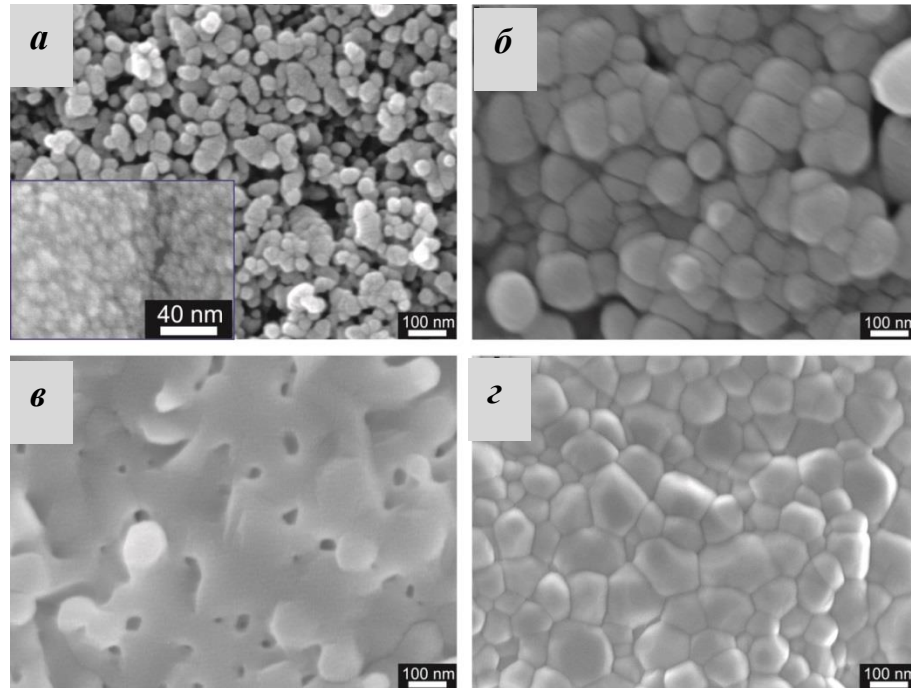
З іншого боку, вищезазначеного часу проходження ПС «спалахом» недостатньо для росту зерна, як і для двостадійного внутрішньоагрегатного (1 стадія) та міжагрегатного (2 стадія) ущільнень. За «традиційного» ж ПС ущільнені на першій стадії консолідації агрегати кристалітів стають монолітними зернами, в яких (за допомогою ТЕМ-мікроскопії високої роздільної здатності) завжди можна спостерігати доменну структуру, які є похідні з ущільнених між собою до 100 % кристалітів вихідного нанопорошку. При цьому природно, що – завдяки відомому феномену очистки границь зерна (і особливо нанозерна) електрохімічною термоактивацією в умовах і «традиційного» ПС, і «спалахом» – жодних границь між цими «доменами»-кристалітами не спостерігається.

У випадку високотемпературного градієнту маємо спостерігати локальне ущільнення в агрегатах та, як результат, утворення міжагрегатних (міжзеренних) каналів пористості, а не практично одночасне між- і внутрішньоагрегатні ущільнення (як за консолідації ПС у режимі «спалаху»). Рушійними силами консолідації нанодисперсної кераміки методами ПС «традиційного» і «спалахом» є *внутрішня* рушійна сила, зумовлена кривизною (це

класичне традиційне спікання), та *зовнішня* рушійна сила, що складається з двох компонентів: прикладеної напруги та електричного поля. Це може бути описано рівнянням:

$$D.F. = \gamma\Omega K + (E/E_{\text{крит}})^z + gP_a \quad (1)$$

де: $D.F.$ (*densification force*) – безрозмірна рушійна сила ущільнення; γ – поверхнева енергія; Ω – молекулярний об'єм; K – параметр, пропорційний кривизні стискання пори та обернено пропорційний середньому розміру зерна; $E/E_{\text{крит}}$ – збільшення електричного поля під час спікання, віднесене до критичного значення цього поля ($E_{\text{крит}}$), яке відповідає за електричний пробій або ж за еквівалентний пробію феномен; z – константа, що залежить від типу спікання (традиційне спікання «спалахом», «традиційне» ПС, ПС «спалахом»), g – геометрична константа, P_a – прикладений тиск.



Фрагмент на рисунку (а) демонструє типові наноагрегати кристалітів 3Y–TZP (збільшення $\times 800$ тис.) за: 700 (а); 800 (б); 900 (в); 1100 °C (г) °C

Рис. 7 – Мікроструктура 3Y–TZP-нанокераміки після «традиційного» ПС (час витримки 5 хв, тиск 20 МПа ($\times 100$ тис.))

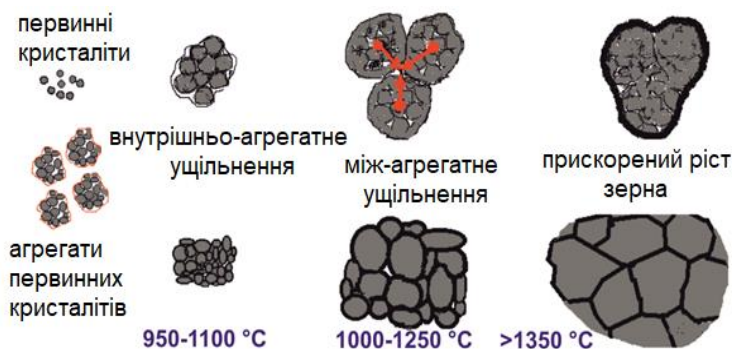


Рис. 8 – Еволюція структури та характерні температури при звичайному спіканні, визначені для процесів, за яких формується мікроструктура та відбувається ущільнення (відповідно до результатів наших робіт та літературних даних)

За певної заданої температури та під впливом електричного струму (це *активоване струмом* спікання) кристаліти спікаються в монолітне зерно в межах свого агрегату і цей щільний агрегат стає одним зерном. Природно при цьому, що площа поверхні такого зерна набагато менша за сумарну площу поверхонь кристалітів, що входять у згаданий агрегат. Крім того, має місце т.зв. «вплив електричного поля на процес спікання» в 3Y–TZP (або 2Y–SZ), який пов'язаний із сильним впливом цього поля на процес перегрупування частинок під час початкової стадії спікання

(або ж загрубіння кристалітів і перегрупування, як це показано на рис. 8). Такий вплив може прискорити ущільнення і тим самим інтенсифікувати ріст зерна. При цьому у випадку нанопорошку 3Y–TZP ріст зерна передбачає, що до внутрішньоагрегатного ущільнення кожен кристаліт є одноосібним нанозерном, а після того, як агрегати ущільнилися і стали монолітними зернами, відбувається певний стрибок рівня дисперсності зерна кераміки.

В четвертому розділі роботи розглянуто можливість реакційного ПС синтезу-консолідації багатокатіонних оксидів $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Ga}_{1-b}\text{Mg}_b\text{O}_{3-x}$ ($x = a/2 + b/2$, LSGM) із високою киснево-іонною провідністю – найперспективнішого твердого електроліту для паливних комірок та перспективного кисневого сенсору.

Головною проблемою отримання гомогенної вихідної суміші для успішного реакційного спікання є різні температурно-часові умови проходження реакцій хімічного синтезу. Так, наприклад, зародження й агрегування частинок оксигідридів, оксихлоридів та оксидів галію і магнію та їх подальше агломерування відбувається впродовж декількох секунд при температурах від 3 до 10 °С, тоді як у випадку синтезу проміжних сполук лантану та стронцію ті самі процеси проходять набагато повільніше і за температурних умов 20–120 °С. Саме з цього прикладу видно, що методи синтезу та, навіть, кінетика зародження, кластеризації, кристалізації та подальшого (або ж одночасного) агломерування кристалітів відрізняються для кожного з компонентів таких багатоконпонентних (багатокатіонних) систем. І, як правило, результатом такого складного багатоступеневого синтезу є утворення кінцевого порошку – нанокристалічного за своєю природою, але фактично агломерованого в практично неруйновні агломерати розміром від одиниць до сотень мікрометрів. До того ж, через неодноразовність та негомогенність синтезу компонентів таких складних сполук фактичним результатом є не багатокатіонні оксиди, а композиційно та хімічно неоднорідна суміш проміжних сполук синтезу, тоді як подальша кальцинація та спікання не призводять до гомогенізації складу консолідованої кераміки

Для вирішення проблеми гомогенності розподілу катіонів усіх вихідних сполук у проміжній суміші та уникнення неконтрольованої агломерованості під час синтезу нами було запропоновано таке рішення: для гомогенізації вмісту катіонів в проміжних продуктах синтезу до кальцинації та подальшої консолідації використовуються раніше розроблені методики синтезу біметалічних оксидних нанопорошків у межах об'ємів заздалегідь створених нанореакторів. Перевагами таких нанореакторів є: спадковість морфології порошків; відсутність (або значна мінімізація) агломерованості; можливість контрольованого агрегування кристалітів. Іншою важливою перевагою розробленої методики є можливість значного підвищення розчинності компонентів через невірноваженість локалізованих термохімічних та термомеханічних процесів синтезу-гомогенізації-кальцинації під час локальної нановибухової обробки.

Для пришвидшення консолідації нанопорошку чотирикатіонного оксиду LSGM, а також уникнення агломерування під час кальцинації проміжної суміші, зниження температури спікання, скорочення сумарного часу кальцинації та консолідації і, як результат, отримання наноструктурної та однофазної LSGM-кераміки використано метод низькотемпературного ПС. Слід зазначити, що на момент постановки задачі з отримання багатокатіонної оксидної щільної кераміки прикладів використання ПС не існувало, і тим більше зі збереженням її наноструктури.

Для ПС-консолідації масивних зразків оксиду лантану, стронцію, галію, магнію (LSGM) та оксиду лантану, стронцію та галію, а також магнію, легованого оксидом церію (LSGM–Ce), необхідно було отримати гомогенні суміші відповідних оксидів. Для цього були взяті гідрохлориди $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ga_2Cl_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (чистотою 99.9%, виробництва «WakoPureChemicalsCo.», Осака, Японія).

Вихідний розчин готували за схемою синтезу нанореакторів для нановибухової реакційної ПС-консолідації $(\text{La}, \text{Sr}) \cdot (\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 9) у такому порядку: першими осаджували проміжні продукти осаду хлоридів лантану та стронцію (зادля утворення $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{O}_x$), а після їх одногодинного перемішування на них осаджували проміжні

сполуки, утворені осадженням хлоридів галію та магнію (для отримання $(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_x$). Концентрації ж та якість розпилення окремо оптимізували для кожного компонента чотириконтентної системи.

Проміжні чотириконтентні нанореактори синтезували із застосуванням системи електростатичного розпилення (*electrostatics spray atomization*), схему якої наведено на рис.

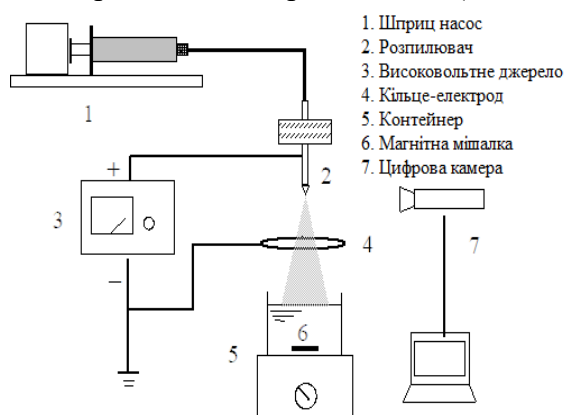


Рис. 9 – Схема електростатичного розпилення

9. Чотири- та п'ятиконтентні нанореактори, «заряджені» високоенергетичним (вибуховим) компонентом $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, перемішували впродовж 10 год зі швидкістю перемішування 1000 об/хв, а потім промивали дистильованою водою та етанолом й висушували в сушильній шафі при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Для гомогенізації реагуючої суміші сполук та отримання щільного ($\geq 90\%$) чотириконтентного оксиду керамічного твердого електроліту $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ нами було розроблено методику синтезу/консолідації нанокристалічного LSGM в умовах реакційного ПС проміжних продуктів реакцій La/Sr,

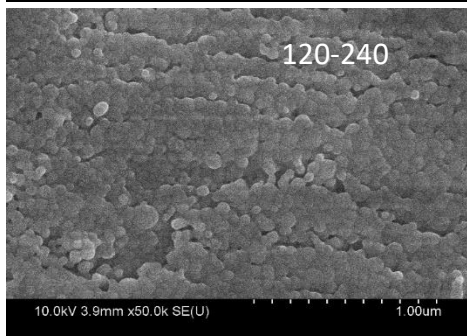
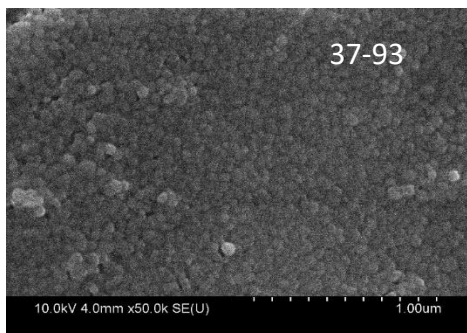
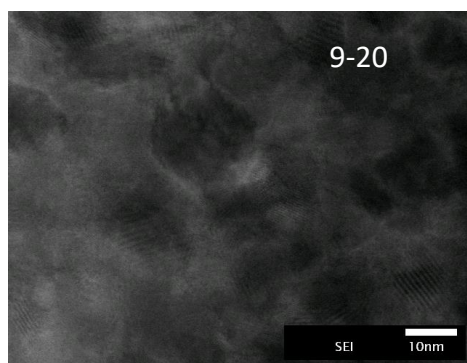


Рис. 10 – TEM та SEM - мікроструктури ПС LSGM-кераміки

синтезованого методом контрольованого співосадження, і Ga/Mg, синтезованого гідротермальним методом, а також заздалегідь сформованих проміжних нанореакторів. Для цього в усіх відповідних випадках щойно осаджені та висушені La/Sr- і Ga/Mg-нанореактори (проміжні агрегати продуктів хімічного синтезу з/без високоенергетичних частинок циклотриметилен-тринітроаміну) заправляли в графітові прес-форми та реакційно консолидували в умовах ПС.

Були розроблені режими ПС, починаючи від температури кальцинації ($900\text{ }^\circ\text{C}$) і до температур витримки (зі швидкістю нагріву $1,5$ та $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$). У всіх випадках кераміка показала густину понад 90% від теоретичного значення і нанозеренну мікроструктуру, кінцевий же продукт практично на 100% складався з LSGM (рис. 10). Два види морфологічно гомогенних нанореакторів – комплексних проміжних метастабільних агрегатів LSGM та LSGM–Ce, заповнених високоенергетичною сполукою $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, із розмірами цих агрегатів $14\text{--}82\text{ нм}$ та $18\text{--}79\text{ нм}$ (табл. 2), піддавали нановибуховій кальцинації із подальшою консолидацією в умовах ПС.

На першій стадії ПС нагрівання відбулася надшвидка нановибухова кальцинація. Результатом якої став синтез чотири- та п'ятиконтентних оксидів LSGM та LSGM–Ce у заздалегідь локалізованих об'ємах кожного з нанореакторів. Вплив температурно-часових умов ПС на падіння вакууму в реакційній камері фіксували на початковій низькотемпературній стадії спікання. Так, було чітко зафіксовано, що нановибуховий термічний розклад комплексної сполуки почався при $230\text{ }^\circ\text{C}$, пройшов через максимум за $570\text{ }^\circ\text{C}$ й повністю завершився при $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$. Таке суттєве значення температури завершення термічного розкладу викликане

надзвичайною швидкістю нагріву (500 °C/хв) при ПС. Лавиноподібна ж еволюція значних об'ємів гарячих (2000–5000 °C) газоподібних продуктів розкладу $C_3H_6N_6O_6$ суттєво інтенсифікує розчинність компонентів у чотири- та п'ятикатионних системах, а одночасне лавиноподібне й практично миттєве виділення значних об'ємів газів розсіює тепло, не даючи йому локалізуватися і нівелюючи вплив надвисоких температур на можливий ріст зерна.

Таблиця 2 – Розміри порошкових агрегатів/агломератів після різних стадій синтезу LSGM-нанореакторів та після термічного розкладу при 1100 °C із 2-год. витримуванням

Композиція	Синтезовані нанореактори (нм)	Після нановибухової обробки		Розмір агрегатів після термообробки до 1100 °C (нм)
		Розмір агрегатів (нм)	Розмір кристалітів (нм)	
LaSrGaMgO _{3-δ} *	45–837	22–89	4–18	61–105
(La _{0,8} Sr _{0,2})O _x	23–68	–	–	42–84
(Ga _{0,9} Mg _{0,1})O _x	15–41	–	–	27–64
LSGM	17–74	14–82	7–12	37–91
LSGM–Ce	15–71	18–79	4–12	42–87

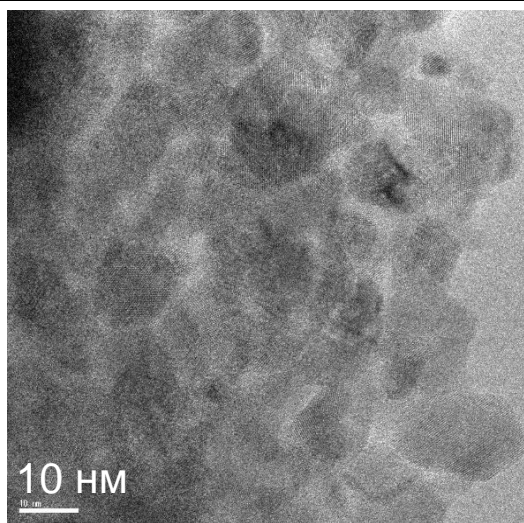


Рис. 11 – Нанокристаліти оксиду LaSrGaMgCeO_{3-δ}, синтезованого на першій стадії ПС

Досягнення такої гомогенності було особливо важливим для подальшої низькотемпературної консолідації кераміки з гомогенною структурою та композицією. Друга стадія фактично двостадійного процесу синтезу (кальцинації при ПС та власне спікання) надзвичайно активних порошків LSGM та LSGM–Ce виконували з одночасним прикладенням тиску 90–110 МПа. Так, нанокристалічний (із розміром ~11 нм) порошок (La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-δ} було консолідовано шляхом нагрівання до 1250 °C із гомогенізуючим 10-хвилинним витримуванням при цій температурі до досягнення густини на рівні понад 90%. Проведений нами аналіз показав, що середній розмір зерна LSGM-нанокераміки складає лише ~16 нм. У свою чергу, наноструктурний п'ятикатионний оксид

Аналіз показав, що первинні кристаліти з розмірами 7–12 нм агрегуються в агрегати з розмірним діапазоном 14–82 нм. Легований же оксидом церію порошок демонструє дещо менші розміри кристалітів та агрегатів (див. табл. 2), причому фактично розмір агрегатів не змінюється і відповідає значенням розмірів нанореакторів.

