

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОРОДЯНСЬКА ГАННА ЮЛІВНА

УДК 621.762.32:620.3

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

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Г. Ю. Бородянська

Науковий консультант чл.-кор. НАН України,
доктор технічних наук, професор

Рагуля Андрій Володимирович

Київ–2018

АНОТАЦІЯ

Бородянська Г. Ю. Особливості консолідації, формування структури і властивостей керамічних матеріалів у процесах іскро-плазмового спікання – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2017.

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).

Цю 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 відтворюванність 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.

У вступі розкрито науково-технічну проблему отримання щільної наноструктурної кераміки з потрібної композиції зі збереженням нанокристалічного зерна, яка до цього часу не була повністю вирішена

традиційними методами консолідації. Застосування ж методу ІПС 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 ІПС-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 ІПС. 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 ІПС дає можливість прецизійного управління структурою та складом нанокерамік. Саме тому в дисертаційній роботі відображено дослідження особливостей ІПС-консолідації наноструктурних керамічних матеріалів із різними типом провідності та природою хімічного зв'язку, а саме оксидів, нітридів, карбідів та їхніх композитів. Розглянуто метод спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*Flash sintering*) та зроблено припущення про можливість використання методу ІПС саме в режимі теплового пробою. **На основі проведеного аналізу визначено мету і завдання дисертаційної роботи.**

Другий розділ роботи присвячено розробці методики ІПС-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 квазі-монокристалічних 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.

Також причиною виняткової уваги до діоксиду цирконію є унікальне поєднання його високої міцності, тріщиностійкості та зносостійкості з біосумісністю, корозійною стійкістю та іонною провідністю. Зокрема, з матеріалів на основі ZrO_2 , стабілізованого 3% (мол.) Y_2O_3 (3Y-TZP), виробляють як деталі медичного спрямування (зубні протези, ортопедичні імплантати), так і деталі хімічних насосів, труби, підшипники, розмельні кулі, ножі, шестерні тощо. Окрім того, завдяки своїм електричним властивостям ZrO_2 , стабілізований 8% (мол.) Y_2O_3 (8YSZ), використовують в якості матеріалу для твердооксидних паливних комірок (ТОПК), газоаналізаторів, кисневих насосів та електролізерів.

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 ~73 нм, а в системі CGO – від ~32 до ~18 нм) в умовах низькотемпературного ПС (нижчого за звичайне на 200–500 °С). 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 °С.

Третій розділ присвячено дослідженню методики консолідації нанопорошку в режимі терплого пробою–«спалахом» (*Flash sintering*). Різке збільшення електричного струму відповідає швидкій консолідації, а,

отже, відтворюються умови спікання «спалахом». Рівновага температури досягається за рахунок врівноваження витрат тепла випромінюванням і конвекції Джоулевого тепла. Застосування електричного поля, значення якого сягає 120 В/см, призвело до значного перегрівання зразка та подальшого майже миттєвого ущільнення порошку 3Y–TZP.

Очевидно, що з погляду теорії спікання таку швидку консолідацію часто пов'язують із різними явищами, які, в основному, відбуваються завдяки впливу конкретного електромагнітного поля при його взаємодії з матеріалом.

Незважаючи на цілу низку недоліків, спікання в режимі теплового пробою «спалахом» дозволяє кардинально зменшити тривалість консолідації з годин для традиційного спікання, десятків хвилин у випадку ІПС до десятків секунд. Розроблено та апробовано методику консолідації нанопорошку спалахом, яка дозволяє практично уникнути росту зерна і завдяки високій локалізації процесу нагрівання та короткому часу обробки забезпечити унікальні умови для надшвидкого ущільнення зразків. Доведено можливість використання методу в режимі теплового пробою «спалахом» (швидкість нагрівання – ~ 300 °C/c) для консолідації нанопорошку 3Y–TZP. Представлено дослідження процесів консолідації та еволюції мікроструктури нанодисперсного 3Y–TZP порошку, що мав розміри агломератів близько 60 нм, а первинних кристалітів – ~ 9 нм, причому як у режимі «традиційного» ІПС (із використанням графітової матриці з пуансонами), так і ІПС у режимі теплового пробою-«спалаху» (в умовах надзвичайно високошвидкісного нагрівання). Для забезпечення ІПС в режимі теплового пробою-«спалаху» експеримент виконували без використання графітової матриці, залишивши лише графітові пуансони (через які подавали напругу на зразок для забезпечення прямого й неопосередкованого нагрівання), та без впливу зовнішнього нагрівання від матриці.

Під час виконання даної роботи **вперше розроблено та успішно застосовано методику консолідації нанодисперсного порошку 3Y–TZP методом ІПС в режимі теплового пробою-«спалахом».** Доведено, що

консолідація нанодисперсних оксидних порошків методом ПС в режимі теплового пробою-«спалахом» забезпечує умови, які контролюються специфічною дією зовнішніх рушійних сил на процес спікання, а не загальноприйнятим температурним градієнтом, і при цьому швидкості внутрішньоагрегатного та міжагрегатного ущільнень однакова й відбувається квазі-одностадійна консолідація.

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 – перспективного твердого електроліту для паливних комірок та як кисневого сенсору. Водночас, LSGM має надзвичайно низьку електронну провідність в усьому інтервалі робочих температур та парціального тиску кисню і, що важливо, має відмінну й тривалу операційну стабільність. Для вирішення ж проблеми гомогенності розподілу катіонів усіх вихідних сполук у проміжній суміші та уникнення неконтрольованої агломерованості під час синтезу нами було запропоновано таке рішення: використати методику синтезу біметалічних оксидних нанопорошків у межах об'ємів заздалегідь створених нанореакторів.

Вперше розроблено й впроваджено методику одностадійного реакційного синтезу в нанореакторах, кальцинації та ПС-консолідації гомогенних багатокатіонних оксидів $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) із 2% (мас.) оксиду церію (LSGM–Ce) та при низькотемпературному (1250 °C) ПС отримано нанокераміку з середнім розміром зерна ~11 та ~14 нм відповідно, яка показала високу магніторезистивність у діапазоні температур 5–285 К.

П'ятий розділ присвячено отриманню об'ємних нанокompatитів нітридів титану та алюмінію методом ПС. Надзвичайний інтерес до керамічних композитів $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 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 ППС вперше було консолидовано об'ємні нанокompозити $Ti_{1-x}Al_xN$ та $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$. Показано, що нанокompозит $Ti_{1-x}Al_xN$ 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 ППС при температурах вище 1500 °C було отримано нанокompозит $TiN-AlN$, 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.

В шостому–восьмому розділах роботи проаналізовано можливості реакційної ППС-консолідації нанокompозитів на основі карбиду бору з інженерією структури границь зерен. Тверді, міцні та одночасно легкі кераміки є надзвичайно привабливими у виробництві таких конструкційних деталей для вузлів, що застосовуються в критичних умовах, як елементи конструкції: в реакторах керованого термоядерного синтезу і 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 ударних навантажень. Легкі кераміки цього класу твердіші та легші за метали, але зазвичай дуже крихкі, що й є причиною обмежень у їх використанні. Така кераміка потребує екстремальних режимів консолидації і критично нетехнологічна, оскільки через необхідність високої твердості доведення спечених заготовок до стану готового виробу є економічно неефективним. Карбід бору поступається за твердістю лише алмазу та

кубічному нітриду бору (с-BN), а при підвищенні експлуатаційної температури вище 1300 °С його механічні властивості перевищують властивості алмазу. Оскільки ж твердість та максимальне напруження матеріалу зростає зі зменшенням розміру зерна, бажаним є отримання щільної B_4C -кераміки з дрібним (нанорозмірним) зерном. Отже, проведене під час виконання даної роботи дослідження можливостей реакційної ПС-консолідації нанокомпозитів із застосуванням інженерії структури границь зерен дозволило розробити методику отримання кераміки на основі B_4C відомого складу з раніше недоступним унікальним комплексом статичних та динамічних характеристик.

Створено методику реакційного ПС унікальних композитів $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ із ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN 3D-сіткою. Консолідований методом ПС у вакуумі та в потоці азоту карбід бору, а також масивні зразки композиту $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ показали рекордні механічні властивості. Так, композит $B_4C-(B_xO_y/BN)$ 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 B_xO_y . Доведено, що 3D-сітка B_xO_y/BN є результатом реакцій N_2 із вихідним порошком карбіду бору в системі $B_4C/B_2O_3-N_2$, активованих прямим проходженням електричного струму в процесі ПС.

Доведено, що реакційне ПС є надзвичайно ефективним технологічним засобом, який 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 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 іскроплазмової консолідації в потоці азоту.

Вперше проаналізовано комплексний взаємозв'язок між умовами ПС, механізмами консолідації, особливостями B_4C -кераміки й статичними та динамічними властивостями консолідованої кераміки. Доведено можливість управління динамічною SHPB-міцністю кераміки завдяки оптимізації режимів реакційного ПС. Значне покращення динамічної в'язкості руйнування легкої B_4C -кераміки (в 5 разів – з ~ 6 до ~ 30 МДж/м²) 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. Розроблені нанокompозити $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$, 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 керамік на основі карбіду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та міцністю на вигин. Доведено, що суттєве покращення міцності відбувається за рахунок введення в композит добавок на основі кремнію та утворення у кераміці Si–B–C(O, N)-включень.

Масштабування розробленої методики реакційного ПС композитів на основі карбіду бору дозволило провести синтез-консолідацію 100x100x20-міліметрових керамічних пластин із кращими порівняно з усіма існуючими кераміками властивостями та найкращим одночасним співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин і динамічної в'язкості руйнування до питомої ваги кераміки.

Ключові слова: керамічні нанокompозити, реакційне і нереакційне ПС, ПС в режимі теплового пробою-«спалахом», оксиди, нітриди, карбіди, твердість, тріщиностійкість, міцність.

SUMMARY

of the thesis for Doctor of Science Degree in Specialty 05.02.01, Materials Science (Technical Sciences (13 Mechanical Engineering) at Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

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 first chapter presents an analysis of the literature on the present status of the methods for fast consolidation of ceramic nanopowders. The potential and advantages of SPS-technique for preparation of different ceramics with grains in the nanosize range (<100 nm) are emphasized.

The second chapter 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). Non-porous ceramic samples with nanosized grains are obtained at low temperatures, under different electric-field conditions (5÷120 V/cm). 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.

The third chapter is devoted to experiments on sintering methods of nanopowders in the mode of thermal breakdown – “flash”-SPS. The sharp increase in the electrical current leads to rapid consolidation. By controlling electrical current, conditions of “flash” are reproduced. 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. To achieve the “flash” conditions a graphite mold/punches system was not used as in the case of “traditional” SPS: sample was placed directly between graphite punches without a mold. Raw material was a nanodispersed 3Y–TZP powder (~60 nm of aggregates and ~9 nm of primary crystallites). Samples of this powder were

also processed for a comparative analysis by “traditional” SPS mode using a graphite mold/punches system. Experiments suggest that the interaction between the electromagnetic field with matter is important in the “flash” rapid sintering rather than the generally accepted temperature gradient image proposed by conventional sintering models.

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.

In the fourth chapter 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. Hence, it is a promising solid electrolyte for fuel cells and a candidate for oxygen sensing. It has also low electron conductivity over the entire range of operating temperatures and partial pressure of oxygen, and, importantly, has excellent long-term operational stability. 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. Such record small grain sizes in a bulk ceramic are obtained for the first time. Samples were characterized for ionic conduction. It was also found that they show magnetoresistive properties in the 5–285 K temperature range.

The fifth chapter describes fabrication of bulk nanocomposites of titanium and aluminum nitrides by reactive SPS. Ceramic composites of $Ti_{1-x}Al_xN$ are known to have excellent durability, resistance to oxidation, high strength, conductivity, and resistance to thermal shock. Currently, most studies are devoted to preparation and optimization of thin films. Assessment of $Ti_{1-x}Al_xN$ as a bulk material for high temperature corrosion applications is of high practical interest. Fabrication of bulk nanostructured $Ti_{1-x}Al_xN$ -AlN composite with properties comparable or better to those of the films is the goal of this chapter.

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

The sixth–eighth chapters discuss the possibilities of the reactive SPS of boron carbide based nanocomposites. Emphasis is on engineering of the grain boundary structure. Solid, durable and lightweight ceramics such as B_4C are extremely attractive for the production of structural components for extreme environments (fusion and nuclear reactors, underwater gas and oil pipelines, open space applications, low and high temperatures, applications that requires high resistance to shock loads). Lightweight ceramics of this class are harder and lighter than metals, but are usually very fragile, which limits their use. Such ceramic requires extreme consolidation regimes that are increasing production costs. At room temperature, boron carbide has the hardness inferior only to diamond and cubic boron nitride (c-BN). At temperatures above 1300 °C, its mechanical properties exceed those of diamond. To improve the properties, control of grains and boundaries is necessary. To accomplish this multitask problem, reactive SPS been employed.

A methodology of reactive SPS of unique $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ composite with a nanolamellar B_xO_y/BN 3D-grain boundary framework is developed. The 3D-grain boundary framework B_xO_y/BN is the result of reactions of N_2 with the initial boron carbide powder (B_4C covered by B_2O_3 grains). The hardness of the hexagonal BN (h-BN) in the grain boundary framework is high and suggest that the turbostatic h-BN has formed.

The composite $B_xO_y-(B_xO_y/BN)$ added with $\sim 0.4\%$ (wt.) of turbostatic h-BN showed a maximum hardness of ~ 49 GPa. The nanocomposites $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ containing the secondary phases of Si-B-C(O, N) exhibit bending strength of up to 800 MPa in the temperature range from 25 to 1600 °C.

It is inferred that the reactive SPS is an effective technology that allows obtaining bulks of known compounds with previously unavailable unique properties. The contribution of the complex morphology of composites (e.g. of the solid phases synthesized during the reactive SPS at the boundaries of boron carbide grains and the change in the ratio of boron to carbon in the boron carbide grains with formation of $B_{13}C_2$) is shown to modify and in some cases to significantly improve the mechanical properties of ceramic. Specific features of SPS, namely the current flow through the boron carbide grains and the application of the pressure on the sample, may promote reactions, consolidation, and microstructure formation in a different way than for traditional sintering. Possible evidence of such processes are discussed.

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 (SHPSB) method by optimization of the reactive SPS conditions is attempted. A significant five times improvement of the dynamic strength of massive boron carbide ceramics from ~ 6 to ~ 30 MJ/m² and of the cracking strength from 2.2–4.0 to 5.0–7.5 MPa/m^{1/2} was obtained. This is useful for applications in constructions, and for protection.

Scaling up of the established technique of reactive SPS of boron carbide based composites, allowed fabrication of ceramic plates of 100x100x20 mm with a high ratio of hardness, toughness (static and dynamic) and flexural strength to the specific gravity of ceramics. Results are superior to those for different other engineering ceramics with similar sample size.

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

Список публікацій здобувача,

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 ПС 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-гадолінієвої оксидної кераміки з бі-катіонних нанореакторів методом ПС).
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 ПС наноструктурної Ti_{1-x}Al_xN-масивної кераміки, виконано структурний та фазовий аналізи і отримано масивну

- армовану нітридом алюмінію $Ti_{1-x}Al_xN$ -AlN-нанокераміку з рекордними механічними властивостями).
4. **Borodianska H.** Si_3N_4 -TiN Nanocomposite by Nitration of $TiSi_2$ 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 Si_3N_4 -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 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.9}Mg_{0.1})O_{3-\delta}$ Under Spark Plasma Sintering Conditions / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Badica P., Zhen Y., Tok A. *J. Nanoscience and Nanotechnology* (США, <http://dx.doi.org/0.1166/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 «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. Demirskyi D. Microstructure evolution during field-assisted sintering of zirconia spheres / Demirskyi 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., Demirskyi D., Sakka Y., Ragulya A. and **Borodianska H.** *J. Nanosci. Nanotechnol.* (США, <http://dx.doi.org/0.1166/jnn.2012.6177>). – 2012. – Vol. 12. – P. 4577–4582 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно виконано експериментальне дослідження з проведення консолідації методом ІПС та структурний аналіз оксид-цирконієвої кераміки).
14. **Borodianska H.** Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia / Borodianska H., Demirskyi 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 ІПС-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 ІПС-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_1210). – 2012.

- Vol. 25. – P. 67–74 (*Особистий внесок здобувача: розробка режимів консолідації наноструктурного карбіду 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 ламеларної 3d-зернограничної структури в процесі ІПС-реакційної консолідації, вибір та оптимізація режимів ІПС, 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. Боромянская**, О. О. Васылькив. *Наноструктурное материаловедение* (Україна, ІПМ НАН України). – 2013. – 2. – С. 21–31 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі з ІПС B_6O , аналіз отриманих за результатами такого ІПС 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 ІПС 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., Demirskyi 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: ІПС-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 ІПС-консолідація карбїду бору під високим тиском, аналіз результатів спікання та структурний аналіз).
 24. Solodkyi I. B₆O ceramic by *in-situ* reactive spark plasma sintering of B₂O₃ 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 B₆O в процесі ІПС).
 25. Bogomol I. Dense and tough (B₄C–TiB₂)–B₄C “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 ІПС-консолідація (B₄C–TiB₂)–B₄C-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 ІПС-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 мультикатіонних порошків).
28. Vasylykiv O. Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Sakka Y., Demirskyi 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 ПС «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., Demirskyi 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., Demirskyi 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 ПС-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 В₄С/ВN- 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 В₄С/ВN-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 ПС-реакційного синтезу-консолідації легких масивних В₄С/ВN- 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 ПС легких масивних композитів, аналіз впливу фазового складу на їхні властивості, очна участь).*
35. **Borodianska H.** Fabrication of Ytria-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: ІПС-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 ІПС 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 багатошарової 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 карбиду 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 карбиду 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 B₄C-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 карбїду 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 карбїду 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 ІПС масивних (до 100x100x20 мм) і легких керамік на основі карбїду 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 ІПС, структуроутворення та фазового складу В₆О–В₄С-нанокомпозитів, 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. Demirskiy D. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres / Demirskiy D., **Borodianska H.**, Agraval D., Ragulya A., Sakka Y., Vasytkiv 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. Kolodiazhnyi T. Structure and physical properties of EuTa_2O_6 tungsten bronze polymorph / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasytkiv 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 EuTa_2O_6 -кераміки).
51. Kolodiazhnyi T. Abnormal thermal conductivity in tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_6\text{xSrxNb}_{10}\text{O}_{30}$ / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasytkiv 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 $\text{TiB}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{TiB}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$, аналіз результатів).

53. Badica P. Reactive spark plasma sintering of MgB_2 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 MgB_2).
54. Stanovyi O. Low-temperature thermoluminescence studies of the nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / Stanovyi O., Kutovyy S., Morozov Y., Naumenko, A., Dmitruk I., **Borodyanska 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: ІПС-консолідація та характеристика діоксид-цирконієвих зразків).
55. Demirskyi D. Ultra-high elevated temperature strength of TiB_2 -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 ІПС на рекордні властивості TiB_2 -кераміки).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	32
ВСТУП.....	34
РОЗДІЛ 1 КОНСОЛІДАЦІЯ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ	
МЕТОДОМ ІПС (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	52
1.1 Основи консолідації методом ІПС.....	53
1.1.1 Основні параметри контролювання процесу ІПС.....	63
1.1.2 Вплив електричного поля на процес ІПС.....	67
1.1.3 Вплив тиску в умовах ІПС.....	70
1.2 Вибір об'єктів дослідження.....	72
1.2.1 Консолідація оксидної кераміки.....	72
1.2.2 Нітридна кераміка на основі $Ti_{1-x}Al_xN$ та Si_3N_4-TiN	77
1.2.3 Кераміка на основі карбїду бору.....	79
1.3 Особливості консолідації кераміки в режимі теплового пробою- «спалахом».....	81
1.4 Мета і завдання дисертаційної роботи.....	84
РОЗДІЛ 2 ІПС-КОНСОЛІДАЦІЯ ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ.....	86
2.1 Методика експерименту.....	86
2.2 ІПС-консолідація наноструктурного порошку 3Y-TZP.....	90
2.3 Адсорбційно-структурні дослідження зразків 3Y-TZP, консолідованих методом ІПС.....	105
2.4 Вплив агломерованості нанопорошків 3Y-TZP на процес ІПС....	111
2.4.1 Деагломерування порошку оксиду цирконію.....	113
2.5 Еволюція мікроструктури діоксид-цирконієвих сфер під час ІПС..	118
2.6 Низькотемпературна ІПС-консолідація нанодисперсних порошків 8YSZ та CGO.....	124
2.7 Висновки до розділу 2.....	132
РОЗДІЛ 3 СПІКАННЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РЕЖИМІ ТЕПЛООВОГО ПРОБОЮ (<i>FLASH</i> <i>SINTERING</i>).....	134

3.1 Умови виникнення теплового пробою.....	134
3.2 Спикання в режимі теплового пробою «спалахом» (<i>flash sintering</i>).....	135
3.3 Консолідація нанодисперсного порошку стабілізованого тетрагонального діоксиду цирконію методом ІПС - в режимі теплового пробою «спалахом».....	142
3.4 Висновки до розділу 3.....	154
РОЗДІЛ 4 РЕАКЦІЙНИЙ ІПС СИНТЕЗ-КОНСОЛІДАЦІЯ	
БАГАТОКАТІОННОГО ОКСИДУ $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$.....	
4.1 Перспективність та екологічність електрохімічних твердопаливних комірок (ТОПК (SOFC))	157
4.2 Синтез LSGM та LSGM–Ce.....	162
4.3 Синтез багатоконпонентних проміжних нанореакторів.....	168
4.4 Реакційне ІПС LSGM-кераміки.....	171
4.4.1 Реакційне ІПС суміші проміжних продуктів La/Sr та Ga/Mg..	172
4.4.2 Нановибухова кальцинація та консолідація LSGM та LSGM–Ce в умовах реакційного ІПС.....	176
4.5 Фізичні властивості наноструктурної багатокатіонної оксидної кераміки.....	182
4.6 Висновки до розділу 4.....	189
РОЗДІЛ 5 ІПС-КОНСОЛІДАЦІЯ НІТРИДНОЇ КЕРАМІКИ.....	
5.1 Отримання нанокомпозитів $Ti_{1-x}Al_xN$	190
5.1.1 Реакційна консолідація нанокомпозиту $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армованого нанокристаллами нітриду алюмінію.....	199
5.2 Si_3N_4 –TiN нанокомпозити, отримані нітруванням $TiSi_2$ та консолідацією шляхом гарячого пресування та ІПС.....	203
5.3 ІПС та гаряче пресування наноструктурних композитів Si_3N_4 – $40TiN$ з легуючими добавками оксидів Y_2O_3 і Al_2O_3	209
5.4 Механічні властивості композитів нітридів кремнію та титану, консолідованих ІПС та ГП	216

5.5 Висновки до розділу 5.....	219
РОЗДІЛ 6 ІПС КОНСОЛІДАЦІЯ КАРБІДУ БОРУ ТА ЙОГО	
СТАТИЧНІ І ДИНАМІЧНІ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	
6.1 $B_aC_b-(B_xO_y/VN)$ -композити з 3D-структурованою сіткою границь, отримані реакційним ІПС.....	220
6.2 Консолідація карбіду бору методом реакційного ІПС	221
6.3 Аналіз фазового складу та механічних властивостей композитів на основі B_4C , отриманих реакційним та нерекційним ІПС.....	224
6.4 Управління міцністю карбіду бору, отриманого реакційним ІПС у потоці азоту.....	235
6.4.1 Статичні та динамічні механічні властивості карбіду бору...	239
6.4.2 Аналіз механізмів консолідації	244
6.4.3 Фрактографічний аналіз.....	247
6.5 Висновки до розділу 6.....	257
РОЗДІЛ 7 НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ІПС, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА	
МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДУ	
7.1 ІПС карбіду бору під дією високого тиску.....	259
7.2 Високотемпературна міцність на вигин консолідованого B_4C	270
7.2.1 Фазовий аналіз консолідованого B_4C із порошків «Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.» (Сінгапур) та «International Labs.» (США).....	273
7.2.2 Фрактографічний аналіз протестованих зразків.....	280
7.2.3 Міцність карбіду бору, отриманого ІПС.....	285
7.3 Висновки до розділу 7.....	289
РОЗДІЛ 8 МІЦНІСТЬ КАРБІДУ БОРУ ТА КОМПЗИТІВ НА ЙОГО	
ОСНОВІ ОТРИМАНИХ РЕАКЦІЙНИМ ТА НЕРЕАКЦІЙНИМ ІПС.....	
8.1 Міцність карбіду бору та композитів на його основі.....	291
8.2 Відносна густина та фазовий склад зразків, консолідованих ІПС...	293
8.3 Раманівський спектроскопічний аналіз фазових перетворень у процесі ІПС-консолідації карбіду бору.....	296

	31
8.4 Механічні властивості спеченої кераміки.....	300
8.5 Високотемпературні механічні властивості.....	310
8.6 Висновки до розділу 8.....	319
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	321
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	324
Додаток А.....	370
Додаток Б.....	374
Додаток В.....	375
Додаток Г.....	376

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПС – іскро-плазмове спікання

Спікання «спалахом» – спікання в режимі теплового пробою «спалахом»
(*flash sintering*)

ПС «спалахом» – іскро-плазмове спікання в режимі теплового пробою
«спалахом» (*flash-SPS*)

3YTZ – 97% (мол.) тетрагональний діоксид цирконію, частково
стабілізований 3% (мол.) оксиду ітрію;

8YSZ – 92% (мол.) діоксид цирконію кубічної модифікації, стабілізований
8% (мол.) Y_2O_3

CGO – оксид церію-гадолінію

ТОПК – твердооксидна паливна комірка (SOFC)

LSGM – $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b}Mg_bO_{3-x}$ ($x = a/2 + b/2$)

$Ti_{1-x}Al_xN$ – нітрид титану-алюмінію

$Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ – наноккомпозит TiN/AlN із кубічною матрицею складу
 $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армованою нананокристаллами гексагонального нітриду
алюмінію

B_aC_b – карбід бору зі змінним співвідношенням бору та вуглецю

$B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ – наноккомпозит на основі матричного карбиду бору з
ламелярними границями зерен складу $B_aC_b/B_xO_y/BN$

B_4C та $B_{13}C_2$ – карбід бору

c-BN – нітрид бору кубічної модифікації

h-BN – нітрид бору гексагональної модифікації

t-BN – нітрид бору турбостратної (*багатошарової графеноподібної*)
модифікації

Si-B-C(O, N) – вторинні фази-сполуки на основі кремнію, бору, вуглецю
кисню та азоту

α -B – аморфний бор

3d-сітка границь – тривимірна сітка міжзеренних границь в об'ємній кераміці

ОКР – область когерентного розсіювання

K_{IC} – коефіцієнт тріщиностійкості

HV – твердість за Віккерсом

Наноіндентування – метод визначення локальної твердості із застосуванням алмазного індентора Берковича з тристоронньою геометрією пірамідки за $\gamma = 70^\circ$ при навантаженні з 10 до 300 мН

КТР – коефіцієнт термічного розширення

SEM – скануюча електронна мікроскопія

TEM – трансмісійна просвічуюча електронна мікроскопія

SEM- та TEM-ЕДС – локальний рентгеноспектральний (енергодисперсна спектроскопія) аналіз

DLS – лазерна гранулометрія (*dynamic light scattering*)

ТГ – термогравіметрія

ДТА – диференційний термічний аналіз (TG-DTA)

ДСК – диференційна скануюча калориметрія (DSC)

РС – раманівська спектрометрія

ТД – теплова десорбція азоту

Електростатичне розпилювання (*electrostatics spray atomization*) – метод, за якого струмінь (плівка) рідини подається в область сильного електричного поля, під дією якого на поверхні рідини відбувається розподіл тиску, який деформує струмінь

SHPB(*Split Hopkinson Pressure Bar Test*)-аналіз – аналіз динамічної в'язкості руйнування (*dynamic toughness*) кераміки

σ – міцність керамік на триточковий вигин

ICI (*International Citation Index*) – міжнародний індекс цитованості doi ідентифікатор ([*Digital Object Identifier System*](#)) – унікальний цифровий ідентифікатор публікації, що цитується всіма міжнародними наукометричними базами і є унікальною електронною адресою статті

ВСТУП

Нанотехнології в сучасному світі розглядаються як один із найперспективніших напрямів розвитку науки і техніки. Загалом нанотехнології приваблюють не тільки мініатюризацією технічних пристроїв, але й, що найважливіше, створенням нових структур і матеріалів та приладів, які, виходячи з їх конкретного подальшого призначення, діють тільки в наномасштабі. Гнучкість нанотехнологій та нові підходи дозволяють поєднувати різні методи консолідації порошків і створювати матеріали з окремих елементів із заздалегідь заданими властивостями.

Три головні рушійні сили, які лежать в основі формування наукового і технологічного інтересу до наноструктурних матеріалів, це [1–5]:

- покращення структурно-чутливих властивостей відомих матеріалів або одержання нових матеріалів із новими властивостями, набутими за рахунок наноструктури;
- синтез нових наноструктурних матеріалів, який відкриває нові галузі для їх використання (наприклад, у біомедицині та біофармакології);
- розробка нових технологій отримання та обробки матеріалів на основі фундаментальних знань щодо будови та поведінки речовин із нанокристалічною структурою в різних умовах їх експлуатації.

Саме розмірний ефект став вихідним імпульсом для досліджень у наногалузі, що легко пояснюється великою кількістю структурно-чутливих властивостей матеріалів і прогнозів їх покращення при зменшенні розміру зерна до десятків нанометрів. При цьому такі властивості суттєво залежать від якості формування границь зерен, об'єм яких може складати від 3 до 20% об'єму самого матеріалу.

Визначення розмірної залежності найважливіших для конкретного матеріалу властивостей відповідає на головне питання — чи варто виготовляти цей матеріал або клас матеріалів із наноструктурою та як

змінити матеріал, його склад чи спосіб отримання, для забезпечення переваг від його наноструктурності.

Явища в ультрадисперсних (сучасне визначення – нанодисперсних) середовищах, а саме в ансамблях ультрадисперсних частинок та консолідованих полікристалічних тілах, досліджено в роботах вітчизняних та іноземних вчених Я. Є. Гегузїна, В. В. Скорохода, Р. А. Андрієвського, І. В. Уварової, А. В. Рагулі, Ю. Г. Гогоці, Г. Глейтера, Д.Р. Грози, М. Д. Мейо, Р. В. Сігела, Х. Хахна, К. Нііхари та ін. [2–24]. Найбільший 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 [25–44]. Саме тому вирішення проблем збереження нанокристалічного зерна та отримання щільної наноструктурної кераміки потрібної композиції є надзвичайно актуальним. Ці завдання, як правило, протирічать одне одному, що й додає «драматизму» науковому пошуку.

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 [1, 9, 12]. З іншого боку, ті матеріали, які зазвичай мають високий модуль пружності (Юнга), 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 як, наприклад, керамічних частин двигунів внутрішнього згорання, фільтрів, деталей паливних елементів тощо. На

сьогодні ця продукція ще не заволоділа ринком і потребує подальшого удосконалення. Це пов'язано з масштабуванням виробництва наноструктурованої кераміки, оскільки ще повністю не вирішена головна проблема мінімізації росту зерна під час термообробки, коли традиційні для виробництва грубозернистої кераміки методи та технології стають неможливими.

Саме тому протягом останніх двох десятиліть значні зусилля направлені на розробку нових методів спікання для повного ущільнення об'ємних наноструктурних керамік [25–36]. Ці зусилля мотивовані теоретичними очікуваннями, що широкий спектр властивостей наноструктурних матеріалів буде істотно змінюватися зі зменшенням розміру зерна в нанометровому діапазоні.

Метод ІПС розвивається в світі надзвичайно інтенсивно. Згідно з міжнародним індексом цитування ІСІ, протягом останнього десятиліття щороку публікується від 140 (2007 р.) до 1270 (у 2017 р.) профільних наукових статей та робиться до 300 відповідних доповідей на основних світових наукових конференціях.

ІПС – дуже гнучкий метод спікання, придатний для структурної інженерії завдяки таким чинникам, як:

- висока швидкість процесу консолідації (скорочення часу перебування матеріалу при температурах швидкого росту зерен);
- дія зовнішнього тиску (також запобігає росту зерен);
- комбінування провідних і непровідних речовин у композитах;
- комбінування реагуючих компонентів у заданих пропорціях, корисних для інженерії структури;
- ініціювання хімічних реакцій імпульсом електричного струму, який або локалізується в зонах контакту, або ж поширюється крізь зразок, утворюючи потрібну структуру;
- реалізація ефектів структурної пластичності.

Можливість прецизійного контролю густини, розміру зерна та якості границь зерен під час 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.

При цьому, як відомо, типова швидкість нагрівання до температури витримання при традиційному спіканні становить від 2 до 15 °С за хвилину і є причиною значного укрупнення зерен за рахунок поверхневої дифузії. Різні методи консолідації наноструктурних об'єктів дозволяють отримати повне або часткове ущільнення різних нанокристалічних порошків [25–36], але повністю запобігти росту зерна під час спікання практично неможливо, його можна лише уповільнити.

Дослідження надшвидкої ІПС-консолідації нанокристалічної кераміки під дією зовнішніх полів та тиску дозволило визначити механізми контролю за конкуренцією між дифузійними механізмами перенесення маси, які відповідальні за ріст зерен, та механізмами, які спричинюють ущільнення. Так, одночасне використання ІПС та методики консолідації нанопорошку в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*), а саме надшвидке нагрівання до 3000 °С 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 [22–46].

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 °С за хвилину), електророзрядного спікання (100÷1000 °С/хв) та режимі теплового пробою-«спалаху» (≥ 1000 °С/хв) дозволяє, відповідно до конкретних параметрів консолідації, вирішувати різні завдання зі структуроутворення та досягнення багатofункціональності матеріалів.

Саме застосування методу ПС 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 ПС-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 $Ti_{1-x}Al_xN$ [47–50] – 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, що є твердішими й легшими за метали [51–53].

Одним із таких матеріалів є т.зв. «чорний діамант» – карбід бору, що поступається за твердістю лише алмазу та кубічному нітриду бору (с-BN), а при підвищенні експлуатаційної температури вище за $1000^{\circ}C$ його механічні властивості зрівнюються з властивостями алмазу й перевищують їх при

температурі вище 1300 °С. 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. Також така кераміка потребує екстремальних режимів консолідації. Оскільки ж твердість та максимальне напруження матеріалу зростають зі зменшенням розміру зерна, бажаним є отримання щільної V_4C -кераміки з дрібним (нанорозмірним) зерном.

Надзвичайно актуальним є й дослідження можливості реакційної ПС-консолідації [54, 55] нанокompозитів на основі карбїду бору із застосуванням структурної інженерії границь зерен. Це, в підсумку, дозволить розробити методику отримання кераміки на основі V_4C відомого складу з раніше недоступними унікальними властивостями, а саме комплексом статичних та динамічних характеристик. І також актуальним є масштабування отриманих методик ПС до рівня отримання щільних об'ємних нанокompозитів великих розмірів – одночасно із забезпеченням рекордних співвідношень між твердістю, тріщиностійкістю, міцністю на вигин і динамічною в'язкістю руйнування та питомою вагою кераміки.

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. Основні ж труднощі отримання діоксин-цирконієвої кераміки з високими механічними властивостями полягають у забезпеченні контролю за її фазовим складом та структурою під час консолідації – й

особливо при вмісті Y_2O_3 , меншому за 3% (мол.), коли властивості кераміки є дуже чутливими до розміру зерна і фазового складу [58–65].

Завдяки своїй біосумісності та відмінним механічним властивостям матеріали на основі діоксиду цирконію використовуються як імплантати та при ендопротезуванні суглобів [64]. Так, відповідні імплантати є найкращими з погляду функціональності, яка досягається за рахунок відмінної спорідненості з кістковими тканинами, неканцерогенності та відсутності у діоксиді цирконію онкогенного ефекту. Вони також показують кращі остеоінтегрованість та біосумісність порівняно з титановими імплантатами. Вживленню ж імплантату в кісткову тканину сприяють нанозерна оксиду цирконію на поверхні імплантатів, які є точками зародження та росту сполук фосфату кальцію [64]. Це надзвичайно важливо і для дизайну композитних матеріалів імплантатів. Якщо імплантати з оксиду алюмінію механічно руйнуються, то стабілізований діоксид цирконію (YTZP) з успіхом займає його місце на ринку завдяки своїм високим тріщиностійкості й міцності на вигин [64].

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 комірках, але й як кисневого сенсора. Зокрема, створення таких нових твердих електролітів для застосування в електрохімічних оксидних твердопаливних комірках (ТОПК) викликає стабільно високий інтерес [66–72]. 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 мультикатіонних (2–5-катіонних) оксидів із критично малим розміром зерна є надзвичайно актуальним.

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

Мета і завдання дослідження

Метою цієї роботи є вирішення науково-технічної проблеми створення щільної наноструктурної кераміки з різними 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 методіку 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 ППС-ущільнення в умовах електричного поля різної напруженості (5÷120 В/см) за підвищених тисків 100–150 МПа.
2. Дослідити спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*) 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 ІПС у режимі теплового пробою-«спалаху» (*flash-SPS*).

3. Вивчити особливості реакційного ІПС нанодисперсних порошків фаз $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ та $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (LSGM) у режимі надшвидкісної хімічної реакції багатокатіонних оксидів і розробити методику одностадійного синтезу та консолідації в умовах ІПС стехіометричного LSGM.

4. Вивчити закономірності отримання об'ємних нанокompatитів системи Ti–Al–N методом реакційного ІПС шляхом оптимізації вихідного складу та режимів консолідації, для яких критерієм оптимальності є досягнення максимальної твердості за Віккерсом та тріщиностійкості нанокompatитів TiN/AlN.

5. Розробити кераміку на основі $\text{V}_a\text{C}_b-(\text{V}_x\text{O}_y/\text{BN})$ методом реакційного ІПС, яка передбачає:

- виконання комплексного аналізу взаємозв'язку між умовами реакційного і нереакційного ІПС, механізмами консолідації та особливостями фазо- та структуроутворення кераміки V_4C ;
- дослідження залежності механічних властивостей, а саме міцності, твердості, тріщиностійкості та динамічної в'язкості руйнування $\text{V}_4\text{C}-(\text{V}_x\text{O}_y/\text{BN})$ -композиту з ламелярною наноструктурною $\text{V}_x\text{O}_y/\text{BN}$ 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 ІПС-консолідації наноструктурних матеріалів 3YTZP, 8YSZ, CGO, $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}-\text{AlN}$, $\text{Ti}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{N}$, V_4C , V_{13}C_2 та $\text{V}_a\text{C}_b-(\text{V}_x\text{O}_y/\text{BN})$,

особливості їх структуроутворення і властивості одержаної на їхній основі нанокераміки.

Методи дослідження — іскро-плазмове спікання (ІПС), спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*), ІПС у режимі теплового пробою «спалаху» (*flash-SPS*), ІПС 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 спектроскопії, 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

1. Вперше в умовах низькотемпературного ІПС 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 методіку ІПС у режимі теплового пробою «спалахом» нанодисперсного порошку частково стабілізованого тетрагонального

діоксиду цирконію, який відрізняється від «традиційного» ІПС надвисокими швидкостями нагрівання і масоперенесення та дозволяє фактично уникнути росту зерна. Швидкість же внутрішньоагрегатного та міжагрегатного ущільнень є однаковою, тож відбувається квазіодностадійна швидкісна консолідація.

3. Вперше розроблено та експериментально реалізовано метод одностадійного 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) 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 ІПС ($1250\text{ }^\circ\text{C}$), показала високу магніторезистивність у діапазоні температур 5–285 К.
4. Вперше методом ІПС у системі Ti–Al–N отримано об'ємні нанокompозити, які за рахунок наноструктури показали твердість 17,53 ГПа і тріщиностійкість $\sim 9\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, що вдвічі вище за тріщиностійкість нітриду титану (TiN) і втричі перевищує тріщиностійкість нітриду алюмінію (AlN). Внаслідок реакційного ІПС при температурах вище $1500\text{ }^\circ\text{C}$ було отримано нанокompозит 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 ІПС в потоці азоту унікальних композитів $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ з ламелярною наноструктурною B_xO_y/BN 3D сіткою з рекордними механічними властивостями, зокрема композит $B_4C - (B_xO_y/BN)$ з ~ 0.4 мас.% BN показав максимальну твердість ~ 49 ГПа. Наноструктура композитів $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ утворюється під час реакційного ІПС, а саме зменшується розмір кристалітів (зерен) карбиду бору (B_4C), утворюється безперервна 3D сітка границь зерен, що фактично є ламелярними шарами турбостратного нітриду бору (t-BN) та пронизуючого/заміщаючого його субоксиду бору (B_xO_y), змінюється співвідношення бору до вуглецю в самих

зерна карбїду 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/VN 3D сіткою границь зерен продемонструвала покращення динамічної в'язкості руйнування в п'ять разів з ~ 6 до ~ 30 МДж/м² та тріщиностійкості з $2,2-4,0$ до $5,0-7,5$ МПа.м^{1/2}.
7. Масштабування розробленої методики реакційного ПС композитів на основі карбїду 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.

Практична цінність 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 ендopротезуванні суглобів. А, в свою чергу, оксид церію

та LSGM із розміром зерна ~ 15 нм вже тестуються в якості матричного матеріалу для виготовлення наносенсорів.

Практичне значення має також розроблена методика консолідації нанодисперсних керамічних порошків ІПС 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 ІПС-консолідації нанокомпозитів на основі TiN/AlN та композитів на основі B_4C дозволила отримати об'ємний армований нанокомпозит $\text{Ti}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{N}$ із твердістю ~ 29 ГПа, а також композит $\text{B}_a\text{C}_b-(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$ із ламелярною наноструктурною $\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN}$ -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 нанокомпозити $\text{B}_a\text{C}_b-(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$ з міцністю на вигин 800 МПа в інтервалі температур від 25 до 1600 °С. Практичне значення має також методика управління динамічною міцністю кераміки на основі карбиду 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 нанокомпозити і нанотехнології» та «Основи нанотехнологій», які на сьогодні викладаються в НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», а курс із чотирьох лекцій «Нові нанокомпозити методом іскро-плазмового спікання» – в Школі матеріалознавства та інженерії Наньянського Технологічного університету (SMSE NTU) Сінгапура.

Масштабування розробленої методики реакційного ІПС композитів на основі карбіду бору дозволило отримати керамічні пластини з *одночасним найкращим серед відомих на сьогодні співвідношенням твердості, тріщиностійкості, міцності на вигин і динамічної в'язкості руйнування та питомої ваги кераміки*. Це дає змогу планувати практичне застосування створеного нового класу кераміки з рекордним комплексом властивостей – що підтверджується результатами тестування властивостей пластин $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nV$, отриманих автором роботи в «High Speed Dynamic Laboratory» (TL NTU), Сінгапур. Проведено порівняльні тести пластини $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nV$ 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 $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nV$, отриманими реакційним ІПС, видно, що при тріщиностійкості 4–5 МПа·м^{1/2} наші пластини мають значно вищі твердість та міцність на вигин, які на 60–90% перевищують міцність кращих комерційних пластин тих самих розмірів.

Проаналізовано й динамічні властивості пластин $B_aC_b-(B_xO_y/BN)-nV$. 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 пластиною «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 ІПС, 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).

Публікації та особистий внесок здобувача. 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** ([*Digital Object Identifier System*](#)) 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 12.

Всі надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто, а якщо у співавторстві, то основні положення, висновки і рекомендації належать автору. Створення науково-технічного напрямку, вибір об'єктів дослідження, розробка теоретико-методологічних підходів здійснені здобувачем особисто. Автором визначено мету, задачі і методи дослідження, організацію та проведення експериментальних робіт. Автором роботи також особисто створено новий метод одностадійного синтезу-спікання в умовах ІПС багатокатіонних оксидних наноструктурних керамік із попередньо створених нанореакторів. Автором, крім того, 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 багатоконпонентних оксидних та неоксидних керамік в умовах ІПС. У співавторстві з д-ром С. Грассо (Queen Mary University of London, Великобританія) та к.т.н. Д. Демірським (NTU, Сінгапур) дисертант створила методику спікання в режимі теплового пробою-«спалахом» та спікання методом ІПС у режимі «спалаху». У співавторстві з д.т.н. О. О. Васильківим (NIMS, Японія) створено методику реакційного ІПС наноструктурної кераміки на основі карбиду бору з унікальною 3D-ламельною зернограничною структурою. Тестування керамічних композитів, отриманих автором,

виконувалося на спеціалізованому устаткуванні NIMS (Японія) та NTU (Сінгапур).

Основними співавторами за друкованими роботами є д.т.н. Васильків О. О. (NIMS, Японія), проф. **Сакка Й.** (NIMS, Японія), к.т.н. **Демірський Д.** (NTU, Сінгапур), д-р **Бадіка П.** (National Institute of Materials Physics, Румунія), д-р **Грассо С.** (Queen Mary University of London, Великобританія), **Ток А. І. Ю.** (NTU, Сінгапур), **Лі П.** (NTU, Сінгапур), д-р **Нішімура Т.** (NIMS, Японія), 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), чия участь полягала в аналізі та обговоренні отриманих результатів.

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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямам 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 наноконпозиційних 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 консолідації об'ємних наноструктурних матеріалів» (2010–2014 рр.) і 0115U001458 «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» та «Консолідація наноструктурної кераміки і наноконполітів 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 B₄C/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.).

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

РОЗДІЛ 1 КОНСОЛІДАЦІЯ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІПС (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Наноструктурне матеріалознавство об'єднує широкий спектр наук, поєднуючи інтереси фахівців із різних галузей фізики, хімії, біології, медицини тощо, та створює нові міждисциплінарні напрями, головним результатом розвитку яких є створення нанотехнологій, що призводять до підвищення фізико-хімічних, фізико-механічних, біологічних та медичних властивостей як конструкційних, так і функціональних матеріалів. Сучасні нанотехнології дозволяють отримати принципово нові пристрої та наноматеріали, що мають певні унікальні властивості, зумовлені присутністю в них наноструктур. Саме тому проблема дослідження еволюції наноструктурних матеріалів стає головною в розумінні їхньої природи і можливості керувати технологічними процесами їх отримання.

Встановлені функціональні зв'язки між хімічним складом, структурою і технологією з одного боку та структурою і властивостями матеріалу з другого боку в матеріалознавстві називають *фундаментальною матеріалознавчою триадою* [1-7]. В даній дисертаційній роботі буде приділено увагу аналізу проблеми створення щільної наноструктурної кераміки за результатами технологічних експериментів із застосуванням методу іскро-плазмового спікання (ІПС), під час яких паралельно задіяно багато чинників. Безумовно, це ставить перед експериментаторами високі вимоги щодо прецизійності вимірювання параметрів (температури, тиску, об'єму, концентрації компонентів тощо), а також щодо створення і подальшого відпрацювання умов для забезпечення відтворюваності результатів. При цьому саме правильно поставлений експеримент в багатьох випадках дає набагато більше інформації і є надзвичайно цінним з погляду безпосереднього застосування його результатів на практиці.

Консолідація нанопорошків до безпористого стану без істотного росту зерен продовжує залишатися однією з найбільш складних проблем.

Експериментально встановлено, що при спіканні нанокристалічних порошків найбільша частина об'ємної усадки (85-95% від теоретичної густини) спостерігається на стадії нагрівання при температурах на декілька десятків та сотень градусів нижчих, порівняно з порошками мікронного розміру, перехід до ізотермічної витримки супроводжується різким падінням швидкості спікання майже до нуля і інтенсивним ростом розмірів зерен [1].

Саме тому ключовою особливістю спікання нанокристалічних порошкових матеріалів є конкуренція двох основних процесів: усадки (ущільнення) і укрупнення мікроструктури (ріст зерен). Обидва процеси контролюються однаковими механізмами масопереносу: поверхневою і зернограничною дифузіями. Параметри термічної активації цих процесів є близькими між собою і, як наслідок, усадка і еволюція мікроструктури проходять паралельно. Таким чином, для того, щоб спікання було ефективним інструментом одержання матеріалу зі щільністю, близькою до теоретичної, і розміром зерна, меншим за 100 нм, треба використовувати спеціальні методи консолідації, які б забезпечували можливість відокремити за часом проходження усадки від процесу росту зерен. До таких методів, що складають основу сучасної консолідації, належить швидкісне нагрівання під тиском, а саме іскро-плазмове спікання.

1.1 Основи консолідації методом ІПС

Спікання є заключним етапом у створенні кераміки і безпосередньо формує функціональні властивості щільних керамічних матеріалів, для покращення яких базовим є й одержання матеріалів абсолютно нового типу. Останнім часом в усьому світі спостерігається зацікавленість у методах консолідації, що використовують електричний струм, магнітне поле та тиск, які, в свою чергу, сприяють швидкому ущільненню нанокристалічних керамічних матеріалів.

ІПС – відносно новий метод консолідації матеріалів, що використовує імпульсний та/або постійний струм для нагрівання графітової матриці та

безпосередньо зразка з одночасним застосуванням тиску. Цей метод вже успішно застосований для консолідації широкого спектру різних матеріалів: металів, сплавів, нітридів, боридів, карбідів, силіцидів, різноманітних оксидів та спеціальних композиційних матеріалів. Більшість отриманих результатів з використання ІПС пропонують багатообіцяючі можливості для майбутнього промислового виробництва. На початок досліджень у рамках даної дисертаційної роботи вже були відомі результати використання технологій ІПС для деяких металів, керамічних матеріалів, та композитів із нано- та мікрокристалічними розмірами вихідних порошків (табл. 1.1) [27].

Таблиця 1.1 – Застосування методу ІПС для консолідації матеріалів, згідно з *Z.A. Munir* [27]

Категорія матеріалів	Системи, що досліджувалися
Матеріали для броні	Al_2O_3 ; $(TiB_2)_{0,95}Ti_{0,05}$
Біоматеріали	Гідроксиапатит
Тверді сплави	WC–Co
Композити	TiB_2 –TiC, AlN– TiB_2
Діелектрики	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$, $BaTiO_3$
Електрокераміка	ZrO_2
Матеріали для електродів	Ni–Mo
Ферити	Mn–Zn, Ni–Zn

Інтенсифікація процесу ущільнення під час ІПС пояснюється феноменами виникнення електророзряду під дією електричного поля, термопробою та прискоренням дифузії. На відміну від звичайних методів спікання, ІПС стало одним зі шляхів і альтернативою уповільнення росту зерна за рахунок швидкої й відносно низькотемпературної консолідації об'ємних нанокерамік різного складу [10-13, 15].

Протягом останньої декади в науковій літературі зустрічалися такі назви методів консолідації, як ІПС (SPS) – іскро-плазмовий метод спікання, метод спікання із застосуванням електричного поля зі швидким ущільненням

порошків (FAST) та спікання з використанням імпульсів електричного струму (IEC). Незалежно від назви методу, спільним є те, що одночасно застосовуються дуже великі електричні струми та додатковий тиск [7, 13]. Відповідно до огляду, що був проведений у роботі [28], спікання під дією електричного струму має понад 50 назв. У даній дисертаційній роботі ми використовуємо назву іскро-плазмове спікання (ІПС), що є перекладом терміну *spark plasma sintering* (SPS). Технологія ІПС спікання та її ультрасучасний варіант FAST/SPS є методом консолідації, що походить від традиційного гарячого пресування (ГП) [73]. Як і гаряче пресування, цей метод добре себе зарекомендував для консолідації твердих матеріалів, які мають високі температури плавлення. В результаті порівняльного аналізу встановлено, що матеріали, отримані методом ІПС, мають покращені механічні властивості порівняно з ГП.

Слід також розглянути відмінності між цими двома методами ущільнення і визначити, в чому саме метод ІПС переважає ГП і за рахунок чого можливе покращення властивостей отриманих матеріалів.

Так, під час консолідації методом ІПС відбувається пропускання пульсуючого струму через графітову матрицю і зразок (з одночасним прикладанням зовнішнього механічного тиску, що разом з електричним та термічним полями сприяє збільшенню контактів між частинками). Головна ж відмінність від ГП полягає в тому, що при технології ІПС відсутні нагрівальний елемент і традиційний теплоізоляційний резервуар. Замість цього за допомогою джерела енергії, прикладеної до верхнього і нижнього контактів (тяг) машини з водяним охолодженням, підводиться струм високої напруги. [27]. Таким чином, контакти виконують роль електродів і безпосередньо проводять струм через прес-форму (матрицю), в якій знаходиться порошок, та одночасно передають одновісне механічне навантаження. Все це призводить до однорідного нагрівання порошкового тіла за рахунок джоулевого тепла. Швидкість нагрівання в процесі ІПС залежить від геометрії ансамблю матриця–зразок та його теплових і

електричних властивостей та може сягати 2000 °С/хв. Як наслідок, час процесу спікання може становити від секунд до декількох хвилин – залежно від матеріалу, розміру частинок, конфігурації і можливостей обладнання. Завдяки високим електричним струмам можна консолідувати порошки до повної щільності набагато швидше та при температурах, нижчих за такі традиційні методи, як спікання без тиску чи ГП. Весь процес консолідації проходить приблизно за десятки хвилин від початку до кінця процесу спікання – на відміну від часу обробки за звичайними методами, коли необхідно порядку кількох годин.

Вихідний матеріал може бути як у вигляді порошку, так і попередньо сформований. Основна мета застосування електричного струму при цьому полягає в забезпеченні необхідної кількості резистивного тепла. Загальний резистивний нагрів складається з локалізованого і об'ємного нагрівання. Перше – зосереджене в зоні контакту між частинками і призводить до поєднання їх між собою. Друге ж сприяє пластичній деформації під час спікання.

Струм, який проходить через зразок, може бути постійним, змінним, імпульсним, високочастотним або комбінованим. У тих чи інших випадках він може викликати прямий резистивний нагрів, локалізований нагрів з електроерозією, виникнення електричного пробою та ін.

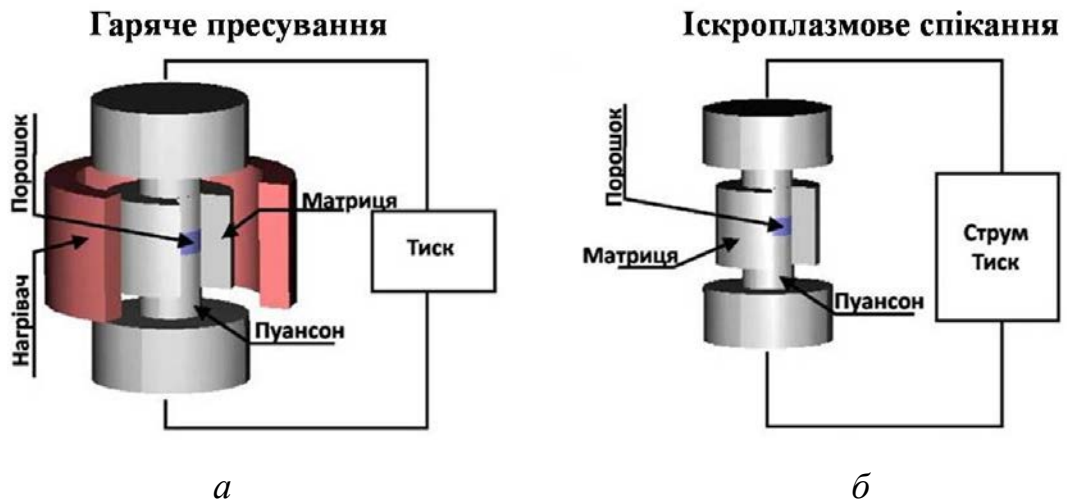
І навпаки, за традиційного методу ГП матриця з порошком, як правило, нагрівається випромінюванням печі через зовнішні нагрівачі і конвекцію інертних газів (якщо це доречно). Таким чином, нагрівання зразка відбувається в результаті теплообміну, що проходить у напрямі від зовнішньої поверхні матриці до порошку. Як результат, швидкість нагрівання невисока, а процес консолідації триває годину і більше. Крім того, багато тепла витрачається даремно у зв'язку з нагріванням порошкового тіла, що опосередковано отримує тепло від нагрівача через розігріту матрицю.

Однією з особливостей ПС-спікання є те, що матеріал, який консолідується, може бути провідником або ізолятором. У випадку

ущільнення електропровідних порошків матриця може бути електропровідною або ізолюючою. Альтернативно, замість ізолюючої матриці можна використовувати електропровідну матрицю з ізолюючим матеріалом всередині. І навпаки, якщо порошки не проводять електричний струм, з метою забезпечення замкнутості електричного ланцюга матриця має бути провідником (з тієї самої причини електроди і всі блоки, прокладки та плунжери повинні бути виконані з електропровідних матеріалів (мідь, графіт, нержавіюча сталь і т. п.)).

Згідно з класифікацією, запропонованою в роботі *Райченко О.І.* [73], процес ІПС характеризується певними особливостями, а саме: 1) генеруванням плазми та її впливом на тепло- і масоперенесення; 2) сукупним впливом параметрів зовнішніх полів – силового та електричного – на ущільнення і фазоутворення в порошковій системі; 3) впливом електричного струму в поверхневих шарах провідників, напівпровідників або ж ізоляторів на ущільнення; 4) швидким об'ємним нагрівом/охолодженням із можливістю уникнути великих температурних градієнтів. Перша особливість значною мірою гіпотетична. Другий ефект зумовлений як зовнішнім навантаженням, так і напругами, що виникають внаслідок дії магнітного поля. Третій вплив важливий для матеріалів із наноструктурою, оскільки площа поверхні електро- і масоперенесення дуже великі. Четвертий же чинник свідчить про ефективність термообробки і, як показує практика, є корисним для спікання наночастинок, оскільки дозволяє скоротити час такого спікання.

На рис. 1.1 схематично зображено методи ГП та ІПС. Обидва методи мають подібну систему прес-форми. Порошок чи сформована попередньо заготовка знаходяться в графітовій матриці з двома графітовими пуансонами. Водночас, на відміну від ГП, де нагрівання відбувається ззовні і прес-форма нагрівається за рахунок теплового випромінювання та конвекції (рис. 1.1, *а*), нагрів прес-форми при ІПС відбувається безпосередньо за рахунок пропускання електричного струму (рис. 1.2, *б*). Швидкість нагрівання для процесу ГП становить не більше 10 °С/хв проти 200 °С/хв для ІПС [27].



а – гаряче пресування; *б* – іскро-плазмове спікання

Рисунок 1.1 – Схема процесів спікання

Електропровідні порошки нагріваються завдяки ефекту Джоуля внаслідок розсіювання струму на резистивних точках та передачі їм тепла від матриці та електродів. Непровідні ж порошки нагріваються тільки за рахунок передачі тепла від електродів та матриці. Провідні матриці виготовляються з графіту, електропровідної кераміки або сталі. В основному в ІПС використовують графітові матриці, що мають обмеження рівня механічного тиску близько 100 МПа. Крім того, під час спікання графітові матриці вступають у реакції з графітовими порошками, які ущільнюються. Механічне навантаження може бути постійним протягом усього циклу спікання або ж змінюватися на різних стадіях ущільнення. ІПС-процеси характеризуються ефективним використанням тепла, і особливо коли застосовують електроізоляційну матрицю та електричний струм протягом надзвичайно короткого терміну (до декількох сотень мікросекунд).

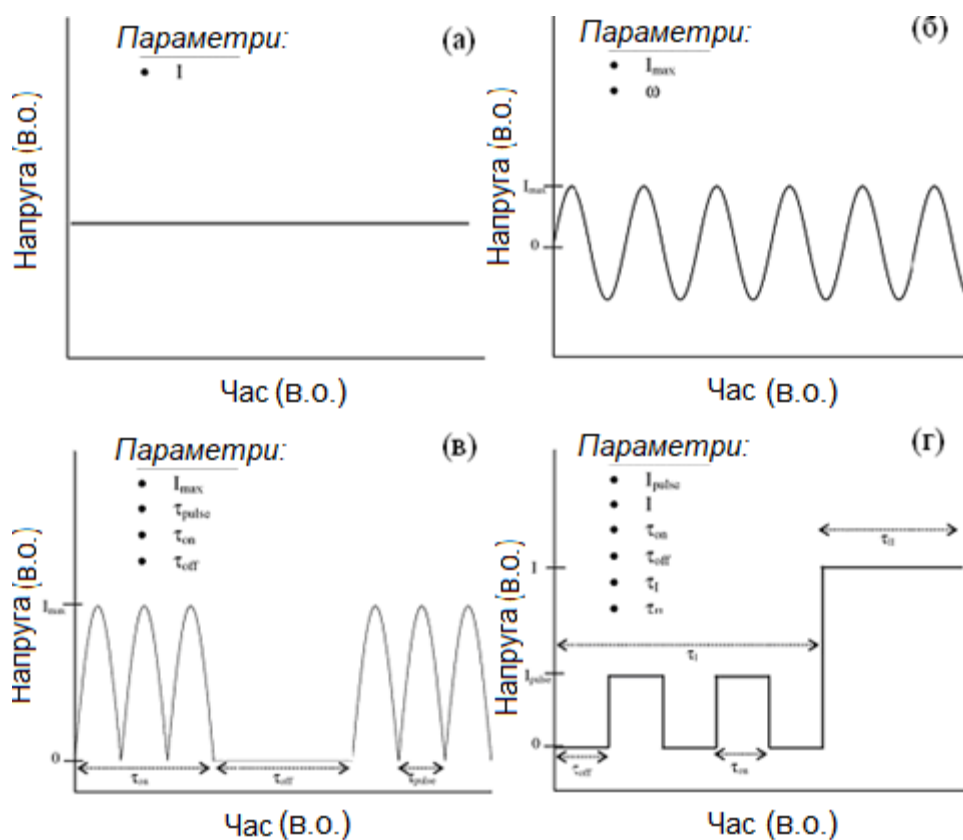
Однією з потенційних переваг ІПС-технології є отримання виключно дрібнозернистої щільної мікроструктури (фактично зі збереженням структури вихідного порошку в кінцевому виробі) завдяки короткостроковості циклу. Зрозуміло, що для цього необхідно виконувати прецизійний контроль температури і забезпечувати складну систему

управління [26 – 28, 31 - 38]. Нагрівання розподіляється не тільки по всьому об'єму в макроскопічному масштабі, але й розсіюється в мікроскопічному масштабі, а саме в точках контакту частинок порошку, де енергія потрібна для процесу спікання. Цей факт призводить до спікання з меншим зростанням зерен і пригніченням розкладання порошку. Залежно від типу порошку, можна спостерігати додаткові ефекти в точках контакту (наприклад, електроміграцію або мікроплазму).

Водночас, слід зазначити, що в ІПС особливо гостро стоїть проблема досягнення рівномірного розподілу температури. Справа в тому, що однорідність розподілу щільності в зразку надзвичайно чутлива до однорідності та щільності струму і, відповідно, розподілу температури в об'ємі формовки. Крім того, великі варіації щільності струму, і особливо на початку процесу ущільнення, можуть призвести до високого локального перегрівання та навіть локального плавлення.

З цих причин більшість зразків, спечених дотепер, є або циліндричної, або прямокутної форми, і при цьому найбільш успішно в процесі ІПС спікаються деталі невеликих розмірів і простої форми. Крім того, навіть при консолідації простих форм, які також мають рівномірну товщину в напрямку проходження струму, існує проблема отримання однорідного розподілу температури. Особливо ж сильно вплив температури позначається на термічних та електричних властивостях консолідованого матеріалу. Цьому впливу приділяється велика увага, і зокрема при дослідженні еволюції матеріалу в процесі консолідації. Такі дослідження займають багато часу і потребують чимало вимірів, починаючи з вихідної насипної густини і до повного ущільнення (з урахуванням того, що властивості матеріалу в процесі консолідації змінюються на кілька порядків, причому вони залежать як від впливу температури і тиску, так і від кінцевої щільності та параметрів мікроструктури). А для «нових матеріалів» потрібні відповідні базові випробування, щоб щонайменше приблизно визначити відповідні властивості і провести необхідні теоретичні розрахунки динаміки процесу ІПС [29].

На процес ущільнення також впливає тип прикладеного електричного струму, як показано на рис. 1.2.



- а) постійний струм (ПС);
- б) змінний струм (ЗС);
- в) імпульсний струм та ПС;
- г) імпульсний ПС + ПС

Рисунок 1.2 – Типові види електричного струму, застосовані в ППС [27]

Проста форма хвилі постійного струму (рис. 1.2, а) повністю характеризується силою струму I , тоді як ЗС (рис. 1.2, б) визначається максимальною силою струму I_{max} разом із його частотою ω . Третій сигнал (рис. 1.2, в) є імпульсним і для його повного визначення необхідні такі параметри: максимальний струм I_{max} , тривалість імпульсу τ_{pulse} і час включення і виключення – τ_{on} та τ_{off} відповідно. На рис. 1.2, г показано процес, де подається електричний струм у два етапи. Під час першого етапу подається імпульсний електричний струм, а на другому етапі постійний струм. Параметри, які визначають перший етап, це – максимальний струм

I_{\max} , час включення τ_{on} і виключення τ_{off} та сила струму I , якої достатньо для опису другого етапу. Водночас, на додаток до параметрів, які характеризують кожний етап, також необхідно знати відносну тривалість кожного з етапів τ_{on} і τ_{off} .

У дослідженнях даної дисертаційної роботи використано машину компанії «Sumitomo», модель «Dr. Sinter 1050» (Національний інститут матеріалознавства, м. Цукуба, Японія), в якому форма хвилі електричного струму відповідає схемі, наведеній на рис. 1.2, в. Тривалість імпульсів, що застосовуються в машині «Sumitomo Dr. Sinter 1050», як правило, складає 3,3 мс, а час включення τ_{on} і виключення τ_{off} може бути встановлений у діапазоні 3–300 мс і 3–30 мс відповідно. Також у дослідженнях даної роботи використовували машини німецької компанії «FCT Systeme GmbH» «HP D 20» та «FCT 125» (Сінгапурський політехнічний інститут). При цьому компанія «FCT» вдосконалила систему контролю та управління струмом в ІПС, яка відтепер дозволяє генерувати широкий спектр імпульсного постійного струму, як показано на рис. 1.3 [28, 34. 36].

Водночас, незалежно від форми хвилі прикладеного струму під час процесу ІПС слід підкреслити, що джоулевий ефект, який, у свою чергу, є відповідальним за температуру, досягнену під час консолідації, пов'язаний із середньоквадратичним значенням миттєвої сили струму [24, 27].

Необхідно також зазначити, що існує залежність ефективності процесу від електричних властивостей матриці та матеріалу. Діапазон параметрів ІПС-пресів обмежений максимальними значеннями напруги і сили струму, а, отже, тими значеннями, які можна подати на заготовки. Відповідно, електричні властивості матеріалу матриці і самого компакту сильно впливають на тривалість процесу в цілому. В свою чергу, електричний опір матриці та матеріалу, що спікається, впливають на геометрію конструкції і можливості оптимізації процесу консолідації в цілому.

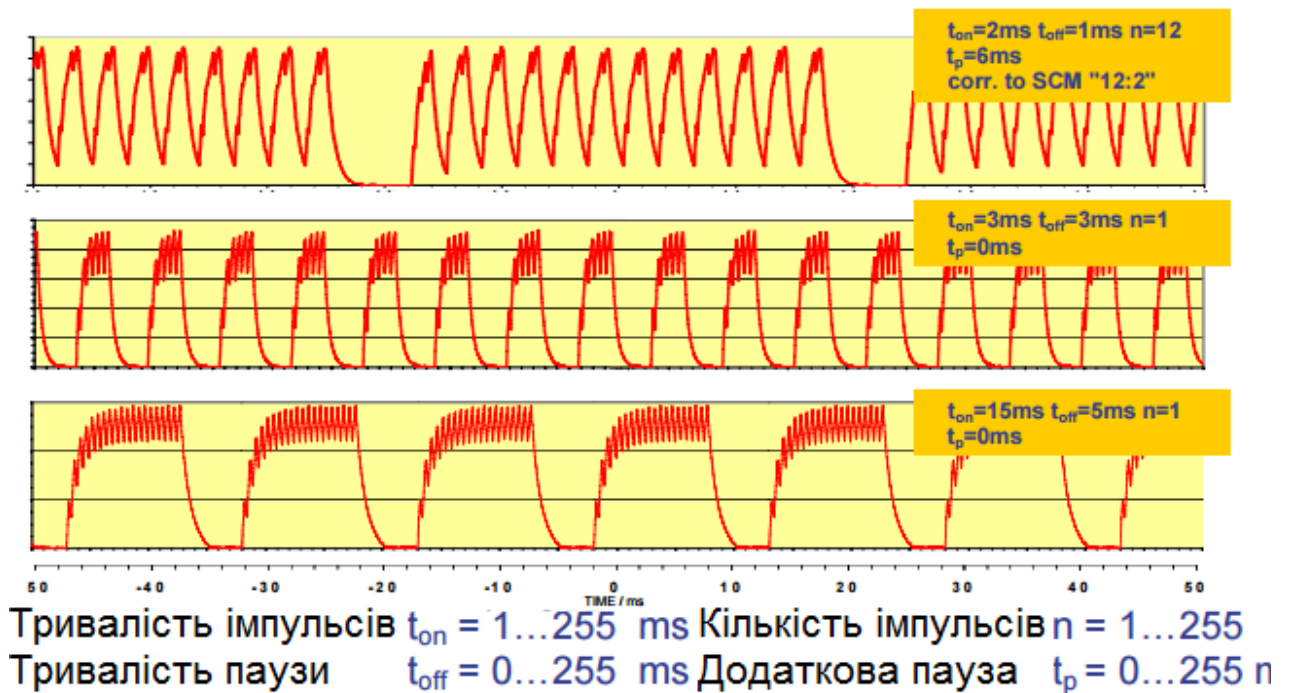


Рисунок 1.3 – Форми імпульсу струму (модуляція «FCT Systeme GmBH»)

Рис. 1.4 дає уявлення про процес консолідації зразка під час ІПС. Матриця та пуансони виробляються з надщільного графіту, який має високу міцність до температури 1800 °С та високу електропровідність. Новітні розробки матриць та пуансонів із використанням армуючих вуглецевих волокон компанією «FCT Systeme GmBH» дозволяють розширити діапазон використання графітових прес-форм [34, 36].

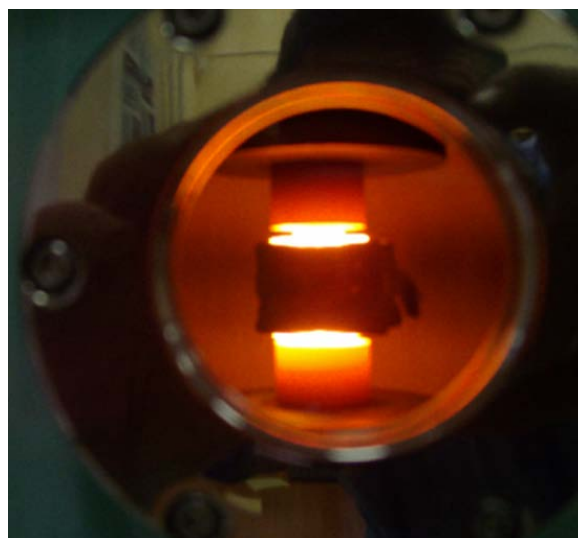


Рисунок 1.4 – ІПС-консолідація зразка

У якості вихідного матеріалу можна використовувати одночасно порошки не тільки одного, а двох і більше типів та проводити одночасні спікання, синтез та ущільнення, під час яких проходять високотемпературні хімічні реакції (реакційне спікання).

1.1.1 Основні параметри контролювання процесу ПС

Більшість ПС-машин оснащені системами, які в реальному часі контролюють температуру, струм, напругу, вакуум та переміщення пуансонів. На рис. 1.5 схематично показано типовий експеримент (діаграма даних) ПС- спікання – швидкість нагрівання в діапазоні 10–2000 °C/хв, максимальна температура витримування, швидкість охолодження, максимальний тиск (для неспеціалізованих машин 30–160 МПа), швидкість зняття тиску. Також можна враховувати якість вакууму, яка показує, чи відбуваються хімічні реакції під час спікання. Крім того, процес може бути проведено в поточному режимі управління, в якому максимальний струм встановлюється особисто користувачем. Переважна більшість експериментальних даних у літературі представлена у вигляді типових умов, необхідних для отримання щільних зразків, і при цьому показані характерні мікроструктури отриманих щільних матеріалів, а також результати вимірювань властивостей. Дані, що з'ясовують фундаментальні знання та роль параметрів обробки, зустрічаються доволі рідко, тому в даній роботі необхідно було показати вплив всіх параметрів на регулювання процесу спікання. Основна ж стратегія даного дослідження була спрямована на вивчення умов створення щільної наноструктурної кераміки широкого спектру матеріалів, в яких або відбувається тільки ущільнення, або вони при ущільненні зазнають фазових перетворень (синхронного синтезу та ущільнення – реакційного спікання).

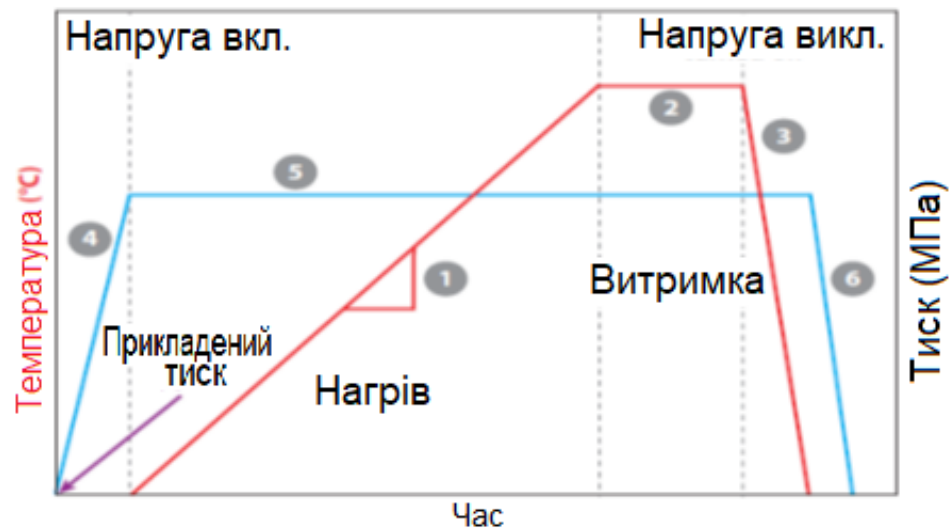


Рисунок 1.5 – Типова діаграма даних, що знімаються з ПС-машини під час спікання [27]

Використання всіх отриманих даних дозволяє відстежувати більшість процесів під час спікання, і зокрема процес ущільнення, використовуючи при цьому дані про переміщення. Система вимірювання переміщення зразка враховує всі рухомі частини машини (теплове розширення і стиснення та відповідь усієї системи, а саме електродів, прокладок і пуансонів). Для вимірювання істинного переміщення зразка з отриманих даних система може бути відкалібрована для будь-якої температури. І також можна безпосередньо провести розрахунок густини ρ за співвідношенням:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{A_c b} = \frac{m}{A_c (l_0 - l)}, \quad (1.1)$$

де m – маса зразка, b – висота зразка, A_c – площа поперечного перерізу зразка (що є постійною під час консолідації), l_0 – початкова висота зразка (висота після пресування порошку), l – зміщення в ході експерименту.

Процес ущільнення вимагає перенесення маси, що залежить від температури. На рис. 1.6 показано порівняння відносної густини широкого спектру матеріалів залежно від гомологічної температури (T/T_m). Більшість матеріалів досягла повної щільності в діапазоні 0,5–0,8 їх гомологічної температури [37].

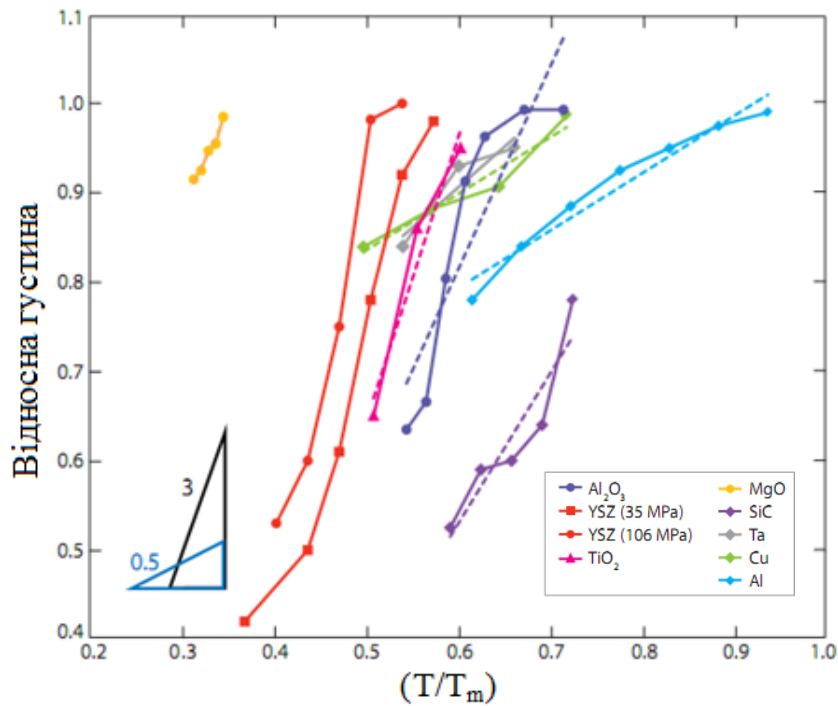


Рисунок 1.6 – Залежність відносної густини від гомологічної температури [37]

Пунктирні лінії розраховані за залежністю:

$$\rho = s \left(\frac{T}{T_m} \right) + b, \quad (1.2)$$

де ρ – відносна густина, s – нахил (табл. 1.1), який враховує температурну чутливість, а b – зворотний нахил прямої. Ця проста лінійна залежність дозволяє зробити деякі корисні узагальнення в термінах «класи матеріалів–типи зв’язку». Наприклад, оксиди і карбіди мають температурну чутливість у межах від 1,5 до 3, тоді як метали мають значно нижчий діапазон відповідних значень ($0,5 \leq s \leq 1$). У табл. 1.2 наведено параметри, встановлені відповідно до рівняння (1.2) для матеріалів із рис. 1.6.

Незважаючи на дуже різні точки плавлення, встановлені в межах кожного класу матеріалу, аналогічні нахили передбачають і аналогічну залежність від температури обробки. Вища чутливість до температури оксидів і карбідів показує, що кераміка більше залежить від температури обробки, ніж метали. Можливе пояснення параметра s для металів є те, що під час консолідації додатково діють й інші механізми їх ущільнення, і

зокрема електродифузія та пластична деформація. Також метали є кращими провідниками, ніж кераміка, тому такі нетеплові поточні ефекти, як, наприклад, електроміграція, можуть відігравати велику роль у процесі ущільнення.

Таблиця 1.2 – Температурна чутливість для різних матеріалів [37]

Матеріал	Температурна чутливість s
<u>Кераміка</u>	
Al_2O_3	2,3
ZrO_2 (8% (mol% Y_2O_3))	3
MgO	2,1
TiO_2	3,1
SiC	1,7
<u>Метали</u>	
Al	0,6
Ta	0,9
Cu	0,6

У свою чергу, параметр b вказує на діапазон гомологічної температури, необхідної для ущільнення матеріалу. Для заданого s високе значення b вказує на те, що для ущільнення буде необхідна відносно низька гомологічна температура. Так, у кераміці діапазон ($1,5 \leq s \leq 3$) пов'язаний із типом зв'язку в матеріалі. Карбід кремнію як ковалентний матеріал знаходиться в правій частині рис. 1.6 (низьке значення b), а MgO як іонний матеріал перебуває у верхньому лівому куті (b має високе значення). Крім того, стабілізований ітрієм діоксид цирконію YSZ, який має більш іонний характер зв'язку, ніж ковалентний, знаходиться ліворуч від Al_2O_3 , який має ковалентний тип. Це вказує на те, що, ковалентні матеріали вимагають більш високого значення T/T_m , ніж іонні. Водночас, необхідність відносно високої гомологічної

температури для металів (і особливо Al) може бути пов'язана з тонким шаром оксиду, який неминуче присутній на металевих порошках.

Крім кардинального скорочення часу термообробки, метод ІПС дозволяє створювати високі швидкості нагрівання, що впливають на механізми ущільнення. Наприклад, важливим механізмом спікання є конкуренція між укрупненням частинок і ущільненням. Зменшення часу знаходження матеріалу при температурах активного росту зерен діє на користь ущільненню. Таким чином, висока швидкість нагрівання (більш як $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$) є однією з переваг ІПС перед ГП.

1.1.2 Вплив електричного поля на процес ІПС

Більше трьох десятиліть тому група *K.J.D. Mackenzie* досліджувала вплив електричного поля на реакції у твердій фазі, формування фаз при реакційному спіканні та дифузію в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ і CaO--SiO_2 [33]. Показано, що застосування електричного поля призводить до зміщення концентрації елементів на границі, що, у свою чергу, залежить від електромобільності елементів.

В роботі [33] досліджено температурну залежність коефіцієнта дифузії Mg у системі $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ під час реакційного спікання та вплив електричного поля і його полярності. Показано суттєве збільшення коефіцієнта дифузії в інтервалі температур $1300\text{--}1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ коли поле, прикладене з боку оксиду алюмінію, і він сам є негативним полюсом відносно до випадку відсутності електричного поля та менше підвищення у випадку, коли оксид алюмінію є позитивним електродом. Ці результати були інтерпретовані прискоренням дифузії Mg в Al_2O_3 під дією електричного поля.

Необхідно також звернути увагу на важливу роль границь зерен у процесах масоперенесення під час твердофазного і реакційного спікань та у фазових перетвореннях. Таким чином, будь-яка зміна характеру границь (структурна, композиційна, електростатична) очікується під дією електричного поля (струму). В нещодавніх експериментах [74] було

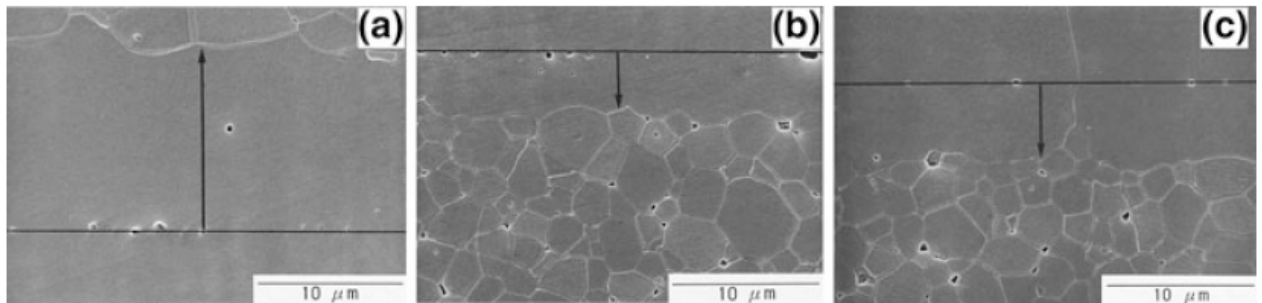
продемонстровано вплив поля на рухливість границь зерен. В ідеальних умовах, тобто за відсутності інших дефектів, і в т.ч. міжфазного заряду, швидкість міграції границі зерна регулюється швидкістю, з якою атоми перетнуть її. Цей процес контролюється рушійною силою капілярного походження, яка пов'язана з кривизною границі і, отже, розміром зерна.

Крім того, в іонних твердих тілах існує різниця в енергії утворення аніонних та катіонних дефектів, яка призводить до створення заряду і електростатичного потенціалу на границі зерна та компенсуючого прошарку, а також шару просторового заряду, що примикає до границі [75]. В свою чергу, існування точкових дефектів внаслідок наявності домішок призводить до додаткового поверхневого заряду. За наявності заряду на границі зерна енергія активації перетину границі зерна іоном є рушійною силою, яка виникає за рахунок кривизни (пов'язана з розміром зерна) [75]. Для того, щоб подолати цю рушійну силу в протилежному напрямку, необхідно прикласти напругу.

У роботі [75] досліджували вплив електричного поля на рухливість границь зерен в оксиді алюмінію при формуванні двошарових зразків, в яких розмір зерна в одному шарі був значно більшим, ніж в іншому (~ 170 і ~ 4 мкм). Зразки були відпалені при температурі 1600 °C впродовж 2 годин в електричному полі 200 В·см⁻¹. Оскільки ж границі зерен Al_2O_3 мають позитивний заряд [76], то полярність прикладеного поля має значний вплив на зміщення границі зерна. Так, значно вища мобільність (переміщення) спостерігалася при прикладанні позитивної полярності до шару з малими зернами, ніж у зворотному випадку (як це показано на рис. 1.7, на якому горизонтальною лінією представлено позицію границь зерен у нульовий момент часу, а вертикальною зі стрілкою показано відстань руху).

Застосування електричного поля впливає не тільки на процеси масоперенесення і на рухливість границь зерен, як це показано вище, а також на процеси росту зерна під час спікання. Уповільнення процесу росту зерна під дією електричного поля спостерігали при спіканні 3Y–TZP і 8YSZ [77].

На рис. 1.8 показано еволюцію розміру зерна для 8YSZ при різних температурах. Уповільнення процесу зростання зерна пояснюється можливим збільшенням сегрегації іонів ітрію по границях зерен, зменшенням енергії границь зерен та зменшенням рухливості іонів ітрію [77].



- а) дрібнозернистий шар (позитивне поле);
- б) дрібнозернистий шар (негативне поле);
- в) жодного поля [40]

Рисунок 1.7 – Вплив полярності електричного поля на міграцію границь зерен

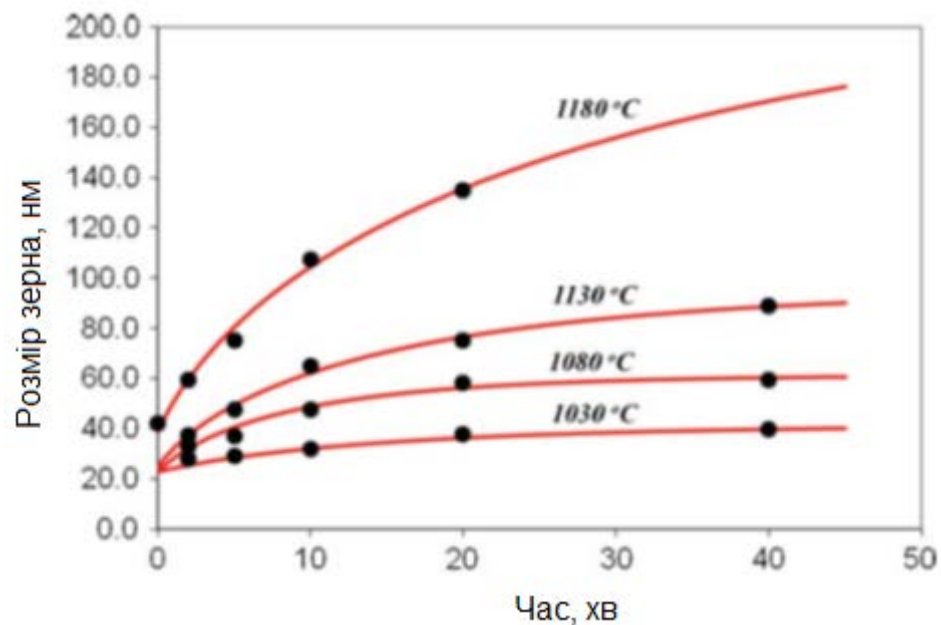


Рисунок 1.8 – Залежність росту зерна кераміки на основі 8% (мол.) Y–TZP при різних температурах спікання в умовах ІПС [77]

1.1.3 Вплив тиску в умовах ІПС

На всі процеси спікання впливає передусім температура як домінуючий фактор, але в ІПС існує ще один параметр, який відіграє важливу роль, а саме одновісний тиск, що безпосередньо впливає на механізм ущільнення – проковзування частинок та їх переорієнтацію.

Механічний тиск змінює поведінку матеріалу при ущільненні, посилюючи спікання (наприклад, дифузію вздовж границь зерен або ґратки, а також в'язку течію), і не впливає на такі механізми, як поверхнева дифузія та випарювання/конденсація. Внутрішні напруження також можуть активувати такі нові механізми ущільнення, які не притаманні процесу традиційного спікання, як пластична деформація або проковзування зерен вздовж границь. «Карти механізмів деформації» *M.F. Ashby* показують механізми ущільнення залежно від температури, умов тиску і розміру зерна [78].

Необхідно розглянути різні види тиску, які можна застосовувати при спіканні. Перший – спікання деформуванням (*sinter-forging*), коли при спіканні зразок вільно радіально деформується під дією одновісного тиску [79]. На залишкові напруження, що залишаються після спікання, впливають вихідний розмір зерен (або розмір частинок у разі аморфних матеріалів), розмір пор, значення поверхневої енергії і енергії границь зерен. Другий – це гаряче пресування (ГП) та іскро-плазмове спікання (ІПС), в яких порошок знаходиться між двома пуансонами, до яких прикладають зовнішній тиск і при цьому ефективне напруження значно більше, ніж напруження, які виникають в матеріалі при звичайному спіканні. Нарешті, гаряче ізостатичне пресування (ГІП) включає в себе дію гідростатичного тиску, який гомогенно стискає порошковий зразок з усіх боків через рідину при високій температурі.

Рівняння повзучості, що описують деформації щільних матеріалів при високих температурах, були адаптовані для проміжної та остаточної стадій спікання шляхом перетворення швидкості повзучості в швидкості

ущільнення і з урахуванням пористості самого тіла [79]. Водночас, ці рівняння є тільки наближенням до реального ущільнення в ГП або ППС. Деякі моделі [80, 81] включають в себе також розподіл пор і дифузію та враховують швидкості деформацій.

Стисло це можна описати, враховуючи, що ущільнення відбувається тільки в напрямку прикладеного одновісного тиску, а ущільнення по площині незначне і ним можна нехтувати. Тоді істинну деформацію ε_z записуємо як:

$$\varepsilon_z = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right), \quad (1.3)$$

де l – висота зразка, l_0 – початкова висота, а щільність ρ може бути розрахована з наступного рівняння:

$$\rho = \rho_0 \exp(-\varepsilon_z) \quad (1.4)$$

де ρ_0 – початкова щільність порошкового тіла.

Нехтуючи внутрішнім напруженням системи, швидкість ущільнення може бути описана таким загальним рівнянням [79]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\dot{\varepsilon}_z = \frac{HD}{G^m kT} (\phi p_a)^n, \quad (1.5)$$

де H – числова константа, яка включає в себе вектор Бюргерса і модуль зсуву, коли є активний рух дислокацій. Коефіцієнт дифузії D дорівнює:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (1.6)$$

де D_0 – передекспоненційний чинник, E_a – енергія активації, R – газова стала, G – розмір зерна, k – константа Больцмана, T – абсолютне значення температури, p_a – прикладений тиск, фактор ϕ враховує інтенсифікацію напруженого стану, тобто ϕp_a – середнє істинне напруження в системі. Показники n і m залежать від механізму консолідації. Коли при високій температурі рух дислокацій активовано, істинне напруження додатково нормується ефективним модулем зсуву, але для цього необхідно знати вплив відносної щільності на модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона.

Фактор ϕ описує, як ззовні прикладений макроскопічний тиск збільшується (змінюється) в мікроскопічному масштабі поруватого тіла. Площа контактів між частинками при низькій щільності тіла невелика. У випадку щільного тіла фактор ϕ у рівнянні (1.5) дорівнює 1. І як було показано, при зовнішньому тиску 50 МПа в оксиді алюмінію з початковою щільністю 55% ефективне напруження на контакті може сягати, за розрахунками, ~ 90 МПа.

1.2 Вибір об'єктів дослідження

1.2.1 Консолідація оксидної кераміки

Технологічні переваги процесу ПС (висока швидкість нагрівання/охолодження, короткотривалі витримування, висока гомогенність розподілу температури в зразку тощо) дозволяють суттєво покращити властивості спечених керамічних матеріалів, а саме поліпшити магнітні, термоелектричні та механічні характеристики, стійкість до окиснення та корозії, оптичну передачу та електричні властивості, а також значно збільшити надпластичність та досягти високої діелектричної проникності сегнетоелектриків [38].

Майже у всіх дослідженнях, де використовують метод ПС, повідомляється, що густина (близька до теоретичної) досягається при нижчих температурах спікання. Висока густина разом зі зниженням розміру зерен безпосередньо впливають практично на всі досліджені властивості спечених матеріалів. Таким чином, чимало із заявлених переваг методу ПС дають можливість прецизійного управління структурою та складом нанокерамік. Саме тому в даній 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 [82-84].

Вибір стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію [85] як модельного матеріалу в класі оксидної кераміки для досліджень закономірностей ущільнення в процесі ПС є не випадковим, адже на сьогодні існує можливість отримання квазі-монокристалічних частинок цієї кераміки різних розмірів та форм. Існує багато літературних даних для різних видів спікання, які дозволяють провести порівняльний аналіз з отриманими в нашій дисертаційній роботі результатами.

Матеріали на основі діоксиду цирконію знаходять широке застосування як у медицині в якості інертного матеріалу, так і в багатьох інших галузях промисловості завдяки наявності широкого спектру функціональних властивостей, а саме високих міцності, тріщиностійкості та зносостійкості у поєднанні з високими корозійною стійкістю, вогнестійкістю та іонною провідністю [64]. Діоксид цирконію кубічної модифікації характеризується низькою теплопровідністю. Завдяки цьому 8YSZ (ZrO_2 , стабілізований 8 мол.% Y_2O_3) використовують для захисту від корозії і ерозії деталей ракетних і реактивних двигунів. У даному випадку практичний інтерес викликає наноструктурний 8YSZ, оскільки зменшення розміру зерна діоксиду цирконію від 100 нм до 10 нм супроводжується зменшенням теплопровідності в 2–2,5 разу [86]. Використання нанокераміки 3Y–TZP у парі тертя зі сталлю при фреттінгу дозволяє зменшити інтенсивність зношування з $3,5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м до $8,8 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м зі зменшенням розміру зерна з 1,47 мкм до 75 нм [87] за рахунок зміни механізму зношування з руйнування поверхні на абразивне зношування. При зменшенні розміру зерна до наномасштабу спостерігається збільшення іонної провідності 3Y–TZP (тетрагональний полікристалічний ZrO_2 , стабілізований 3% (мол.) Y_2O_3) та 8YSZ, що пояснюється зменшенням та перерозподілом домішок на границях зерен [88 – 90]. Водночас, застосування нанодисперсних порошків 8YSZ для виготовлення керметів для твердо-оксидні паливні комірки (ТОПК) дозволяє значно підвищити їх електрохімічні властивості внаслідок збільшення довжини трьохфазової границі [91].

Завдяки своїй біосумісності [64] та високим механічним властивостям кераміка на основі діоксиду цирконію використовують в якості імплантатів та при ендопротезуванні суглобів. Наноструктурність цієї кераміки надзвичайно важлива для дизайну композитних матеріалів імплантатів: сполук кальцію і гідроксиапатиту як основних компонентів кісткової тканини. Нанозерна оксиду цирконію слугують точками зародження (див рис. 1.9), що сприяють утворенню та росту схожих на кольорову капусту (*cauliflower-like*) сполук фосфату кальцію. Всі ці властивості діоксиду цирконію залежать від структури, а саме наноструктурності кераміки, яка може бути отримана методом ІПС.

Однією з важливих характеристик використання оксидної кераміки є підвищення іонної провідності в наноструктурних твердих електролітах [92], відомих як «*nanoionics*». Розробка наноструктурних електролітів була визнана новим науковим напрямом і широко застосовуються в літій-іонних батареях, газових сенсорах і ТОПК [93].

За останні два десятиліття величезна увага приділяється розробці нових матеріалів із покращеними властивостями, в тому числі за рахунок наноструктурності на основі діоксиду цирконію для паливних комірок [94]. Підвищення іонної провідності в наноструктурних електролітах пояснювалося переважанням зернограничної провідності за рахунок інтенсивнішої дифузії іонів, ніж у мікронних чи субмікронних електролітах [95].

Електрична провідність полікристалічного електроліту складається з провідності зерен (*bulk*) та провідності границь зерен (*grain boundary*). Відомо, що опір границь зерен на 2–3 порядки вищий за опір самих зерен. У роботі [95] було показано, що опір границь зерен високочистого церій–ітрієвого оксидного електроліту на 2–7 порядки вище, ніж опір зерен. Такий блокуючий ефект спостерігається при зниженні кисневих вакансій поблизу границь зерен [96]. Опір границь зерен вносить величезний вклад у загальний

опір твердих електролітів, тому поліпшення провідності границь зерен є надзвичайно важливим завданням.

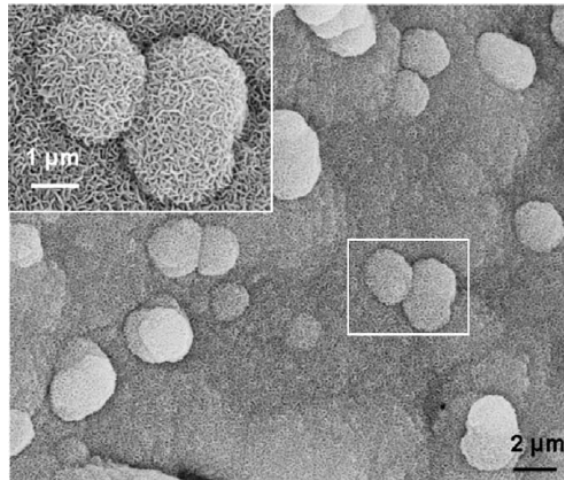


Рисунок 1.8 – СЕМ-фотографія типової морфології «квіток кольорової капусти» (*cauliflower*) гідроксиапатиту, що формуються на поверхні (підкладці) наноструктурного діоксиду цирконію

M.G. Bellino в своїх роботах [97, 98] спостерігав підвищення майже на порядок загальної провідності наноструктурного електроліту на основі оксиду церію порівняно з мікрокристалічним. Підвищення провідності також було виявлено в наноструктурних YSZ-електролітах. У роботі [99] підвищення киснево-іонної провідності спостерігалось для наноструктурних тонких плівок YSZ.

Найбільш широкого застосування набули електроліти на основі цирконію, церію та $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$. На рис. 1.9 представлено електричну провідність електролітів зі структурою флюориту [100]. Показано, що електроліт на основі вісмуту має найвищу електричну провідність, однак цей електроліт є структурно нестабільним і деградує у відновній атмосфері. Показано, що електрична провідність церій-гадолінієвого електроліту є найвищою серед представлених електролітів.

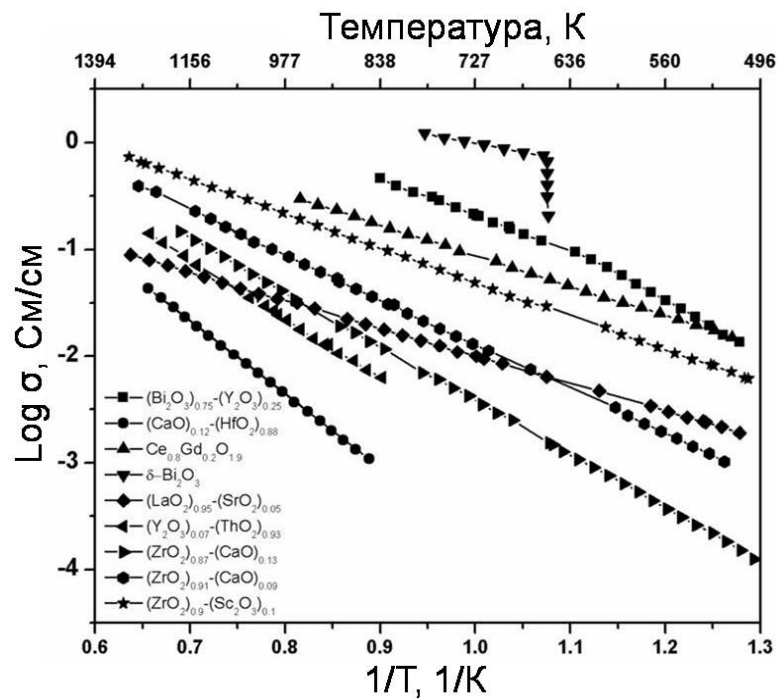


Рисунок 1.9 – Температурна залежність електричної провідності електролітів [100]

Електроліти на основі оксиду церію мають структуру флюориту та були запропоновані, як альтернативні електроліти для низькотемпературних ТОПК [101.]. Церій має таку саму структуру, як і стабілізований цирконій, однак, слід зазначити, що заміщення Ce^{4+} тривалентним іоном рідкоземельного металу дозволяє отримати потрібну провідність при значно нижчих температурах, ніж у випадку YSZ. Серед запропонованих і досліджених складів електролітів на основі церію $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-d}$, найкращими є $\text{M} = \text{Gd}$ чи Sm , $x = 0,10-0,20$ [102].

У випадку $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ електрична провідність електроліту залежить від концентрації легуючих домішок. Було порівняно 27 різних складів і встановлено, що максимальна провідність досягається для композицій $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_3$ та $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ [103]. Реакція електроліту $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ з катодом ТОПК відрізняється від реакції оксиду цирконію та оксиду церію, оскільки більшість матеріалів катода мають структуру перовськіту. Основний недолік цього електроліту – складний процес виробництва [104].

Оскільки метод ІПС добре себе зарекомендував при консолідації різних типів керамік, у даній роботі ставиться задача дослідження можливостей одночасного синтезу і ущільнення матеріалів [24]. Проходження процесів синтезу і спікання за одну стадію дозволить суттєво зменшити термін процесу й знизити температуру ущільнення, а можливість прикладання зовнішнього тиску під час реакційного синтезу/спікання дозволить керувати процесом синтезу. Одностадійний процес реакційного синтезу/спікання дозволяє отримувати наноструктурні матеріали при майже теоретичній густині.

1.2.2 Нітридна кераміка на основі $Ti_{1-x}Al_xN$ та Si_3N_4-TiN

Вибір цих матеріалів був викликаний тим значним інтересом, що керамічні композити на основі нітридів титану та алюмінію володіють високою зносостійкістю та опором окисленню при, одночасно, високих міцності, провідності та стійкості до термічного шоку. Завдяки такому комплексу властивостей композити на основі нітриду титану та алюмінію – потенційний кандидат для роботи при високих температурах і в агресивних середовищах. Водночас, на сьогодні більшість досліджень цієї композиції присвячено вивченню можливостей тонких плівок, які отримують із газової фази, електродуговим чи плазмовим синтезами або магнетронним розпиленням [105–118]. Отримання щільних зразків композитів або твердих розчинів на основі нітриду титану та алюмінію є надзвичайно складною задачею. Так, група *M. Barsom* [49] отримала спечений Ti_2AlN гарячим ізостатичним пресуванням при 1600 °С. Група ж *J. Jordan* з *N. Thadhani* [50] синтезувала й консолідувала $Ti_{1-x}Al_xN$ -кераміку ударним ущільненням із подальшим реакційним спіканням із суміші порошку титану з нітридом алюмінію. Крім того, в роботі [117] спечений Ti_2AlN був отриманий гарячим пресуванням, а в роботі [118] ІПС із сумішей $Ti/Al/TiN$. В обох випадках отримано мікроструктуру, при якій зерна були сплюснуті та видовжені (*plate-*

like) й мали розмір 3–5 мкм і товщину 8–10 мкм [117, 118]. Разом з тим, на момент постановки задачі нашого дослідження в літературі не було даних щодо отримання наноструктурної кераміки нітриду титану та нітриду алюмінію.

Використання ІПС для консолідації провідної кераміки на основі нітриду титану–алюмінію за рахунок наноструктурності дає можливість отримати композити з підвищеними тріщиностійкістю та твердістю, що в майбутньому дозволить використовувати ці матеріали для виробництва жаростійких і зносостійких деталей.

Нітрид кремнію практично такий же легкий, як карбід кремнію (SiC), але водночас його мікроструктура забезпечує зразкову стійкість до теплових ударів, а висока ударна в'язкість надає йому високий опір ударним навантаженням. З іншого боку, застосування нітрид–кремнієвої кераміки гальмується її крихкістю та вартістю її фіналізуючої обробки алмазним інструментом. Твердість, високотемпературна міцність, зносостійкість, стійкість до корозії та низький коефіцієнт термічного розширення нітриду кремнію зумовили його використання у виробництві деталей та вузлів, що працюють у високотемпературних та агресивних середовищах при значних навантаженнях [119–127]. З іншого боку, застосування нітрид–кремнієвої кераміки гальмується її крихкістю та високою вартістю обробки алмазним інструментом.

Наведені проблеми були вирішені шляхом створення композитів Si_3N_4 з армуючою провідною фазою, яка дозволила кардинально покращити тріщиностійкість та знизити питомий електричний опір до значень, нижчих за $100 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$, і цього виявилось достатньо для виробництва керамічних деталей складної форми на основі Si_3N_4 методом ІПС [120 -122, 127 - 131].

1.2.3 Кераміка на основі карбїду бору

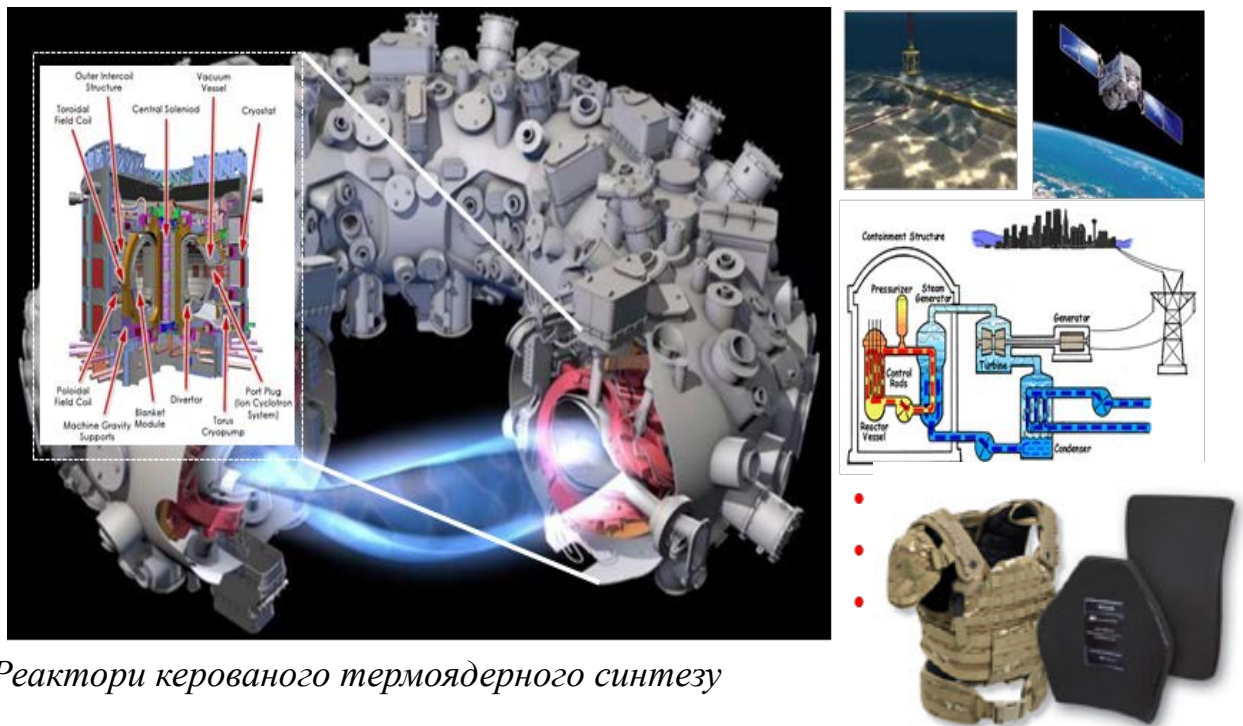
Тверді й одночасно легкі кераміки є надзвичайно привабливими у виробництві конструкційних деталей для вузлів, що застосовуються в складних умовах, і зокрема як:

- облицювальні пластини та елементи конструкцій у традиційних реакторах, модернізованих ядерних реакторах та реакторах керованого термоядерного синтезу (рис. 1.10);
- в підводних спорудах (газо-, нафтопроводах, ін.) та у відкритому космосі з вимогою до них щодо циклічного протистояння агресивному середовищу при можливих наднизьких та надвисоких температурах, зношуванню та дії ударних навантажень;
- як пластини для індивідуального захисту та як елементи захисту легких та середніх бойових машин, а також для зміцнення конструкції, зменшення її загальної ваги і, отже, збільшення мобільності.

Легкі кераміки цього класу є твердими, зносостійкими, жаростійкими та стійкими до абразивної дії середовища. Вони твердіші та легші за метали (при можливій еквівалентності властивостей). Водночас, поряд із рекордною твердістю, вони зазвичай дуже крихкі, а це суттєво обмежує їх використання. Більшість таких матеріалів потребують екстремальних режимів консолідації і є малотехнологічними, оскільки доведення спечених заготовок до стану готового виробу при обробці надзвичайно економічно неефективне через їх високу твердість.

Одним із таких найбільш привабливих матеріалів є карбід бору B_4C - «чорний діамант». Це надзвичайно тверда сполука бору з вуглецем, що поступається за твердістю лише алмазу та кубічному нітриду бору (с-BN). Понад те, при підвищенні експлуатаційної температури вище 1000 °C механічні властивості карбїду бору зрівнюються з властивостями алмазу, а

при температурі вище 1300 °С його твердість стає вищою за твердісті алмазу і кубічного нітриду бору [53].



Реактори керованого термоядерного синтезу

Рисунок 1.10 – Застосування нових масивних наноструктурних керамічних композитів на основі карбиду бору

Традиційно масивну кераміку цього складу з комерційних мікронних та субмікронних порошків B_4C отримують високотемпературним ГП [53], але отримана щільна кераміка має розміри зерен в десятки та сотні мікрометрів та доволі посередні механічні характеристики.

Високі механічні властивості карбиду бору є наслідком його сильних ковалентних зв'язків [53, 132-135], але саме це і є причиною його досить проблемної консолідації, яка сильно ускладнює традиційне спікання такої кераміки без різного роду добавок та прикладення зовнішнього тиску. Відомо, що консолідація порошку карбиду бору починається при температурі 1800 °С [134] та зазвичай B_4C консолідує при температурах, вищих за 2250 °С. Понизити ж температуру консолідації можна за рахунок введення активаторів спікання [132], але вони кардинально погіршують механічні

властивості спеченої кераміки. Іншим вирішенням є застосування методів консолідації під тиском, і, наприклад, ГП, коли прикладається тиск у діапазоні 20–100 МПа. Гарячим пресуванням чистий карбід бору консолідується до густини, вищої за 95%, але температура консолідації все ж залишається вищою за 2150 °С [136]. Фактично 100%-й щільний В₄С отримують гарячим ізостатичним пресуванням при ~300 МПа, хоча температура консолідації залишається тією самою, що й при гарячому пресуванні – ~2150 °С [132]. В останні ж роки зниження температури консолідації до 2050–2100 та навіть 1800 °С стало можливим завдяки застосуванню ІПС при відносно низькому прикладеному тиску 35 МПа [137] або 120 МПа [Розділи 6-8 даної роботи, 138] відповідно. Застосування ІПС також дало можливість кардинально зменшити час ізотермічного витримування – до 5–10 хвилин, а це знизило вартість отриманої кераміки. Наведені аргументи чітко доводять, що ІПС є альтернативним методом консолідації щільної високоякісної кераміки на основі карбиду бору.

1.3 Особливості консолідації кераміки в режимі теплового пробою «спалахом»

Інтерес останніх років до надшвидкої консолідації з використанням таких методів, що мінімізують ріст зерна та кардинально прискорюють процес ущільнення порошкового тіла, як спікання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*), мікрохвильове спікання та ІПС, викликаний надзвичайною енергоефективністю цих методів консолідації металів, керамік та їх композитів [139-147]. Вочевидь, із погляду теорії спікання швидко консолідацію часто пов'язують із різними явищами, які, в основному, відбуваються завдяки дії конкретного електромагнітного поля та його взаємодії з матеріалом. Крім того, в разі ІПС прикладений тиск змінює механізм консолідації, а також впливає на розподіл температури всередині зразка.

Спікання, активоване електричним струмом (дугою) (*ECAS*) [139, 141], є класом методів консолідації, в якій об'єднання електричних та теплових полів підвищує взаємодію між частинками, що призводить до прискорення ущільнення. Основна мета накладених електричних струмів – це забезпечення необхідної кількості резистивного тепла. Крім того, електричні струми можуть додатково підсилити консолідацію порошку шляхом активації таких одного або кількох конкуруючих механізмів спікання, як видалення оксиду з поверхні, електроміграція і електропластичність. Так, у роботі [139] було продемонстровано ефективність використання електромагнітних і електричних полів для посилення кінетики спікання, а в роботі [140] запропоновано новий тип спікання в режимі «спалаху» і показано, що повністю ущільнений стабілізований оксидом ітрію тетрагональний діоксид цирконію (3Y–TZP) можна повністю консолідувати протягом 5 с при температурі 850 °С із застосуванням електричного поля постійного струму (робота [140] була опублікована в листопаді 2010 р., тобто фактично одночасно з нашою роботою [145] (лютий 2011р)). При традиційному ж спіканні 3Y–TZP для досягнення повністю щільного матеріалу необхідно витримувати зразок протягом декількох годин при температурі консолідації в діапазоні 1100–1400 °С (залежно від початкових параметрів порошку: дисперсності, морфології та ступеня агломерованості) [149].

Надалі автори роботи [150] розповсюдили цей метод і на процеси ущільнення матеріалів на основі Co_2MnO_4 . Було встановлено, що «спалах»-спікання як явище пояснюється локальним джоулевим нагрівом, який дає швидкісне (<60 с) ущільнення порошкових матеріалів і сприяє дифузії по границях зерен, підсилюючи кінетику спікання.

Незважаючи на цілу низку недоліків, спікання в режимі теплового пробою-«спалахом» дозволяє кардинально зменшити тривалість консолідації з годин (для традиційного спікання) і десятків хвилин (у випадку «традиційного» ПС) до десятків секунд [40, 145–149]. Перші експерименти

зі спікання в режимі теплового пробою-«спалахом» були зосереджені в основному на консолідації різних оксидних керамік, а пізніше було показано, що завдяки модифікації оригінальних методик спікання «спалахом» неоксидні кераміки SiC та ZrB₂ і навіть карбід бору також можуть бути консолідовані спіканням методом «спалаху» [40, 148, 151].

Так, *S. Grasso* [40] довів, що використання ІПС в режимі теплового пробою-«спалахом» може застосовуватися для успішної швидкісної консолідації ZrB₂-кераміки. На відміну ж від спікання провідного ZrB₂, подібних досліджень для діоксиду цирконію не проводили.

У даній роботі ми перевірили припущення, що консолідація оксидної кераміки (зокрема 3Y-TZP) при ІПС в режимі теплового пробою-«спалахом» має відрізнятися від «традиційного» іскро-плазмового спікання (тобто ІПС у графітовій матриці, де порошкова суміш додатково нагрівається джоулевим нагрівом завдяки розігрітій електричним струмом матриці). Адже враховуючи той факт, що для досягнення іонної провідності діоксиду цирконію необхідна температура, вища за 700 °С, а також вже достатньо відому можливість консолідації цієї оксидної кераміки методом ІПС, можливість консолідації 3Y-TZP методом ІПС в режимі теплового пробою-«спалахом» була достатньо імовірною.

Виходячи з огляду літературних даних та деяких висновків, що були зроблені на основі наших попередньо одержаних пробних результатів як провідних, так і непровідних системах, у даній роботі було визначено мету та задачі дослідження.

1.4 Мета і завдання дисертаційної роботи

Метою цієї роботи – є вирішення науково-технічної проблеми 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.

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

6. Розробити методику консолідації нанодисперсних порошків оксидних іонних речовин (діоксиду цирконію, що легований оксидом ітрію, оксиду церію, що легований оксидом гадолінію) для отримання безпористих керамічних матеріалів з нанорозмірним зерном при низьких температурах. Для цього вивчити закономірності ППС ущільнення в умовах електричного поля різної напруженості від $5 \div 120$ В/см і при підвищених тисках $100 - 150$ МПа.

7. Дослідити спікання в режимі теплового пробою-«спалахом» (*flash sintering*) нанодисперсного діоксиду цирконію, для чого вивчити оптимальні властивості вихідних порошків для проведення консолідації при надвисоких швидкостях нагріву (до 2000 °С за хвилину) та розробити методику консолідації нанодисперсних порошків методом ППС в режимі теплового пробою-«спалаху» (*flash SPS*).

8. Вивчити особливості реакційного ППС нанодисперсних порошків фаз $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ та $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (LSGM) в режимі надшвидкісної хімічної реакції багатокатіонних оксидів і розробити методику одностадійного синтезу та консолідації в умовах ППС стехіометричного LSGM

9. Вивчити закономірності отримання об'ємних нанокompatитів системи Ti-Al-N методом реакційного ІПС, шляхом оптимізації вихідного складу та режимів консолідації, для яких критерієм оптимальності є досягнення максимальної твердості за Віккерсом нанокompatитів TiN/AlN.

10. Розробити кераміку на основі $V_4C_5-(V_xO_y/BN)$ методом реакційного ІПС, яка передбачає:

- виконання комплексного аналізу взаємозв'язку між умовами реакційного і нереакційного ІПС, механізмами консолідації та особливостями фазо та структуроутворення кераміки V_4C_5 ;

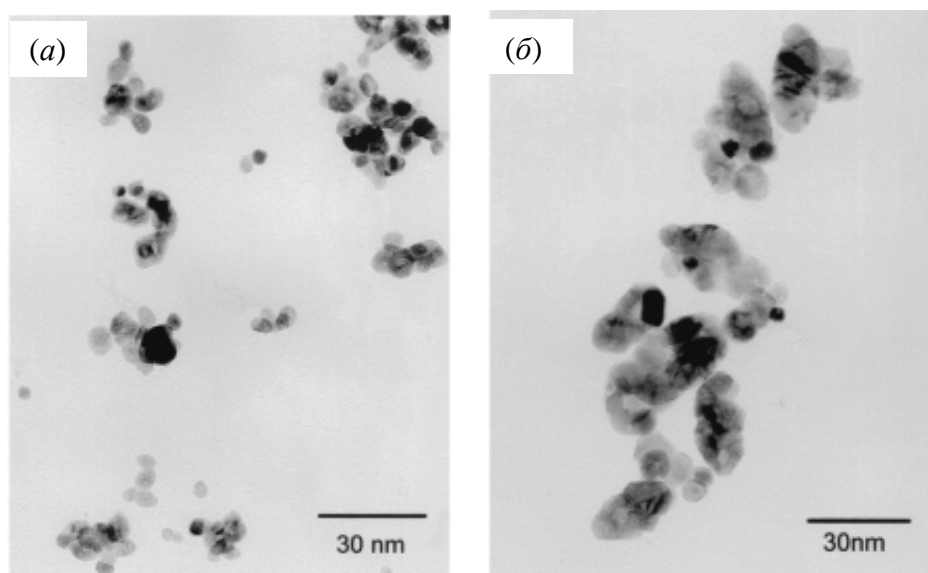
- дослідження залежності механічних властивостей, а саме міцності, твердості, тріщиностійкості та динамічної в'язкості руйнування $V_4C_5-(V_xO_y/BN)$ композиту з ламелярною наноструктурною V_xO_y/BN 3D сіткою задля отримання високого рівня статичних та динамічних властивостей консолідованої кераміки.

РОЗДІЛ 2 ІПС-КОНСОЛІДАЦІЯ ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ

Умови ІПС дозволяють проводити консолідацію якомога швидше, щоб максимізувати щільність і мінімізувати зростання частинок. Довготривалі експерименти з ІПС- спікання не мають практичного сенсу, окрім матеріалів, для яких можливими є низькі температури і режими тиску ІПС та тривалий термін спікання, які, з одного боку, дозволяють уникнути укрупнення частинок, а з другого – важливі для загоєння деяких дефектів, зумовлених достатньо суворими та далекими від рівноваги термічними процесами (високими швидкостями нагрівання) та процесами, які викликані електричним полем (утворенням «гарячих» точок) під час початкових етапів ІПС. Наявність температурного діапазону для ZrO_2 , в якому можна запобігти зростанню розміру зерен навіть у випадку нанорозмірного вихідного порошку, дозволяє використовувати більш прості моделі процесу консолідації/усадки порошкових систем.

2.1 Методика експерименту

Вихідним порошком було обрано нанопорошки оксиду цирконію, частково стабілізованого 3% (мол.) оксиду ітрію, що отримані хімічним співосадженням з водного розчину солей, детальний опис якого наведено в роботах [152, 153]. На рис. 2.1 представлені ТЕМ-мікрофотографії 3Y-TZP-первинних нанокристалітів розміром 10–50 нм (а) та наноагрегатів розміром 45–70 нм (б). Використання порошоків із формою, близькою до сферичної (агрегати на рис. 2.1), дозволяє більш коректно використовувати спрощення, які прийнято щодо початкової стадії процесу консолідації [8].



а) первинні нанокристали; б) щільні наноагрегати

Рисунок 2.1 – TEM-мікроструктури порошку 3Y–TZP

Ущільнення 3Y–TZP виконували на машині ІПС «Sumitomo» (Сумітомо), модель «Dr. Sinter 1050», у вакуумі, без наповнення камери інертним газом. Запис технічних параметрів під час ІПС 3Y–TZP представлено на рис. 2.2. Перед спіканням порошок був попередньо запресований при кімнатній температурі в графітову матрицю діаметром 10 мм та ізолюваний графітовим папером (товщина 0,15 мм, «Paryex», «Carbon Lograine») з усіх боків. Температуру спікання вибрали в діапазоні 750 – 1050 °С, а задля температурного контролю використовували цифровий інфрачервоний пірометр «CHINOIR-АН». Швидкість нагрівання становила 80 °С/хв після стабілізації системи при температурі 600 °С. Часом витримування обрали 10–20 хвилин під постійною дією зовнішнього одновісного тиску 20–140 МПа.

Після ІПС-консолідації відносну густину зразків розраховували за методом Архімеда (ASTM В 963-08), а розміри кристалітів і зерен після ІПС – за даними рентгенівського дифракційного аналізу, отриманими при кімнатній температурі («Rigaku RINT 2000», Японія, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) з використанням стандартного методу Дебая–Шеррера та шляхом

дослідження мікроструктури на електронних мікроскопах («SEM JEOL JSM 7001F» і «TEM JEOL JEM-2100-F», Японія). З цих даних було визначено середній розмір зерна, який у подальшому використовували для оцінювання чинника зростання зерен під час процесу ущільнення. Для розрахунку справжнього розміру зерна дані, що були отримані за результатами двох вищезгаданих вимірювань, було помножено на чинник кореляції 1.5. Структуру спеченої кераміки аналізували на «Hitachi FESEM S-4800» із робочими напругою 5 кВ та струмом 200 нА. Середній розмір зерна консолідованих керамік визначали з СЕМ-фотографій високої роздільної здатності.

На момент виконання даного дослідження сама задача щодо визначення розміру зерна спеченої кераміки нижче 50 нм була достатньо складною. Більшість із застосовуваних на той момент методик не використовувалася для аналізу наноструктурної кераміки. І слід також додати, що відпал (термообробка) відшліфованої кераміки з нанозерном [154, 155] не може бути застосований через те, що при ньому зерна встигають суттєво вирости. Навіть шліфування кераміки з дисперсністю менше 50 нм вносить значне напруження, що, в свою чергу, викликає розширювання рентгенівських піків наноструктурної оксидної кераміки [156].

Для дослідження росту зерен використовували зразки циліндричної форми. Вихідний порошок попередньо не пресували, натомість під час спікання до порошкової насипки у графітовій матриці прикладали постійне навантаження 20 МПа. Температуру спікання змінювали з 650 до 1200 °С, швидкість нагріву –80 °С/хв, ізотермічне витримання – 0–20 хвилин. Для дослідження ж процесів спікання підбирали такі зразки, які мали однакову щільність після пресування. Після охолодження визначали зміну розмірів зразків (лінійну та об'ємну усадки) і питому густину, середні значення яких було використано для подальших розрахунків.

Дослідження пористої структури проводили адсорбційно-структурним статичним об'ємним методом на приладі «ASAP 2000M» (*Accelerated Surface*

Area and Porosimetry System), що призначений для одержання ізотерм адсорбції газів (азот, аргон, криптон та ін. інертні газы). Діапазон вимірювання згідно з цим методом знаходиться в інтервалі еквівалентних розмірів пор 0,3–300 нм.

В основі методу покладено здатність твердих тіл поглинати газы і пари. Кількісно цю здатність виражають у вигляді залежності об'єму газу, поглиненого зразком, від парціального або відносного тиску цього газу при постійній температурі, тобто у вигляді ізотерм адсорбції/десорбції. Ізотерми інтерпретують і за ними розраховують [157, 158]:

- сумарний об'єм пор ($V_{\text{сум}}$, см³/г);
- питому поверхню $S_{\text{БЕТ}}$, м²/г, розраховану методом БЕТ; [159]
- сумарні об'єм ($V_{\text{ме}}$, см³/г) і поверхню ($S_{\text{ме}}$, м²/г) мезопор, а також диференційні розподіли об'єму і поверхні пор, розраховані за теорією ВЈН; [160]
- середній еквівалентний діаметр пор, розрахований згідно з даними теорій БЕТ і ВЈН ($D_{\text{сеп}}$);
- об'єм і поверхню, а також розподіл мікропор за розмірами згідно з теорією об'ємного заповнення (ТОЗМ) і теорією *Horwath–Kawazoe* (НК) [161].

Слід також зазначити, що згідно з рекомендаціями Міжнародного союзу по чистій і прикладній хімії (IUPAC) прийнята така класифікація пор за розмірами, запропонована [162]: мікропори – $x < 0,6$ – $0,7$ нм; супермікропори – $0,6$ – $0,7 < x < 1,5$ – $1,6$ нм; мезопори – $1,5$ – $1,6 < x < 100$ – 200 нм; макропори – $x > 100$ – 200 нм, причому властивістю пор є їхні характеристичні (ефективні) розміри в напрямі, нормальному при їх заповненні для переміщення молекул. Характеристичний розмір циліндрової пори визначається її радіусом, а щілистої пори – напівшириною щілини.

Класифікація пор базується на тому, що кожний інтервал їхніх розмірів відповідає певним адсорбційним властивостям. Так, адсорбція в мікропорах відбувається за механізмом об'ємного заповнення завдяки високим

потенціалам взаємодій з адсорбованими молекулами через близькість стінок пор. У мезопорах відбувається капілярна конденсація, а на ізотермах спостерігається характерна петля гістерезису. Макропори настільки широкі, що для них неможливо вивчити ізотерму газової адсорбції через її близькість до прямої $P/P_0 = 1$, де: P – тиск газу, що адсорбується; P_0 – тиск його насичених парів. Межа між різними класами пор не є жорстко визначеною, оскільки вона залежить і від їх форми.

Зміну питомої поверхні на початковій стадії спікання вивчали згідно з методикою *R.M. German - Z.A. Munir* [163]:

$$(\Delta S/S_0)^\gamma = Kt, \quad (2.1)$$

де: $\Delta S = S_0 - S$ (S – питома поверхня; S_0 – питома поверхня для неспеченого зразка); t – час спікання; K – константа швидкості; γ – експонента, яка пов'язана з механізмом спікання n ; $\gamma = n/m$ (m – константа, яка залежить від координаційного числа та механізму переносу маси, див. також табл. 2.2). Розрахунки за цією моделлю є справедливими за умови, що $\Delta S/S_0 < 50\%$.

Для визначення γ необхідно визначити кут нахилу в координатах $\log(\Delta S/S_0) - \log(T)$ для різних температур. У випадку однакових значень γ (а, отже, однакового механізму перенесення маси) на графіку $\Delta S/S_0 - 1/T$, де значення $\Delta S/S_0$ взяті для однакового часу обробки, можна провести оцінювання енергії активації процесу спікання. Кут нахилу такого графіка дорівнюватиме $Q_a\gamma/R$, і оскільки γ – відоме значення, а R – універсальна газова стала, то Q_a відповідатиме енергії активації процесу спікання.

2.2 ІПС-консолідація наноструктурного порошку 3Y–TZP

Використання методу ІПС для консолидації нанодисперсного порошку демонструє підвищену швидкість ущільнення порівняно з традиційним (без застосування зовнішніх чинників у вигляді тиску, електричного поля тощо), мікрохвильовим та двостадійним спіканнями [164 – 167]. Щільність

становить $\leq 70\%$ при температурі ≤ 900 °С, а ефективне ущільнення починається з ~ 900 °С і кераміка досягає теоретичної густини при 1100 °С (рис. 2.3). Необхідно звернути увагу і на залежність густини від прикладеного тиску: чим тиск вище, тим швидше та при більш низьких температурах отримуємо щільну кераміку. На рис. 2.4 представлено залежність розміру зерна нанокераміки 3Y–TZP, отриманої з використанням різних методів спікання. Застосування ІПС 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 [77]. Мікроструктури спечених зразків для температур консолідації 850 , 950 , 1000 та 1050 °С представлені на рис. 2.5 (збільшення $\times 100$ тис.). Найбільш імовірно, що початковий ріст зерна відбувається під час підйому температури з кімнатної до 600 °С, але основний – при високих температурах (рис. 2.5). При цьому за низьких температур мають місце механізми проковзування та агрегації, як це раніше було показано в роботі [31, 32].

Нами було встановлено, що ІПС порошку 3Y–TZP при 1075 °С із витримуванням 1 – 40 хвилин при тиску 140 МПа дозволяє отримати кераміку з густиною ~ 97 – 99% . Розмір зерен цієї кераміки перебуває в діапазоні значень 90 – 250 нм. Збільшення ж температури спікання до 1100 та 1150 °С при витримуванні 5 – 10 та 1 – 10 хвилин відповідно дозволяє отримати майже без пористу кераміку з густиною 99 – $99,9\%$. Отримані дані свідчать, що тривалі витримування при ІПС є малоефективними із погляду як ущільнення кераміки, так і енергозбереження, оскільки основне ущільнення порошку відбувається під час нагрівання до температури спікання та подальшого ізотермічного витримування тривалістю 5 – 10 хвилин, яка є оптимальною для видалення залишкових пор та отримання високощільної кераміки (див. табл. 2.1).

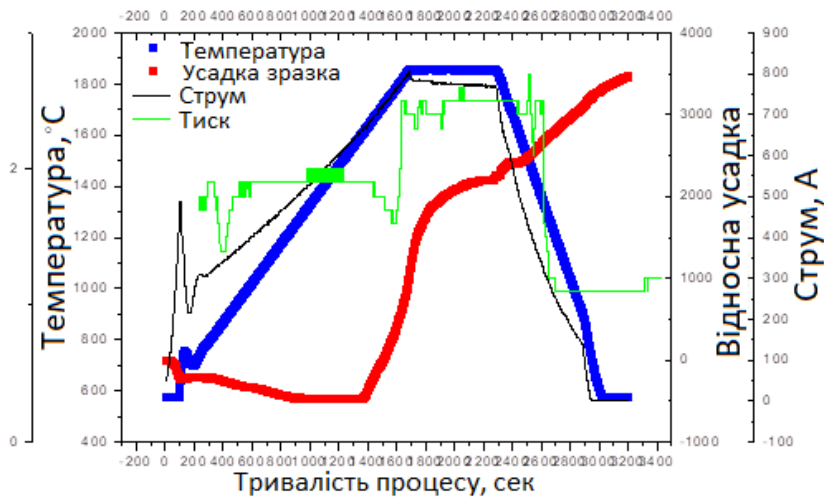
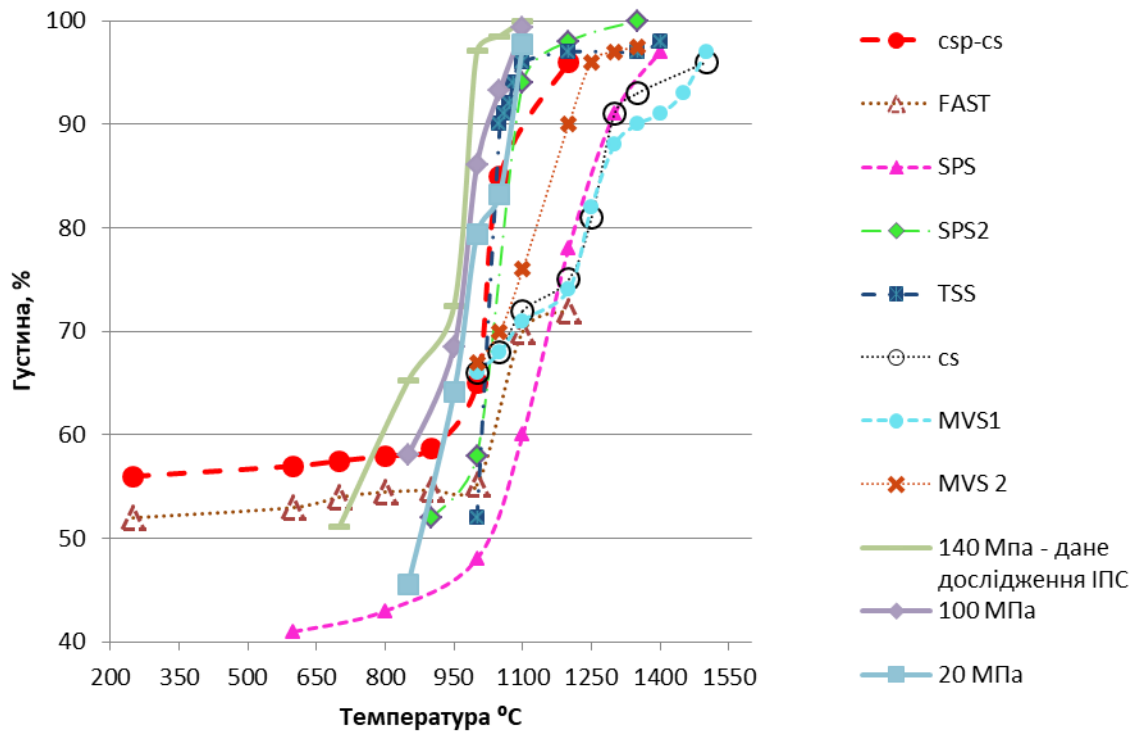


Рисунок 2.2 – Типовий запис технічних параметрів під час ПС нанокристалічного порошку діоксиду цирконію

Таблиця 2.1 – Умови ПС та механічні властивості кераміки

Кераміка	Температура, °C	Витримка, хв	ρ , %	H_{μ} , ГПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
3Y-TZP	1050	5	98–99	13,2±0,2	3,6±0,3
		10		12,3±0,2	3,5±0,2
	1100	1	99–99,9	13,0±0,2	4,1±0,2
		5		13,1±0,4	3,9±0,2
	1150	10	99–99,9	13,4±0,3	3,9±0,1
		1		12,7±0,4	3,7±0,5
	1075	5	97–99	12,8±0,3	4,0±0,3
				10	13,1±0,3
		10	13,1±0,2	4,4±0,2	
			12,9±0,9	3,2±0,3	
			12,7±0,4	3,6±0,4	
			12,2±0,4	3,9±0,3	
	30	13,0±0,6	4,0±0,2		
	40	12,2±0,5	4,0±0,1		



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

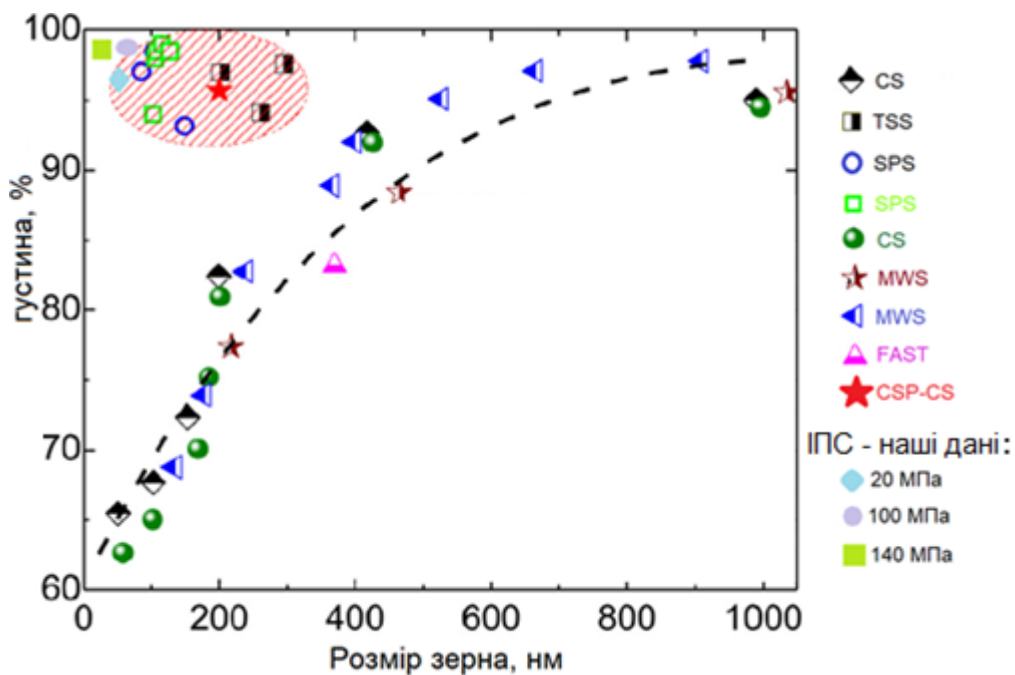
Рисунок 2.3 – Залежність відносної густини консолідованої кераміки 3Y–TZP за різних методів спікання від температури (20, 100, 140 МПа при температурі 1050 °C – наші результати дослідження) [85, 168–175]

Система ІПС дозволяє точно вимірювати під час експерименту (нагрівання, витримування й охолодження) усадку зразка, щільність якого не більше 45% при 600 С. Відносну густину зразків можна розраховувати, використовуючи закон збереження маси $\gamma V = \gamma SL = const$, де γ – густина, V – об'єм, S – площа перерізу, L – висота зразка. При постійній площі $S = S_0$ формула виглядатиме як: $\gamma_0 L_0 = \gamma L = \gamma_f L_f$, де γ_0 , γ і γ_f – початкова, поточна і кінцева густини відповідно: L_0 , L і L_f – початкова, поточна і кінцева висоти зразка. Початкова висота L_0 була розрахована як сума кінцевої висоти зразка

L_f і лінійної усадки ΔL , тобто $L_0 = L_f + \Delta L$. Поточну ж відносну щільність визначали за формулою:

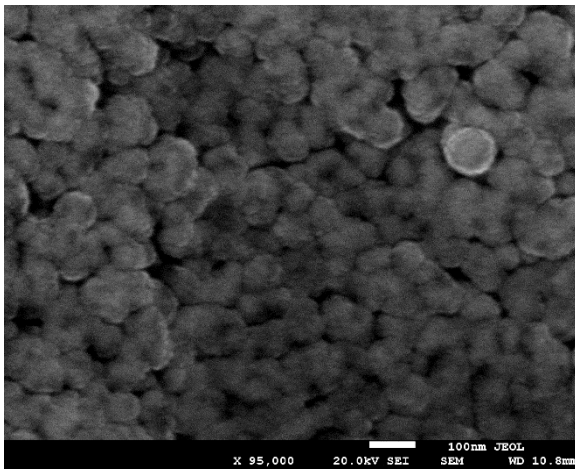
$$\rho = \frac{\gamma_f L_f}{(L_0 - L_f) \gamma_{th}}, \quad (2.2)$$

де ΔL – поточні значення лінійної усадки; γ_{th} – теоретична щільність. Ця формула показує, що відносна щільність обернено пропорційна висоті зразка при ущільненні.

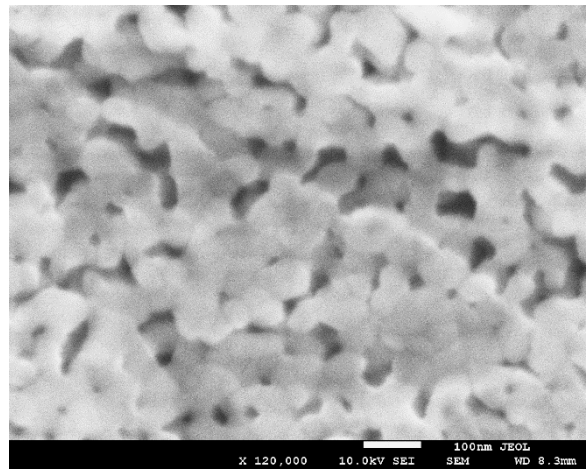


Умовні позначення: CS – звичайне спікання; CSP–CP – холодний процес спікання; SPS – ІПС; MWS – мікрохвильовеспікання; FAST – спікання з прикладанням електричного поля; TSS – двостадійне спікання

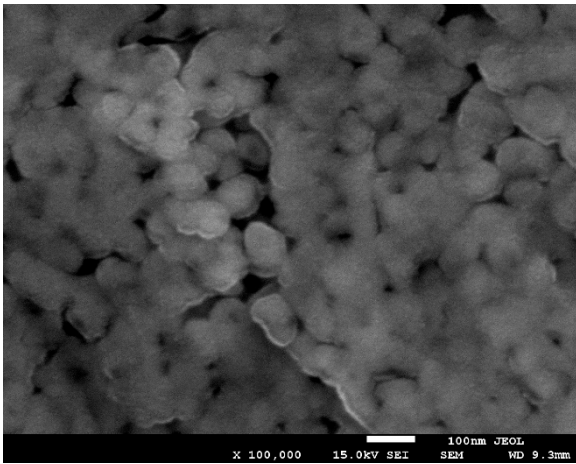
Рисунок 2.4 – Відносна густина та розмір зерна консолідованої кераміки 3Y–TZP для різних методів спікання (20, 100, 140 МПа при температурі 1050 °C – наші результати дослідження) [85, 168–175]



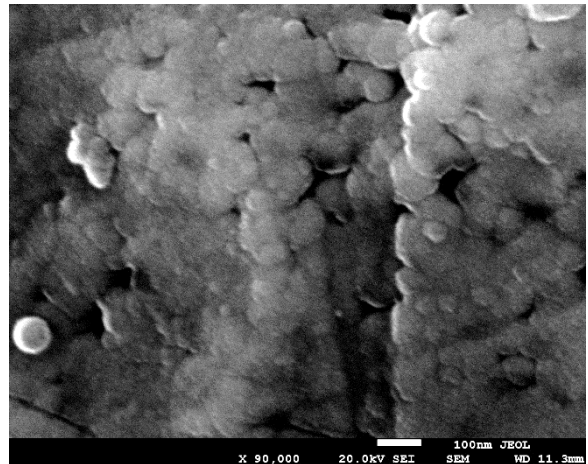
850 C



950 C



1000 C



1050 C

Рисунок 2.5 – Мікроструктури поверхонь руйнування зразків, спечених методом ІПС (x100 тис.)

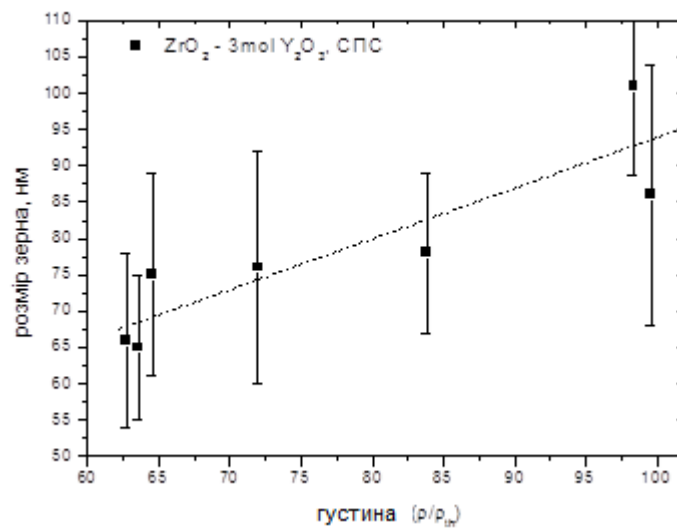


Рисунок 2.6 – Залежність росту зерна від густини для зразків, спечених методом ІПС

Задля визначення механізмів спікання була зроблена корекція похибок, які можуть бути пов'язані з обладнанням ІПС, а саме зі зміною розмірів графітової матриці під час спікання. Для цього при кожному розрахунку усадки було виміряне відносне зміщення порожньої графітової матриці D . Після врахування похибки, як показано на рис. 2.7, ми отримуємо усадку порошкового тіла P .

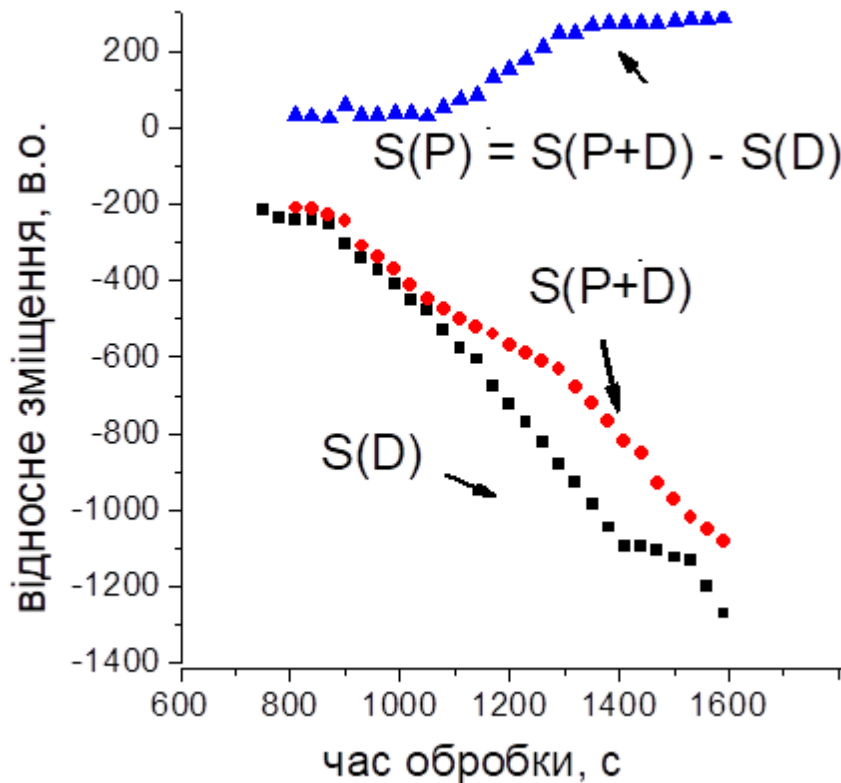


Рисунок 2.7 – Визначення відносної усадки порошку $S(P)$ після корекції даних для порожньої прес-форми $S(D)$ та даних для прес-форми із порошком $S(D+P)$

Дані щодо усадки під час ІПС діоксиду цирконію для ізотермічного спікання при температурі 850 °С наведено на рис. 2.8. Добре видно, що, окрім суттєвої різниці у значеннях усадки, відрізняється й кут нахилу кривої, який становить близько 0,33. Ця закономірність повторюється і для інших температур (рис. 2.9), де нахили для ізотермічного ІПС при різних температурах складають від 0,32 до 0,36, а, отже, вони близькі до 0,33 і їх можна вважати практично незмінними.

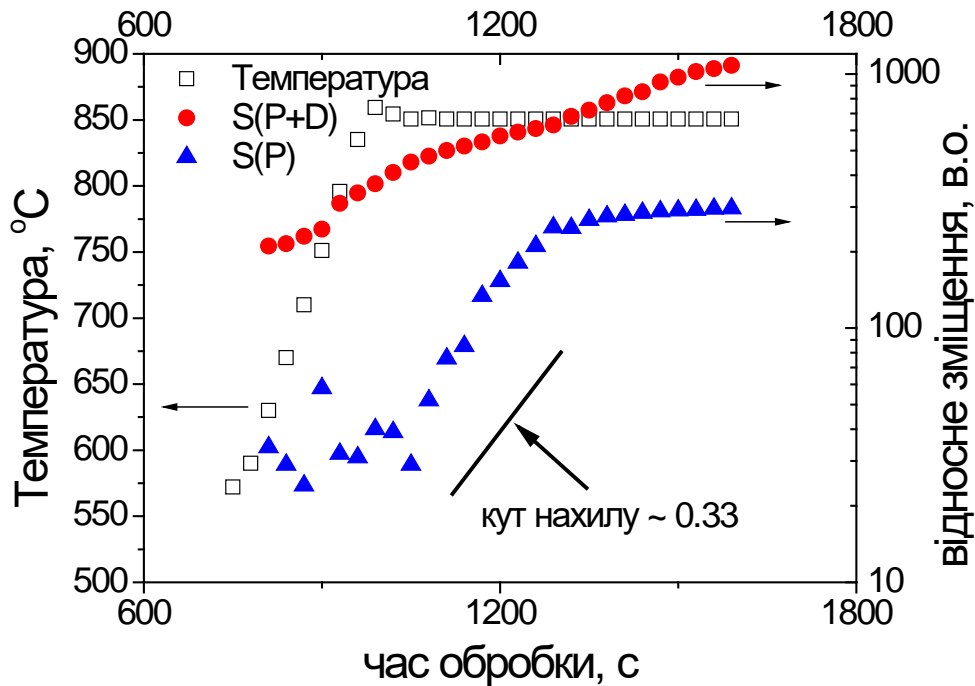


Рисунок 2.8 – Порівняння даних щодо усадки до $S(D+P)$ та після корекції $S(P)$ за ізотермічного витримування при температурі $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Процес ущільнення розраховували за формулою *R.M. German* [176, 177], де усадку зразка під час первинної стадії консолідації можна визначити як:

$$(\Delta L/L_0)^{n/2} = B_0 t (2^n D^m RT)^{-1} \exp(-Q/RT), \quad (2.3)$$

де: $\Delta L/L_0$ – відносна усадка; B – кінетичний параметр; t – час спікання; D – діаметр частинок порошку; R – універсальна газова стала; T – абсолютне значення температури; Q – енергія активації дифузії, яка залежить від механізму спікання. Значення констант n та m також залежить від механізму

спікання. Параметр B має температурну залежність $(B = B_0 \exp(-\frac{Q}{RT}))$ та є різним для різних механізмів перенесення маси (табл. 2.2). Значення констант n та m також залежать від механізму спікання [176, 177]: $n = 2, m = 1$ для в'язкої або пластичної течії; $n = 5, m = 3$ – для об'ємної дифузії; $n = 6, m = 4$ – для зернограничної дифузії; $n = 7, m = 4$ – для поверхневої дифузії.

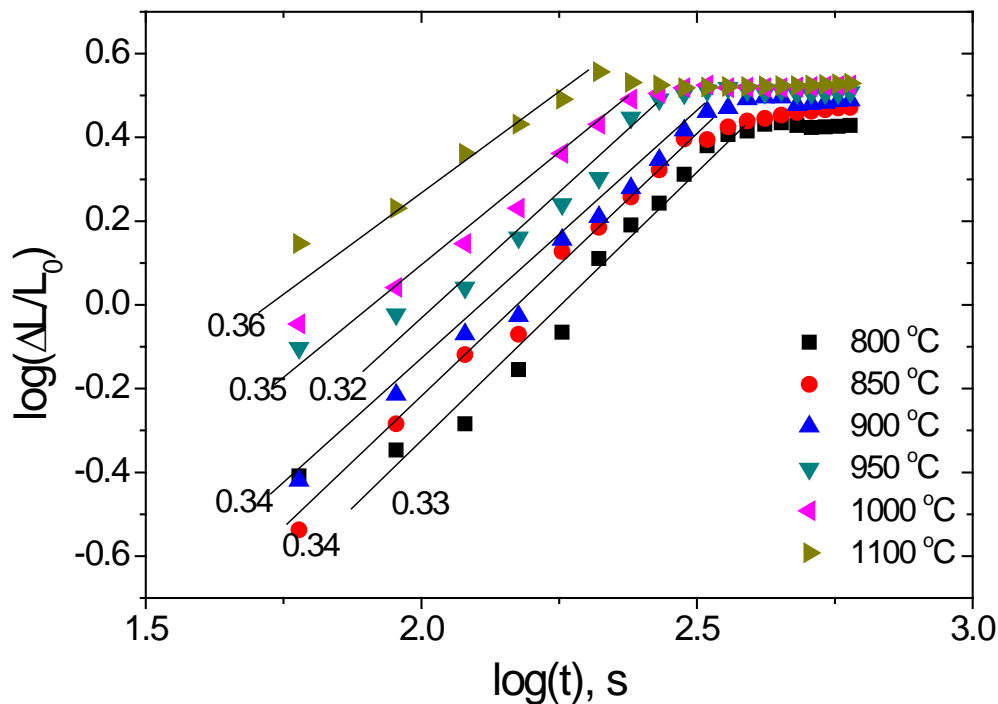


Рисунок 6.9 – Ізотермічна усадка під час ІПС порошку 3Y–TZP (цифри відповідають куту нахилу, що визначає показник n , який вказує на домінуючий механізм перенесення маси на початковій стадії консолідації порошкового тіла)

Усадка пов'язана з густиною зразка до і після спікання за рівнянням [177]:

$$\Delta L/L_0 = 1 - (\rho_g/\rho_s)^3, \quad (2.4)$$

де ρ_g та ρ_s – відповідно, початкова і кінцева густини.

Рівняння (2.3) містить T^{-1} у правій частині, і таким чином функція Арреніуса для опису процесу ущільнення при спіканні може бути представлена у вигляді:

$$T^{n/2}(\Delta L/L_0) = K \exp(-2Q/nRT) = K' \exp(-Q_a/RT), \quad (2.5)$$

$$K' = Bt / (2^n D^m R)^{2/n}, \quad (2.6)$$

де K' та Q_a – константа та енергія активації, які можуть бути отримані лише експериментально. З рівняння (6.5) залежність між енергією активації дифузії та тією, яка може бути отримана експериментально, описується як:

$$Q = n Q_a / 2. \quad (2.7)$$

Таким чином, енергію активацію для процесів ущільнення під час спікання з використанням методу ІПС можна оцінити з графіка в Арреніусівських координатах.

Таблиця 2.2 – Значення констант B_0 , n , m для рівняння (2.3) за різних механізмів спікання

Механізм спікання	n	m	$B_0, \text{м}^m \text{с}^{-1}$
В'язка течія	2	1	$3\gamma/(2\eta)$
Пластичний плин	2	1	$9\pi(\gamma D_v/b^2)(\Omega/RT)$
Випаровування/конденсація	3	2	$(\pi/2)^{1/2}(3P\gamma/\rho_T^2)(M/RT)^{3/2}$
Об'ємна дифузія	5	3	$80D_v\gamma\Omega/(RT)$
<u>Зерногранична</u> дифузія	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/(RT)$
Поверхнева дифузія	7	4	$56\delta D_s\gamma\Omega/(RT)$

B_0 – предекспоненційний кінетичний параметр ($\text{м}^m \text{с}^{-1}$); D_v , D_s , D_b – коефіцієнти об'ємної, поверхневої та зернограничної дифузії відповідно ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$); M – молекулярна вага (кг моль^{-1}); P – тиск пару (Па); b – вектор Бюргерса (м); R – універсальна газова стала ($\text{Дж К}^{-1} \text{моль}^{-1}$); Ω – молярний (атомний) об'єм ($\text{м}^3 \text{моль}^{-1}$); γ – поверхнева енергія (Дж м^{-2}); δ – ширина або ж товщина дифузійного прошарку (м); η – в'язкість (Па с); ρ_T – теоретична щільність (кг м^{-3}).

Оскільки початкове значення лінійної ділянки залежності відносної усадки (чистого порошкового тіла – після процесу корекції) від часу має нахил, близький до 0,33, то, згідно з рівнянням (2.3) та табл. 2.2, значення параметра n , що визначає домінуючий механізм процесу ущільнення порошкової системи на початковій стадії спікання, дорівнює 6 ($0,33 = 1/3 = 2/6$), оскільки усадка у лівій частині рівняння (2.3) має показник у вигляді $n/2$).

Константу n було визначено з рис. 6.9. Для кута нахилу 0,33 механізм зернограничної дифузії ($n = 6$) є найбільш імовірним.

Для того, щоб підтвердити цей механізм, нами виконано розрахунки енергії активації процесу спікання Q_a :

$$\log[(\Delta L/L_0)/T] = -nQ_a/RT + C, \quad (2.8)$$

де константи C та n залежать від геометрії системи та механізму спікання відповідно. Для розрахунків початкова густина зразків, що була отримана в умовах ІПС лише протягом хвилини (перед тим, як було включено струм), становила 42%. Представлені на рис. 2.10 дані вказують на двоступеневий процес: (1) від кімнатної температури до 600–650 °С і (2) від 700 до 1100 °С, де зразки мають теоретичну щільність (99,35%).

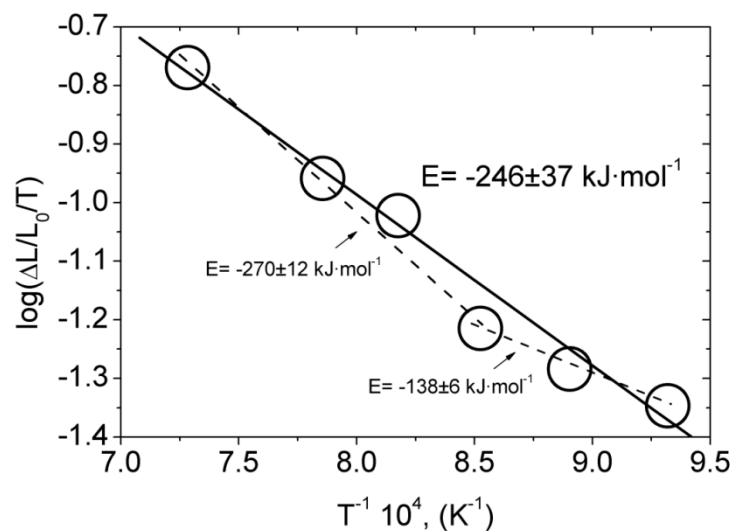


Рисунок 2.10 – Визначення енергії активації процесу ущільнення для ІПС-порошку діоксиду цирконію за даними ізотермічних досліджень

Середнє значення активації процесу ущільнення дорівнює 246 ± 37 кДж·моль⁻¹, що відповідає нижньому значенню порівняно з літературними даними (табл. 2.3) [175, 178 - 189] для традиційного спікання.

Таблиця 2.3 – Значення енергії активації процесу ущільнення при традиційному спіканні порошку діоксиду цирконію

№	Q_a (кДж·моль ⁻¹)	Хімічний склад	Посилання
1	615 ± 80	2,8YSZ	[178]
2	377	8YSZ	[175]
3	370	3YSZ	[179]
4	309	$0,16Y_2O_3-0,8Zr_{1-x}Hf_xO_2$	[180]
5	300	Нано-3YSZ	[181]
6	292	3YSZ	[182]
7	275	Комерційний 3YSZ	[183]
8	100	Нано-3YSZ	[183]

Низькі значення енергії для звичайного спікання порошків YSZ пов'язані з домінуючим механізмом дифузії по границях зерен і не відповідають за ефекти, які виникають під час ІПС. У нашому випадку менша за значенням енергія активація процесу спікання може бути також пояснена з погляду впливу електричного струму та/або зовнішнього тиску. Так, *G. Bernard-Granger* з співавторами [190, 191] визначили для ІПС енергію активації як 450 кДж·моль⁻¹, що майже вдвічі більше за розраховану в нашому дослідженні. У випадку роботи [190, 191] розрахунки було проведено для гранульованого порошку. За даними ж наших розрахунків, механізм зернограничної дифузії запропоновано в якості основного механізму перенесення маси під час ІПС [192, 193].

Враховуючи розбіжності між значенням n та Q_a у наших дослідженнях та тими, що представлено у літературних джерелах, додатково було проведено розрахунок наших даних за методикою, подібною до гарячого

пресування. Так, *R.L. Coble* [80, 81] запропонував, що для ущільнення при гарячому пресуванні відносно значення усадки змінюється згідно з:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = \frac{F(T)(1+P_a a/\pi)}{a^m} t, \quad (2.9)$$

де всі параметри ідентичні до тих, що вжиті у рівнянні (2.3), а P_a – значення зовнішнього тиску. Згідно з роботою [81], рівняння (2.3) та (2.9) відрізняються лише в частині $(1+P_a \cdot a/\pi)$, що відповідає за додаткову рушійну силу – зовнішній тиск. Таким чином, рівняння (2.10) визначає спікання (зумовлене градієнтом радіусу кривизни між частинками) та враховує вплив зовнішнього тиску:

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \rho' = K \frac{\exp(-Q_a/RT)}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^s, \quad (2.10)$$

де: $\rho' = 1/L (dL/dt)$; dL/dt – швидкість ущільнення; μ_{eff} – ефективний модуль зсуву; σ_{eff} – ефективне напруження; K – константа [80]. Рівняння для розрахунку μ_{eff} та σ_{eff} було взято з роботи [80] та значень модуля Юнга, які становлять 210 ГПа для щільного частково стабілізованого діоксиду цирконію [176] за коефіцієнту Пуассона 0,31 [194] і зовнішнього тиску під час ІПС – 40 МПа. Значення ефективного модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона при заданих густинах були розраховані згідно з роботою [194]. Знаючи значення s зі зміненого рівняння (2.10), ми можемо оцінити енергію активації Q_a . Чинник зростання зерен $(b/G)^p$ є мінімальним для діоксиду цирконію при заданих режимах ІПС, тому в наших розрахунках не враховувався.