Отже, завдяки лімітуванню контактів між частинками та надзвичайно короткому часу термічної декомпозиції/синтезу (2-хвилинне нагрівання до 1050 °C), отримано LaSrGaMgCeO_{3-δ} із середнім розміром первинних кристалітів ~11 нм. TEM-нанокристалічного LaSrGaMgCeO_{3-δ}, синтезованого в умовах ПС, наведено на рис. 13, рис. 12 містить TEM-EDX- карту агрегатів синтезованих нановибухами. Рис. 12 демонструє гомогенний розподіл в оксиді усіх п'яти катіонів: лантану, стронцію, галію, магнію та церію.

$\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, спечений за тих самих умов, що й LSGM (рис. 13), має дещо нижчі середній розмір зерна (~ 14 нм) і густину ($6,43 \text{ г/см}^3$).

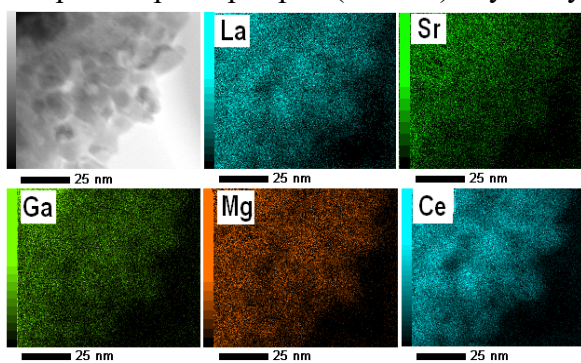


Рис. 12 – TEM–ЕДС-карта агрегатів $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, синтезованих в умовах ПС

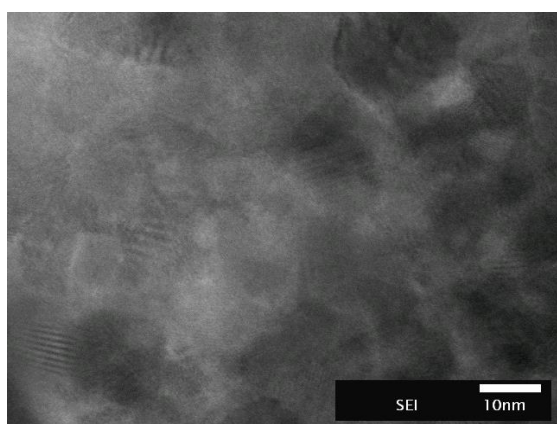


Рис. 13 – $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, ПС при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ (зразок (А), рис. .12); середній розмір зерна ≈ 14 нм, густина $6,43 \text{ г/см}^3$)

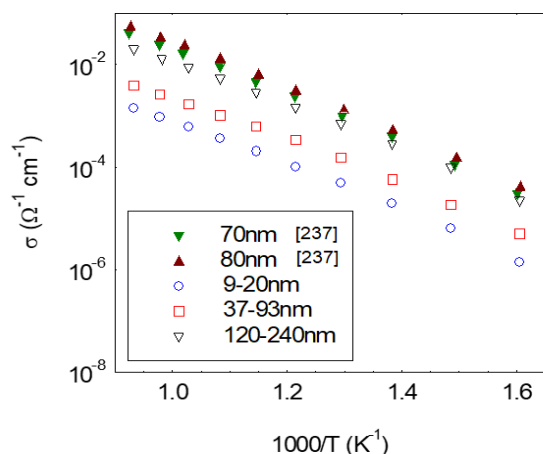


Рис. 14 – Співвідношення повної провідності до інвертованої температури LSGM-електролітів із різним середнім розміром зерна.

отримано петлі намагнічування при 5 та 285 K (результати вимірювань представлено на рис. 16). Слід також зазначити, що криві не є типовими для феромагнітних матеріалів, але

Оскільки ПС модифікує контакти між частинками та границі зерен, слід було визначити параметри отриманої LSGM-кераміки й можливість її використання в якості електроліту в електрохімічних паливних комірках (ТОПК (SOFC)). Було проаналізовано вплив розміру зерна консолідованої кераміки на іонну провідність наноструктурних LSGM-керамік із розмірами зерен $9\text{--}20$, $37\text{--}93$ і $120\text{--}240$ нм. На рис. 4.6 представлено залежність повної провідності від інвертованої температури LSGM-електролітів для різних середніх розмірів нанозерна. У роботі ми зосередили увагу на залежності провідності від середнього розміру зерна наноструктурних LSGM-електролітів. Вивчено вплив розміру зерна на іонну провідність твердих електролітів даної композиції і показано, що зменшення розміру зерна LSGM-електроліту до 20 нм знижує його іонну провідність.

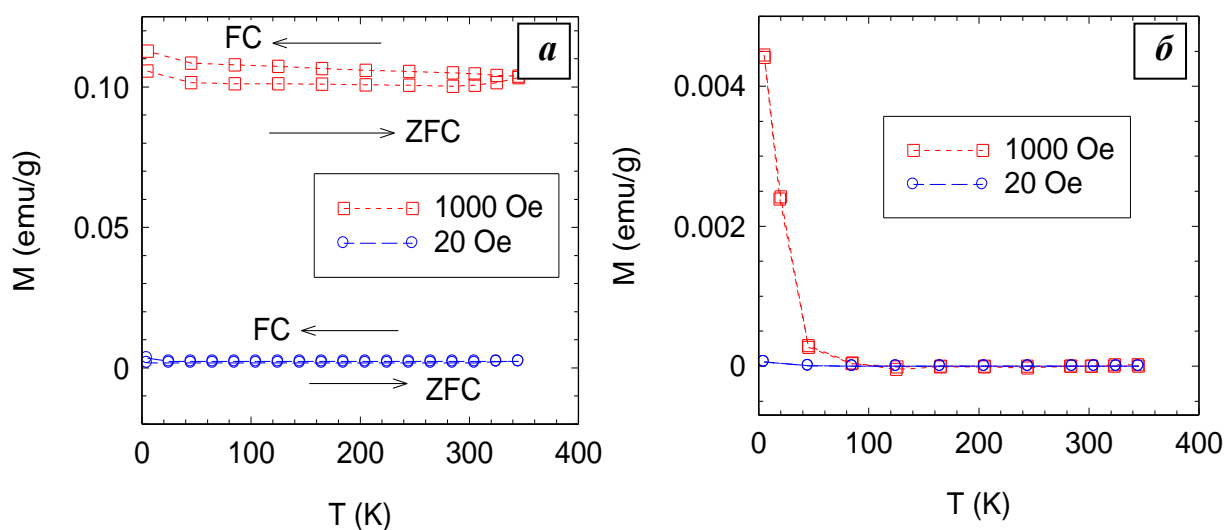
Як правило, LSGM-керамічний оксид отримують для подальшого використання в якості киснево-іонного провідника при температурі близько $800 \text{ }^\circ\text{C}$, в електрохімічних паливних комірках (ТОПК/SOFC). Жодні ж інші властивості цього 4-катионного оксиду, і в т.ч. низькотемпературні, раніше не досліджувалися.

Натомість, нами вперше виконано дослідження з експериментального визначення постійного струму намагнічування (dc) від 300 до 2 K у магнітному полі до 50 тис. Ое для масивних щільних зразків $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (магнітні вимірювання виконано на магнетометрі «SQUID» («Quantum Design 5T»)).

На рис. 15 наведено криві $M(T)$, отримані при 20 і 1000 Ое для нульового поля охолодження (*forzero-field-cooling (ZFC)*) і для польового охолодження (*field-cooling (FC) arrangements*). Магнітуда сигналу для зразка (А) (рис. 15, а) практично в $2,5$ рази вища, ніж у зразка (В) (рис. 15, б). І понад те, у зразка (А) намагнічуваність суттєво зростає при прикладенні сильнішого магнітного поля. Цікавим і неочікуваним є й те, що кераміка $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (зразок (А)) за $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ є магніторезистивною, тоді як кераміка тієї самої композиції, але спечена при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (зразок (В)), виявилася парамагнітною.

Для перевірки феромагнетизму кераміки $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (зразок (А), ПС при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$)

практично не відрізняються від петель намагнічування для феромагнетиків. Поля ж насичення (*Saturation fields*) складають близько 30 тис. Ое при 5 К і 10 тис. Ое при 285 К.



a – зразок (A), температура ПС 1250 °С; *б* – зразок (B), температура ПС 1350 °С
Рис. 15 – Залежність кривих намагнічування від температури для $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ -наноструктурної кераміки

Нанореактори як гомогенні комплексні проміжні агрегати заздалегідь вибраної композиції були отримані методом електростатичного розпилення. Заповнення нанореакторів наночастинками високоенергетичної сполуки дозволило локалізувати високотемпературну термомеханічну обробку чотири- та п'ятикатионних сполук у

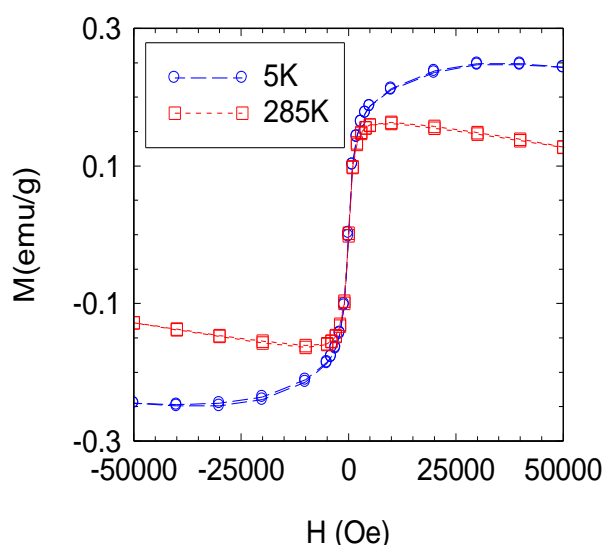


Рис. 16 – Петлі намагнічування при різних температурах для $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ -наноструктурної кераміки (зразок (A)), спеченої при 1250 °С

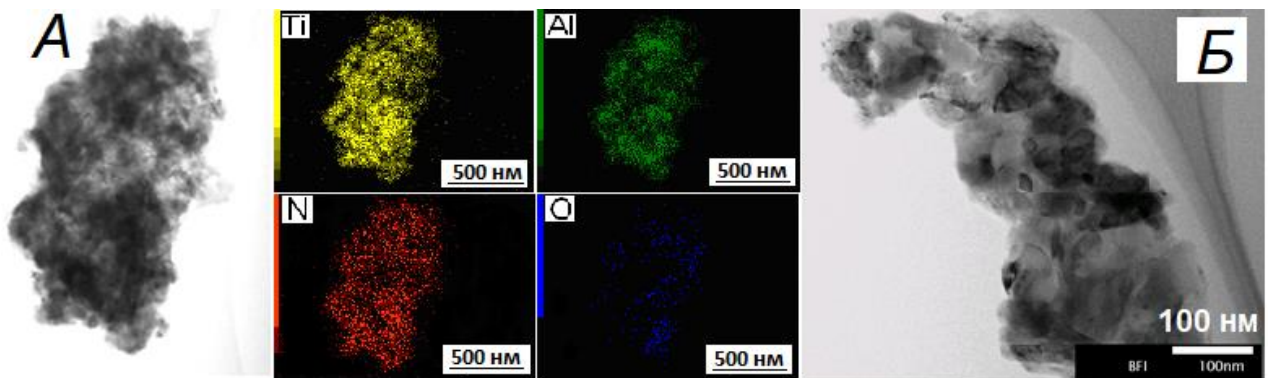
заздалегідь локалізованих об'ємах кожного окремого нанореактора. Основним здобутком даного дослідження є успішне поєднання методик локалізації реакцій синтезу в об'ємах нанореакторів, нановибухової кальцинації /гомогенізації складу багато- катионних оксидів та методу ПС. Таке поєднання трьох доволі різних методик в одну дало змогу синтезувати та консолідувати в масивні зразки надзвичайно складні чотири- та п'ятикатионні оксиди допованого оксидами стронцію та магнійгалат-лантану $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) та його композиту з 2% (мас.) оксиду церію (LSGM–Ce). В результаті фіналізуючої ПС-консолідації отримано наноструктурні LSGM та LSGM–Ce.

Нанокристалічний (~11 нм) $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ -порошок консолідовано в

LSGM–Ce-нанокераміку (з середнім розміром зерна ~14 нм) низькотемпературним іскроплазмовим спіканням при 1250 °С. Аналіз магнітних властивостей отриманої нанокераміки дозволяє стверджувати, що $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$, легований 2% (мас.) оксиду церію, з середнім розміром зерна ~14 нм, демонструє феромагнітні властивості (на відміну від традиційних парамагнітних властивостей, характерних для тієї самої кераміки, але з більш грубим зерном).

П'ятий розділ присвячено отриманню об'ємних нанокompatитів нітридів титану та алюмінію методом ІПС. Надзвичайний інтерес до керамічних композитів $Ti_{1-x}Al_xN$ викликаний їх відмінною зносостійкістю й стійкістю до окиснення при, одночасно, високих міцності, провідності та стійкості до термічного удару. Завдяки такому комплексу властивостей нітрид титану-алюмінію – потенційний кандидат для роботи у високотемпературних агресивних умовах, однак на сьогодні більшість досліджень спрямовано на вивчення можливостей отримання та оптимізації параметрів тонких плівок цієї композиції. Саме тому здійснене під час виконання даної роботи дослідження можливості отримання об'ємного наноструктурного композиту $Ti_{1-x}Al_xN$ з властивостями, характерними або кращими за властивості плівок даної композиції, є актуальним.

Завдяки застосуванню ІПС вперше було консолідовано масивні нанокompatити $Ti_{1-x}Al_xN$ та $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$. Показано, що нанокompatит $Ti_{1-x}Al_xN$ має твердість 17,53 ГПа і тріщиностійкість $\sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – вдвічі вищу за тріщиностійкість нітриду титану і втричі, ніж у нітриду алюмінію. Внаслідок реакційного ІПС при температурах вище 1500 °C було отримано нанокompatит $TiN-AlN$, що мав кубічну матрицю складу $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армовану нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, який показав твердість за Віккерсом 24–29 ГПа.



а) композиція А – агрегат твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ та карта нанозональної ТЕМ-ЕДС-спектроскопії; б) композиція В – $Ti_{1-x}Al_xN$ (*сірі* кристаліти) з осадженими нанокристалітами AlN (*темно-сірі* кристаліти)

Рис. 17 – ТЕМ-мікроструктура механохімічно синтезованих вихідних порошків

Для досліджень було синтезовано порошки двох композицій: А – $Ti_{1-x}Al_xN-10\%$ (мас.) AlN і В – $Ti_{1-x}Al_xN-40\%$ (мас.) AlN , що за структурою є наноструктурними агрегатами (рис. 17). На ТЕМ-фотографії твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ (композиція А), одержаного механохімічним синтезом із картою нанозональної ТЕМ-ЕДС-спектроскопії, чітко видно, що порошок є надзвичайно гомогенним. На відміну від порошку твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ (А), порошок композиції В складався з наноструктурних агрегатів кристалітів $Ti_{1-x}Al_xN$ з висадженими наночастинками AlN із розміром $\sim 15 \text{ нм}$.

Ступінь термічного розпаду твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ зростає зі збільшенням кінцевої температури ІПС-консолідації. Одночасно густина зразків зростає з 4,28 до 4,67 г/см³. Крім того, твердість отриманої кераміки підвищується з 12,47 ГПа для кераміки, консолідованої при 1500 °C, до 17,53 ГПа для кераміки, консолідованої при 1600 °C (табл. 3).

Високотемпературна ІПС-консолідація призвела до збільшення вмісту с- AlN через частковий розклад твердого розчину й випадіння додаткового кубічного нітриду алюмінію. Лінійність температурної залежності густини композиту $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ характерна для обох композитів А і В, отриманих ІПС із температурами ізотермічного витримування 1350–1600 °C і максимальним прикладеним тиском 120 МПа. Отримана залежність добре корелює з тими самими даними, отриманими для TiN і AlN (табл. 3).

Згідно з цими даними, густина зразків композиції А зростає зі збільшенням вмісту твердого розчину, але все ж нижча за густину TiN (5,21 г/см³). Залежність густини

спеченого композиту *B*, що містить більше AlN, від температури витримування при ПС також є типовою. Водночас, вище 1350 °C густина композиту *B* значно перевищує значення щільного AlN (табл. 3). СЕМ-мікроструктури наноструктурного керамічного композиту отриманого ПС порошку *B* з ізотермічною витримкою при 1600 °C наведено на рис. 5.2. Темно-сірі нерівномірні зерна (розмір 70–300 нм) нітриду алюмінію оточені зернами $Ti_{1-x}Al_xN$ із діапазоном розмірів 100–200 нм. Гетерогенність зерен $Ti_{1-x}Al_xN$ може бути пояснена неоднорідним вживлянням атомів алюмінію, тобто заміщенням атомів титану атомами алюмінію в ґратці TiN. Світлі відблиски на СЕМ-фотографії є відображенням чітких границь між фазами через якісніше відполірування с-AlN порівняно з більш твердим розчином $Ti_{1-x}Al_xN$.

Таблиця 3 – Умови ПС-консолідації та властивості керамічних композитів (швидкість нагрівання 300 °C/хв, максимальний прикладений тиск 120 МПа)

N	Композиція	T (°C)	Час витримування (хв)	Густина (г/см ³)	Мікротвердість (ГПа)	Тріщиностійкість (МПа·м ^{1/2})
1	<i>A</i> $Ti_{1-x}Al_xN$ -10% AlN	1350	5	3,86	12,47	8,43
		1500	5	4,28	13,30	8,81
		1600	5	4,67	16,92	6,29
		1600	7	4,71	17,53	7,25
		1550	10	4,54	15,87	9,22
2	<i>B</i> $Ti_{1-x}Al_xN$ -40% AlN	1350	5	2,65	12,56	7,62
		1500	5	3,53	13,05	7,93
		1600	5	3,81	13,37	7,86
		1600	7	3,63	13,84	8,96
3	TiN			5,21	12,0–19,0	4,4
4	AlN			3,27	12,3	2,7

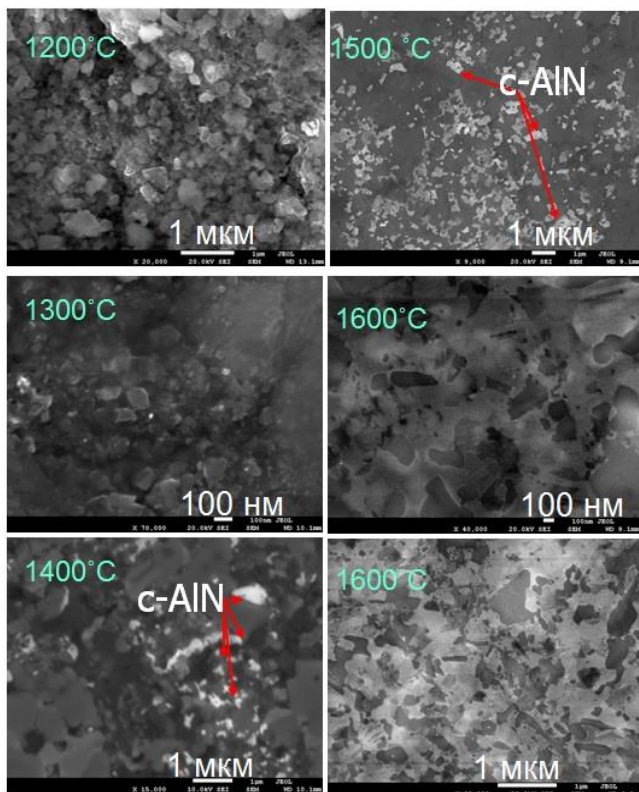


Рис. 18 – Еволюція мікроструктури і фазові перетворення в нанокompозиті $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ при ПС реакційній консолідації в інтервалі температур 1200–1600 °C

Твердість композиту зростає зі збільшенням температури витримування при ПС, супроводжуваним зростанням густини композитів *A* і *B* та мінімізацією залишкової поруватості. Після 5 хв витримування при 1350–1600 °C твердість зразків із більшим вмістом твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ (композит *A*) зростає з 12,47 до 17,53 ГПа, а тим часом твердість композиту *B* з більшим вмістом нітриду алюмінію сягає лише 12,56 та 13,84 ГПа відповідно (табл. 3).

Тріщиностійкість отриманих композитів у два–три рази вища за тріщиностійкість TiN й AlN. Таке суттєве збільшення тріщиностійкості є найважливішим результатом і головною особливістю синтезованого та консолідованого ПС нанокompозиту $Ti_{1-x}Al_xN$. Крім того, отриманий твердий розчин $Ti_{1-x}Al_xN$ легший за TiN, і це при тому, що його твердість така сама, як твердість чистого нітриду титану. Водночас, паралельно з підвищенням твердості зміцнюється сітка границь зерен, мінімізується залишкова поруватість, зерна стають менш рухомими і тріщиностійкість дещо знижується.

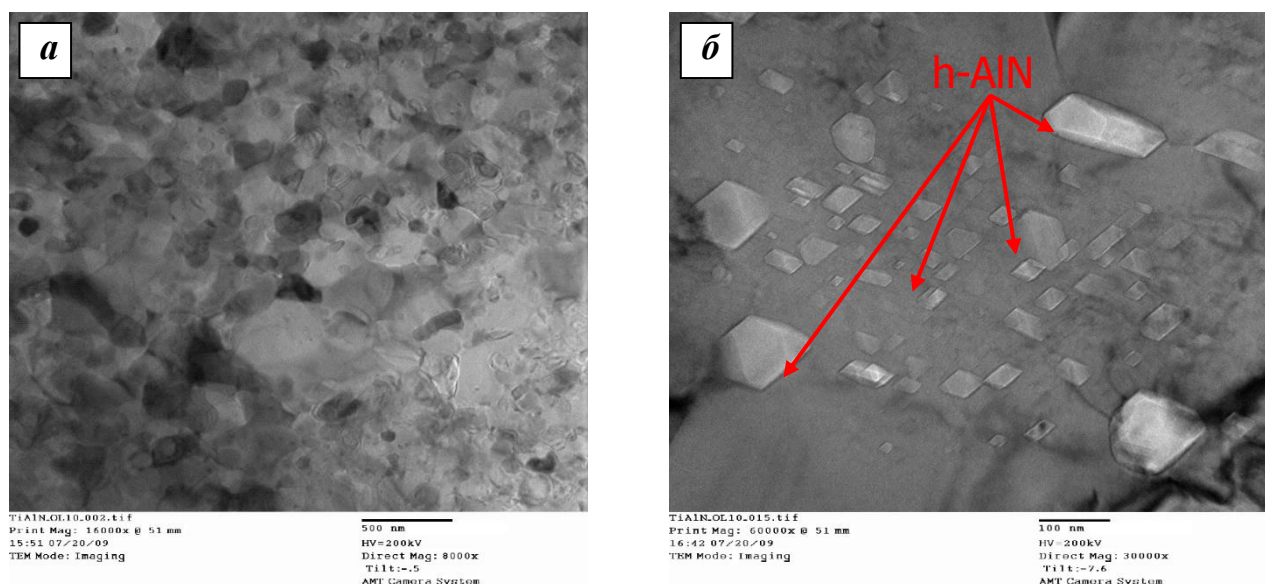


Рис. 19 – ТЕМ-фотографії наноструктурного кубічного $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$ (а), армованого нанокристаллами h-AlN (б), отриманого ПС-консолідацією при 1600 °С

Отже, через підвищення температури консолідації і часу витримування при ПС тріщиностійкість композиту А зменшується з 9,22–8,81 МПа·м^{1/2} до 7,25–6,29 МПа·м^{1/2} (табл. 3). Крім того, зниження тріщиностійкості викликане руйнуванням зерен твердого розчину при температурах ПС 1500 і 1600 °С, а це також полегшує розвиток тріщини під індентором. Збільшення вмісту крихкого AlN також зменшує тріщиностійкість композиту.

Для оптимізації механічних властивостей композиту твердого розчину нітриду алюмінію в нітриді титану синтезували порошок складу $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$. Консолідацію методом ПС нанокристалічного порошку проводили без застосування будь яких добавок у заданих температурно-часових умовах та з прикладенням тиску 120 МПа.

При 1400 °С формується кубічний нітрид алюмінію, що призводить до структурної трансформації в твердому розчині $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$. ПС при 1500 °С призводить до зниження вмісту c-AlN з одночасним підвищенням концентрації в системі гексагонального AlN. Також середній розмір зерна твердого розчину $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$ після ПС із витримуванням при 1600 °С менший за середній розмір зерна після ПС із витримуванням при 1400 °С.

Після ПС із витримуванням при 1600 °С у результаті розкладу метастабільних фаз твердого розчину випадає переважно h-AlN, значно твердіший за c-AlN. Реакційна ПС консолідація кубічного наноконкомпозиту твердого розчину $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$ в результаті високотемпературної обробки (1500–1600 °С) призвела до армування нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, що випадав із твердого розчину у вигляді нанокристалів розміром 10–60 нм. Така оптимізація композиції вихідного наноструктурного порошку нітридів титану і алюмінію та оптимізація параметрів реакційного ПС при температурах вище 1500 °С було отримано наноконкомпозит $TiN-AlN$, що мав кубічну матрицю складу $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$, армовану нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, який показав твердість за Віккерсом 24–29 ГПа.

Шостий розділ присвячено створенню методики реакційного ПС композитів $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$ із ламелярною наноструктурною V_xO_y/BN 3D-сіткою. Консолідований методом ПС у вакуумі та в потоці азоту карбід бору, а також об'ємні зразки композиту $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$ показали рекордні механічні властивості. Так, композит $V_4C-(V_xO_y/BN)$ із ~0,4% (мас.) BN мав максимальну твердість ~49 ГПа. Доведено, що під час реакційного ПС зменшується розмір кристалітів (зерен) карбіду бору і утворюється безперервна 3D-сітка границь зерен, що фактично є ламелярними шарами турбостратного нітриду бору та пронизуючого/заміщаючого його оксиду бору V_xO_y . Доведено, що 3D-сітка V_xO_y/BN є результатом реакцій N_2 із вихідним порошком карбіду бору в системі $V_4C/B_2O_3-N_2$,

активованих прямим проходженням електричного струму в процесі ПС. Показано внесок комплексної морфології композитів та, особливо, твердих фаз, синтезованих під час реакційного ПС по границях зерен карбіду бору, а також зміни співвідношення бору та вуглецю в самих зернах карбіду бору (утворення $B_{13}C_2$) у значне покращення механічних властивостей кераміки. Доведено, що такі фази можуть синтезуватися під час високоактивних термохімічних процесів, що відбуваються при прямому пропусканні електричного струму через порошкове тіло, в процесі реакційної іскро-плазмової консолідації в потоці азоту.

Для визначення впливу азотування на властивості спеченої кераміки були підготовлені суміші B_4C із різним вмістом h-BN (від 0,5 до 25% (мас.)). Ці гомогенізовані суміші спікали у вакуумній печі за аналогічним до вищенаведеного режимом без азотування (у вакуумі за 4–5 Па). Така сама серія експериментів була зроблена для ПС без ізотермічного витримування при 900 °С. Для аналізу 3D-сітки міжзеренних границь застосовано трансмісійний просвічуючий мікроскоп надвисокої роздільної здатності «FEI Titan™ G2 60-300».

Твердість за Віккерсом (*HV*) тестували твердоміром «MVK-E» («Akashi Co.», Японія) під навантаженням 9,8 N із часом витримування навантаження 15 с і подальшою стандартною процедурою на «ASTM C 1327-03». Локальну твердість визначали методом наноіндентування («NanoTest System», «Micro Materials», Великобританія). В цьому випадку застосовувався алмазний індентор Берковича з тристоронньою геометрією пірамідки за $\gamma = 70^\circ$.

Порошки карбіду бору (B_4C) консолідували в умовах реакційного ПС у потоці азоту. В процесі консолідації на поверхнях зерен карбіду бору утворювався шар гексагонального та/або турбостратного нітриду бору (h-BN, t-BN). При концентрації синтезованого в умовах ПС нітриду бору 0,4–1,5% (мас.) BN (залежно від часу витримування при 900 °С) синтезувалася нанокompозитна кераміка складу $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$. Найвищі значення твердості за Берковичем та Віккерсом продемонструвала кераміка з вмістом 0,4 % BN (відповідно, $56,7 \pm 3,1$ ГПа та $39,3 \pm 7,6$ ГПа, що відповідає твердості $B_{13}C_2$ -фази). Отримані значення твердості є значно вищими за твердість кераміки, консолідованої з того самого вихідного порошку та за тих самих умов ПС, але у вакуумі. Також ці значення суттєво перевищують дані по спеченій в ідентичних умовах у вакуумі кераміці для суміші B_4C , механічно змішаної з h-BN.

Менший розмір зерна (частинок порошку та зерна в кераміці) й контрольовані (модифіковані) в процесі ПС границі зерен – надзвичайно важливі чинники, які суттєво поліпшують функціональні властивості отриманої композитної наноструктурної $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ -кераміки. Проникнення азоту в агрегати (порошок) B_4C та вплив N_2 на шари В–О на границях зерен карбіду бору (механізм «корозії»), які мають місце після реакцій зменшують розміри кристалітів B_4C порівняно з розмірами частинок вихідного порошку карбіду бору. ТЕМ-дослідження високої роздільної здатності показало, що границі зерен карбіду бору складаються з ламелярних структур BN (рис. 20, а) і товщина кожного з шарів дорівнює 30–80 нм, а це відповідає розмірам, розрахованим із даних рентгенівської дифракції. Даними ТЕМ-мікроскопії також доведено (рис. 20, б), що тонкі шари B_xO_y чергуються з шарами BN і подекуди переривають їх (проникають у них), розділяючи, таким чином, зерна нітриду бору. Як вже було зазначено вище, більш чітко можна прослідкувати границі B_xO_y -шару в місцях, де оксид знаходиться між зерном B_aC_b та шаром BN. Важливим є й факт, що шари нітриду бору та шари В–О чергуються між собою і проходять паралельно границям зерен карбіду бору, утворюючи фактично безперервну 3D-сітку з ламелярною структурою.

Отже, реакційне ПС наноструктурного порошку B_4C призводить до утворення мікронного або ж субмікронного матричного скелету карбіду бору, пронизаного 3D-структурованою сіткою границь складу $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$. Це, в свою чергу, спричинює значне покращення механічних властивостей отриманої легкої кераміки. Саме така

унікальна наноструктура й викликає значне зростання твердості отриманого нанокompозиту.

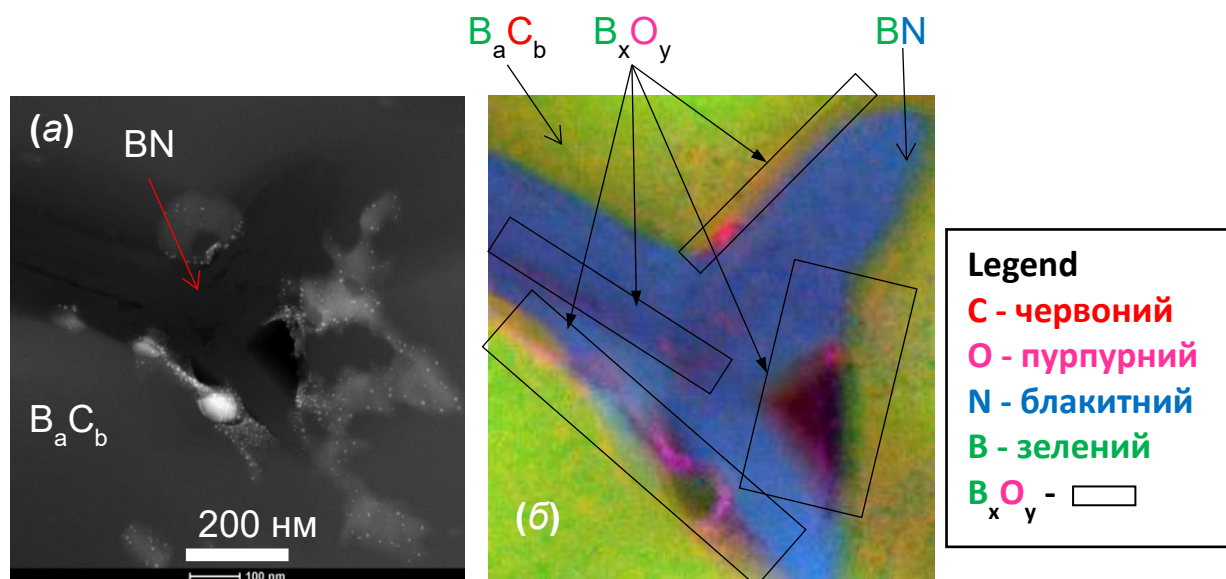


Рис. 20 – (а) – СТЕМ-фотографія («FEI TitanTM G2 60-300») композиту $V_aC_b-(B_xO_y)/BN$ із ламелярною міжзеренною границею V_xO_y/BN ; (б) – ЕДС-елементна карта сектору (а)

Отже, кераміку, консолідовану реакційним ПС у потоці азоту, слід класифікувати як $V_aC_b-(B_xO_y)/BN$ -нанокompозит із безперечною 3D-сітковою структурою, утвореною зернами карбиду бору і ламелярними V_xO_y/BN -границями зерен. Із раніше опублікованих даних відомо, що деякі V_xO_y -субоксиди демонструють надзвичайно високу твердість, близьку до твердості кубічного нітриду бору (с-BN), але зазвичай вони кристалізуються під час синтезу при надвисокому тиску. Це ж слід сказати й про традиційний синтез турбостратного нітриду бору (t-BN). Нами доведено, що такі фази можуть синтезуватися під час термохімічних процесів, які відбуваються при прямому пропусканні електричного струму через порошкове тіло в процесі реакційної ПС-консолідації в потоці азоту.