Для $s = 0,5$ та 3 ми отримали значення $Q_a = 235 \pm 27$ та 760 ± 45 кДж моль⁻¹ відповідно. Значення енергії активації 760 ± 45 кДж·моль⁻¹ є більшим за відповідне значення при спіканні нанопорошку діоксиду цирконію (табл. 2.3). Дані з цієї таблиці було отримано для традиційного спікання без застосування зовнішнього тиску, який, як правило, призводить до зменшення значень Q_a .

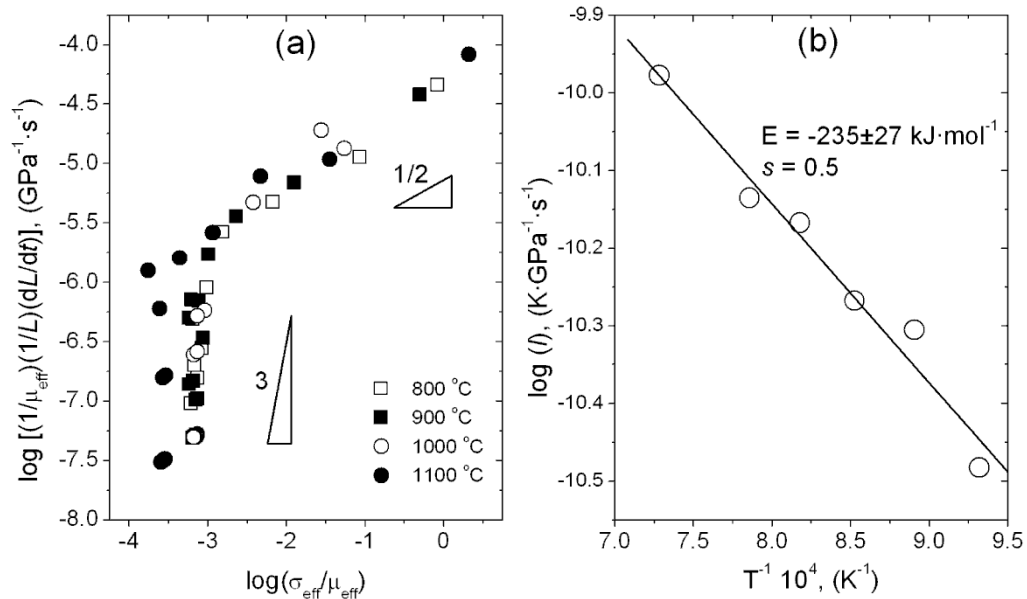


Рисунок 2.11 – Розрахунок значень s та енергії активації Q_a згідно з рівнянням (2.10) для режиму ПС консолідації: швидкість нагрівання $80 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{за хвилину}$, зовнішній тиск – 40 МПа

G. Bernard-Granger [190] під час дослідження ущільнення гранул з діоксиду цирконію використовував зовнішнє зусилля в 100 МПа , і при цьому, як і в нашому дослідженні, вплив росту зерна був мінімізований та отримано двостадійний процес з енергіями активації 450 ± 25 та $280 \pm 25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $s = 2$ та 1 відповідно, а це відповідає об'ємній дифузії для іонів цирконію під впливом тиску. З іншого боку, $Q_a = 760 \pm 45 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, отримані нами для $s = 3$, відповідають області з високим значенням напружень, проте у нашому випадку застосовано доволі низький зовнішній тиск, а саме 40 МПа .

У свою чергу, в роботі [178] отримали енергію активації процесу повзучості для діоксиду цирконію в межах $450\text{--}700 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вона відповідає дифузії катіонів і є лімітуючим процесом.

Дослідження ж мікроструктури не виявили присутності дислокацій, тому повзучість у нашому випадку не є механізмом ущільнення під час спікання, а значення $Q_a = 760 \pm 45 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $s = 3$ не має фізичного змісту.

Саме тому ці дані не використовуються для аналізу механізму, який контролює процес ущільнення під час ІПС. Значення ж 235 ± 27 кДж·моль⁻¹ є близьким до 246 ± 37 кДж·моль⁻¹, яке було отримано для моделі зернограничної дифузії, а тому при застосуванні умов ІПС на початковій стадії ущільнення процес ІПС є вкрай близьким до традиційного спікання і контролюється механізмом перенесення маси по границях зерен.

Подібність процесів гарячого пресування та ІПС дозволяє використовувати моделі розрахунку кінетики ущільнення ГП для процесів ІПС. Так, новітня вітчизняна теорія спікання порошкового тіла *М. С. Ковальченка* [21] враховує, що загальний тиск включає, поряд із зовнішнім осьовим, також і лапласівський тиск, викликаний дією поверхневого натягу в пористому тілі, а кінетика ущільнення пористого тіла під тиском контролюється механізмом повзучості та швидкістю зміни функції відносної густини зразка. Логарифм швидкості зміни функції відносної густини залежно від зворотної температури дозволяє розрахувати енергію активації повзучості за рівнянням:

$$\ln \left(\frac{\beta T \frac{d}{dT} X_d(n, \rho)}{P^n} \right) = \text{const} - \frac{Q_a}{RT}. \quad (2.11)$$

Це рівняння враховує такі основні властивості твердого тіла, як межа пружності матеріалу, залежності зсувної в'язкості, коефіцієнта Пуассона та модуля Юнга від тиску тощо. Теорія *М. С. Ковальченка* добре зарекомендувала себе при дослідженні кінетики ущільнення металевих об'єктів та може бути апроксимована на керамічні (у даній дисертаційній роботі така апроксимація не проводилася).

Дослідження залежності енергії активації процесу спікання від зовнішнього тиску виявили поступове зменшення Q_a зі зростанням тиску (рис. 2.12). Для традиційного спікання (зовнішній тиск $P = 0$ МПа) отримане максимальне значення дорівнювало 320 кДж моль⁻¹, а мінімальне – 150 кДж моль⁻¹ (для випадку ІПС при 100 МПа). Таке зменшення енергії активації свідчить про те, що у випадку спікання нанокристалічного порошку діоксиду

цирконію методом ІПС складова тиску збільшує імовірність ущільнення за рахунок зменшення енергії формування вакансій. Механізм перенесення маси під час ущільнення носить дифузійний характер і може бути коректно описаний із використанням методик, які було запропоновано для випадку гарячого пресування порошкових оксидних систем.

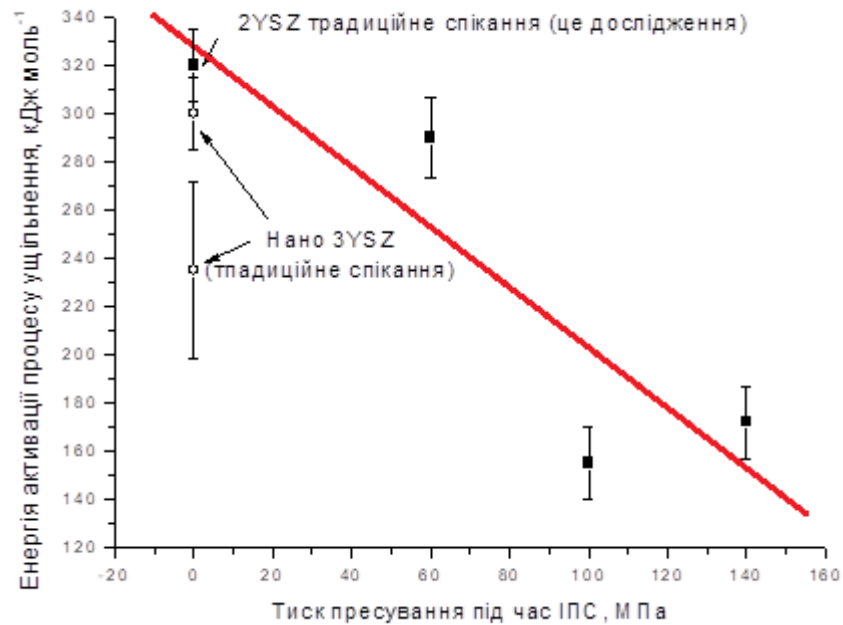


Рисунок 2.12 – Порівняння енергії активації процесу ущільнення нанокристалічного порошку діоксиду цирконію залежно від прикладеного зовнішнього тиску під час ІПС та традиційного спікання

2.3 Адсорбційно-структурні дослідження зразків 3Y–TZP, консолідованих методом ІПС

Об'єктами дослідження структури пор були синтезований порошок 3Y–TZP та зразки, отримані методом ІПС-консолідації при однаковій температурі та різних значеннях тиску. Ізотерми сорбції досліджених зразків відносяться (рис. 2.13–2.16) до IV типу ізотерм [157], що характеризує їх як мезопористі тіла. За видом петель гістерезису на ізотермі, згідно з

класифікацією IUPAC, синтезований порошок слід віднести до проміжного виду Н1 та Н3, що свідчить на користь присутності щільної пористості в агрегатах чи агломератах цього порошку (рис. 2.13) [162].

Можливо, порошок має аморфно-кристалічну будову. На диференційних розподілах об'ємів та поверхонь мезопор за розмірами, розрахованих за десорбційною гілкою, спостерігається пік у діапазоні 3,2–3,9 нм (рис. 2.16). На поверхні цього діапазону пор припадає майже 10% поверхні мезопор. Крім того, як свідчать дані табл.2.4, розраховані значення поверхонь мезопор значно перевищують ті значення, які були одержані згідно з теорією БЕТ, а це підтверджує їх щільну будову. Вигляд петель гістерезису на ізотермах консолюдованих зразків, що належать до виду Н3, також свідчить переважно про щільну модель пор (рис. 2.16). Крім того, слід зазначити, що структура пор консолюдованих зразків має нежорстку будову, про яку свідчить виступ на ізотермах. При цьому на диференційних розподілах об'ємів та поверхонь мезопор за розмірами також спостерігається пік у діапазоні 3,3–3,8 нм (рис. 2.17 та 2.18). Цілком імовірно, що це є наслідком присутності аморфної складової структури у вихідному порошку. І слід також зазначити, що на ізотермі зразка «ПС 2», отриманого при значенні тиску 30 МПа, спостерігається гістерезис низького тиску, який із підвищенням тиску при ПС-процесі зникає.

Гістерезис низького тиску свідчить про те, що поверхня частинок має входи до пор молекулярного розміру. З підвищенням тиску при консолюдації зразків зазначені характеристики несуттєво зростають. Винятком є об'єм мікропор, який практично не змінюється з вихідного порошку і до консолюдованих зразків. Ці останні мають дискретний розподіл об'ємів та поверхонь мезопор, окрім зразка «ПС-1», отриманого при тиску 100 МПа. Більше ж 20% мезопор у структурі зразка «ПС-0» перебувають у діапазоні значень 85–250 нм.

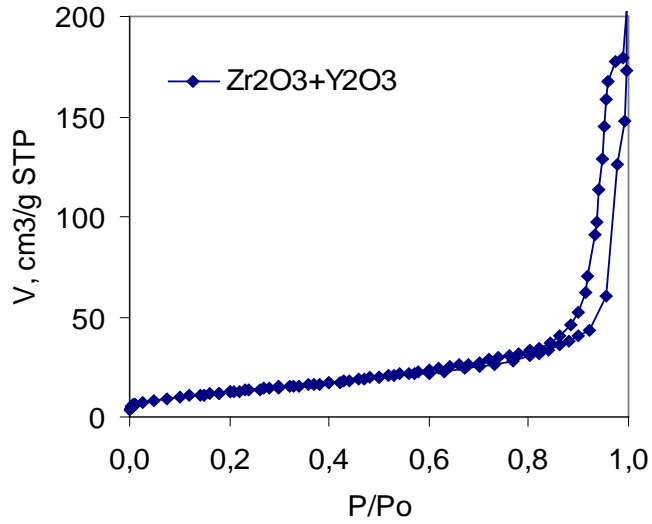


Рисунок 2.13 – Ізотерма сорбції азоту на синтезованому порошку 3Y-TZP

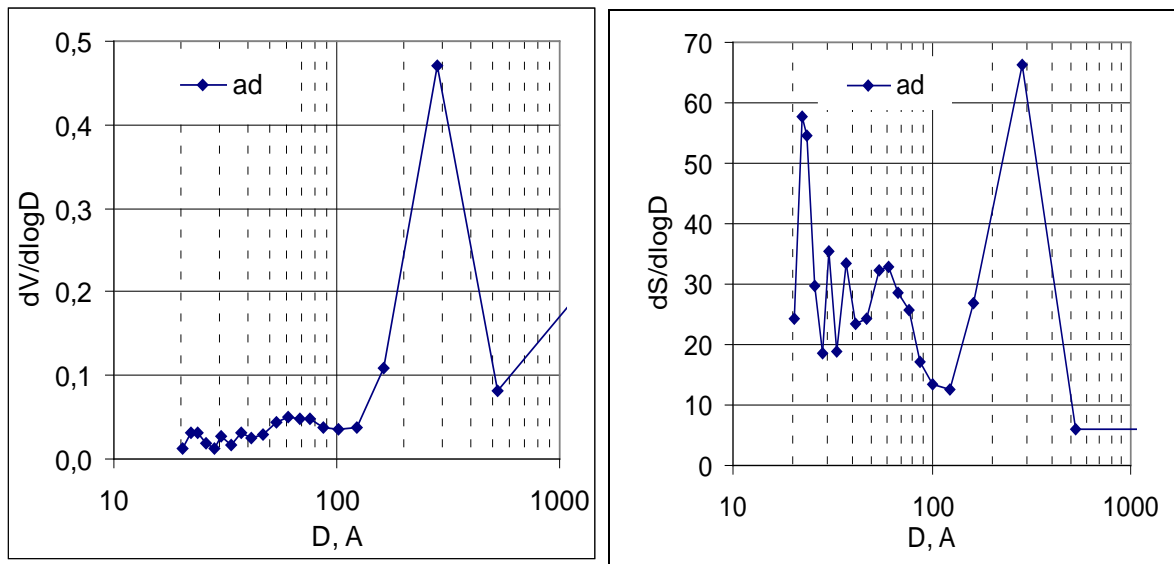


Рисунок 2.14 – Диференційний розподіл об'ємів та поверхонь мезопор за розмірами в порошку 3Y-TZP за даними адсорбції азоту

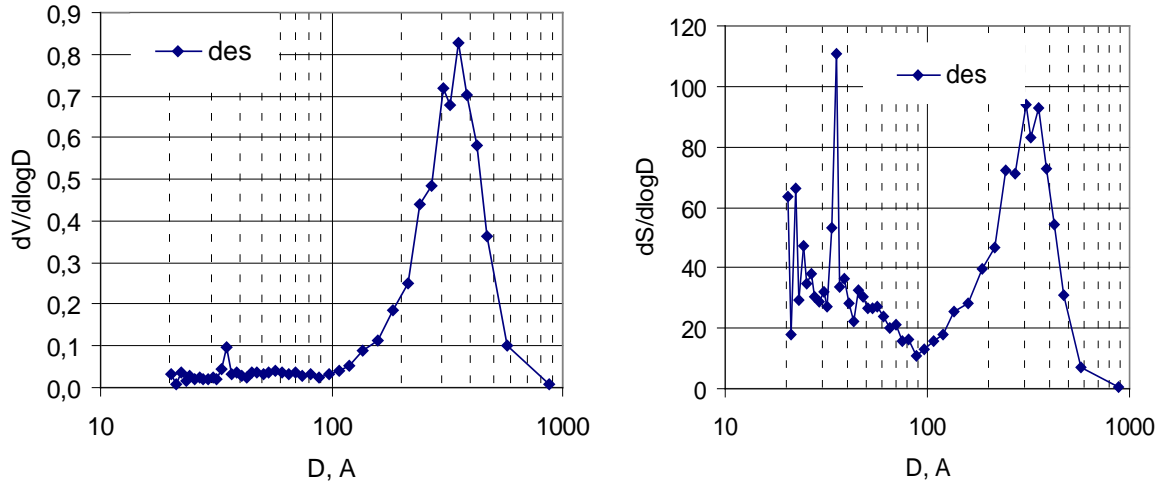


Рисунок 2.15 – Диференційний розподіл об’ємів та поверхонь мезопор за розмірами в порошку ЗУ–TZP за даними десорбції азоту

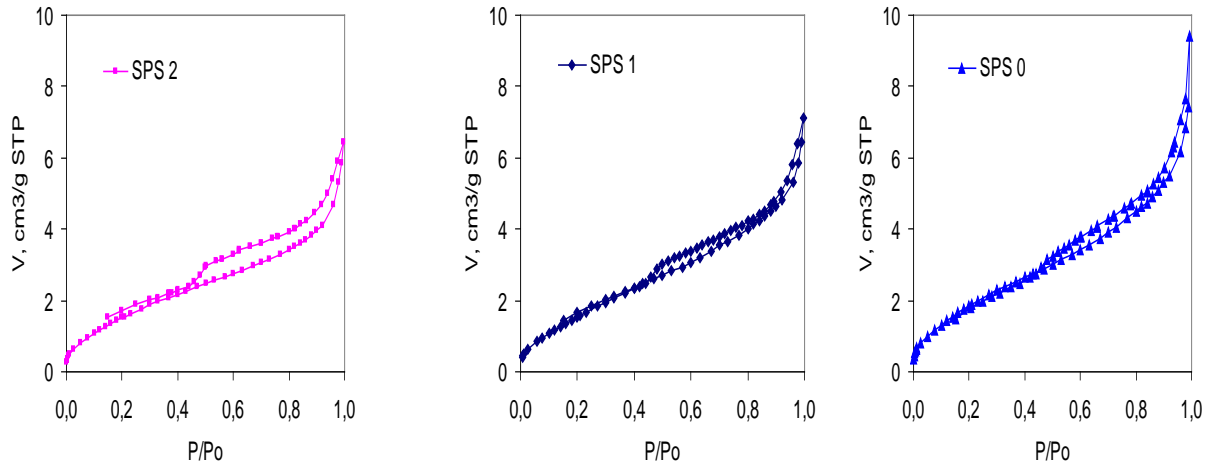


Рисунок 2.16 – Ізотерми сорбції азоту на спечених зразках ЗУ–TZP

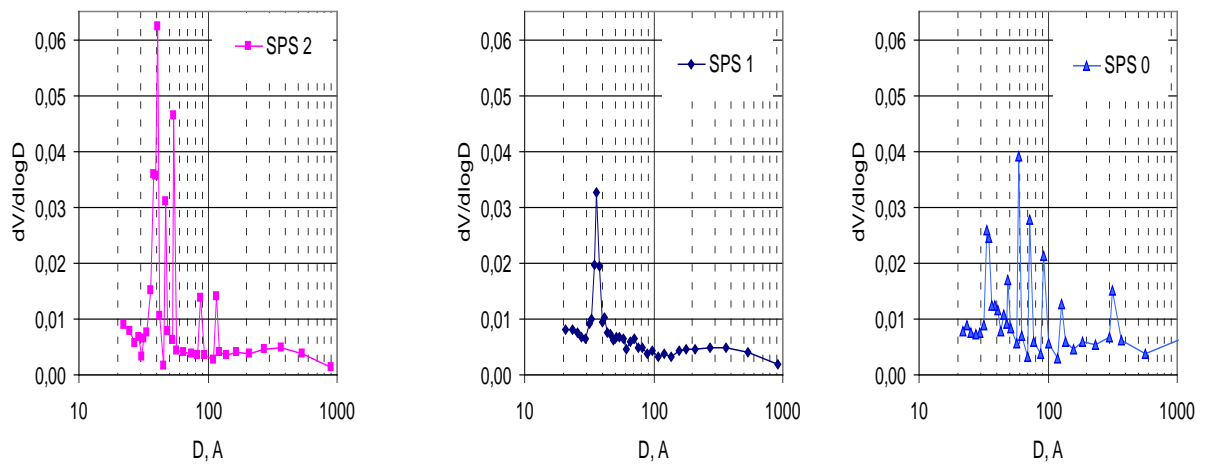


Рисунок 2.17 – Диференційний розподіл об’ємів мезопор за розмірами в спечених зразках ЗУ–TZP

Таблиця 2.4 – Загальні характеристики структури пор у зразках 3Y–TZP, консолідованих ІПС

№		Тиск	V_{Σ}	БЕТ		t -метод			ВЈН		
				$S_{\text{БЕТ}}$	$D_{\text{сер}}$	S_{exter}	V_{mi}	S_{mi}	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{ме}}$	$D_{\text{сер}}$
		МПа	см ³ /Г	м ² /Г	нм	м ² /Г	см ³ /Г	м ² /Г	см ³ /Г	м ² /Г	нм
1	ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ - порошок		0,31309	47,15	16,6	42,86	0,0024	4,30	0,25911	56,48	19,6
2	«ІПС-2»	30	0,00997	6,32	5,21	2,99	0,0022	3,33	0,00996	6,37	6,25
3	«ІПС-1»	100	0,01102	6,59	5,50	3,84	0,0022	2,75	0,01092	6,96	6,27
4	«ІПС-0»	150	0,01455	7,64	5,53	4,81	0,0019	2,83	0,01387	7,11	7,81

$V_{\text{сум}}$, см³/Г – сумарний об'єм пор із діаметрами 0,3–300 нм; $S_{\text{БЕТ}}$, м²/Г – питома поверхня, розрахована методом (БЕТ); $V_{\text{ме}}$, см³/Г – сумарний об'єм мезопор, розрахований за теорією ВЈН; $S_{\text{ме}}$, см²/Г – сумарна поверхня мезопор, розрахована за теорією ВЈН; $D_{\text{сер}}$ – середній еквівалентний діаметр пор, розрахований згідно з даними теорії БЕТ та ВЈН

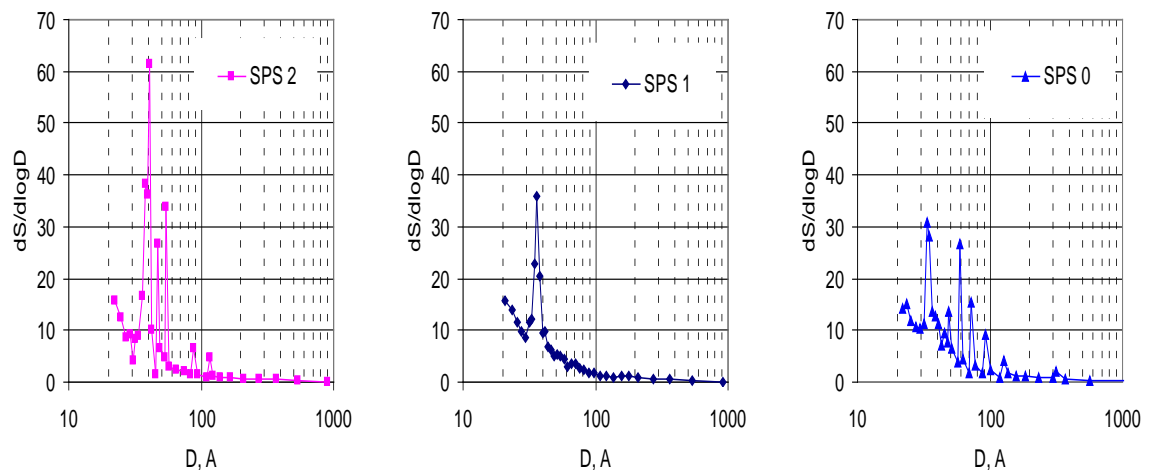


Рисунок 2.18 – Диференційний розподіл поверхонь мезопор за розмірами в зразках ЗУ–TZP, спечених ІПС

Отримані результати (рис. 2.13–2.18) пояснюються структурними особливостями, відображеними на рис. 2.19. Таким чином, адсорбційно-структурний метод показав, що досліджені зразки ЗУ–TZP, отримані методом ІПС, мають мезопористу й нежорстку будову (аморфна складова структури) з переважно щілинною моделлю пор, а підвищення тиску при консолідації призводить до збільшення характеристик поруватості. Одержаний же у підсумку синтезований порошок ЗУ–TZP є мезопористим, агрегованим та аморфно-кристалічним.

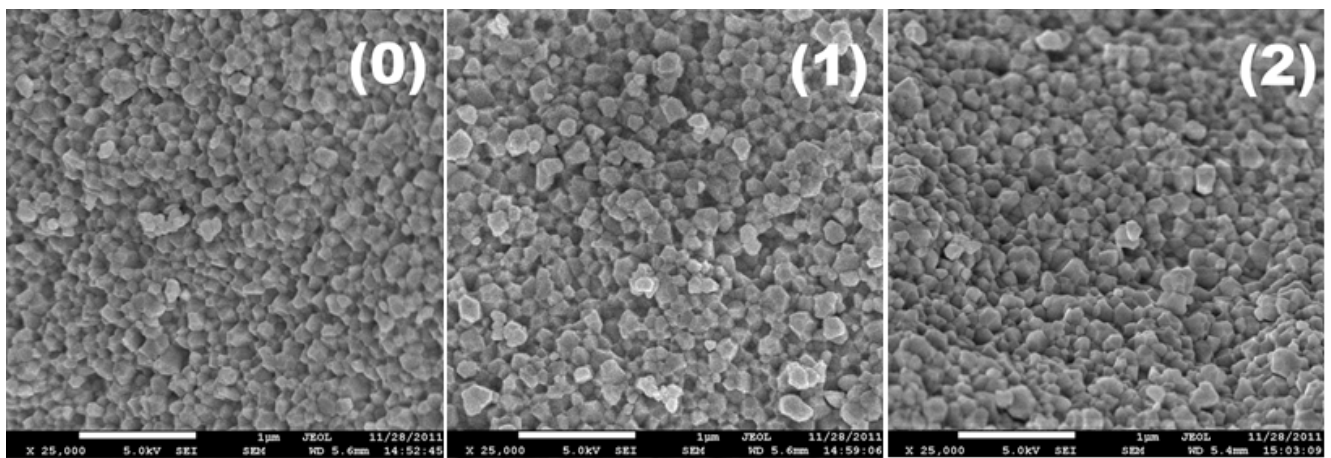


Рисунок 6.19 – Мікроструктура ЗУ–TZP, консолідованого методом ІПС зі швидкістю нагрівання 80 °С/хв і прикладеним тиском: 0 – 120 МПа; 1 – 100 МПа; 2 – 60 МПа

2.4 Вплив агломерованості нанопорошків 3Y–TZP на процес ІПС

Контроль за мікроструктурними, морфологічними і фазовими неоднорідностями вихідних порошків стає вирішальним для виробництва деталей. Відтворюваність кінцевих властивостей забезпечується тільки за рахунок застосування оптимізованої методики ІПС-консолідації та однорідності вихідного порошку. Надзвичайно важливою є й проблема зберігання нанодисперсних порошків. 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 [149, 195–199]. 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 ІПС, вирішення проблеми деагломерування нанопорошків після їх тривалого зберігання стає дуже важливим.

У даній дисертаційній роботі нами [200, 201] досліджено можливість довготривалого збереження морфології та розмірів нанодисперсних порошків стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію. Щойно синтезовані 1,75Y–TZP та 2,7Y–TZP-нанопорошки вакуумували у герметичні пластикові контейнери. Нанопорошок у таких контейнерах зберігали впродовж шести років при відносній вологості повітря 35–85% та температурі 22–29 °С. Характеристики нанопорошку [153] після 6 років зберігання практично не

змінилися (лентикулярні наноагрегати 2,7Y–TZP розміром 30–240 нм із первинних частинок розмірами 10–12 нм представлено на рис. 6.20). Зберігання аналогічних нанопорошків в умовах вільного доступу вологи з повітря призводить до швидкого неконтрольованого агломерування й, як результат, втрати всіх переваг нанодисперсного стану порошків.

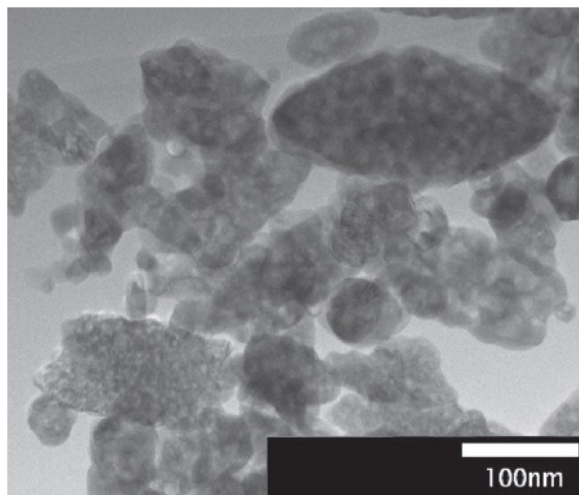


Рисунок 2.20 – TEM-микроструктура нанодисперсного порошку 2,7Y–TZP після тривалого зберігання

В роботі *J. Adam* [202] показано можливість повного деагломерування порошку оксиду цирконію з агломератами 1,5 мкм та розмірами кристалітів 9 нм високоенергетичним розмелюванням кульками з діаметром 300 нм при швидкості 3000 об/хв за 32 год – що дало змогу отримати порошок із розміром частинок 60 нм. Більшість опублікованих робіт із питань високоенергетичного розмелу описують диспергування суспензій, що містять 1–10 грамів порошку. Можливість деагломерування наноструктурних оксидних порошків у кількостях, достатніх для практичного використання, проаналізовано вперше [200].

У цій роботі редисперговано нанопорошок 2,7Y–TZP, агломерований у процесі довготривалого зберігання, та проаналізовано закономірності його ПС-консолідації. Три порошки: (A) – після 5 років зберігання без розмелу; (B) – розмелений 2,7Y–TZP; (C) – щойно синтезований нанодисперсний

2,7Y–TZP [153] формували в заготовки шлікерним литвом та спікали на повітрі без прикладання зовнішнього тиску (1) та ІПС (2).

2.4.1 Деагломерування порошку оксиду цирконію

Агломерований нанопорошок 2,7Y–TZP диспергували у воді з використанням електроліту амоніумполікарбонату. Для кращого диспергування застосовували ультразвуковий горн (35 Вт, 15 хв) «Nissei USS-1» («Nihonseki Kaisha Ltd.», Японія) та ультразвуковий гомогенізатор суспензії «Nissei 1200T» при частоті 19,6 КГц. Ультразвукова обробка не призвела до суттєвої зміни дисперсності порошку, тому суспензію деагломерували в кульовому млині [149] («Ultra Apex Mil UAM-015», «Kotobuki Industries Co. Ltd.», Японія) 50 мкм-вими кульками з ZrO₂ зі швидкістю обертання 4000 об/хв упродовж 1 години. Розмір частинок до та після розмолу визначали на аналізаторі «UPA-UT151» (0,8–6500 нм, «NANOTRAC®», Nikkiso, Японія). Зразки після шлікерного литва висушували та гомогенізували структуру холодним ізостатичним пресуванням при 392 МПа.

Отримані зразки 2,7Y–TZP спікали за двома режимами: режим (1) при 1150 °С впродовж 20 годин та режими (2) в умовах ІПС: температура 1100 °С, швидкість нагрівання 300 °С/хв і тиск 150 МПа (режим 2a; 150 МПа відповідають 100 кН; «SPS-1050», «Syntex Inc.», Японія); режим 2b (ті самі умови ІПС, але кінцева температура 1600 °С; див. табл. 2.5).

На рис. 2.20 наведено динаміку агломерування впродовж 5 років синтезованого порошку. Після синтезу порошок складався з агрегатів розміром 60 нм, а потім лавиноподібно агломерувався. Вже через 15 днів середній розмір частинок (агломератів) нанопорошку 2,7Y–TZP збільшився з 60 до 200 нм. Через місяць порошок агломерувався до 1,4 мкм, через рік до 3,2 мкм, а через 5 років складався з агломератів із середнім розміром 4,6 мкм.

На рис. 2.21 представлено залежність середнього розміру зерна порошку 2,7Y–TZP від часу розмолу. Було встановлено, що після 1 години

розмолу середній розмір частинок становив 100 нм і дуже близький до розмірів агрегатів. Відповідні СЕМ-фотографії порошку представлені на рис. 2.22.

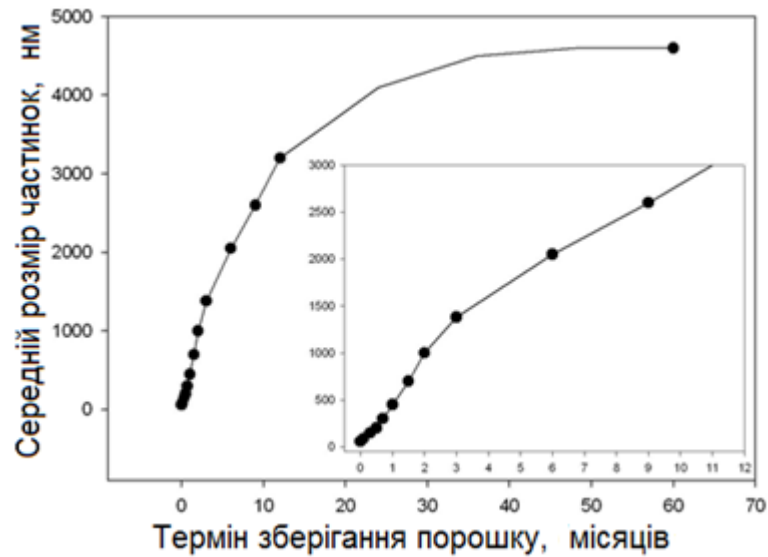


Рисунок 2.20 – Динаміка агломерування нанопорошку 2,7Y-TZP впродовж 60 місяців від моменту синтезу

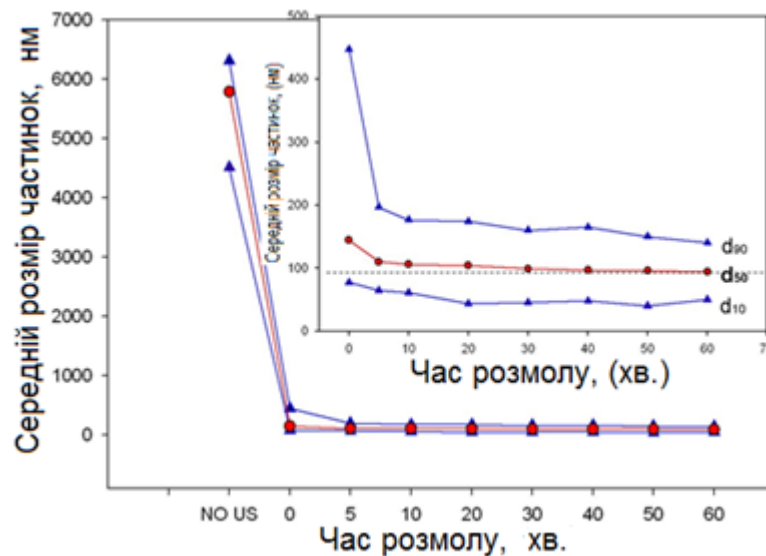


Рисунок 2.21 – Розподіл середнього розміру порошку в залежності від часу розмолу

Вихідні зразки для консолідації формували шлікерним литвом із подальшим холодним ізостатичним пресуванням до густини, що складала 47–49 % від теоретичної. Зразок А з агломерованого порошку (5 років зберігання) без попереднього деагломерування (рис. 6.23) після

низькотемпературного спікання залишився з великими міжзеренними порами (*I-A*). Така поруватість утворюється в міжагломератному просторі через різницю в швидкостях ущільнення кристалітів в агломератах, де вони більш щільно упаковані, та міжзеренного ущільнення. Також поруватість не зникає в процесі ІПС з прикладанням тиску до 150 МПа (*2a-A*). Збільшення ж температури витримування при ІПС до 1600 °С (*2b-A*) призвело до росту зерна при збереженні поруватості. Аналіз мікроструктур показав, що лише високоенергетичний розмел та низькотемпературна (при 1100 °С) ІПС-консолідація зразків *B* унеможливила формування додаткової поруватості – що й дозволило отримати наноструктурну безпористу 2,7Y–TZP-кераміку.

Таблиця 2.5 – Початкова густина, умови спікання та кінцева густина 2,7Y–TZP: *I* – низькотемпературне спікання на повітрі; *2a* – низькотемпературне ІПС; *2b* – високотемпературне ІПС

Умови консолідації	Швидкість нагрівання (°С/хв)	Температура спікання (°С)	Час витримування (хв)	Густина (г/см ³)
<i>A</i> – агломерований	-	-	-	3,21
<i>B</i> – розмолотий	-	-	-	3,45
<i>C</i> – синтезований	-	-	-	2,91
<i>I-A</i>	3	1150	20 год	5,81
<i>I-B</i>	3	1150	20 год	5,92
<i>2a-A</i>	300	1100	10	5,94
<i>2a-B</i>	300	1100	10	6,03
<i>2a-C</i>	300	1100	10	6,02
<i>2b-A</i>	300	1600	10	5,98

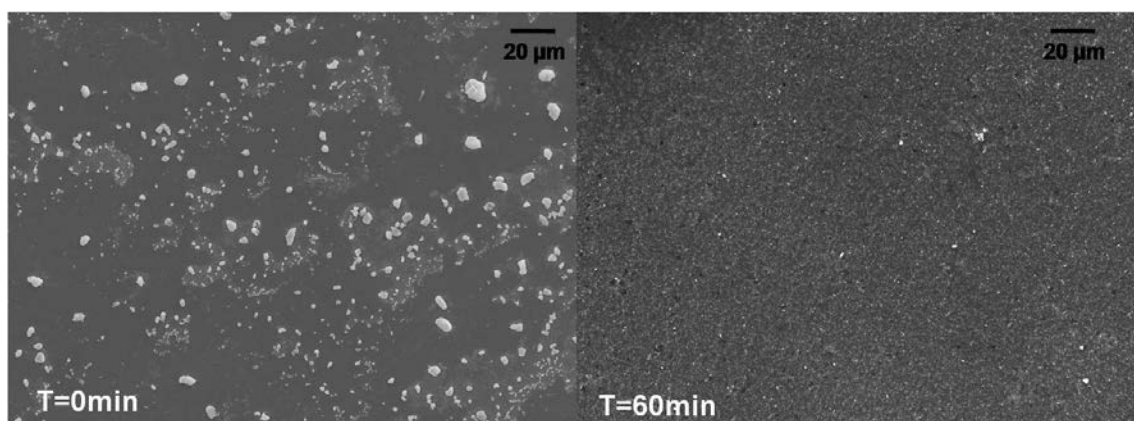
В табл. 2.6 наведено значення середнього розміру зерна та твердість деагломерованого та агломерованого порошку 2,7Y–TZP-кераміки, отриманої низькотемпературним спіканням та ІПС. Показано, що зразки *B*, отримані довготривалим спіканням на повітрі (зерно розміром 115 нм), та зразки,

спечені швидкісним ІПС (90 нм зерно) мають фактично однакову твердість за Віккерсом – 13–14 ГПа. Агломеровані порошки після консолідації мають залишкову поруватість, яка викликає розтріскування під час інденування, 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 [200, 201].

Таблиця 2.6 –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)
<i>I-A</i>	7,0–8,1	95,9	160
<i>I-B</i>	12,2–13,6	97,7	115
<i>2a-A</i>	7,1–8,3	98	80
<i>2a-B</i>	12,9–14,5	99,5	90
Робота [153]	13,6	99	97



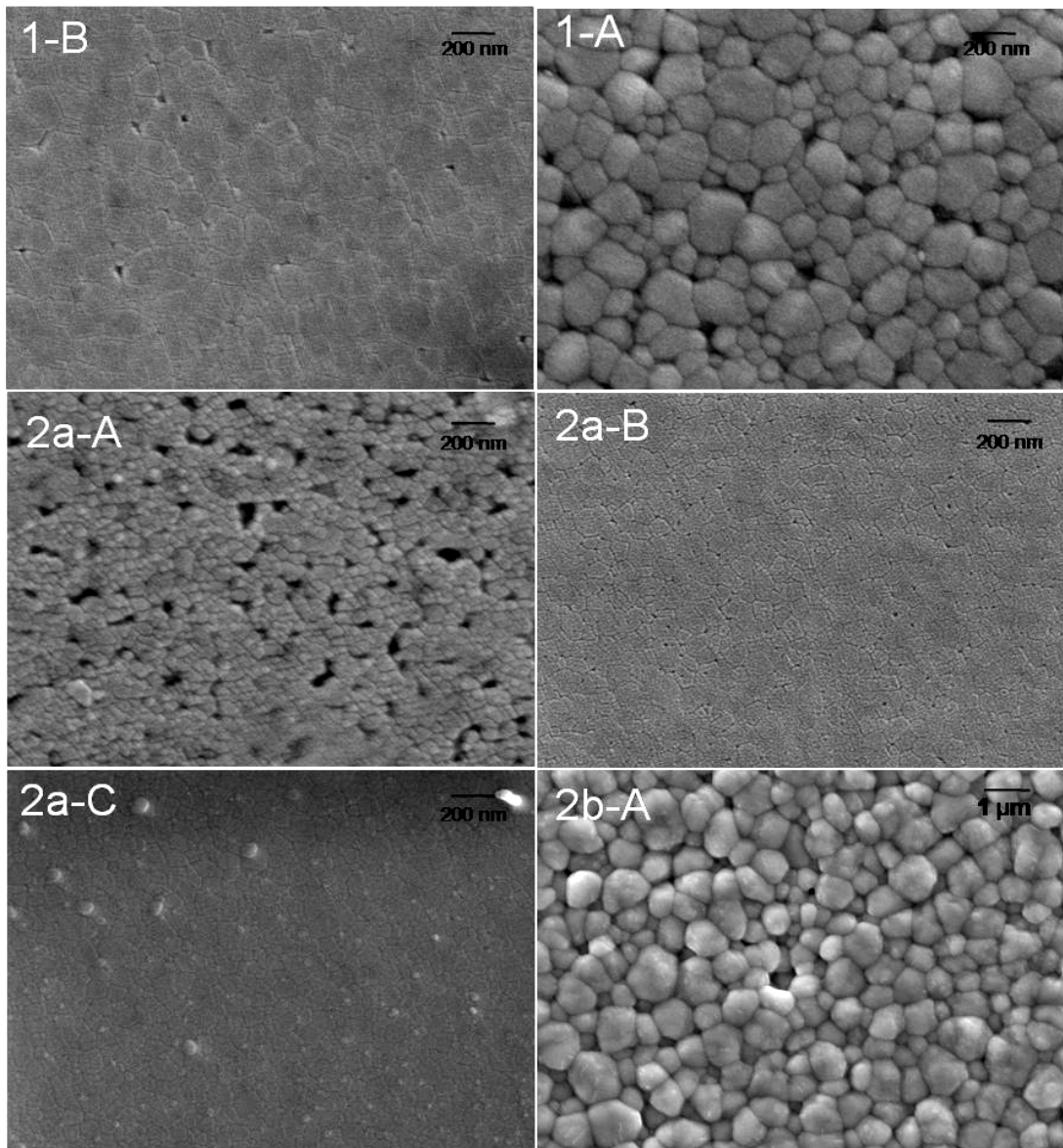
a

б

a) термін зберігання впродовж 60 місяців;

б) висушена суспензія порошку 2,7Y–TZP, розмолотого впродовж 1 години

Рисунок 6.22 – СЕМ-фотографії 2,7Y–TZP-порошку



A – порошок із терміном зберігання 5 років;
B – диспергований у вискоенергетичному млині;
C – щойно приготовлений 2,7Y-TZP-порошок;
1a, 2a і 2b – методи та режими консолідації

Рисунок 2.23 – СЕМ-фотографії спечених 2,7Y-TZP-зразків

2.5 Еволюція мікроструктури діоксид-цирконієвих сфер під час ІПС

Як було показано вище, метод ІПС успішно застосовується для консолідації різних наноматеріалів завдяки високій швидкості нагрівання, яке, в свою чергу, призводить до мінімального зростання зерен [184 – 189, 203 - 206]. Під дією зовнішнього електричного поля поверхні частинок активуються, що, як правило, виражається у збільшенні швидкості дифузії [207] і [208], а також спіканню під час ІПС допомагає застосування механічного тиску. Як результат, можна отримати швидке ущільнення і високі кінцеві щільності спечених зразків, а це завдяки збереженню нанозерна призводить до появи нових або ж поліпшення існуючих їхніх властивостей порівняно зі зразками, отриманими звичайним спіканням.

У цьому підрозділі представлено еволюцію мікроструктури сферичного порошку діоксиду цирконію в процесі ІПС. Використовували 3Y-TZP-порошок виробництва «Neturen Co.» (Японія) з середнім розміром частинок 50 мкм та їх одномодальним розподілом за розмірами. Порошок засипали у графітові матриці без попереднього пресування і будь-яких домішок. Під час ІПС використовували постійний тиск 40 МПа, швидкість нагрівання становила 80 °С/хв у температурному інтервалі від 800 до 1200 °С, а час витримування при максимальній температурі складав 20 хв.

Типова мікроструктура міжчастинкових шийок під час ІПС представлена на рис. 2.24. Такі шийки починають формуватися з температури 650 °С і мають монетоподібну форму до температури 850 °С. Починаючи з цієї температури і вище, у шийках відбувається процес полігонізації (рис. 2.24), пов'язаний із фазовим перетворенням у діоксиді цирконію при температурі 850 °С.

Цікаво відзначити, що іонна провідність діоксиду цирконію експоненційно зростає і є високою при аналогічних температурах (800–850 °С). Матеріал стає хорошим провідником при більш високих температурах

спікання і ця поведінка є зручним способом розділити тепловий та нетепловий ефекти, які спостерігаються під час ІПС.

При більш низьких температурах, коли матеріал ще не є іонним провідником або лише починає проводити струм, нагрів в основному забезпечується непрямим нагріванням через електропровідну матрицю. Після досягнення порогової температури переходу до іонної провідності слід очікувати, що струм піде напряду крізь зразок, а, отже, матеріал нагріється безпосередньо через прямим пропусканням електричного струму. Автори робіт [209] і [210] показали, що прямий тип нагріву вносить свій вклад до процесу формування шийки під час ІПС. Водночас, крім зазначеної полігонізації шийки, є також кілька інших цікавих морфологічних деталей.

З рис. 2.24 та 2.25 добре видно, що під час ІПС йде формування м'яких областей (див. *чорні хрести* на малюнках) поблизу шийки. Їх присутність спантеличує, враховуючи початкові щільні цирконієві сфери. Пояснення криється в діелектричних властивостях діоксиду цирконію та їх еволюції одночасно зі зміною температури.

При низьких температурах нагрівання газу, що знаходяться всередині сфери, як у пастці, можуть бути вивільнені. Відбувається зовнішнє нагрівання непрямого типу, і головним чином за рахунок електропровідної матриці, оскільки зразок має погану провідність. Наявність газу і діелектрична поведінка сфер можуть бути сприятливими для утворення місцевих мікроплазмових розрядів. Це пояснює утворення на поверхні сфер таких дефектів, як мікротріщини (див. *білі хрести* на рис. 6.24). Водночас, присутність мікроплазмового розряду під час обробки ІПС на сьогодні не має чітких доказів [211].

При високих температурах нагрівання (850 °C та вище) іонна провідність сфер діоксиду цирконію збільшується і струм проходить напряду через порошкове тіло, впроваджуються умови ІПС-спікання [38].

Температурні градієнти, що виникають у процесі ІПС, добре відомі й можуть призвести до перегрівання до 400 °C [212, 213]. У цьому випадку

діоксид цирконію є поганим провідником тепла, а це означає, що може бути великий градієнт температури під час процесу спікання в умовах струму та електричного поля. Мікроструктурні аспекти, які спостерігаються, наприклад, для маленьких кульок, прикріплених до великих (рис. 2.24), свідчать про те, що ядра сфер нагріваються більшою мірою, ніж їх поверхневі шари.

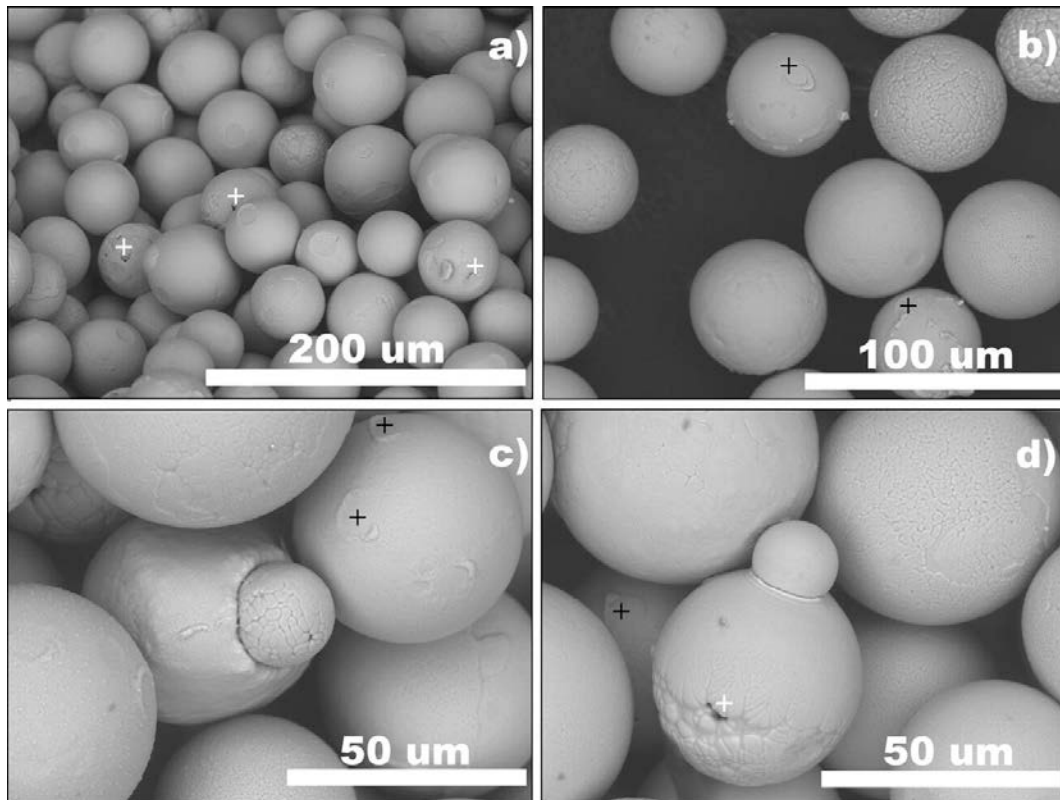


Рисунок 2.24 – Мікроструктура шийок діоксиду цирконію під час ІПС при температурі 850 °С (білі хрести вказують на мікротріщини на поверхнях частинок, а чорні хрести – на м'які поверхні)

Оцінювання ж максимального градієнта температури ΔT_{\max} було зроблено з використанням підходу *О. І. Райченко* [73] для металевих провідників, який враховує теплову роботу порошкової системи, виникаючий максимальний градієнт температури, розмір сферичної частинки, питомий опір термопровідність, теплоємність, відстань між частинками, розмір первинного контакту між частинками. Основні параметри розрахунків були взяті з робіт [38, 155, 194].

Розрахунки показали, що для частинок діоксиду цирконію сферичної форми розміром 50 мкм всередині можливий величезний градієнт температури (близько 500–2000 °С). Для типових металів це значення близьке до 350 °С і ми можемо пояснити результат нашої оцінки поганою теплопровідністю діоксиду цирконію.

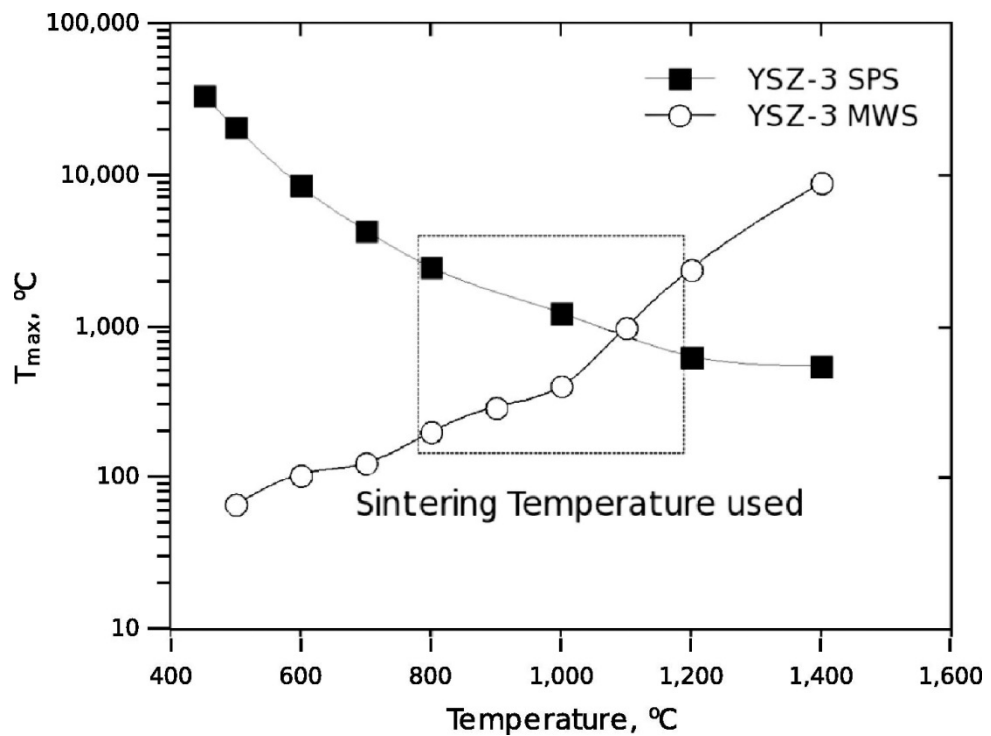


Рисунок 2.25 – Максимально можливий градієнт температури для сфер діоксиду цирконію під час ІПС і МХС

Максимально можливе відхилення градієнта температури на поверхні частинки представлено на рис. 2.25. У разі ІПС збільшення провідності зразка в процесі спікання призводить до зниження температурного градієнта. Водночас, цей градієнт залишається досить високим і достатнім для того, щоб викликати локальне плавлення через інтенсивне проходження електричного струму. Таким чином, газова фаза, яка знаходиться в «пастці» всередині відповідних сфер, може виштовхнути рідку фазу з ядра частинок і сформувати невеликі сфери, які й показано на рис. 2.26. Підвищення ж температури ІПС не змінює цей механізм.

Різниця між ІПС та іншими методами швидкої консолідації полягає в швидкості формування початкових невеликих сфер. Так, під час мікрохвильового спікання (МХС) [192, 214, 215] спостерігається більш сильне, ніж при ІПС, нагрівання поверхні за рахунок дії мікрохвиль і здатності до поглинання енергії. Мікротріщини – можливий результат локальних мікроплазмових розрядів – можуть, як показано вище, полегшити процес просування малих сфер зсередини назовні початкових великих куль.

Іншим можливим поясненням наявності малих сфер може бути велика різниця в розмірі частинок [14, 214, 215] та/або застосування зовнішнього тиску під час ІПС-консолідації. Водночас, вихідний порошок має вельми вузький розподіл частинок за розмірами (50 ± 7 мкм), а тому й співвідношення між найменшими і найбільшими сферами дорівнює $43/57 = 1/1,3$. У традиційній теорії спікання для зростання з дрібних до великих частинок береться співвідношення $1/4$ і $1/3$, що дуже відрізняється від нашого випадку [216].

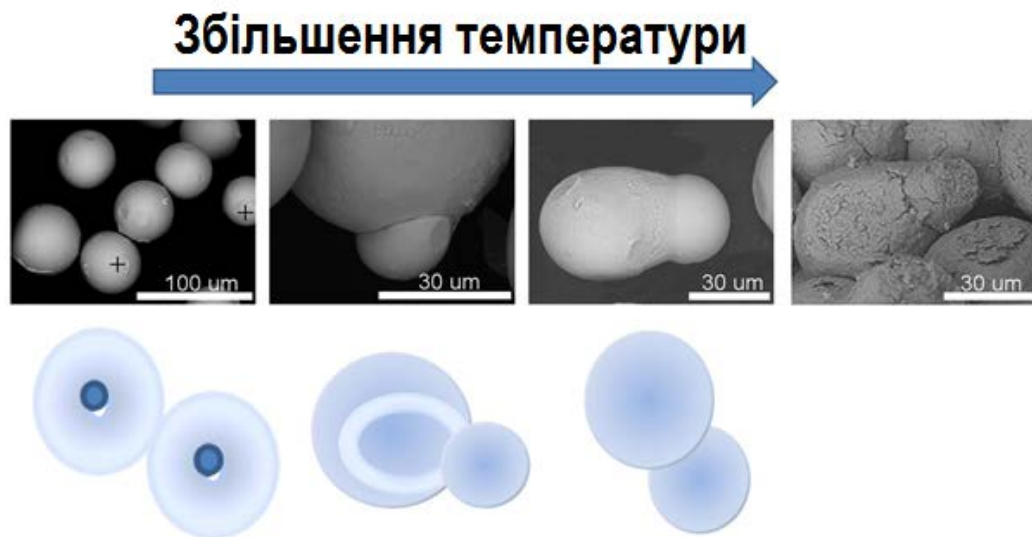


Рисунок 6.26 – Еволюція мікроструктури під час ІПС-консолідації сфер діоксиду цирконію (*чорні хрести* вказують на м'які поверхні)

Для з'ясування впливу тиску на формування міжчастинкової шийки було отримано зразки зі щільністю 60% від теоретичної. З рис. 6.24 для зразків, отриманих ІПС при витриманні 20 хв за температури 850 °С та під

тиском 40 МПа, добре видно, що контактів між частинками дуже мало і ефективна площа теж незначна, а це призводить до високих значень локального тиску в точках контакту, причому цей рівень тиску виявляється нижчим, ніж критичне напруження зсуву для активації дислокацій в діоксиді цирконію. Критичне напруження зсуву, як очікується, буде вищим за 80 МПа для субмікронного полікристалічного 3YSZ [217]. Крім того, як правило, вважається, що в разі ущільнення порошку зовнішній тиск передається, головним чином, через область контакту частинок [218, 219]. Водночас, як результат, вплив тиску не є суттєвим і ми можемо припустити, що еволюція мікроструктури відбувається за рахунок теплових і нетеплових ефектів, індукованих електричним полем.

Таким чином, у даному дослідженні нами [214, 215] проаналізовано еволюцію мікроструктури діоксиду цирконію в процесі 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.

При температурі, нижчій за 800 °С, на поверхнях сфер формуються області дефектів із мікротріщинами. Беручи ж до уваги також, що діоксид цирконію при цих температурах є діелектриком, можемо припустити виникнення електророзрядів та формування «м'яких» зон. У подальшому ці області сприяють виходу внутрішнього, розплавленого за рахунок градієнта температур, матеріалу назовні при більш високих температурах. Вище ж 800–850 °С спостерігається полігонізація шийок внаслідок фазових перетворень.

2.6 Низькотемпературна ІПС-консолідація нанодисперсних порошків 8YSZ та CGO

У попередніх підрозділах були проведені дослідження процесів, що проходять під час ІПС-консолідації 3YSZ, та доведено, що дифузія в місці контакту між частинками порошку інтенсифікується електричним струмом. У прилеглих же зонах поверхонь частинок (та в їх об'ємі) дифузія значно повільніша, оскільки прогрівання даних об'ємів значно менший. Автори робіт [220 - 222] показали, що завдяки такому проходженню процесу ущільнення практично не відбувається зміни складу композиції.

ІПС- спікання двох типів зразків (структуру вихідного нанопорошку 8YSZ наведено на рис. 2.27). Порошок складається з лентикулярних агрегатів розміром 30–110 нм, що, в свою чергу, містять щільно упаковані кристаліти з середнім розміром ~ 9 нм [205, 206]. Відповідно, на рис. 2.28 наведено структуру нанодисперсного порошку бікатіонного порошку оксиду церію–гадолінію (CGO) з середнім розміром кристалітів ~ 10 нм. Раніше нами було доведено [192, 193], що саме такі дисперсність та морфологія вихідного порошку дають змогу провести низькотемпературну консолідацію з та без попереднього формування порошкового тіла й отримати наноструктурну кераміку.

ІПС-спікання 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), витримування ж становило 5 хвилин. Зміну тиску з 30 до 150 МПа проводили в інтервалі температур 900–1250 °С.

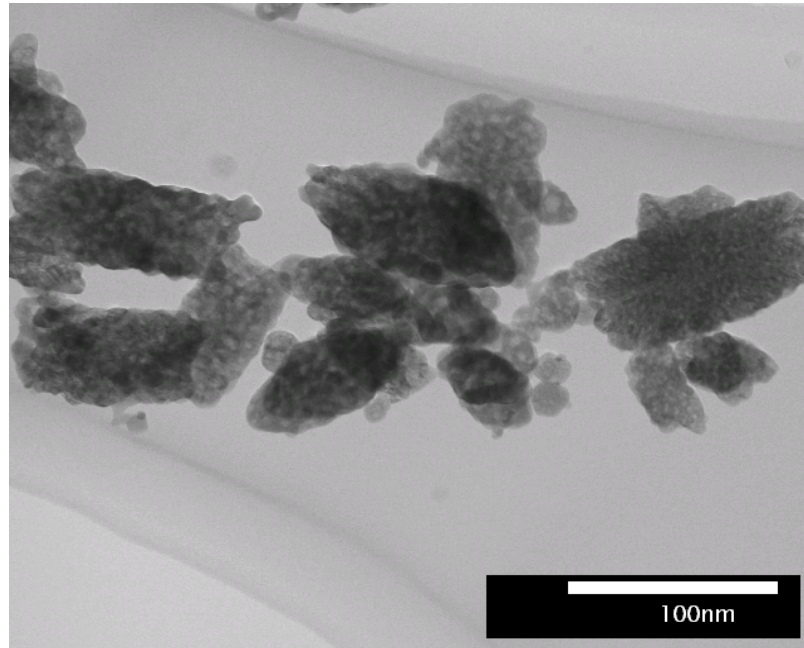


Рисунок 2.27 – Структура наноагрегатів порошку 8YSZ

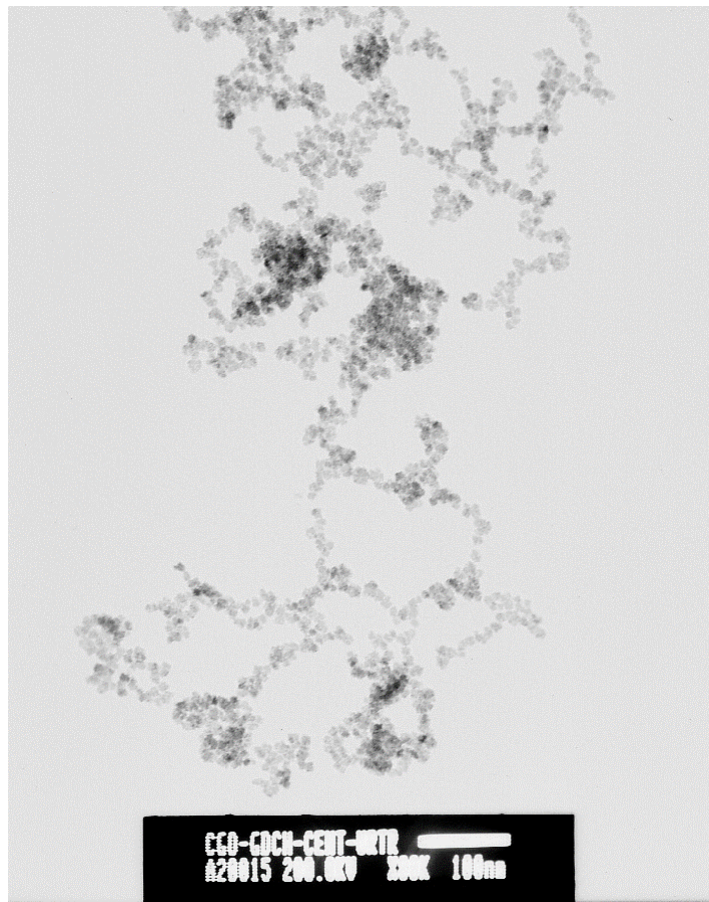


Рисунок 2.28 – Структура неагломерованого нанодисперсного бікатіонного порошку оксиду церію–гадолінію (CGO)

Дослідження *U. Anselmi-Tamburini* [223] довели можливість отримання щільної кераміки на основі діоксиду цирконію та оксиду церію з середнім розміром зерна близько 10 нм, застосувавши при цьому модифікований ПС-процес із надзвичайно високим прикладеним тиском, близьким до 1 ГПа. Все ущільнення повністю стабілізованого кубічного діоксиду цирконію відбулося при 930 °С, оксиду церію, допованого оксидом самарію, – при 815 °С, а чистого оксиду церію – при 675 °С відповідно. В усіх трьох випадках зафіксовано відносну густину, вищу за 98%. Автори роботи [223] наголошують, що таке низькотемпературне ПС при надзвичайно високому тиску дозволило їм уникнути впливу ефекту агломерованості нанопорошків на їх ущільнення. Для отримання такого високого тиску автори розробили графітову матрицю з карбідо-вольфрамовими вкладками, що захищають верхній та нижній пуансони, та другою (внутрішньою) матрицею з графіту і карбідо-кремнієвими пуансонами. Це дало змогу консолідувати під тиском до 1 ГПа порошкові зразки з діаметром 5 мм та висотою 1–3 мм.

Опубліковані дані [223] свідчать про те, що вже при 900 °С отримано 8YSZ-нанокераміку з густиною 95% від теоретичної, що є на кілька сотень градусів нижчою за традиційну температуру консолідації кубічного оксиду цирконію (1300–1500 °С) при спіканні на повітрі без тиску та при гарячому пресуванні. Крім того, спікання впродовж 5 хвилин значно привабливіше за традиційні багатогодинні спікання. І хоча, як заявляли автори вищезгаданої роботи, вихідні порошки були надзвичайно агломеровані, розроблений ними метод консолідації дозволив нівелювати вплив мезопоруватості (міжкристалітної поруватості в агломератах наночастинок) та отримати гомогенну наноструктурну кераміку з надзвичайно тонким зерном, розмірно близьким до 10 нм.

У нашому ж дослідженні максимальний тиск, прикладений до графітових пуансонів при ПС, становив лише 150 МПа. Це дозволило вирішити цілу низку технологічних проблем. У зв'язку з цим у нашій роботі [224] передусім використовували звичайні матриці та пуансони з

високоміцного графіту (на відміну від роботи [223]) з робочим діаметром 10–30 мм та прецизійно контролювали параметри вихідних нанопорошків. Порошки 8YSZ та CGO, які застосовували у даному дослідженні (див. рис. 2.27 і 2.28 та табл. 2.7), були синтезовані для їх подальшого використання при низькотемпературній ІПС-консолідації. Так, порошок 8YSZ складався з гомогенних наноагрегатів близько 90 нм кубічного й повністю стабілізованого діоксиду цирконію з середнім розміром кристалітів близько 9 нм. Два ж порошки CGO-композиції $Gd_{20}Ce_{80}O_{1,95}$ склалися з наноагрегатів розмірами ~0 та ~45 нм і кристалітів розміром 5–6 нм. Характеристики вихідних 8Y-SZ- та CGO-нанопорошків, деталі ІПС, відносна густина та середній розмір зерна консолідованих керамік наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Характеристики вихідних 8YSZ- та CGO-нанопорошків, деталі ІПС та властивості консолідованої кераміки

Композиція	Середній розмір агрегатів (нм)	Середній розмір кристалітів (нм)	Швидкість нагріву, ІПС (°C/хв)	Температура витримки ІПС (°C)	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
$Gd_{20}Ce_{80}O_{1,95}$, деагломерований нановибуховим методом	~45	~6	500	1100	>93,8	~73
				1050	>98,7	~32
				1000	>95,6	~18

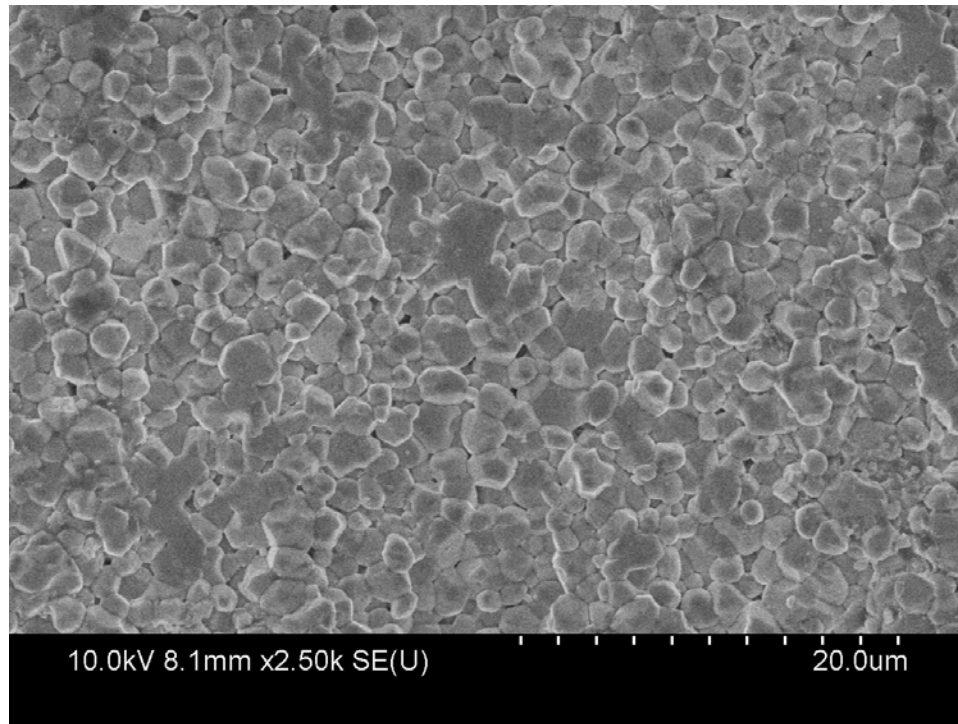


Рисунок 2.29 – 8YSZ-кераміка, отримана ІПС при 1250 °С за часу витримання 5 хвилин

На рис. 2.29 показано структуру 8YSZ-кераміки, консолідованої ІПС при 1250 °С із витримкою 5 хвилин. Така грубозерниста 8YSZ-кераміка була отримана через те, що порошок кубічного оксиду цирконію вільно засипали в матрицю без попередньої гомогенізації структури порошкового тіла холодним ізостатичним пресуванням, застосування якого при 400 МПа та легування порошку 1% (мас.) γ -Al₂O₃ дозволило знизити температуру ІПС-консолідації до 1150 °С.

Для забезпечення однорідного розподілу в об'ємі порошкового тіла нанопорошок оксиду алюмінію (γ -Al₂O₃, «Nanotek Co.», Японія) вводили в суспензію порошку 8YSZ перед консолідацією [153, 226]. На рис. 2.30 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 ІПС-консолідації при 1250 °С.

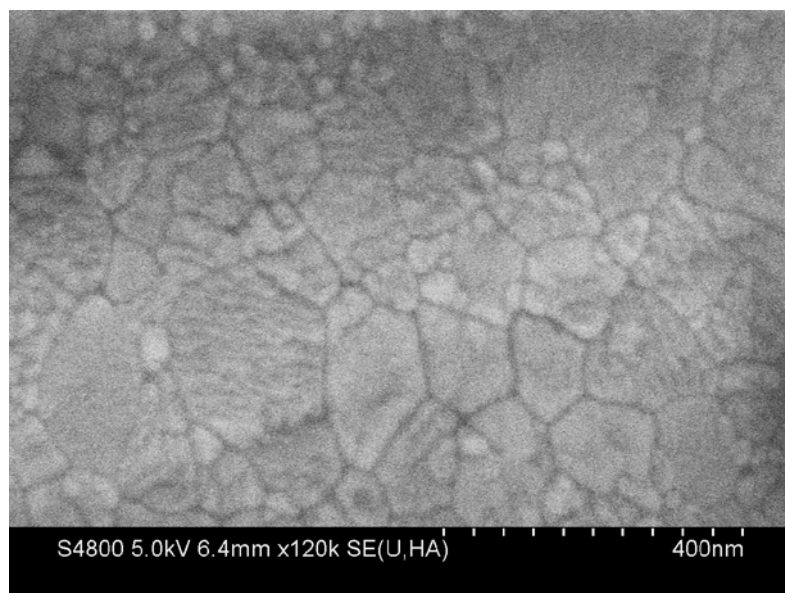


Рисунок 2.30 – 8YSZ-кераміка з 1% (мас.) Al_2O_3 після ІПС при 1150 °С і витримванні протягом 5 хвилин

Порівняння середніх розмірів зерна 8YSZ-керамік, отриманих ІПС з агрегатів вихідного порошку, показало, що при консолідації за температури 1150 °С із попереднім холодним ізостатичним пресуванням та з додатковим введенням оксиду алюмінію як інтенсифікатора спікання має місце лише внутрішньоагрегатна рекристалізація. В процесі ІПС [227] через цю рекристалізацію кристалітів, з яких складаються агрегати, відбувається перекристалізація, а кожен агрегат перетворюється на нанозерно. Ріст зерна щодо розміру агрегатів вихідного порошку при цьому є мінімальним.

У процесі ІПС тиск збільшується з 30 до 100 МПа при максимальній температурі ІПС із подальшим поступовим підвищенням до 150 МПа під час 5-хвилинної ізотермічної витримки. Такий максимальний тиск 150 МПа було прикладено до всіх зразків (незалежно від того, чи були вони попередньо ізостатично пресовані, чи порошок вільно засипався в матрицю). Електричний струм сягав 600–900 А при 600 °С та 400–600 А при температурі витримання. Зменшування струму зі збільшенням температури пов'язано з поступовим підвищенням густини зразків.

З табл. 2.7 видно, що відносна густина 8YSZ-кераміки становила >89,2% після витримання при 1100 °С та >98,9% після витримання при

1150 °C за швидкості нагрівання 400 °C/хв та розмірах зерна 83 і 90 нм відповідно.

Порошок CGO з середнім розміром агрегатів ~70 нм (табл. 2.7) після попереднього ізостатичного пресування спікали при 1100 та 1050 °C (швидкість нагрівання – 500 °C/хв). Отримано кераміку з густиною >92,3% та >98,1% із середнім розміром нанозерна 176 та 123 нм. Чинник росту зерна становить ~2, нижча ж відносна густина при вищій температурі ізотермічного витримування пояснюється конкуренцією між внутрішньоагрегатним та міжагрегатним ущільненням при ІПС.

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

Мікроструктуру нанокераміки $Gd_{20}Ce_{80}O_{1,95}$, консолідованої в ІПС при 1100 °C та за 5-хвилинного витримування, наведено на рис. 2.31. Відносна густина кераміки становить >93,8% при середньому розмірі зерна ~73 нм. Так само, як і у випадку кубічного діоксиду цирконію, попереднє ущільнення холодним ізостатичним пресуванням дало змогу суттєво знизити температуру ІПС.

На рис. 2.32 і 2.33 наведено мікроструктури CGO-нанокерамік, консолідованих при 1050 та 1000 °C методом ІПС зі швидкістю нагрівання 500 °C/хв при тиску 100 МПа (з поступовим збільшенням тиску до 150 МПа).

З цих рисунків та з табл. 2.7 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.

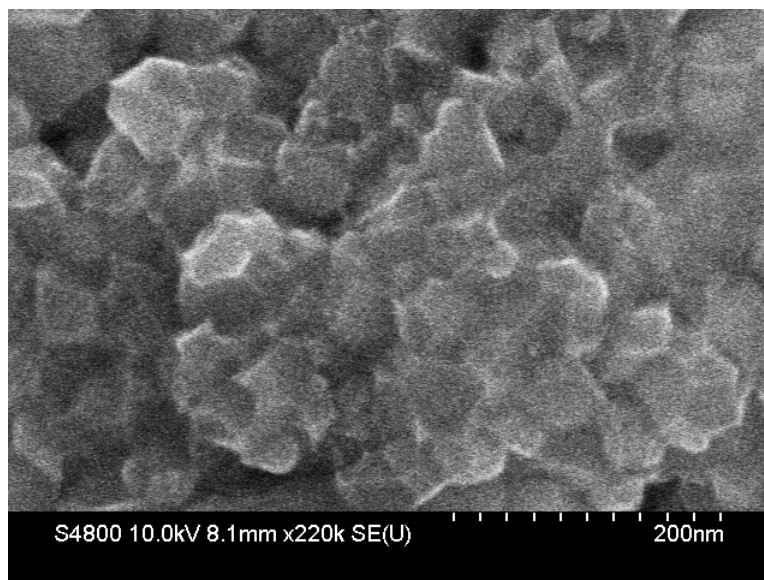


Рисунок 2.31 – CGO-кераміка, консолідована ІПС при 1100 °С із витриманням протягом 5 хвилин

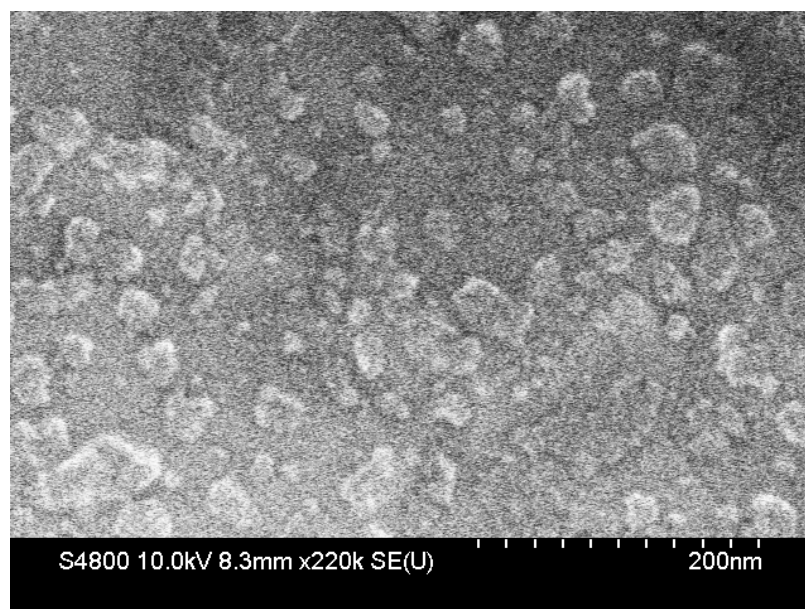


Рисунок 2.32 – CGO-кераміка, консолідована ІПС при 1050 °С із витриманням протягом 5 хвилин

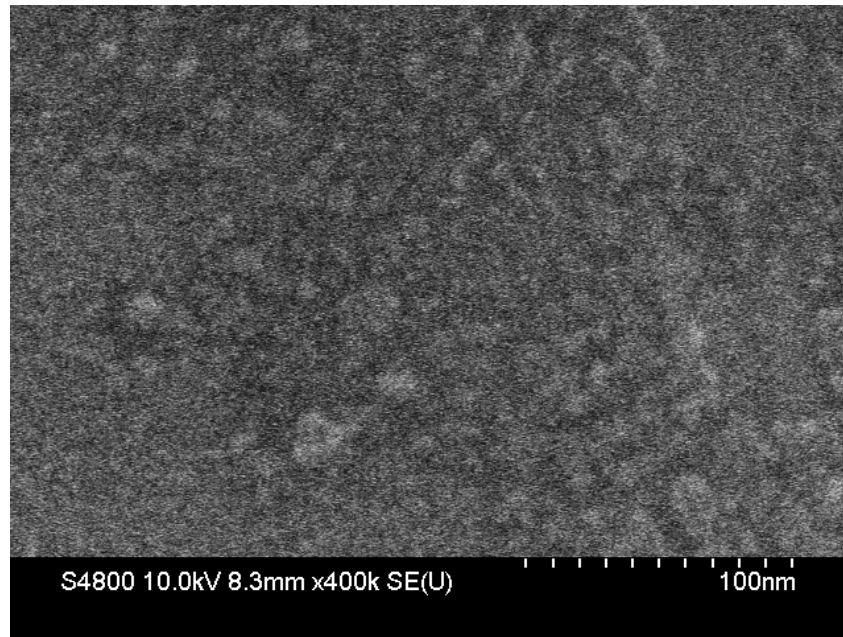


Рисунок 2.33 – CGO-кераміка, консолідована ІПС при 1000 °С із витриманням протягом 5 хвилин

2.7 Висновки до розділу 2

1. Показано, що температури консолідації при ІПС значно нижчі (на 200–500 °С) за всі відомі традиційні методи консолідації. Завдяки проведенню консолідації при аномально низьких температурах ріст зерна відносно до початкового розміру частинок нанопорошків практично відсутній.
2. Деагломерування сильно агломерованого нанопорошку 2,7Y–TZP високоенергетичним розмелом продемонструвало можливість відновлення нанодисперсності порошку і зробило його придатним для низькотемпературного ІПС.
3. Розроблена та застосована схема прикладання високого (для звичайної графітової матриці й пуансонів) тиску 100–150 МПа дозволила провести ущільнення частинок у порошковому тілі при температурах близько 1000 °С.
4. Вперше низькотемпературним ІПС із тиском 100–150 МПа отримано нанокераміку кубічного діоксиду цирконію 8YSZ із середнім розміром зерна 90 нм.