У даному дослідженні ми проаналізували дані компресійних тестів методом «Split-Hopkinson Pressure Bar» (SHPB) та індентування за Віккерсом композитів на основі V_4C_3 , консолідованих реакційним ПС у потоці азоту (табл. 4). Модифіковані границі $V_aC_b-V_xO_y/BN$ -нанокompозиту можуть забезпечити пластичність зазвичай надзвичайно крихкого композиту. В табл. 4 наведено залежності напруження σ_{max} від деформації ε_{max} , а динамічної в'язкості руйнування S від умов реакційного ПС.

Консолідацію ПС проводили під тиском 30, 60 та 100 МПа, в атмосфері Ar (інертна консолідація) або N_2 (реакційна), з часом нагрівання 25 або 40 хвилин до температури 1800 °C (умови консолідації та параметри отриманих зразків наведено в табл. 4). Для всієї серії експериментів застосовували однакову наважку порошку. Кінцеві розміри зразків дорівнювали 10 мм у діаметрі та 7 мм по висоті.

Для одновісного компресійного тестування (SHPB, Наньянський технологічний університет (NTU), Сінгапур) були виготовлені циліндричні зразки висотою 6 мм та діаметром 10 мм. Швидкість деформації в системі SHPB становила 1000 s^{-1} . SHPB-система складалася зі сталевого ударника діаметром 20 мм і довжиною 300 мм з наконечником із ітрій-алюмінієвого гранату, зафіксованим на 400 мм-му сталевому циліндрі з приймачем удару довжиною 1200 мм і трансмітером тієї самої довжини. І приймач удару, і трансмітер були забезпечені тензодатчиками з калібрувальним фактором 2.11 («TML-strain gauges», «Sokki Kenkyujo Co. Ltd.», Токіо, Японія). Сигнал із тензодатчиків використовували для розрахунку напруження та деформації.

Розрахунок виконували за стандартною методикою з використанням теорії однопараметрової еластичної хвилі для пульсуючого розповсюдження в ударнику (*SHPB-theory*). Чітко видно, що поведінка під дією SHPB-навантаження консолидованих у потоках аргону (*U*) та азоту (*V*) зразків різна. Кераміка, консолидована в потоці N_2 (зразок *V*), показала вищі значення деформації $\varepsilon_{\max} = 0,0209$ та $\sigma_{\max} = 1223$ МПа – проти $\varepsilon_{\max} = 0,0117$ і $\sigma_{\max} = 740$ МПа для зразка *U*, консолидованого в аргоні. Динамічна в'язкість руйнування *S* зразків карбіду бору, консолидованих в азоті та аргоні, склала, відповідно, 18,33 та 6,5 МДж/м² (табл. 4). Важливо також, що кераміка, реакційно консолидована в потоці азоту, показала ще й вищі статичні механічні характеристики порівняно з консолидованою в інертній атмосфері аргону. Так, зразок *V* продемонстрував твердість за Віккерсом $HV = 34,9$ ГПа та тріщиностійкість $K_{1c} = 4,56$ МПа·м^{1/2} – порівняно зі значно меншими значеннями $HV = 22,5$ ГПа та $K_{1c} = 2,51$ МПа·м^{1/2} для зразка *U* (ПС в Ar). У свою чергу, більш комплексний режим ПС консолидації (зразок *Z*) – за якого в температурному інтервалі 700–1100 °С протягом 20 хвилин спікання проводили в потоці азоту, а надалі атмосферу змінили на інертну (Ar) і нагрівали до 1100–1800 °С впродовж 5 хвилин – дав деяке покращення динамічної в'язкості руйнування порівняно з керамікою *U* та значне покращення її тріщиностійкості, а саме 6,13 у *Z* проти 4,56 у *V* та 2,21 у *U* відповідно.

Важливо також зазначити, що твердість σ_{\max} і *S* не сильно відрізняються для зразків *U* і *Z*, тоді як ε_{\max} та K_{1c} більші для зразка *Z*. А за співвідношенням трьох параметрів – твердості, тріщиностійкості та динамічної в'язкості руйнування – кераміка, консолидована реакційним ПС (зразок *V*), значно краща за кераміки, консолидовані в аргоні та зі змінною атмосферою ($N_2 \rightarrow Ar$). Привертає увагу і те, що ПС у потоці N_2 дає змогу підняти відносну густину (при однаковому температурно-часовому режимі консолидації) з 89% (зразок *U*, ПС в аргоні) до 91% (*V*) і навіть до 93,8% (*Z*). При цьому розмір кристалітів, за даними рентгеноструктурного аналізу, в усіх трьох випадках практично однаковий і складає ~100 нм. З цих експериментів можна зробити висновок, що застосування реакційної ПС консолидації не лише покращує статичні механічні властивості, а й дає можливість суттєво (на ~500%) покращити динамічні характеристики карбіду бору. Надалі була проведена серія експериментів з реакційної ПС-консолидації карбіду бору в потоці азоту з прикладеним одновісним тиском 30, 60 та 100 МПа і часом азотування 25 та 40 хвилин (серія зразків *A*, *B* і *C*, *A**, *B** (див. табл. 4)). Згідно з даними зведеної табл. 3.1 для зразків *A*, *B* і *C*, консолидованих ПС впродовж 25 хв, збільшення прикладеного тиску *P* із 30 МПа (зразок *A*) до 60 МПа (зразок *B*) збільшує як відносну густину – з 90,5% для зразка *A* до 95% (для *B*), так і напруження σ_{\max} – із 713–723 до 925–1185 МПа. Водночас, зі збільшенням σ_{\max} відчутно зростає й твердість кераміки (табл. 4) та тріщиностійкість K_{1c} .

Також зростає значення деформації ε_{\max} : якщо для зразка, отриманого ПС із тиском 60 МПа, відносно до зразка, отриманого при тиску 30 МПа, ε_{\max} зростає несуттєво (з 0,0124–0,0134 до 0,0199–0,0209), то вже при збільшенні тиску під час ПС до 100 МПа ε_{\max} кераміки кардинально збільшується до 0,0593–0,0598 (табл. 4 та рис. 21, б). Найвідчутнішим же є збільшення динамічної в'язкості руйнування. З табл. 6.1 та рис. 6.3, б видно, що при зростанні тиску *P* при ПС із 30 до 100 МПа динамічна в'язкість руйнування *S*(*P*) зростає, повторюючи параболічну залежність $S = 0,0023P^2 + 0,0496P + 2,96$. Така залежність (рис. 6.3) має місце завдяки більш відчутному зростанню динамічної в'язкості руйнування ε_{\max} , ніж σ_{\max} для кераміки, консолидованої при вищому прикладеному тиску під час ПС. Крім того, зразок *C* показав найвищу відносну густину ~98%. Слід також відзначити, що зі збільшенням тиску при ПС з 60 до 100 МПа твердість кераміки не змінюється (табл. 4), хоча, водночас, тріщиностійкість K_{1c} продовжила зростати.

Таким чином, нами показано, що збільшення твердості корелює зі зростанням σ_{\max} , тоді як практично незмінна твердість при одночасному зростанні тріщиностійкості K_{1c} корелює з ε_{\max} . Вплив же умов консолидації (параметрів спеченої кераміки) на її динамічну в'язкість руйнування *S* є більш комплексним. Наприклад, у випадку зразків *A** і *B** (див. табл. 4)

існують кореляція $HV-\sigma_{\max}$ та криві напруження/деформації ($\sigma-\varepsilon$) (рис. 21, б), які мають вищі значення ε_{\max} порівняно із залежністю $\sigma-\varepsilon$ для зразків А і В. Водночас, відносна густина для зразків практично однакова А*, В* та В – відповідно, 94,5, 95,2 та 95,0%, і лише для зразка А відносна густина становить 90,5%. Найважливішим же результатом слід вважати те, що більший час азотування під час ІПС дає змогу краще сформуватися 3D-сітці границь і, як результат, отримане вище значення ε_{\max} такої кераміки призводить до зростання динамічної в'язкості руйнування.

Азотована під час реакційного ІПС кераміка продемонструвала пластичність (рис. 21, б). Така пластичність традиційно крихкого карбіду бору віднесена нами на рахунок зернограничної модифікації, що полягає в створенні структурованої 3D-сітки зернограничних фаз у системі В-С-N-O (див. попередній підрозділ). Створення такого наноструктурного композиту вплинуло як на його консолідацію, так і на зміцнення кераміки.

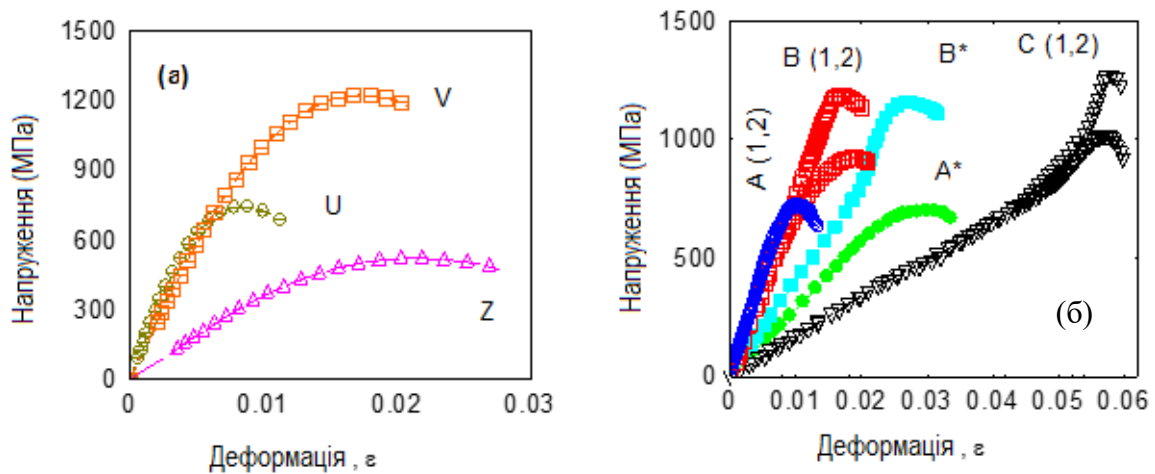


Рис.21 – Криві напруження/деформації, розраховані за результатами SHPB- випробувань зразків карбіду бору, консолідованих ІПС (табл. 4)

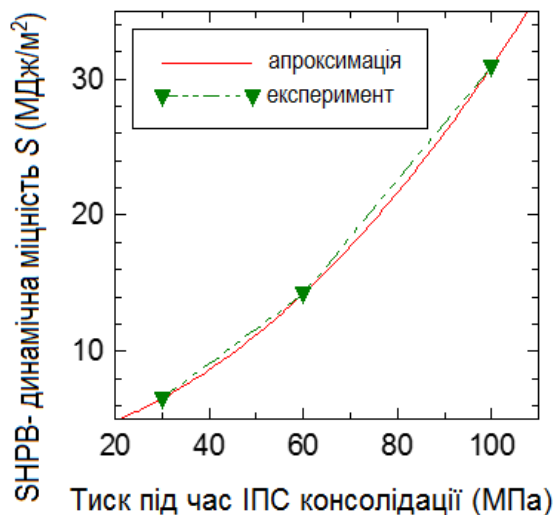


Рис. 22 – Співвідношення динамічної в'язкості руйнування (SHPB) та максимального прикладеного тиску при ІПС-консолідації (зразки А, В, С)

Але рівень впливу кожного процесу, що має місце під час реакційного ІПС, на кожен параметр реакційно консолідованої кераміки різний. Саме тому маніпулювання параметрами реакційного ІПС надає можливість тонкого управління наноструктурою, хімією та структурою 3D-границь і, як результат, управління механічними властивостями кераміки.

Отже створено методику реакційного ІПС унікальних композитів $B_aC_b-(B_xO_y/VN)$ з ламелярною 3D-сіткою нано- B_xO_y/VN . Кращий композит $B_4C-(B_xO_y/VN)$ з ~0,4% (мас.) VN та максимальною твердістю за Берковичем продемонстрував твердість за Віккерсом ~49 ГПа. А всі реакційно консолідовані в потоці азоту композити продемонстрували твердість за Віккерсом при навантаженні 9,8 кН (1 кг) 32–49 ГПа. Показано внесок комплексної

морфології композитів, і особливо твердих фаз, синтезованих під час реакційного ІПС, на границях зерен карбіду бору, зміни співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду

Таблиця 4 – Код зразка, режим ІПС, статичні та динамічні механічні властивості, фрактографічний аналіз зразків, зруйнованих під час SHPB- тестування, та розмір кристалітів за даними рентгеноструктурного аналізу

Код зразка	Тиск P [МПа, робоча атмосфера] і час ІПС [хв]	HV [ГПа]	$K1c$ [МПа·м ^{1/2}]	SHPB-максимальний стрес σ_{max} [МПа]	SHPB-максимальне напруження ϵ_{max}	SHPB-динамічна в'язкість руйнування S [МДж/м ²]	Коефіцієнт n	Фрактографічний аналіз уламків після SHPB-тесту (див. рис. 10 а-ф)	Розмір кристалітів за даними рентгеноструктурного аналізу [нм]
<i>U</i>	60 (Ar)/ 6 хв	22,51	2,21	740	0,0117	6,50	-	Відносно однорідні уламки середніх розмірів	101
<i>V</i>	60 (N ₂)/ 6 хв	34,9	4,56	1223	0,0209	18,33	-	Відносно однорідні маленькі уламки	111
<i>Z</i>	60 (N ₂ /20 хв до 1100 °С і 5 хв до 1800 °С в Ar)	24,4	6,13	522	0,0278	10,44	-	Відносно однорідні маленькі уламки	99.8
<i>A1</i>	30/(N ₂) 25 хв	27,4	3,17	713	0,0134	6,52	1,50	Відносно однорідні уламки середніх розмірів	163
<i>A2</i>	30/(N ₂) 25 хв	-	-	723	0,0124	5,77	-		
<i>B1</i>	60/(N ₂) 25 хв	35,6	4,18	925	0,0209	12,95	2,39	Два типи уламків: 1) кілька великих уламків; 2) маленькі уламки	146
<i>B2</i>	60/(N ₂) 25 хв	-	-	1185	0,0199	14,22	-		
<i>C1</i>	100/(N ₂) 25 хв	34	5,31	1014	0,0598	29,83	2,37	Два типи уламків: 1) голки; 2) значна кількість маленьких уламків	131
<i>C2</i>	100/(N ₂) 25 хв	-	-	1270	0,0593	30,93	-		
<i>A*</i>	30/(N ₂) 40 хв	24,8	7,55	701	0,0338	15,04	2,32	Два типи уламків: 1) такі самі уламки, як і <i>A1</i> , <i>A2</i> ; 2) надзвичайно малі уламки, як і <i>C1</i> , <i>C2</i>	99
<i>B*</i>	60 / (N ₂) 40 хв	35,2	6,18	1153	0,0319	20,70	2,37	Два типи уламків: 1) такі самі уламки, як і <i>A1</i> , <i>A2</i> ; 2) надзвичайно малі уламки, як і <i>C1</i> , <i>C2</i>	108

бору (утворення $B_{13}C_2$) та значне покращення механічних властивостей давно відомої кераміки. Доведено, що динамічні механічні властивості карбіду бору можуть контролюватися дизайном композитів на основі B_4C , в яких границі між матричними B_4C – B_4C -зернами модифікуються. Створення 3D-сітки границь дало змогу управляти твердістю, тріщиностійкістю, ε_{\max} та σ_{\max} і в 5 разів збільшити динамічну в'язкість руйнування кераміки з 6–12 до 30–31 МДж/м² (рис. 22). Фрактографічний аналіз протестованої кераміки дозволив визначити механізми кардинального збільшення динамічної в'язкості руйнування. П'ятикратне покращення даних властивостей об'ємної й легкої B_4C -кераміки та її тріщиностійкості (з 2,2–4,0 до 5,0–7,5 МПа·м^{1/2}) дозволяє запропонувати їх подальше використання в якості елементів цілої низки конструкцій, і в т.ч. захисних.

Сьомий розділ присвячено аналізу особливостей низькотемпературного ІПС карбіду бору, його фазовому складу та механічним властивостям. Вагомий вплив на процес консолідації має вихідний порошок карбіду бору, що пов'язано з його хімічним і фазовим складом (коли кількість добавок може подекуди доходити до 5 вагових відсотків), розміром частинок, морфологією та рівнем агломерованості порошку. Відомо, що частинки порошку карбіду бору, як правило, вкриті плівкою оксидів бору, а сам порошок містить відносно високу кількість вільного вуглецю, що впливає на співвідношення бору до вуглецю в карбіді бору, яке коливається в діапазоні від $B_{10,4}C$ (8,8% (ат.) C) до B_4C (20% (ат.) C). Доведено, що при консолідації зразків B_4C присутні оксиди бору B_2O_3 , B_2O_2 і BO випаровуються та інтенсифікують спікання, а одночасно суттєвий внесок у процес консолідації вносять вільні B та C.

Для отримання під час ІПС високого тиску було виготовлено комплекс матриць, що складався із зовнішньої прес-форми з графіту підвищеної міцності, внутрішньої матриці і пуансонів із такого самого графіту та вкладок із карбіду кремнію або карбіду вольфраму, розрахованих на тиск 300 МПа, що забезпечували можливість передачі тиску до 1 ГПа. Між графітовими пуансонами та SiC- або WC-пуансонами вміщували диски з карбіду вольфраму, що зменшували навантаження на графітові пуансони.