5. Доведено, що кераміку CGO з гомогенною мікроструктурою та середнім розміром зерна 73, 32 та 18 нм можна отримати ПС при 1100, 1050 та 1000 °С відповідно.
6. Дослідження еволюції мікроструктури сферичних порошоків діоксиду цирконію показали, що під час спікання викликані електричним полем ефекти можуть створювати високі теплові градієнти, які призводять до плавлення всередині сфери та виштовхування речовини назовні, а це, в свою чергу, формує відповідні маленькі сфери в зоні контакту.

РОЗДІЛ 3 СПІКАННЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РЕЖИМІ ТЕПЛОВОГО ПРОБОЮ (*FLASH SINTERING*)

Для вихідних зразків були вибрані два типи порошку: нелегований і нестабілізований порошок діоксиду цирконію, промисловий TZ-0, розмір кристалітів 25–55 нм, виробництва «Tosoh Co.» (Японія) та розроблений у Національному інституті матеріалознавства Японії [65, 152, 228] і стабілізований 3 мол.%-им оксидом ітрію тетрагональний діоксид цирконію 3Y-TZP (температура кальцинації 650 °С, середній розмір кристалітів 8–12 нм, вторинний розмір частинок (агрегатів) 40–70 нм). На рис. 3.1 показана форма вихідного зразка, де робоча частина (секція) завдовжки 21 мм із прямокутним поперечним перерізом $3 \times 1,58 \text{ мм}^2$, а відносна густина становить ~50%.

Спікання «спалахом» проводили в повітряній печі під дією постійної напруги постійного струму, як показано на рис. 3.1. Зразок поміщали у піч, використовуючи двоє ізольованих дротів із платини, приєднаних до обох кінців зразка. А оскільки електропровідність тетрагонального діоксиду цирконію починає спостерігатися при температурах близько 800 °С та експоненційно залежить від температури, нагрівання нижче 850 °С проводили без застосування електричного струму. При досягненні ж температури печі 850 °С було прикладено електричне поле величиною 120 В/см. Аналіз розподілу температури масивного зразка під дією електричного поля було здійснено методом кінцевих елементів (МКЕ).

3.1 Умови виникнення теплового пробою

Теплоелектричний пробій – це різкі зменшення електричного опору діелектрика і збільшення сили струму, що проходить через нього, коли напруженість електричного поля сягає критичної величини $E_{п}$, яка й є електричною міцністю діелектрика. При низькій напруженості електричного

поля ($E < E_p$) 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 $q^+(T) \approx E^2 \sigma_{\text{оexp}}(-A/T)$ при $E < E_p$ перетинає пряму тепловідведення $q^- \approx \alpha(T-T_0)$ у двох точках (рис. 2.2). 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_p (рис. 3.2). А коли $E > E_p$, 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.

3.2 Спінання в режимі теплового пробою «спалахом» (*flash sintering*)

Саме раптовим збільшенням потужності й пояснюється феномен спінання «спалахом» при електричному полі в діапазоні від 60 до 120 В/см у діоксиду цирконію [140]. Так, для досягнення напруженості електричного поля 120 В/см була подана генератором максимальна потужність 70Вт, що відповідає струму $\sim 0,3$ А, який і проходить через зразок, застосування ж високої напруги (від 60 до 120 В/см) викликало значний Джоулевий нагрів всередині зразка. Тим не менше, надійне вимірювання локальної температури зразка було досить важко виконати через високу швидкість нагріву (понад 150 °С/с) та малий поперечний переріз зразка.

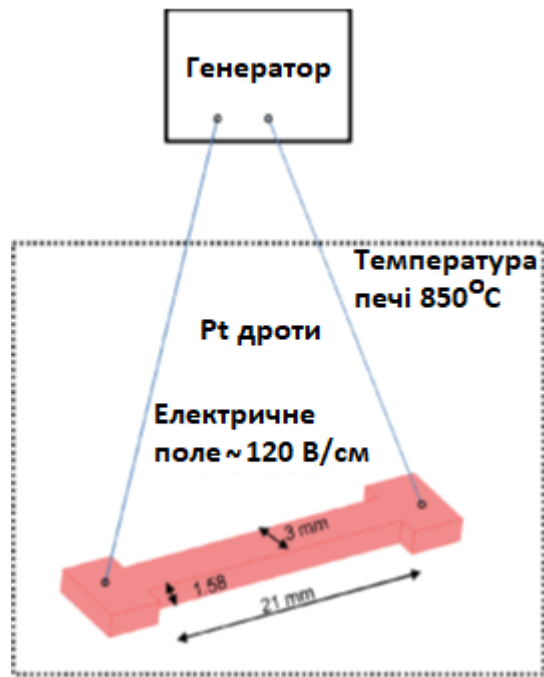


Рисунок 3.1 – Геометрія зразка (схема спікання в режимі теплового пробою «спалахом»; температура розігріву 850 °C)

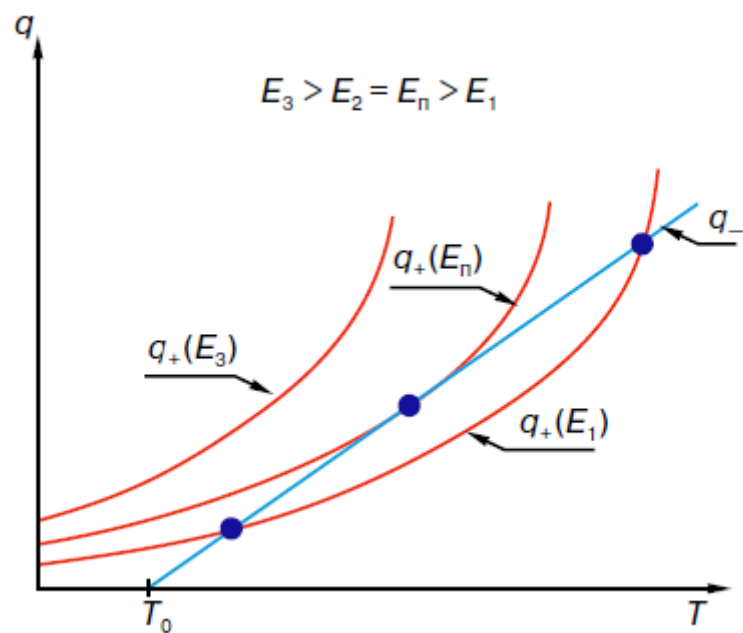


Рисунок 3.2 – Залежність теплоти діелектрика від температури

Таким чином, було запропоновано використовувати МКЕ для оцінювання розподілу температури, покликаною подолати труднощі з вимірюванням внутрішньої температури.

Загальний набір визначальних рівнянь, поряд із початковими умовами і граничними обмеженнями, був запропонований шляхом використання комерційного пакету кінцевих елементів, причому рівняння Максвелла та балансу енергії розв'язували одночасно.

Точне передбачення впливу електричних струмів на температурне поле має вирішальне значення для розуміння механізму процесу спікання в режимі теплового пробою-«спалахом». Струм у матеріалі 3Y-TZP визначається рівнянням безперервності, яке випливає з рівнянь Максвелла [229]:

$$\nabla \cdot [-\sigma(T, RD)_i \nabla U] = 0, \quad (3.1)$$

$$\vec{E} = -\nabla U, \quad (3.2)$$

$$\vec{J} = \sigma(T, RD)_i \vec{E}. \quad (3.3)$$

де: \vec{J} , \vec{E} , U , σ та RD – вектори щільності струму, вектор електричного поля, величина електричного потенціалу, електропровідність, відносна густина відповідно.

Джоулеве тепло – це дисипативне розсіювання теплової енергії (\dot{Q}_V), що виникає за рахунок опору постійному потоку струму і є незворотним явищем [229]:

$$\begin{aligned} \int_{V_i} \dot{Q}_V dV &= \int_{V_i} \vec{J} \cdot \vec{E} dV \\ &= \int_{V_i} \sigma(T, RD)_i |\vec{E}|^2 dV \\ &= - \int_{V_i} \sigma(T, RD)_i (\nabla U)^2 dV \end{aligned} \quad (3.4)$$

Час генерації тепла пов'язаний з рівнянням (3.1) через електричну провідність, яка залежить від температури і відносної густини. Також час генерації тепла пов'язаний з рівнянням теплопровідності [267], що в інтегральній формі записується як:

$$\int_{V_i} [\rho C_p(T, RD)]_i \frac{\partial T}{\partial t} dV = \int_{V_i} \nabla \cdot (k(T, RD)_i \nabla T) dV + \int_{V_i} \dot{Q}_V(T, RD, U)_i dV \quad (3.5)$$

де ρC_p , T , t , k , (\dot{Q}_V) – теплоємність, температура, час, теплопровідність, тепла енергія на одиницю об'єму V відповідно. Рівняння 3.1–3.5 можуть бути розв'язані одночасно в системі як функції температури за умови визначеності початкових та граничних умов разом із властивостями матеріалу (зокрема, теплоємність, електро- і теплопровідність з функціями температури). Також під час розрахунку було враховано конвекцію тепла і радіації, що відбуваються всередині печі [229]. Температурні залежності теплоємності, електропровідності та теплопровідності для 3Y–TZP, що використовувалися в МКЕ, були взяті з робіт [230–232].

Водночас, застосована методика моделювання не враховує зміни розмірів зразка під час спікання, однак експериментально виміряні профілі напруги і струму непрямо демонструють ефект ущільнення. Отже, передбачення наявності електричного і температурних полів має вирішальне значення для розуміння процесу спікання «спалахом».

На рис. 3.3 показано розподіл температури на робочій площині зразка 3Y–TZP через 3 с розряду за потужності 70 Вт, електричного поля 120 В/см та сили постійного струму 0,3 А. Як бачимо, застосування високої електричної потужності швидко нагріває робочу зону і температура підвищується з 850 до 1600°C протягом 3 с. Крім того, під час нагрівання

зразка при постійному електричному полі щільність струму, що проходить через зразок 3Y–TZP, поступово збільшується.

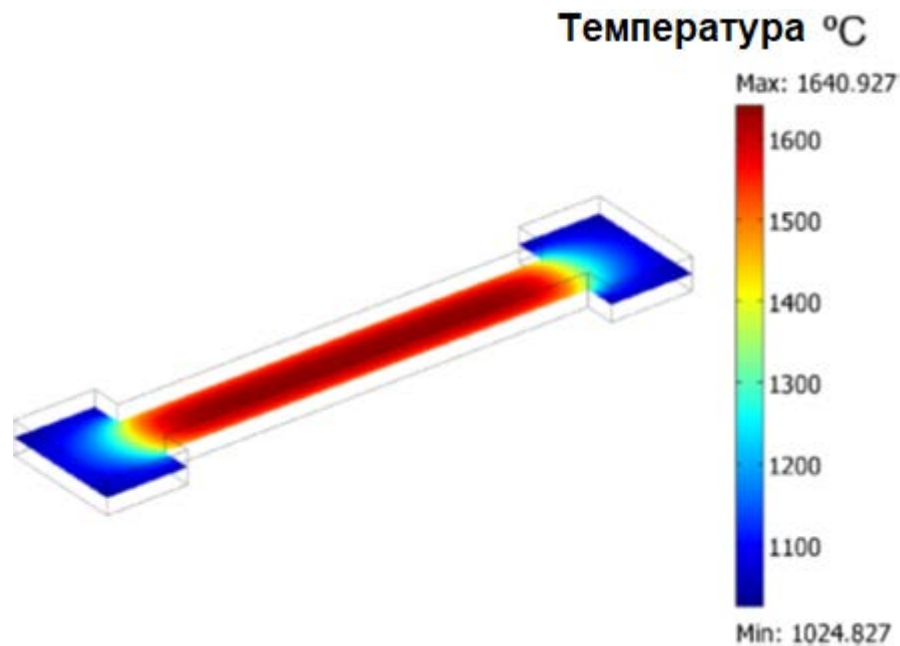
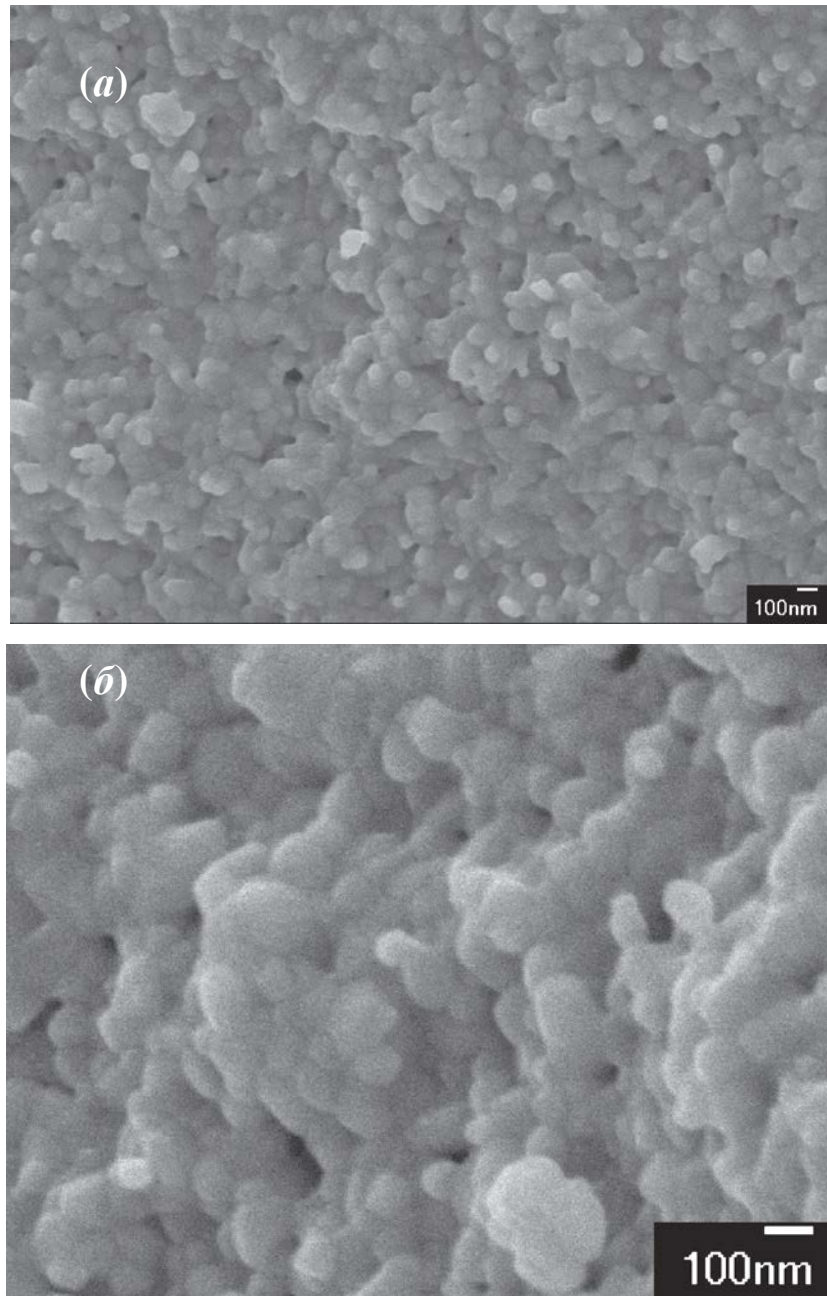


Рисунок 3.3 – Розподіл температури в зразку 3Y–TZP за умов напруженості електричного поля 120 В/см, максимальної потужності 70 Вт, що спостерігається протягом 3 с, та початкової температури зразка 850 °С

Різке збільшення електричного струму відповідає швидкій консолідації, а, отже, відтворюються умови спікання «спалахом». Рівновага температури досягається за рахунок врівноваження витрат тепла випромінюванням і конвекції Джоулевого тепла [140]. Отже, застосування електричного поля, значення якого сягає 120 В/см, призвело до значного перегріву зразка, а це пояснює майже миттєве ущільнення порошку 3Y–TZP.

На рис. 3.4 показана мікроструктура 3Y–TZP зразка після накладання 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 (див. рис. 3.3). Було встановлено, що за хороший рівень ущільнення відповідає локальна температура зразка та після спікання в режимі теплового

пробою-«спалаху» розмір зерна був меншим за 100 нм, а густина становила близько 98%, які вимірювалися з використанням СЕМ досліджень.



низьке (а) та високе (б) розділення

Рисунок 3.4 – СЕМ-мікроструктури (метод холодної емісії FE-SEM) поверхонь зразків 3Y-TZP після спікання в режимі теплового пробою-«спалахом» протягом 10 с

Для порівняння результатів було проведено в однакових умовах спікання «спалахом» нелегованого і нестабілізованого порошку діоксиду цирконію TZ-0. Встановлено, що цей зразок поводить себе, 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 в режимі теплового пробою-«спалахом». Мікроструктура зразка TZ-0 відображена на рис. 3.5.

Порівнюючи мікроструктуру зразків 3Y-TZP і TZ-0 (рис. 3.4 і 3.5), 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.

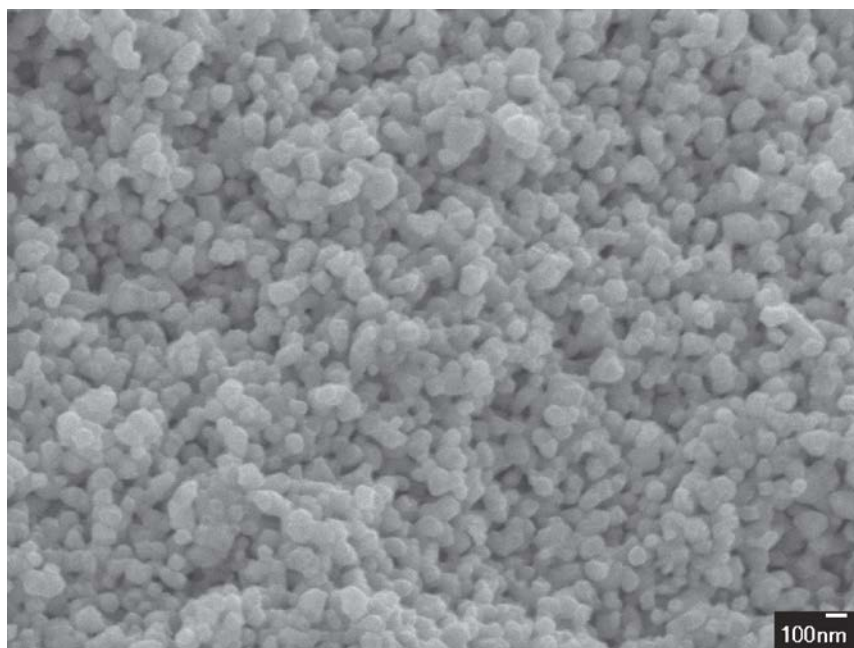


Рисунок 3.5 – SEM-микроструктура (метод холодної емісії FE-SEM) поверхні розламу зразка ZS-0 (без ітрію), консолідованого в режимі теплового пробою-«спалахом»

У нашому дослідженні [65, 152] два наноструктурні порошки діоксиду цирконію, що відрізнялися розмірами кристалітів, спікали методом

«спалаху». Процес спікання «спалахом» моделювався у випадку консолідації двох видів порошку: стабілізованого оксидом ітрію тетрагонального полікристалічного оксиду цирконію; нелегованого порошку діоксиду цирконію.

Показано, що за високий рівень ущільнення отриманого зразка стабілізованого оксидом ітрію тетрагонального діоксиду цирконію відповідає локальний перегрів зразка, тоді як коли йдеться про нестабілізований порошок тетрагонального діоксиду цирконію, то застосування електричного поля суттєво не впливає на ущільнення. Загалом же явище спікання в режимі теплового пробою-«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.

3.3 Консолідація нанодисперсного порошку стабілізованого тетрагонального діоксиду цирконію методом ПС - в режимі теплового пробою «спалахом»

Основним завданням цього дослідження був аналіз різниці між ПС «традиційним» і ПС - «спалахом» (в режимі теплового пробою-«спалахом»). Так, у нашій роботі [233] досліджено вплив умов спікання цими двома методами на еволюцію мікроструктури нанодисперсного оксидного керамічного порошку 3Y–TZP. При цьому слід зазначити, що ущільнення вибраного нанодисперсного порошку оксиду цирконію 3Y–TZP раніше вже було досконально досліджено в умовах традиційного, мікрохвильового та іскро-плазмового спікань [145, 192, 193]. 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 ІПС (970–1050 °С) [184, 61, 228].

Прикметною рисою наноструктурного порошку 3Y–TZP є неможливість консолідувати його 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. У будь-якому разі, надзвичайну перспективність застосування прогресивного методу спікання «спалахом», а саме надшвидкої консолідації керамік та композитів (як і вивчення закономірностей консолідації та еволюції структури в процесі ІПС «спалахом»), неможливо переоцінити.

У цій нашій роботі ми перевірили припущення, що консолідація оксидної кераміки (зокрема 3Y–TZP) при ІПС «спалахом» повинна відрізнятися від «традиційного» іскро-плазмового спікання (тобто ІПС у графітовій матриці, де порошкова суміш додатково нагрівається Джоулевым нагрівом завдяки розігрітій електричним струмом матриці). Враховуючи ж той факт, що для досягнення іонної провідності діоксиду цирконію необхідна температура, вища за 700 °С, а також вже достатньо відому можливість консолідації цієї оксидної кераміки методом ІПС – то й можливість консолідації 3Y–TZP методом ІПС «спалахом» була достатньо імовірною.

У цьому підрозділі представлені дослідження консолідації та еволюції мікроструктури нанодисперсного 3Y–TZP порошку (~60 нм агрегатів і ~9 нм первинних кристалітів [65, 152]) в режимах ІПС-«традиційного» із використанням графітової матриці з пуансонами («традиційно»), так і ІПС-«спалахом» в умовах надзвичайно високошвидкісного нагріву [41, 141, 145]. Для забезпечення ІПС-«спалахом» експеримент виконували без використання графітової матриці, залишивши лише графітові пуансони (через які подавали напругу на зразок для забезпечення прямого й неопосередкованого нагріву), та без впливу зовнішнього нагріву від матриці.

Для ІПС «спалахом» вихідний зразок виготовляли з 8 г порошку діоксиду цирконію 3Y–TZP, який поміщали в графітову матрицю діаметром 20 мм і проводили початкове спікання в звичайних умовах ІПС під тиском 30 МПа при температурі 750 °С протягом 1 хв. На цьому етапі відносна густина становила $40 \pm 5\%$. І відомо також, що в цьому порошку під час низькотемпературного ІПС утворюються міцні міжкристалітні контакти, але залишається <50% теоретичної густини, а, отже, зразки є достатньо щільними, щоб їх можна було піддати ІПС консолідації в режимі «спалаху». Надалі попередньо спресований вихідний зразок був розміщений між двома графітовими пуансонами, які діяли, виконуючи роль підігрівачів для ініціювання спалаху [145, 151] і процесу консолідації (рис. 3.6, в).

З метою створення передумов для ІПС «спалахом» зразки розміщали між двома графітовими пуансонами діаметром 30 мм (рис. 3.6, 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 ІПС «спалахом» графітова матриця відсутня і, таким чином,

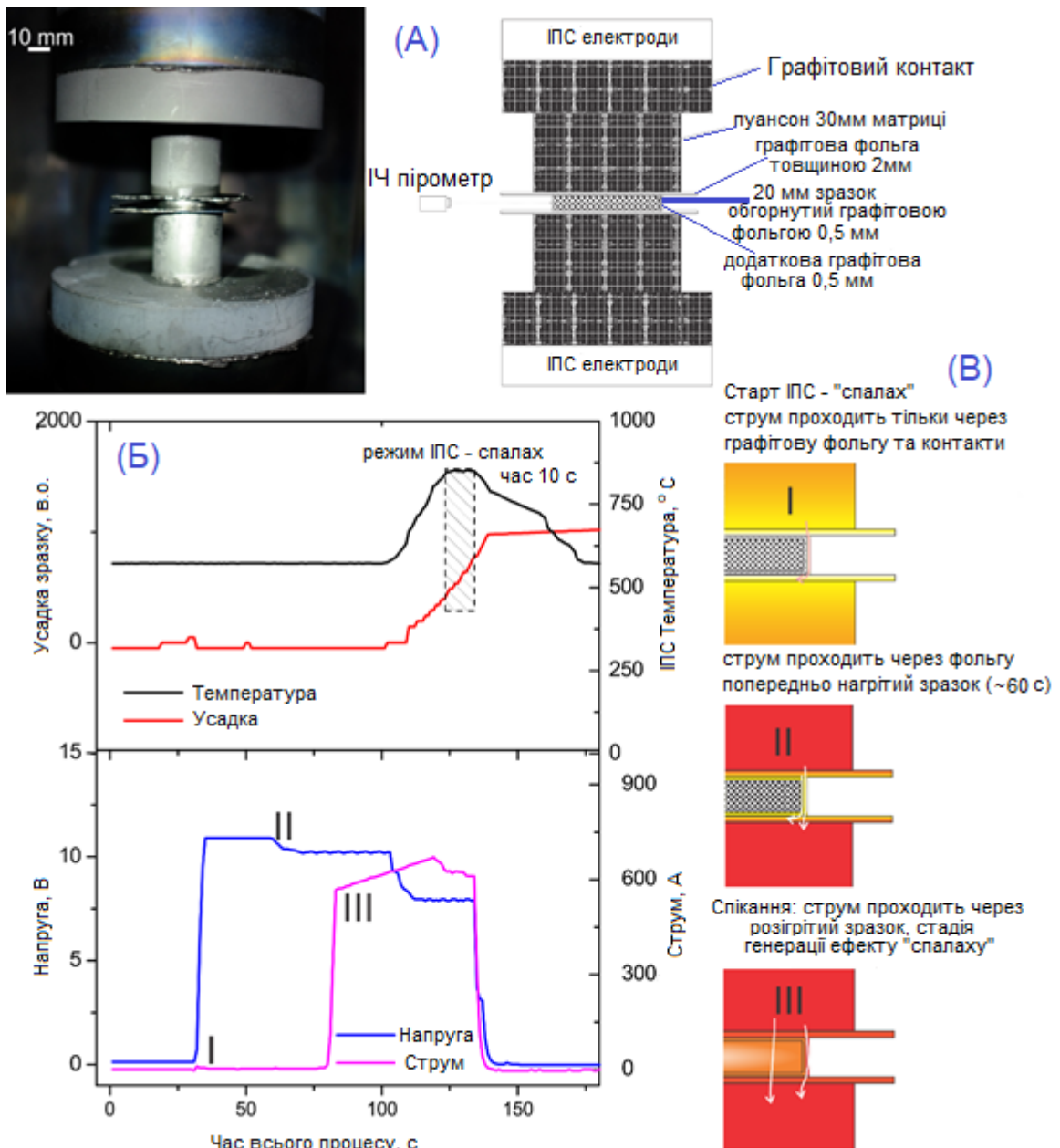
електричний струм повністю пропускається через переріз зразка після попередньої стадії його нагрівання (рис. 3.6, в) [151].

Слід також зазначити, що при температурі 850 °С значення струму було «вручну» зменшено, щоб запобігти явищу електричного пробоя. Встановлено, що до моменту швидкого збільшення струму чітко спостерігається макроскопічне іскріння між графітовою фольгою та 3Y–TZP-зразком, пов'язане з відсутністю провідності діоксиду цирконію при низьких температурах. Залежність же температури від часу спікання показує відсутність будь-яких піків, починаючи з моменту, коли пірометр починає вимірювати температуру з боку зразка, а не графітової фольги.

В експериментах з ІПС «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. 3.6, 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 ІПС «спалахом» зразки опосередковано нагріваються за рахунок короткого електропробоя і що тільки тоді, коли температура і провідність 3Y–TZP-зразків збільшується через локальне підвищення температури, спостерігається швидке збільшення струму, який проходить через зразок. Таке одночасне збільшення провідності і температури має аналогічну природу при спіканні «спалахом» та тепловому пробоя, який спостерігається при ІПС консолідації кераміки [139,140, 142].

Дослідження та аналіз мікроструктури були проведені на поверхні розлому зразка з використанням установки «SU 5500» («Hitachi», Японія) методом холодної емісії FE-SEM під дією рідкого азоту з метою запобігання забрудненню через взаємодію електронний пучок–зразок.



а) – експериментальна установка для ІПС «спалахом»;

б) – зміна температури, переміщення, напруги і сили струму під час ІПС «спалахом» 3Y–TZP-кераміки (пунктирна область – час розряду при 850 °С – становить 10 с);

в) – різні етапи процесу нагріву при ІПС «спалахом» 3Y–TZP-кераміки

Рисунок 3.6 – Консолідація 3Y–TZP-кераміки методом ІПС-«спалахом» без використання графітової матриці

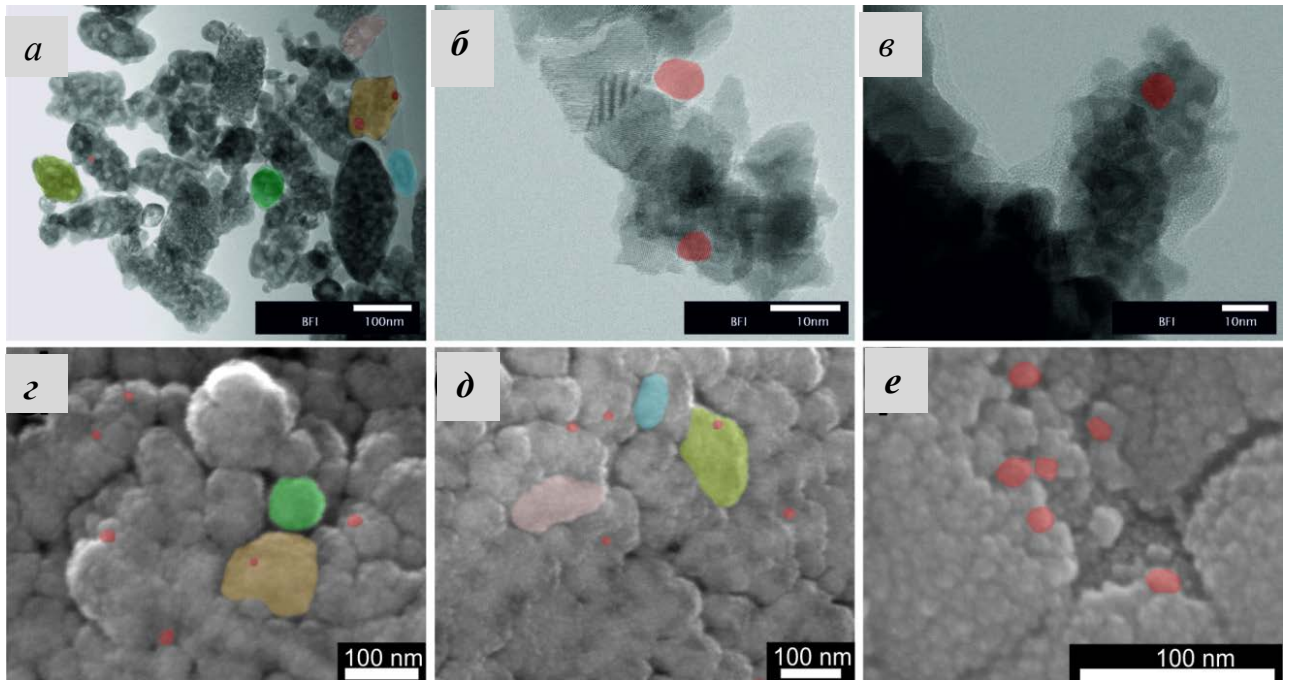
Для виявлення тонкої структури кристалітів використовували робочу відстань >4 мм із потужністю електронного пучка 10 кВ, причому поверхні зламів на зразках не покривали ані вуглецевою, ані платиновою плівками.

На рис. 3.7 наведено СЕМ-зображення зразків, консолюдованих ІПС «спалахом» у різні часові проміжки використання розряду або ж температури обробки. Характерними особливостями, які спостерігаються при ІПС «спалахом», є мала поруватість (відповідно до ASTM B963 – до 8%), (густина $\approx 92\%$ та розміри 7–11 нм вихідних кристалітів оригінального синтезованого порошку, з'єднаних між собою в місцях контактів капілярними силами та електричним полем. «Зерном» у зразках із розмірами 40–80 нм, консолюдованих ІПС «спалахом», виступають ущільнені агрегати кристалітів порошку 3Y–TZP (рис. 3.7, *a–в*).

Для порівняння використовували зразки, отримані «традиційним» ІПС у діапазоні температур 700–1100 °С при одновісному тиску 20 МПа та ізотермічному витримуванні протягом 0–5 хв (рис. 3.8, *a*). В цьому випадку також спостерігається певне збільшення розмірів ущільнених агрегатів (зерен кераміки). Водночас, на відміну від ІПС «спалахом», густина зразків після «традиційного» становить не більше 75% теоретичної. І, крім того, збільшення температури консолюдації при «традиційному» ІПС, як правило, забезпечує достатню кількість капілярних сил, необхідних для створення агрегатів розміром до 80 нм із характерними сферичною або лентикулярною формами. Вочевидь, така поведінка зумовлена в основному саме дією капілярних сил, що забезпечують баланс поверхневої енергії, завдяки якому формується поверхня з найменшою енергією. І також нами встановлено, що подальша консолюдація цих сферичних агрегатів за рахунок об'ємної та поверхневої дифузії уможливорює отримання щільної й безпористої масивної кераміки [192, 193].

Ще однією характерною особливістю ІПС «спалахом» порівняно з «традиційним» є те, що при першому з них проміжній стадії спікання, тобто

формування взаємопов'язаної пористої структури, не спостерігається, тоді як при другому (рис. 3.8, *в*) така стадія наявна за 900 °С.

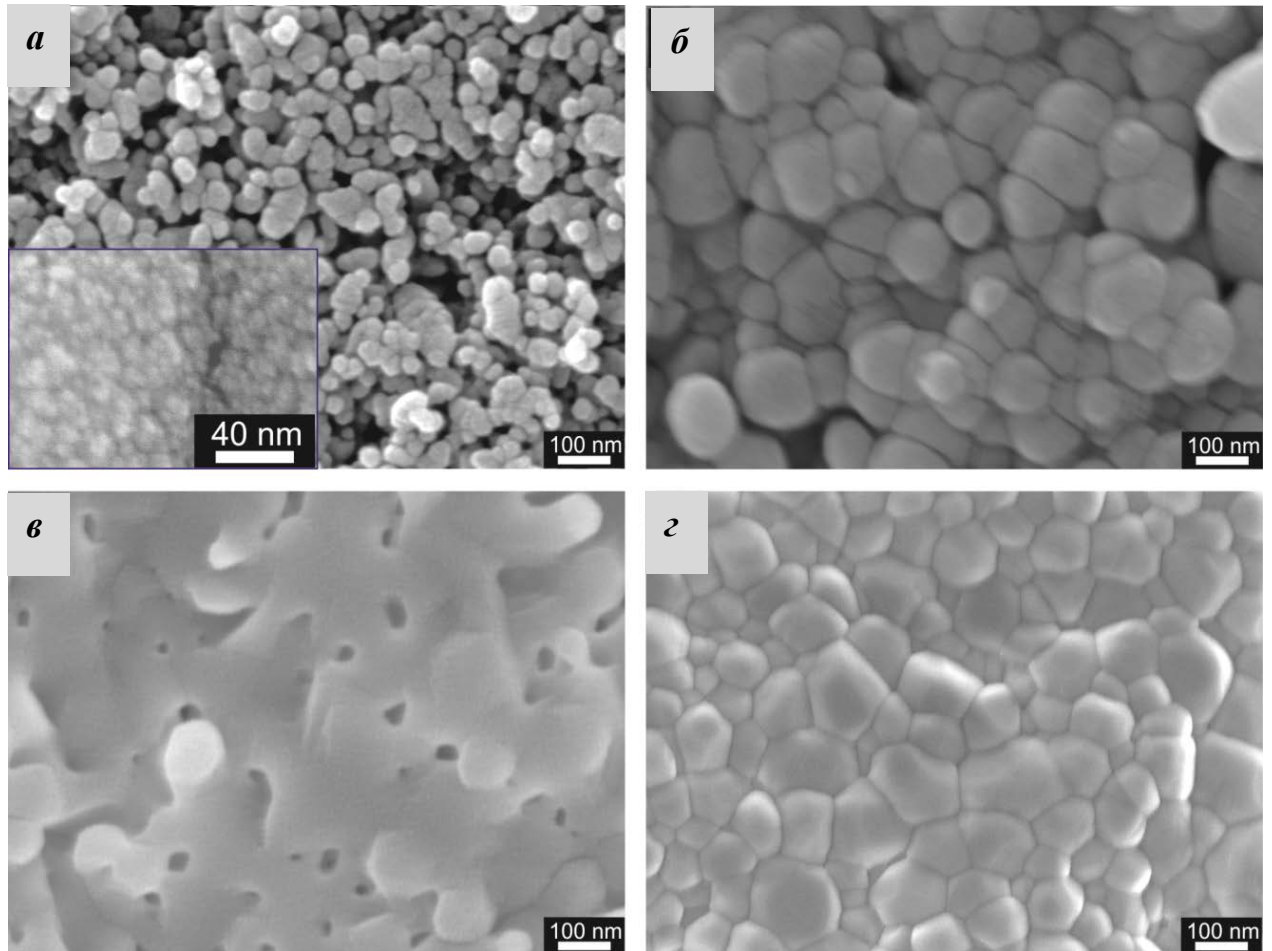


- а) ТЕМ- мікроструктура вихідного порошку 3Y-TZP;
- б) ТЕМ-мікроструктура ІПС «спалахом», за $T = 850\text{ °C}$, $t = 5\text{ сек.}$;
- в) ТЕМ-мікроструктура ІПС, за $T = 750\text{ °C}$, $t = 60\text{ с}$, тиск 30 МПа;
- г) СЕМ мікроструктура ІПС «спалахом», $T = 850\text{ °C}$, $t = 10\text{ сек.}$;
- д) ідентифікація первинних кристалітів (червоний колір) та вторинних агрегатів (різні кольори);
- е) потрійні стики, первинні кристаліти (червоний колір) та залишкова поруватість

Рисунок 3.7 – Еволюція структури нанопорошку 3Y-TZP та кераміки після ІПС «спалахом» при температурі 850 °С із часом розряду від 5 до 10 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. 3.7, *а*, *б*) та в частково спеченому зразку (рис. 3.7, *в*) після «традиційного» ІПС при 750 °С

протягом 60 с під тиском 30 МПа. Ці кристаліти (червоний колір на рис. 3.7 (а–е)) чітко визначені і в отриманих при такій аномально низькій температурі ІПС-консолідації щільних зразків.



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

Рисунок 3.8 – Мікроструктура 3Y–TZP-нанокераміки після «традиційного» іскро-плазмового спікання (час витримки 5 хв, тиск 20 МПа (збільшення $\times 100$ тис.))

Зерна зразків, консолидованих ІПС «спалахом», марковані різними кольорами, щоб показати подібність розміру і форми зерна та агрегатів кристалітів вихідного нанокристалічного порошку 3Y–TZP. Так, на рис. 3.7, 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 ІПС «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 ІПС «спалахом» як одностадійного процесу консолідації, що поєднує в собі фактично одномоментні внутрішньоагрегатне та міжагрегатне ущільнення.

В разі «традиційного» ІПС (рис. 3.8, з) є природною деяка залишкова поруватість у потрібних стиках, що логічно впливає з доволі низької температури консолідації (850 °С), яка є досить низькою навіть для ідеально гомогенізованого нанопорошку 3Y–TZP [184].

Отже, головним феноменом, що спостерігається під час ІПС «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, з яких ці агрегати складаються, 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 (рис. 3.9).

З іншого боку, вищезазначеного часу проходження ІПС «спалахом» недостатньо для росту зерна, як і для двостадійного внутрішньоагрегатного (1 стадія) та міжагрегатного (2 стадія) ущільнень. За «традиційного» ж ІПС 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.

Важко оцінити дію мінімального температурного градієнта. 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»). Схожі феномени при спіканні порошку, стабілізованого оксидом ітрію–діоксидом цирконію, було розглянуто в роботах [234, 235] для 8Y–SZ (8% (мол.) Y_2O_3 –92% (мол.) ZrO_2)-порошку, що, як відомо, є кубічним та повністю стабілізованим і надзвичайно важко консолідується при знижених температурах. Зазвичай його консолідують при температурах, на 200–300 градусів вищих за притаманні тетрагональному нанопорошку 0,75–3,5Y–SZ (стабілізованому 0,75–3,5% (мол.) Y_2O_3), який спікається традиційним спіканням при 1000–1200 °С, а при «традиційному» ПС – за 950–1100 °С.

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 [81, 183] та електричного поля. Це може бути описано рівнянням:

$$D.F. = \gamma\Omega K + (E/E_{\text{крит}})^z + gP_a, \quad (3.6)$$

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 пробою феномен; z – константа, що залежить від типу спікання (традиційне спікання «спалахом», «традиційне» ПС, ПС «спалахом»), g – геометрична константа, P_a – прикладений тиск.

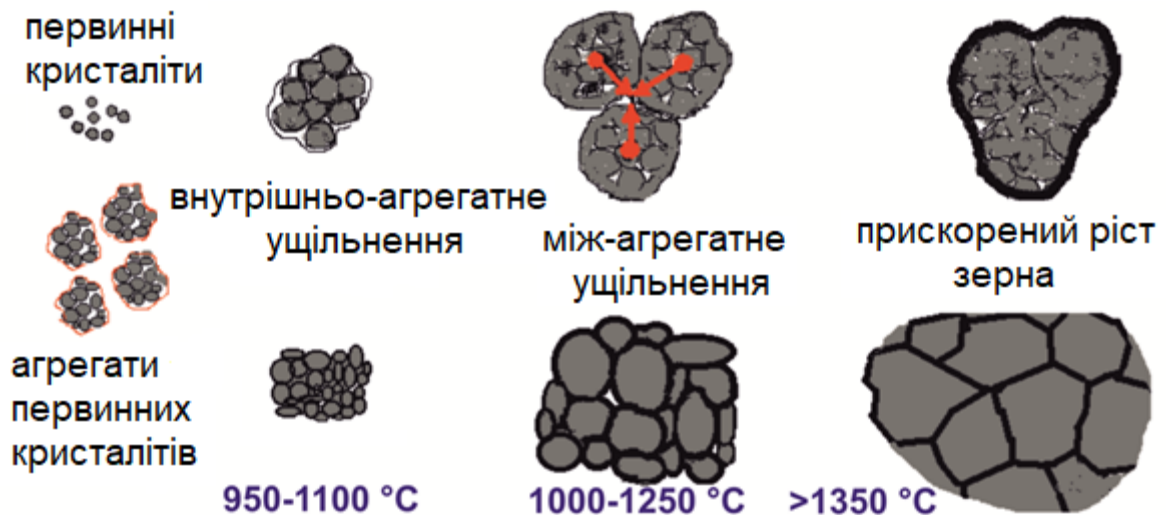


Рисунок 3.9 – Еволюція структури та характерні температури при звичайному спіканні, визначені для процесів, за яких формується мікроструктура та відбувається ущільнення (відповідно до результатів наших робіт та літературних даних [41, 184, 228])

На рис. 3.9 схематично зображено процеси ущільнення агрегатів кристалітів нанопорошку ZrO_2-TiO_2 під час традиційного спікання [41, 228], коли кривизна частинок порошку діє як основна рушійна сила ущільнення. Отже, основний ефект електричного поля під час спікання «спалахом», ПС «спалахом» та «традиційному» ПС має відрізнятися від традиційного спікання.

Можна очікувати, що внесок електричного поля, залежно від розмірів кристалітів (зерен), має відповідати їх кривизні, як це й спостерігається під час традиційного спікання. І також нами було зроблено припущення, що певний максимум може спостерігатися у зв'язку з тим, що в якийсь момент

площа зарядженої поверхні стає рівною сумарній площі поверхонь частинок, а саме кожного кристаліту в агрегатах, поверхнями яких проходить струм. 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 із власною площею поверхні. Природно при цьому, що площа поверхні такого зерна набагато менша за сумарну площу поверхонь кристалітів, що входять у згаданий агрегат.

Крім того, як стверджують автори робіт [234, 135], 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. 3.9). Такий вплив може прискорити ущільнення і тим самим інтенсифікувати ріст зерна. При цьому у випадку нашого специфічного 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.

Так, зерно із розміром близько 10 нм (це розмір кристалітів) стає зерном (похідним із щільного агрегату) із діапазоном розмірів 40–70 нм. Це також лавиноподібно зменшує площу поверхонь зерен у співвідношенні сумарних площ усіх кристалітів та ущільнених монолітних агрегатів. Надалі ж ріст зерен під дією електричного поля пригнічується. У зв'язку з цим слід очікувати, що ситуація, показана на рис. 3.9, буде спостерігатися не лише у випадку оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію ($Y-SZ$), але й при консолідації інших нанодисперсних порошоків, коли ущільнення – завдяки як зовнішній, так і внутрішній агрегаціям – відбувається або на початковій, або ж на проміжних стадіях консолідації.

Вочевидь, цей аналіз не стосується впливу іншого ефекту ІПС «спалахом», а саме надвисокої швидкості нагрівання. У зв'язку з цим слід

зазначити, що *D. L. Johnson* [236] довів, що навіть аномально високі показники усадки, які очікуються під час високошвидкісного нагрівання, можуть бути пояснені механізмами дифузії через ґратку або ж зернограничною дифузією. І, крім того, варто наголосити, що надшвидка проміжна стадія спікання спостерігалася під час ПС «спалахом» у роботі того самого автора [237] під час консолідації «спалахом» оксиду алюмінію.

На наше переконання, що головною відмінністю ПС «спалахом» та «традиційним» ПС зумовлена характером посилення поля $(E/E_{\text{кріт}})^2$, оскільки в режимі розряду (спалаху) у випадку міжагрегатного ущільнення значення z має бути вищим, а внесок електричного поля може бути рівним чи більшим за вплив кривизни.

Водночас, існує ще одна необхідна вимога до вихідних зразків, які консолідуються при ПС «спалахом», «традиційному» ПС і традиційному спіканні «спалахом» (пробоем), а саме їхня початкова густина – $>70\%$ від теоретичної – яка й дає змогу уникнути ефекту простої перестановки частинок в об'ємі зразка.

Загалом же результати досліджень, накопичені під час виконання цієї роботи, полягають у зниженні енергії активації, необхідної для ущільнення і яка спостерігається саме в ПС [192, 193]. Водночас, задля глибшого розуміння цих явищ слід продовжити відповідний аналіз у форматі модельних експериментах, пов'язаних із варіюванням різним хімічним складом і умовами обробки.

3.4 Висновки до розділу 3

1. У цьому розділі проаналізовано можливість спікання в режимі теплового пробоею «спалахом» (*flash*) нанодисперсних порошоків оксиду цирконію: моноклінного TZ-0 (виробництва «ТОСОХ»); тетрагонального, стабілізованого 3% (мол.) Y_2O_3 –97% (мол.) ZrO_2 (3Y–TZP). Розглянуто

основні механізми спікання в режимі «спалаху» шляхом аналізу розподілу температури масивного зразка під дією електричного поля.

2. Показано, що причиною високого рівня ущільнення отриманого зразка у випадку 3Y-TZP є локальний перегрів зразка. У випадку ж нестабілізованого порошку діоксиду цирконію TZ-0 застосування електричного поля суттєво не впливає на ущільнення. При цьому явище спікання «спалахом» пояснюється раптовим підвищенням температури (термопробоем) всередині зразка, а не, власне, дією електричного поля.
3. Доведено, що метод квазі-миттєвого спікання «спалахом» у поєднанні з правильним підбором параметрів вихідних порошків може застосовуватися для консолідації керамічних нанопорошків при надвисоких швидкостях нагріву (до 50 °C/c), а це дозволяє фактично уникнути росту зерна. При цьому процес спікання тепловим пробоем «спалахом» – через високу локалізацію нагріву і короткий час обробки – потенційно є надзвичайно енергоефективним.
4. Вперше було виконано експериментальне дослідження нового методу консолідації, що поєднав у собі «традиційне» ІПС та спікання «спалахом» і був названий ІПС в режимі теплового пробоем «спалахом».
5. Вперше доведено, що консолідація нанодисперсних оксидних порошків методом ІПС в режимі теплового пробоем «спалахом» забезпечує унікальні умови для такого надшвидкого ущільнення зразків нанокристалічних порошків, за якого швидкість внутрішньоагрегатного та міжагрегатного ущільнень є однаковою і відбувається квазі-одностадійна консолідація.
6. Показано, що при ІПС в режимі теплового пробоем «спалахом» нанопорошку 3Y-TZP зерном на етапі до внутрішньоагрегатного ущільнення може вважатися кожен кристаліт, що є одноосібним нанозерном. Після ущільнення ж агрегатів до досягнення ними стану монолітного зерна відбувається певний стрибок рівня дисперсності зерна кераміки. Так, зерно з розміром близько 10 нм (це розмір

кристалітів) стає зерном (похідним із щільного агрегату) із діапазоном розмірів 40–70 нм. Це, в свою чергу, лавиноподібно зменшує площу поверхні зерен у співвідношенні сумарних площ усіх кристалітів та ущільнених монолітних агрегатів. Надалі ж ріст зерен під дією електричного струму пригнічується.

7. Встановлено, що під час ІПС в режимі теплового пробою «спалахом» можна отримати щільну дрібнозернисту кераміку, стадії спікання якої є загальними для звичайної консолідації та завжди були ідентифіковані. Кардинальна різниця між спіканням спалахом, ІПС в режимі теплового пробою «спалахом» та традиційними методами консолідації полягає в тому, що баланс між рушійними силами консолідації нанозеренної кераміки обома методами ІПС («спалахом» та *‘традиційним’*) контролюється специфічною дією зовнішніх рушійних сил на процес спікання, а не загальноприйнятим температурним градієнтом.

РОЗДІЛ 4 РЕАКЦІЙНИЙ ІПС СИНТЕЗ-КОНСОЛІДАЦІЯ БАГАТОКАТІОННОГО ОКСИДУ $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\Delta}$

4.1 Перспективність та екологічність електрохімічних твердопаливних комірок (ТОПК (SOFC))

Оксидні твердопаливні комірки (ТОПК) останні два десятиліття привертають надзвичайну увагу завдяки сукупності їхніх переваг перед традиційними джерелами енергії: можливість використання широкого спектру наявних палив; довготривала й стабільна функціональність; потенційно нижча вартість порівняно з традиційними джерелами енергії; екологічність цієї технології отримання енергії [238–244]. При цьому саме киснево-іонопровідні тверді електроліти, що є основним компонентом електрохімічних ТОПК, демонструють найвищу іонну провідність при найнижчих серед можливих робочих температурах.

Створення нових масивних твердих електролітів для подальшого застосування в електрохімічних ТОПК викликає стабільно високий інтерес. Так, декілька оксидів із високою киснево-іонною провідністю на сьогодні визнано найперспективнішими для використання не лише як електролітів у паливних комірках, але й як кисневих сенсорів. Серед них $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Ga}_{1-b}\text{Mg}_b\text{O}_{3-x}$ (де $x = a/2 + b/2$, *LSGM*), отриманий із вихідного біметалічного оксиду LaGaO_3 [239]. *LSGM* із порівняно високою іонною провідністю при відносно низьких температурах має також надзвичайно низьку електронну провідність в усьому інтервалі робочих температур та за парціального тиску кисню, і, що важливо, цей чотирікатіонний оксид має зразково тривалу операційну стабільність.

За останнє десятиліття твердий електроліт оксиду лантану, стронцію, галію та магнію $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ (*LSGM*) інтенсивно досліджувався як електроліт, маючи високі електрохімічні характеристики при помірних

температурах – 500–800 °С. У цьому діапазоні *LSGM* демонструє найвищу іонну провідність порівняно з більш вивченими киснево-іонними електролітами стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію. Легована ж стронцієм та магнієм кераміка галлату лантану, де атоми стронцію заміщують атоми лантану, а атоми магнію заміщують галій у ґратці, є зараз однією з найперспективних електролітичних керамік для використання в твердооксидних паливних комірках при помірних температурах (ТОПК). А, в свою чергу, заміщення двовалентними катіонами матричних тривалентних катіонів дає мобільні кисневі вакансії і, як наслідок, призводить до іонної провідності (перенесення іонів кисню) кераміки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (де $\delta=(x+y)/2$) при 650 °С, приблизно в 4 рази вищої порівняно з іонною провідністю стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (Y–SZ) твердого електроліту при 1000 °С [103, 238–258].

Останнім часом також доведено, що нанокристалічність (або ж наноструктурність) матеріалів, а саме досягнення розміру структурних елементів, нижчих за конкретно визначені, дає змогу значно покращити вже відомі фізичні властивості того чи іншого матеріалу або ж спричинити отримання нових властивостей, які були недосяжними в тому самому матеріалі з грубішою структурою. Особливо перспективним є вивчення розмірно-залежних властивостей нанокристалічних багатокатіонних (2–5-катіонних) оксидів. У зв'язку з цим для покращення відомих на сьогодні фізико-хімічних властивостей і була розроблена методика синтезу/консолідації одно-та багатокатіонних оксидів, яка дасть можливість отримувати щільні, масивні й гомогенні за композицією керамічні зразки з розміром зерна менше 30 нм.

Зазвичай *LSGM*-кераміку отримують тривалим високотемпературним спіканням (гомогенізацією) сумішей оксидів, а це найенергоємніший і найдорожчий метод [67, 69, 72, 238, 243–259]. Під час такого спікання утворюються небажані фази LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ та MgO і втрачається галій, а це погіршує кінцеві властивості *LSGM*-кераміки. У випадку

хімічного синтезу таких сполук без застосування довготривалої високотемпературної гомогенізації виникає надзвичайна складність отримання гомогенного розподілу компонентів (кожного з оксидів) у синтезованому проміжному продукті, й особливо в кінцевому продукті синтезу та вже консолідованому щільному керамічному зразку.

Саме тому навіть використання достатньо успішно синтезованих неагломерованих наноструктурних порошоків LaSrGaMgO_{3-x} (LSGM) не обов'язково дозволяє уникнути утворення негомогенної багатофазової кераміки.

Головною ж 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 багатокомпонентних (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 неодноразність 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 [243–253]. Отримують же однофазну кераміку лише шляхом тривалих високотемпературних ізотермічних гомогенізацій із подальшим розмолотом, а

це, в свою чергу, забруднює керамічний порошок матеріалом розмельних тіл [67, 69, 242–247, 252].

Крім традиційних методів синтезу таких сполук, в останні роки було запропоновано кілька нових методів. Так, гліцин-нітратний процес (**ГНП**) у підсумку спричинює утворення однофазного порошку LSGM. При цьому синтезований полімерний прекурсор відпалювався при 1000 °С, але перед спіканням при 1400 °С порошок все одно потрібно було деагломерувати розмолотом [242]. Встановлено також, що золь-гель синтез [243, 244], а саме синтез із нітратів металів з використанням винної кислоти ($C_4H_6O_2$) [245], та метод акриламідової полімеризації [246, 247] однаково призводять до морфологічної негомogeneousності продуктів та їх неодноразності. Саме тому виникає потреба у термічному розкладі (гомогенізації) керамічного багатокомпонентного порошку при температурах, вищих за 1000 °С, які не дають уникнути агломерування і, як результат, утворення кераміки з розміром зерна в десятки та сотні мікрометрів. Метод синтезу $LaGaO_3$ порошку полімеризацією з розчину, індукованого мікрохвилями, дозволяє значно знизити температуру синтезу, але не дає уникнути агломерування [70, 248].

Водночас, використання методу саморозповсюдженого високотемпературного синтезу горінням синтезованої проміжної гліцин-нітратної суміші [238, 249] все одно призводить до агломерування порошку й необхідності подальшого високотемпературного спікання.

Для вирішення проблеми гомогенності розподілу катіонів усіх вихідних сполук у проміжній суміші та уникнення неконтрольованої агломерованості під час синтезу нами було запропоновано таке рішення [260]: 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 [261–266]. 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 неврівноваженість локалізованих термохімічних та термомеханічних процесів синтезу–гомогенізації–кальцинації під час локальної нановибухової обробки [261–263].

На сьогодні вже створено таку методику синтезу, яка дала змогу отримати гомогенну чотирікатіонну суміш проміжних продуктів синтезу з подальшим термічно-активованим синтезом LSGM у завчасно локалізованих об'ємах нанореакторів. Усе це, в свою чергу, забезпечує спадковість кінцевої структури та хімічну гомогенність нанодисперсного продукту синтезу. Так, крім методу створення проміжних нанореакторів розпиленням було застосовано метод нановибухової кальцинації [261–263], де, використовуючи лавиноподібні нановибухи вживлених наночастинок циклотриметилену–тринітроаміну, відповідну систему піддавали локалізованим реакціям окиснення з локальним «шоковим» виходом механічної та хімічної енергій і локальним генеруванням високої температури та виходом гарячих газоподібних продуктів вибухової реакції розпаду циклотриметилену–тринітроаміну [252, 261–263]. Згідно з попередніми дослідженнями, циклотриметилен–тринітроамін (гексагідро-1,3,5-тринітро-1,3,5-триазин ($\text{CH}_2\text{-N-NO}_2$)₃), який використовувався в даному дослідженні, термічно детонує при 233 °С [251, 252, 261].

Для пришвидшення консолідації нанопорошку чотирікатіонного оксиду LSGM, а також уникнення агломування 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 ІПС [201, 205, 206, 224]. Це було особливо важливо, оскільки доведено, що саме агломування вихідних порошків є головною перешкодою для отримання щільної наноструктурної кераміки з одно- та, особливо,

багатокомпонентних нанопорошків, синтезованих «мокрими» хімічними методами. ППС вже довело свої вагомні переваги при отриманні наноструктурних керамік та консолідації багатьох проблемних сполук при відносно низьких температурах за рекордно короткий час. І слід також зазначити, що на момент постановки задачі з отримання багатокатіонної оксидної щільної кераміки прикладів використання ППС не існувало, і тим більше зі збереженням її наноструктури.

Інтерес до наноструктурних іонних електролітів умотивований можливістю управління та покращення транспортних властивостей електроліту із використанням переваг наноефектів у міжзеренному просторі та в об'ємі нанозерен (такий вплив наноструктурності раніше спостерігався для твердих електролітів оксидів цирконію та церію [100, 201, 205, 206, 224, 264]). А для LSGM-електроліту вплив наноструктурності на властивості досліджувався нами вперше. Саме з цією метою наступним і не менш важливим завданням цього дослідження було створення наноструктурної LSGM-кераміки. Так, як вже зазначалося, LSGM-кераміку, як правило, вивчають із погляду її іонної провідності для можливого застосування в якості киснево-іонного провідника у твердопаливних електрохімічних комірках. А, з іншого боку, з погляду постановки відповідної задачі, в літературі відсутні дані щодо дослідження низькотемпературних фізичних властивостей цього матеріалу залежно від його наноструктурності.

4.2 Синтез LSGM та LSGM–Ce

Для ППС-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). Як було зазначено

вище, синтез La/Sr- та Ga/Mg-проміжного порошоків відбувається в різних температурно-часових умовах, тож їх було вирішено синтезувати окремо.

Водні розчини $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 0,1 М змішували з гексаметилентетрааміном ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) і в результаті осадження утворювався гомогенний бікатіонний La/Sr-проміжний порошок.

Ga/Mg-продукт синтезували за двома методами.

У першому випадку розчини хлоридів Ga та Mg змішували при температурі 2 °С, гомогенізували та розпилювали у водний розчин гексаметилену–тетрааміну з концентрацією 0,5 М, попередньо охолоджений до температури 2°С і безперервно перемішуваний зі швидкістю 750 об/хв. Підтримання температури 2°С та інтенсивне перемішування – необхідна умова для мінімізації агломерування під час синтезу в зв'язку з надзвичайно великою швидкістю формування та осадження Ga/Mg-проміжного продукту. Але навіть за таких умов синтезу цей продукт все одно виявився сильно агломерованим.

В обставинах, що склалися, було вирішено застосувати гідротермальний синтез – інший спосіб. Водний розчин суміші з концентрацією 0,1 М, де 0,8 Ga^{3+} і 0,2 Mg^{2+} гомогенно змішали з 0,5М-м розчином мочевины (NH_2CONH_2 , 99% чистоти, виробництва «High Purity Chemicals Co.», Саїтама, Японія). Розчин гомогенізували на магнітній мішалці впродовж 24 год при кімнатній температурі. 200 мл суміші (золь, що містить мочевины) з початковою рН ≈ 2 заливали у 250 мл-й тефлоновий реактор та піддавали гідротермальній обробці впродовж 50 годин при 110 °С.

Мочевина розкладалась на NH_3 та CO_2 через реакцію з водою і рН золю при цьому змінювалась з 2 (кислота) до ~ 8 (луг). У цьому випадку утворювався осад гідролізованого комплексного продукту, що містив 0,8 $\text{Ga}^{3+}/0,2 \text{Mg}^{2+}$.

Різниця у морфології проміжних продуктів синтезу La/Sr- та Ga/Mg-продуктів представлена на рис. 4.1. Так, продукт розкладу сумішей хлоридів галію та магнію має морфологію балочок (рис. 4.1, *a*) із їх довжиною 0,5–

3 мкм та діаметром 50–350 нм. У свою чергу, сферичні частинки проміжного продукту синтезу оксиду La/Sr із діаметром 20–50 нм агломеруються в сферичні або ж еліпсоїдальні агрегати розміром 300–750 нм (рис. 4.1, б, в).

Розмір частинок порошку визначали методом динамічного розсіювання світла (DLS) на лазерному аналізаторі розміру частинок («LSPZ-100», «Otsuka Electronics», Осака, Японія). Крім того, ТЕМ (модель «JEM-2100-F», «JEOL», Токіо, Японія) з робочим током 200 кВ та рентгенівським енергодисперсним спектроскопом (ТЕМ-ЕДС), який використовувався для аналізу морфології, розмірів та елементного складу проміжних агрегатів і синтезованих багатокатіонних порошоків.

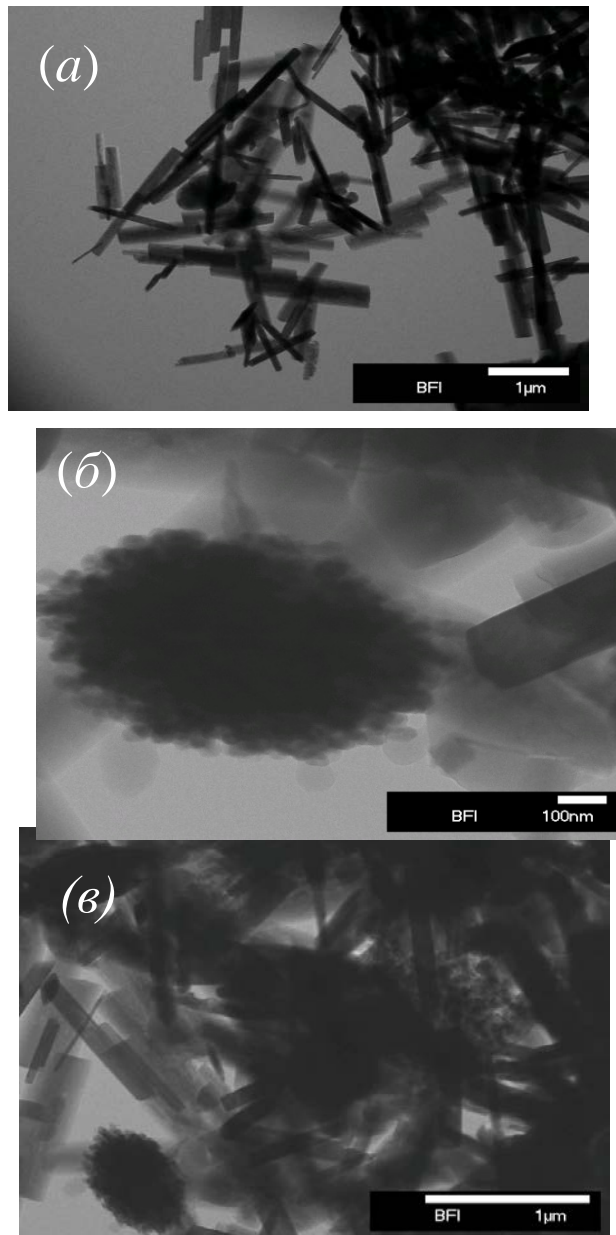
У свою чергу, ЕДС-аналіз підтвердив відповідність концентрацій та співвідношення La/Sr та Ga/Mg для кожного типу проміжних продуктів синтезу. А оскільки обидва бікатіонні продукти реакцій мають надзвичайно різну морфологію, то, з урахуванням нанорозмірності, їх гомогенне змішування практично неможливе.

Було також виконано фазовий аналіз проміжних продуктів синтезу з використанням дифрактометра з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням при 40 кВ і 300 мА.

Суміш проміжних продуктів синтезу La/Sr- і Ga/Mg- нагрівали в печі до різних температур при швидкості нагрівання 150–200 °С/хв. На рис. 4.2 наведено рентгенівські дифрактограми окремо для кальцинованих до 900 °С La/Sr- (а) і Ga/Mg-продуктів синтезу (б) та сумішей La/Sr- і Ga/Mg- (в). Також для порівняння наведено рентгенівську дифрактограму (г) LSGM-кераміки з розміром зерна 37–93 нм, отриману синтезом/консолідацією в умовах ІПС, та комерційний порошок LSGM, необхідний для порівняльного аналізу (д).

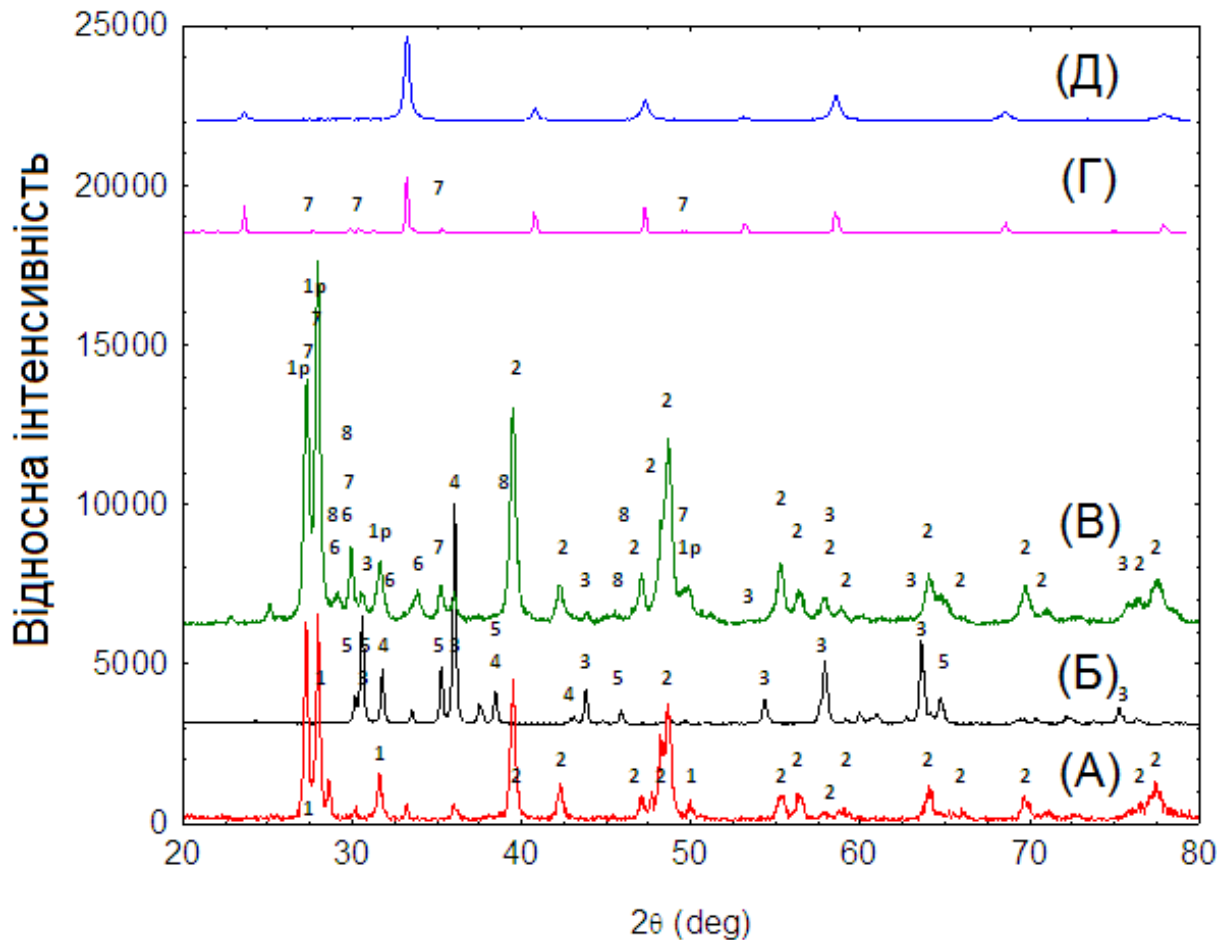
Рентгенофазовий аналіз показує, що при даній температурі кальцинації LSGM не синтезується (рис. 4.2), а натомість продуктами кальцинації є оксиди, і зокрема ідентифікована фаза La_2SrO_x , яка, згідно з роботою [238],

з'являється після кальцинації порошоків LSGM при 900–1000 °C [238, 247, 252, 265-267].



a) балочки – Ga/Mg-проміжні сполуки; *б)* еліпсоїдальний агломерат проміжного La/Sr-продукту, сформований із 20–50 нм частинок; *в)* балочки Ga/Mg-проміжного продукту, змішані зі сферичними та еліпсоїдальними агрегатами La/Sr-проміжного продукту

Рисунок 4.1 – ТЕМ-мікроструктури проміжних продуктів синтезу



La/Sr-проміжний продукт, кальцинований до 900 °С (А); Ga/Mg-проміжний продукт, кальцинований до 900 °С (Б); суміші La/Sr- і Ga/Mg-, кальциновані до 900 °С (В); LSGM-кераміка (37–93 нм), отримана ІПС (Г); комерційний порошок LSGM (Д)

Рисунок 4.2 – Рентгенівські дифрактограми (ідентифікація фаз: 1 – La_2SrO_x [243]; $1p$ – $\text{La}_2(\text{Sr},\text{Mg})\text{O}_x$ [243]; 2 – збагачена оксидом лантану фаза; 3 – MgGa_2O_4 [PDF: 10-0113]; 4 – Ga_2O_3 [PDF: 06-0529]; 5 = Ga_2O_3 [PDF: 41-1103]; 6 = $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ [PDF: 31-1358 [243], 7 = $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ [PDF: 45-0637], 8 = La_4SrO_7 [PDF: 22-1430]

Для збалансування ж співвідношення La/Sr має з'явитися збагачена оксидом лантану фаза 2 ($2\theta = 39,51, 47,07, 48,21, 48,64, 55,3, 56,39, 57,87, 58,92, 64,1, 66,05, 69,67, 76,47$ та $77,5^\circ$), але нам не вдалося ідентифікувати її.

У зразку ж (*B*) ідентифіковано такі фази, як 3 – MgGa_2O_4 (PDF: 10-0113) та кілька типів тривалентних оксидів галію Ga_2O_3 (найімовірніше, це фази 4 (PDF: 06-0529) та 5 (PDF: 41-1103), але також можливо, що й PDF: 43-1013 і 43-1012 відповідно), а на дифрактограмі (*B*) ідентифіковано фази 1, 2 і 3 та встановлено можливу наявність комплексних оксидів (фази 6 – $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ (PDF: 31-1358 [243]), 7 – $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (PDF: 45-0637) та 8 – La_4SrO_7 (PDF: 22-1430)).

Ці комплексні оксиди показали зсув позицій рентгенівських піків, зміну їх інтенсивності і навіть появу нових (порівняно з наявними для цих сполук у PDF-базі даних) піків. Поясненням цьому є значні структурні та композиційні девіації.

Так, у кальцинованому продукті синтезу Ga/Mg-оксиду вміст фази MgGa_2O_4 дуже низький, тоді як тривалентний Ga_2O_3 взагалі не знайдено, і саме тому ці фази під час кальцинації суміші La/Sr з Ga/Mg беруть участь в утворенні комплексних оксидів. Крім того, згідно з роботою [245], рентгенівські піки, що належать до фаз La_2SrO_x і La_2MgO_x , мають ті самі 2θ -позиції, що й піки фази $1p$ – $\text{La}_2(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}_x$, де наявний магній із бікатионного оксиду MgGa_2O_4 (а, отже фаза $1p$ може заміщувати фазу 1). На дифрактограмі ж (*G*) основною фазою є LSGM (24-1102), але все-таки наявна невелика кількість домішок 7.

Неможливість гомогенізації такої суміші негативно впливає на подальшу консолідацію та унеможливорює отримання однофазного чотирикатионного оксиду LSGM у спеченому зразку. Саме тому для отримання однофазної LSGM-кераміки було запропоновано шлях синтезу, при якому найменші з можливих частинки компонентів синтезували, гомогенно змішували та реакційно консолідували.

Слід зазначити, що такі чинники, як агломерування нанодисперсних продуктів синтезу, морфологія цих продуктів та їх змішуваність (тобто гомогенізація сумішей) мають чітко контролюватися та оптимізуватися. Водночас, у літературі з питань синтезу LSGM-кераміки ці деталі, як

правило, відсутні. Крім того, температурно-часові режими консолідації складних оксидів (дво-, три-, чотири- та п'ятикатионних) мають розроблятися та оптимізуватися з урахуванням специфічних морфологічних відмінностей та процесуальних деталей (вихідних хімічних сполук, нюансів їх хімічного та термічного розкладу, морфології та дисперсності проміжних продуктів реакції тощо), а також вони мають оптимізуватися для кожного конкретного випадку.

4.3 Синтез багатоконпонентних проміжних нанореакторів

Вихідний розчин готували за схемою синтезу нанореакторів для нановибухової реакційної ПС-консолідації $(La, Sr) \cdot (Ga, Mg)O_{3-\delta}$ (рис. 4.3) у такому порядку: першими осаджували проміжні продукти осаду хлоридів лантану та стронцію (зادля утворення $(La_{0,8}Sr_{0,2})O_x$), а після їх одногодинного перемішування на них осаджували проміжні сполуки, утворені осадженням хлоридів галію та магнію (для отримання $(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_x$). Концентрації ж та якість розпилення окремо оптимізували для кожного компонента чотирикомпонентної системи.

Проміжні чотирикатионні нанореактори синтезували із застосуванням системи електростатичного розпилення (*electrostatics spray atomization*), схему якої наведено на рис. 3.4. Ця система складається з високовольтного джерела струму 3 («Glassman High Voltage Inc.»), насадки з неіржавної сталі 2 з внутрішнім діаметром 0,5 мм та зовнішнім діаметром 0,9 мм, а також кільця-електрода 4 із внутрішнім діаметром 20,5 мм. Концентруючий кільцевий електрод було змонтовано на відстані 6 мм від кінчика насадки.

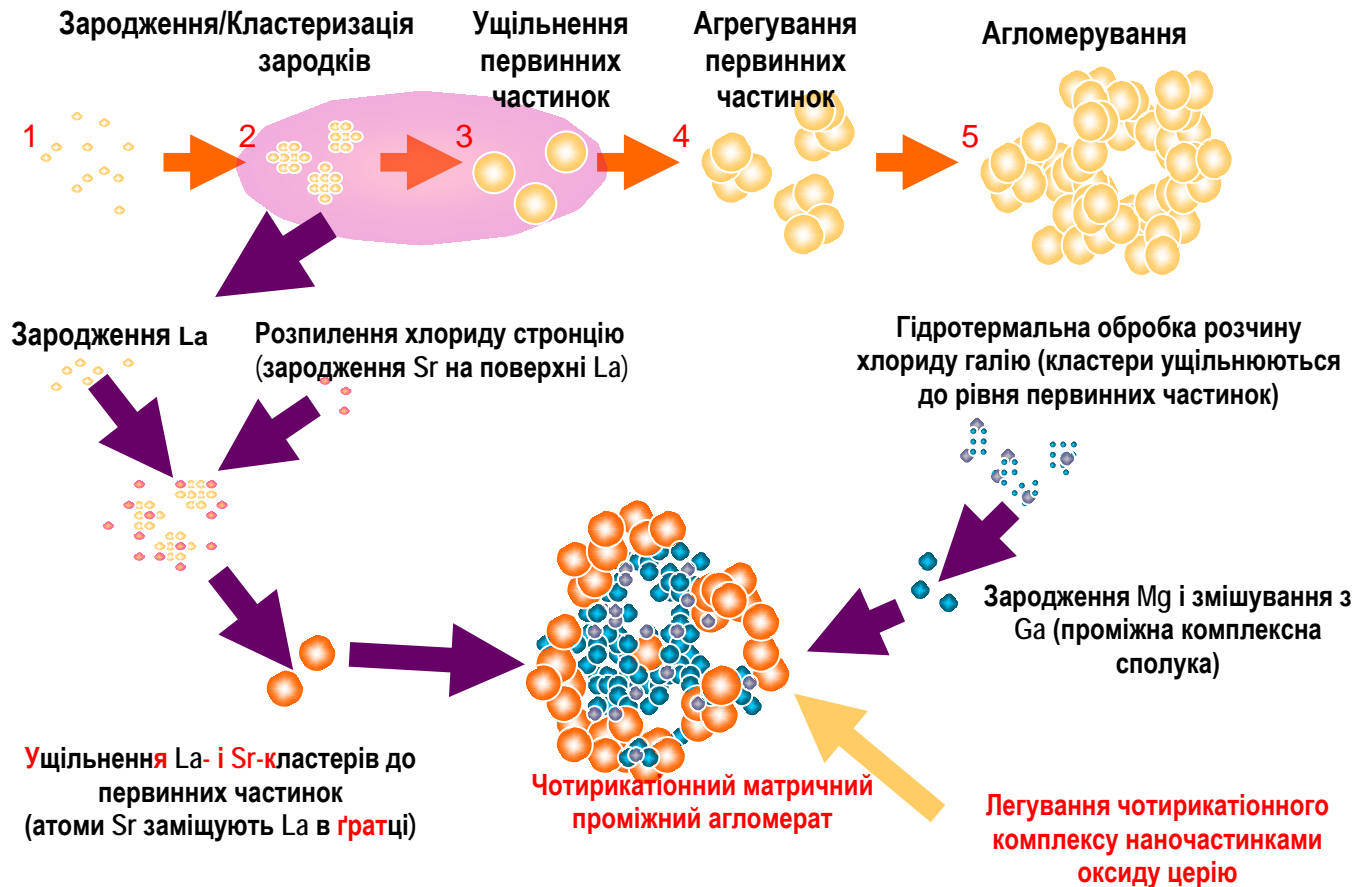


Рисунок 4.3 – Схема синтезу нанореакторів для нановибухової реакційної ІПС-консолідації $(La, Sr) \cdot (Ga, Mg)O_{3-\delta}$

Відповідні наважки гідрохлоридів окремо розчиняли в деіонізованій бідистильованій воді у співвідношенні 0,05 моль/літр (0,05 М). Гексаметилентетрамін $C_6H_{12}N_4$ («Wako Pure Chemicals», Японія) використовували в якості осаджувача для отримання комплексних чотирикомпонентних проміжних матричних агрегатів із контрольованою морфологією. Він також був вихідною сполукою для утворення побічного продукту реакції – наночастинок циклотриметилентринітроаміну ($C_3H_6N_6O_6$). Зокрема, $C_6H_{12}N_4$ розчиняли в деіонізованому бідистиліаті до концентрації 2М (2 моль/літр), а синтез $C_3H_6N_6O_6$ шляхом азотування гексаметилентринітроаміну докладно описано в роботах [261–263, 268]. Наночастинок ж оксиду церію, які використовували для легування LSGM

перед реакційним ПС, синтезовано із застосуванням нановибухової методики, детально описаної в роботах [205–206].