У випадку ІПС-консолідації в низькотемпературному режимі під тиском 300 МПа використовували матрицю, яка мала внутрішні пуансони та вкладки з SiC і була розрахована на консолідацію зразків діаметром 10 мм та висотою 7 мм. Завдяки зниженню температури консолідації до 1600 °C стало можливим використання карбіду вольфраму в якості матеріалу внутрішніх пуансонів. Також це дозволило розробити внутрішні матриці для отримання зразків діаметром 20 мм та з ідентичною висотою 7 мм. Більш детально пристрій для ІПС із високим тиском описано в роботах. Режими ІПС наведено в табл. 5.

Таблиця 5 – Режим ІПС (максимальна температура, час витримання, тиск), відносна густина, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість K_{Ic} , динамічна в'язкості руйнування (SNPB) S , максимальне напруження σ_{\max} , максимальна деформація ε_{\max}

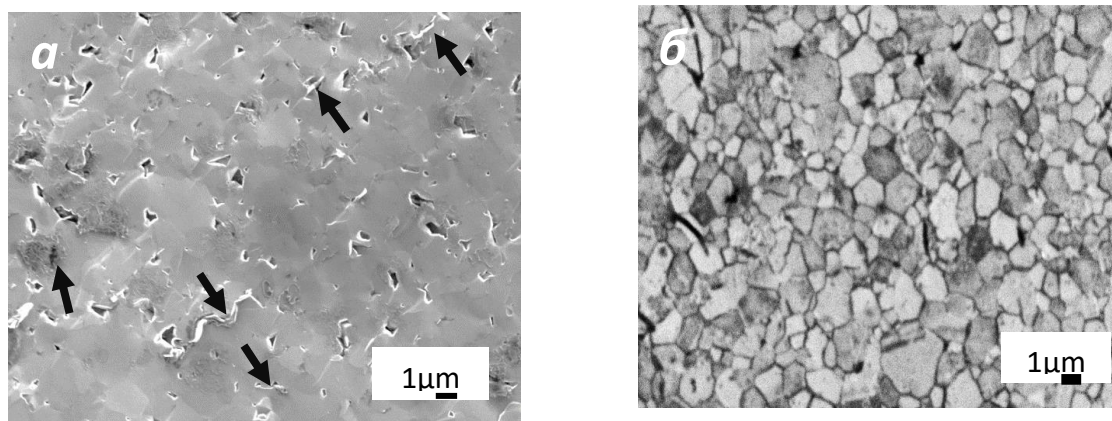
Зразки	Режими ІПС	Відносна густина (г/см ³)	HV (ГПа)	K_{Ic} (МПа·м ^{1/2})	S (МДж/м ²)	σ_{\max} (МПа)	ε_{\max}
A	1600°C/20хв/ 300 МПа	95,6	27,6± 1,8	6,6±0,7	19,3	1420	0,071
B	2100°C/10хв/ 50 МПа	97,8	35,3± 2,6	3,8±0,4	5,1	486	0,0146

*Густину зразків визначали за методом Архімеда, виходячи з теоретичної густини B_4C (2,52 г/см³)

Варто зазначити, що умови ІПС і криві залежності відносного зсуву від температури сильно відрізняються, але обидва зразки A і B показують високе відносне ущільнення. Це зумовлено наявністю рідкої фази B_2O_3 , яка сприяла ущільненню B_4C за механізмом випаровування і конденсації газоподібних оксидів B_2O_3 , BO і CO . Подальшого

сповільнення ущільнення в нашому випадку не виявлено, хоча зразок *B* консолідовано ІПС при подібних високих температурах.

Аналіз наших результатів та літературних джерел підтвердив, що при низьких температурах випаровується лише V_2O_5 , тоді як при високих температурах ІПС-газоподібним є в основному CO . Співвідношення V/C розраховували для кожного зразка за результатом 8–12 вимірювань. Чітко зафіксовано збагачення зразка *A* вуглецем, що й показало зменшення співвідношення V/C до 3,2–3,3 із 3,7–3,9 у вихідному порошку. Співвідношення ж V/C у зразку *B* перевищило значення для вихідного порошку і склало 4,1–4,3. Присутність же вільного вуглецю в зразку *A* підтверджено СЕМ (рис. 23, *a*). Отже, можна прийняти зразок *A* за композит V_4C-C , а зразок *B* – це фактично чистий V_4C . Звичайно, така різниця в композиції двох керамік дозволяла очікувати, що й механічні властивості будуть сильно відрізнятися. Очікувалося, що присутність вуглецю підвищить пластичність зразка *A* і знизить його твердість.



a) зразок *A*; *b*) зразок *B*

Рис.23 – СЕМ-структура (стрілками вказано вільний вуглець на границях зерен V_4C)

Із даних табл. 5 видно, що твердість HV зразка *A* нижча за *B*, але все ж таки вони є доволі привабливими. Водночас, зразок *A*, що містив вільний вуглець, продемонстрував набагато вищу тріщиностійкість та динамічну в'язкість руйнування порівняно з керамікою, отриманою при вищій температурі без прикладення високого тиску 300 МПа. Таке саме покращення тріщиностійкості в кераміках, консолідованих ІПС, зафіксовано також і для Si_3N_4 з добавкою графену. При цьому для багатьох композитів на основі V_4C збільшення тріщиностійкості не супроводжується зниженням твердості. Це має місце, наприклад, у недавно отриманому ІПС-композиті $V_6O_5-V_4C$. Покращення ж тріщиностійкості зразка *A* не може бути пояснена лише вільним вуглецем на границях зерен зерна – 1,2 мкм проти 1,7 мкм – карбиду бору, оскільки менший розмір у кераміці, отриманій у цих умовах ІПС, і, як результат, більша об'ємна фракція границь зерен (рис. 23, *b*) також вплинули на тріщиностійкість. Водночас, відмінність у розмірах зерен обох керамік не настільки визначальна, тому, все ж таки, присутність вільного вуглецю лише в зразку *A* – більш прийнятний аргумент для покращення тріщиностійкості. У обох зразків *A* і *B* маленьких уламків карбиду бору не було, оскільки ϵ_{max} досить невелика порівняно з азотованими композитами, описаними в розділі 6 дисертації (табл. 5). Зразок *A* руйнується більш пластично, тоді як зразок *B* показав пряму лінію руйнування з гострими краями, характерну для руйнування традиційно крихкого карбиду бору.

Аналіз поверхонь руйнування та форми тріщин після SHPB-тесту та ЕДС-аналіз макродефектів і пор показали відсутність прямої й беззаперечної кореляції між поведінкою керамік *A* і *B* та їх морфологією. Схожі результати отримано для композитів на основі карбиду бору з 3D-ламельною сіткою границь, отриманих реакційним ІПС в атмосфері N_2 і описаних у розділі 6 даної роботи. Відмінність же у цьому випадку полягає в тому, що при нижчій твердості отримано вищі значення σ_{max} та S (табл. 5).

Також встановлено, що кераміка, консолідована при тиску 300 МПа та температурах ізотермічної витримки 1700 та 1800 °С, показала значення тріщиностійкості, динамічної в'язкості руйнування та σ_{\max} в інтервалі значень між отриманими для зразків *A* (ІПС при 1600 °С) та *B* (ІПС при 2100 °С). І хоча виявлено деяке підвищення ε_{\max} кераміки, консолідованої при 1700 °С (табл. 5), воно, все ж таки, є значно нижчим за ε_{\max} композиту на основі карбіду бору, отриманого реакційним ІПС в азоті.

Управління та покращення механічних властивостей ковалентного твердого, але традиційно крихкого карбіду бору є нетривіальною задачею, цьому присвячено цілу низку недавніх досліджень, які розглядають питання комплексної кореляції між властивостями вихідного матеріалу–консолідацією–властивостями отриманих керамік. Така комплексна кореляція необхідна через:

- велике розмаїття вихідних матеріалів (порошків), що різняться за розміром частинок, формою, гомогенністю, співвідношенням бору до вуглецю в твердому розчині та, звичайно, добавками;
- особливості консолідованої кераміки (густина й мікро- та наноструктурованість);
- специфічні аспекти технологій отримання (без тиску чи із застосуванням зовнішнього тиску, консолідація в присутності рідкої фази чи твердофазне спікання);
- розмаїття реакцій під час консолідації, що спричинює формування вторинних фаз.

Показано, що на кінцеві структурно-чутливі властивості кераміки можна суттєво вплинути застосуванням технологій консолідації під тиском. Традиційно покращення механічних властивостей досягається внесенням різних добавок. Добавки можуть бути як активаторами (або сповільнювачами) спікання, так і такими, що не впливають на консолідацію, але кардинально міняють структуру і, як результат, маємо справу зі структурно-чутливими властивостями. При цьому оптимальний вміст добавок у кожному випадку і для кожного методу консолідації та, навіть, для одного методу, але різних умов виникнення структурно-чутливих властивостей буде кардинально відрізнятися.

Фрактографічний аналіз показав, що рідкі фази з кремнієм вступають у реакції під час ІПС-консолідації з карбідом бору, вільним вуглецем або з В–О-фазами. Одним із наслідків цих реакцій є зміна композиції самого карбіду бору.

Тонкі плівки, що містять Si або нанорозмірні осажені частинки складу Si–B–C–O(N), були ідентифіковані на границях зерен карбіду бору. Шари сполук кремнію на границях зерен та на потрійних стиках між зернами карбіду бору чітко видно на мікроструктурі зразка з порошку *B*, що містить Si-сполуки. В результаті реакційного ІПС у потоці азоту в кераміці з'являється ще й h-BN. В усіх зразках присутній вільний вуглець (графіт). Всі наведені фази демонструють ламелярну морфологію та локалізуються по границях зерен карбіду бору. У місцях же скупчення графіту в зразках спеченого карбіду бору шари графіту мають розміри, співставні з зернами карбіду бору.

Отже, доведено, що зерна карбіду бору змінюють свою композицію під час ІПС-консолідації і це очікувано впливає на механічні властивості консолідованої кераміки. На потрійних стиках та по границях зерен матричного карбіду бору локалізуються багаточислові (ламелярні) домішкові фази. Зерна на цих стиках, як правило, ідентифікуються як SiC із морфологією кутової призми, тоді як менші зерна мають сферичну або зіркоподібну морфологію і є комплексом сполук Si–B–C–N(O). Важливою особливістю малих зерен на потрійних стиках є їх походження від виникаючих у процесі ІПС рідких фаз. Також похідними від цих фаз у процесі ІПС-консолідації є тонкі плівки збагачених кремнієм сполук Si–B–C–N(O) на поверхнях зерен карбіду бору та локалізовані сферичні нано-преципітати (осажені нанозерна), локалізовані по границях матричного карбіду бору. І також на границях зерен зафіксовані ламелярні шари графіту та моношари розупорядкованого по осі *c* гексагонального BN (турбостратного нітриду бору), який формується в процесі реакційного ІПС у потоці азоту.

При руйнуванні кераміки під час тестування на вигин працюють різні механізми руйнування, які можна ідентифікувати як трансзеренні та міжзеренні.

Розлам по трансзеренному типу зафіксовано у випадку великих зерен карбіду бору і SiC на потрійних стиках між зернами матричного B_4C . Маленькі ж зерна B_4C та невеликі зерна і ламелярні шари по границях зерен демонструють руйнування за механізмом витягування та міжзеренного розтріскування. З одного боку, такі зерна B_4C вириваються з матриці, а з іншого – сферичні зерна комплексних фаз нерідко працюють як фіксатори зерен B_4C , утримуючи їхні кути або й цілі блоки зерен карбіду бору. І також фрактографічний аналіз показав, що міжзеренні ламелярні фази особливо великі за розміром і вносять свій вклад у витягування зерен B_4C за механізмом міжзеренного проковзування. Таке проковзування індивідуальних зерен або цілих блоків зерен активізується по плівках сполук кремнію на поверхнях зерен B_4C та по границях між ними. Ця ситуація досить комплексна, оскільки, на відміну від проковзування по плівках кремнієвих фаз, зерна можуть гальмуватися на нанозернах тих самих кремнієвих сполук, що знаходяться на потрійних стиках.

Таблиця 6 – Фізичні та механічні властивості керамік карбіду бору, отриманих реакційним та нерекційним ІПС вихідних порошків А і В

Зразок	Відносна густина, %	Тріщиностійкість за даними індентування*, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Міцність на вигин за даними триточкового тестування, МПа	
			$\sigma = 25$	$\sigma = 1600$
A-N ₂	96,2	4,1±0,7	574±16	612±14
A-Ar	98,6	4,6±0,4	508±21	598±17
B-N ₂	97,0	4,4±0,3	394±17	532±11
B-Ar	97,9	4,7±0,5	329±21	373±12

* K_{IC} розраховувалася з довжини тріщини, отриманої з відбитка індентора при навантаженні 1кг (9,8 N) за формулою К. Нііхари для твердих матеріалів

** теоретична густина B_4C прийнята як 2,52 г/см³

Якщо ж зерна B_4C не вириваються, невеликі нанозерна сполук кремнію стають точками відхилення тріщин від таких зерен. У випадку тестування на вигин при кімнатній температурі основним механізмом руйнування є трансзеренне розтріскування зерен B_4C . У керамічних же зразках, які тестували при високій температурі, маленькі зерна сполук кремнію часто знаходилися дуже близько від місць зародження тріщин.

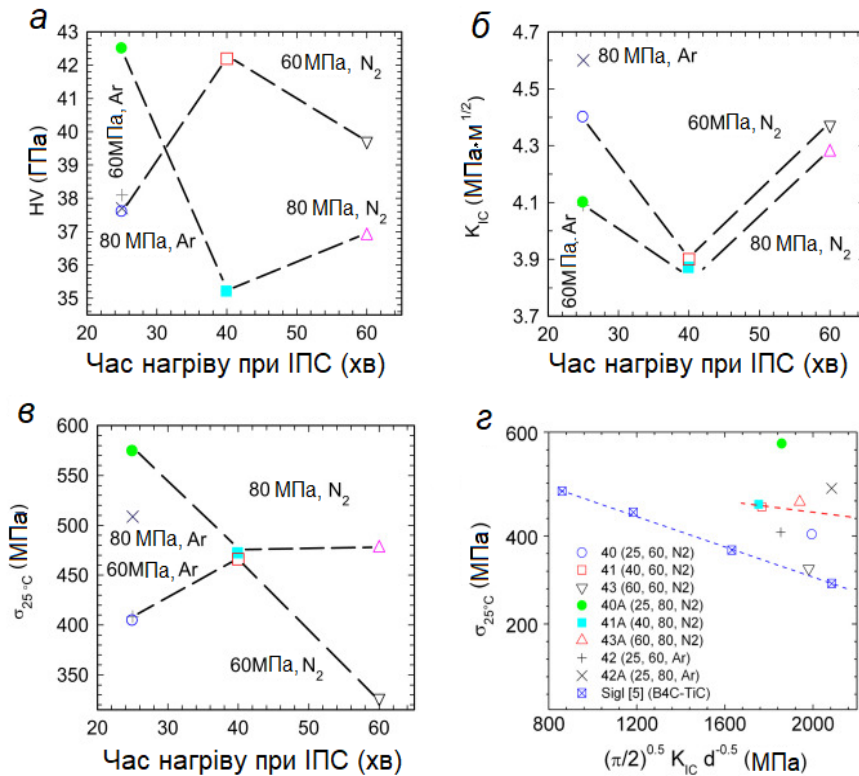
З одного боку, закристалізований із розплаву оксид кремнію є однією з причин субкритичного розтріскування та зменшення міцності на згин зі зростанням температури тестування моновітних Si_3N_4 , SiC та Si_3N_4 -SiC-композитів. З іншого ж боку, в зразках SiC, отриманих хімічним випаровуванням/осадженням, що не мають у своєму складі вільного оксиду кремнію, міцність на згин зростає за наявності температури тестування в діапазоні 900–1500 °С. Присутність закристалізованого оксиду кремнію по границях зерен та на потрійних стиках (як правило, у вигляді зіркоподібних зерен на потрійних стиках із променями, що пронизують границі зерен) у досліджуваних нами зразках може впливати на розтріскування багатих на кремній зразків, і особливо при високих температурах тестування.

Доведено, що на міцність на вигин, і особливо високотемпературну, впливають синтезовані на потрійних стиках та по границях матричної фази B_4C сполуки кремнію. Вони впливають на значення міцності шляхом формування мікротріщин (відкриття тріщин), а також через відхилення в напрямі розповсюдження тріщини, пояснюване різницею в температурних коефіцієнтах розширення карбіду бору та сполук кремнію.

Отже карбід бору, консолідований ІПС-консолідацією з тиском 300 МПа (А) при 1600 °С, продемонстрував тріщиностійкість 6,6±0,7 МПа·м^{1/2} та динамічну в'язкість руйнування 19,3 МДж/м² проти 3,8±0,4 МПа·м^{1/2} та 5,1 МДж/м² відповідно у B_4C ,

консолідованого при вищій температурі. Високі характеристики кераміки були отримані за рахунок пригнічення росту зерна при низькотемпературному ІПС. Також присутність вільного вуглецю на границях між зернами карбіду бору збільшує пластичність традиційно крихкого B_4C . Проаналізовано вплив домішок у вихідних порошках на міцність на вигин. Показано, що залежно від режиму та атмосфери ІПС-консолідації і від властивостей вихідного порошку кераміка показала міцність при кімнатній температурі в діапазоні 350–550 МПа. Високотемпературна міцність отриманої кераміки перевищує 400 МПа, що є вищим значенням за всі отримані та опубліковані даними іншими дослідниками для монолітного B_4C . В розділі також розглянуто механізм розтріскування/зміцнення, що вплинув на підвищення міцності отриманих керамік.