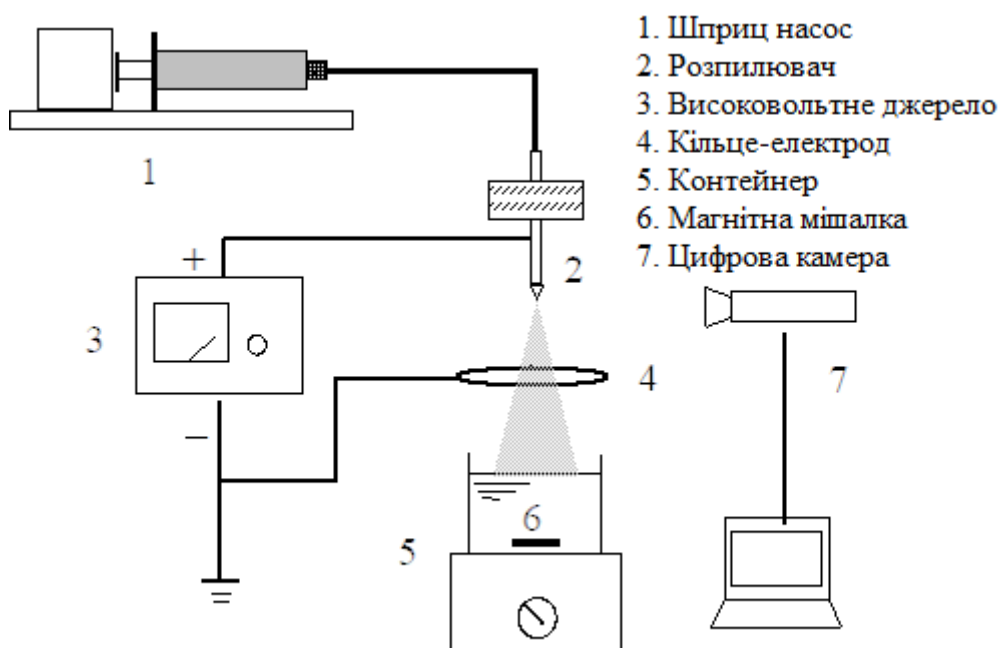


Рисунок 4.4 – Схема системи електростатичного розпилення

Водний розчин гексаметилентринітроаміну з концентрацією 2 М заливали у контейнер 6 та постійно перемішували на швидкісній магнітній мішалці з контрольованою швидкістю обертання 500 об/хв (500 rpm). Кожного разу 3 мл розчину хлоридів металів порційно подавали з використанням пружинного шприц-насоса 1 («Cole Parmer Co.») у верхів'я насадки з оптимізованою швидкістю подачі розчину (див. рис. 4.3). Краплі заряджали з високим позитивним зарядом (~5,3 кВ) та розпилювали з верхів'я насадки в контейнер 5. Встановлено, що контакт краплі розчину розпилю з перемішуваним розчином осаджувача викликає хімічну реакцію з формуванням проміжних сполук у вигляді окремих частинок (наноструктурних агрегатів) або ж гелю (у випадку високих концентрацій вихідних реагентів у водних розчинах). Крім того, з метою отримання необхідних морфології та дисперсності проміжних чотирікатіонних нанореакторів (LSGM) оптимізували концентрацію вихідних реагентів,

швидкість перемішування розчину осаджувача, температуру розчину, що подається, та температуру розчину осаджувача на магнітній мішалці.

Циклотриметилентринітроамін розчиняли в етанолі. Нанореактори отримували насиченням поруватих матричних агрегатів проміжного комплексу лантану, стронцію, галію і магнію із застосуванням спиртового розчину $C_3H_6N_6O_6$. Додатково 2% (мас.) нанопорошку оксиду церію вживлювали в чотирикатионні нанореактори перед їх насиченням високоенергетичним компонентом $C_3H_6N_6O_6$.

Додатково, з використанням відеокамери 7 («JVC», Японія) оптимізували процес розпилення (рис. 4.4), а це дозволило вибрати оптимальні умови розпилення та найменший розмір крапель вихідного розчину.

Надалі чотири- та п'ятикатионні нанореактори, «заряджені» високоенергетичним (вибуховим) компонентом $C_3H_6N_6O_6$, перемішували впродовж 10 год зі швидкістю перемішування 1000 об/хв, а потім промивали дистильованою водою та етанолом й висушували в сушильній шафі при 70 °С.

4.4 Реакційне ІПС LSGM-кераміки

Для гомогенізації реагуючої суміші сполук та отримання щільного ($\geq 90\%$) чотирикатионного оксиду керамічного твердого електроліту $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-x}$ нами було розроблено методика синтезу/консолідації нанокристалічного LSGM в умовах реакційного ІПС проміжних продуктів реакцій La/Sr, 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 циклотриметилентринітроаміну) заправляли в графітові прес-форми та реакційно консолидували в умовах ІПС.

4.4.1 Реакційне ІПС суміші проміжних продуктів La/Sr та Ga/Mg

На цьому етапі дослідження були розроблені режими ІПС, починаючи від температури кальцинації (900 °C) і до температур витримки (зі швидкістю нагріву 1,5 та 4,5 °C/c). У всіх випадках кераміка показала густину понад 90% від теоретичного значення і нанозеренну мікроструктуру (рис. 4.5, а, б), кінцевий же продукт практично на 100% складався з LSGM (див. рис. 4.2, Г). Структуру спеченої кераміки аналізували на СЕМ «Hitachi FESEM S-4800» при 5 кВ і 200 нА без напилення провідного шару.

Консолідована ІПС при низькому (30 МПа) тиску кераміка (рис. 4.5) характеризується сферичною формою нанозерен із відносно вузьким розподілом за розмірами зерна. Так, зразки, які консолідували при ІПС зі швидкостями нагрівання 4,5, 3 та 1,5 °C/c, продемонстрували розміри зерна 9–20, 37–93 та 120–240 нм відповідно.

Характерною особливістю ІПС при низькому (30 МПа) тиску є те, що границі зерен та грані кожного зерна чітко визначені. У цьому випадку [269], як правило, також видно окремі зерна, але, як правило, це цілі спечені блоки з декількох субзерен із розмірами у сотні нанометрів (~200 нм). Проблема ж чіткого визначення реальних розмірів зерен або середнього розміру зерна постає у випадку необхідності прив'язки залежності іонної провідності (або інших властивостей) кераміки до розміру зерна.

Разом з тим, завдяки вищому прикладеному тиску (700 МПа) та іншим характеристикам вихідного порошку, синтезованого методом Печіні [269], LSGM-фаза сформувалася при температурі 850 °C і автори згаданої роботи отримали вищу відносну густину масивного зразка (>95%), ніж у нашому випадку. Водночас, у нас як результат ІПС при температурах 1300 або 1350 °C було отримано кераміку потрібної композиції, але із зерном мікронного розміру та поліедричною морфологією.

При низькотемпературному ж ІПС (за 1200 °C) було отримано LSGM-кераміку із зернами квазісферичної форми (з їх подальшим укрупненням

завдяки процесу Освальдівського дозрівання). Відносно висока густина кераміки при низькотемпературному ІПС, а також швидке та достатньо ефективне формування потрібного LSGM-оксиду з проміжних фаз свідчать на користь присутності рідинно-фазових процесів у відповідній системі під час реакційного ІПС (такі процеси мають місце на початкових стадіях реакцій у цій системі).

І, крім того, нами було показано, що недостатній рівень змішування між компонентами La/Sr- та Ga/Mg-продуктів синтезу виявився не такою критичною проблемою, як очікувалося раніше. А, в свою чергу, задовільні значення змішування та підвищення реакційної здатності компонентів також стали можливими саме завдяки дієвій інтенсифікації відповідних процесів шляхом застосування методу використання потоку рідкої фази.

Фазові діаграми систем LSGM демонструють наявність рідких або ж метастабільних фаз у цих системах при температурах, близьких до температур ІПС реакційної консолідації в даній роботі. Наприклад, зафіксовано існування евтектик у деяких композиціях бінарних систем $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ та $\text{SrO--Ga}_2\text{O}_3$ при температурах 1345 і 1250 °C відповідно [67, 238, 265, 266]. Так, фаза $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ розкладається при 1230 °C [67] (або ж навіть, згідно з роботою [270], нижче за 1200 °C), а $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ інконгруентно плавиться при 1250 °C [67]. Інші фази інконгруентно плавляться і інтервалі температур 1400–1500 °C [67], а рідку фазу було зафіксовано при 1400 °C у потрібній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ [266]. Крім того, група *Л. Конга* [67] зафіксувала склофазу на границях зерен у LSGM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_x$)-кераміці, синтезованій горінням гліцин-нітратної суміші, а для LSGM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_x$)-кераміки, консолідованої ІПС при високому тиску [269], під час рентгенофазового дослідження зафіксовано швидкості нагріву при ІПС: 4,5 (*a*); 3 (*b*); 1,5 (*в*) °C/c (LSGM) присутність аморфних фаз.

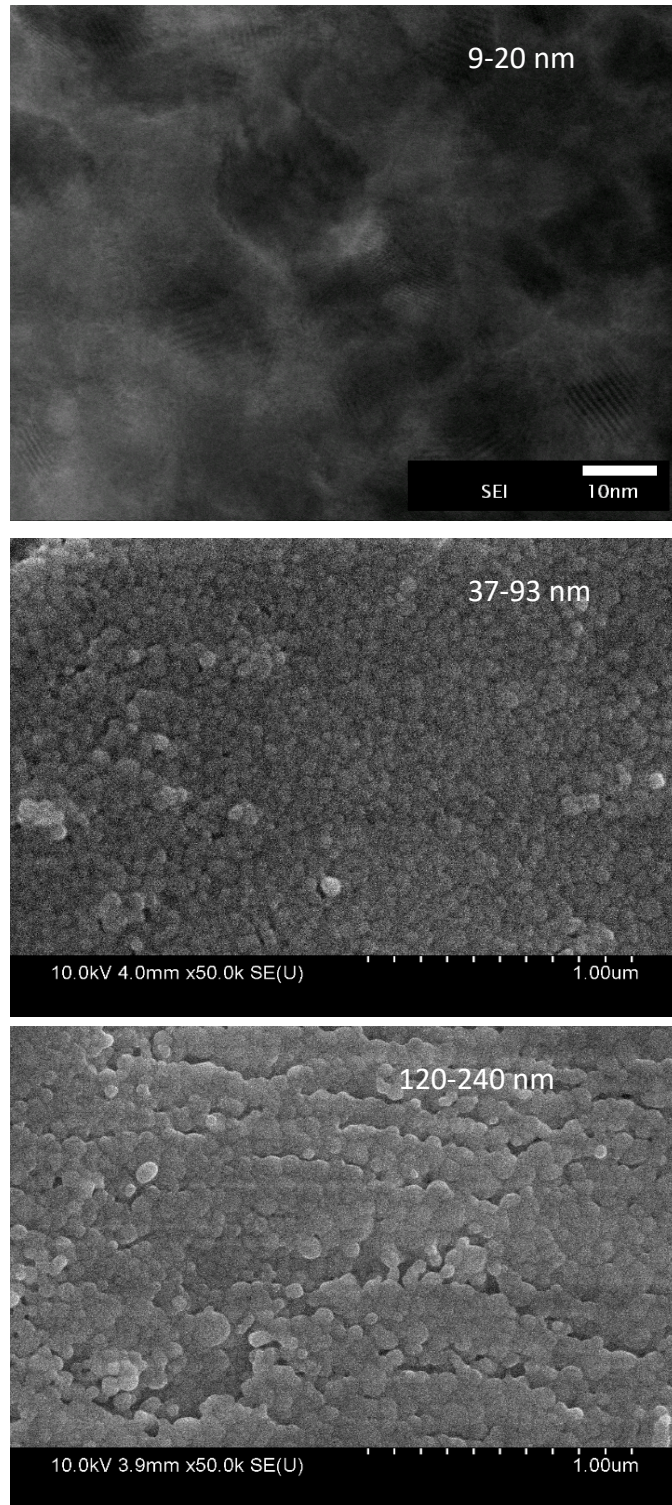


Рисунок 4.5 – TEM- та SEM-мікроструктури консолідованої ПС LSGM-кераміки з різними швидкостями нагріву

Водночас, нерідко фазові діаграми цієї нової системи погано узгоджуються між собою, тож наявність невирішених питань у нашому дослідженні та в роботах інших дослідницьких груп не дозволяє гарантовано ідентифікувати рідкі фази, що відповідають за інтенсифікацію процесів гомогенізації композиції. Ситуація додатково ускладнюється тим, що фізичні й хімічні процеси в досліджуваній нами системі далекі від рівноваги. Разом з тим, у першому наближенні застосування реакційного ІПС дозволяє використати переваги високих швидкостей нагрівання для переведення системи в температурну зону стабільності однофазного LSGM-оксиду, нівелювавши формування небажаних домішкових фаз та випаровування галію і магнію.

Крім того, швидке ІПС-нагрівання інтенсифікує утворення метастабільних рідких фаз, які відіграють роль промоторів реакцій гомогенізації у відповідній системі. Низький тиск, прикладений до цієї системи під час ІПС, дозволив вичавити з порошкового тіла та випарити летючі компоненти (продукти розпаду, органічні сполуки та Cl_2), консолідувати порошкову суміш і, в кінцевому підсумку, поліпшити реакційну здатність системи при консолідації через покращення контактів між фазами та частинками порошкового тіла.

Разом з тим, високі швидкості нагрівання та прикладений тиск, які вносять нерівноважність у досліджувану нами систему під час ІПС-синтезу/консолідації, лише частково пояснюють гомогенізацію багатокатіонних оксидів під час низькотемпературного ІПС. Так, крім двох вищеназваних причин (швидкості нагрівання та тиску), міжчасткові та зернограничні процеси суттєво інтенсифікуються під впливом пульсуючого струму в умовах ІПС [192, 193, 271–274]. Доведено і вплив інтенсифікованої електродифузії на аномально високу поверхневу дифузію та суттєву інтенсифікацію ефекту очищення міжзеренних границь і формування «гарячих» точок («*cleaning*», «*formation of «hot» spots*»), які й сприяють зародкоутворенню та створенню локальних градієнтів для швидкої гомогенізації та росту.

4.4.2 Нановибухова кальцинація та консолідація LSGM та LSGM–Ce в умовах реакційного ПС

Два види морфологічно гомогенних нанореакторів – комплексних проміжних метастабільних агрегатів LSGM та LSGM–Ce, заповнених високоенергетичною сполукою $C_3H_6N_6O_6$, із розмірами цих агрегатів 14–82 нм та 18–79 нм (табл. 4.1), піддавали нановибуховій кальцинації із подальшою консолідацією в умовах ПС.

Щоб забезпечити в типовому експерименті такої кальцинації LSGM та LSGM–Ce, 0,5 г синтезованих проміжних нанореакторів, заповнених $C_3H_6N_6O_6$, засипали у графітову прес-форму з внутрішнім діаметром 10 мм та ставили в ПС-машину, в камері якої підтримували рівень вакууму 4,5 Па. Стиснений при 25 МПа порошок спочатку нагрівали до 900 °С, витримували протягом хвилини, а надалі нагрівали до заздалегідь заданої температури з різними швидкостями нагрівання. При цьому початковий струм становив 1000 А, а це відповідало напрузі 3,0–4,5 В.

Слід зазначити, що також температуру в зоні реакції контролювалася термопарою до 600 °С та пірометром після нагріву реакційної зони до температури вище цієї позначки. Швидкість нагрівання становила 500 °С/хв, час витримування 1–10 хв, а тиск перебував у діапазоні 30–110 МПа. Після закінчення процесу консолідації систему охолоджували до 600 °С зі швидкістю 20 °С/хв і далі зі швидкістю охолодження пічки до кімнатної температури.

З метою уникнення небажаного вигорання $C_3H_6N_6O_6$ при ~180 °С було застосовано надшвидке нагрівання системи до температури, що значно перевищувала температуру термічної детонації (~230 °С для $C_3H_6N_6O_6$) [260 - 263]. На першій стадії такого іскро-плазмового нагрівання відбулася надшвидка нановибухова кальцинація. Результатом цієї практично миттєвої кальцинації став синтез чотири- та п'ятикатионних оксидів LSGM та LSGM–Ce у заздалегідь локалізованих об'ємах кожного з нанореакторів.

Таблиця 4.1 – Розміри порошкових агрегатів/агломератів після різних стадій синтезу LSGM-нанореакторів та після термічного розкладу останніх при 1100 °С із 2-годинним витримуванням

Композиція	Синтезовані нанореактори (нм)	Після нановибухової обробки		Розмір агрегатів після термообробки до 1100 °С (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

*Синтез LaSrGaMgO_{3-δ} [268]

Раніше нами було досліджено особливості термічного розкладу циклотриметриленнітроаміну C₃H₆N₆O₆ [260-263], тоді як у даному дослідженні ми вивчили термічну детонацію частинок C₃H₆N₆O₆, вживлених у La-, Sr-, Ga- та Mg-проміжні агрегати. Саме вони й виступили в якості нанореакторів, у яких локалізувався синтез багатокатіонних оксидів в умовах іскро-плазмової обробки (рис. 4.6).

Вплив температурно-часових умов іскро-плазмового спікання на падіння вакууму в реакційній камері ІПС-машини фіксували на початковій низькотемпературній стадії такого спікання. Так, було чітко зафіксовано, що нановибуховий термічний розклад комплексної сполуки почався при 230 °С, пройшов через максимум за 570 °С й повністю завершився при ~850 °С. Таке суттєве значення температури завершення термічного розкладу викликано надзвичайною швидкістю нагріву (500 °С/хв) при ІПС та високим значенням вакууму в робочій камері. Лавиноподібна ж еволюція значних об'ємів гарячих (2000–5000 °С) [251, 252, 265] газоподібних продуктів розкладу C₃H₆N₆O₆ суттєво інтенсифікує розчинність компонентів у чотири- та

п'ятикатіонних 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.

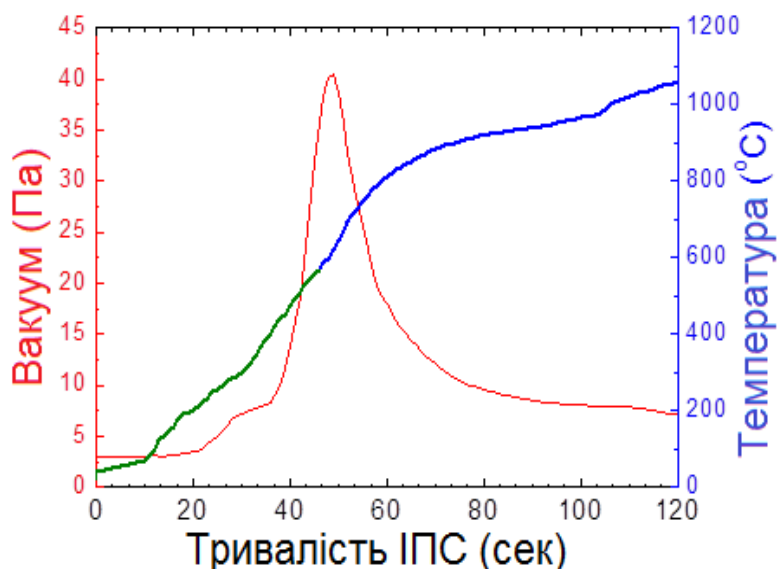


Рисунок 4.6 – Лавиноподібне газовиділення при ІПС під час термічної детонації та мультиплікованих вибухів наночастинок $C_3H_6N_6O_6$, вживлених (за схемою, наведеною на рис. 3.2) в La-, Sr-, Ga- і Mg-проміжні нанореактори

Для визначення характеристик кальцинованого в умовах ІПС порошку процес було зупинено і систему охолоджено до кімнатної температури. 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. 4.1), 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 $LaSrGaMgCeO_{3-\delta}$ із середнім розміром первинних кристалітів ~ 11 нм. ТЕМ-фотографію нанокристалічного п'ятикатіонного оксиду, синтезованого в умовах ІПС, наведено на рис. 4.7, а

рис. 4.8 містить TEM-EDX- карту агрегатів $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, синтезованих нановибухами. Цей останній рисунок демонструє гомогенний розподіл в оксиді усіх п'яти катіонів: лантану, стронцію, галію, магнію та церію. Досягнення такої гомогенності було особливо важливим для подальшої низькотемпературної консолідації масивної кераміки з гомогенними структурою та композицією.

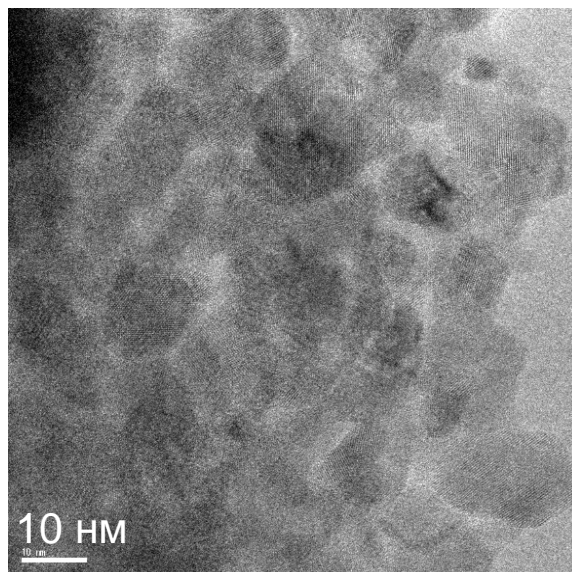


Рисунок 4.7 – Нанокристаліти п'ятикатіонного оксиду $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, синтезованого на першій стадії ПС

Друга стадія фактично двостадійного процесу синтезу (кальцинації при ПС та власне спікання) – консолідація щойно синтезованого нанодисперсного порошку. ПС таких тільки що синтезованих наноструктурних (див. рис. 4.7, 4.8) надзвичайно активних порошків LSGM та LSGM–Ce виконували з одночасним прикладенням тиску 90–110 МПа. Так, нанокристалічний (із розміром ~ 11 нм) порошок $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}) \cdot (\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ було консолідовано шляхом нагрівання до 1250 °С із гомогенізуючим 10-хвилинним витриманням 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'ятикатіонний оксид $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, спечений за тих самих умов, що й LSGM (рис. 4.9), має дещо нижчі середній розмір зерна (~ 14 нм) і густину ($6,43$ г/см³). Підвищення ж кінцевої температури ПС-консолідації лише на 100 °C (до 1350 °C) при незмінних швидкості нагрівання, тиску та часі гомогенізуючої витримки збільшує середній розмір зерна спеченої кераміки втричі (до ~ 43 нм).

На рис. 4.10 наведено рентгенограми зразків, синтезованих та спечених в умовах ПС та з комерційного хімічно чистого порошку LSGM. Наведені ж на рис. 4.8 дані рентгенофазового аналізу LSGM–Ce, спеченого в ПС-машині при 1250 (A) та 1350 (B) °C, демонструють, що масивний зразок складається в основному з фази $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\cdot(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$. Позиції дифракційних піків зразків (A) і (B) зміщені в бік вищих значень 2θ дифракційних кутів. Це підтверджує, що параметри елементарної кристалічної ґратки LSGM–Ce менші за параметри ґратки комерційного LSGM, і зазначене може бути підтвердженням того, що церій входить у ґратку $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\cdot(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$. Іншим важливим результатом аналізу є те, що значення 2θ дифракційних піків (hkl) синтезованого LSGM–Ce зміщуються, відносно до еталонного (комерційного) LSGM, у бік вищих значень 2θ дифракційних кутів. Цей результат теж може бути підтвердженням утворення саме твердого розчину LSGM–Ce ($\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$).

Незважаючи на лімітовані можливості ЕДС-аналізу (рис. 4.8), як він, так і рентгенофазовий аналіз підтверджують присутність у консолідованих зразках саме зерен $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$. Крім утворення твердого розчину церію в LSGM ($\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$), екстра-піки на дифрактограмах зразків, спечених як при 1250 (A), так і 1350 (B) °C, свідчать на користь утворення домішкових фаз. Водночас, через низьку інтенсивність цих неідентифікованих піків такі фази не було ідентифіковано. Зокрема, у спечених зразках можлива присутність (у невеликій кількості LaSrGaO_4 та $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ [268]).

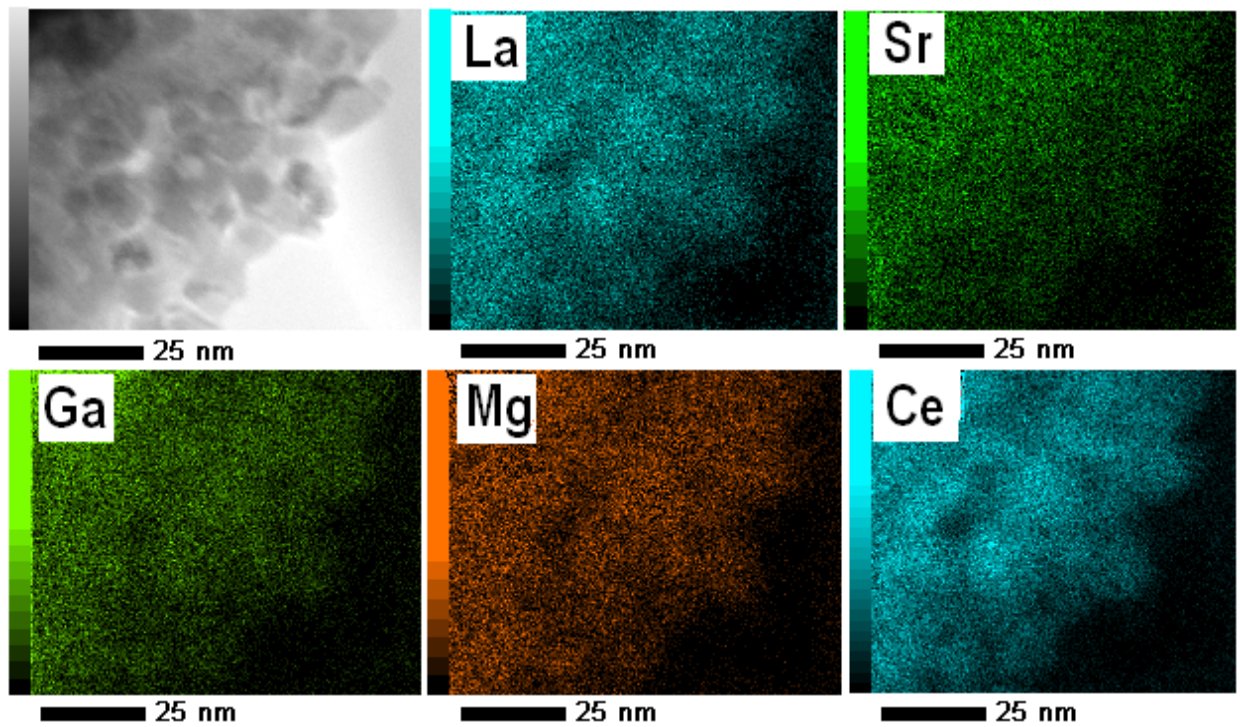


Рисунок 4.8 – ТЕМ–ЕДС-карта агрегатів $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$, синтезованих в умовах ІПС

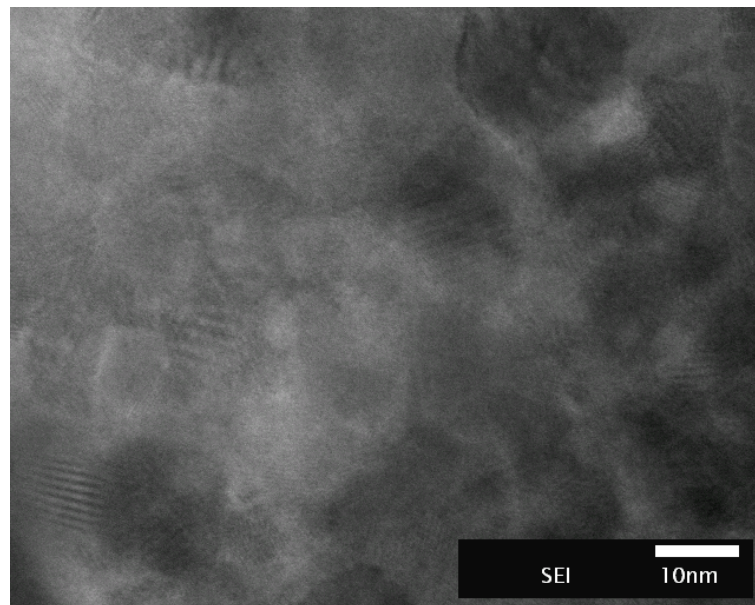


Рисунок 4.9 – Наноструктурна $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ кераміка, консолідована ІПС при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (зразок (А), рис. 4.2); середній розмір зерна $\approx 14\text{ нм}$, густина $6,43\text{ г/см}^3$)

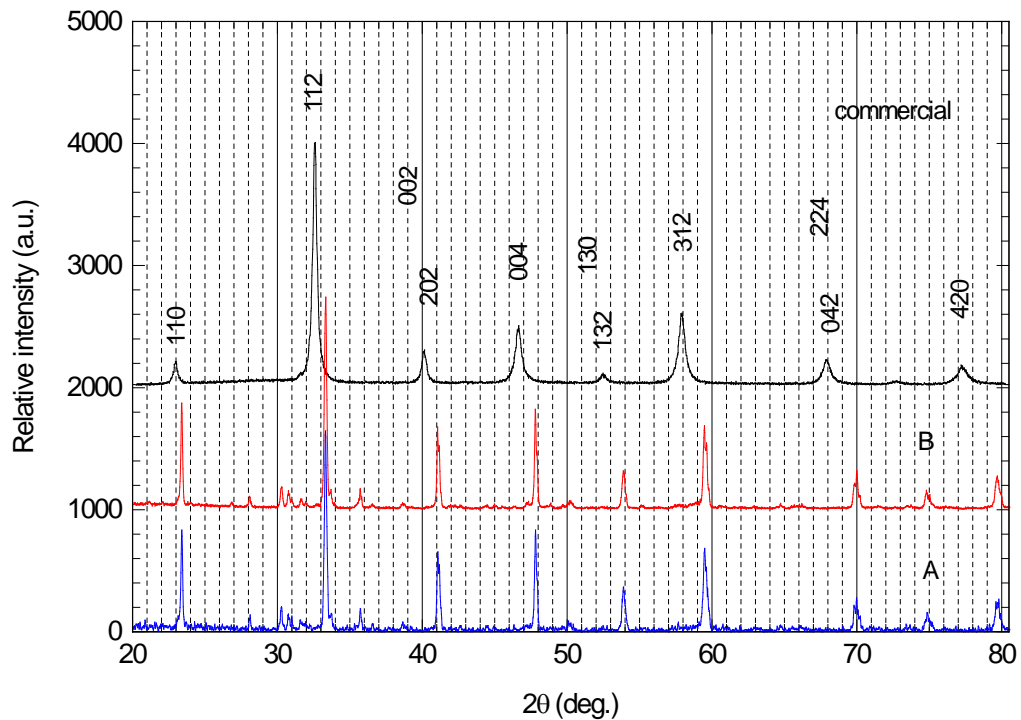


Рисунок 4.10 – Рентгенівські дифрактограми зразків (А) та (Б) (рис. 4.2); для коректності аналізу також наведено дифрактограму комерційного LSGM-порошку; рентгенівські піки ідентифіковано відповідно до порошкового дифракційного файлу JSPDS 24-1102; непозначені піки належать домішковим фазам LaSrGaO_4 і $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ [260, 268]

4.5 Фізичні властивості наноструктурної багатокатіонної оксидної кераміки

Оскільки ІПС модифікує контакти між частинками та границі зерен [192, 193, 201, 224, 225], 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 9–20, 37–93 і 120–240 нм.

На рис. 4.11 представлено залежність повної провідності від інвертованої температури LSGM-електролітів для різних середніх розмірів нанозерна. У зв'язку з цим слід зазначити, що в літературі відповідні дані

зазвичай відображують у вигляді півкіл на графіках імпедансу, а також характеризують поведінку таких електролітів відповідно до температури та залежності кута нахилу в кривих Арреніуса у температурному інтервалі 450–650 °С (наприклад, для електролітів, отриманих шляхом ІПС, це 462 °С у роботі [275] і 600 °С у роботі [269]). Також прийнято порівнювати значення загальної провідності, які дуже подібні до значень зернограничної провідності та нижчі за притаманні для об'ємної провідності (у зв'язку з високим вмістом у наноструктурній кераміці такої складової, як границі зерен). У даній же роботі ми зосередили увагу на залежності провідності від середнього розміру зерна наноструктурних LSGM-електролітів. Наші дані підтверджують, що більший розмір нанозерна збільшує провідність, і ця тенденція подібна до даних, наведених у роботі [269]. Для зручності нами включено до рис. 4.11 дані з роботи [269] для LSGM-електролітів із розмірами зерна 70 і 80 нм, отриманими шляхом ІПС під високим тиском при температурах 850 і 900 °С. Виявлена тенденція протилежна очікуванням, що зменшення розміру зерна до рівня нижче 100 нм підвищить провідність (і особливо зернограничну провідність).

Водночас, перед тим, як обговорювати цей результат, слід уточнити таке: між отриманими нами та авторами роботи [269] значеннями провідності існують досить серйозні розбіжності. В нашому випадку криві провідності для зразків із більшим розміром зерна (120–240 нм) досить близькі до значень, отриманих авторами роботи, хоча в цьому останньому випадку кераміка тієї самої композиції має середній розмір зерна 70 та 80 нм (рис. 4.11). У цій роботі вищенаведені розміри зерна отримані з даних рентгеноструктурного аналізу, тоді як нами (див. попередній підрозділ) отримано розміри зерна 170–210 нм, виходячи з аналізу СЕМ-мікрофотографій. Таке зерно практично ідентичне нашому зерну з розміром 120–240 нм. За таких обставин не стало сюрпризом те, що дані, отримані нами, прекрасно узгоджуються з даними роботи [269], а певні відмінності можуть бути пояснені нюансами техніки вимірювання провідності (як це

зазначено в роботі [267]) та різними умовами отримання чотирикатионного оксиду й густиною спечених електролітів (вища відносна густина отримана авторами [269]), а також вмістом залишкових побічних фаз (він нижчий у роботі [269]) та іншими нюансами синтезу і консолідації.

З іншого боку, провідність LSGM-кераміки з розміром зерна 37–93 нм достатньо добре корелює з провідністю консолідованого ІПС при високому тиску зразка з середнім розміром зерна 80 нм у авторів роботи [275]. На жаль, у цій останній роботі не наведено деталей визначення середнього розміру зерна консолідованого електроліту і СЕМ-мікрофотографій, проте зрозуміло, що для коректного аналізу залежності провідності від розміру зерна потрібно завжди брати до уваги всі ці параметри. В більшості випадків у літературі розмір зерна отримано аналізом даних мікроскопії, але слід зазначити, що неврахування технологічних деталей отримання вихідних порошків таких складних сполук викличе значні неточності.

Так, *T. Omata* в роботі [276] показав графік провідності в арреніусівських координатах для твердого електроліту оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (YSZ), із нанозерном, меншим за 15 нм. В описаному в цій роботі випадку це були не масивні керамічні зразки, а плівки однакової композиції та з розміром зерна, меншим за 15 нм, але отримані за різними методиками.

Автори вищезгаданої роботи показали, що чим менший розмір зерна, тим вищою є іонна провідність електроліту [269]. Ці автори зазначають також, що їхні результати задовільно відповідають теорії просторового заряду (*space-charge-theory*), хоча ця остання й пояснює збільшення провідності в YSZ-електролітах у випадку, коли розмір зерна менший за 1 нм. Наступною проблемою тієї ж роботи [276] є некоректність порівняння провідності YSZ-масивних спечених електролітів (де розмір зерна більший за 20 нм) з провідністю тонких плівок тієї самої композиції, але з меншим або однаковим розмірами зерна.

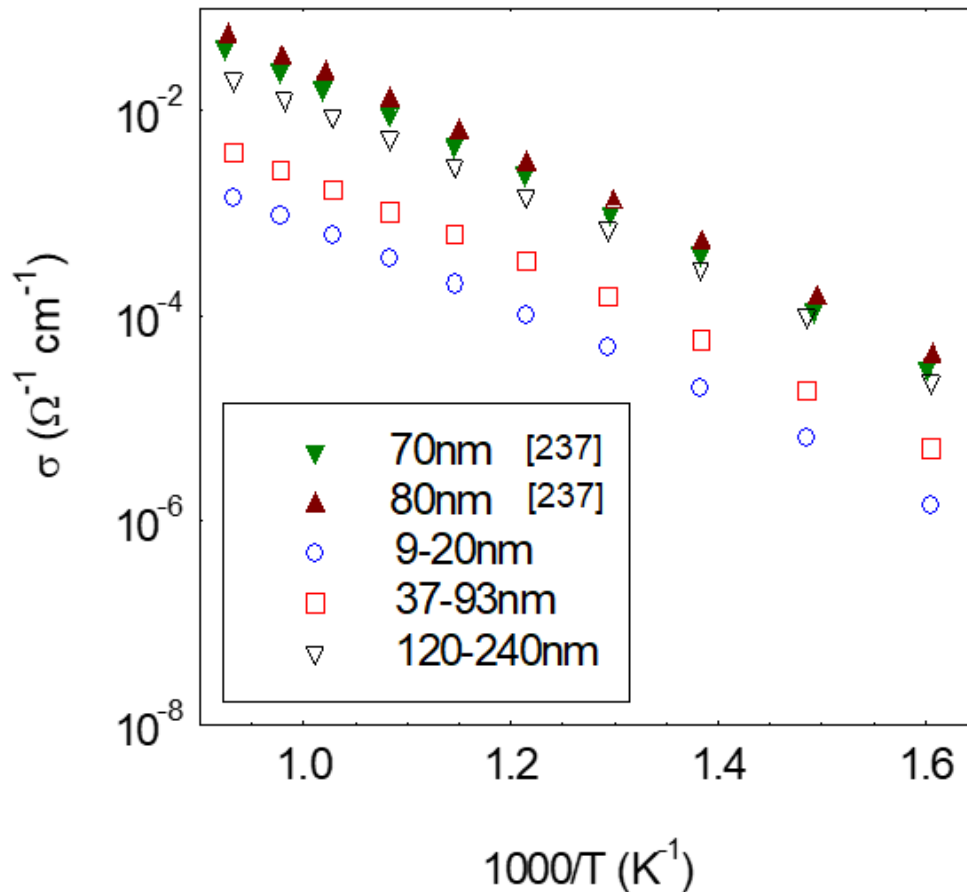


Рисунок 4.11 – Співвідношення повної провідності до інвертованої температури LSGM-електролітів із різним середнім розміром зерна, отриманих реакційним ППС; наведено дані роботи [269] для LSGM-електролітів із розмірами зерна 70 і 80 нм, отриманих ППС під високим тиском при температурах 850 і 900 °С

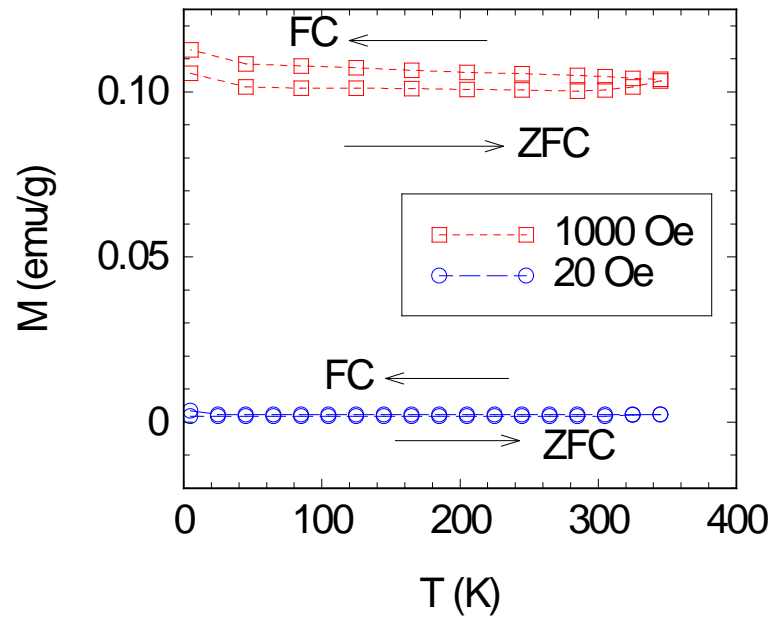
Можливо, що границі зерен у матеріалах «ідентичного» складу, але отриманих за різними методиками синтезу/консолідації або в тонких плівках, поведуться не дуже подібно і суттєво змінюють фізико-хімічні властивості електролітів. Водночас, електроліт на основі оксиду церію, отриманий ППС при високому тиску з середнім розміром зерна 16 нм, показує практично повне зникнення блокуючого впливу границь зерен [205, 206]. Виконати ж такий самий порівняльний аналіз провідності масивних електролітів LSGM із провідністю плівок тієї самої або схожої композиції не видається можливим, і передусім тому, що плівки чи покриття з LSGM, отримані

різними методами, мають розмір зерна, значно більший за 100 нм [277–288]. Для отримання ж переваг нанорозмірного зерна в LSGM потрібно отримати зерно, менше за одержане нами в даному дослідженні (9–20 нм). І важливо також приділити значну увагу інженерії границь зерен, причому все це має бути оптимізовано при збереженні гомогенності хімічної композиції складного чотирикатионного оксиду.

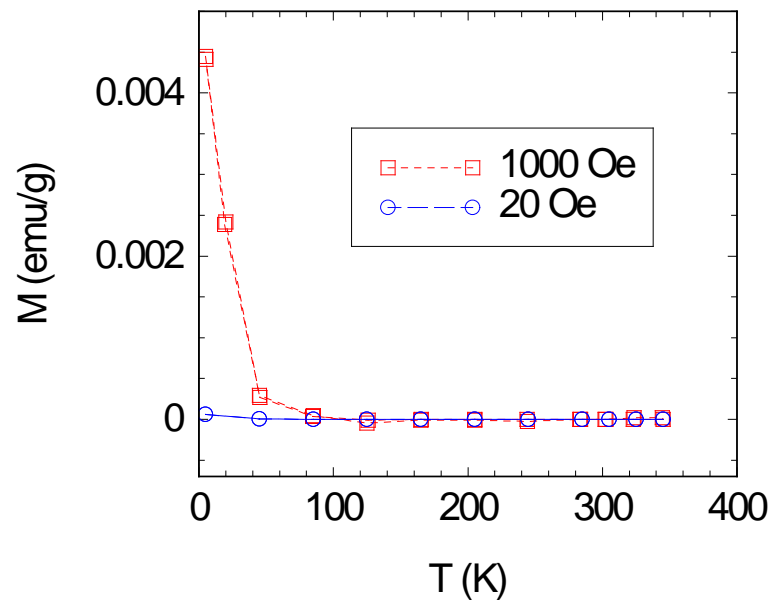
Але оскільки аналіз наших та літературних, робіт присвячених синтезу, консолідації та провідності електролітів $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ [205, 206, 250, 277], показав, що кераміка цієї композиції з розміром зерна до 10 мкм, отримана різними і набагато дешевшими методами синтезу/консолідації, показала значно вищі дані іонної провідності порівняно з нанокерамікою тієї самої композиції. Поясненням цього є саме зменшення об'єму границь зерен при збільшенні розміру зерна, причому схожу поведінку виявлено для кераміки $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$ із мікронним зерном [267, 270, 281].

Як правило, LSGM-керамічний оксид отримують для подальшого використання в якості киснево-іонного провідника при температурі близько 800 °С, 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 К 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. 4.12 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. 4.12, а) практично в 2,5 разу вища, ніж у зразка (В) (рис. 4.12, б). І понад те, у зразка (А) намагнічуваність суттєво зростає при прикладенні сильнішого магнітного поля.



a



b

a – зразок (A), температура ПС 1250 °С; *b* – зразок (B), температура ПС 1350 °С

Рисунок 4.12 – Залежність кривих намагнічування від температури для $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ -наноструктурної кераміки

Цікавим і неочікуваним є й те, що кераміка $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (зразок (A)) за 1250 °С є магніторезистивною, тоді як кераміка тієї самої композиції, але спечена при 1350 °С (зразок (B)), виявилася парамагнітною.

Для перевірки феромагнетизму кераміки $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ (зразок (А), ПС при $1250\text{ }^\circ\text{C}$) отримано петлі намагнічування при 5 та 285 К (результати вимірювань представлено на рис. 4.13). Слід також зазначити, що криві не є типовими для феромагнітних матеріалів, але 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.

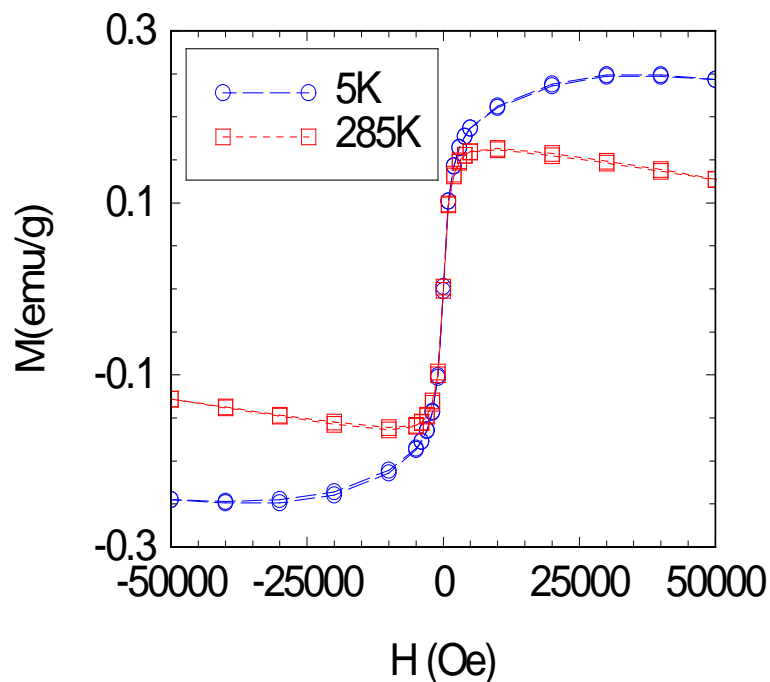


Рисунок 4.13 – Петлі намагнічування при різних температурах для $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ -наноструктурної кераміки (зразок (А)), спеченої при $1250\text{ }^\circ\text{C}$

Отримані дані свідчать, що, залежно від розміру зерна, консолідована ПС $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$ з однаковими композицією та густиною виявляє різні магнітні властивості, а, отже, зі зменшенням середнього розміру зерна наноструктурно багатокатіонного оксиду LSGM–Ce до рівня нижче 30 нм цей останній починає поводитися по-іншому і з парамагнетика стає феромагнетиком.

4.6 Висновки до розділу 4

1. 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 заздалегідь локалізованих об'ємах кожного окремого нанореактора.
2. Основним здобутком даного дослідження є успішне поєднання методик локалізації реакцій синтезу в об'ємах нанореакторів, нановибухової кальцинації/гомогенізації складу багатокатионних оксидів та методу іскроплазмового спікання. Таке поєднання трьох доволі різних методик в одну дало змогу синтезувати та консолидувати в масивні зразки надзвичайно складні чотири- та п'ятикатионні оксиди допованого оксидами стронцію та магнійгалат-лантану $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$ (LSGM) та його композиту з 2% (мас.) оксиду церію (LSGM–Ce). В результаті фіналізуючої ПС-консолідації отримано наноструктурні LSGM та LSGM–Ce.
3. Нанокристалічний (~11 нм) $LaSrGaMgCeO_{3-\delta}$ -порошок консолидовано в LSGM–Ce-нанокераміку (з середнім розміром зерна ~14 нм) низькотемпературним іскро-плазмовим спіканням при 1250 °C.
4. Аналіз магнітних властивостей отриманої нанокераміки дозволяє стверджувати, що $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Ga_{0,9}Mg_{0,1})O_{3-\delta}$, 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).
5. Методом реакційної іскро-плазмової консолидації суміші La/Sr- і Ga/Mg-продуктів хімічного синтезу отримано електроліти гомогенної композиції $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-x}$ із відносною густиною понад 90% та розміром зерна 9–20 нм. 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.

РОЗДІЛ 5 ІПС-КОНСОЛІДАЦІЯ НІТРИДНОЇ КЕРАМІКИ

5.1 Отримання нанокompозитів $Ti_{1-x}Al_xN$

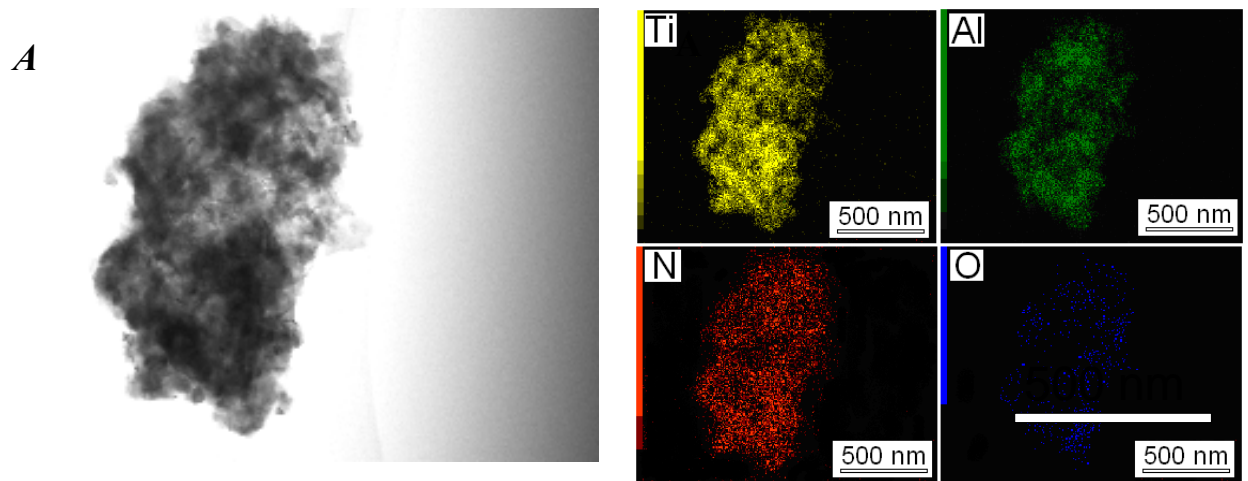
В даному розділі роботи наведено дані по ІПС-консолідації суміші нанорозмірних композитних порошоків $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$, необхідної для отримання наноструктурної $Ti_{1-x}Al_xN$ -кераміки.

Вихідні порошки $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ синтезовано з TiH_2 та Al (99,6% чистоти; виробництва Запорізького титаномagneїєвого комбінату, Україна). Суміш попередньо механічно обробляли впродовж 1 години у високоенергетичному планетарному млині (1440 об./хв) в атмосфері азоту. При цьому, як встановлено в роботі [112], в умовах механохімічного синтезу, який використовували і в даному дослідженні, максимальний ліміт розчинності алюмінію в твердому розчині $Ti_{1-x}Al_xN$ відповідає композиції $Ti_{0,75}Al_{0,25}N$. При перевищенні цієї концентрації алюмінію, після сформування твердого розчину $Ti_{0,75}Al_{0,25}N$, надлишковий алюміній азотується й формує гексагональний AlN , що в результаті дає гетерогенний композит двох сполук $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ [289, 290].

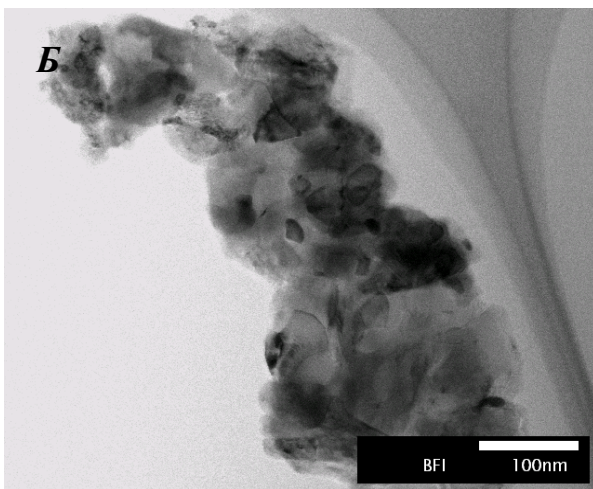
Для дослідження реакційної ІПС-консолідації композитного нанопорошку $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$, було виконано дві серії експериментів з різними вихідними концентраціями AlN та окремо спікали $Ti_{1-x}Al_xN$ - та AlN -фази.

Морфологію композитних порошоків, отриманих механохімічним синтезом, вивчали із застосуванням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ, «JEM-2100-F», «JEOL», Токіо, Японія) при напрузі 200 кВ. Фазовий склад порошку ідентифікували з використанням нанозональної ТЕМ-ЕДС-спектроскопії композиту. Фазовий склад продуктів механохімічного синтезу (вихідних порошоків) та спечених композитів визначали рентгенофазовим аналізом («Model RINT 2000», «Rigaku», Токіо, Японія) в $CuK\alpha$ -випромінюванні при 40 кВ та 50 мА і кімнатній температурі.

Для досліджень було синтезовано порошки двох композицій: *A* – $Ti_{1-x}Al_xN-10\%$ (мас.) AlN і *B* – $Ti_{1-x}Al_xN-40\%$ (мас.) AlN, що за структурою є наноструктурними агрегатами (рис. 5.1). На TEM-фотографії твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ (композиція *A*), одержаного механохімічним синтезом із картою нанозональної TEM-ЕДС-спектроскопії, чітко видно, що порошок є надзвичайно гомогенним. На відміну від порошку твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ (*A*), порошок композиції *B* складався з наноструктурних агрегатів кристалітів $Ti_{1-x}Al_xN$ з висадженими наночастинками AlN із розміром ~ 15 нм.



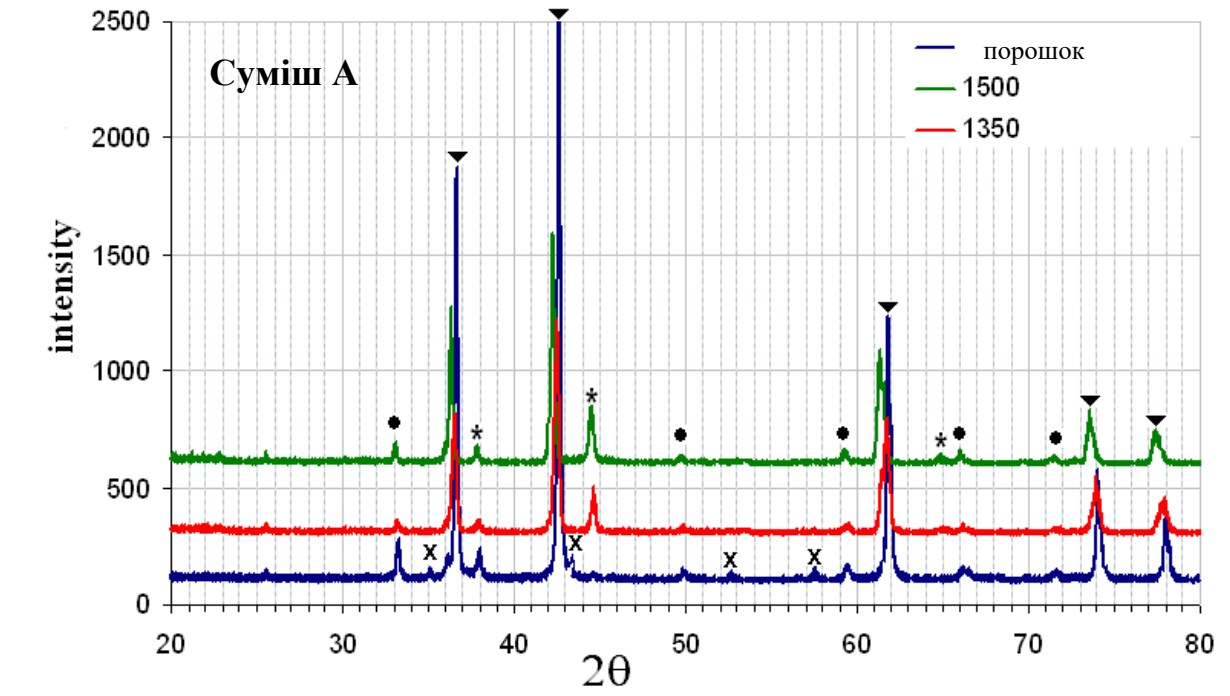
a



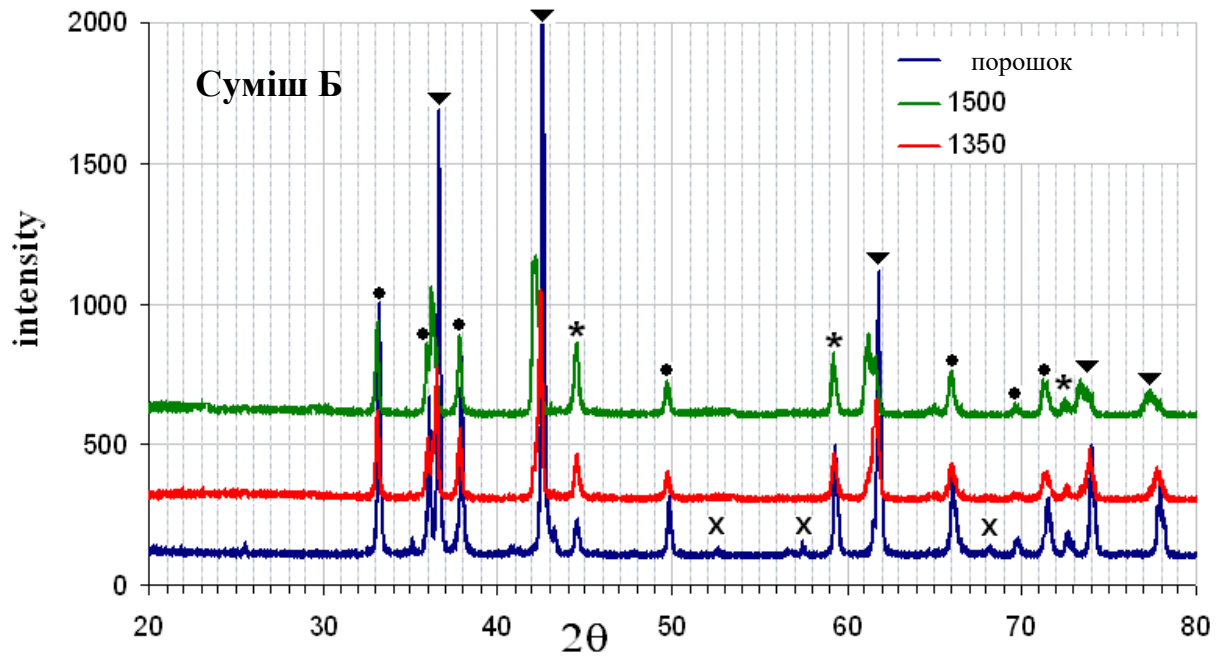
б

a) композиція *A* – агрегат твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ та карта нанозональної TEM-ЕДС-спектроскопії; *б*) композиція *B* – $Ti_{1-x}Al_xN$ (сірі кристаліти) з осадженими нанокристалітами AlN (темно-сірі кристаліти)

Рисунок 5.1 – TEM-мікроструктура механохімічно синтезованих вихідних порошків



а



б

● – AlN; ▼ – TiN; * – кубічний AlN; x – Al₂O₃

Рисунок 5.2 – Рентгенівські дифрактограми композицій А ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} + 10\%$ (мас.) AlN) та Б ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} + 40\%$ (мас.) AlN)

Додатково нанозональною ТЕМ-ЕДС-спектроскопією порошоків виявлено присутність кисню, яку можна пояснити частковим окисненням нітриду алюмінію під час зберігання.

Рентгенівський аналіз вихідних порошоків обох композицій (рис. 5.2) показав, що вихідний порошок – це гомогенна суміш фаз TiN та AlN. Фактично фаза TiN – це твердий розчин нітриду алюмінію в нітриді титану, а саме $Ti_{1-x}Al_xN$ із заздалегідь визначеною композицією $Ti_{0,75}Al_{0,25}N$. Слід зазначити, що обидві рентгенограми містять дуже широкі піки оксиду алюмінію з надзвичайно низькою інтенсивністю. Поясненням цьому є присутність тонкої плівки оксиду алюмінію на поверхні кожної наночастинки нітриду алюмінію через довготермінове зберігання порошку.

Обидві суміші А і В нанокристалічного $Ti_{1-x}Al_xN$ -AlN-композиту консолідували методом ІПС. 0,5 г кожного з отриманих порошоків засипали в графітову матрицю діаметром 10 мм і попередньо підпресовували при 25 МПа. Рівень вакууму в камері ІПС підтримувався однаковим для всіх експериментів та становив 4,5 Па. Кожен експеримент починався з попереднього нагрівання до 900 °С, ізотермічного витримання протягом 1 хв та подальшого нагрівання зі швидкістю 300 °С/хв до предетермінованої температури в інтервалі 1200–1600 °С (табл. 5.1) при початковому струмі 1000 А. Час витримання при обраній температурі становив 5–10 хвилин при дії зовнішнього тиску 25–120 МПа. Всі зразки охолоджували до 600 °С зі швидкістю охолодження 20 °С/хв, а потім зі швидкістю охолодження ІПС-машини до кімнатної температури. Мікроструктуру відшліфованих зразків (0,5 мкм, «Apex Diamond Grinding Discs», «Buhler», США) аналізували на скануючому електронному мікроскопі («Hitachi FE SEM S-4800», 5 кВ, 200 нА) без нанесення провідного покриття.

З рентгенівської дифрактограми (рис. 5.2, а) видно, що композиція спеченого при 1350 °С із 5-хвилинним витриманням зразка відрізняється від композиції вихідної суміші А. Чітко спостерігається розширення та зміщення в бік нижчих кутів рефлексів TiN в твердому розчині. При цьому

терміні ізотермічного гомогенізуючого витримування під час ІПС-консолідації параметри ґратки нітриду алюмінію збільшуються з $a = 4,218 \text{ \AA}$ (порошок після механохімії) до $4,228 \text{ \AA}$ (ІПС-консолідована кераміка), а інтенсивність рефлексів падає. Рентгенівські рефлекси оксидів алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наявні в рентгенограмах вихідного порошку, зникли в консолідованій кераміці, що повністю підтвердилося й даними нанозональної СЕМ-ЕДС-спектроскопії твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, консолідованого при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ із 5-хвилинним витримуванням (рис. 5.3). Також дані СЕМ-ЕДС-спектроскопії підтвердили існування в консолідованому ІПС-композиті фаз TiN та AlN .

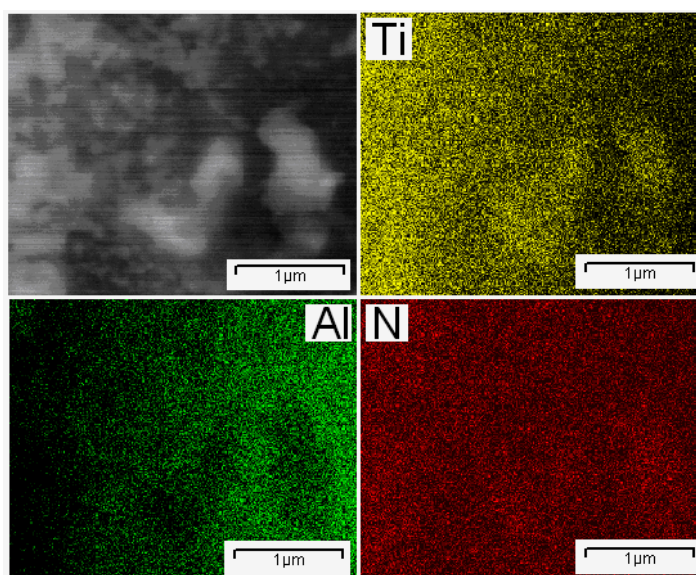


Рисунок 5.3 – Карта нанозональної СЕМ–ЕДС-спектроскопії твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ІПС, консолідованого при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ з 5-хвилинним витримуванням під тиском 120 МПа

ІПС до температури $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ призвело до більш значного зміщення рентгенівських рефлексів твердого розчину в бік менших кутів. При цьому їх «уширення» та інтенсивність залишилися такими самими, як і у випадку кераміки, консолідованої при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Параметр ґратки твердого розчину, консолідованого при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, зріс до $a = 4,251 \text{ \AA}$, а це може бути пов'язано з частковим розкладом твердого розчину, що супроводжується руйнуванням

його зерен. У свою чергу, таке руйнування зерен твердого розчину викликає зміну механічної міцності кераміки.

Рефлекси гексагонального AlN також змістилися в бік менших кутів, але їх ширина й інтенсивність не змінилися. Викликає інтерес широкий рефлекс із надзвичайно низькою інтенсивністю при $2\theta = 44\text{--}45^\circ$ на рентгенівській дифрактограмі композиції А. В результаті ІПС-консолідації при 1350 і 1500 °С інтенсивність цього рефлексу значно зросла і сформувався чіткий пік. Крім того, рефлекси при $2\theta = 64,5\text{--}65,5^\circ$ стали більш чіткими, що є прямим свідченням формування кубічного нітриду алюмінію (с-AlN) (рис. 5.2, а) з параметром ґратки $a = 4,118 \text{ \AA}$. І слід зазначити, що формування с-AlN фази в системі AlN–TiN було підтверджено також авторами роботи [111].

Таблиця 5.1 – Умови ІПС-консолідації та властивості керамічних композитів (швидкість нагрівання 300 °С/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	Ti _{1-x} Al _x N– 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	Ti _{1-x} Al _x N– 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

На рис. 5.4 (а, б) наведено СЕМ-мікроструктури кераміки композиції А, консолідованої ІПС при 1500 і 1600 °С з 5-хвилинним витриманням при тиску 120 МПа, де чітко видно механізм розкладу зерен $Ti_{1-x}Al_xN$. 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 °С, до 17,53 ГПа для кераміки, консолідованої при 1600 °С (див. табл. 5.1 [144]).

На рис. 5.2, б наведено XRD-дифрактограми кераміки композиції Б, в якій було збільшено вміст нітриду алюмінію. Як і для композиції А, кераміка композиції Б, консолідована при 1350 °С, продемонструвала зміщення рентгенівських рефлексів в бік малих кутів. Водночас, зразок Б, консолідований ІПС до 1500 °С при тих самих умовах, що й кераміка композиції А, продемонстрував значне уширення рефлексів й зниження їх інтенсивності на високих кутах. Останнє може бути пояснено розкладом вже консолідованого твердого розчину, а саме руйнуванням зерен (що чітко видно на рис. 5.5).

Інтенсивність рентгенівських рефлексів AlN у композиті теж дещо знизилася порівняно з рефlekсами нітриду алюмінію у вихідному порошку, але інші параметри залишилися незмінними. Відмінністю композиції Б є присутність фази с-AlN у вихідному порошку. Високотемпературна ІПС-консолідація призвела до збільшення вмісту с-AlN через частковий розклад твердого розчину й випадіння додаткового кубічного нітриду алюмінію.

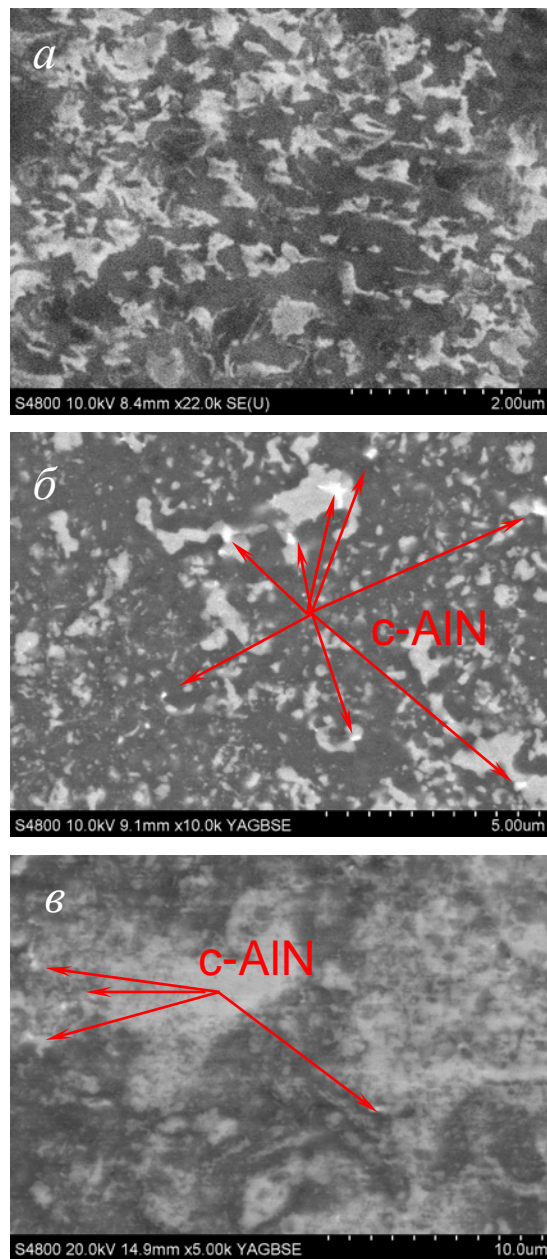
Лінійність температурної залежності густини композиту $Ti_{1-x}Al_xN$ -AlN характерна для обох композитів А і Б, отриманих ІПС із температурами ізотермічного витримання 1350–1600 °С і максимальним прикладеним тиском 120 МПа. Отримана залежність добре корелює з тими самими даними, отриманими для TiN і AlN (див. табл. 5.1). Згідно з цими даними, густина зразків композиції А зростає зі збільшенням вмісту твердого розчину,

але все ж нижча за густину TiN ($5,21 \text{ г/см}^3$). Залежність густини спеченого композиту *B*, що містить більше AlN, від температури витримування при ІПС також є типовою.

Водночас, вище $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ густина композиту *B* значно перевищує значення щільного AlN (табл. 5.1). СЕМ-мікроструктури наноструктурного керамічного композиту отриманого ІПС порошку *B* з ізотермічною витримкою при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ наведено на рис. 5.4. Темно-сірі нерівномірні зерна (розмір $70\text{--}300 \text{ нм}$) нітриду алюмінію оточені зернами $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ із діапазоном розмірів $100\text{--}200 \text{ нм}$. Гетерогенність зерен $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 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 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

Твердість композиту зростає зі збільшенням температури витримування при ІПС, супроводжуваним зростанням густини композитів *A* і *B* та мінімізацією залишкової поруватості. Після 5 хв витримування при $1350\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ твердість зразків із більшим вмістом твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (композит *A*) зростає з $12,47$ до $17,53 \text{ ГПа}$, а тим часом твердість композиту *B* з більшим вмістом нітриду алюмінію сягає лише $12,56$ та $13,84 \text{ ГПа}$ відповідно (табл. 5.1 [144]).

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 ІПС нанокompозиту $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Крім того, отриманий твердий розчин $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 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.



a) 1500 °C; *б)* 1600 °C; *в)* руйнування початкової структури твердого розчину в спеченому зразку з випадінням (*ex-solution*) кубічного AlN

Рисунок 5.4 – СЕМ-фотографії композитів А, отриманих ПС

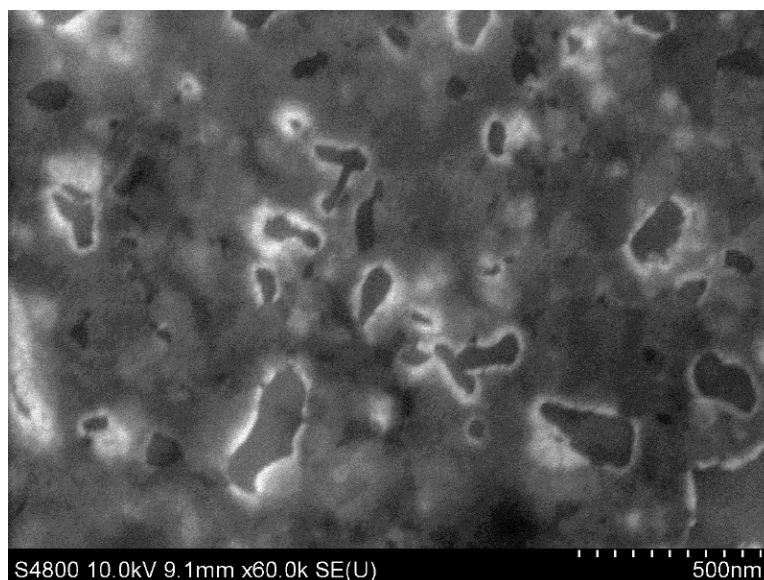


Рисунок 5.5 – Наноструктурний композит *Б*, консолідований ІПС при 1600 °С

Отже, через підвищення температури консолідації і часу витримування при ІПС тріщиностійкість композиту *А* зменшується з 9,22–8,81 МПа·м^{1/2} до 7,25–6,29 МПа·м^{1/2} (табл. 5.1). Крім того, зниження тріщиностійкості викликане руйнуванням зерен твердого розчину при температурах ІПС 1500 і 1600 °С, а це також полегшує розвиток тріщини під індентором. Збільшення вмісту крихкого AlN також зменшує тріщиностійкість композиту (рис. 5.4, б, в).

5.1.1 Реакційна консолідація нанокompозиту $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армованого нанокристаллами нітриду алюмінію

Для оптимізації механічних властивостей композиту твердого розчину нітриду алюмінію в нітриді титану синтезували порошок складу $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$. Консолідацію методом ІПС нанокристалічного порошку проводили без застосування будь яких добавок у заданих температурно-часових умовах (п. 5.1) та з прикладенням тиску 120 МПа.

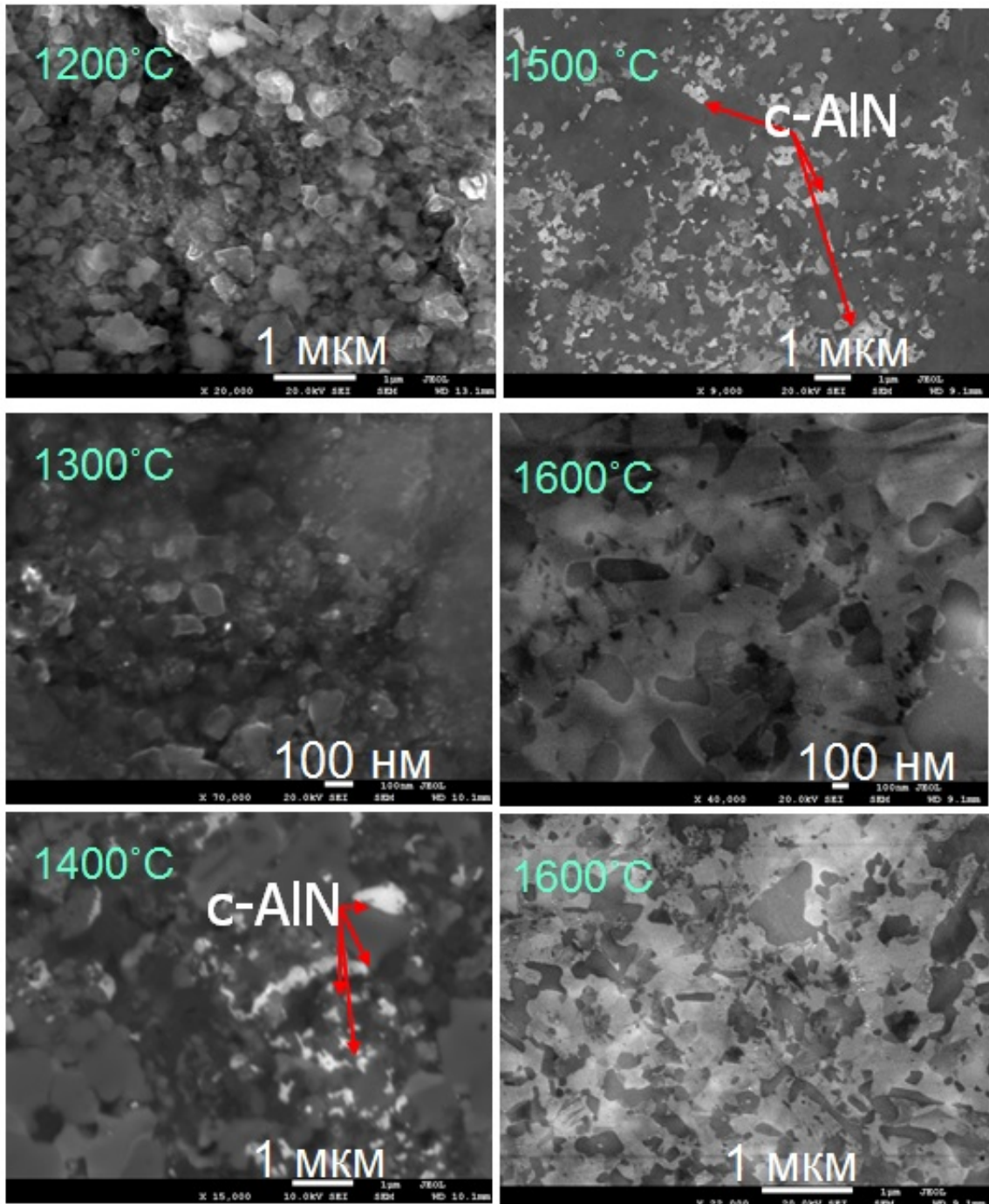


Рисунок 5.6 – Еволюція мікроструктури і фазові перетворення в нанокompозиті $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ при ПС-реакційній консолідації в інтервалі температур 1200–1600 °C

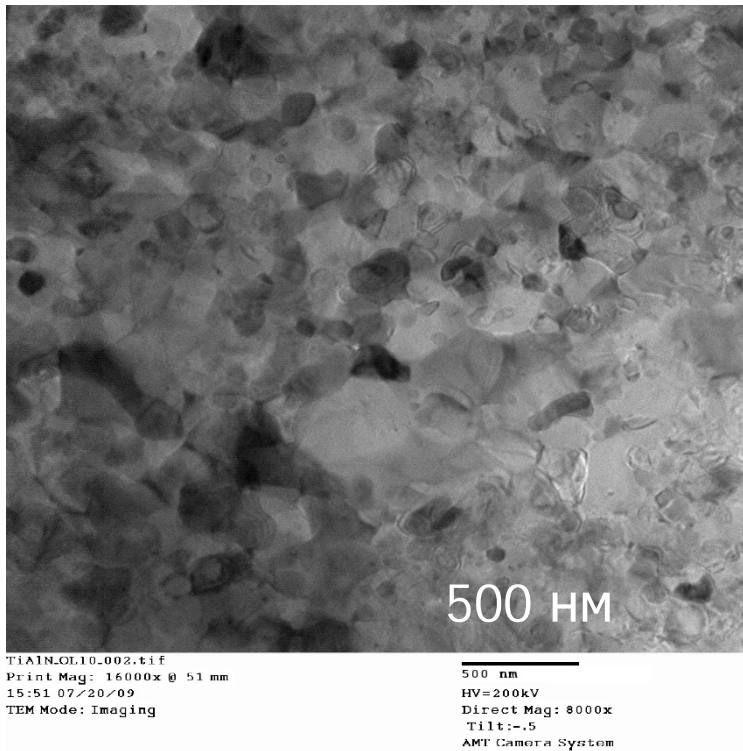
Рентгенофазовий аналіз показав, що в результаті ПС з витримуванням при 1400 °C інтенсивність рефлексів c-AlN, $2\theta = 44,7^\circ$ (100) збільшується та з'являються додаткові рефлекси відповідно при $2\theta = 38^\circ$ і $64,8^\circ$. Деяке

зміщення рефлексів $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ в бік менших кутів є чітким свідченням збільшення параметрів ґратки – утворення твердого розчину. Це дозволяє зробити висновок, що при 1400 °С формується кубічний нітрид алюмінію, що призводить до структурної трансформації в твердому розчині $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$. При цьому у випадку ІПС у вакуумі формування $c-AlN$ менш виражене в порівнянні з таким самим процесом, але в атмосфері азоту.