У восьмому розділі роботи проаналізовано міцність на триточковий вигин карбіду бору



а) твердість; б) тріщиностійкість; в) міцність на згин σ при кімнатній температурі $25^\circ C$; г) розрахунок σ при $25^\circ C$
Рис. 24 – Залежність механічних властивостей від режимів ІПС

На рис. 25, б залежність міцності на вигин при кімнатній температурі (σ при $25^\circ C$) від тріщиностійкості карбіду бору та композитів на його основі для чистого карбіду бору та карбіду бору з різними домішками (композитів). На цьому графіку зведено як доступні літературні дані, так і дані, отримані безпосередньо нами в даному та попередніх дослідженнях. На рис. 25, б чітко спостерігається зниження σ при $25^\circ C$ зі зростанням K_{1C} карбіду бору та керамічних композитів на його основі. У випадку карбіду бору цей ефект може бути віднесений до наявності макроскопічних дефектів у консолідованому ІПС карбіді бору.

та композитів на його основі. Реакційна ІПС-консолідація в потоці N_2 , тиск 80 МПа та довший час азотування під час ІПС призводять до кращого ущільнення кераміки до відносної густини 95–98,6%. Проаналізовано вплив параметрів ІПС-консолідації на твердість K_{1C} і σ при $25^\circ C$ (рис. 24). На рис. 26, а наведено залежність твердості за Віккерсом HV від тріщиностійкості карбіду бору та композитів на його основі. Графік залежності включає дані, опубліковані іншими дослідниками, та дані отримані нами в даному та попередніх дослідженнях.

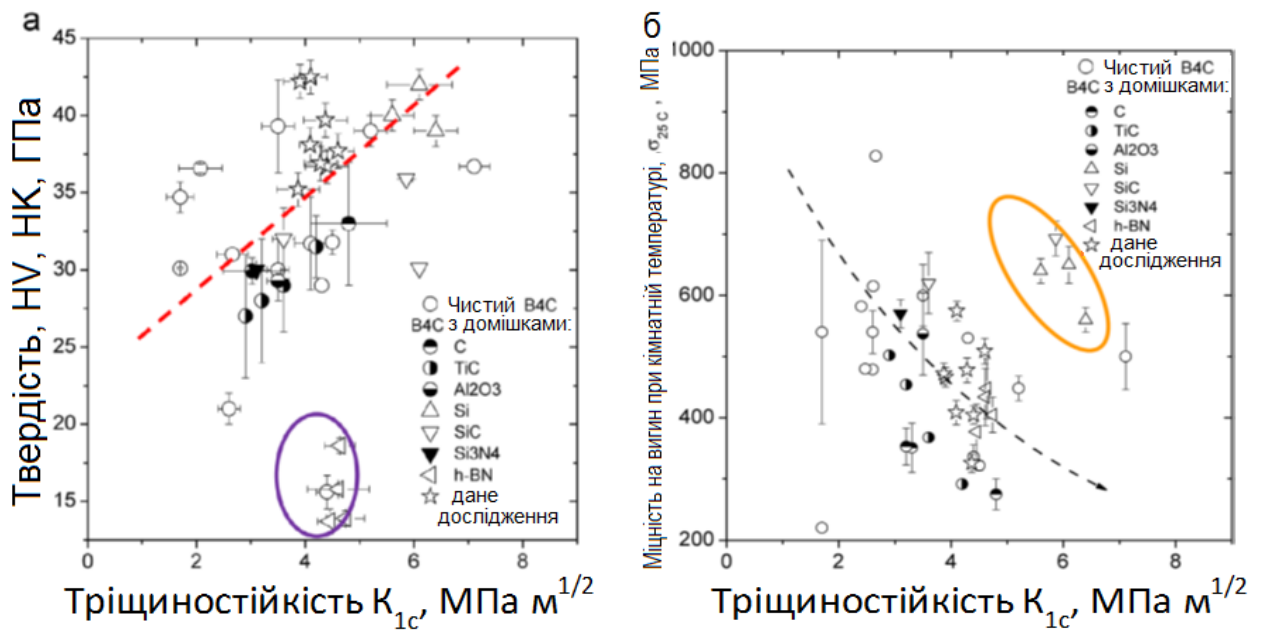


Рис. 25 – Аналіз залежності впливу домішок на твердість за Віккерсом HV (а) та залежність міцності на вигин σ при 25°C (б) від тріщиностійкості K_{1c} керамік на основі карбіду бору, отриманих нами та іншими групами дослідників

Між матричним карбідом бору та вторинними боридами міжфазне розтріскування було викликане значною пружною анізотропією боридів і невідповідністю між коефіцієнтами термічного розширення фаз. Згідно з СЕМ-ЕДС-аналізом, в отриманій нами кераміці в потрійних стиках локалізувалися фази з системи Si–B–C(O, N).

Механізм руйнування залежить у нашому випадку від таких параметрів кераміки, як: мікроструктура й розмір зерна матричного BC, h(t)-BN(C)- та Si–B–C(O, N)-вторинних фаз, природа цих фаз, контроль за їх взаємодією між собою, а також релаксація локальних напружень на границях розділу між матрицею та фазами-включеннями. Тоді як стан BC-матриці найбільше впливає на механізм руйнування і при меншому розмірі зерна матриця карбіду бору переважно руйнується за інтерзеренним механізмом, вторинні фази за певних умов можуть також змінити механізм руйнування. Для композиту матричного карбіду бору з карбідом кремнію характерні дві області властивостей при високому та низькому значеннях K_{1c} . У випадку, коли зерна SiC відносно великі, вони руйнуються за трансзеренним механізмом і не можуть виконувати роль фіксаторів.

Важливо зазначити, що кераміка, отримана реакційним ПС у N_2 , продемонструвала міцність на вигин σ при 1600°C на ~ 100 МПа більшу, ніж кераміка, консолідована в тому-ж режимі ПС, але в аргоні. Слід також зазначити, що під час руйнування при 1600°C у зразках, консолідованих у потоці азоту, зафіксована пластичність, але її вклад при цій температурі досить помірний.

На рис. 26 наведено залежності міцності на вигин від температури тестування для отриманого нами зразка 40А та для зразків, протестованих іншими. Зразок 40А був вибраний для тестування на вигин у діапазоні температур від 25 до 1600°C завдяки збалансованій комбінації його механічних властивостей, а саме відносно високої твердості HV , міцності σ при 25°C та σ при 1600°C , середньому значенню K_{1c} і низькому співвідношенню $\sigma_{1600^\circ\text{C}}/\sigma_{25^\circ\text{C}}$. Видно, що для зразка 40А σ практично не змінюється з температурою тестування.

Формування двійників та їх поведінка під навантаженням при тестуванні на вигин при різних температурах прямо впливають на міцність карбіду бору. Як доведено нами в підрозділі 8.3, двійникування BC і $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ кераміки залежать від вмісту h(t)-BN. Оскільки ж σ при 1600°C нашої кераміка практично не відрізняється від σ при 25°C , вплив вмісту

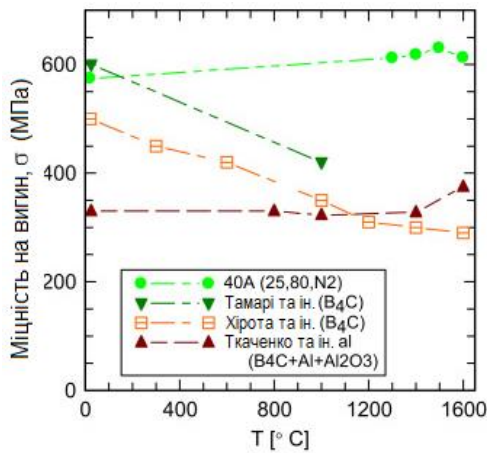


Рис. 26 – Міцність на вигин σ як функція температури тестування для зразка 40A (25 хв, 80 МПа, N₂)

вуглецю і створенням 3D-зернограничної ламелярної сітки з карбіду, нітриду та оксиду бору в процесі реакційного ПС у потоці азоту. Також суттєво підвищити міцність кераміки на основі карбіду бору дозволяє внесення в композит добавок на основі кремнію з утворенням у кераміці Si–B–C–(O, N)-включень.

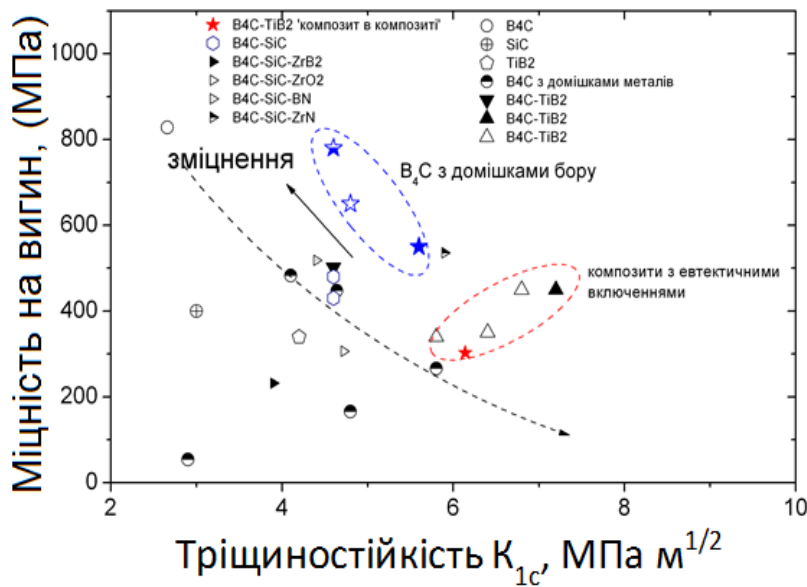


Рис. 27 – Вплив композиції керамік на основі карбіду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та міцністю на вигин

питомої ваги композитів залежність міцності на вигин та тріщиностійкості керамік на основі карбіду бору, узагальнена з наших робіт та робіт інших груп дослідників, показала, що отриманий нами реакційним ПС у потоці азоту карбід бору із оптимальним співвідношенням бору до вуглецю завдяки своїй найменшій питомій вазі демонструє найвищі значення міцності на вигин та тріщиностійкості порівняно з карбідом кремнію, карбідом бору (B₄C), TiB₂ та усіма відомими на сьогодні композитами на їх основі.

Розроблені наноккомпозити B_aC_b–(B_xO_y/BN), що містять вторинні фази системи Si–B–C(O, N), демонструють міцність на вигин до 800 МПа в інтервалі температур від 25 до 1600 °С. Встановлено вплив композиції масивних керамік на основі карбіду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та міцністю на вигин. Масштабування розробленої методики реакційного ПС композитів на основі карбіду бору дозволило провести синтез-

h(t)-BN на міцність на вигин є незначним в усьому температурному діапазоні, що аналізувався. Як і у випадку руйнування, під час тестування на вигин при кімнатній температурі h-BN(C) бере участь в механізмі інтерзеренного витягування зерен BC під час високотемпературного тестування. Під час тестування при кімнатній температурі, крім інтерзеренного, також активним є і трансзеренний механізм руйнування.

На рис. 27 зведено опубліковані в літературі дані, отримані для керамічних композитів на основі карбіду бору різними дослідниками, та дані,

отримані нами. Представляє інтерес і залежність міцності на вигин від тріщиностійкості керамік. Нами доведено, що зміцнення BC-кераміки може бути досягнуто зміною співвідношення бору та

Отримані нами дані порівняно з існуючими в літературі для керамічних композитів на основі карбіду бору, карбіду кремнію, дібориду цирконію, дібориду титану та ін. Показано, що реакційна ПС-консолідація (з азотуванням карбіду бору) дала можливість суттєво покращити міцність кераміки, а маніпулювання співвідношенням бору до вуглецю дозволило суттєво покращити міцність кераміки на вигин. Нормована до

консолідацію 100x100x20-міліметрових керамічних пластин із кращими порівняно з усіма існуючими кераміками властивостями та, одночасно, найкращим одночасним співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин і динамічної в'язкості руйнування та питомої ваги кераміки.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Вирішена науково-технічна проблема створення щільної наноструктурної кераміки з різним типом провідності і природою хімічного зв'язку, керування структурою та структурно обґрунтованими конструкційними властивостями шляхом використання потужного методу іскроплазмового спікання як попередньо синтезованих нанопорошків, так і нанодисперсних продуктів хімічних реакцій, що супроводжують спікання.

1. Розроблена методика консолідації низькотемпературного ПС до 1000 °С нанодисперсних порошоків оксидних речовин (діоксиду цирконію, легованого оксидом ітрію та оксиду церію, легованого оксидом гадолінію) для отримання безпористих керамічних матеріалів з нанорозмірним зерном під дією електричного поля різної напруженості від 5 до 120 В/см в діапазоні тиску 100 – 150 МПа. Показана можливість отримання в цьому випадку структури з розміром зерна від 90 до ~73 нм у системі 8YSZ і від ~32 до ~18 нм у системі CGO, відповідно.
2. Одностадійним реакційним синтезом в нанореакторах з кальцинацією в ПС отримано порошок $\text{LaSrGaMgCeO}_{3.8}$ з розміром частинок ~ 11 нм та проведена консолідація його в гомогенну нанокераміку з середнім розміром зерна ~ 14 нм, яка продемонструвала високу магніторезистивність в діапазоні температур 5 - 285 К.
3. Розроблено методику консолідації нанодисперсного порошку тетрагонального діоксиду цирконію методом ПС в режимі теплового пробою «спалаху», при якому реалізуються унікальні умови надшвидкого ущільнення зразків, яке контролюється специфічною дією зовнішніх руйнівних сил на процес спікання, а не загальноприйнятим температурним градієнтом, при цьому спостерігається однакова швидкість внутрішньо-агрегатного та міжагрегатного ущільнення і відбувається квазіодностадійна консолідація.
4. Реакційна ПС консолідація кубічного нанокompозиту $\text{Ti}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{N}$, армованого нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію дала змогу отримати масивні зразки з твердістю за Віккерсом 17-21 ГПа (ПС при 1500°C) та 24-29 GPa (ПС при 1600°C).
5. Доведено, що реакційне ПС є надзвичайно ефективним інструментом, що дозволяє отримувати матеріали відомого складу з раніше недоступними унікальними властивостями. Показано внесок комплексної морфології композитів, та особливо твердих фаз, синтезованих під час реакційного ПС по границях зерен карбиду бору, та зміни співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбиду бору (утворення B_{13}C_2) на значне покращення механічних властивостей кераміки. Доведено, що такі фази можуть синтезуватися під час термохімічних процесів, що відбуваються при прямому пропусканні електричного струму через порошокове тіло в процесі реакційної іскроплазмової консолідації в потоці азоту. Реакційним ПС отримано композит B_aC_b - $(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$ з ламелярною наноструктурною $\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN}$ 3D сіткою, що показав твердість ~ 49 ГПа при навантаженні 9,8 кН. Розроблений композит став базовим компонентом у створенні нового класу наноструктурних легких твердих керамік з специфічними, детермінованими для конкретного використання механічними властивостями.
6. Проаналізована можливість управління динамічною в'язкістю руйнування (SHPB) та міцністю на вигин легкої кераміки на основі карбиду бору, отриманої реакційним ПС, яка збільшилась у масивних легких композитах в п'ять разів з 5-7 МДж/м² до 29-30 МДж/м². Одночасно тріщиностійкість масивної кераміки збільшилась з 2.2-4.0 МПа.м^{1/2} до 5.0-7.5 МПа.м^{1/2} а її міцність на вигин до 800 МПа в інтервалі робочих

температур від 25 до 1600 °С, що дозволяє запропонувати їх подальше використання в якості елементів цілого ряду конструкцій в тому числі захисних.

7. Масштабування розробленої методики реакційного ППС композитів на основі карбиду бору дозволило провести синтез/консолідацію масивних керамічних пластин 100 мм діаметром та до 20 мм висотою з кращим для усіх існуючих керамік співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин та динамічної в'язкості руйнування до питомої ваги, що і надало змогу планувати практичне застосування створеного нового класу легкої кераміки з комплексом властивостей, що на 35-45% кращі порівняно з усіма існуючими до цього часу.