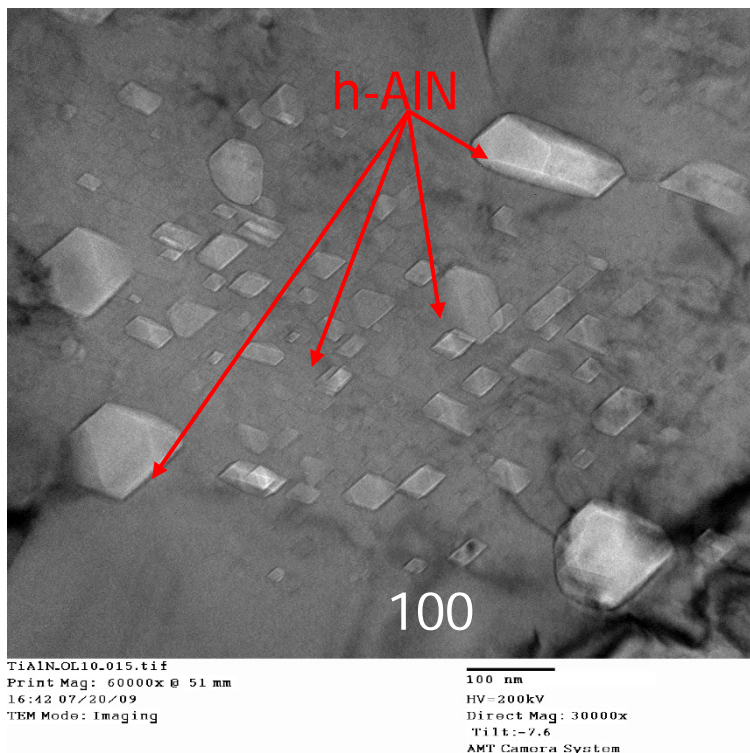
Подальше підвищення температури ІПС до 1500 °С призводить до зниження вмісту $c-AlN$ з одночасним підвищенням концентрації в системі гексагонального AlN ($h-AlN$). Особливістю цього процесу є також те, що середній розмір зерна твердого розчину $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ після ІПС із витриманням при 1600 °С менший за середній розмір зерна після ІПС із витриманням при 1400 °С.

Після ІПС із витриманням при 1600 °С у результаті розкладу метастабільних фаз твердого розчину випадає не кубічний, а переважно гексагональний AlN . Відомо що $h-AlN$ значно твердіший за $c-AlN$. Реакційна ІПС консолідація кубічного нанокompозиту 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 іскроплазмового спікання дозволила отримати композитну нанокераміку з твердістю за Віккерсом 17–21 ГПа (після ІПС при 1500 °С) та 24–29 ГПа (в результаті ІПС при 1600 °С).



a



б

Рисунок 5.7 – ТЕМ-фотографії наноструктурного кубічного $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$ (а), армованого нанокристаллами $h-AlN$ (б), отриманого ПС-консолідацією при $1600\text{ }^{\circ}C$

5.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ нанокompозити, отримані нітруванням TiSi_2 та консолідацією шляхом гарячого пресування та ШС

Одним із кращих армуючих провідних компонентів, що додаються в композит на основі Si_3N_4 , є нітрид титану (TiN) з його високою електропровідністю ($4.6 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), міцністю, твердістю, точкою плавлення 2950°C , надзвичайною хімічною стабільністю й непоганою пластичністю [128, 129]. Нітрид титану армує матричний Si_3N_4 передусім за рахунок механізму мікророзтріскування, викликаного напруженням, через різницю значень модулів пружності та коефіцієнтів термічного розширення нітриду кремнію та нітриду титану [124], що призводить до підвищення тріщиностійкості фактично на 100% [120]. Така особливість даного композиту кардинально збільшує міцність при кімнатній температурі, покращує поведінку кераміки на основі Si_3N_4 під час консолідації, але одночасно цей композит менш стійкий до окиснення і, як результат, має гірші високотемпературні механічні властивості, що суттєво залежать від вмісту TiN у композиті. Саме тому вміст TiN зазвичай лімітовано 25–40% (об.) (37–52% (мас.) і такий вміст нітриду титану є оптимальним для створення тривимірної сітки, що дає змогу покращити механічні властивості без суттєвого погіршення стійкості до окислення [131].

Фактично всі методи отримання $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ -композитів починаються з механічного змішування початкових компонентів, але вони не дають гомогенного розподілу нітриду титану в матричному нітриді кремнію, а, отже, не призводять до утворення тривимірної сітки TiN у матриці нітриду кремнію і не забезпечують задовільної електропровідності в щільному й масивному композиті [119–129, 291- 294].

В даній роботі було використано порошки титану (чистота 99,6%; Запорізький титаномагнієвий комбінат) та кремнію (чистота 99,99%; Світловодський комбінат важких сплавів), які використовували для отримання прекурсора TiSi_2 при температурі до 1100°C , коли час

витримування становив 1 годину в вакуумній печі «SShVL–0.6/0.5». Для активації вихідної суміші порошок механічно активували у високоенергетичному планетарному млині (1440 об/хв) впродовж 45 хвилин в атмосфері азоту в сталевому контейнері з розмельними тілами тієї самої композиції, що й контейнер. Після механоактивації порошок TiSi_2 азотували в печі «SUOL-0.4-2.5/15-II» (Україна) при нагріванні до 900–1400 °C із витримуванням 1–3 години в потоці азоту. Оптимізація режиму синтезу показала, що кращу морфологію порошку композиту Si_3N_4 –40TiN (40% (мас.) нітриду титану) отримано після одногодинного витримування при 1200 °C. Саме цей склад порошку використовували для змішування (в шаровому млині впродовж 3 годин в етанолі) з активаторами спікання: 6% (мас.) Y_2O_3 і 2% (мас.) Al_2O_3 . В якості ж активаторів спікання Si_3N_4 –40TiN було обрано оксид ітрію Y_2O_3 (чистота 99,9%; Харківський завод хімреактивів) та оксид алюмінію Al_2O_3 (чистота 99,9%; Донецький завод «Реактивелектрон»).

Морфологію отриманого порошку аналізували так само, як і композитів $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (п. 5.1 даного розділу). Відносну питому поверхню порошоків аналізували методом термічної десорбції азоту. Розмір частинок порошку контролювали лазерним аналізатором «Zetasizer» методами фотон-кореляційної спектроскопії (PCS) та динамічного розсіювання світла аналізатором розміру наночастинок («Microtrac Version 10.4.0-225F», «Nikkiso», Осака, Японія). Для обох аналізів готували водну суспензію – ~5 мг порошку, диспергованого в дистильованій воді.

Доведено, що механоактивація TiSi_2 значно підвищує швидкість формування нітридів порівняно з традиційними методами отримання нітридів Si_3N_4 та TiN [291]. Крім того, дані, наведені в табл. 5.2, показують, що формування нітриду титану починається при температурі не нижче 900 °C. При подальшому нагріванні до 1100 °C вміст азоту в продуктах азотування різко зростає, що є підтвердженням утворення нітриду кремнію, тоді як підвищення температури азотування з 1200 до 1400 °C, а часу витримування з 1 до 3 годин не змінюють композицію продукту реакції.

Єдиним винятком є зменшення вмісту α - Si_3N_4 відносно до β - Si_3N_4 , починаючи з 1300 °С, й одночасне збільшення загального вмісту азоту в продукті азотування. Так, значення відносної питомої поверхні продуктів азотування при 1400 °С в 2,5 разу нижче за значення питомої поверхні порошку, азотованого при 1200 °С.

За даними рентгенофазового аналізу (табл. 5.2), при азотуванні вихідного TiSi_2 предомінантно утворюється α - Si_3N_4 . Авторами роботи [291] також визначено, що формування як α - Si_3N_4 , так і β - Si_3N_4 -фаз залежить від методу перенесення кремнію та азоту в зону реакції. При цьому реакція між газифікованим (парами) кремнієм та азотом призводить до росту α -фази, тоді як реакція твердого кремнію з дифундуючим азотом спричинює утворення β - Si_3N_4 . І зазначимо також, що інтенсивна механоактивація порошку TiSi_2 має наслідком високу дефектність його кристалічної ґратки, а це спрощує утворення Si_3N_4 через газофазні реакції.

Згідно з результатами просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ), наведеними на рис. 5.8, механоактивований TiSi_2 складається з агломератів 300–500 нм, що, в свою чергу, складаються з 5–8 нм нанокристалітів.

Отже, азотування порошку TiSi_2 може бути описано такими реакціями:



І понад те, також може мати місце така реакція:



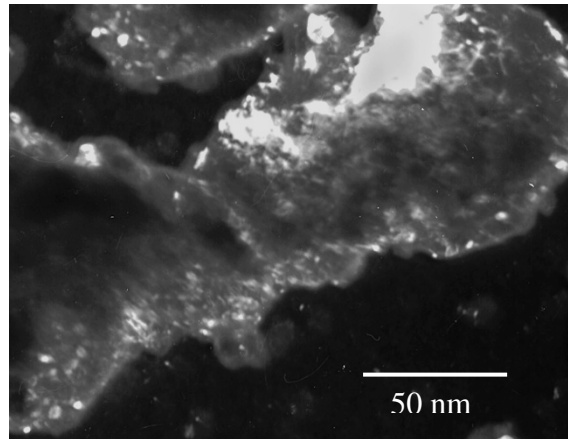
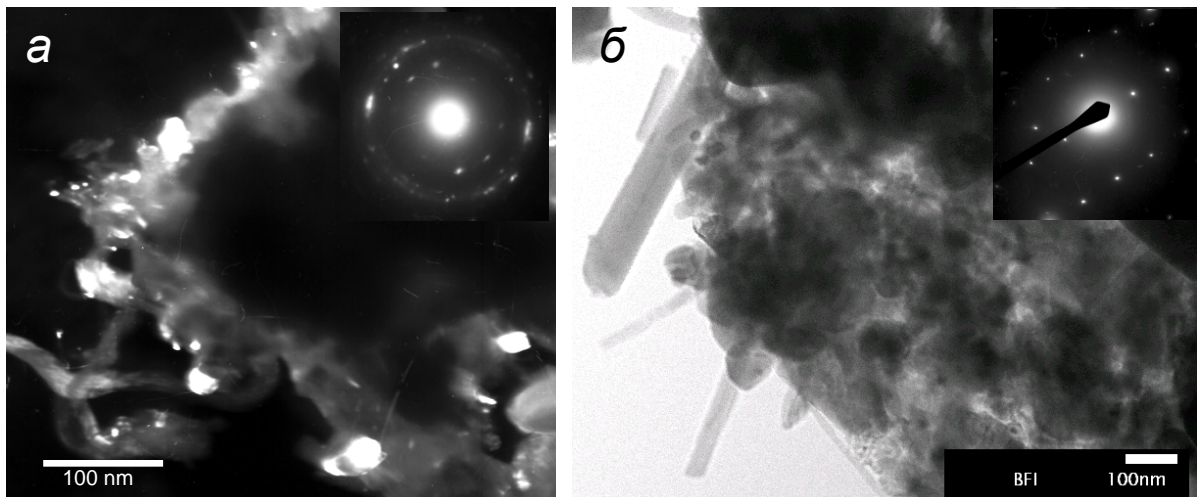


Рисунок 5.8 – Типова TEM-фотографія щільного наноструктурного агломерату TiSi_2



а) $T_{\text{азотування}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ з електронною дифракцією (I – 200_{TiN} , II – 111_{Si}) вибраної ділянки агрегату; світлі частинки TiN з розміром 30 – 40 нм; *б*) TEM-фотографія нанокompозитного порошку Si_3N_4 –40% (мас.) TiN ($T_{\text{азотування}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) із кристалічними волокнами Si_3N_4 ; електронна дифракція кристалічного волокна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Рисунок 5.9 – TEM-фотографії агрегованих композитних нанопорошків, отриманих азотуванням дисиліциду титану

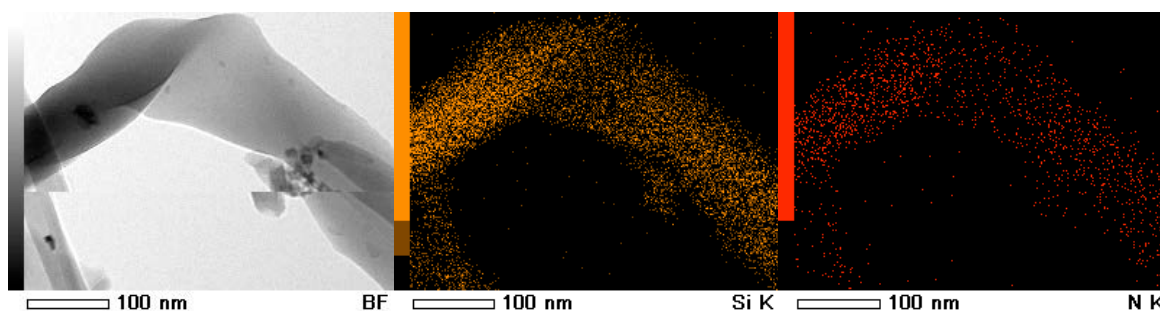


Рисунок 5.10 – ТЕМ-ЕДС-карта порошку Si_3N_4 –40% (мас.) TiN

Таблиця 5.2. Умови отримання, властивості й дані хімічного та рентгенофазового аналізів продуктів азотування дисиліциду титану

Температура азотування, °С	Час витримання, год	Відносна питома поверхня порошків, $\text{м}^2/\text{г}$	Вміст азоту в продукті, % (мас.)	Фазовий склад за даними рентгенофазового аналізу
900	1	5,0	7,4	TiSi ₂ , TiN, Si, SiO ₂ (t)*
1000	1	5,7	8,8	TiSi ₂ , TiN, Si, SiO ₂ (t)
1100	1	7,3	27,2	TiN, α -Si ₃ N ₄ , TiSi ₂ (t), SiO ₂ (t), β -Si ₃ N ₄ (t)
1100	2	7,3	27,4	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ (t), TiSi ₂ (t), SiO ₂ (t)
1200	1	11,5	28,0	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ (t), SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)
1200	2	11,4	28,0	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ (t), SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)
1300	1	6,8	28,3	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)
1300	2	6,6	28,3	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)
1300	3	6,6	28,3	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)
1400	1	4,5	27,5	TiN, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ (t), TiSi ₂ (t)

*(t) – сліди

На рис. 5.9 наведено ТЕМ-фотографії агломерованих нанокompatитних порошків, азотованих при 1100 (а) та 1200 (б) °С. В обох випадках продукт азотування – це агломерати 0,3–2 мкм, що за даними рентгенівського мікроаналізу складаються з гомогенної суміші TiN- та Si₃N₄-

фаз. Визначено, що порошки нітридів складаються з наночастинок нерегулярної форми, що утворилися на поверхні більших частинок; також з кристалітів і волокон з діаметром від кількох нанометрів до $\sim 0,2$ мкм з довжиною 0,1–2 мкм. ТЕМ-ЕДС-карта, наведена на рис. 5.10, ідентифікує фазу Si_3N_4 . Додатково слід зазначити, що кількість Si_3N_4 -волокон (рис. 5.9, б та табл. 5.2) зростає зі збільшенням температури азотування. Цей феномен може бути використано для додаткового зміцнення консолідованого композиту.

Розмір частинок порошку 60% (мас.) Si_3N_4 –40% (мас.) TiN , отриманого азотуванням дисиліциду титану впродовж 1 год при 1200 °С, наведено на рис. 5.11. Видно, що порошок бімодальний і близько 60% від усієї його маси має розмір 15–140 нм, а решта 40% частинок є спеченими агломератами з розмірами 0,4–1 мкм. Комплексний аналіз даних ТЕМ по розподілу частинок за розмірами дозволив зробити висновок, що частинки (кристаліти) із розміром 15–140 нм – це індивідуальні частинки нітридів (в основному вони є волокнами нітриду кремнію). Агломерати ж складаються зі спечених під час азотування частинок нітридів кремнію та титану.

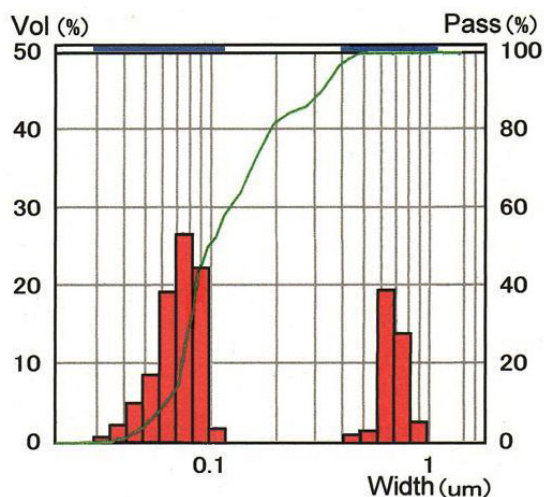


Рисунок 5.11 – Розмір частинок порошку 60% (мас.) Si_3N_4 –40% (мас.) TiN , отриманого азотуванням дисиліциду титану впродовж 1 год при 1200 °С

Таким чином, метод азотування порошку дисиліциду титану (TiSi_2) дав можливість отримання композитного порошку нітриду кремнію–нітриду титану з вмістом останнього близько 40% (мас.) із надзвичайно гомогенним розподілом провідної фази та високим значенням відносної питомої поверхні синтезованих порошків. І понад те, дисиліцид титану має набагато меншу термодинамічну стабільність порівняно з отриманими фазами, що й визначає напрям проходження термодинамічних реакцій [291].

5.3 ІПС та гаряче пресування наноструктурних композитів Si_3N_4 –40TiN з легуючими добавками оксидів Y_2O_3 і Al_2O_3

Гаряче пресування (ГП) суміші (Si_3N_4 –40TiN) + 6% (мас.) Y_2O_3 + 2% (мас.) Al_2O_3 виконували в графітовій матриці, при тиску 30 МПа, без захисної атмосфери, зі швидким нагріванням до 1800 °С, витримуванням протягом 30 хвилин та повільним охолодженням (100 °С за хвилину). Зразки після ГП були порізані на балочки 6×6×36 мм.

ІПС виконували при початковому тиску 25 МПа зі швидкістю нагрівання 300 або 500 °С/хв (табл. 5.3) зі стартовим струмом 1000 А [292], з витримкою при температурі 10 хвилин та прикладеним тиском від початкового 25 МПа до 140 МПа.

Спечені й відшліфовані зразки аналізували на «Hitachi FE SEM S-4800». Твердість за Вікерсом (HV) аналізували під навантаженням 300 г із витримуванням при навантаженні 15 с. Тріщиностійкість визначали за довжиною радіальних тріщин, а міцність – триточковим методом на вигин.

Для порівняльного аналізу особливостей ГП та ІПС вибрано порошок композиту, отриманий азотуванням впродовж 1 години при 1200 °С (табл. 5.2 та рис. 5.11). Цей вибір продиктовано такими аргументами, як: (1) завершеність реакцій азотування; (2) найкраще з отриманих співвідношення розмірів частинок (волокон) обох нітридів; (3) інтегральна питома поверхня; (4) морфологія порошків; (5) максимальний вміст волокон нітриду кремнію.

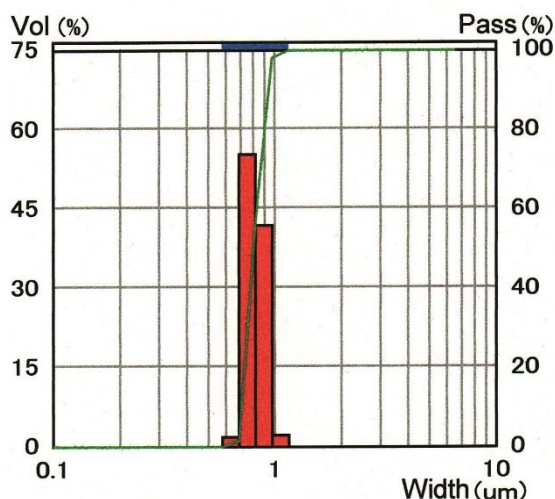
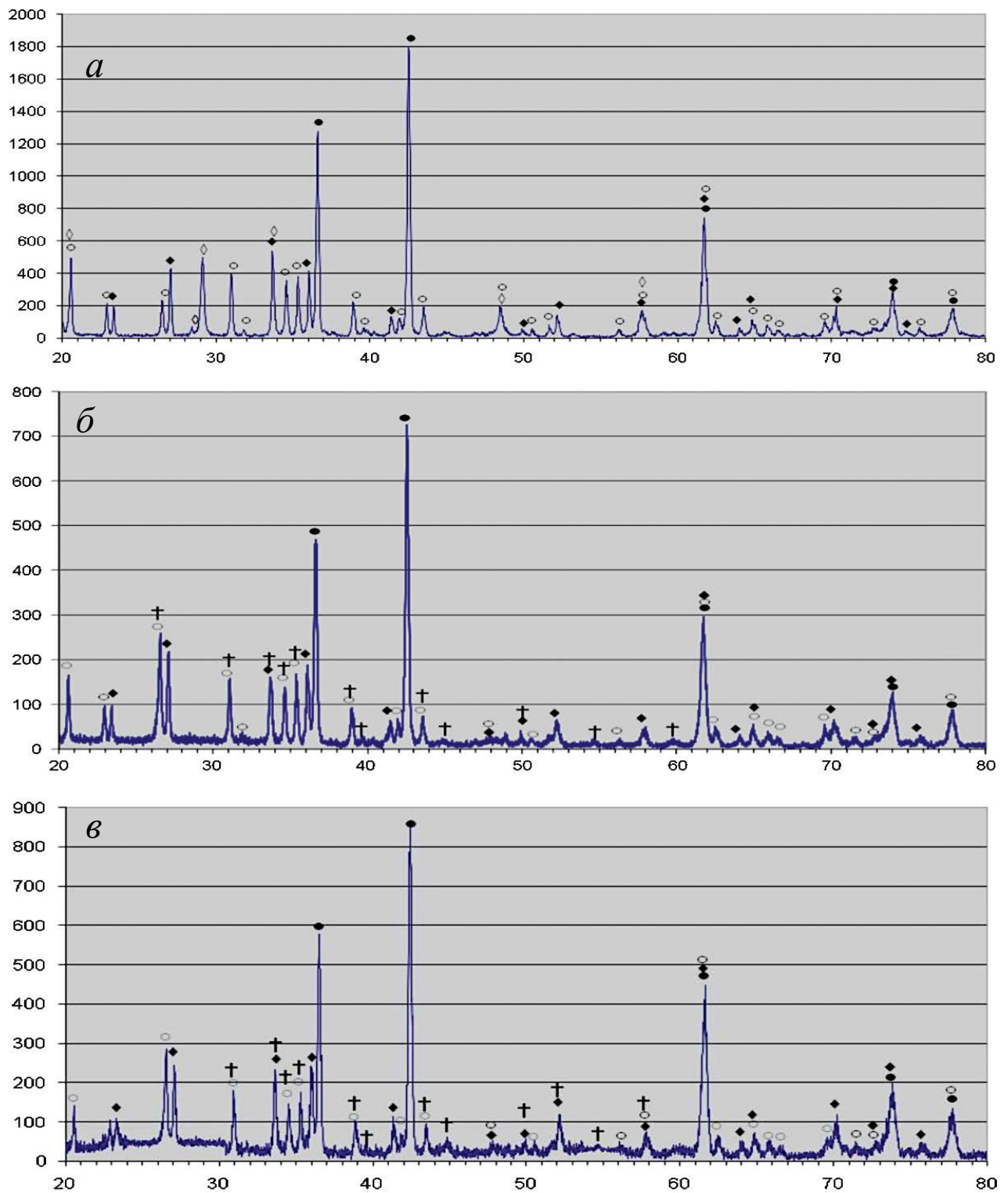


Рисунок 5.12 – Розмір частинок нанокompозиту 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 , що використовувався для ГП та ІПС

Наноструктурний порошок суміші нітридів титану та кремнію змішували в шаровому млині впродовж 3 годин в етанолі з акселераторами спікання в пропорції: 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN) + 6% (мас.) Y_2O_3 + 2% (мас.) Al_2O_3 . На рис. 5.12 наведено розподіл частинок суміші оксидів ітрію та алюмінію з нітридами титану та кремнію. Суміш нанокompозиту 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN) з 6% (мас.) Y_2O_3 і 2% (мас.) Al_2O_3 показав дуже вузький розподіл частинок (агломератів) із середнім розміром частинок $\sim 0,8$ мкм.

На рис. 5.13, *a* наведено рентгенівську дифрактограму суміші $60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN –6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 . Ідентифіковано дифракційні піки α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , TiN та Y_2O_3 . Відповідно, на рис. 5.13, *б* і *в* представлені рентгенограми спеченої кераміки. На відміну від початкової суміші, в спечених зразках, крім піків, що відповідають нітридам титану та кремнію, з'являються дифракційні піки ітрій–алюмінієвого гранату $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$.

Слід зазначити, що отримана ІПС кераміка 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 не показала помітного зсуву рентгенівських піків та зміни їх інтенсивностей відносно їх положення для початкової суміші. Також під час ІПС не відбувається $\alpha \rightarrow \beta$ трансформація в нітриді кремнію і співвідношення α - Si_3N_4 до β - Si_3N_4 залишається практично незмінним.



a) суміш 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}40\text{TiN}$) з 6% (мас.) Y_2O_3 і 2% (мас.) Al_2O_3 ;

б) композит, консолідований ПС у режимі *3a* ($T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ хв}$);

в) режим *4a* ($T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ хв}$); \circ – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; \blacklozenge – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; \bullet – TiN ; \diamond –

Y_2O_3 ; \dagger – $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

Рисунок 5.13 – Рентгенівські дифрактограми

Натомість під час довготривалого високотемпературного ІПС формується зерногранична фаза, якою в даному випадку ідентифіковано ітрій-алюмінієвий гранат $Y_4Al_2O_9$, що заважає безпосередньому контакту між сусідніми зернами TiN в $60Si_3N_4-40TiN$ -композиті, і, як результат, погіршує електропровідність цього композиту. Такий самий феномен кристалізації зернограничної фази при ІПС $Si_3N_4-40TiN$ помічений авторами роботи [121].

Згідно з даними рентгенофазового аналізу гарячепресованого композиту тієї самої початкової композиції 92% (мас.) ($60Si_3N_4-40TiN$)-6% (мас.) Y_2O_3 -2% (мас.) Al_2O_3 , інтенсивність дифракційних піків нітриду титану залишається незмінною. Водночас, інтенсивність піків α - та β - Si_3N_4 сильно змінюється. Це свідчить про неповну трансформацію $\alpha \rightarrow \beta$ нітриду кремнію зі зменшенням співвідношення α - Si_3N_4/β - Si_3N_4 . Можливого утворення зернограничної фази (ітрій-алюмінієвого гранату), як у випадку консолідації ІПС, у випадку ГП не зафіксовано.

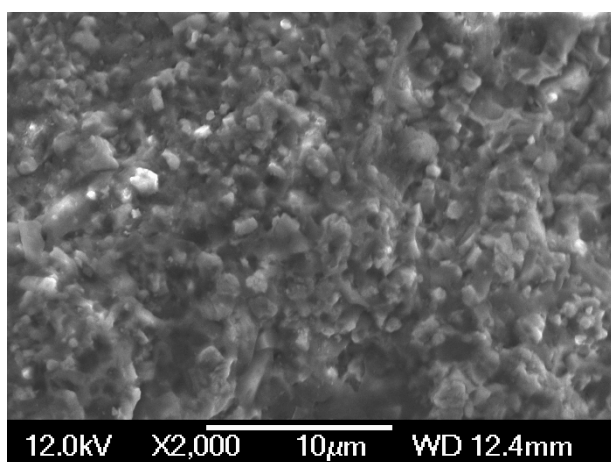


Рисунок 5.14 – СЕМ-мікроструктура 92% (мас.) ($60Si_3N_4-40TiN$)-6% (мас.) Y_2O_3 -2% (мас.) Al_2O_3 -композиту, консолідованого ГП 30 хвилин при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 МПа; відносна густина $\rho \approx 98,9$

СЕМ-фотографії $60Si_3N_4-40TiN$ -композиту, консолідованого в режимі ГП 30 хвилин при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 МПа, наведено на рис. 5.14. Кераміка складається з 0,7–1,7 мкм зерен нітриду титану і 1–2 мкм зерен нітриду

кремнію та деякої кількості підсилюючих волокон нітриду кремнію діаметром 0,2 мкм і довжиною 2–4 мкм. Відносна густина зразка – ~99,2 %.

В табл. 5.3 наведено умови ІПС-консолідації нанокераміки композиту нітридів кремнію та титану, діапазон розмірів зерна окремо для Si_3N_4 і TiN в залежності від режиму консолідації, а також механічні характеристики спечених зразків (це, зокрема, результати консолідації і механічні властивості кераміки, отриманої шляхом ІПС одного порошку за п'ятьма режимами спікання). Тиск при ІПС за режимами *1a–4a* поступово збільшували з 50 до 110–120 МПа впродовж ізотермічного витримування. Залежно від умов консолідації, відносна густина зразка підвищується з 86,6% (режим *1a*) до 98,4% (режим *5a*). Шляхом ІПС впродовж 10 хв при 1400 °С отримано нанокompозит із розмірами зерен у Si_3N_4 60–180 нм, а у TiN 70–310 нм, однак густина цієї кераміки становила лише 91,5%. Збільшення ж температури ІПС-витримування до 1500 °С (режим *4a*) дозволило ущільнити композит до 97,6%, але розміри зерен Si_3N_4 і TiN також зросли.

Таблиця 5.3 – Умови ІПС-консолідації, розміри зерен нітриду титану та нітриду кремнію, механічні властивості консолідованої кераміки складу 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}40\text{TiN}$)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 [292]

Код зразка, умови ІПС	Відносна густина ρ , %	Розмір зерна		Твердість за Віккерсом HV , ГПа	Тріщино-стійкість K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
		Si_3N_4 , нм	TiN , нм		
<i>1a</i> – 1400 °С, $\tau = 5$ хв (200°С/хв)	86,6	40–170	70–290	7,51	4,87–4,93
<i>2a</i> – 1500 °С, $\tau = 5$ хв (300°С/хв)	95,3	60–190	80–340	10,62	6,83–7,37
<i>3a</i> – 1400 °С, $\tau = 10$ хв (300 °С/хв)	91,5	60–180	70–310	8,97	4,92–5,23
<i>4a</i> – 1500 °С, $\tau = 10$ хв (300 °С/хв)	97,6	60–210	80–380	10,69	6,78–7,06
<i>5a</i> – 1450 °С, $\tau = 30$ хв (500 °С/хв)	98,4	80–470	90–610	13,12	6,98–8,71

СЕМ-мікроструктуру 60Si₃N₄-40TiN- нанокompозиту, консолідованого ІПС за режимом 4a, наведено на рис. 5.15. Композит, отриманий за цим режимом, демонструє задовільну гомогенність розподілу Si₃N₄- і TiN-зерен і практично 50% нанорозмірних (менших за 100 нм) зерен обох нітридів. Щільні зразки отримано за режимом 5a: нагрівання до 1450 °С зі швидкістю 500 °С за хвилину, час витримування 30 хвилин з поступовим підйомом тиску з 50 до 140 МПа (див. табл. 5.3).

На рис. 5.15 і 5.16 наведено СЕМ-мікроструктури 60Si₃N₄-40TiN- нанокompозиту час витримування при 1500 °С 10 та 30 хвилин відповідно. З розподілу розмірів зерен обох нітридів (табл. 5.3) можна зробити висновок, що витримування ($\tau = 30$ хвилин) у будь-якому випадку призводить до огрубіння зерен і Si₃N₄, і TiN, але ~35% зерен залишаються нанорозмірними.

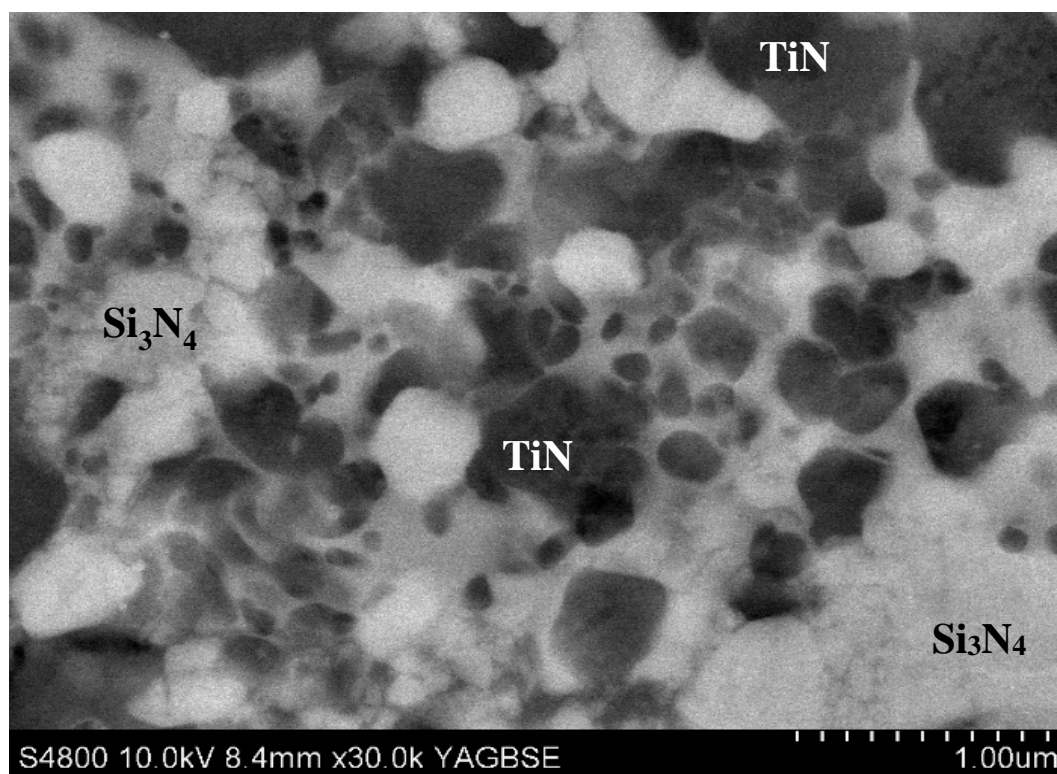


Рисунок 5.15 – СЕМ-мікроструктура 60 мас.% Si₃N₄ – 40 мас.% TiN нанокompозиту отриманого ІПС: час витримування 10 хвилин при 1500 °С; швидкість нагрівання 300 °С за хвилину; відносна густина $\rho \approx 97,6\%$

СЕМ-ЕДС-карту наноструктурної кераміки складу 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 наведено на рис. 5.17. Кераміка, отримана за режимом 4a, показала надзвичайно гомогенний розподіл ітрію та алюмінію (ітрій–алюмінієвого гранату) в матричному Si_3N_4 – TiN -композиті. Цей результат дозволяє зробити висновок про можливість кардинального зниження температури ПС-консолідації і значно зменшити зерна двокомпонентної нітридної кераміки. Кераміка ж, отримана ГП, має, на відміну від ПС, значно грубіше зерно.

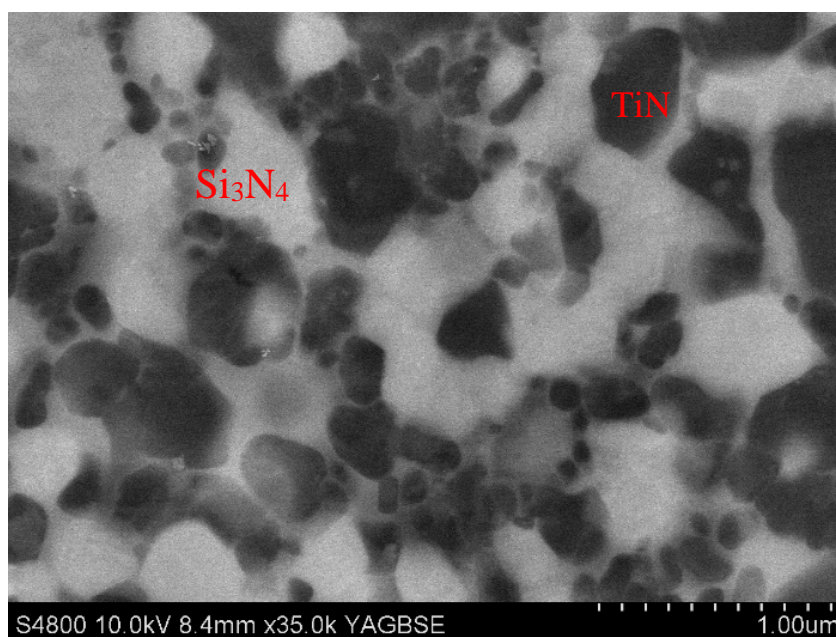


Рисунок 5.16 – СЕМ-мікроструктура 60% (мас.) Si_3N_4 –40% (мас.) TiN -нанокомпозиту, отриманого ПС: час витримування 30 хвилин при $1500\text{ }^\circ\text{C}$; швидкість нагрівання $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$; відносна густина $\rho \approx 98,4\%$

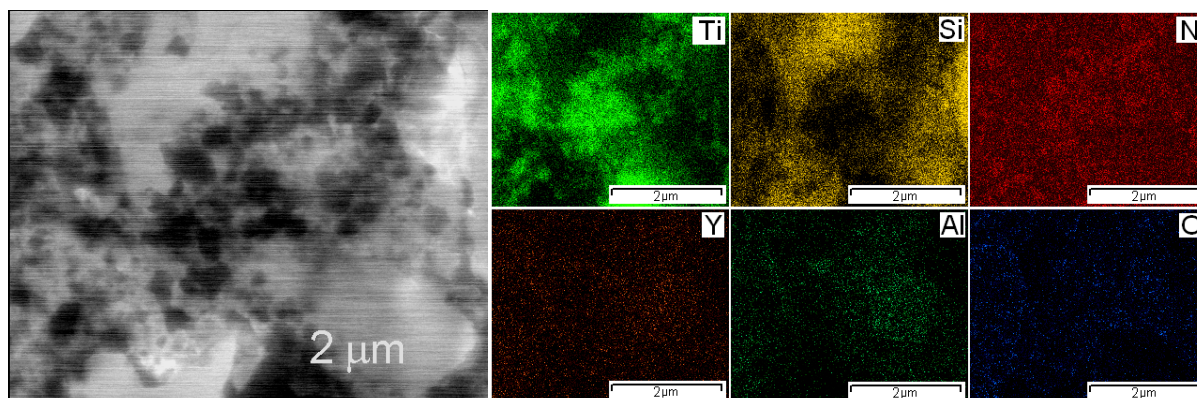


Рисунок 5.17 – СЕМ-ЕДС-карта наноструктурної консолідованої ПС-кераміки складу 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4$ – 40TiN)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3

5.4 Механічні властивості композитів нітридів кремнію та титану, консолідованих ІПС та ГП

ГП-масивні зразки композиції $60\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}40\text{TiN}$ з відносною густиною $\sim 98,9\%$ показали міцність на згин при кімнатній температурі 460 ± 30 МПа. Зразки ж, отримані методом ІПС, мали діаметр 10 мм і не могли бути порізані на стандартні балочки для трьохточкового тесту на вигин ($2 \times 2,5 \times 20$ мм). Значення твердості за Віккерсом та тріщиностійкості всіх консолідованих зразків зведено в табл. 5.4. Також механічні властивості композиту $60\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}40\text{TiN}$, консолідованих ІПС за режимами 4a та 5a, і дані для зразка, отриманого ГП, порівняні з доступними на той момент літературними даними [122, 124]. У свою чергу, в роботі [122] наведено властивості гарячепресованої ($T > 1800$ °C) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ -кераміки та показано, що в такій кераміці досягнуто кращої електропровідності завдяки повній відсутності кристалізації зернограничної фази, яка, як відомо, утруднює прямий контакт між сусідніми зернами TiN [122].

Твердість вимірювали з використанням умов, ідентичних умовам із робіт [119] та [121]. Дане порівняльне дослідження показало наявність як переваг, так і недоліків консолідації методом ІПС порівняно з консолідацією такої самої кераміки методом ГП. Завдяки відносно короткочасному перебуванню кераміки під дією високої температури, в процесі ІПС зерна обох нітридів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ композиту залишилися нанорозмірними. Водночас, порівняльний аналіз механічних характеристик кераміки, отриманої двома методами показав серйозний недолік ІПС порівняно з ГП даної кераміки. Композит, отриманий ГП, завдяки достатньому часу ізотермічного витримання при високій температурі продемонстрував (табл. 2.4 і роботи [119] та [121]) задовільну «пропечену», стабільну та врівноважену сітку границь. Незалежно від більш крупного зерна нітридів, ця кераміка показала кращу твердість порівняно з отриманою ІПС керамікою. Водночас, консолідована методом ІПС за досить короткий час (див. табл. 5.3 і 5.4)

кераміка з надзвичайно привабливими нанорозмірними зернами обох нітридів мала недостатньо «пропечені» й недорозвинені границі між зернами. Через цей недолік переваги нанокристалічності обох компонентів (Si_3N_4 і TiN) композиту не призвели до покращення механічних характеристик. Лише додатковий високотемпературний відпал дав змогу зняти залишкові напруження, а також зміцнити та врівноважити сітку границь такого нанокompозиту.

В результаті оптимізації (режим ІПС 5а: час витримки 30 хвилин при $1450\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 140\text{ МПа}$) нанокераміка композиції 92% (мас.) ($60\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}40\text{TiN}$)–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3 із відносною густиною 98,4% продемонструвала твердість 13,2 ГПа та надзвичайно привабливу тріщиностійкість $7,83\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Ці характеристики відповідають кращим даним, отриманим іншими групами (див. табл. 4.4) для такої самої нітрид–кремнієвої та нітрид–титанової кераміки. Даний результат показав, що оптимізований ІПС-метод дає змогу маніпулювати розмірами зерен кераміки, і в тому числі багатокomпонентної, та дозволяє модифікувати сітку границь зерен (нанозерен). Що, в свою чергу, веде до кардинального покращення функціональних характеристик багатокomпонентних наноструктурних керамік.

Таблиця 5.4 – Порівняльні дані твердості за Віккерсом та тріщиностійкості Si_3N_4 -TiN-кераміки, отриманої ГП та ІПС [292]

Метод консолідації та композиція кераміки	Умови консолідації	Твердість за Віккерсом HV , ГПа	Тріщино-стійкість K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Посилання
<i>ГП</i> – Si_3N_4 –15% (мас.) TiN–5% (мас.) Y_2O_3 –5% (мас.) Al_2O_3 –5% (мас.) CeO ₂	1650–1750 °С, $\tau = 40\text{хв}$, $P = 30$ МПа	16,5	7,75	[119]
<i>ГП</i> – Si_3N_4 –35% (мас.) TiN–2,63% (мас.) Y_2O_3 – 1,05% (мас.) Al_2O_3	–	14,7	5,67	[121]
<i>ГП</i> – Si_3N_4 –40% (мас.) TiN–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3	1800 °С, $\tau = 30$ хв $P = 30$ МПа	13,7	8,30	–
<i>ІПС</i> – Si_3N_4 –40% (мас.) TiN–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3	1500 °С, $\tau = 10$ хв (300 °С/хв), $P = 110$ –120 МПа	10,7	6,92	–
<i>ІПС</i> – Si_3N_4 –40% (мас.) TiN–6% (мас.) Y_2O_3 –2% (мас.) Al_2O_3	1450 °С, $\tau = 30$ хв (500 °С/хв) $P = 140$ МПа	13,2	7,83	–

5.5 Висновки до розділу 5

1. Завдяки застосуванню ІПС вперше було успішно консолідовано наноккомпозит $Ti_{1-x}Al_xN$ із твердістю 17,53 ГПа і тріщиностійкістю 8,81–9,22 МПа·м^{1/2}, що вдвічі вище за тріщиностійкість нітриду титану і втричі перевищує тріщиностійкість нітриду алюмінію. Подальше підвищення температури ІПС-консолідації викликає розпад твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xN$ з випадінням с-AlN, а це призводить до збільшення густини та твердості композиту, але одночасно робить кераміку більш крихкою.
2. Реакційна ІПС-консолідація кубічного наноккомпозиту $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$, армованого нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, дала змогу створити наноккомпозит із твердістю за Віккерсом 17–21 ГПа (ІПС при 1500 °С) та 24–29 ГПа (ІПС при 1600 °С).
3. Оптимізовано метод азотування $TiSi_2$ в потоці азоту. Показано, що попередня механоактивація $TiSi_2$ знизила температуру утворення нітридів титану та кремнію на 200 °С.
4. Наноструктурний композит $60Si_3N_4-40TiN$ з активуючими спікання добавками Y_2O_3 і Al_2O_3 консолідували методом ІПС та ГП. Кераміка, отримана методом ГП, із більш грубим зерном показала високі значення твердості та задовільну тріщиностійкість. Нанокераміка $60Si_3N_4-40TiN$, отримана оптимізованим режимом ІПС, продемонструвала схожу твердість (одну з кращих, згідно з літературними даними, саме для Si_3N_4-TiN -кераміки).
5. Температура ІПС була на 350 °С нижча за ту, що використовується при ГП. Оптимізація режиму ІПС дала змогу урівноважити та достатньо зміцнити сітку границь між нанозернами, а це значно покращило механічні властивості Si_3N_4-TiN -нанокераміки. Твердість 13,7 ГПа та тріщиностійкість 7,83 МПа·м^{1/2} – це надзвичайно привабливі характеристики наноструктурної Si_3N_4-TiN -кераміки.

РОЗДІЛ 6 ІПС КОНСОЛІДАЦІЯ КАРБІДУ БОРУ ТА ЙОГО СТАТИЧНІ І ДИНАМІЧНІ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

6.1 $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ -композити з 3D-структурованою сіткою границь, отримані реакційним ІПС

Доведено, що крім термічного ефекту, ІПС має низку нетрадиційних специфічних особливостей, що зумовлюють активацію спікання [144, 145, 192, 193, 205, 206], значне зниження температур консолідації, прискорення процесів ущільнення та утворення нових фаз і специфічної зернограничної дефектної структури, відмінної від тієї, що утворюється при більш традиційних методах консолідації [210, 288]. При формуванні «гарячих точок» посилюються електродифузія й очищення поверхонь границь зерен [31, 32, 210, 272-274, 300]. Крім того, ІПС є надзвичайно ефективним методом консолідації наноструктурних порошків і отримання щільної наноструктурної кераміки (наприклад, завдяки застосуванню критично високих швидкостей нагрівання та охолодження до 500 °С за хвилину). Все це і дозволило нам поставити задачу методом ІПС отримати щільну кераміку на основі B_4C із дрібним (нанорозмірним) зерном, що є неможливим при застосуванні традиційного високотемпературного спікання та ГП [53-55, 137, 295–309].

Іншим підходом до значного покращення механічних властивостей карбіду бору є давно відомий факт, що композитні матеріали на його основі показують набагато кращі властивості порівняно з усіма індивідуальними компонентами, з яких вони складаються. Цей принцип розглянуто нами в даному розділі роботи на прикладі неорганічних/органічних композитів [310, 311], а також у низці інших робіт для композитів на основі B_4C , якими доведено необхідність інженерії градієнтних композитів зі структурами ієрархічного типу [312–320].

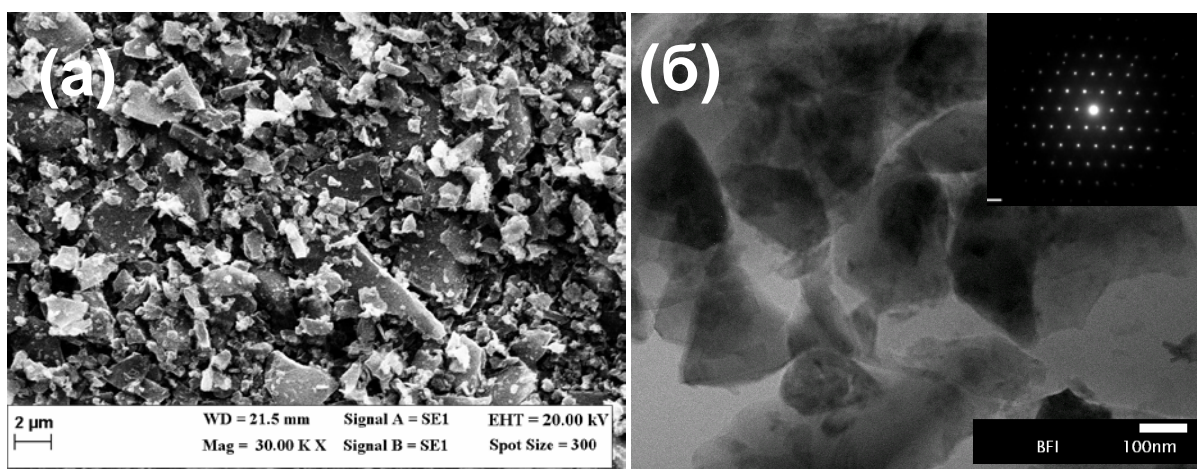
З метою значного покращення механічних властивостей карбіду бору на основі наведених вище принципів нами було запропоновано та реалізовано нову методику реакційної ПС. Порошок V_4C консолідували реакційним ПС в атмосфері N_2 , в результаті чого був отриманий «розведений» $V_4C-(B_xO_y/VN)$ -композит, який продемонстрував вищу твердість, ніж для кераміки, отриманої ПС-консолідацією в тих самих умовах, але з суміші V_4C та гексагонального нітриду бору (нереакційний ПС). У даній роботі цей феномен пояснюється з погляду утворення в 3D-сітці границь суміші турбостратного й гексагонального нітриду бору та оксиду бору. V_4C утворює велику кількість можливих композитів [53] із досить відмінними механічними властивостями. VN має різні структури: від м'якої гексагональної до надтвердої кубічної («білого алмазу»), а також можливе формування потрібних фаз у системі $B-N-C$ [316, 321, 322]. Також у вихідних порошках карбіду бору були присутні оксиди бору та графіт.

6.2 Консолідація карбіду бору методом реакційного ПС

Для проведення реакційного ПС було використано комерційний порошок V_4C («Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.», Сінгапур) із питомою поверхнею (ВЕТ) $15,79 \text{ м}^2/\text{г}$ та середнім розміром частинок 1 мкм (за даними виробника). Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що порошок складається з частинок в широкому діапазоні розмірів від $0,1$ до 5 мкм (рис. 6.1, а, б). Гексагональний нітрид бору ($h\text{-BN}$) – виробництва «Wako Pure Chemicals Industries. Ltd.», Японія. Суміші гомогенізували в етанолі (99,5% чистоти, «Kanto Chemicals», Японія) перемішуванням на магнітній мішалці впродовж 60 хвилин із подальшою гомогенізацією впродовж 40 хвилин ультразвуковим горном («USP-600», «Shimadzu», Кіото, Японія). Ультразвуковий горн складається з генератора 20 кГц та циліндричного титанового наконечника. Сушка при повільному перемішуванні дала змогу зберегти гомогенність сумішей, не допустивши сепарації компонентів.

Спiкання V_4C виконували в ПС-машинi («Dr. Sinter Model SPS-1050», «SPS-Syntex», пiд пресом за 100 кН, Японiя) у вакуумi або в потоцi N_2 у матрицях iз графiту пiдвищеної мiцностi дiаметром 10 мм та при тисках у дiапазонi 25–120 МПа. Промiжнi iзотермiчнi витримування протягом 10–40 хвилин проводили при температурi ~ 900 °С пiд тиском у потоцi азоту. Пiсля витримування зразки нагрiвали до 1800 °С, витримували ще 10 хвилин i охолоджували.

Для визначення впливу азотування на властивостi спеченої керамiки були пiдготовленi сумiшi V_4C iз рiзним вiдсотком h-BN (вiд 0,5 до 25% (мас.)). Цi гомогенiзованi сумiшi спiкали у вакуумнiй печi за аналогiчним до вищенаведеного режимом без азотування (у вакуумi за 4–5 Па). Така сама серiя експериментiв була зроблена для ПС без iзотермiчного витримування при 900 °С.



- a) СЕМ порошку V_4C («Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.», Сiнгапур)
 б) ТЕМ наноструктурного порошку V_4C з електронною дифракцією зерна

Рисунок 6.1 – СЕМ- і ТЕМ-мiкроструктури наноструктурного порошку V_4C

Щільні зразки з відносною густиною 96,0–98,6% шліфували та аналізували з використанням СЕМ, застосовуючи «СЕМ JEOL JEM-2100F», «JEOL JSM 7001F» та «EVO Zeiss 50» з ЕДС-системами. Для аналізу 3D-сітки міжзеренних границь застосовано трансмісійний просвічуючий мікроскоп надвисокої роздільної здатності «FEI Titan™ G2 60-300».

Фазовий склад композитів, отриманих реакційним ІПС, та спечених сумішей В₄С із h-BN (нереакційне ІПС) вивчали шляхом рентгенофазового аналізу («Rigaku RINT 2000», Японія) в CuK_α-випромінюванні. Розмір кристалітів розраховували за стандартним методом Шеррера.

Твердість за Віккерсом (*HV*) тестували твердоміром «MVК-Е» («Akashi Co.», Японія) під навантаженням 9,8 N із часом витримування навантаження 15 с і подальшою стандартною процедурою на «ASTM C 1327-03». Значення для кожного зразка є усередненим із 10 вимірювань.

Локальну твердість визначали методом наноіндентування («NanoTest System», «Micro Materials», Великобританія). В цьому випадку застосовувався алмазний індентор Берковича з тристоронньою геометрією пірамідки за $\gamma = 70^\circ$. Типова процедура наноіндентування складалася з послідовних циклів навантаження–витримування–розвантаження. Алмазний індентор був запрограмований на контакт із поверхнею зразка зі швидкістю навантаження 1 мН/сек. Навантаження з 10 до 300 мН утримували на максимальному значенні по його досягненні з метою мінімізації ефекту повзучості під час зняття навантаження. Для уникнення взаємного проникнення тріщин та впливу дефектів кожен із 10 тестів при індентуванні за Віккерсом і при наноіндентуванні знаходився на відстані один від одного 300 мкм, а кожна наступна лінія з 10 тестів – на відстані 1,5 мм від попередньої лінії.

6.3 Аналіз фазового складу та механічних властивостей композитів на основі В₄С, отриманих реакційним та нереакційним ІПС

Рентгенівський дифракційний аналіз показав наявність оксиду бору В₂О₃ у вихідному порошку карбіду бору (рис. 6.2, *a*). В літературі доведено, що оксид бору в основному знаходиться на поверхні В₄С і гальмує початок спікання карбіду бору до температури 1500 °С [323] при традиційному спіканні та до 1300 °С – у випадку ІПС-консолідації [324]. Згідно з роботою [325], В₂О₃-фаза сублимує при температурі 1500 °С, що й пояснює більш високу температуру традиційного спікання карбіду бору. Спікання В₄С починається після видалення (сублимації) В₂О₃, а саме після 1500 °С. Цей факт також є опосередкованим підтвердженням очищення границь зерен в процесі ІПС, що й знижує температуру початку спікання карбіду бору до 1300 °С. Водночас, у роботі [325] заявлено, що В₂О₃ плавиться в температурному інтервалі 450–510 °С. Незважаючи на таку неузгодженість, ІПС-консолідація визнана нами перспективною саме для реакційного спікання В₄С у потоці азоту.

Для звичайного традиційного спікання В₄С використання N₂-атмосфери визнано авторами роботи [323] неефективним, оскільки консолідовані зразки показали надзвичайно низьку густину.

Проміжне ізотермічне витримування при 900 °С в умовах ІПС-консолідації виявилось сприятливим для повного вилучення В₂О₃ і подальшої консолідації до рівня високої щільності. Найбільш імовірною реакцією між В₂О₃ та N₂-газом є:



Рентгенівські дифрактограми (рис. 6.3, *б*, *в*) показують формування h-BN фази в процесі реакційного ІПС у потоці азоту. Слід також зазначити, що рентгенівські рефлекси В–N–С та t-BN [316, 321, 322] мають 2θ, дуже близькі до 2θ, що відповідають h-BN. Це робить неможливою пряму ідентифікацію названих фаз нітриду бору. Наявність же у композиті таких надтвердих фаз,

як потрійна В–N–С та t-BN, підтверджується надзвичайно високою твердістю отриманого композиту.

Необхідно наголосити, що вміст BN у механічно змішаному композиті (нереакційне ІПС) – це початковий вміст нітриду бору в композиті BN–В₄С. У композитах же, отриманих реакційним ІПС у потоці азоту, вміст BN – це нітрид бору, що утворився в процесі ІПС. При цьому вміст BN у зразках, отриманих N₂-ІПС, розраховувався з даних рентгенівського аналізу консолідованих зразків.

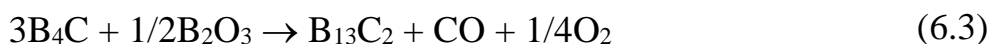
Присутність азоту в нашому композиті, отриманому реакційним ІПС у потоці N₂, підтверджено ЕДС-елементним аналізом (рис 6.3, б). З рисунка видно, що розподіл азоту в системі дуже гомогенний і він в основному локалізується по границях зерен карбіду бору (бор та вуглець) (*обведена червоним еліпсом зона на рис. 6.3, б*) та в потрійних точках між зернами. В роботі [306] доведено існування BN (як фази В₅₀N₂) у потрійних точках, але не встановлено існування плівок нітриду бору по границях зерна. Авторами цієї роботи утворення «острівців» нітриду бору В₅₀N₂ прийняте як імовірне пояснення покращення механічних властивостей карбіду бору.

В принципі такий тип мікроструктури є досить розповсюдженим для різних композитів із порошкових сумішей (наприклад, це керамічний композит SiC–В₄С, отриманий ІПС) [327].

Вищенаведеною реакцією (6.1) можна пояснити формування нітриду бору в зразках із надзвичайно низьким вмістом h-BN(t-BN), тобто в т.зв. «розведених» композитах. Початковий вміст оксиду бору у вихідному порошку В₄С є константою, а от вміст BN у зразках зростає залежно від умов реакційного ІПС у потоці азоту за реакцією (6.2):

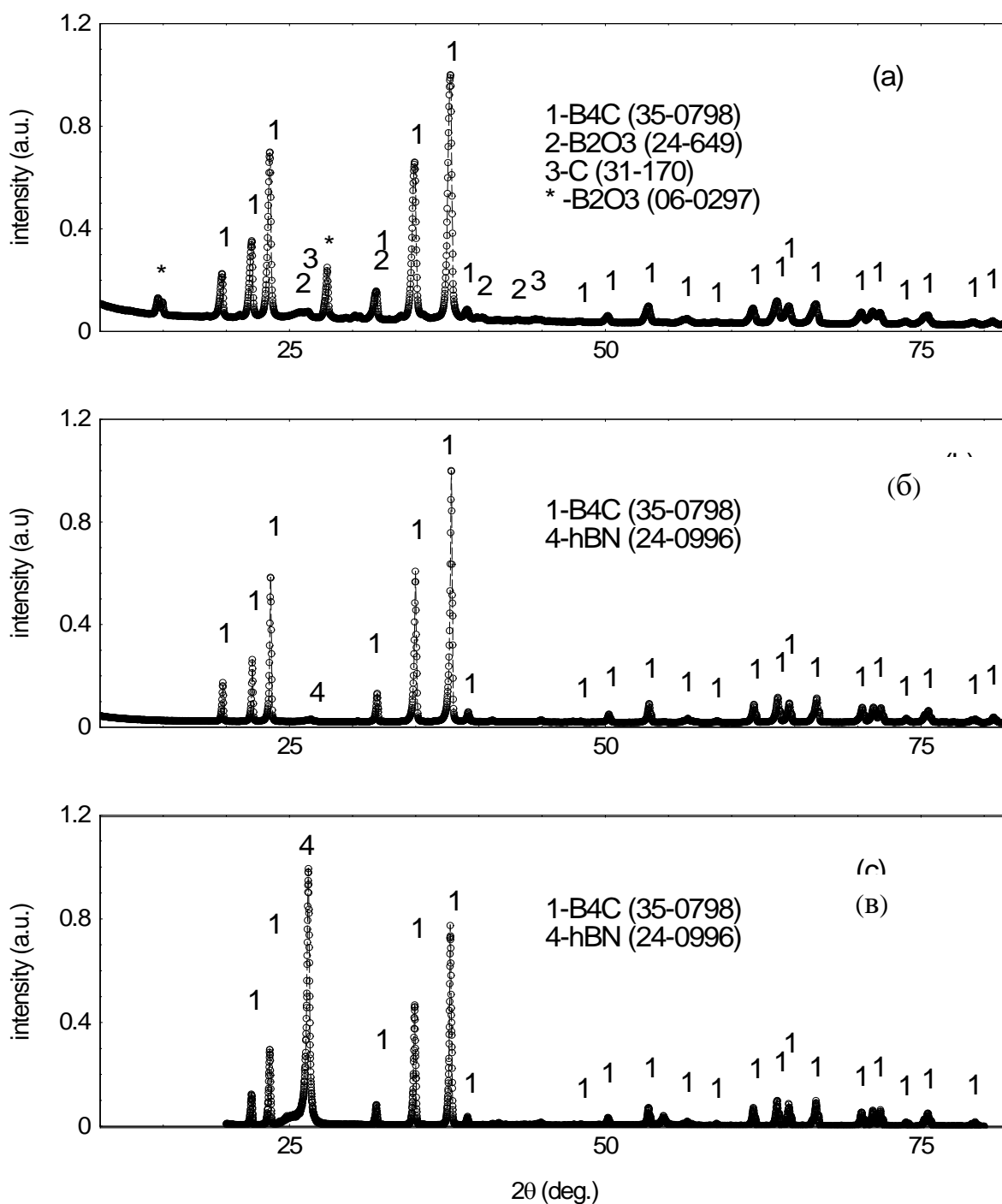


Не можна заперечувати і проходження реакції (5.3):



Хоча можливість реакції (6.3) досить низька, оскільки вона відбувається одночасно з реакцією (6.2), раніше все ж було доведено, що

карбід бору $B_{13}C_2$ має найвищу стабільність серед усіх B_xC_y -композицій [53]. Саме тому фаза $B_{13}C_2$ має формуватися при нижчій температурі.



a) вихідний порошок B_4C ; *б)* $B_4C-(B_xO_y/BN)$ -«розведений» композит, отриманий реакційним ІПС порошку B_4C в атмосфері N_2 ; *в)* композит B_4C-BN , консолідований нереакційним ІПС у вакуумі

Рисунок 6.2 – Рентгенівські дифрактограми (ICSD-файли фаз наведені на кожній дифрактограмі)

Отримані реакційною ІПС-консолідацією в потоці азоту та ІПС у вакуумі композити (рис. 6.2, б та в) мають В–О фази, що були у вихідному порошку карбіду бору (рис. 6.2, а), але не ідентифікуються рентгенофазовим аналізом, оскільки кількість оксиду бору недостатня або ж він аморфний.

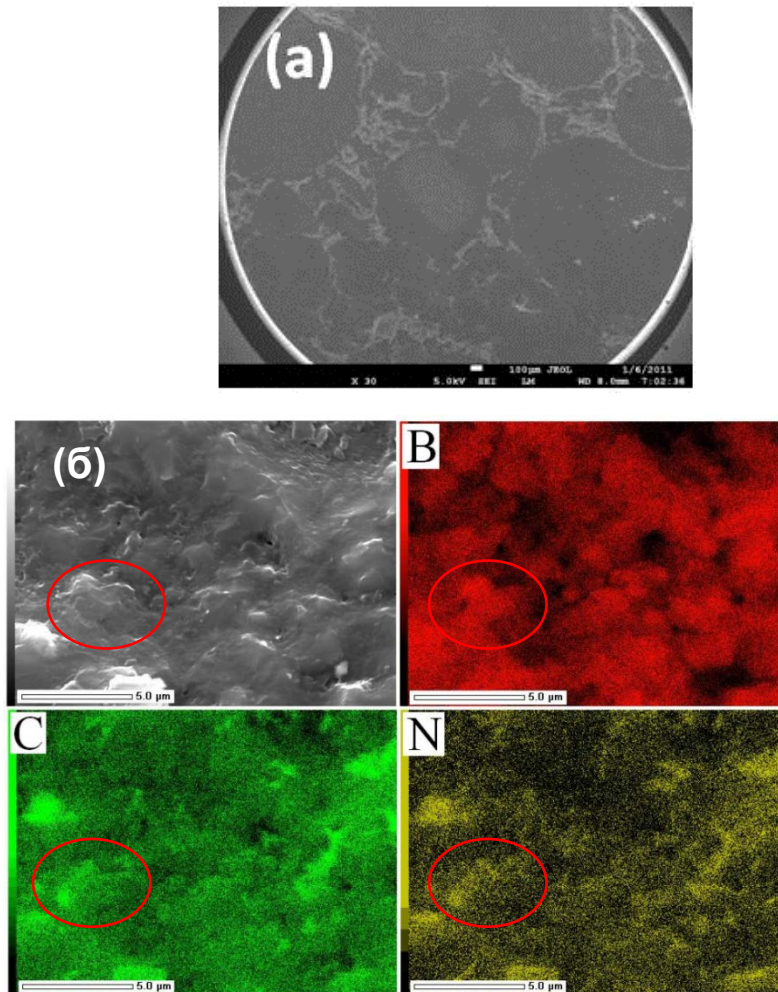
Фактично СТЕМ-дослідження та елементний аналіз (ТЕМ-ЕДС), наведені на рис. 6.4, чітко показують наявність В–О фаз (розміром 20–100 нм) у вигляді сферичних частинок (або ж, при збільшенні, призматичних) та тонкого (<20 нм) шару оксиду бору по границях зерен, локалізованого між карбідною та нітридними фазами (ламельна структура). Знаходження оксидних фаз між карбідом та нітридами бору унеможливує формування В–N–С-фази і робить імовірним утворення композиту $V_4C_3-B_xO_y-h-BN(t-BN)$.

Отже, нами доведено, що при ІПС-консолідації нетермічні особливості впливу ІПС, скомбіновані з проведенням консолідації в реакційній атмосфері потоку азоту, створюють умови для синтезу композиту з кардинально іншими хімічним складом і структурою та, як результат, властивостями порівняно з традиційними спіканням, гарячим пресуванням та, навіть, нереакційним ІПС у вакуумі.

Аналіз літератури показав, що прецизійне визначення фази V_xC_y практично неможливе ані структурними, ані іншими методами [53, 326]. Водночас, присутність фази $V_{13}C_2$ у нашому «розведеному» композиті деякою мірою підтверджується механічними властивостями цього композиту.

Порошки карбіду бору (V_4C_3) консолідували в умовах реакційного ІПС 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 ІПС нітриду бору 0,4–1,5% (мас.) BN (залежно від часу витримування при 900 °С) синтезувалася нанокompозитна кераміка складу $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$. 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) [326].



a) Шліф зразка композиту B_4C+h -BN-добавка (10% (мас.) BN) із нерозривною сіткою BN, що розділяє більші області B_4C (>100 мкм). Оскільки h -BN м'який, він в основному вишліфовується під час шліфування

б) – СЕМ- і СЕМ-ЕДС-елементний аналізи (В – бор, С – вуглець і N – азот; червоним еліпсом окреслено зону, в якій видно, що азот локалізується по границях зерна карбіду бору) зразка, отриманого реакційним ІПС у потоці азоту

Рисунок 6.3 – Мікроструктура композитів, отриманих нереакційним та реакційним ІПС

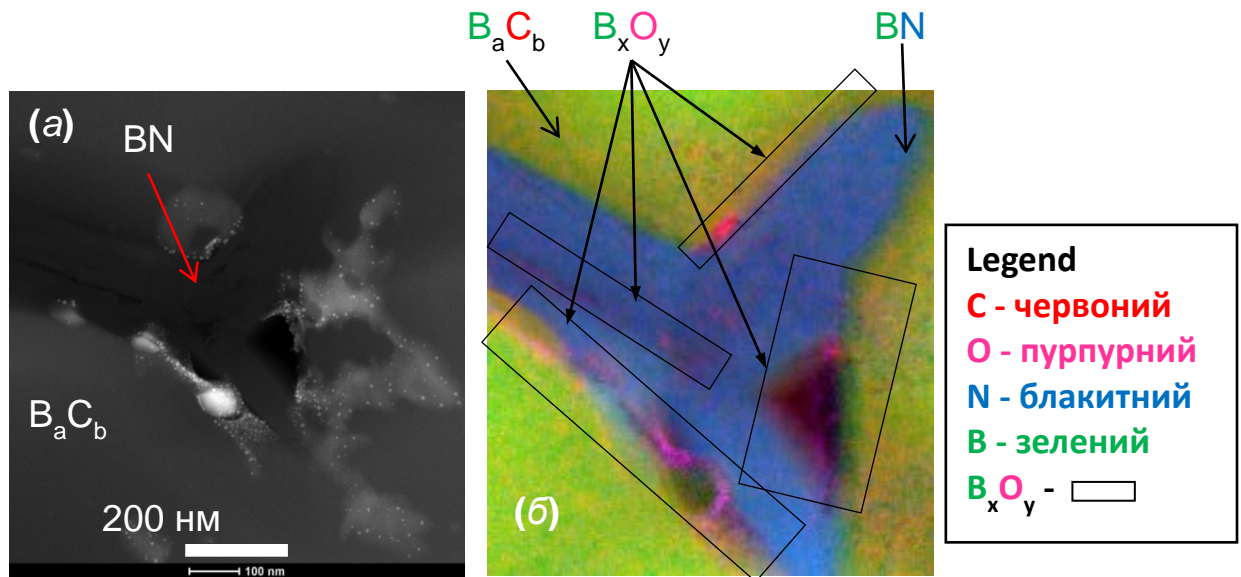
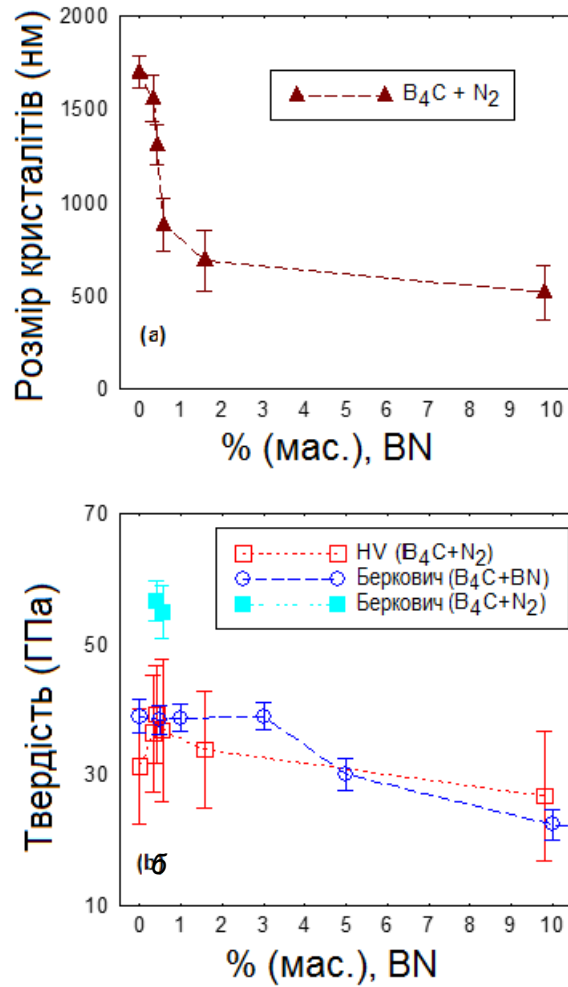


Рисунок 6.4 – (а) – СТЕМ-фотографія («FEI Titan™ G2 60-300») композиту B_aC_b –(B_xO_y /BN) із ламелярною міжзеренною границею B_xO_y /BN; (б) – ЕДС-елементна карта сектору (а)

Отримані значення твердості є значно вищими за твердість кераміки, консолідованої з того самого вихідного порошку та за тих самих умов ІПС, 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 (див. рис. 6.5).

Всі реакційно консолідовані в потоці азоту композити продемонстрували твердість за Віккерсом 32–49 ГПа при навантаженні 9,8 кН (1 кг). Композит B_4C –(B_xO_y /BN) з ~0,4% (мас.) BN), що продемонстрував максимальну твердість за Берковичем, показав твердість за Віккерсом ~49 ГПа.



a) Розмір кристалітів B_4C , розрахований із даних рентгенівського аналізу зразків реакційного ПС, консолідованих у потоці азоту;

б) Твердість за Віккерсом та Берковичем

Рисунок 6.5 – Розмір зерна та значення твердості залежно від вмісту

BN

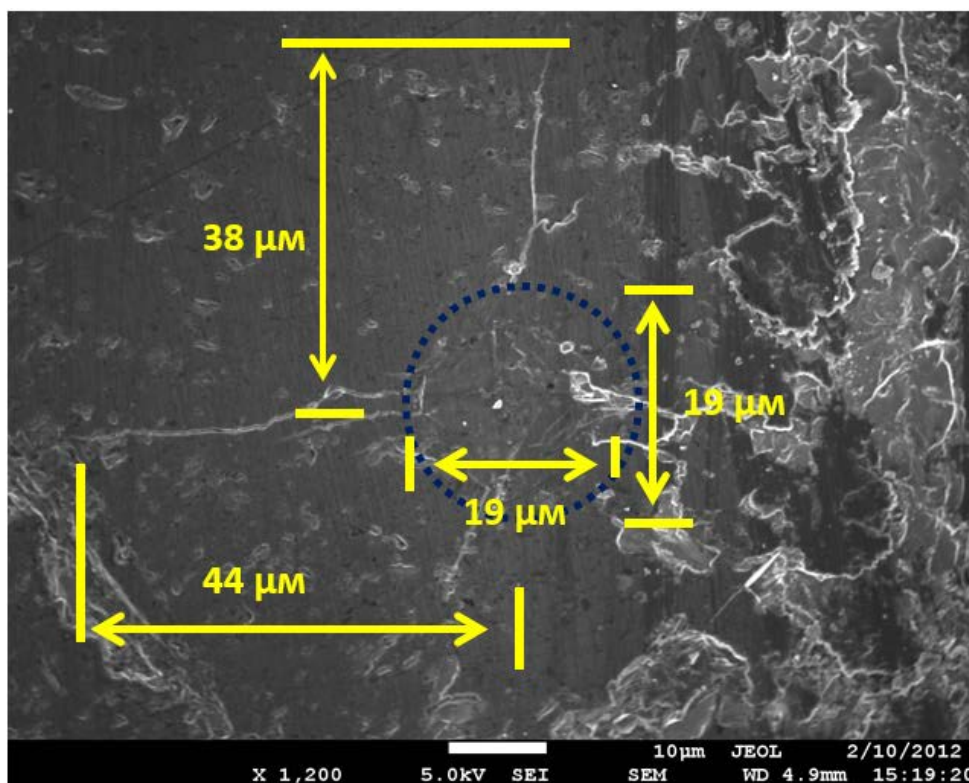


Рисунок 6.6 – Карбід бору із зернограничною 3D-сіткою турбостратного нітриду бору (розмір інденту – 19x19 мкм; довжина тріщин – ~40 мкм; твердість за Віккерсом – ~5000 (~49 ГПа) при навантаженні 1 кг впродовж 15 с)

На рис. 6.6 наведено SEM-фотографію композиту на основі карбиду бору із зернограничною 3D-сіткою турбостратного нітриду бору з відбитком індентора Віккерса при навантаженні 1 кг протягом 15 с. Розмір інденту – 19x19 мкм, довжина тріщин – близько 40 мкм, що відповідає твердості за Віккерсом ~5000 (~49 ГПа). В доступних же літературних джерелах значення твердості за Віккерсом для карбиду бору та композитів на основі B_4C , отриманого нереакційним ІПС, знаходяться в діапазоні 32–43 ГПа: 41,8 ГПа [297], 38,8 ГПа [137], ~32 ГПа [300–303].

При цьому, в зв'язку з цілою низкою відмінностей у методиках вимірювання, прикладених навантаженнях та кінцевих композиціях, пряме

порівняння значень твердості за Віккерсом, отриманих різними дослідниками, є некоректним.

В нашому ж випадку менший розмір зерна (частинок порошку та зерна в кераміці) й контрольовані (модифіковані) в процесі ІПС границі зерен – надзвичайно важливі чинники, які суттєво поліпшують функціональні властивості отриманої композитної наноструктурної $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ -кераміки.

Розраховані з рентгенівських дифрактограм (див. рис. 6.2) розміри кристалітів (зерен), наведені на рис. 6.4, *a*, та аналіз наведеної на рис. 6.4, *b* мікроструктури композиту, що вмістив розраховану заздалегідь кількість 0,3–1,5% (мас.) *h*-BN та *t*-BN, підтверджують утворення в цьому композиті, зі збільшенням вмісту *h*-BN та *t*-BN після реакційного ІПС у потоці N_2 , нанодисперсних кристалітів B_4C . Проникнення ж азоту в агрегати (порошок) B_4C та вплив N_2 на шари $B-O$ на границях зерен карбіду бору (механізм «корозії»), які мають місце після реакцій (6.1–6.3), зменшують розміри кристалітів B_4C порівняно з розмірами частинок вихідного порошку карбіду бору (рис. 6.2, *a*).

ТЕМ-дослідження високої роздільної здатності показало, що границі зерен карбіду бору складаються з ламелярних структур BN (рис. 6.4, *a*) і товщина кожного з шарів дорівнює 30–80 нм, а це відповідає розмірам, розрахованим із даних рентгенівської дифракції. Даними ТЕМ-мікроскопії також доведено (рис. 6.4, *b*), 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 $B-O$ чергуються між собою і проходять паралельно границям зерен карбіду бору, утворюючи фактично безперервну 3D-сітку з ламелярною структурою.

Отже, реакційне ІПС наноструктурного порошку B_4C призводить до утворення мікронного або ж субмікронного матричного скелету карбіду

бору, пронизаного 3D-структурованою сіткою границь складу $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$. Це, в свою чергу, спричинює значне покращення механічних властивостей отриманої легкої кераміки. Саме така унікальна наноструктура й викликає значне зростання твердості отриманого нанокompозиту (рис. 6.5, б).

На відміну від композитів, отриманих реакційним ІПС у потоці азоту, спечена механічна суміш карбїду бору з h-BN продемонструвала мікроструктуру, що складається з ізольованих і відносно великих «острівців» BN, нерідко позиціонованих у потрійних точках між зернами карбїду бору (рис. 6.7). При вищих же концентраціях BN (>10% (мас.)) безперервна сітка нітриду бору розділяє між собою зерна твердого карбїду бору, суттєво утруднюючи його консолідацію (рис. 6.3, а) Ця сітка нітриду бору не має нічого спільного з ламелярною 3D-сіткою нано- V_xO_y/BN у наноструктурному композиті $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$, отриманому реакційним ІПС у потоці азоту. В останньому випадку структура значно грубіша, призводячи до значної сепарації між ділянками V_4C (рис. 6.3, а), які складаються з цілих конгломератів зерен карбїду бору (порівняно з сіткою V_xO_y/BN у «розведеному» нанокompозиті, отриманому реакційним ІПС). Високий вміст нітриду бору та індукована ним сепарація конгломератів твердих зерен карбїду бору призва до катастрофічного погіршення механічних властивостей композитів (рис. 6.5, б).

Отже, кераміку, консолідовану реакційним ІПС у потоці азоту, слід класифікувати як $V_aC_b-(V_xO_y/BN)$ -нанокompозит із безперервною 3D-сітковою структурою, утвореною зернами карбїду 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 (c-BN) [326], 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 ІПС-консолідації в потоці азоту.

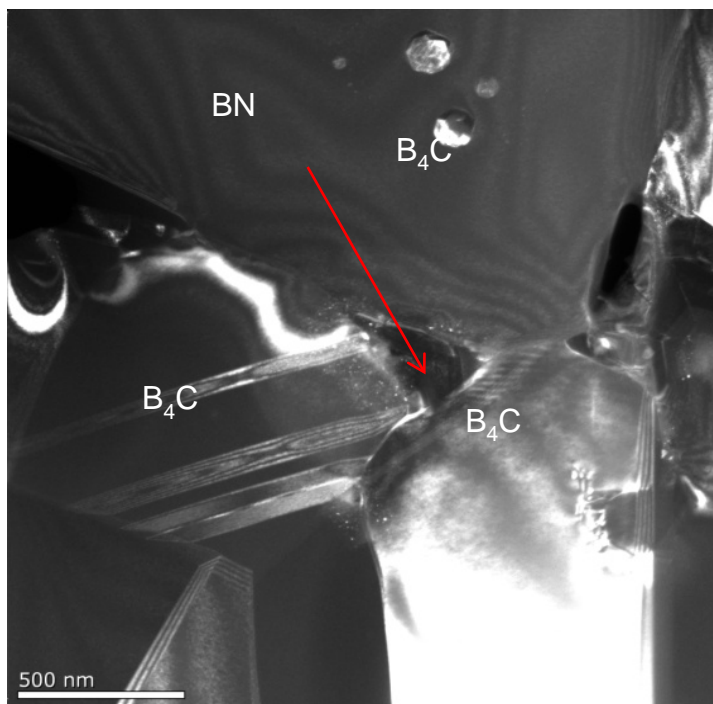


Рисунок 6.7 – ТЕМ-зображення, отримане ІПС у вакуумі з композиту B_4C із 3% (мас.) BN

Дане комплексне дослідження показало, що отриманий B_4C –(B_xO_y /BN) композит із ламелярною 3D-сіткою нано- B_xO_y /BN та рекордними механічними характеристиками є перспективним базовим компонентом створення нового класу наноструктурних легких твердих керамік зі специфічно детермінованими для конкретного використання механічними властивостями. Результатом цього нашого дослідження стало створення методики реакційного ІПС унікальних композитів B_aC_b –(B_xO_y /BN) із ламелярною 3D-сіткою нано- B_xO_y /BN.

6.4 Управління міцністю карбіду бору, отриманого реакційним ІПС у потоці азоту

Відомо, що B_4C – тверда, легка і надзвичайно стабільна кераміка, крихкість якої серйозно лімітує її широке використання [132, 295, 328]. Для забезпечення функціонування карбіду бору необхідно підвищити його фізико-механічні характеристики завдяки використанню дії статичних, динамічних та ударних механічних навантажень із різними швидкостями деформації [329]. Отже, саме підвищення міцності карбіду бору є перспективною науково-технологічною задачею. Однією з найпопулярніших стратегій покращення властивостей будь-якої кераміки є створення композитів на її основі [297, 330]. Підвищення міцності зазвичай має на меті покращення тріщиностійкості K_{Ic} , що визначається як напруження/деформація під дією статичного режиму навантаження. У зв'язку з цим слід зазначити, що лише кілька робіт присвячено аналізу міцності карбіду бору під дією динамічних та ударних навантажень.

У даному дослідженні ми отримали та проаналізували дані компресійних тестів методом «Split-Hopkinson Pressure Bar» (SHPB) та індентування за Віккерсом композитів на основі B_4C , консолідованих реакційним ІПС у потоці азоту (табл. 6.1). В попередньому підрозділі даного розділу дисертаційної роботи доведено ефективність застосування розробленого нами методу реакційного ІПС у потоці азоту для створення унікального композиту матричного карбіду бору B_aC_b із ламелярною 3D-сіткою нано- B_xO_y/VN . Модифіковані границі $B_aC_b-B_xO_y/VN$ -нанокомпозиту можуть забезпечити пластичність зазвичай надзвичайно крихкого композиту. В табл. 6.1 [317] наведено залежності напруження σ_{max} від деформації ϵ_{max} , а динамічної в'язкості руйнування S від умов реакційного ІПС.

Консолідацію методом ІПС 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. 6.1). Для всієї серії експериментів застосовували однакову наважку порошку. Кінцеві розміри зразків дорівнювали 10 мм у діаметрі та 7 мм по висоті.

Для одновісного динамічного 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 с^{-1} (рис. 6.8). *SHPB*-система (рис. 6.8, 6.9) 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 (рис. 6.8). 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 (рис. 6.8, 6.9).

Розрахунок виконували за стандартною методикою з використанням теорії однопараметрової еластичної хвилі для пульсуючого розповсюдження в ударнику (*SHPB-theory*) [138]. Загартовані сталеві пластини, імпеданс яких однаковий з імпедансом ударників, ставилися як сендвічі між ударниками і зразком для уникнення деформації самих ударників [333, 334]. Динамічну в'язкість руйнування *SHPB* S визначали як площу під деформаційною кривою до значення ε_{\max} .

Індентування за Віккерсом виконували при навантаженні 1 кг («Future-Tech FM-300e», Японія) за стандартною методикою. Тріщиностійкість розраховували за рівнянням Нііхари [335]:

$$K_{1c} = 9,052 \cdot 10^{-3} (HV)^{3/5} \cdot Y^{2/5} \cdot d \cdot l^{1/2}, \quad (6.4)$$

де HV – твердість за Віккерсом; Y – модуль Юнга; d – середня діагональ інденту; l – середня довжина тріщини.

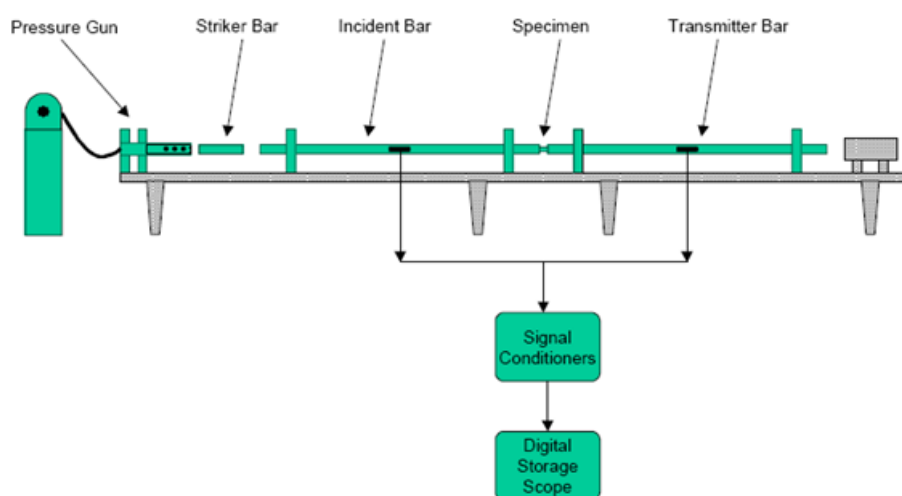


Рисунок 6.8 – SHPB-машина

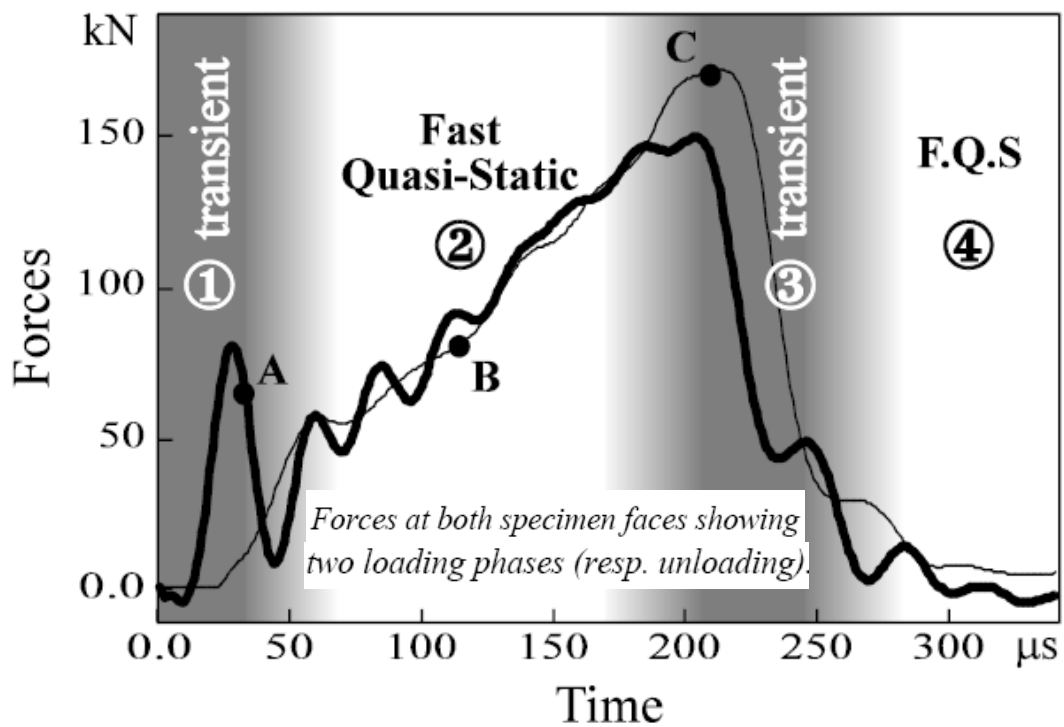
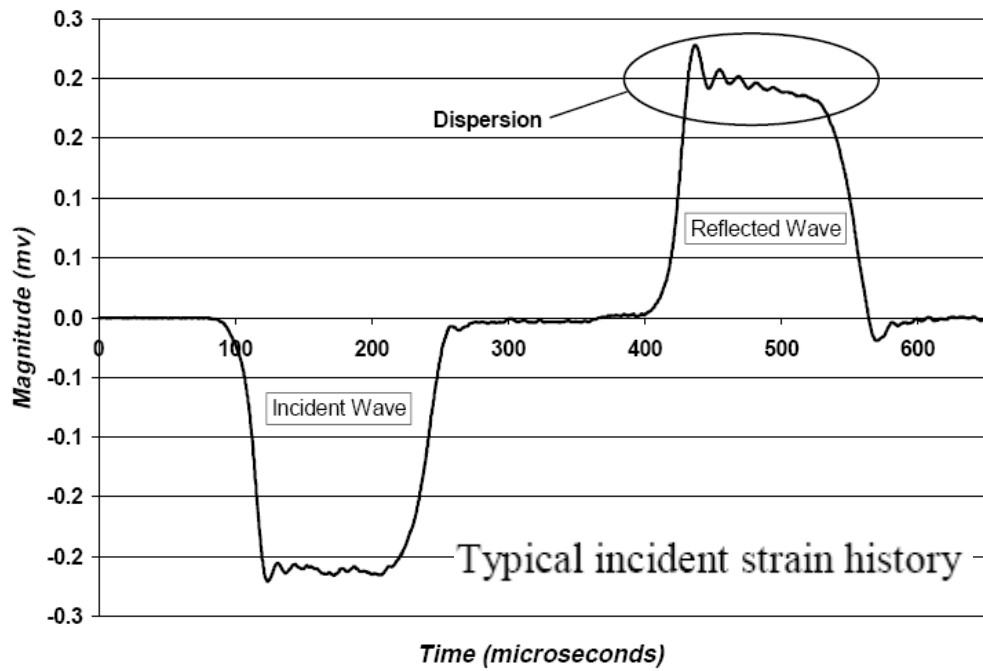


Рисунок 6.9 – Дані, отримані з SHPB-машини, та типова схема розрахунку сили на обох поверхнях тестованого зразка, які демонструють дві стадії динамічного навантаження з подальшим розвантаженням

Уламки щойно SHPB-протестованих зразків проаналізували на оптичному мікроскопі «Leica Stereo Microscope MZ6» (ФРН). Рентгенівські дифрактограми отримували на дифрактометрі «Bruker AXS D8 Advance» (ФРН) у випроміненні $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Рієтвелівський аналіз виконано з використанням програмного забезпечення «TOPAS» («NTU», Сінгапур). Розміри кристалітів B_4C наведено в табл. 6.1.

6.4.1 Статичні та динамічні механічні властивості карбіду бору

Для дослідження залежності твердості, тріщиностійкості та міцності при динамічному навантаженні B_4C залежно від умов реакційного ІПС було проведено серію спікань. Згідно з табл. 6.1, зразок U консолидували в потоці Ar під дією зовнішнього тиску 60 МПа за часу витримування 6 хвилин при температурі 1800 °С, зразок V був спечений при таких самих умовах у потоці N_2 , а зразок Z отриманий в умовах комбінації атмосфер азоту та аргону. На рис. 6.10, a наведено залежності напруження/деформації, розраховані за результатами SHPB-динамічних випробувань зразків карбіду бору у різних режимах ІПС-консолідації.

Чітко видно, що поведінка під дією динамічного 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. 6.1). 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 (ІПС в Ar).

Значне покращення статичних механічних властивостей кераміки на основі карбіду бору, консолидованої методом ІПС в реакційній атмосфері азоту, вже описано нами в попередньому підрозділі та в роботі [317]. У свою чергу, більш комплексний режим ІПС 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 ІПС (зразок *V*), значно краща за кераміки, консолидовані в аргоні та зі змінною атмосферою ($N_2 \rightarrow Ar$). Привертає увагу і те, що ІПС у потоці N_2 дає змогу підняти відносну густину (при однаковому температурно-часовому режимі консолидації) з 89% (зразок *U*, ІПС 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 попередніх експериментів можна зробити висновок, що застосування реакційної ІПС консолидації не лише покращує статичні механічні властивості [317], а й дає можливість суттєво (на ~300%) покращити динамічні характеристики карбіду бору.

Надалі була проведена серія експериментів з реакційної ІПС-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. 6.1)).

Таблиця 6.1 – Код зразка, режим ІПС, статичні та динамічні механічні властивості, фрактографічний аналіз зразків, зруйнованих під час SHPB-динамічного тестування, та розмір кристалітів за даними рентгеноструктурного аналізу [317]

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 a-f)	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 °C і 5 хв до 1800 °C 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

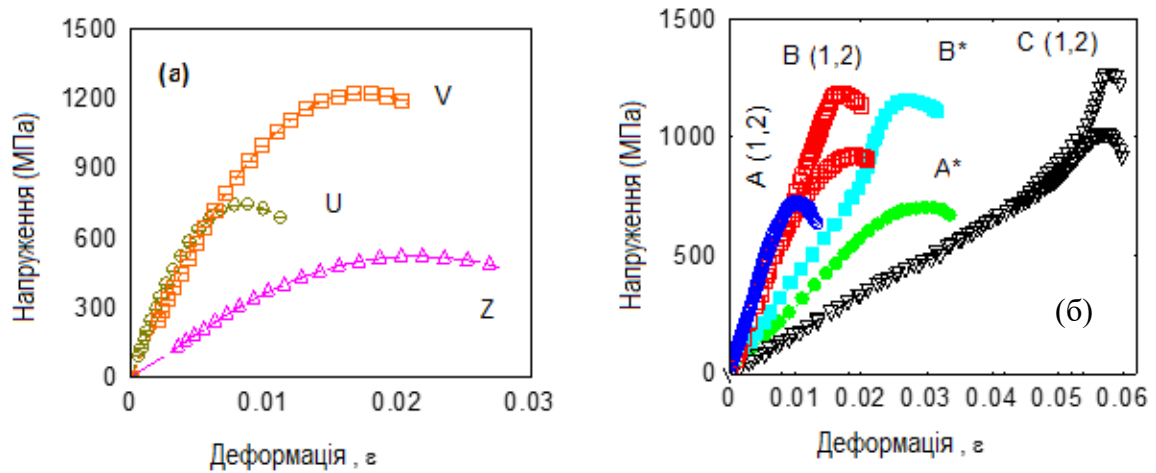


Рисунок 6.10 – Криві напруження/деформації, розраховані за результатами SHPB-динамічних випробувань зразків карбіду бору, консолюдованих ІПС (табл. 6.1) [317]

Згідно з даними зведеної табл. 3.1 для зразків *A*, *B* і *C*, консолюдованих ІПС 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. 6.1) та тріщиностійкість K_{1c} . Також зростає значення деформації ε_{\max} : якщо для зразка, отриманого ІПС 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 ІПС до 100 МПа ε_{\max} кераміки кардинально збільшується до 0,0593–0,0598 (табл. 6.1 та рис. 6.10, б). Найвідчутнішим же є збільшення динамічної в'язкості руйнування.

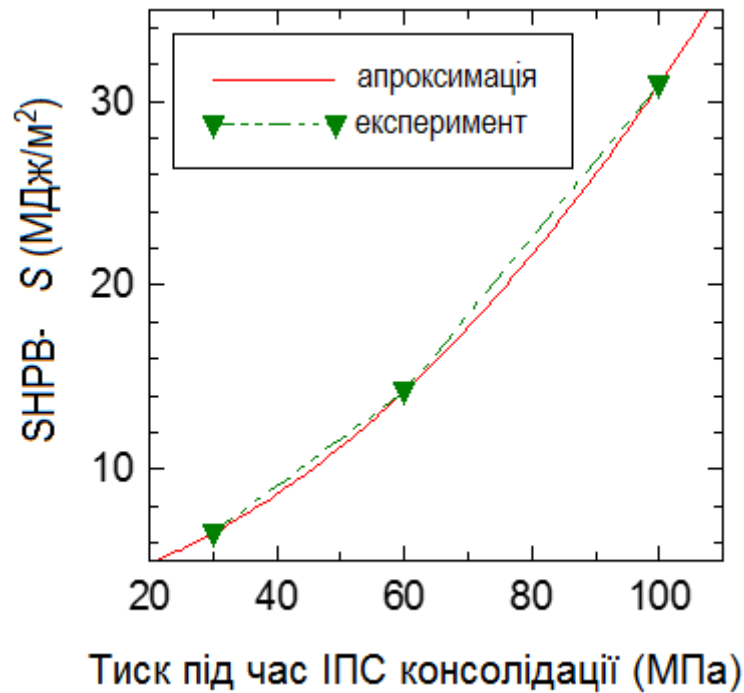


Рисунок 6.11 – Співвідношення динамічної в'язкості руйнування SHPB та максимального прикладеного тиску при ІПС-консолідації (зразки А, В, С)

З табл. 6.1 та рис. 6.10, б видно, що при зростанні тиску P при ІПС 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. 6.11) має місце завдяки більш відчутному зростанню динамічної в'язкості руйнування ε_{\max} , ніж σ_{\max} для кераміки, консолідованої при вищому прикладеному тиску під час ІПС. Крім того, зразок С показав найвищу відносну густину $\sim 98\%$. Слід також відзначити, що зі збільшенням тиску при ІПС з 60 до 100 МПа твердість кераміки не змінюється (табл. 6.1), 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 консолідації (параметрів спеченої кераміки) на її динамічну в'язкість руйнування S є більш комплексним. Наприклад, у випадку зразків A^* і B^* (див. табл. 6.1) існують кореляція $HV-\sigma_{\max}$ та криві напруження/деформації ($\sigma-\varepsilon$) (рис. 6.10,

б), які мають вищі значення ε_{\max} порівняно із залежністю σ – ε 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. 6.10, б). Така пластичність традиційно крихкого карбїду 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. 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.

6.4.2 Аналіз механізмів консолідації

Для проведення аналізу механізмів консолідації було запропоновано підхід, який використовується для гарячого пресування [192, 193], що вважається сприятливим для опису процесів ІПС:

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \dot{\rho} = K \frac{\exp(-E/RT)}{T} \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}} \right)^n, \quad (6.5)$$

де $\dot{\rho} = 1/L (dL/dT)$; dL/dT – швидкість усадки; L – усадка; μ_{eff} – ефективний модуль зсуву; σ_{eff} – ефективне напруження; K – константа; n – показник. У рівнянні (6.5) K , σ_{eff} та μ_{eff} для оцінювання взяті з роботи [192]:

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+\nu_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0}, \quad \sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac}, \quad (6.6)$$

де E_{th} – модуль Юнга (460 ГПа) [336]; ν_{eff} – ефективний коефіцієнт Пуассона, (було взято значення 0,18, яке відповідає теоретично щільному V_4C [337]); D_0 – початкова густина порошкового тіла (приймається як 50% від теоретичної щільності при 1200 °С – температурі, при якій починається консолідація; σ_{mac} – прикладений тиск ($P = 30, 60, 100$ МПа). Для того, щоб встановити значення n , рівняння (6.6) для значення E_{const} перетворюємо на:

$$\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \rho\right) = n \ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K_1 \quad (6.7)$$

де K_1 – константа для фіксованої температури спікання. Нахил побудованої прямої, що відповідає рівнянню (6.6), дає значення n (рис. 6.12).

З літературних даних [192, 338–340] відомо, що значення показника $n = 1 \div 5$ відповідають феноменологічним моделям повзучості. В нашому випадку були отримані значення n у діапазоні 1,5–2,4, які представлені в табл. 6.1. І якщо у оксидної кераміки [192, 193] значення $n = 1$, як правило, відповідає механізму ущільнення, викликаного зернограничним проковзуванням і дифузією, то у кераміки з ковалентними зв'язками, якою є V_4C , [338, 339], $n = 1$ відповідає механізму дифузії вакансій під дією тиску, який допомагає руху атомів уздовж ґратки та границь зерен. Цей механізм, як правило, діє за умов відносно низьких внутрішніх напружень. Така ситуація підходить у випадку зразка A ($n = 1,5$).

У випадку зразка A^* тиск залишається низьким (30 МПа) так само, як і для зразка A . Відмінність полягає тільки в часі азотування в процесі ІПС, що впливає на значення показника $n = 2,32$. Схожі значення ($n = 2,3–2,4$) були отримані для зразків B, B^*, C за більш високого тиску 60 або 100 МПа. Збільшення n може відповідати зміні механізму консолідації. Так, наприклад, у YSZ-кераміки [192, 193] значення $n = 2$ відповідає дифузійним процесам по

границях зерен. [338, 339], у випадку ГП чистого V_4C [340, 341] домінуючим механізмом консолідації є дифузія вакансій, а коли $n \geq 3$, то основним механізмом є дислокаційне переповзання. Такі високі показники та відповідні механізми притаманні металам та не очікуються для ковалентних керамік (у випадку, якщо не застосовують набагато більш високі деформації під час ШС).

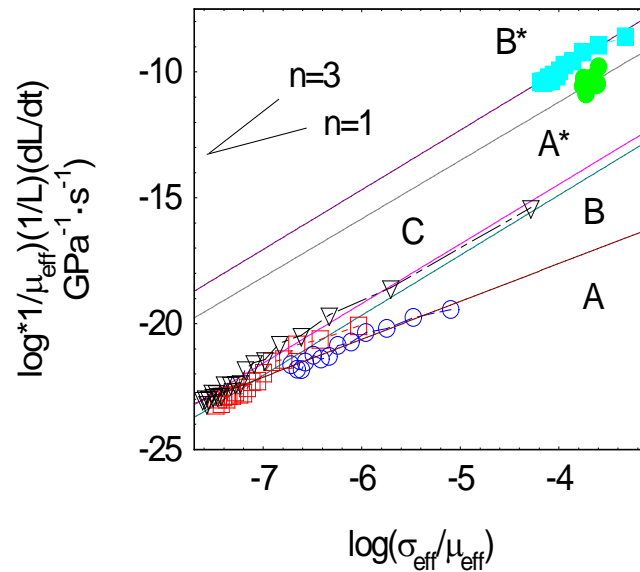


Рисунок 6.12 – Визначення показника n для серії зразків A , B , C , A^* та B^* [317]

Значення показника n для наших зразків B , C , A^* і $B^* \approx 2$. Таким чином, це значення вказує на те, що під час консолідації діє суперпозиція двох механізмів – дифузії вакансій та реакції азоту N_2 із V_4C на границях зерен. Присутність же $VN-V_xO_y$ на границях зерен також може зробити свій внесок у механізм консолідації.

6.4.3 Фрактографічний аналіз

Зроблений нами фрактографічний аналіз показав, що пори в зразках *A*, *B* та *A**, *B** відіграють визначальну роль у розтріскуванні під дією динамічного навантаження в процесі SHPB-тестування (рис. 6.13 і табл. 6.1). Наприклад, на СЕМ-фотографії зразка *B* (вставка на рис. 6.14, *в*) чітко видно напрямок розвитку по лінії, що з'єднує пори. Вид тріщини – це прямі лінії, що є кращим підтвердженням превалюючого механізму крихкого міжзеренного руйнування, хоча існує й вплив пори на відхилення тріщини.

ЕДС-рентгенівський спектроскопічний елементний аналіз зразків *A*, *B* і *B**, наведений на рис. 6.13, *б*, *г* і у вставці на фотографії (рис. 6.13, *е*), показав, що сегрегація кисню та азоту відбувається в безпосередній близькості до пор. Зони, збагачені киснем та азотом, на рис. 6.13, *б*, *г* обведені жовтими колами. Водночас, сегрегацію кисню та азоту також виявлено і всередині зерен карбїду бору (в зонах, відмічених квадратами на рис. 6.13, *б*, *г*), причому як на їхніх поверхнях, так і по міжзеренних границях за відсутності пор (рис. 6.14, *а*).

ТЕМ-структуру зразка *C* наведено на рис. 6.14, на якому із застосуванням ЕДС-аналізу (рис. 6.14, *а*) показано присутність азоту та кисню вздовж міжзеренної границі. Як добре видно з рис. 6.14, *б*, структуру кожного зерна карбїду бору можна ідентифікувати як полікристалічну, що, в свою чергу, складається зі щільно упакованих нанокристалів (нанозерен). На рис. 6.14, *в* чітко видно двійників (квадратом на вставці на рис. 6.14, *в* показано місце, збільшене з метою виявлення двійникових структур). Сегрегація ж кисню не завжди має місце в зонах сегрегації азоту. Кількісний ЕДС-аналіз вмісту азоту, виконаний у 10 різних зонах, показав концентрацію азоту 1–4% (мас.) в зразках *A–C*. Беручи ж до уваги відому проблемність визначення кількісного складу легких елементів із використанням ЕДС, було прийнято, що вміст азоту в зразках *A*, *B* і *C* становить 1,8–3,5% (мас.).

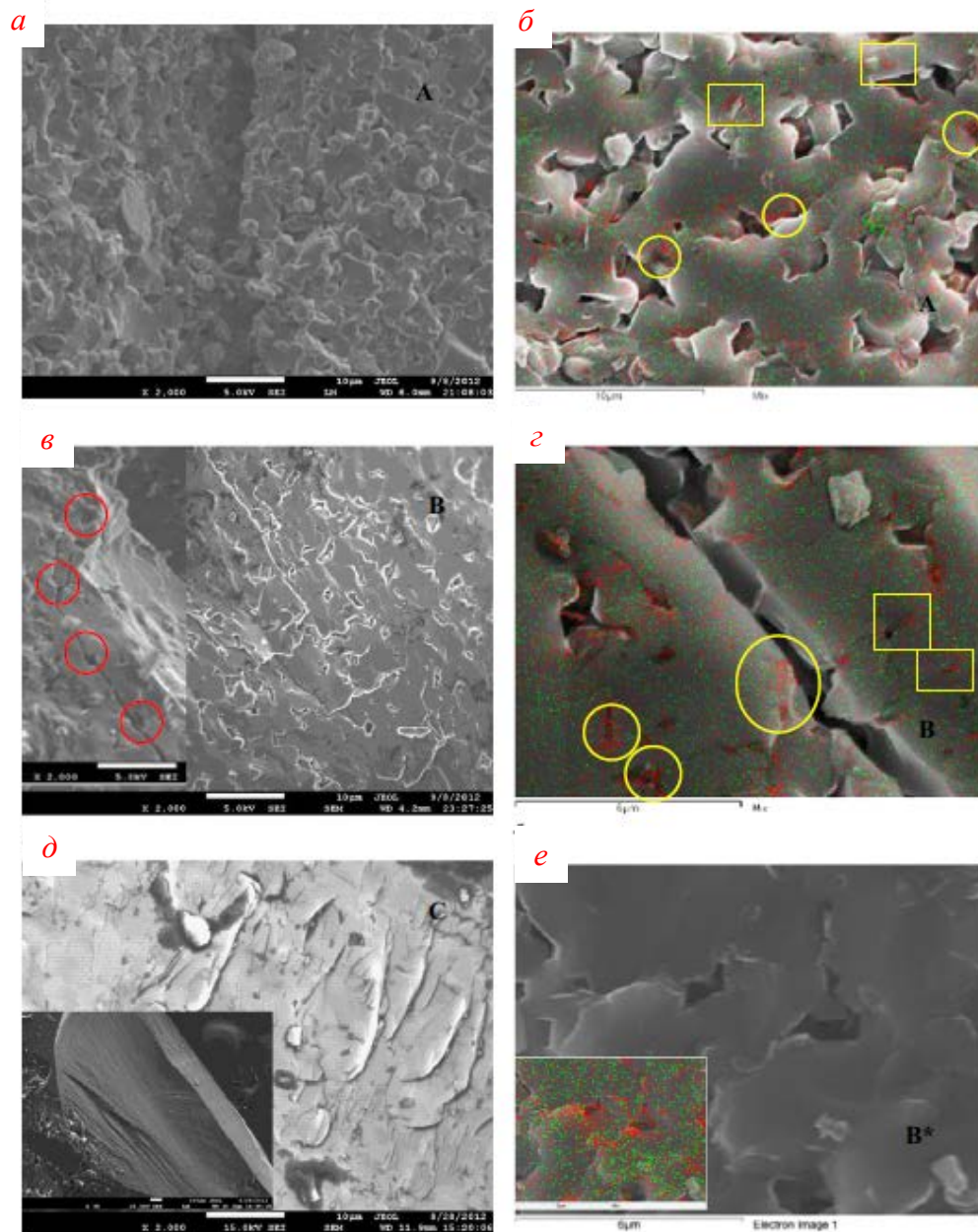
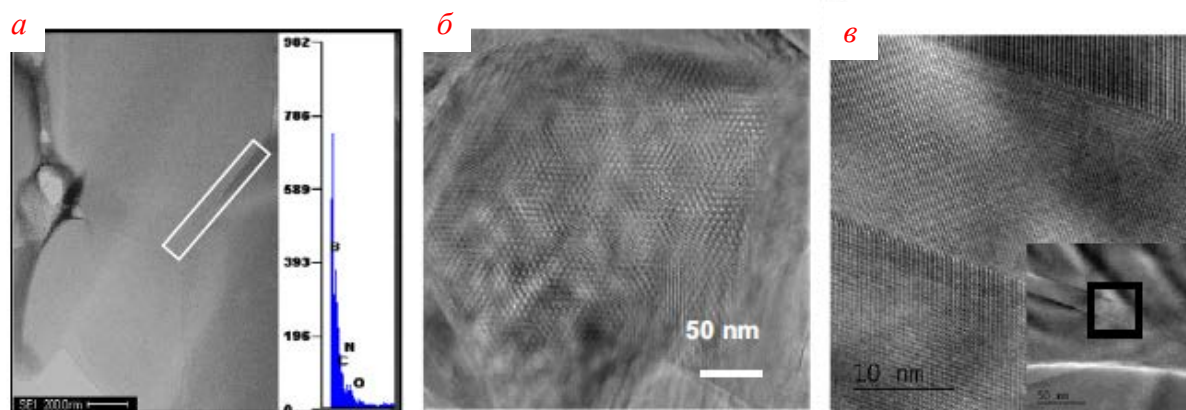


Рисунок 6.13 – СЕМ-фотографії консолідованих ІПС та протестованих методом SHPB зразків *A*, *B* і *C* (див. також табл. 6.1): базові (а, в, д); перекриті ЕДС-елементними картами (б, г, е) для азоту (червоний) та кисню (зелений). Вставка у (в) показує розвиток тріщини та її відхилення на порах, позначених жовтими колами. Вставка у (д) показує загальний вигляд поверхонь голкоподібних уламків кераміки після SHPB-динамічного тесту. На фотографіях (б) і (г) колами відмічено зони сегрегації азоту в безпосередній близькості до пор або на гранях тріщини, що утворилася в результаті SHPB-тесту. Квадратами позначено зони сегрегації азоту в зонах, віддалених від пор та тріщин (всередині або на границях зерен карбиду бору).



- a)* – границя зерен B_4C та ЕДС-спектр, що показує присутність азоту та кисню вздовж границі між зернами карбіду бору;
- б)* – ТЕМ високої роздільної здатності полікристалічного спеченого зерна карбіду бору, що складається з ущільнених нанокристалітів;
- в)* – ТЕМ двійникової структури протестованого SHPB карбіду бору

Рисунок 6.14 – ТЕМ-фотографія зразка С, консолідованого ІПС

Різний вміст азоту в спеченій кераміці можна пояснити як наслідок захоплення азоту залежно від температурно-часового режиму консолідації реакційного ІПС та можливого видавлювання вільного (не зв'язаного в нітриди) азоту з поруватого тіла в процесі прикладення максимального тиску.

Для відхилення напрямку тріщини на порах критичною є форма пор. Пори в спеченому ІПС карбіді бору мають прямі краї, що пояснюються трикутними та прямокутними сторонами зерен, які складають границі пори. Це особливо відчутно при прикладеному достатньо невисокому тиску в 30 МПа (зразок А, рис. 6.13, *a*, *б*). Пори такої форми давно відомі як концентратори напружень. У випадку, коли прикладений тиск більший за 60 МПа, пори мають вигнуто-випуклу й округлу форму. Ці міжзеренні пори наводять на думку про повзучість у процесі реакційного ІПС N_2 із заповненням закритих пор та подальшим їх видаленням – з ущільненням кераміки до значень густини, вищих за 95% від теоретичних. Така закрита поруватість більш характерна для кераміки, отриманої при високому тиску

60–100 МПа (рис. 6.13, *в*, *г* та *д*, *е*), і форма цих пор може спонукати різну поведінку кераміки під дією статичних і динамічних механічних навантажень.

Такі дефекти, як добре відомі двійники в V_4C (рис. 6.14, *в*), прямо впливають на механічні властивості кераміки, як і границі зерен, їх тип, структура, розмір границь, відносний об'єм границь до об'єму матричного матеріалу (в даному випадку карбиду бору) та фазовий склад зернограничних фаз. Понад те, авторами робіт [342–344] виявлено, що у випадку немодифікованого V_4C має місце сильна тенденція до розупорядкованості або ж таких твердофазових трансформацій, як формування аморфних смуг у зернах V_4C , викликаних прикладеним контактним навантаженням при індентуванні [342], зчісуванням [343] або балістичним динамічним навантаженням [345].

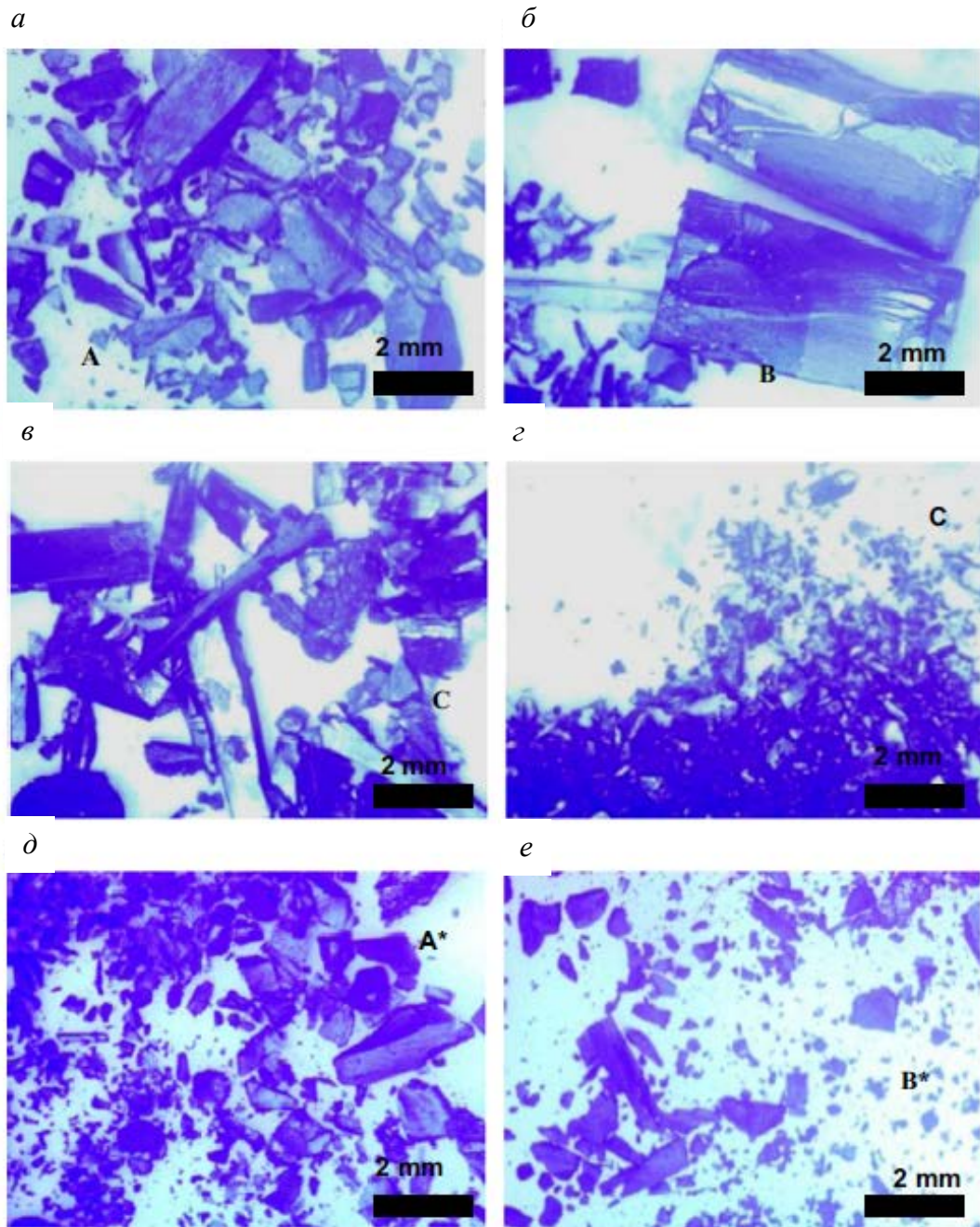
Середній розмір зерен спеченої кераміки складав 1–10 мкм (рис. 6.14, *а*). Для визначення ж середнього розміру кристалітів (що не є зернами спеченої кераміки) V_4C , виходячи з даних рентгенівської дифрактографії, використано метод Рієтвела (*Rietveld refinement*). Показано загальну тенденцію до зменшення середнього розміру кристалітів, з яких складаються зерна карбиду бору: від зразків *A* до *B* і *C* та далі до ще менших розмірів у кераміці *A** та *B** (див. табл. 6.1). Полікристалічність консолідованих зерен карбиду бору була також зафіксована просвічуючою електронною мікроскопією високої роздільної здатності (рис. 6.14, *б*). Встановлено також, що підвищення прикладеного тиску при ІПС та/або – довший час – ІПС-консолідації призводить до утворення більшої кількості границь зерен, які викликають покращення тріщиностійкості та динамічної міцності (ефект Холла–Петча). Згідно з нашими даними [317], зменшення розмірів кристалітів у спеченому зерні карбиду бору є наслідком реакційного ІПС у потоці N_2 .

На сьогодні неможливо зі 100%-ю імовірністю визначити всі чинники, а особливо їх комплексний вплив на механічні властивості карбиду бору,

отриманого ІПС. Аналіз даних оптичної мікроскопії (див. табл. 6.1) фрагментів, отриманих у результаті динамічного тестування консолідованої кераміки за методом SHPB (рис. 6.16, *a–e*), показав цікаву тенденцію: після динамічних випробувань зразки з вищим значенням ε_{\max} , а саме: *V*, *Z* порівняно з *U*; *C* порівняно з *A*, *B* або *A** та *B** порівняно з *A* і *B*, складаються з однорідної й тонкої порошкової фракції. Слід зазначити, що авторами роботи [344] показано: порошкова фракція була отримана лише після тестування кераміки V_4C_3 , одержаної гарячим пресуванням при швидкості, вищій за 850 м/с.

Аналіз структури зразків із застосуванням ТЕМ після SHPB-випробування показав формування нанорозмірних внутрішньозеренних аморфних смуг, що утворюються паралельно специфічним кристалографічним напрямкам одночасно з розщепленням поверхонь розламів. Незважаючи на подібність результатів, отриманих нами, до результатів, наведених у роботі [344], існують також і суттєві відмінності. В нашій роботі використовується не чистий карбід бору, як у роботі [344], а композит на основі карбиду бору. Швидкість ударного навантаження в SHPB-експериментах постійна і складала 12 м/с, що значно нижче за швидкості балістичних тестів, які аналізувались у роботі [344]. Саме тому утворення порошкової фракції після SHPB-тесту для зразків з високим значенням ε_{\max} не може бути віднесене лише до утворення аморфних смуг у зернах V_4C_3 . У нашому випадку імовірнішим є пояснення утворення порошкової фракції за рахунок механізму лімітування розвитку тріщин.

Тестування на триточковий згин композитів виявило, що пластична деформація отриманої кераміки залежить від зернограничних фаз, які впливають на розвиток тріщини за рахунок її відхилення від напрямку формування, захоплення тріщини, зернограничного проковзування та виривання зерен матричної фази. Внесок же пор набагато менший порівняно зі структурою, об'ємом та фазовим складом границь зерен.



(*a*) – зразок A; (*б*) – зразок B; (*в*) – зразок C; (*г*) – зразок C; (*д*) – зразок A* і (*е*) – зразок B*

Рисунок 6.15 – Оптично-мікроскопічні фотографії фрагментованих зразків після SHPB-тестування

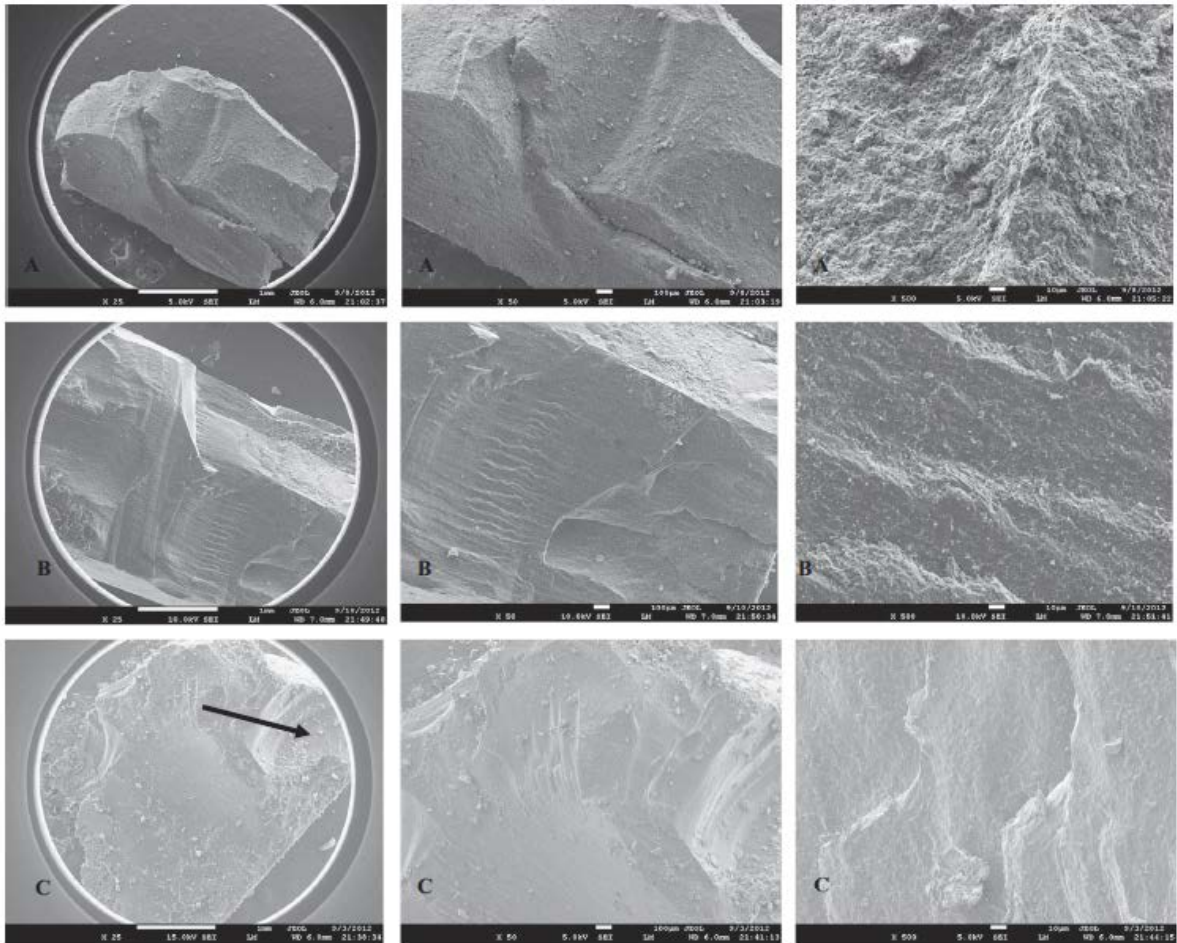


Рисунок 6.16 – СЕМ-мікроструктури поверхонь зламу зразків *A*, *B* і *C* після динамічного SHPB-тесту, отримані при збільшенні $\times 25$, 50 та 500 відповідно (стрілкою вказано дірки, що утворилися в результаті виривання зерен V_4C під час руйнування)

Висновки, зроблені в цьому підрозділі, підтверджені аналізом поверхонь руйнування з використанням СЕМ (рис. 6.16 і 6.17). Так, від зразка *A* до *B* і *C* кількість прямих ліній розриву поверхні зменшується, а натомість стає більше хвилястих, вигнутих та, іноді, петлеподібних ліній (рис. 6.16).

Композиційна ЕДС-карта кисню та азоту показує, що ці елементи у своїй більшості локалізуються вздовж тріщини, але не завжди. Отже, немає прямої залежності формування ліній розламу від присутності оксидів та нітридів бору (цілком імовірно також, що механізм руйнування,

запропонований для балістичних умов у роботі [344], також має місце). Хвилясті ж лінії мають вигляд пакетів паралельних індивідуальних ліній (зразки *B* і *C* на рис. 6.16). Ці спостереження дозволяють запропонувати механізм розвитку ліній уздовж хвиль розповсюдження ударної деформації, а саме радіально вздовж зразка.

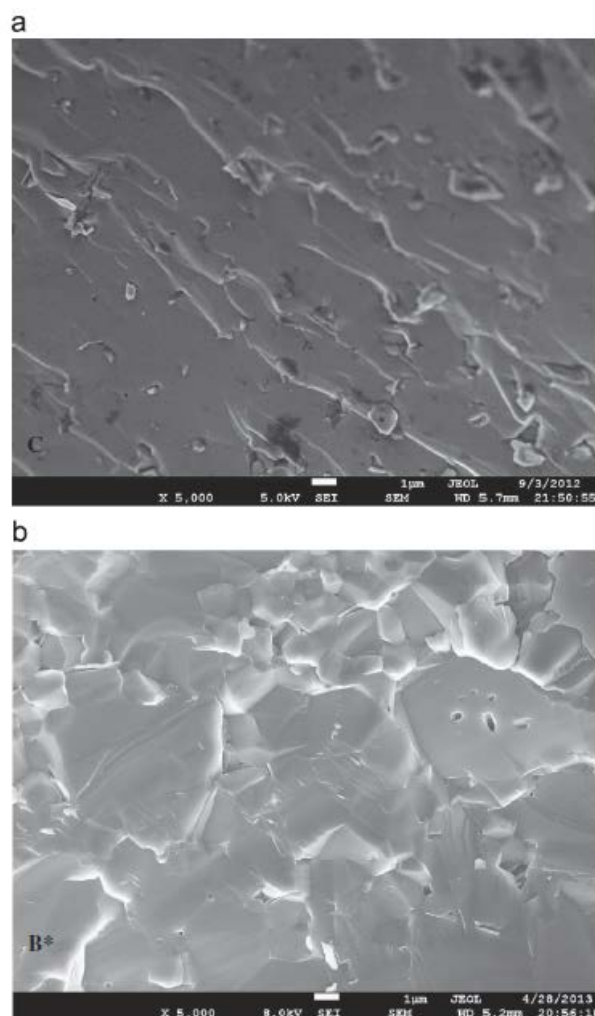
Наявність сильно загнутих ліній і петель дозволяє припустити й наявність механізму поширення тріщини з викиданням зерен та формуванням порошкової фракції (розбитих фрагментів кераміки) під час SHPB-тесту (рис. 6.15, *c*). Очікуваним наслідком є зміцнення кераміки під дією SHPB-динамічного навантаження (див динамічну в'язкість руйнування *S* зразків *A*, *B*, *C* в табл. 6.1). Цей механізм відрізняється від механізму міжзеренного розтріскування через пори (вставка на рис. 6.13, *e*), бо лінії руйнування хвилясті, а не прямі, як у випадку розвитку тріщин через пори, і, понад те, хвилясті лінії не з'єднують пори (рис. 6.16, *a*). Також цей механізм має відмінності порівняно з механізмом руйнування під дією триточкового тесту на вигин, виконаного при кімнатній температурі на машині «Instron 4505» (Великобританія).

На рис. 6.17 наведено зразок *C* після SHPB-тесту і зразок *B** після тестування на вигин. Топографія їхніх поверхонь руйнування сильно відрізняється. Більшість видимих ліній руйнування зразка *B** прямі й формують кутові візерунки, а це передбачає руйнування шляхом розщеплення вздовж певних кристалографічних площин (включно з двійниковими границями).

Деталі тестування на вигин консолідованих в умовах реакційного та нереакційного ІПС керамік на основі карбіду бору будуть проаналізовані в наступному розділі. Важливо, що ІПС в потоці азоту дозволило отримати кераміку на основі карбіду бору, що замість традиційної для цього матеріалу крихкості продемонструвала пластичність (див. табл. 6.1: зразок *A** проти *A* та зразок *B** проти *B*).

Кераміка, отримана реакційним ІПС у потоці азоту, є наноккомпозитом $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ із безперервною 3D-сітковою структурою, утвореною зернами карбїду бору і ламелярними B_xO_y/BN -границями зерен.

Експериментально доведено, що B_xO_y -субоксиди та турбостратний t-BN із надзвичайно високою твердістю синтезуються під час унікальних термохімічних процесів, що відбуваються при прямому пропусканні електричного струму через порошкове тіло в процесі реакційної ІПС-консолїдації в потоці азоту.



a) мікроструктура зразка *C* після SHPB-динамічного тесту;

б) мікроструктура зразка *B** після триточкового тесту на згин при кімнатній температурі

Рисунок 6.17 – СЕМ-мікроструктура поверхні зламу

Показано, що збільшення твердості корелює зі зростанням σ_{\max} , тоді як практично незмінна твердість при одночасному зростанні тріщиностійкості K_{Ic} корелює з ε_{\max} . Вплив же параметрів спеченої кераміки на її динамічну в'язкість руйнування S більш комплексний.

Найважливішим результатом тут слід вважати те, що довший час азотування під час ППС дає змогу краще сформуватися 3D-сітці границь, і, як результат, більше значення ε_{\max} такої кераміки призводить до підвищення динамічної в'язкості руйнування.

Азотована під час реакційного ППС кераміка продемонструвала й динамічну пластичність (рис. 6.10, б), яка у традиційно крихкого карбїду бору віднесена нами до зернограничної модифікації, що полягає у створенні структурованої 3D-сітки зернограничних фаз у системі В–С–N–O. Створення такого наноструктурного композиту вплинуло як на його консолідацію, так і на зміцнення кераміки, але рівень впливу кожного процесу, що має місце під час реакційного ППС, на кожен параметр реакційно консолідованої кераміки різний.

Маніпулювання ж параметрами реакційного ППС надає можливість тонкого управління наноструктурою, хімією та структурою 3D-границь і, як результат, управління механічними властивостями кераміки.

Наше комплексне дослідження показало, що отриманий унікальний $V_4C_3-(V_xO_y/BN)$ -композит із ламелярною 3D-сіткою нано- V_xO_y/BN та рекордними механічними характеристиками є перспективним базовим компонентом у створенні нового класу наноструктурних легких твердих керамік зі специфічними й детермінованими для конкретного використання механічними властивостями.

Визначальним практичним результатом даного дослідження є те, що реакційне ППС в потоці азоту дозволяє контролювати пластичність і, як результат, кардинально підвищити значення динамічної в'язкості руйнування S .

Розуміння комплексного впливу умов ППС-консолідації, часу азотування та режиму прикладення тиску на параметри спеченої кераміки дало змогу краще сформуватися 3D-сітці границь і, як результат, підняти ϵ_{\max} кераміки, що й призвело до підвищення динамічної міцності. Отриманий реакційним ППС карбід бору продемонстрував динамічну в'язкість руйнування 30–31 МДж/м².

6.5 Висновки до розділу 6

1. В₄С та композит карбіду бору з h-BN консолидували методом іскроплазмового спікання в вакуумі та в потоці азоту. Отримані дані показують, що під час такого реакційного ППС зменшується розмір кристалітів, з яких складаються зерна спеченого карбіду бору, і утворюється безперервна 3D-мережа границь зерен, що фактично є ламелярними шарами турбостратного нітриду бору та пронизуючого або заміщаючого його оксиду бору В_хО_у. Доведено, що В_хО_у/BN-3D-сітка є результатом реакцій N₂ з вихідним порошком карбіду бору в системі В₄С/В₂О₃-N₂, активованих прямим проходженням електричного струму в процесі ППС.
2. Створено методику реакційного ППС унікальних композитів В_аС_б-(В_хО_у/BN) з ламелярною 3D-сіткою нано-В_хО_у/BN. Кращий композит В₄С-(В_хО_у/BN) з ~0,4% (мас.) BN та максимальною твердістю за Берковичем продемонстрував твердість за Віккерсом ~49 ГПа. А всі реакційно консолидовані в потоці азоту композити продемонстрували твердість за Віккерсом при навантаженні 9,8 кН (1 кг) 32–49 ГПа.
3. Показано внесок комплексної морфології композитів, і особливо твердих фаз, синтезованих під час реакційного ППС, на границях зерен карбіду бору, зміни співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду бору (утворення В₁₃С₂) та значне покращення механічних властивостей давно відомої кераміки.
4. Доведено, що динамічні механічні властивості карбіду бору можуть контролюватися дизайном композитів на основі В₄С, в яких границі між

матричними V_4C-V_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.

5. Фрактографічний аналіз протестованої кераміки дозволив визначити механізми кардинального збільшення динамічної в'язкість руйнування.

РОЗДІЛ 7 НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ІПС, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДУ

Слід зазначити, що 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) [53, 132-134]. Доведено, що при консолідації зразків B_4C присутні оксиди бору B_2O_3 , B_2O_2 і BO випаровуються [346] та інтенсифікують спікання, а одночасно суттєвий внесок у процес консолідації вносять вільні B [347] та C [348].

7.1 ІПС карбіду бору під дією високого тиску

В даному експериментальному дослідженні було використано комерційний порошок карбіду бору («HD 20», «H. C. Starck»). ІПС-консолідація була проведена в умовах, подібних до ГП: температурі консолідації 2100 °C при тиску 50 МПа або ж при набагато нижчій температурі 1600 °C і високому тиску 300 МПа.

Проаналізовано закономірності консолідації залежно від умов спікання та досліджено мікроструктуру отриманих керамік. Проведено атестацію також і статичних та динамічних характеристик. За результатами аналізу було розроблено режим консолідації при високому тиску 1 ГПа, що дозволило значно знизити температуру ізотермічного витримання при ІПС та отримати спечені зразки діаметром 20 мм.

Вихідний порошок B_4C із відносною питомою поверхнею 22–27 $\text{m}^2/\text{г}$, що містив 0,7% (мас.) N, 2,6% (мас.) O і 0,15% (мас.) Si, консолидували методом ІПС (машина «FCT HP D 20») при початковому значенні вакууму ~ 8 Па (структуру вихідного порошку карбіду бору наведено на рис. 7.1). Діапазон розмірів частинок був доволі широким і дорівнював 0,1–1,5 $\mu\text{м}$. Кількісний аналіз показав, що 10% частинок мають розмір, менший за $\sim 0,3$ $\mu\text{м}$, 50% – менший за $\sim 0,6$ $\mu\text{м}$, а практично весь порошок (90%) менший за 1,5 $\mu\text{м}$. Середній розмір порошку склав $\sim 0,8$ $\mu\text{м}$. Цей комерційний порошок не є 100%-м карбідом бору (див. рис. 7.3, *a*), а містить вільний графіт та оксид бору B_2O_3 .

Рентгенівський дифракційний аналіз виконано на дифрактометрі «Bruker AXS D8 Advance» (ФРН) у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Мікроструктуру порошку та консолидованої кераміки аналізували з використанням скануючого електронного мікроскопу «FE-SEM» («Jeol JSM-6300», Японія). Ідентифікація за Віккерсом при навантаженні 1 та 2 кг виконували на устаткуванні «Future-Tech FM-300e» (Японія). Динамічне компресійне тестування при високій швидкості деформації 1000 s^{-1} виконано в системі SHPB. Методика експерименту описана в розділі 6.

Отримані результати зведено в табл. 7.1 та разом із СЕМ і оптичною мікроскопією («Leica Stereo Microscope MZ6», ФРН) використані для порівняльного аналізу двох керамік одного складу, отриманих у різних умовах ІПС.

Для отримання високого тиску було виготовлено комплекс матриць (рис. 7.2), 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.

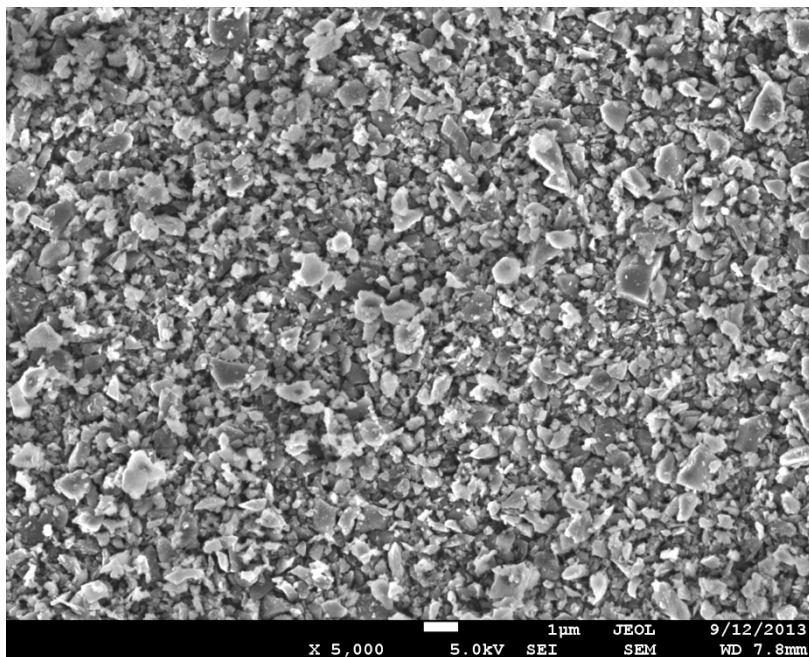


Рисунок 7.1 – СЕМ вихідного V_4C -порошку («HD 20», «Н. С. Starck»)

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 °С 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 [349, 350]. Режими ІПС наведено в табл. 7.1.

На рис. 7.3, *a* представлено відносне зміщення пуансонів під час ІПС-консолідації порошку карбіду бору, яке пропорційне усадці. Зразок *A* консолідували з поступовим підвищенням тиску з 16 до 300 МПа – до досягнення температури 1200 °С, а надалі залишали постійним до закінчення спікання. У випадку ж зразка *B* консолідацію проводили в режимі ГП і при цьому максимальний тиск 50 МПа було прикладено при температурі 2100 °С, а до цієї температури тиск складав 16 МПа.

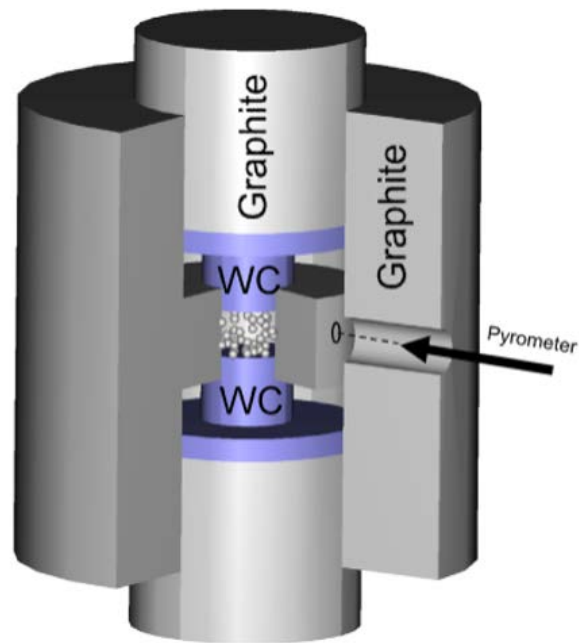
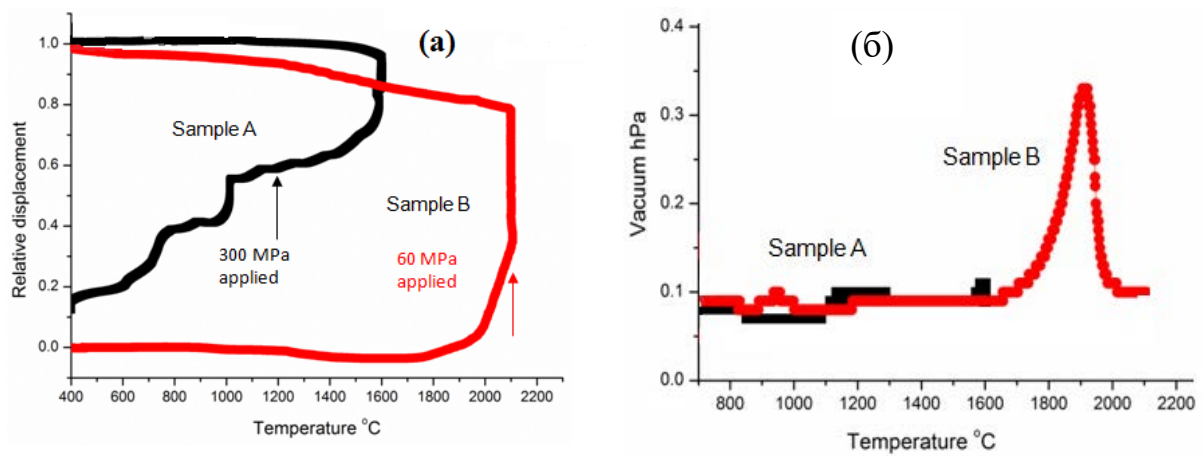


Рисунок 7.2 – Схема комплексу матриць для ІПС при високому тиску

Таблиця 7.1 – Режим ІПС (максимальна температура, час витримання, тиск), відносна густина, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість K_{Ic} , динамічна в'язкість руйнування SHPB S , SHPB-максимальне напруження σ_{max} , максимальна SHPB-деформація ε_{max} [351]

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

*Густина зразків визначали за методом Архімеда, виходячи з теоретичної густини В₄С (2,52 г/см³)



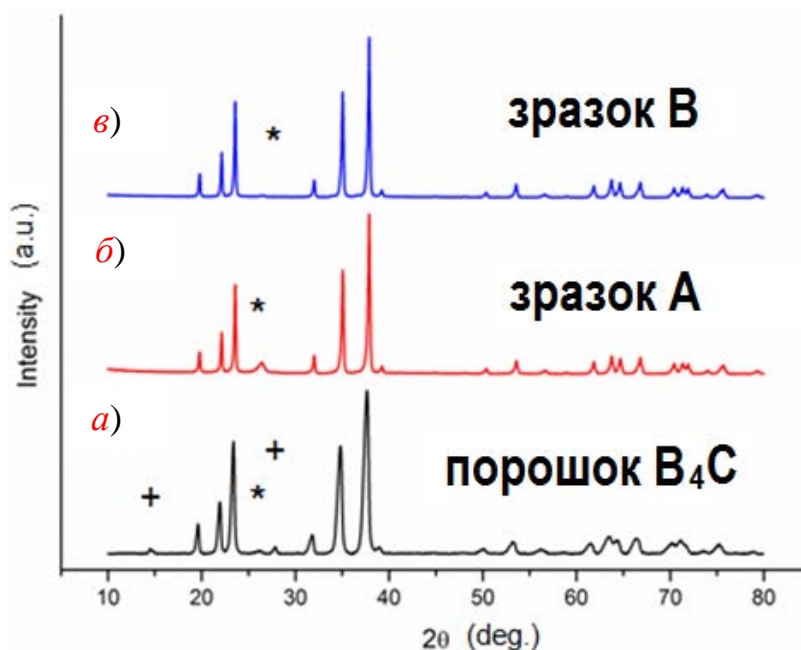
- а) відносне зміщення пуансонів під час нагрівання;
 б) вакуум у камері ІПС-машини під час нагрівання

Рисунок 7.3 – Режими ІПС-консолідації [351]

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 V_2O_3 , яка сприяла ущільненню V_4C за механізмом випаровування і конденсації газоподібних оксидів V_2O_3 , VO і CO [132]. Подальшого сповільнення ущільнення в нашому випадку не виявлено, хоча зразок *B* консолідовано ІПС при подібних високих температурах. У роботах *H. Lee* [135] і *D. Jianxin* [136] також спостерігали уповільнення темпів консолідації в інтервалі 2010–2140 °C, що було пояснено випаровуванням і конденсацією V_4C . Водночас, еволюція вакууму в камері ІПС у процесі нагрівання (рис. 7.3, б) підтверджує значне випаровування при консолідації зразка *B* у температурному діапазоні 1650–1900 °C. Температура ж кінця випаровування (1900 °C) трохи нижча за 1980 °C – температуру початку вже згаданого швидкого ущільнення зразка *B*.

Той самий зразок продемонстрував також слабе газовиділення при доволі низькій температурі 950 °C. Низькотемпературне газовиділення, але зміщене в температурний інтервал 1200–1300 °C, також зафіксовано і для

зразка *A*, але до високотемпературного випаровування в цьому режимі ІПС-консолідації ще просто не дійшли. Рентгенофазовий же аналіз показав (рис. 7.4, *б*, *в*), що основною домішкою у випадку зразка, консолидованого при ІПС із високим тиском до температури 1600 °С, є графіт. Водночас, у зразку *B*, консолидованому при 2100 °С, вміст домішок надзвичайно низький.



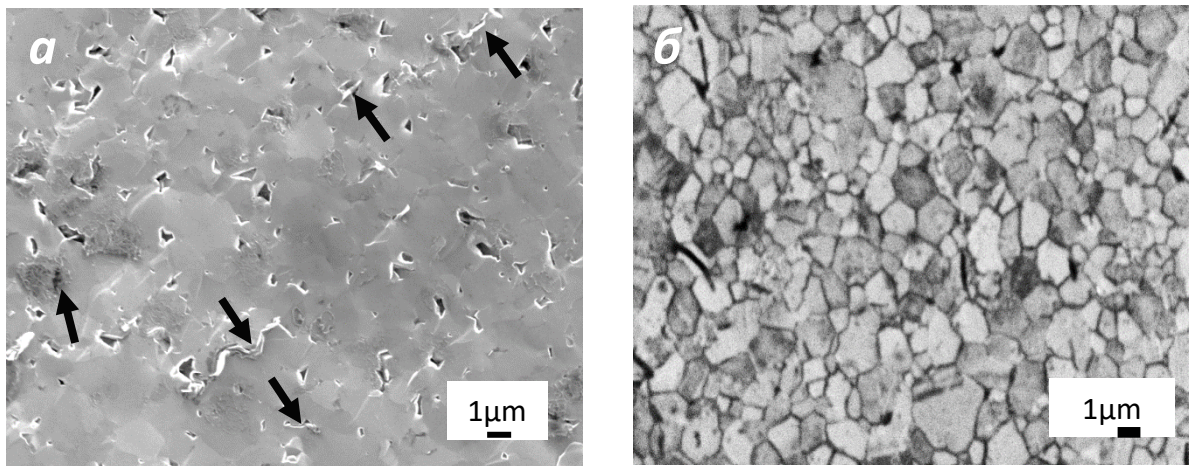
a) вихідний порошок; *б*) зразок А (ІПС при 1600 °С/300 МПа); *в*) зразок *B* (ІПС при 2100 °С/50 МПа)

Рисунок 7.4 – Рентгенівські дифрактограми (піки, помічені (*), відносяться до вільного графіту (ICDD 75-2078); (+) – до B_2O_3 (ICDD 13-0570); решта піків відповідають B_4C (ICDD 37-0798))

Автори роботи [348] показали, що при карботермічній реакції на повітрі без прикладеного зовнішнього тиску B_2O_3 є рідкою фазою до 1600 °С, а при подальшому нагріванні розпадається та випаровується як газоподібні субоксиди. Ті самі автори довели також, що у вакуумі рівновага зміщується в бік формування газоподібних субоксидів. Щодо вуглецю, то вище 1600 °С найбільш імовірним є формування і випаровування CO.

ІПС-експерименти виконували у вакуумі (початковий тиск складав ~ 8 Па), що вплинуло на реакційність порошку, стабільність фаз та випаровування рідкофазових домішок. Відповідно, прикладання високого тиску 300 МПа призводить до видавлювання газоподібних продуктів реакцій. Звичайно, на хімію процесу ІПС-консолідації також впливає й пряме пропускання електричного току (електрохімія під час ІПС) [31, 32, 210, 272-274, 300], формування «гарячих» точок, електродифузія, генерування локальних розрядів у контактних зонах, очищення границь зерен та, так само, як і при мікрохвильовому спіканні, прогрівання порошкового зразка зсередини назовні.

Аналіз наших результатів та літературних джерел підтвердив, що при низьких температурах випаровується лише V_2O_3 , тоді як при високих температурах ІПС-газоподібним є в основному СО. Співвідношення В/С розраховували для кожного зразка за результатом 8–12 вимірювань. Чітко зафіксовано збагачення зразка *A* вуглецем, що й показало зменшення співвідношення В/С до 3,2–3,3 із 3,7–3,9 у вихідному порошку. Співвідношення ж В/С у зразку *B* перевищило значення для вихідного порошку і склало 4,1–4,3. Присутність же вільного вуглецю в зразку *A* підтверджено СЕМ (рис. 7.5, *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.



а) зразок А; б) зразок В

Рисунок 7.5 – СЕМ-мікроструктура (стрілками вказано вільний вуглець на границях зерен B_4C)

Із даних табл. 7.1 видно, що твердість HV зразка А нижча за В, але все ж таки вони є доволі привабливими. Водночас, зразок А, що містив вільний вуглець, продемонстрував набагато вищу тріщиностійкість та динамічну міцність порівняно з керамікою, отриманою при вищій температурі без прикладення високого тиску 300 МПа (рис. 7.6). Таке саме покращення тріщиностійкості в кераміках, консолідованих ІПС, зафіксовано також і для Si_3N_4 з добавкою графену [331]. При цьому для багатьох композитів на основі B_4C збільшення тріщиностійкості не супроводжується зниженням твердості. Це має місце, наприклад, у недавно отриманому ІПС-композиті B_6O-B_4C [353]. Покращення ж тріщиностійкості зразка А не може бути пояснена лише вільним вуглецем на границях зерен карбїду бору, оскільки менший розмір зерна – 1,2 мкм проти 1,7 мкм – у кераміці, отриманій у цих умовах ІПС, і, як результат, більша об’ємна фракція границь зерен (рис. 7.5, б) також вплинули на тріщиностійкість. Водночас, відмінність у розмірах зерен обох керамік не настільки визначальна, тому, все ж таки, присутність вільного вуглецю лише в зразку А – більш прийнятний аргумент для покращення тріщиностійкості.

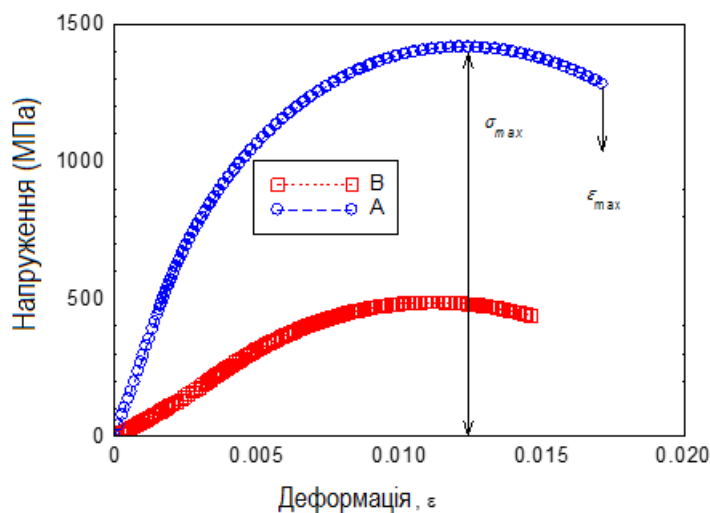


Рисунок 7.6 – SHPB-криві напруження/деформації для зразків, отриманих ІПС у режимах *A* та *B* (стрілки вказують на σ_{\max} і ε_{\max} (див. табл. 7.1))

Обидва зразки після SHPB-тесту були розбиті на великі фрагменти, які аналізувалися оптичною та скануючою мікроскопією. Наш попередній досвід (див. розділ 6) вивчення динамічних властивостей керамік на основі V_4C , отриманих реакційним ІПС у N_2 -атмосфері, або в тих самих умовах ІПС, але в інертній атмосфері аргону [317], свідчить, що підвищення S головним чином пов'язане зі збільшенням σ_{\max} , яке в даному дослідженні супроводжується руйнуванням зразків на великі шматки. Невеликі ж уламки V_4C утворювалися, коли збільшення S супроводжувалося ще й зростанням значення деформації ε_{\max} . І дійсно, у обох зразків *A* і *B* маленьких уламків карбиду бору не було, оскільки ε_{\max} досить невелика (див. рис. 7.6) порівняно з азотованими композитами, описаними в розділі 6 дисертації (і також див. табл. 7.1).

Із рис. 7.7 видно, що зразок *A* руйнується більш пластично, тоді як зразок *B* показав пряму лінію руйнування з гострими кінцями, характерну для руйнування традиційно крихкого карбиду бору.

Аналіз поверхонь руйнування та форми тріщин після SHPB-динамічного тесту та ЕДС-аналіз макродефектів і пор показали відсутність

прямої й беззаперечної кореляції між динамічною поведінкою керамік *A* і *B* та їх морфологією. Схожі результати отримано для композитів на основі карбіду бору з 3D-ламелярною сіткою границь, отриманих реакційним ІПС в атмосфері N_2 [317] 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. 7.1).

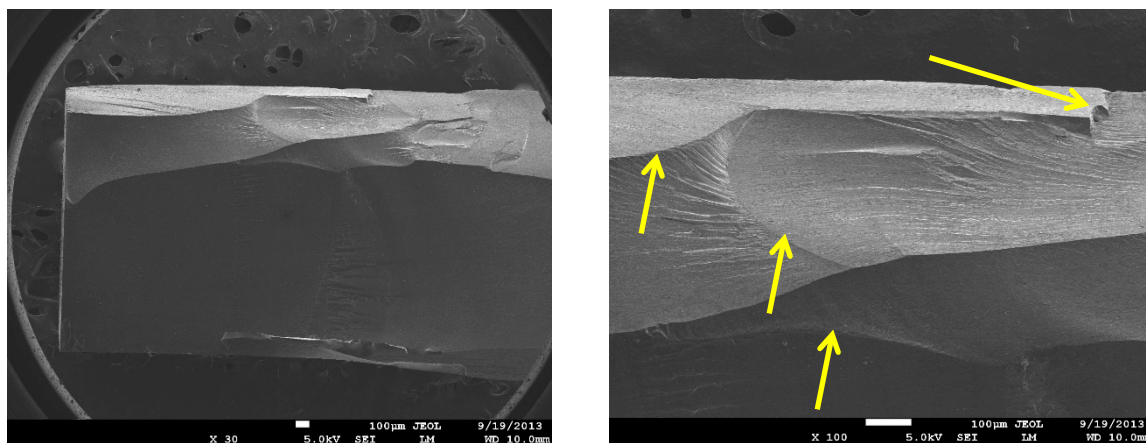


Рисунок 7.7 – СЕМ зразка *A* після SHPB-динамічного тесту; зліва – загальний вигляд, праворуч – більш детальний збільшений вигляд, стрілками вказано викривлені лінії розтріскування на поверхні руйнування

Також встановлено, що кераміка, консолідована при тиску 300 МПа та температурах ізотермічної витримки 1700 та 1800 °С, показала значення тріщиностійкості, динамічної міцності 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. 7.1), воно, все ж таки, є значно нижчим за ϵ_{max} композиту на основі карбіду бору, отриманого реакційним ІПС в азоті [138, 317].

Збільшення тиску при ІПС до 1 ГПа стало можливим при заміні матеріалу внутрішніх пуансонів та захисних дисків з SiC на WC. В табл. 7.2 наведено дані щодо твердості та тріщиностійкості зразків карбіду бору, консолідованого реакційним ІПС в азоті та нереакційним у вакуумі при тиску

1 ГПа. Твердість за Віккерсом та тріщиностійкість отримано при навантаженнях 1 та 2 кг. Показано, що збільшення тиску при ІПС до 1 ГПа дозволило знизити температуру реакційної ІПС-консолідації і у вакуумі, і в потоці азоту на 500 °С порівняно з температурою традиційної консолідації В₄С. Фактично отримані умови консолідації дали змогу уникнути росту зерна та отримати наноструктурну кераміку.

Таблиця 7.2 – Карбід бору та композит карбіду бору з діборидом титану, консолідовані ІПС у вакуумі, аргоні та азоті під тиском 1000 МПа

Композиція	VH (1 кг)	K _{1c} (1 кг)	VH (2 кг)	K _{1c} (2 кг)	Відносна густина
В ₄ С (N)	41,59±2,72	6,27±0,59	30,44±3,21	6,38±0,48	100
В ₄ С (вак.)	45,57±3,97	6,08±0,61	43,38±1,51	7,51±0,88	100
В ₄ С (N ₂), 20 мм	53,02±3,72	5,21±0,90	47,77±2,54	6,38±0,7	100
В ₄ С (вак.), 20 мм	50,51±4,10	5,72±0,66	45,53±4,02	6,42±0,37	100
В ₄ С–TiB ₂ (Ar)	51,46±13,27	6,97±1,53	-	-	100
TiB ₂ (Ar)	26,43±3,82	4,58±0,78	-	-	94

З даних табл. 7.2 стає зрозумілим, що оптимізація режиму реакційного ІПС в азоті дозволила отримати щільний (≥95%) В₄С низькотемпературним ІПС при 1600 °С під високим тиском 300 МПа. Подальше збільшення тиску ІПС до 1 ГПа дозволило знизити температуру консолідації ще на 500 °С та отримати наноструктуру з уникненням росту зерна. Така оптимізація режиму реакційного ІПС в азоті дозволила отримати кераміку з твердістю за Віккерсом 53,02±3,72 ГПа при 1 кг навантаження та 47,77±2,54 ГПа при 2 кг навантаження на індентор. Відповідно, тріщиностійкість складала 5,21±0,90 та

6,38±0,7 МПа·м^{1/2}, а динамічна в'язкість руйнування 19,3 МДж/м² – проти 3,8±0,4 МПа·м^{1/2} та 5,1 МДж/м², показаних керамікою того самого складу, отриманою ІПС при температурі 2100 °С та за тиску 50 МПа. Отримані результати проаналізовано з погляду відмінностей у поведінці зразків, отриманих ІПС у різних умовах, та з погляду вмісту у вихідному порошку карбиду бору В₂О₃ і вільного вуглецю. Високі характеристики кераміки пояснюються збільшенням об'ємного вмісту границь зерен завдяки наноструктурності В₄С. Крім того, присутність вільного вуглецю на границях між зернами карбиду бору дещо збільшує пластичність традиційно крихкого В₄С.

7.2 Високотемпературна міцність на вигин консолидованого В₄С

Оскільки управління та покращення механічних властивостей ковалентного твердого, але традиційно крихкого карбиду бору є нетривіальною задачею, цьому присвячено цілу низку недавніх досліджень [53,132, 134], 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 консолидованої кераміки (густина й мікро- та наноструктурованість);
- специфічні аспекти технологій отримання (без тиску чи із застосуванням зовнішнього тиску, консолидація в присутності рідкої фази чи твердофазне спікання);
- розмаїття реакцій під час консолидації, що спричинює формування вторинних фаз.

Нами досліджено [розділ 7, п. 7.2, [351], що на кінцеві структурно-чутливі властивості кераміки можна суттєво вплинути застосуванням

технологій консолідації під тиском. Показано, що, на відміну від традиційних ГП та ГШ (гарячого ізостатичного пресування), тільки ІПС дає змогу суттєво знизити температуру ущільнення, а це, завдяки швидкості процесу в цілому та у комплексі з прикладанням високого тиску, дозволяє отримувати наноструктурну кераміку з надзвичайно привабливими характеристиками.

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.

Незважаючи на те, що механічні властивості карбіду бору при температурах, вищих за 1100 °С, кращі за властивості алмазу, лише кілька груп дослідників у США, Японії та ФРН досліджують високотемпературні властивості V_4C_3 , і в т.ч. міцність на згин. Результати, опубліковані у відкритих джерелах, демонструють суперечливі дані [353-367]. Так, у роботах [359, 361, 364] зразки V_4C_3 були полікристалічними, тоді як у [354, 365] зразки $V_4C_3-TiB_2$ – це евтектичні кристали. Різні автори порівнюють міцність на вигин при кімнатній температурі з високотемпературною та стверджують, що міцність при підвищених температурах є постійною величиною [359, 361] або ж може зменшуватися [362] чи підвищуватися [354, 363, 365]. Автори наведених робіт дають різні пояснення цим результатам, але слід пам'ятати, що зразки, технології їх отримання та вихідні порошки сильно відрізняються і коректне порівняння отриманих результатів є неможливим.

Оскільки V_4C_3 є дуже важливим матеріалом для високотемпературного застосування, ріжучого інструменту, у виробництві пластин для захисту стінок реакторів, двигунів та корпусів машин спецпризначення та

індивідуального захисту, інформація про його міцність має надзвичайну цінність. Особливо ж цінною є відповідна інформація щодо полікристалічного карбіду бору та композитів на його основі.