Список опублікованих праць за темою дисертації

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Vasylykiv O. Nanoreactor Engineering and SPS-densification of multimetal oxide ceramic nanopowders / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Sakka Y. *J. Eur. Ceram. Soc. (Бельгія, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.029>)*. – 2008. – Vol. 28. – P. 919–927 (Особистий внесок здобувача: аналіз впливу природи реакцій під дією прямого проходження струму через порошковий зразок при ППС нанореакторів).
2. **Borodianska H.** Nanoreactor engineering and Spark plasma sintering of Gd₂₀Ce₈₀O_{1.90} nanopowders / Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y. *J. Nanosci. Nanotechnol. (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2008.087>)*. – 2008. – Vol. 8. – P. 3077–3084 (Особистий внесок здобувача: розроблено та впроваджено режими консолідації наноструктурної церій-гадолінійової оксидної кераміки з бікатіонних нанореакторів методом ППС).
3. **Borodianska H.** Bulk Ti_{1-x}Al_xN nanocomposite via spark plasma sintering of nanostructured Ti_{1-x}Al_xN–AlN powders / Borodianska H., Ludvinskaya T., Sakka Y., Uvarova I. and Vasylykiv O. *Scripta Materialia (США, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.08.019>)*. – 2009. – Vol. 61. – P. 1020–1023 (Особистий внесок здобувача: розроблено та оптимізовано методики реакційного ППС наноструктурної Ti_{1-x}Al_xN-об'ємної кераміки, виконано структурний та фазовий аналізи і отримано об'ємну армовану нітридом алюмінію Ti_{1-x}Al_xN–AlN-нанокераміку з рекордними механічними властивостями).
4. **Borodianska H.** Si₃N₄–TiN Nanocomposite by Nitration of TiSi₂ and Consolidation by HP and SPS / Borodianska H., Krushinskaya L., Makarenko G., Sakka Y., Uvarova I., Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechn. (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2009.1344>)*. – 2009. – Vol. 9. – P. 6381–6389 (Особистий внесок здобувача: дослідження впливу режимів ППС на властивості Si₃N₄–TiN-нанокераміки).
5. **Borodianska H.** Nanoblast Synthesis and SPS of Nanostructured Oxides for SOFC / Borodianska H., Vasylykiv O. and Sakka Y. *J. Electroceram. (США, <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-007-9381-2>)*. – 2009. – Vol. 22. – P. 47–54 (Особистий внесок здобувача: сплановано та виконано експериментальне дослідження ППС-консолідації наноструктурних твердих керамічних електролітів для паливних комірок).
6. Vasylykiv O. Nanoblast Synthesis and Consolidation of (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.9}Mg_{0.1})O_{3-δ} Under Spark Plasma Sintering Conditions / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Badica P., Zhen Y., Tok A. *J. Nanoscience and Nanotechnology (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2009.J008>)*. – 2009. – Vol. 9. – P. 141–149 (Особистий внесок здобувача: розробка методу реакційного вибухового ППС синтезу-консолідації мультикатіонної кераміки галату-лантану-стронцію-магнію, виконання експериментальної частини роботи та аналіз отриманих наноструктур).
7. Suárez G. Zirconia nanoceramic via redispersion of highly agglomerated nanopowder and Spark Plasma Sintering / Suárez G., **Borodianska H.**, Sakka Y., Aglietti E. and Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnol. (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2010.2645>)*. – 2010. – Vol. 10. – P. 6634–6640 (Особистий внесок здобувача: аналіз структур отриманих ППС агломерованих та деагломерованих порошків оксиду цирконію).
8. **Borodianska H.** Nanometric La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x} ceramic prepared by low-pressure reactive spark-plasma-sintering / Borodianska H., Badica P., Uchikoshi T., Sakka Y., Vasylykiv O. *J. of Alloys and Compounds (Нідерланди, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.079>)*. – 2011. – Vol. 509. – P. 2535–2539 (Особистий внесок здобувача: дослідження природи реакцій у системі LaSrGaMgO_x).

- під впливом прямого проходження струму через порошковий зразок при ПС-консолідації, структурний та фазовий аналіз LSGM-нанокераміки).
9. Grasso S. Modeling of the temperature distribution of flash sintered Zirconia / Grasso S., Sakka Y., Rendtorff N., Hu C., Maizza G., **Borodianska H.** and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Japan* (Японія, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/119/1386/119_1386_144/_pdf). – 2011. – Vol. 119, No. 2. – P. 144–146 (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні експериментів, аналізі отриманих даних та оптимізації методики спікання нанокераміки методом теплового пробою «спалаху»).
 10. Bezdorozhev O. Tough Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic by Low-Temperature SPS of Long-Term Stored Nanopowders / Bezdorozhev O., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4716>). – 2011. – Vol. 11. – P. 7901–7909 (Особистий внесок здобувача: сплановано та оптимізовано експериментальне дослідження з проведення низькотемпературного ПС нанодисперсного і стабілізованого ітрієм оксиду цирконію).
 11. Badica P. “Beautiful” unconventional synthesis and processing technologies of superconductors and some other materials: Topical Review / Badica P., Crisan A., Aldica G., Endo K., **Borodianska H.**, Togano K., Awaji S., Watanabe K., Sakka Y. and Vasylykiv O. *Sci. Technol. Adv. Mater.* (Японія, <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/1/013001>). – 2011. – Vol. 12. – P. 013001 (13 стор.) (Особистий внесок здобувача: узагальнення методів та технологій, що використовуються для отримання мультикомпонентних наноструктурних оксидних керамік).
 12. Demirskiy D. Microstructure evolution during field-assisted sintering of zirconia spheres / Demirskiy D., **Borodianska H.**, Grasso S., Sakka Y., Vasylykiv O. *Scripta Materialia* (США, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.006>). – 2011. – Vol. 65. – P. 683–686 (Особистий внесок здобувача: самостійно виконано ПС-консолідацію та фазовий і структурний аналізи оксид-цирконієвих монодисперсних сферичних порошків).
 13. Vasylykiv O. Densification kinetics of nanocrystalline zirconia powder using microwave and spark-plasma sintering: A comparative study / Vasylykiv O., Demirskiy D., Sakka Y., Ragulya A. and **Borodianska H.** *J. Nanosci. Nanotechnol.* (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6177>). – 2012. – Vol. 12. – P. 4577–4582 (Особистий внесок здобувача: самостійно виконано експериментальне дослідження з проведення консолідації методом ПС та структурний аналіз оксид-цирконієвої кераміки).
 14. **Borodianska H.** Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia / Borodianska H., Demirskiy D., Sakka Y., Badica P. and Vasylykiv O. *Ceramics International* (Великобританія, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.064>). – 2012. – Vol. 38. – P. 4385–4389 (Особистий внесок здобувача: виконання експериментів та аналіз даних, отриманих за результатами ПС-консолідації нанокристалічного оксиду цирконію).
 15. Solodkyi I. Effect of Grain Size on the Electrical Properties of Samaria-Doped Ceria Solid Electrolyte / Solodkyi I., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.5167>). – 2012. – Vol. 12. – P. 1871–1879 (Особистий внесок здобувача: сплановано експериментальне дослідження з проведення реакційної ПС-консолідації наноструктурних порошків бікатіонних оксидів церію-самарію з різною морфологією).
 16. Shumao S. S. Non-Catalytic Facile Synthesis of Superhard Phase of Boron Carbide ($B_{13}C_2$) Nanoflakes and Nanoparticles / Shumao S. S., Xie S. S., Su L. T., Guo J., Tok A. I. Y., Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Xi Z., Krishnan G. M. and Su H. *J. Nanosci. Nanotechnology* (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.5346>). – 2012. – Vol. 12. – P. 596–603 (Особистий внесок здобувача: розроблено ідеологію синтезу надтвердої фази $B_{13}C_2$ та виконано структурний аналіз синтезованих графеноподібних пластинок карбиду бору).
 17. Vasylykiv O. Light-weight B_4C -based composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., Tok A. I. Y., Ma J., Badica P. *Materials Integration* (Японія, http://www.ticmi.com/publ/book.cgi?pg_I210). – 2012. – Vol. 25. – P. 67–74 (Особистий внесок здобувача: розробка режимів консолідації наноструктурного карбиду бору, структурний аналіз).

18. Vasylykiv O. High hardness B_aC_b -(B_xO_y /BN) composites with 3D mesh-like fine grain-boundary structure by reactive spark plasma sintering / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Badica P., Grasso S., Sakka Y., Tok A., Su L. T., Bosman M., Ma J. *J. Nanosci. Nanotechnology (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.5875>)*. – 2012. – Vol. 12. – P. 959–965 (*Особистий внесок здобувача: ідея створення ламелярної 3d-зернограничної структури в процесі ПС-реакційної консолідації, вибір та оптимізація режимів ПС, створення новго класу кераміки на основі карбіду бору з рекордно підвищеними характеристиками*).
19. Solodkyi I. Synthesis of B_6O powder and spark plasma sintering of B_6O and B_6O - B_4C ceramics / Solodkyi I., Xie S. S., Zhao T., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Jpn. (Японія, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.950>)*. – 2013. – Vol. 121. – P. 950–955 (*Особистий внесок здобувача: аналіз отриманих результатів, висновки та розробка стратегії подальших досліджень*).
20. Солодкий Е. В. Синтез B_6O при атмосферном давлении и механические свойства плотной керамики, полученной методом SPS / Е. В. Солодкий, **А. Ю. Бородянская**, О. О. Васильків. *Наноструктурное материаловедение (Україна)*. – 2013. – 2. – С. 21–31 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі з ПС B_6O , аналіз отриманих за результатами такого ПС даних*).
21. Bezdorozhev O. Spark Plasma Sintered Ni-YSZ/YSZ Bi-Layers for Solid Oxide Fuel Cell / Bezdorozhev O., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnology (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2013.7213>)*. – 2013. – Vol. 13. – P. 4150–4157 (*Особистий внесок здобувача: структурний аналіз отриманих ПС двошарових Ni-YSZ/YSZ-керамічних пластин*).
22. Badica P. Toughness Control of Boron Carbide Obtained by Spark Plasma Sintering in Nitrogen Atmosphere / Badica P., **Borodianska H.**, Shumao X., Zhao T., Demirskiy D., Li P., Tok A. I. Y., Sakka Y. and Vasylykiv O. *Ceramics International (Великобританія, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.141>)*. – 2014. – Vol. 40. – P. 3053–3061 (*Особистий внесок здобувача: ПС-консолідація композитів із ламелярною 3d-зернограничною структурою та аналіз отриманих динамічних характеристик цієї кераміки*).
23. Badica P. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering / Badica P., Grasso S., **Borodianska H.**, Xie S. S., Li P., Tatarko P., Reece M. J., Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Japan (Японія, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.271>)*. – 2014. – Vol. 122. – P. 271–275 (*Особистий внесок здобувача: реакційна ПС-консолідація карбіду бору під високим тиском, аналіз результатів спікання та структурний аналіз*).
24. Solodkyi I. B_6O ceramic by *in-situ* reactive spark plasma sintering of B_2O_3 and B powder mixture / Solodkyi I., **Borodianska H.**, Zhao T., Sakka Y., Badica P. and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Japan (Японія, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.336>)*. – 2014. – Vol. 122. – P. 336–340 (*Особистий внесок здобувача: аналіз особливостей структуроутворення B_6O в процесі ПС*).
25. Bogomol I. Dense and tough (B_4C - TiB_2)- B_4C “composite within a composite” produced by spark plasma sintering / Bogomol I., **Borodianska H.**, Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P. and Vasylykiv O. *Scripta Materialia (США, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.022>)*. – 2014. – Vol. 71. – P. 17–20 (*Особистий внесок здобувача: реакційна ПС-консолідація (B_4C - TiB_2)- B_4C -композитів, структурний аналіз*).
26. Bezdorozhev O. Metal-Ceramic/Ceramic Nanostructured Layered Composites for Solid Oxide Fuel Cells by Spark Plasma Sintering / Bezdorozhev O., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnol. (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2013.8653>)*. – 2014. – Vol. 14. – P. 4218–4223 (*Особистий внесок здобувача: аналіз особливостей ПС-консолідації металокерамічних/керамічних пластин для оксидних паливних комірок*).
27. Badica P. Challenges of nanostructuring and functional properties for selected bulk materials obtained by reactive spark plasma sintering / Badica P., Aldica G. V., Burdusel M., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Vasylykiv O. *Japanese J. Appl. Phys. (Японія, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FB22>)* – 2014. – Vol. 53, 05FB22 (*Особистий внесок здобувача: аналіз закономірностей формування наноструктур під час ПС-реакційної консолідації низки багатокатіонних порошків*).

28. Vasylykiv O. Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Sakka Y., Demirskiy D. *Scripta Materialia (США, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat>. 2016.04.031)*. – 2016. – Vol. 121. – P. 32–36 (Особистий внесок здобувача: розробка методу та аналіз даних, отриманих методом ППС «спалахом» нанодисперсних оксидних порошків).
29. Vasylykiv O. High temperature flexural strength in monolithic boron carbide ceramic obtained from two different raw powders by Spark Plasma Sintering / Vasylykiv O., Demirskiy D., **Borodianska H.**, Sakka Y. and Badica P. *J. Ceram. Soc. Japan (Японія, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15289>)*. – 2016. – Vol. 124. – P. 587–592 (Особистий внесок здобувача: консолідація зразків та аналіз результатів тестування на триточковий вигин, структурний аналіз).
30. Vasylykiv O Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide / Vasylykiv O., Demirskiy D., Badica P., Nishimura T., Tok A. I. Y., Sakka Y., **Borodianska H.** *Ceramics International (Великобританія, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.088>)*. – 2016. – Vol. 42. – P. 7001–7013 (Особистий внесок здобувача: консолідація зразків та аналіз результатів тестування на триточковий вигин, структурний і фазовий аналізи та визначення закономірностей впливу умов ППС-консолідації на структуру та механічні властивості масивної кераміки);
- які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях:**
31. **Borodianska H.** Superhard B₄C/BN and TiAlN reinforced with aluminum nitride nanocrystals via SPS synthesis/consolidation / Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y., Su L., Tok A., Ma J. *11th Int. Conf on Ceramic Processing Science (ICCP-11), Zürich, 29 Aug.–1 Sep. 2010. – Abstract ID: ICCP-11-O-27* (Особистий внесок здобувача: отримання надтвердих B₄C/BN- і TiAlN-масивних композитів, очна участь).
32. **Borodianska H.** SPS Synthesis/Consolidation of TiAlN-Based Nano-Composite Reinforced with Homogeneously Distributed Cubic Aluminum Nitride Nanocrystals / Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y., Su L. T., Ma J. *International Ceramic Congress (ICC3), 14–18 Nov. 2010, Osaka, Japan. – Symposium 5: Hybrid and Nano-Structured Materials. – Abstract ID: ICC3-S5-014* (Особистий внесок здобувача: отримання об'ємних TiAlN-композитів, армованих нанозернами AlN, аналіз закономірностей структуро- та фазоутворення, очна участь).
33. **Borodianska H.** Light-Weight B₄C/BN-Based Superhard and Highly Shock-Energy Dissipative Nano-Composites via SPS Synthesis/Consolidation / Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y., Su L. T., Ma J. *International Ceramic Congress (ICC3), 14–18 Nov. 2010, Osaka, Japan. – Symposium 14: Advanced Engineering Ceramics and Composites. – Abstract ID: ICC3-S5-034* (Особистий внесок здобувача: розробка методики ППС-реакційного синтезу-консолідації легких масивних B₄C/BN- і об'ємних TiAlN-композитів, очна участь).
34. **Borodianska H.** Light ceramics for mechanical applications by SPS synthesis/consolidation *International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2011), Singapore, 26 June–01 July 2011. – Session: Advanced Structural and Functional Materials for Protection. – Abstract ID: ICMAT11-T10-2* (Особистий внесок здобувача: реакційне ППС легких масивних композитів, аналіз впливу фазового складу на їхні властивості, очна участь).
35. **Borodianska H.** Fabrication of Yttria-stabilized Zirconia Nanoceramics with High Fracture Toughness Via Optimized Low-temperature Spark Plasma Sintering of Long-term Stored Nanopowders / Borodianska H., Bezdorozhev O., Sakka Y. and Vasylykiv O. *International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2011), Singapore, 26 Jun.–01 Jul. 2011. – Session: Energy and environment. – Abstract ID ICMAT11-No.73* (Особистий внесок здобувача: ППС-консолідація агломерованих та неагломерованих нанопорошків оксиду цирконію, аналіз структури та властивостей, очна участь).
36. Vasylykiv O. Advanced Ceramics by Spark Plasma Sintering: Some Recent Developments / Vasylykiv O., Badica P., Sakka Y. and **Borodianska H.** // *III-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений” (3rd ISC MSRC), Киев, Украина, 23–25 мая 2012. – Abstract ID: 3rd ISC MSRC-III* (Особистий внесок здобувача: реакційне ППС легких масивних композитів, очна участь).

37. **Borodianska H.** SPS of Ni-8YSZ/8YSZ bilayer and CSO electrolytes for SOFC / Borodianska H., Bezdorozhev O., Solodkyi I., Badica P., Bogomol I., Sakka Y., Vasylykiv O. *International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (ICYRAM-2012), Singapore, 1-6 July 2012.* – Session: Fuel Cells. – Abstract ID: ICYRAM12-A-0389 (Особистий внесок здобувача: аналіз закономірностей ІПС багатопшарової кераміки, підготовка відповідної доповіді, очна участь).
38. **Borodianska H.** Architected Lightweight Boride-Carbide Composites Obtained by Directional Solidification and Spark Plasma Sintering / Borodianska H., Vasylykiv O., Bogomol I., Badica P., Sakka Y. *7th Int. Conf. on Science and Technol. of Advanced Ceram. (STAC7), Yokohama, Japan, 19-21 Jun. 2013.* – Session: New Processing and Structure. – Abstract ID: STAC7-1E-06 (Особистий внесок здобувача: аналіз закономірностей фазо- та структуроутворення під час реакційного ІПС легких масивних композитів, очна участь).
39. **Borodianska H.** Multilevel design of light boron-based composites for protection / Borodianska H., Vasylykiv O., Badica P., Sakka Y., Shumao X., Tok A., Ma J. *International Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2013), Singapore, 30 June-05 July 2013.* – Session: Advanced Structural and Functional Materials for Protection. – Abstract ID: ICMAT13-W1-3 (Особистий внесок здобувача: аналіз закономірностей фазо- та структуроутворення в композитах на основі карбіду бору під час реакційного ІПС, очна участь).
40. **Borodianska H.** Synthesis and characterization of submicron boron suboxide (B_6O) powder / Borodianska H., Shumao X., Solodkyi I., Su L. et al. *International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2013), Singapore, 30 June-05 July 2013.* – Session: Advanced Structural and Functional Materials for Protection. – Abstract ID: ICMAT13-A-1850 (Особистий внесок здобувача: аналіз властивостей B_6O -кераміки, отриманої ІПС, очна участь).
41. **Borodianska H.** Synthesis of novel nanostructure B_6O and SPS densification of B_6O - B_4C composite / Borodianska H., Xie S. S., Solodkyi I. et al. *26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC-2013), Hokkaido, Japan, 5-8 Nov. 2013.* – Abstract ID: 8D-10-4 (Особистий внесок здобувача: аналіз фазового складу B_6O - B_4C -нанокompозитів, очна участь).
42. **Borodianska H.** Complex composite ceramics of hard and lightweight materials produced by Spark Plasma Sintering / Borodianska H., Vasylykiv O., Badica P., Bogomol I., Loboda P., Sakka Y. *International Ceramic Congress (ICC5), Beijing, China, 14-21 Aug. 2014.* – Abstract ID: ICC5 (Особистий внесок здобувача: узагальнення закономірностей ІПС-консолідації легких наноструктурних керамік на основі карбіду бору, очна участь).
43. **Borodianska H.** Spark plasma sintering of B_6O star-shaped nanoplates and influence of star-shaped structure of B_6O on fracture mechanics / Borodianska H., Solodkyi I., Demirskyi D., Sakka Y. and Vasylykiv O. *3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia (APMA-2015), Kyoto, Japan, 8-10 Nov. 2015.* – Abstract ID: APMA2015-9C-2S-16 (Особистий внесок здобувача: аналіз фазового складу B_6O - B_4C -нанокompозитів, очна участь).
44. **Borodianska H.** Light Weight B_4C -based Ceramics Engineering by Spark-Plasma Sintering / Borodianska H., Vasylykiv O., Demirskyi D. and Sakka Y. *11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM11), Jeju, South Korea, 30 Aug.-4 Sept. 2015.* – Abstract ID: PACRIM11_S11 Engineering Ceramics: Carbide and Nitride Ceramics Tul3-2 (Особистий внесок здобувача: ІПС-консолідація та узагальнення закономірностей ІПС легких наноструктурних керамік на основі карбіду бору, очна участь).
45. **Borodianska H.** Engineering of lightweight ceramic composites by spark plasma sintering / Borodianska H., Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. *Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium (EFAS-2016), 6-11 Mar. 2016, Tomar, Portugal.* – Section 5. – Abstract ID: EFAS 2016 (Особистий внесок здобувача: ІПС-консолідація та узагальнення закономірностей ІПС легких наноструктурних керамік на основі карбіду бору, очна участь).
46. **Borodianska H.** Growing larger: Scaling up during spark plasma sintering of high temperature ceramics / Borodianska H., Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. *Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far From Equilibrium (EFAS-2016), 6-11 Mar. 2016, Tomar, Portugal.* – Section 8. – Abstract ID: EFAS 2016 (Особистий

- внесок здобувача: узагальнення закономірностей ПС масивних (до 100x100x20 мм) і легких керамік на основі карбиду бору, очна участь).
47. **Borodianska H.** Hardness and toughness control of “brittle” boron suboxide ceramics by consolidation of star-like particles using spark plasma sintering / Borodianska H., Solodkyi I., Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. *6th International Congress on Ceramics (ICC6), 21–25 Aug. 2016, Dresden, Germany.* – Abstract ID: ICC6. – P. 182 (Особистий внесок здобувача: аналіз особливостей ПС, структуроутворення та фазового складу В₆О–В₄С-нанокompозитів, очна участь).
48. **Borodianska H.** Scaling up during SPS of high temperature ceramics / Borodianska H., Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. *6th International Congress on Ceramics (ICC6), 6th International Congress on Ceramics (ICC6), 21–25 Aug. 2016, Dresden, Germany.* – Abstract ID: ICC6 – P. 193) (Особистий внесок здобувача: узагальнення закономірностей ПС масивних (до 100x100x20 мм) і легких керамік та підготовка відповідної доповіді, очна участь);
- які додатково відображають наукові результати дисертації:**
49. Demirskyi D. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres / Demirskyi D., **Borodianska H.**, Agraval D., Ragulya A., Sakka Y., Vasylykiv O. *J. Alloys Compounds (Нідерланди, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.146>).* – 2012. – Vol. 523. – P. 1–10 (Особистий внесок здобувача: ПС-консолідація та дослідження особливостей структуроутворення карбід-вольфрамової кераміки).
50. Kolodiaznyi T. Structure and physical properties of EuTa₂O₆ tungsten bronze polymorph / Kolodiaznyi T., Sakurai H., Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Forbes S., Mozharivskiy Y. *Applied Physics Letters (США, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4893011>).* – 2014. – Vol. 105. – P. 062902 (Особистий внесок здобувача: ПС-консолідація та аналіз фізичних властивостей EuTa₂O₆-кераміки).
51. Kolodiaznyi T. Abnormal thermal conductivity in tetragonal tungsten bronze Ba₆xSr_xNb₁₀O₃₀ / Kolodiaznyi T., Sakurai H., Vasylykiv O., **Borodianska H.** and Mozharivskiy Y. *Applied Physics Letters (США, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4868876>).* – 2014. – Vol. 104, No. 11. – P. 111903 (Особистий внесок здобувача: ПС-консолідація та аналіз теплопровідності консолідованої кераміки).
52. Popov A. High toughness TiB₂–Al₂O₃ composite ceramics produced by reactive hot pressing with fusible components / Popov A., Sivak A., **Borodianska H.**, Shabalin I. *Advances in Applied Ceram.* (Великобританія, <http://dx.doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000202>). – 2015. – Vol. 114. – P. 178–182 (Особистий внесок здобувача: спікання TiB₂–Al₂O₃, аналіз результатів).
53. Badica P. Reactive spark plasma sintering of MgB₂ in nitrogen atmosphere for the enhancement of the high-field critical current density / Badica P., Burdusel M., Popa S., Pasuk J., Ivan I., **Borodianska H.**, Vasylykiv O., Kuncser A., Ionescu A., Aldica G. *Superconductor Sci. and Techn.* (Великобританія, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105020>). – 2016. – Vol. 29. – P. 105020 (7 стор.) (Особистий внесок здобувача: виконання експериментів із консолідації MgB₂).
54. Stanovyi O. Low-temperature thermoluminescence studies of the nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / Stanovyi O., Kutovy S., Morozov Y., Naumenko, A., Dmitruk I., **Borodianska A.** *Ukr. J. Phys.* (Україна, <http://dx.doi.org/10.15407/ujpe61.06.0489>). – 2016. – Vol. 61, No. 6. – P. 489–494 (Особистий внесок здобувача: ПС-консолідація та характеристика діоксид-цирконієвих зразків).
55. Demirskyi D. Ultra-high elevated temperature strength of TiB₂-based ceramics consolidated by spark plasma sintering / Demirskyi D., **Borodianska H.**, Sakka Y., Vasylykiv O. *J. Euro. Ceram. Soc.* (Бельгія, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.009>). – 2017. – Vol. 37. – P. 393–397 (Особистий внесок здобувача: аналіз особливостей структуроутворення та впливу режимів реакційного ПС на рекордні властивості TiB₂-кераміки).

АНОТАЦІЯ

Бородянська Г. Ю. Особливості консолідації, формування структури і властивостей керамічних матеріалів у процесах іскро-плазмового спікання. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Дисертація присвячена вирішенню науково-технічної проблеми створення щільної наноструктурної кераміки з різними типом провідності та природою хімічного зв'язку, а також керування структурою та структурно-чутливими властивостями із застосуванням методу іскро-плазмового спікання (ІПС). Проблему вирішено шляхом реалізації переваг ІПС на всіх етапах створення наноструктурної кераміки, починаючи від одержання вихідних сумішей, режимів їх обробки, прецизійного вимірювання всіх параметрів при спіканні (температури, тиску, середовища консолідації, об'єму, концентрації компонентів тощо) та завершуючи вивченням впливу густини, розміру зерна і сітки границь зерен, що утворюються під час як не реакційного, так і реакційного ІПС, на властивості матеріалу. Все це дозволило встановити функціональні зв'язки між хімічним складом, структурою, технологією і властивостями композиційних матеріалів, на основі яких відпрацьовані умови, що гарантують відтворюваність результатів на практиці. Одержання матеріалу з густиною, близькою до теоретичної, і розміром зерна, меншим за 100 нм, стало можливим за рахунок використання іскро-плазмового високошвидкісного спікання під тиском, що створило умови відокремлення за часом проходження процесів усадки та росту зерен.

Вперше розроблено й впроваджено методику квазіодностадійного реакційного синтезу в нанореакторах, кальцинації та ІПС-консолідації гомогенних багатокатіонних оксидів $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$ (LSGM) із 2% (мас.) оксиду церію (LSGM–Ce) та при низькотемпературному (1250 °C) ІПС отримано нанокераміку з середнім розміром зерна ~11 та ~14 нм відповідно, зі зменшенням середнього розміру зерна до рівня нижче 30 нм дана кераміка стає феромагнетиком. Вперше було проведено ІПС консолідацію об'ємних нанокompозитів $Ti_{1-x}Al_xN$ та $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$. Нанокompозит $Ti_{1-x}Al_xN$ показав твердість 17,53 ГПа і тріщиностійкість $\sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, що вдвічі вище за тріщиностійкість нітриду титану і втричі, ніж у нітриду алюмінію. Нанокompозит $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ армований нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, показав твердість за Віккерсом 24–29 ГПа.

Створена методика реакційного ІПС карбіду бору дозволила отримати композити $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ із ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN 3D-сіткою границь. Показано внесок комплексної морфології композитів та, особливо, твердих фаз, синтезованих під час реакційного ІПС по границях зерен карбіду бору, а також зміни співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду бору (утворення $B_{13}C_2$) у значне покращення механічних властивостей кераміки. Розроблені нанокompозити $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ демонструють міцність на вигин до 800 МПа в інтервалі температур від 25 до 1600 °C та покращення динамічної в'язкості руйнування в 5 разів – з ~6 до ~30 МДж/м², що дозволяє запропонувати їх подальше використання в якості елементів цілої низки конструкцій, і в т.ч. захисних.

Ключові слова: керамічні нанокompозити, реакційне ІПС, в режимі теплового пробою-“спалахом”, оксиди, нітриди, карбіди, механічні та електрофізичні властивості.

АННОТАЦИЯ

Бородянская А. Ю. Особенности консолидации, формирования структуры и свойств керамических материалов в процессах искро-плазменного спекания. –Рукопись.

Дисертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Дисертация посвящена решению научно-технической проблемы создания плотной наноструктурной керамики с разными типом проводимости и природой химической связи, а также управлению структурой и структурно-чувствительными свойствами с применением метода искро-плазменного спекания (ИПС). Эта проблема решена путем реализации преимуществ ИПС на всех этапах создания наноструктурной керамики, начиная с получения исходных смесей, режимов их консолидации, прецизионного контроля всех параметров при спекании (температуры, давления, среды консолидации, концентрации компонентов и т.д.) и завершая изучением влияния плотности, размера зерна и сетки границ зёрен, которая образовывается в процессе реакционного ИПС, на свойства материала. Это позволило установить функциональные связи между химическим составом, структурой, технологией и свойствами композиционных материалов, на которых отработаны условия, гарантирующие повторяемость результатов на практике.

Получены нанокмполиты $Ti_{1-x}Al_xN$ и $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ с твердостью 17,53 ГПа и трещиностойкостью $\sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – вдвое превышающей трещиностойкость нитрида титана и втрое нитрида алюминия. Нанокмполит состоящий из кубической матрицы $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армованной нанокристаллами гексагонального нитрида алюминия продемонстрировал твердость 24–29 ГПа. Создана методика реакционного ИПС композитов $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ с ламелярной наноструктурной B_xO_y/BN 3D-сеткой. Доказана возможность управления динамической вязкостью разрушения (SHPB). Пятикратное с ~ 6 до $\sim 30 \text{ МДж/м}^2$ повышение динамической вязкости разрушения и прочности на изгиб до 800 МПа в интервале температур от 25 до 1600 °С делает композиты $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ чрезвычайно перспективными для практического применения.

Ключевые слова: керамические нанокмполиты, реакционное ИПС, в режиме теплового пробоя, оксиды, нитриды, карбиды, механические и электрофизические свойства.

SUMMARY

of the thesis for Doctor of Science Degree in Specialty 05.02.01, Materials Science at Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

Title: “Features of consolidation, formation of the structure and properties of ceramic materials in the processes of spark-plasma sintering” (manuscript), by: *Borodianska Hanna Yu.*

This thesis is devoted to the solving the scientific and technological problems related to preparation of dense bulk nanostructured ceramics with different types of conductivity and a different nature of the chemical bonding. The work approaches the possibility of structure control and further of physical functional properties by applying the powerful unconventional methods of spark plasma/flash sintering on presynthesized nanopowders and on nanodisperse products. Ceramics with nanograins can show improved or novel functionality, hence, they are of much interest for different applications, but to obtain such materials is not trivial and the degree of complexity is high. In this respect, physical and chemical processes that occur during sintering are studied and the accumulated knowledge allows achieving the proposed tasks and goals.

The author combined the advantages of spark plasma sintering (SPS) and of the processing routes for preparation of the raw powder mixtures. Design of technology with precise control of processing parameters (temperature, pressure, etc.) applied on powders with established morpho-structural and compositional features led to fabrication of sintered high quality ceramics within reactive or non-reactive approaches. Grains and grain boundary control

made it possible to establish complex correlations between raw materials, processing and functional properties. This is essential to guarantee the reproduction of results in practice.

The production of materials with a bulk density close to theoretical values, where the grain size is less than 100 nm was demonstrated by using SPS in its flash mode. The key to this result is high-rate sintering under pressure, which created the conditions for separation of consolidation and grain growth processes. The potential and advantages of SPS-technique for preparation of different ceramics with grains in the nanosize range (<100 nm) are emphasized. Then it shows the results of the SPS-development for sintering of nanodispersed oxide powders with ionic (oxygen-ion) type of conductivity. Materials are zirconia doped with yttrium oxide (YSZ) and cerium oxide doped with gadolinium oxide (CGO). The choice of zirconia-stabilized yttrium oxide as a model material in the class of oxide ceramics for investigating the patterns of pores-sealing during SPS is due to availability of “quasi”-monocrystalline particles of this material in various sizes and shapes. Results obtained in this study were compared with literature data. The focus on zirconium dioxide is also motivated by its unique combination of properties such as mechanical, biocompatibility, corrosion and wear resistance, and ionic conductivity. By low temperature SPS, homogeneous nanostructures with particle size of ~90 nm for 8YSZ and ~73, ~32 and ~18 nm for CGO were obtained.

Then the experiments on nanopowders sintering in the mode of thermal runaway – “flash”-SPS were established. The sharp increase in the electrical current leads to rapid consolidation. In general, the equilibrium of temperature is achieved by balancing the heat consumption with radiation and convection of Joule heat. For “flash”-SPS, the application of an electric field of 120 V/cm, produces a significant local overheating of the sample. It is shown that an almost instantaneous sintering to high densities of 3Y–TZP nanopowder occurs. Despite a number of shortcomings, “flash” sintering can dramatically reduce sintering time from hours in traditional sintering or from tens of minutes in typical SPS to dozens of seconds. The method of consolidation of nanopowder by “flash”-SPS, suppresses the grain growth resulting in formation of materials with unique nanostructures. High localization of heating and short processing time may also promote specific features and properties. “flash”-SPS sintering of nanopowders is successfully demonstrated for the first time.

The possibility of a reactive SPS for synthesis-consolidation of multication oxides is presented. Materials is $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Ga}_{1-b}\text{Mg}_b\text{O}_{3-x}$ ($x = a/2 + b/2$, LSGM). LSGM has high oxygen ion conductivity. To solve the homogeneity of the cation distribution and to avoid uncontrolled agglomeration during synthesis, we proposed the following solution: to use the method of synthesis of bimetallic oxide nanopowders within the volumes of precreated “nanoreactors” and reactive sintering in one step. Nanoreactors are formed by agglomerates of precursor powders (salts) added with RDX. By applying this method, bulk samples of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) and of LSGM doped with 2% (wt.) cerium oxide (LSGM-Ce) were obtained with an average grain size of 11 and 14 nm, respectively.

Bulk nanocomposites of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}-\text{AlN}$ were obtained by SPS Vickers hardness and fracture toughness K_{IC} were measured to be 17.5 GPa and 9 MPa $\text{m}^{1/2}$ for $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. The K_{IC} value is about two times higher than for titanium nitride and three times than for aluminum nitride. The composite $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}-\text{AlN}$ obtained by SPS at 1500 °C, that is composed of the cubic matrix of $\text{Ti}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{N}$ reinforced with hexagonal AlN nanograins, has shown a high Vickers hardness of 24–29 GPa.

A methodology of reactive SPS of unique $\text{B}_a\text{C}_b-(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$ composite with a nanolamellar $\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN}$ 3D-grain boundary framework is developed. The 3D-grain boundary framework $\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN}$ is the result of reactions of N_2 with the initial boron carbide powder (B_4C covered by B_2O_3 grains). The nanocomposites $\text{B}_a\text{C}_b-(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$ exhibit bending strength of up to 800 MPa in the temperature range from 25 to 1600 °C. The complex relation between SPS conditions, consolidation mechanisms, features of boron carbide ceramics and static and dynamic mechanical properties of consolidated ceramics has been analyzed. The possibility of controlling the dynamic mechanical properties as tested by Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) method by optimization of the reactive SPS conditions is attempted. A significant five times improvement of the dynamic toughness of massive boron carbide ceramics from ~6 to ~30 MJ/m^2 was obtained. This is useful for applications in constructions, and for protection.

Keywords: ceramic nanocomposites, reactive and nonreactive SPS, “flash”-SPS, sintering processes, oxides, nitrides, carbides, mechanical and electro-physical properties.