В даному дослідженні були консолідовані масивні зразки B_4C , а саме реакційним (у потоці азоту) та звичайним (у потоці аргону) ІПС із двох комерційних порошків, наданих різними компаніями, та було вивчено вплив домішок у вихідних порошках на механічні властивості спеченої кераміки. Дослідження було сфокусовано на впливі цих параметрів на міцність σ , що визначалася триточковим методом на згин при кімнатній температурі та при 1600 °С.

Вихідні порошки B_4C були марковані як *A* і *B* та отримані від «Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.» (Сінгапур) й «International Labs.» (США) відповідно. Порошки без будь-якої попередньої обробки спікали методом ІПС на «SPS-1050» («SPS-Syntex Inc.», Японія). Маса кожного зразка становила 3 г, а діаметр 20 мм. Початковий тиск – 5 кН, вакуум – 10 Па, а нагрівання з 700 °С і до максимальної температури 1850 °С виконували за 25 хвилин при поступовому збільшенні тиску на пуансони до 80 МПа. Ar або N_2 під тиском 0,8 атмосфер подавався в робочу камеру впродовж усього процесу консолідації та охолодження.

Залежно від атмосфери (газу) отримані масивні зразки маркувалися як *A-N₂*, *A-Ar*, *B-N₂* і *B-Ar*. Умови та режим ІПС-консолідації обрано за даними попередніх досліджень [138, 351], оскільки саме за цим режимом отримано кераміку з кращими σ , HV і тріщиностійкістю K_{1C} .

Отримана методом Архімеда відносна густина зразків склала 96,2, 98,6, 97 і 97,9 % відповідно для зразків *A-N₂*, *A-Ar*, *B-N₂* і *B-Ar* (теоретична густина – 2,52 г/см³) [53, 134].

Вирізані балочки розміром 3x2,5x20 мм використовували для триточкового тестування на вигин. Цей тест виконували на машині «Instron 4505» (Великобританія) у вакуумі (0,1–0,2 Па) при кімнатній температурі та

при 1600 °С (випробування при інших температурах були проведені тільки для деяких зразків). Кожна точка є середнім значенням із трьох вимірювань.

7.2.1 Фазовий аналіз консолідованого В₄С із порошків «Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.» (Сінгапур) та «International Labs.» (США)

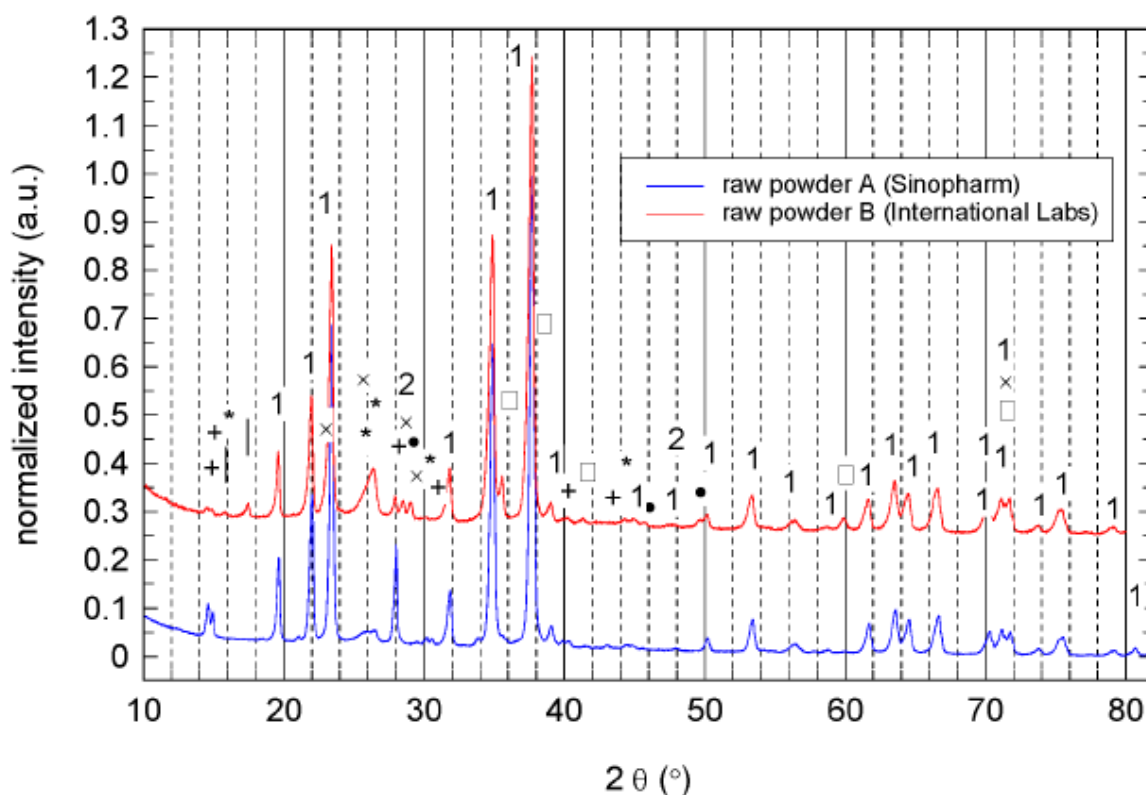
Вихідні порошки карбіду бору були досить різними за складом та морфологією. Рентгенівські дифрактограми обох вихідних порошків, наведені на рис. 7.8, показують присутність основної фази В₄С. Композиція В₄С в обох випадках різна, оскільки порошку *A* відповідає В₄С (JСDD 35-0798), а порошку *B* – В_{6,5}С (JСDD 01-078-1574). Рентгенофазовим аналізом зафіксовано наявність домішок Н₃ВО₃ (В₂О₃ із водою), вільного С і таких фаз на основі Si, як Si, SiO₂, Si–В–О, SiС і FeSi₂.

Порошок *A*, на відміну від *B*, містить більшу кількість Н₃ВО₃ і, одночасно, значно менше вільного вуглецю та сполук кремнію. Водночас, розміри частинок порошків *A* і *B* не сильно відрізняються і в обох випадках складають 3–5 мкм, однак в *A* виявлено суттєву (до 20%) фракцію агломератів – ~10 мкм.

На рис. 7.9 наведено рентгенівські дифрактограми спечених зразків. Різна 2θ-позиція рентгенівських піків основної фази В₄С підтверджує те, що в обох порошках співвідношення бору до вуглецю різне. Зафіксовано також додаткові рефлекси карбіду бору В₂₅С або В₁₂(В, С, Si)₃ з дуже невисокою інтенсивністю. Результати свідчать, що композиція В₄С різна у обох порошків та змінюється в процесі ІПС-консолідації. Вміст домішок дуже низький. А оскільки рефлекси різних фаз часто накладаються, це не дозволяє зробити прецизійний фазовий аналіз та визначити кількісний склад домішок.

Зафіксовано фази на основі кремнію SiС, SiВ₆ та Si₃N₄ (зразок *A-N*₂). Рефлекс (або кілька рефлексів) із 2θ = 28,8°, зафіксовані для зразка, консолідованого з порошку *B*, також відносяться до фази на основі кремнію (Si–В–С–О(N)) – беручи до уваги, що саме Si (JСDD 078-2500) та SiO₂ (JСDD 01-070-2537) мають інтенсивний дифракційний пік на 2θ = 28,8°. При цьому

консолідовані зразки з порошку *B* демонструють вищий вміст фаз, що містять кремній, порівняно зі зразками з порошку *A*.



Ідентифіковані фази: 1 – карбід бору (JCDD 35-0798/01-078-1574); (+) – H_3BO_3 (JCDD 01-073-2158); (*) – вільний С (JCDD 65-6212/89-8489); (x) – SiO_2 (JCDD 01-070-2537); 2 – Si (JCDD 01-070-8272);

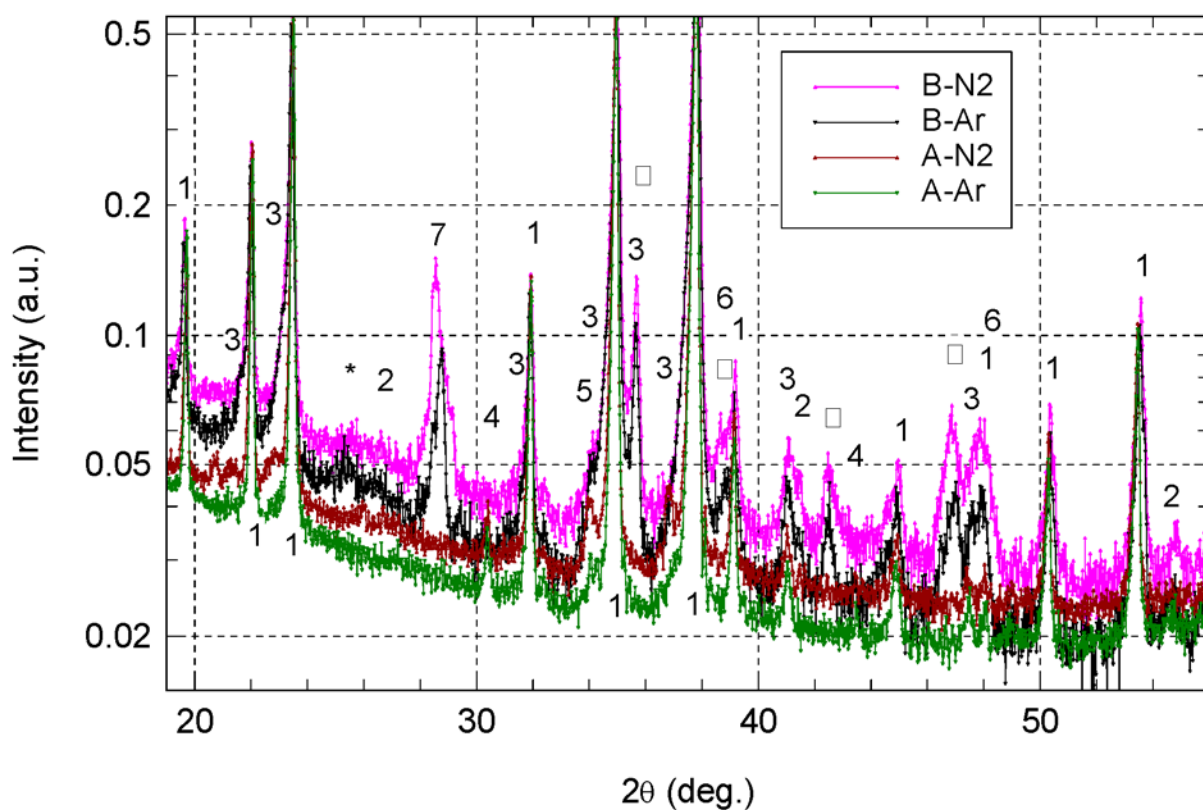
(|) – $\text{Si}_{8.44}\text{B}_{3.05}\text{O}_{5.51}$ (JCDD 03-065-4490); (•) – FeSi_2 (JCDD 00-020-0532); (□) – SiC (JCDD 89-1976/00-029-1131)

Рисунок 7.8 – Рентгенівські дифрактограми вихідних порошків карбіду бору (рентгенівські спектри були попередньо нормалізовані до найбільш інтенсивного піку B_4C)

Присутність фаз, що містять кремній, у зразках з обох порошків також підтверджено СЕМ/ЕДС-аналізом (рис. 7.10). Визначено, що ці фази найчастіше знаходяться в потрійних точках між зернами карбіду бору. Фази

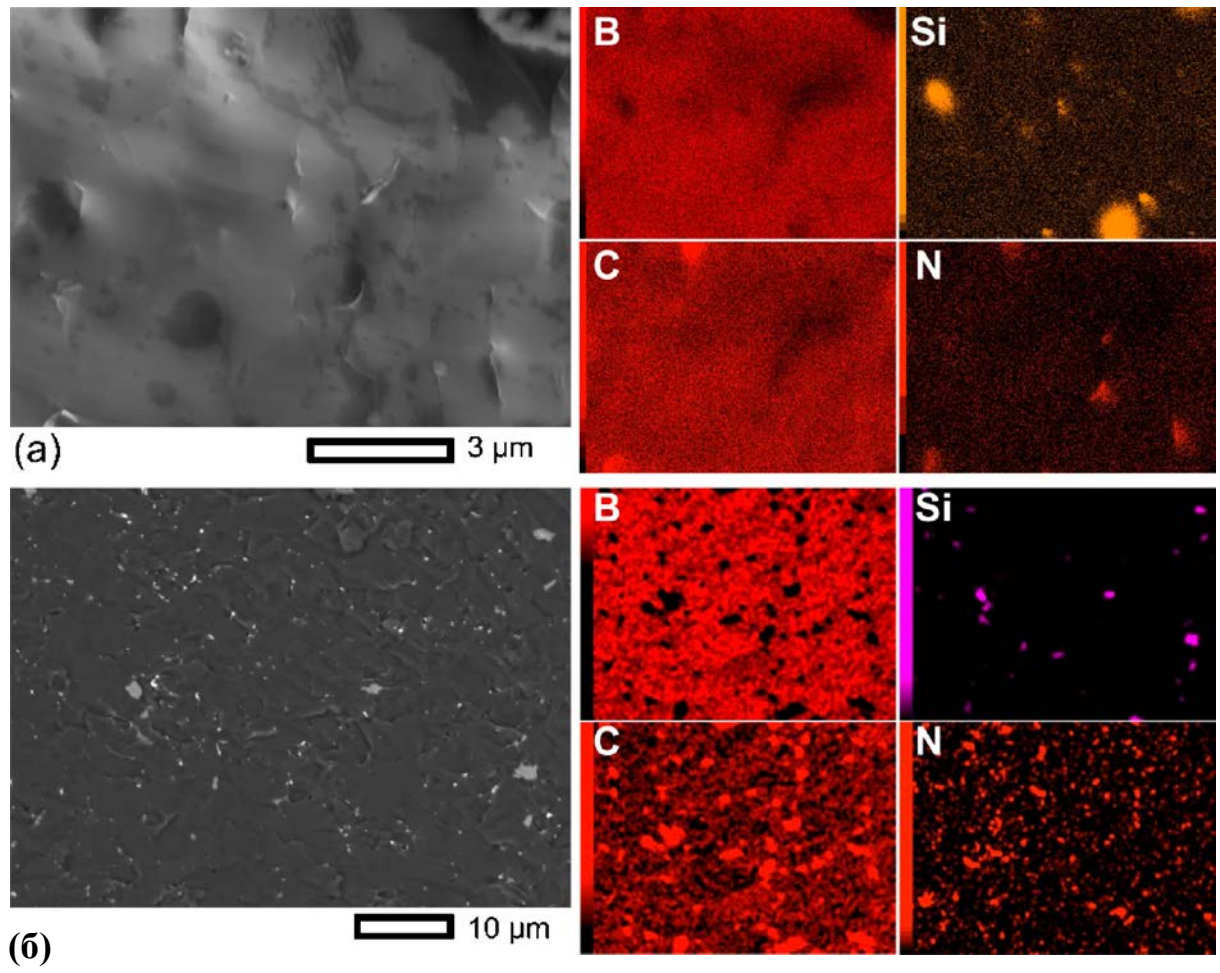
ж, що містять залізо (Fe–В), присутні як сліди і зафіксовані СЕМ також лише на потрійних стиках. Їх вміст значно нижчий, ніж вміст сполук кремнію. Сполук заліза дещо більше зафіксовано в зразках із порошку *B*.

Зерна в потрійних стиках демонструють відмінності в морфології залежно від їхніх розмірів. Так, зерна розміром понад 500 нм мають морфологію кутової призми і, як правило, ідентифікуються як SiC. Менші ж зерна мають сфероїдальну форму та зіркоподібну морфологію, де промені зірки проходять по границях зерен, між якими таке зерно-зірка знаходиться. Така морфологія опосередковано засвідчує, що ці зерна осаджуються з розплаву. Вони суттєво відрізняються між собою за композицією, демонструючи неоднорідний просторовий розподіл елементів при ЕДС-аналізі, а це свідчить на користь їх багатофазової природи. Така поведінка є чітким підтвердженням присутності рідкофазних реакцій за участю кремнію під час ІПС-консолідації [372].



Фазовий склад кераміки: 1 – карбід бору (JCDD 35-0798/01-078-1574); 2 – h-BN (JCDD 85-1068); 3 – $B_{12}(B, C, Si)_3$ [379] та $B_{25}C$ (JCDD 25-0096); 4 – SiB_6 (JCDD 72-1994); 5 – Si_3N_4 (JCDD 72-7654); 6 – Fe_3B (JCDD 039-1315); 7 – сполуки кремнію (див. текст підрозділу); (□) – SiC (JCDD 89-1976); (*) – вільний C (JCDD 65-6212 / 89-8489)

Рисунок 7.9 – Рентгенівські дифрактограми в логарифмічній шкалі зразків консолідованих ППС (рентгенівські спектри були попередньо нормалізовані до найбільш інтенсивного піку B_4C)



a – A-N₂; б – B-N₂

Рисунок 7.10 – СЕМ-фотографії та ЕДС-карти, отримані зі зразків, консолідованих ППС із порошків

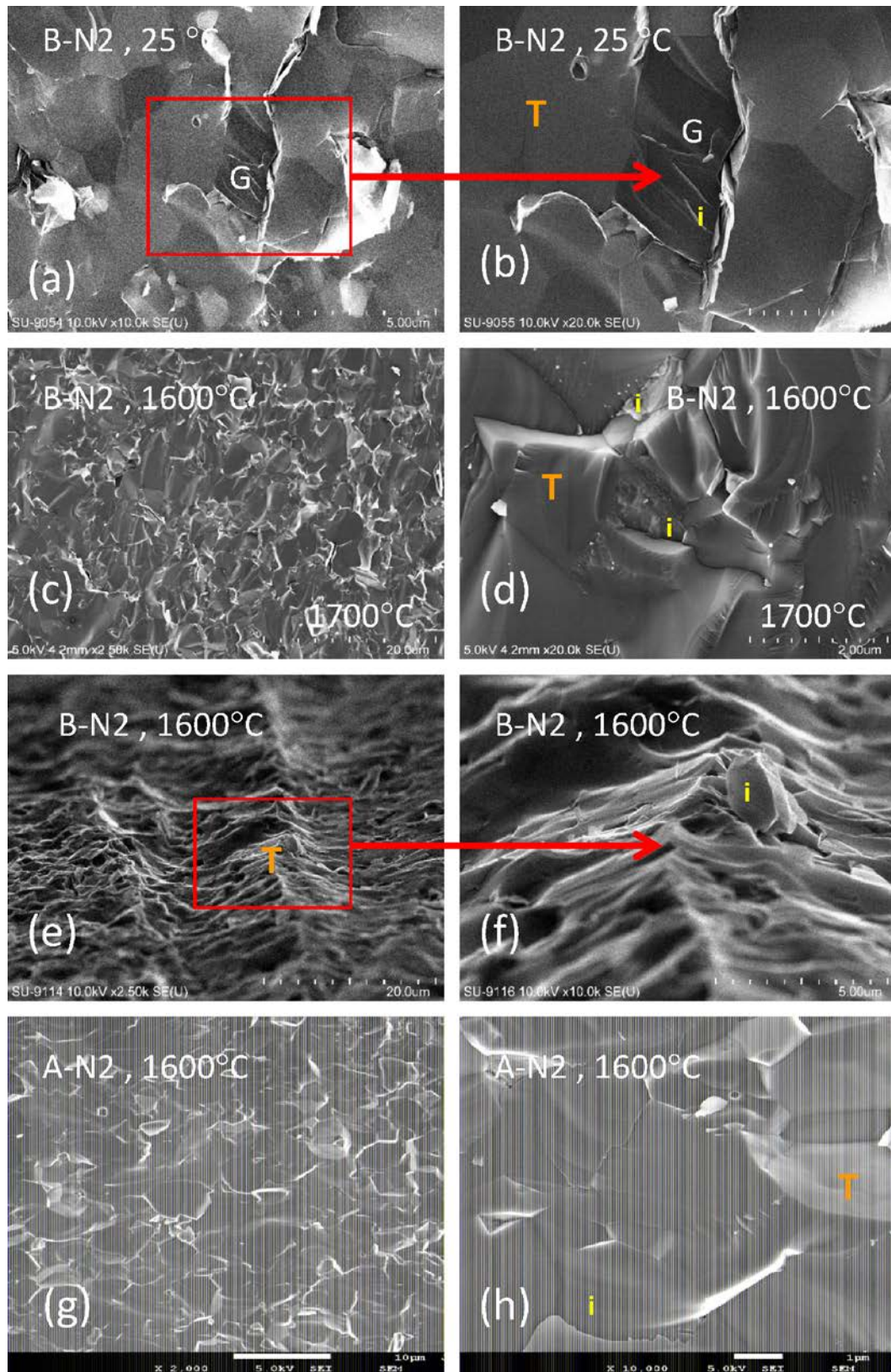


Рисунок 7.11 – СЕМ-мікроструктури поверхні зламу після аналізу міцності на згин при 25 та 1600 °C (літерами *T* та *i* позначено, відповідно, трансгранулярне та міжгранулярне розповсюдження тріщин) [372]

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.

Автори роботи [366] дослідили утворення фаз із карбідом бору та кремнієм у випадку Si-інфільтрованого B_4C , що, досить імовірно, може мати місце і в нашому випадку. Тонкі плівки, що містять Si або нанорозмірні осажені частинки складу Si–B–C–O(N), були ідентифіковані на границях зерен карбіду бору (рис. 7.11, с, g та рис. 7.12).

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 монолітних же Si_3N_4 - та SiC-зразках у роботах [367, 368] заморожена рідка фаза на границях зерен ідентифікована як оксид кремнію.

В результаті реакційного ІПС у потоці азоту в кераміці з'являється ще й h-BN (рис 7.9 та [138]). В усіх зразках присутній вільний вуглець (графіт). Всі наведені фази демонструють ламелярну морфологію та локалізуються по границях зерен карбіду бору (рис. 7.11, *a, b*). У місцях же скупчення графіту в зразках спеченого карбіду бору шари графіту (див. рис. 7.10, *б* та 7.11, *a, b*) 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 багаточарові (ламелярні) домішкові фази. Зерна на цих стиках, як правило, ідентифікуються як SiC із морфологією кутової призми, тоді як менші зерна мають сферичну або зіркоподібну морфології 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 (осаджені нанозерна), локалізовані по границях матричного карбїду 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.

7.2.2 Фрактографічний аналіз протестованих зразків

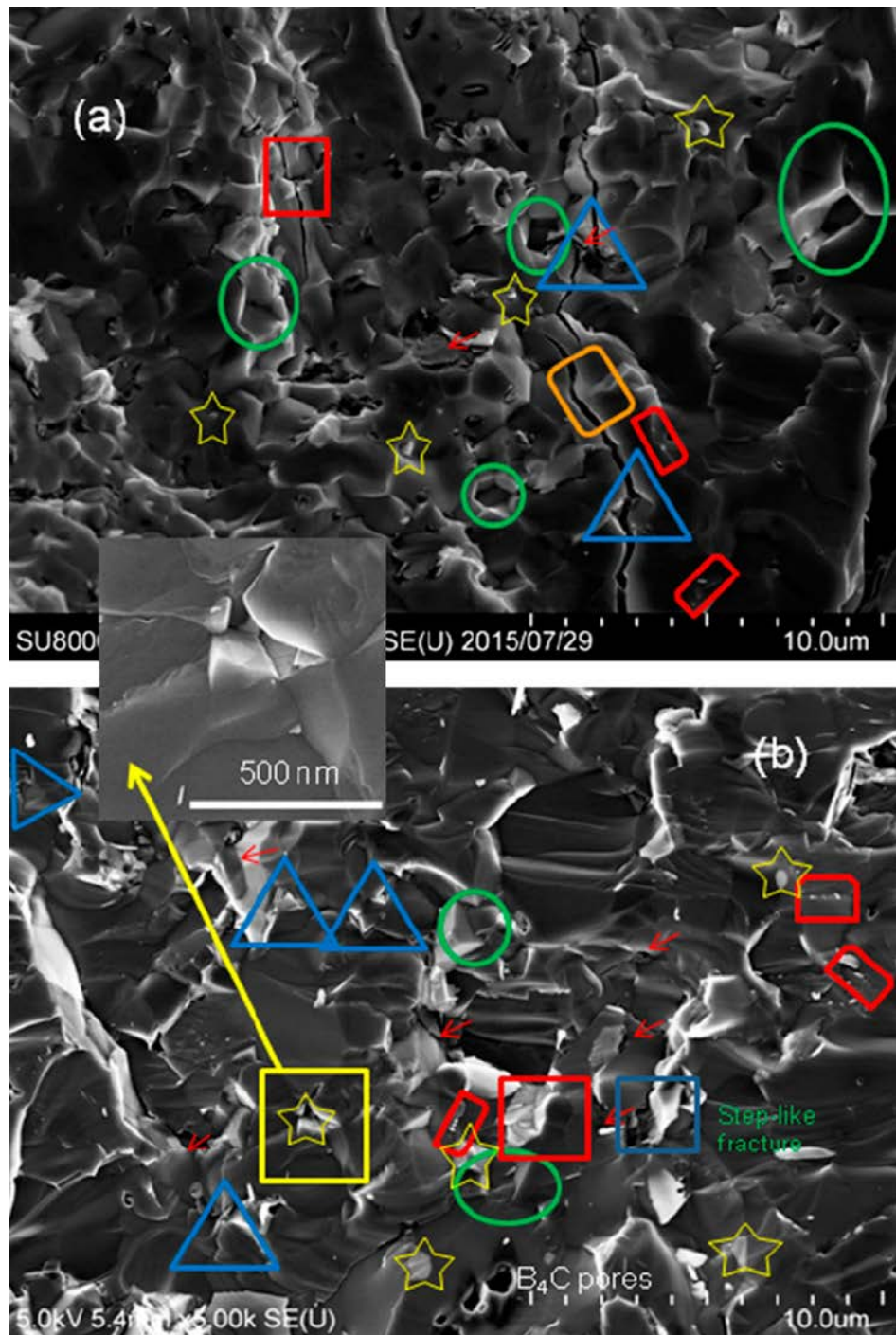
При руйнуванні кераміки під час тестування на згин працюють різні механізми руйнування, які можна ідентифікувати як трансзеренні та міжзеренні.

Розлам по трансзеренному типу зафіксовано у випадку великих зерен карбїду бору і SiC на потрійних стиках між зернами матричного V_4C (рис. 7.12). Маленькі ж зерна V_4C та невеликі зерна і ламелярні шари по границях зерен демонструють руйнування за механізмом витягування та міжзеренного розтріскування. З одного боку, такі зерна V_4C вириваються з матриці, а з іншого – сферичні зерна комплексних фаз нерідко працюють як фіксатори зерен V_4C , утримуючи їхні кути або й цілі блоки зерен карбїду бору. І також фрактографічний аналіз показав, що міжзеренні ламелярні фази особливо великі за розміром (див., наприклад, шари графіту в зразках із порошку B на рис. 7.12, б) і вносять свій вклад у витягування зерен V_4C за механізмом міжзеренного проковзування. Таке проковзування індивідуальних зерен або цілих блоків зерен активізується по плівках сполук кремнію на поверхнях зерен V_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.

Якщо ж зерна V_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 V_4C . У керамічних же зразках, які тестували при високій температурі, маленькі зерна сполук кремнію часто знаходилися дуже близько від місць зародження тріщин. Імовірним поясненням такого відкриття тріщин із зернами домішок (рис. 7.12, б і його деталізація там само) є невідповідність коефіцієнтів термічного розширення V_4C та сполук кремнію, тоді як раніше вважалося, що саме фази на основі кремнію мають кардинально змінити механічну поведінку досліджуваних керамік під час високотемпературного тестування при температурах, вищих за 1200–1400 °С, порівняно з руйнуванням при кімнатній температурі.

З одного боку, закристалізований із розплаву оксид кремнію є однією з причин субкритичного розтріскування та зменшення міцності на згин зі зростанням температури тестування монолітних Si_3N_4 , SiC та Si_3N_4-SiC -композитів [367]. З іншого ж боку, в зразках SiC , отриманих хімічним випаровуванням/осадженням, що не мають у своєму складі вільного оксиду кремнію, міцність на вигин зростає за наявності температури тестування в діапазоні 900–1500 °С [368]. 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. І справді, у збагачених кремнієм зразків із порошку *B* (виробництва «International Labs.», США) нерівномірність (шорсткість) поверхні після тестування при 1600 °С найвища, що підтверджує й найвища пластичність зразків із *B* порівняно з усіма зразками з порошку *A* (виробництва «Sinopharm Chemical Co. Ltd.», Сінгапур) (рис. 7.11).



a) A – B₄C («Sinopharm Chemical Co. Ltd.», Сінгапур), A-N₂; *б)* B–B₄C («International Labs.», США), B-N₂; тест на триточковий згин при $T = 1600$ °C

Рисунок 7.12 – SEM-мікроструктури поверхні зламу

Фрактографічний аналіз структур, наведених на рис. 7.12

Квадрати (жовті, червоні, блакитні) – трансзеренне розтріскування великих зерен на потрійних стиках (в основному SiC, >500 нм): **блакитні** – тріщини сходинок; **червоні** – трансзеренні тріщини в парах В₄С і SiC; **жовті** – зародження мікротріщини (вкладка – більш високе збільшення) на зеренних домішках.

Помаранчевий прямокутник – типова трансзеренна тріщина в зернах В₄С.

Зелені кола – розтріскування за механізмом проковзування та витягування (*intergranular*) невеликих зерен В₄С із домішками ламелярних фаз та тонких плівок оксиду кремнію (вказаних *червоними стрілками*), що розплавився та осів на потрійних стиках між зернами та по границях зерен під час ІПС-консолідації.

Блакитні трикутники – згин тріщин (*crack deflection*), які обійшли зерна фаз на потрійних стиках.

Червоні квадрати із заокругленими краями – дуже маленькі зерна В₄С, осаджені по границях великих зерен.

Жовті зірки – маленькі зерна домішкових фаз на потрійних стиках.

Слід зазначити, що спечені зразки з порошку В у процесі високотемпературного тестування на згин продемонстрували утворення так званих макромостиків (рис. 7.11, е, ф). Морфологія поверхні зламу в цьому випадку сильно нагадує морфологію зламів монолітних Si₃N₄ та SiC із робіт [380, 381]. У всіх протестованих нами зразків також мають місце як схожість, так і відмінності з даними, наведеними для В₄С в роботі [359]. Зразки В₄С, які тестували в цій роботі, отримано з порошку чистотою 99%, що містив лише 0,1% (мас.) Fe та 0,1% (мас.) Si. Зокрема, *de With G.* [359] довів, що такі зразки демонструють постійні тріщиностійкість K_{1C} та σ в інтервалі температур 20–1500 °С і не зафіксував жодних поверхневих напружень.

Також він опублікував криві напруження/деформації, що були лінійними від кімнатної температури і до 1500 °С без будь-яких засвідчень їх пластичності. На основі цих результатів та даних скануючої електронної мікроскопії було зроблено висновок, що ростріскування відповідної кераміки тут відбувалося лише за міжзеренним механізмом як при кімнатній, так і підвищених температурах, а розмір дефектів не залежав від температури тестування.

Маючи на увазі дослідження *de With G.* [359], ми робимо висновок, що, крім основного трансзеренного механізму руйнування, кераміка V_4C_3 , отримана в нашому дослідженні, демонструє також інтерзеренний механізм руйнування, викликаний наявністю домішкових зерен на потрійних стиках та границях між зернами матричної фази. Крім того, нами показано, що співвідношення між транс- та інтразеренним розтріскуваннями змінюється зі збільшенням температури тестування на вигин. Вищий же вміст домішкових фаз у зразках *B* має погіршувати міцність масивної кераміки з цього порошку.

З наведених вище причин зерна та шари сполук кремнію в ламелярних 3D-границях між матричними зернами V_4C_3 призвели до зростання високотемпературної пластичності традиційно крихкого карбіду бору – що видно з порівняння із даними тестування зразків, отриманих із порошку *A*, який не містив кремнію та практично не мав домішок, окрім вільного вуглецю (графіту).

Слід також зазначити, що для всіх протестованих зразків діаграми навантаження були лінійні (рис. 7.13) і видимого вкладу пластичної деформації не виявлено.

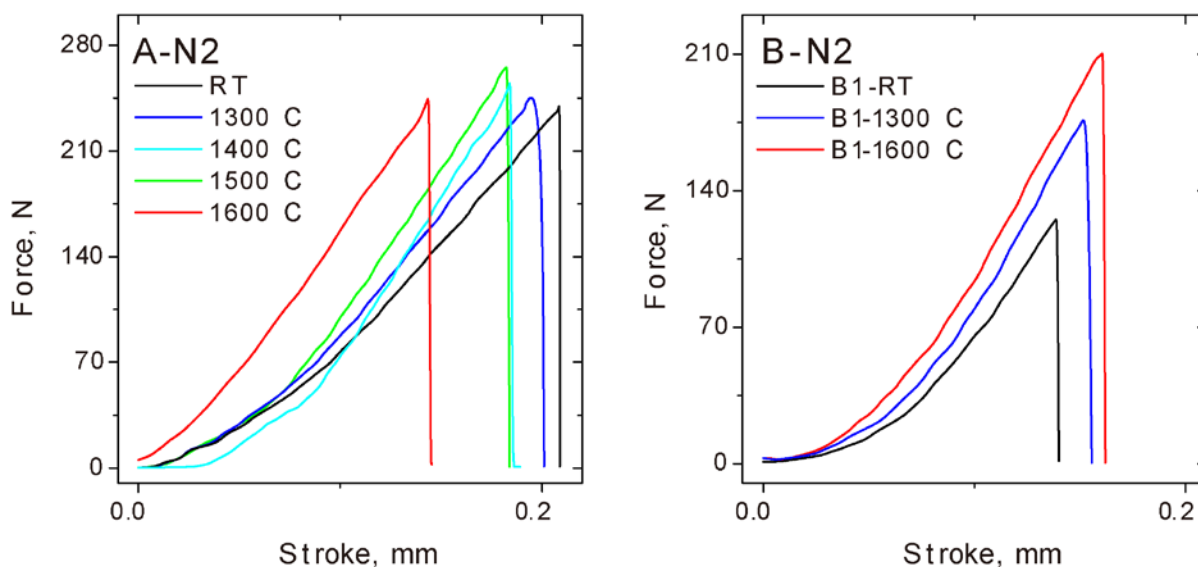


Рисунок 7.13 – Типові діаграми навантаження керамік B_4C , отриманих реакційним ПС у потоці N_2 із порошків А і В та протестованих при кімнатній температурі й у інтервалі температур 1300–1600 °С три-точковим тестом на вигин

7.2.3 Міцність карбиду бору, отриманого ПС

Температурна залежність міцності на вигин при кімнатній та високих температурах у зразків, отриманих ПС в Ar - та N_2 -атмосферах із вихідних порошків А – B_4C («Sinopharm Chemical Co. Ltd.», Сінгапур) та А- N_2 і В – B_4C («International Labs.», США) і В- N_2 наведена на рис. 7.14. Для розрахунку міцності на згин використовували формулу Гріфіца–Ірвіна [369], яка для σ має вигляд:

$$\sigma = A \cdot K_{IC} \cdot c^{-0.5}, \quad (7.1)$$

де K_{IC} – це критичний стрес-фактор, що приймається як тріщиностійкість K_{IC} , c – довжина тріщини, A – константа. Саме тому міцність на вигин σ підвищується при збільшенні тріщиностійкості у випадку постійної довжини тріщини, її зниження або ж зростання $c^{0.5}$ та уповільнюється з підвищенням K_{IC} .

Кераміка, отримана реакційним ПС у потоці азоту, показала вищі значення міцності на згин порівняно з консолідованою в інертному аргоні.

Цей результат показує, що B_4C , який містить $t-BN$, $h-BN$ та Si_3N_4 , демонструє не лише вищу твердість та тріщиностійкість (див. розділ 6 даної роботи), а й міцність на вигин порівняно з керамікою, отриманою з тих самих вихідних порошків, але нереакційним ІПС.

З рис. 7.14 та табл. 7.3 видно, що зразки *B*, які містять більше вторинних фаз на основі кремнію та практично не містять графіту, продемонстрували нижчі значення тріщиностійкості при кімнатній температурі порівняно зі зразками з порошку *A*. Тестування ж при високих температурах показало, що міцність на вигин кардинально збільшується (на 48% у зразків, консолідованих в Ar , і на 35% – у консолідованих в N_2).

У свою чергу, тестування при високих температурах зразків, консолідованих із порошку *A*, показало значно меншу міцність на вигин (збільшення на 16% у консолідованих в Ar зразків і лише на 4% у консолідованих в N_2). Зазначимо, що підвищення міцності на вигин із температурою тестування загальне для всіх зразків незалежно від вихідного порошку та особливостей ІПС-консолідації, а це підтверджує, що B_4C є основою матричної фази, як і передбачалося за даними фрактографічного аналізу. Вторинні ж фази на основі кремнію та вільний вуглець починають впливати на поведінку цієї кераміки при підвищенні температури тестування з кімнатної до 1600 °С.

У роботі [370] показано, що більші зерна графіту в матричному B_4C значно погіршують механічні характеристики кераміки під дією компресійного динамічного навантаження. В нашому ж випадку шари графіту відповідальні за виривання зерен карбіду бору при руйнуванні зразка (рис. 7.11, *a-d* та 7.12). Графіт структурно та механічно ідентичний гексагональному нітриду бору і тому очікувалося, що їх вплив на розтріскування B_4C буде ідентичний або дуже схожий. Нами ж виявлено, що і графіт, і $h-BN$ є підсилювачами проковзування зерен карбіду бору, але для $h-BN$ результатом є підвищення міцності на згин, тоді як графіт кардинально знижує цю міцність.

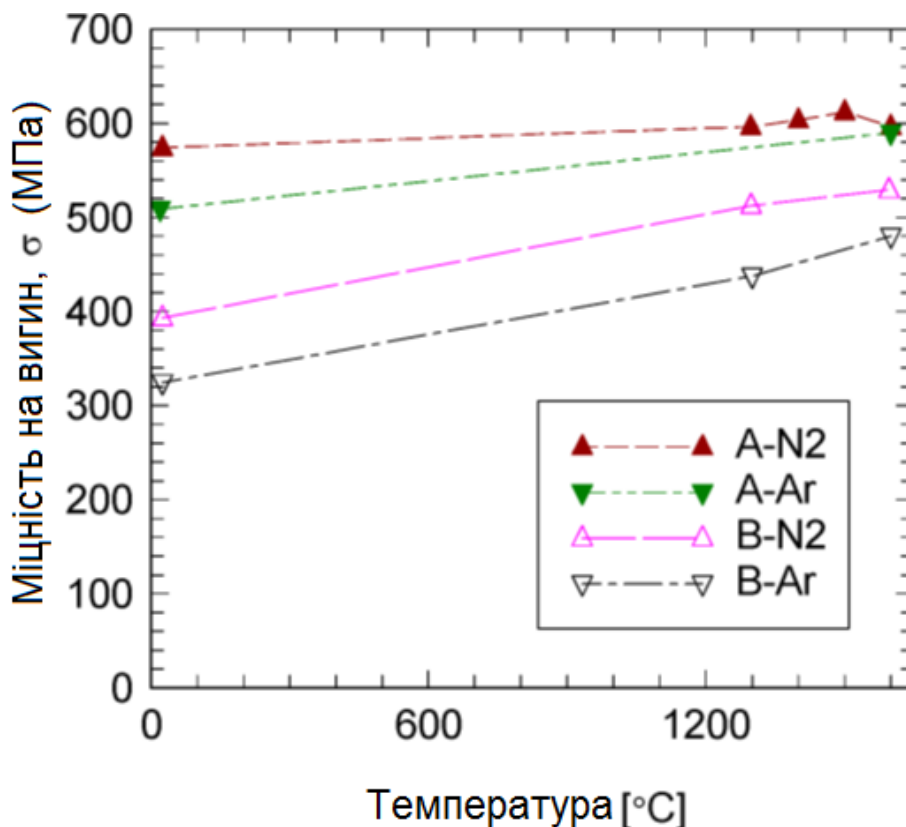


Рисунок 7.14 – Температурна залежність міцності на вигин при кімнатній та високих температурах для зразків, отриманих ПС в Ar- та N₂-середовищах із вихідних порошків A–B₄C («Sinopharm Chemical Co. Ltd.», Сінгапур) A–N₂ та B–B₄C («International Labs.», США) [372]

Одним із пояснень такого кардинально різного впливу структурно однакових нітриду бору та графіту є те, що фактично в процесі реакційного ПС у потоці азоту синтезується не гексагональний, а турбостратний нітрид бору. Азотування зерен карбіду бору призводить до заміщення азотом вуглецю й утворення моношарів нітриду бору (графеноподібного нітриду бору), при подальшому азотуванні утворюється новий шар нітриду і т.д. Проте через недостатність часу та температури реакції ці моношари нітриду бору не є впорядкованими по осі *c*, що й вказує на те, що це турбостратний нітрид бору – надзвичайно міцний та твердий по осях *a* та *b* і практично не інтегрований по осі *c*. Згідно з роботою С. Штейнборта та М. Германа,

перетворення t-BN на h-BN має місце лише при температурі 1900 °С [373] (ми ж такої високої температури ІПС не застосовували).

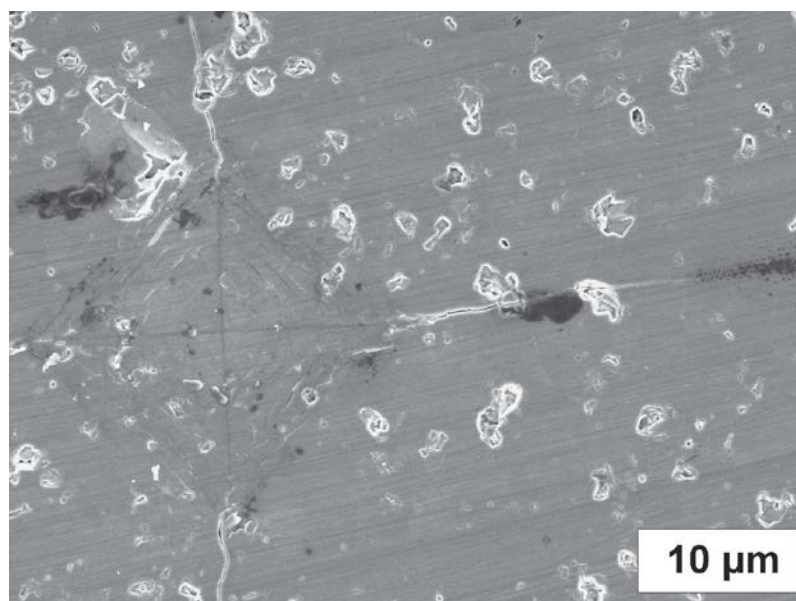


Рисунок 7.15 – СЕМ-мікроструктура відбитка індентора в B_4C , консолідованому реакційним ІПС у потоці N_2 із вихідного порошку А

Крім того, 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. І також відомо, що зупинити розповсюдження тріщин і тим самим значно підвищити тріщиностійкість можна правильним підбором кількості домішкової фази (<1 мкм) та її гомогенним розповсюдженням в об'ємі матриці B_4C у таких композитах, як B_4C-CrB_2 та B_4C-TiB_2 [315, 371]. Наведені чинники призводять до збільшення тріщиностійкості при кімнатній температурі (за умови, якщо параметр c у формулі Гріфіца–Ірвіна (7.1) не сильно змінюватиметься).

Таблиця 7.3 – Фізичні та механічні властивості керамік карбіду бору, отриманих реакційним та нереакційним ІПС вихідних порошків А і В [372]

Зразок	Відносна густина, %	Тріщиностійкість за даними інденування*, 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 інденатора при навантаженні 1кг (9,8 N) за формулою К. Нііхари для твердих матеріалів [335]

** теоретична густина В₄С прийнята як 2,52 г/см³

7.3 Висновки до розділу 7

1. 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 В₄С, 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 В₄С.
2. Подальше збільшення тиску при ІПС до 1 ГПа дозволило знизити температуру ІПС-консолідації на 500 °С (з уникненням росту зерна) та отримати наноструктуру. Оптимізація режиму реакційного ІПС в азоті дозволила отримати щільний В₄С, який продемонстрував твердість за Віккерсом 53,02±3,72 ГПа при 1 кг та 47,77±2,54 ГПа при 2 кг-му

навантаженнях. Відповідно, тріщиностійкість склала $5,21 \pm 0,90$ та $6,38 \pm 0,7$ МПа·м^{1/2}.

3. Проаналізовано вплив домішок у вихідних порошках на міцність на вигин. Показано, що залежно від режиму та атмосфери ППС-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 опублікованими даними іншими дослідниками для монолітного В₄С. В розділі також розглянуто механізм розтріскування/зміцнення, що вплинув на підвищення міцності отриманих керамік.

РОЗДІЛ 8 МІЦНІСТЬ КАРБІДУ БОРУ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ОТРИМАНИХ РЕАКЦІЙНИМ ТА НЕРЕАКЦІЙНИМ ІПС

8.1 Міцність карбіду бору та композитів на його основі

Дослідження, представлене в цьому розділі, виконано з метою виявлення закономірностей зміни міцності на вигин у широкому інтервалі температур полікристалічної кераміки на основі B_4C з одного типу вихідного порошку виробництва «Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.», (Сінгапур, серія № 20070109), консолідованої ІПС в інертній атмосфері Ar та реакційним ІПС у потоці N_2 . Згідно з даними, наданими виробником, мінімальний вміст карбіду бору складає 89–92% (B – 75–77% (ат.), C – 18–21% (ат.), Fe_2O_3 – 0,5–1% (ат.), Si – 0,2–1,2% (ат.)). Крім O , Fe та Si , ЕДС-аналіз порошку зафіксував присутність Na , Ca та S . Порошок карбіду бору складається з блоків із розмірами 1–10 мкм (середній розмір – ~4 мкм), із гострими краями, що характерно для крихкої кераміки. Рієтвелівський аналіз рентгенівських дифрактограм (*Rietveld*) показав наявність 0,5% (мас.) вільного вуглецю та 2,9% (мас.) H_3BO_3 (B_2O_3 із водою). Сполуки заліза не були зафіксовані, оскільки їх можливий вміст знаходився нижче порогового ліміту для рентгенівського фазового аналізу, а наявність кремнію підтверджена лише кількома слабкими рентгенівськими піками SiO_2 і SiC .

У роботах [370, 374] та в нашому дослідженні (розділи 6, 7) показано комплексний вплив на механічні властивості карбіду бору добавок або домішок, що були спеціально внесені або ж випадково потрапили у вихідний порошок під час його синтезу, розмолу та консолідації. Іншими доведеними чинниками впливу на механічні властивості карбіду бору (із загальною хімічною формулою $B_{12+n}C_{n-3}$) є співвідношення бору та вуглецю, його мікроструктура, а також дефекти, що включають поруватість та хімічне заміщення в кристалічній ґратці карбіду бору. Всі ці чинники прямо залежать від методів отримання порошку та консолідації кераміки.

В даному дослідженні зразки діаметром 20 мм консолідували ІПС (на «SPS-1050», «SPS-Syntex Inc.», Японія) при початковому одновісному тиску 15 МПа. Після досягнення в камері ІПС вакууму в 10 Па до неї подавали Ar або N₂ під тиском 0,8 атмосфер. Нагрівання з температури 700 до 1850 °С виконували впродовж 25, 40 і 60 хвилин під тиском 60 або 80 МПа. Після 10 хв витримування починали режим охолодження системи зі швидкістю 90 °С/хв до 900 °С і далі зі швидкістю 170 °С/хв до 700 °С.

Таблиця 8.1 – Код зразків, режим ІПС, відносна густина [372]

Зразок	Режим ІПС (хв)	Тиск при ІПС (МПа)	Робоча атмосфера при ІПС	Відносна густина (%)	Символ зразка
40	25/N ₂	60	N ₂	95	○
41	40/N ₂	60	N ₂	95,2	□
43	60/N ₂	60	N ₂	97,85	▽
40A	25/N ₂	80	N ₂	96,2	●
41A	40/N ₂	80	N ₂	97,9	■
43A	60/N ₂	80	N ₂	98,5	△
42	25/Ar	60	Ar	98,3	×
42A	25/Ar	80	Ar	98,6	†

*теоретична густина В₄С = 2,52 г/см³ згідно з роботами [134, 356]

Для триточкового тестування на вигин вирізали балки розміром 3×2,5×20 мм. Залишки, після виготовлення зразків для тесту, розмелювали для рентгенівського дифракційного аналізу («Bruker», CuK_α-випромінювання). Для ідентифікації фаз застосовували програмне забезпечення з порошкової дифракційної бази даних (EVA та JCDD) Наньянського технологічного університету, Сінгапур.

Для вивчення структури після ІПС та зразків після тесту на згин використано мікроскопи «SEM SU 8000», холодної емісії – «FE-SEM Hitachi» та «JEOL 6500F», оснащений детектором для енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС). Раманівські спектри вимірювали конфокальним мікроскопом «WiTec CRM200» (488 нм). Кожен раманівський спектр інтегрував у собі 60 вимірювань із діаметром точки 1 мкм та збільшенням $\times 20$. Для зразків карбиду бору визначено оптимальний час експозиції 1 с. Раманівський аналіз виконували на свіжоприготовлених, відполірованих та очищених поверхнях зразків.

8.2 Відносна густина та фазовий склад зразків, консолідованих ІПС

Згідно з табл. 8.1, всі зразки було ущільнено до відносної густини 95–98,6%. Реакційна ІПС-консолідація в потоці N_2 , тиск 80 МПа (див. зразки 40А, 41А, 43А в порівнянні з 40, 41, 43) та довший час азотування (якщо порівняти 40, 41, 43 та 40А, 41А, 43А) під час ІПС призводять до кращого ущільнення кераміки. Зразки ж, консолідовані в аргоні (42, 42А) показали вищу густину при меншій тривалості ІПС-консолідації. Імовірним поясненням цьому є різниця в умовах консолідації B_4C між реакційним (N_2) та нереакційним (Ar) ІПС.

Рентгенівські дифрактограми консолідованих зразків наведено на рис. 8.1, де основною фазою в усіх випадках є B_4C . Фази B_2O_3 та вільний вуглець, що фіксувалися у вихідному порошку, відсутні в спечених кераміках, оскільки B_2O_3 розкладається з утворенням B_4C за реакцією (8.1):



Раніше було доведено, що реакція (8.1) має місце при температурі вище 1300 °С в атмосфері H_2 [132].

Крім того, як показано в попередніх розділах та в роботі [138], $h(t)$ -BN формується в процесі реакційного ІПС у потоці N_2 за реакцією (8.2):

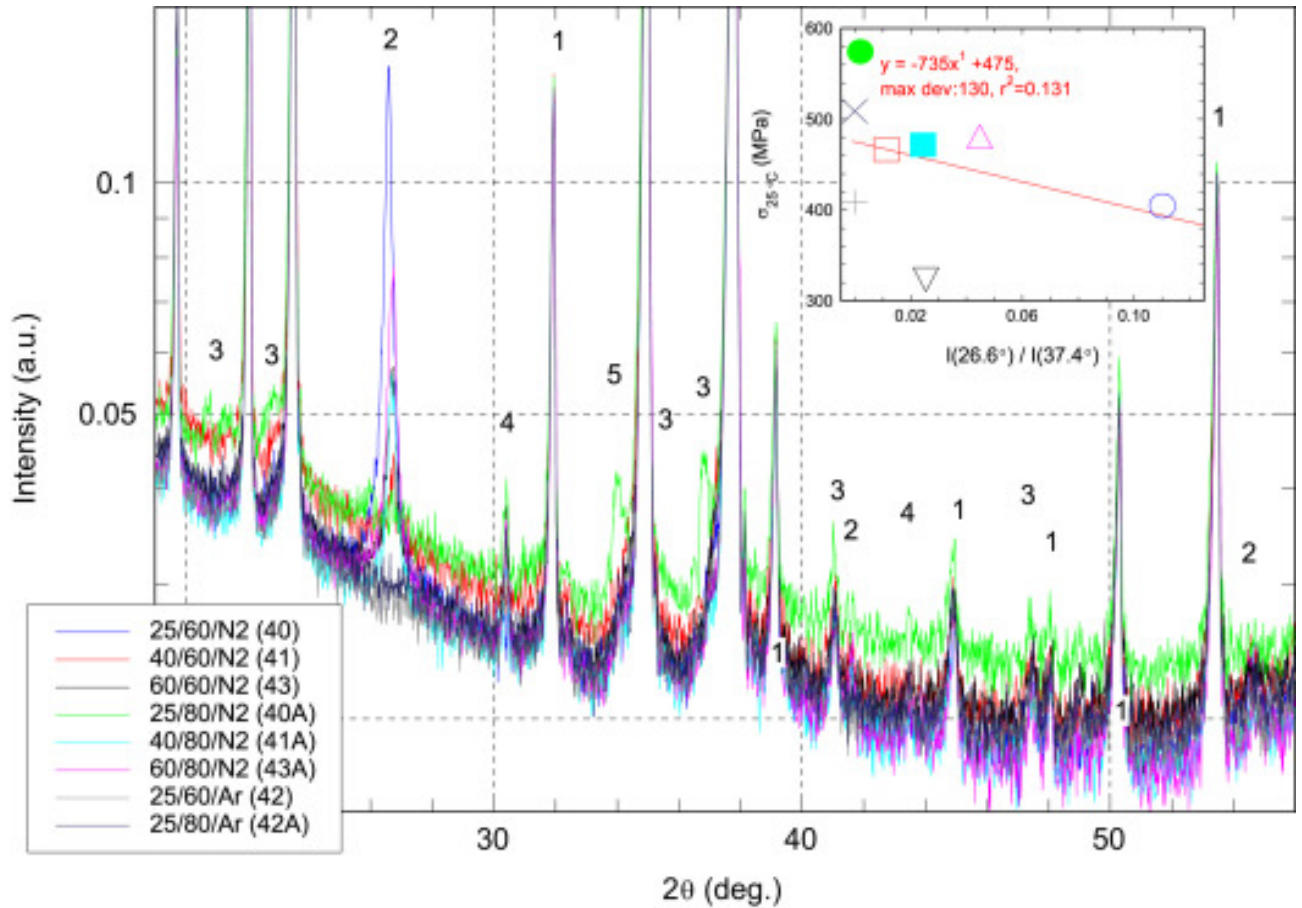


Вміст h-BN залежить від умов реакційного ПС-N₂ (рис. 8.1). Понад те, позиції основного дифракційного піку (100) h(t)-BN із $2\theta = 26,6^\circ$ зміщується до менших 2θ -кутів (із $26,76^\circ$ до $26,58^\circ$) при вищій інтенсивності піка, а це опосередковано свідчить на користь зміни композиції та структури h(t)-BN. Зміщення (100)-піка в бік менших кутів еквівалентне збільшенню розміру ґратки по осі *a*. Інтенсивності ж інших дифракційних піків, що відносяться до h-BN, дуже низькі, тож охарактеризувати цю фазу за її дифракційними піками неможливо.

Згідно з фазовою діаграмою системи В–С–Si при температурах, вищих за 1480–1500 °С, фаза В₁₂(В, С, Si)₃ [366, 375, 376] частково або повністю врівноважена з розплавом Si, що містить (В, С). *R. Telle* в роботі [376] показав, що рідка фаза сприяє реакції розчинення/осадження В₄С.

Рентгенівські спектри було нормалізовано до найбільш інтенсивного 2θ -піку В₄С ($2\theta \cong 37,4^\circ$). На вкладці представлено $\sigma_{25}^\circ\text{C}$ як функцію відносної інтенсивності h-BN ($I(h\text{-BN}, 26,6^\circ)/I(\text{В}_4\text{С}, 37,4^\circ)$). Лінійна апроксимація експериментальних даних методом найменших квадратів показує негативний нахил. Фаза В₁₂(В, С, Si)₃ епітаксіально росте на поверхні частинок карбиду бору з ВС, частково розчиненого в розплаві [374, 375]. Група *M. Chen* в роботі [374] та ми в своїй роботі [138] аргументували конгруентне розчинення карбиду бору.

В обох вищезгаданих випадках потрібні бориди В–С–Si осаджували на поверхнях частинок карбиду бору та по границях між ними, формуючи т.зв. оболонку або обід на вихідному карбіді бору. Таку мікроструктуру карбиду бору виявлено в кераміці, що містить фази домішок [138, 374]. 2θ -позиції піків на рентгенівській дифрактограмі (рис. 8.1), які можуть бути приписані до В–С–Si-фаз, зміщуються на 0,3–0,8. Таке зміщення є свідченням існування в системі В₁₂(В, С, Si)₃ нестехіометричних фаз, інакших ніж В₁₂С_{1,99}Si_{0,037} [366, 375]. Слід також зазначити, що рентгенівські піки, приписані до В₁₂(В, С, Si)₃, більше відповідають «подвійним» фазам В₂₅С та В₂₅N.



1 – B_4C (JCDD 35-0798); 2 – h-BN (JCDD 85-1068); 3 – $B_{25}C$ (JCDD 25-0096);
 4 – SiB_6 (JCDD 72-1994); 5 – Si_3N_4 (JCDD 72-7654)– $B_{12}(B, C, Si)_3$ [366, 375]

Рисунок 8.1 – Рентгенівські дифрактограми в логарифмічній шкалі зразків 40–43 (табл. 8.1), отриманих ІПС в атмосфері Ar та N_2

Раніше було доведено, що ці фази є стабільними при високому тиску [377]. В нашому ж дослідженні кераміку консолідовано при відносно низькому тиску та в умовах ІПС – методу, далекого від рівноважного, коли ініціюється формування фаз, які не синтезуються в процесі консолідації традиційними методами. Так, наприклад, у роботі [331] Раманівською спектроскопією показано, що в композиті Si_3N_4 із графеном у процесі ІПС-консолідації утворився алмаз. Автори ж роботи [365] довели, що в процесі ІПС фаза B_4C переходить у фазу $B_{13}C_2$ так само як і в нашому дослідженні [138, 288, 295, 317], але приписали низку рентгенівських піків при малих 2θ -

кутах не до фази B_4C , а до фази $B_{13}C_2$. Натомість, у нашому дослідженні зміщення спектра дифракційних ліній значно більше, ніж у будь-якої з відомих $B_{12+n}C_{n-3}$ -композицій карбіду бору з підвищеним вмістом В, тенденція ж до формування ВС із високою концентрацією бору така сама, як і в роботах інших авторів. У свою чергу, група *Z.F. Chen* [379] показала існування $B_{25}C$ - та $B_{49}C_{1,82}$ -фаз і що друга з них з'являється в реакційно-консолідованих, без прикладення тиску, $SiC-B_4C$ композитах.

8.3 Раманівський спектроскопічний аналіз фазових перетворень у процесі ПС-консолідації карбіду бору

Зміну композиції карбіду бору в процесі ПС-консолідації вивчали з використанням Раманівської спектроскопії (рис. 8.2). Піки на 285, 337, 492, 542, 730, 837, 1008 і 1095 cm^{-1} приписані до ВС-фази [134]. При цьому важливо, що пік на $\sim 490 cm^{-1}$ демонструє суттєві зміни інтенсивності для різних зразків. В літературі існують суперечливі дані щодо віднесення однакових раманівських піків до вібрації структурних елементів у карбіді бору [134]. Цими структурними елементами є ікосаедри, в яких є полярні та екваторіальні позиції і триатомні лінійні інтерікосаедральні ланцюжки.

Водночас, прецизійні позиції атомів бору та вуглецю в структурі карбіду бору не були чітко детерміновані [380]. Як показано вище, загальна хімічна формула карбіду бору $B_{12+n}C_{n-3}$ залежно від композиції і структурних елементів змінюється (B_{12} , $B_{11}C_{екватор-й}$ і $B_{11}C_{полярний}$ ікосаедри, С–С–С-, С–В–С-, С–В–В-ланцюжки або ж безланцюжкові елементарні поодинокі структурні елементи).

Доведено також, що структура карбіду бору є похідною від структури α -тетрагонального бору. Так, згідно з роботою [381], нанострічки цього бору показують раманівські піки на 366, 490, 642, 706, 746, 795, 910, 1100 cm^{-1} . Найбільш же інтенсивним є пік, що локалізується на 490 cm^{-1} , тоді як усі інші піки мають значно меншу інтенсивність. Це свідчить про те, що під час ПС утворюються фази збагачених бором $B_{25}C$ та $B_{25}N$, показані

рентгенофазовим аналізом (рис. 8.1), але композиції цих фаз не відповідають загальноприйнятій для збагаченого бором карбїду бору композиції $B_{12+n}C_{n-3}$. У роботі ж [382] показано, що раманівський пік α -бору на 490 см^{-1} має низьку інтенсивність. У свою чергу, згідно з роботами [383–386], для карбїду бору з композицією $B_{12+n}C_{n-3}$ для піку на $\sim 490\text{ см}^{-1}$ характерна ланцюгова поведінка, а саме ротація ланцюжків перпендикулярно площині (111) [383] або ж зміна вмісту вуглецю. В цьому випадку інтенсивність лінії падає, якщо вміст вуглецю зменшується через поступове заміщення ланцюжків СВС ланцюжками атомів СВВ [384–386]. Зокрема, зі зміною вмісту вуглецю в карбїді бору раманівські піки на $535, 270$ і 320 см^{-1} наслідують поведінку піку на 490 см^{-1} , піки на $200\text{--}450\text{ см}^{-1}$ відносяться до вібрації атомів бору в ланцюгах атомів [387], а піки на 490 см^{-1} та 530 см^{-1} відносяться до валентних коливань ланцюгової моди [384–386].

На підставі цього спостереження очікувалося, що ці два піки на 490 см^{-1} та 530 см^{-1} мають схожу інтенсивність. І справді, пік на 540 см^{-1} у наших зразках наслідує поведінку піка на 490 см^{-1} , але варіації його інтенсивності дуже незначні. Ймовірно, що така ситуація є результатом непослідовної поведінки ланцюгової моди, що відображається зміною інтенсивностей раманівських піків і підтверджує додатковий вплив ланцюгової моди. Оскільки ж наші зразки гетерогенно орієнтовані, отримані дані не можуть бути описані обертанням ланцюжків атомів.

Розрахунки, наведені в роботі [388], показали, що введення Si в композицію з карбїдом бору вилучає з системи небажаний політип $B_{12}(CCC)$, який спричинює руйнування карбїду бору через аморфізацію та/або графітизацію при менших, ніж очікувалося раніше, навантаженнях [134]. Політипи ж $B_{11}C_{(1-y)\text{полярний}}Si_{y\text{полярний}}(C-B-C)$ та $B_{12}(C-Si_yC_{(1-y)}-C)$, що містять кремній, є метастабільними фазами. Для їх отримання потрібні дуже нерівноважні умови. Такі умови, як виявилось, було забезпечено завдяки застосуванню методу ІПС. Між цими двома політипами $B_{12}(C-Si_yC_{(1-y)}-C)$ є більш енергетично вигідний і тому можливість його формування більш

імовірна. Цей політип включає кремній у ланцюжках, що переважно впливає на піки ланцюгової моди на $200\text{--}550\text{ см}^{-1}$ і є задовільним поясненням варіативності інтенсивності піка на 490 см^{-1} у наших зразках.

Група *H. Werheit* [389] записала та проаналізувала раманівський спектр для карбиду бору, допованого кремнієм. Було показано, що пік на 490 см^{-1} має таку саму високу інтенсивність, яка характерна і для деяких наших зразків. Водночас, автори роботи [389] аргументували це існуванням в їхній кераміці безланцюжкової структури карбиду бору з атомами Si в його ґратках, які формують двохатомні ланцюжки Si–Si. Крім того, згаданими дослідниками зафіксовано для допованого кремнієм карбиду бору новий пік на 865 см^{-1} і цей пік віднесено до впливу кремнію в матриці карбиду бору. Разом з тим, його немає в недопованому карбіді бору, а також у раманівських спектрах наших зразків. Не існує й загальної думки з приводу того, ланцюгові чи ікосаедральні атоми вуглецю переважно заміщуються бором. При цьому такі дебати мають значення навіть у випадку карбиду бору, що не містить домішок кремнію. Зокрема, в роботі [134] наведено цілу низку аргументів на користь як ланцюгової, так й ікосаедральної моделей заміщення вуглецю бором в $\text{B}_{12+n}\text{C}_{n-3}$ -карбіді бору.

Слід зазначити, що наведене дослідження дає змогу оцінити склад та поведінку зразків карбиду бору, отриманих у різних умовах ПС. Водночас, це дослідження не дозволяє робити висновки тільки за його результатами, оскільки тут лише опосередковано враховано вплив вторинних фаз, що синтезуються під час ПС-консолідації на раманівський спектр.

Дані рентгенофазового аналізу, наведені на рис. 8.1, показують, що, крім $h(t)\text{-BN}$, вільного C та H_3BO_3 , утворюються й інші вторинні фази в системі Si–B–C(O–N): SiB_x , SiC та Si_3N_4 (остання у випадку реакційного ПС у потоці N_2). СЕМ/ЕДС-аналіз доповнює дані рентгенофазового аналізу у повній відповідності з фазовими діаграмами системи Si–B–C [366, 375, 376]. Фази Si–B–C(O, N) кристалізуються з розплавів на потрійних стиках між матричними зернами карбиду бору в процесі охолодження. Кількість

вторинних фаз дуже незначна й знаходиться в межах можливості детектування рентгенівським дифрактометром. У зв'язку з цим вплив цих вторинних фаз на раманівський спектр практично не фіксується, а *D*- і *G*-піки графіту локалізуються на 1350 і 1570 cm^{-1} .

У свою чергу, *G**-пік на $\sim 2700\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ відноситься до аморфного графіту [390], а піки *D*, *G* та *G** також мають місце в раманівських спектрах, записаних із наших зразків (рис. 8.2). Вплив же інших вторинних фаз не може бути визначений через їх недостатній вміст.

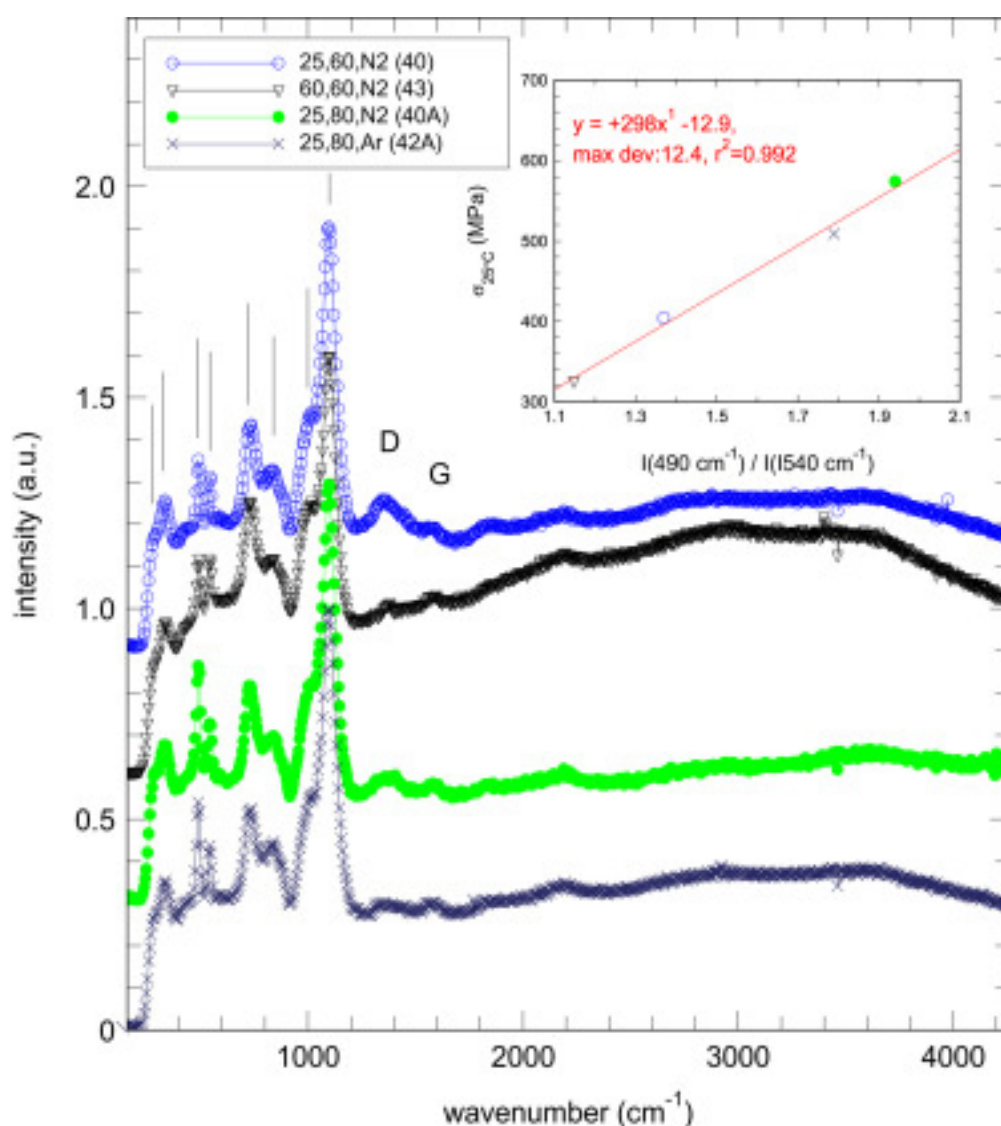


Рисунок 8.2 – Раманівські спектри (довжина хвилі – 488 нм), нормалізовані до найбільш інтенсивного піку B_4C на 1095 cm^{-1}

Порівняльний аналіз раманівських спектрів нашої кераміки з літературними даними виконано для фаз: h-BN; H_3BO_3 [391, 392]; h-BN, допованого вуглецем [393]; B_2O_3 [394]; Si; α - Si_3N_4 ; SiO_2 ; SiB_6 [395–397], допованого бором SiO_2 [397–399]; β - Si_3N_4 [400]; γ - Si_3N_4 [401]; β -SiC [398–405]. Жодна з цих фаз не має раманівського піку, близького до 490 cm^{-1} . Отже, цей пік і характеризує саме поведінку карбиду бору, отриманого методом ППС у нашому дослідженні.

Вертикальні лінії над раманівськими піками (рис. 8.2) – це маркери, якими позначено піки, віднесені до карбиду бору, символи зразків відповідають символам, віднесеним до кожного конкретного зразка, наведеного в табл. 8.1, а вкладка демонструє лінійну залежність міцності на згин нашої кераміки при кімнатній температурі як функції співвідношення раманівських піків $I(490\text{ cm}^{-1})/I(540\text{ cm}^{-1})$. Найбільш імовірно, що зміна інтенсивності цього піку викликана змінами в ланцюжках атомів (через композиційні модифікації в карбіді бору під впливом азотування при реакційному ППС) та можливим впливом кремнію.

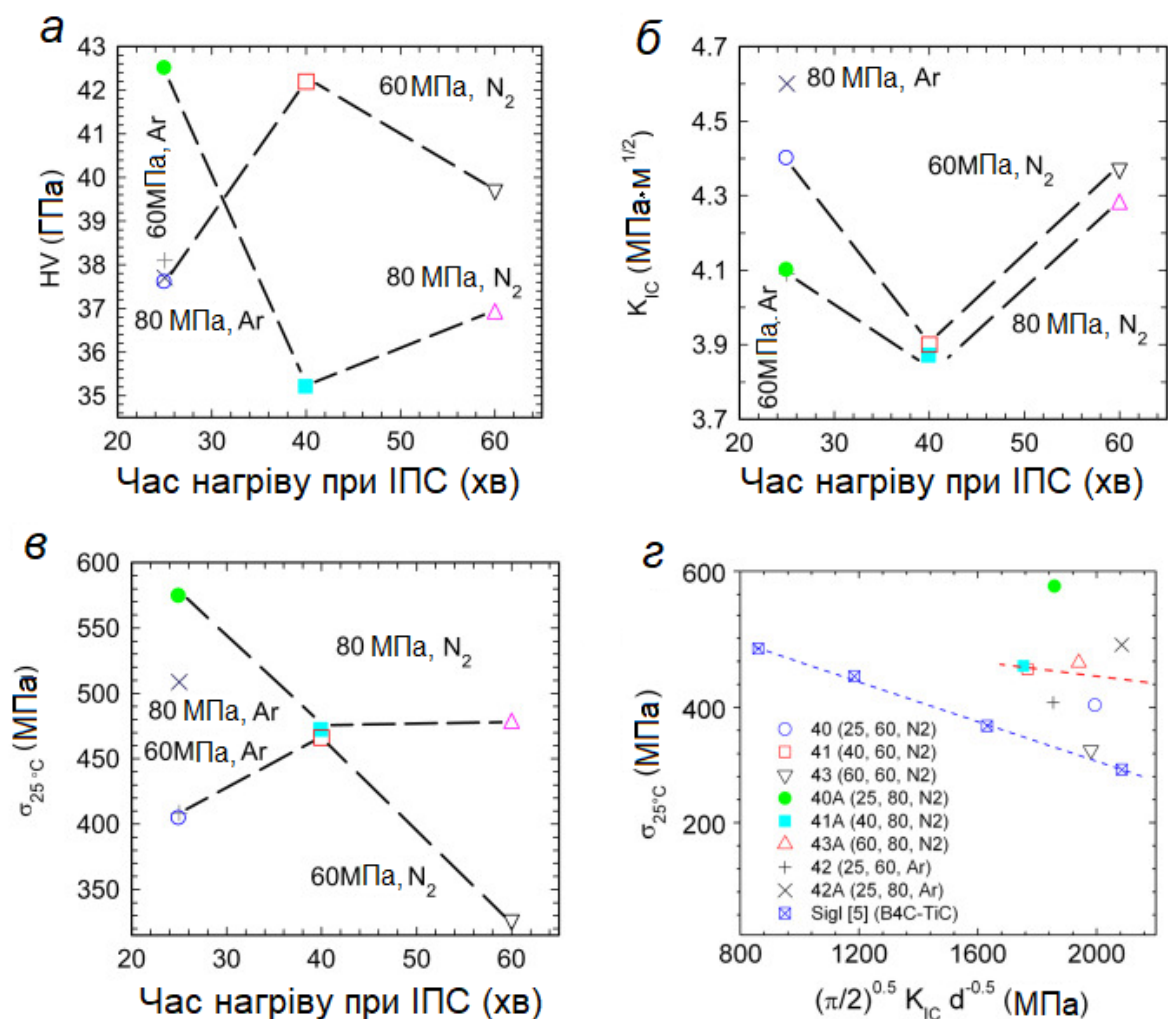
8.4 Механічні властивості спеченої кераміки

Вище у підрозділі 8.3 доведено, що під час ППС-консолідації отримано кераміку на основі карбиду бору (BC) із різним співвідношенням бору та вуглецю та цілою низкою фаз домішок.

Далі нами було проаналізовано вплив параметрів ППС-консолідації на твердість K_{1C} і σ при 25°C (рис. 8.3, а–в). Наведені значення суттєво відрізняються залежно від умов консолідації зразків (рис. 8.3, а, в), але тріщиностійкість K_{1C} (рис. 8.3, б) виявилася значно менш чутливою до умов ППС. Порівнюючи дані рис. 8.3, в та рис. 8.3, а, можемо побачити зміни σ при 25°C та твердості. Зрозуміти таку поведінку допомагають результати аналізу раманівських спектрів.

Встановлено, що коли змінюється співвідношення В до С, змінюється й відносна інтенсивність піку на 490 cm^{-1} , а співвідношення інтенсивностей I

(490 cm^{-1}) / I (540 cm^{-1}) зростає, і так само лінійно зростає й міцність кераміки на згин при кімнатній температурі (σ при 25°C ; див. вставку на рис. 8.2). Як доведено в попередньому підрозділі, вища інтенсивність піку на 490 cm^{-1} показує формування збагаченого бором карбиду бору або ж заміщених ССС-ланцюжків у структурі ВС- графітизованих зон в об'ємі зразка, які й спричиняють зниження механічних властивостей. Наприклад, теоретичним розрахунком у роботі [377] обґрунтовано можливість підвищення твердості карбиду і нітриду бору до 46 ГПа у випадку отримання збагачених бором фаз B_{25}C та B_{25}N відповідно.



а) твердість; б) тріщиностійкість; в) міцність на вигин σ при кімнатній температурі 25°C ; г) розрахунок σ при 25°C (див. нижче рівняння (8.3))

Рисунок 8.3 – Залежність механічних властивостей від режимів ІПС (символи рисунка відповідають символам у табл. 8.1)

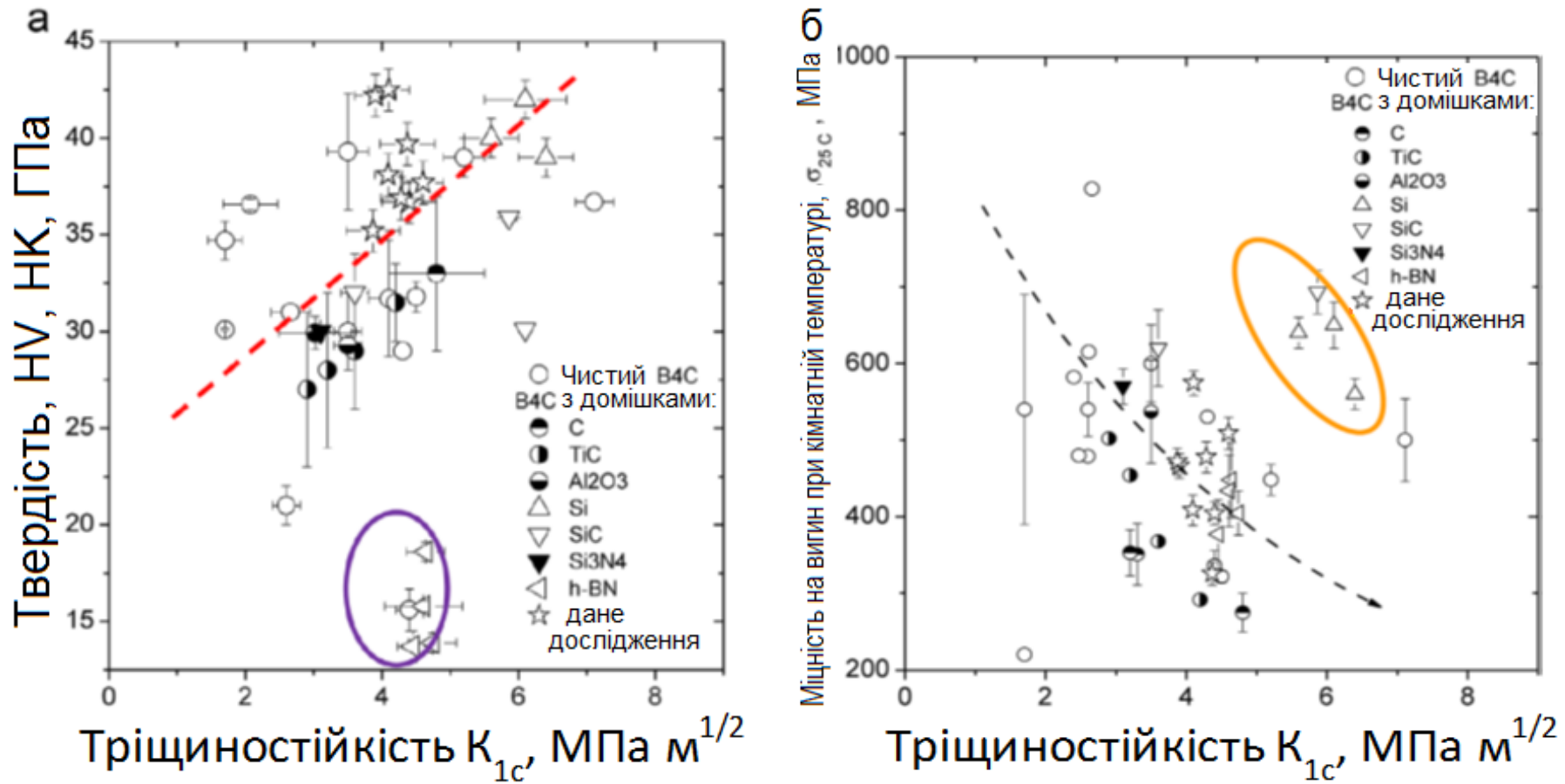


Рисунок 8.4 – Аналіз залежності впливу домішок на твердість за Віккерсом HV (а) та залежність міцності на вигин σ при 25°C (б) від тріщиностійкості K_{1c} керамік на основі карбиду бору, отриманих нами та іншими групами дослідників [136, 315, 330, 356-358, 364, 406–415] (символи зразків відповідають символам у табл.8.1)

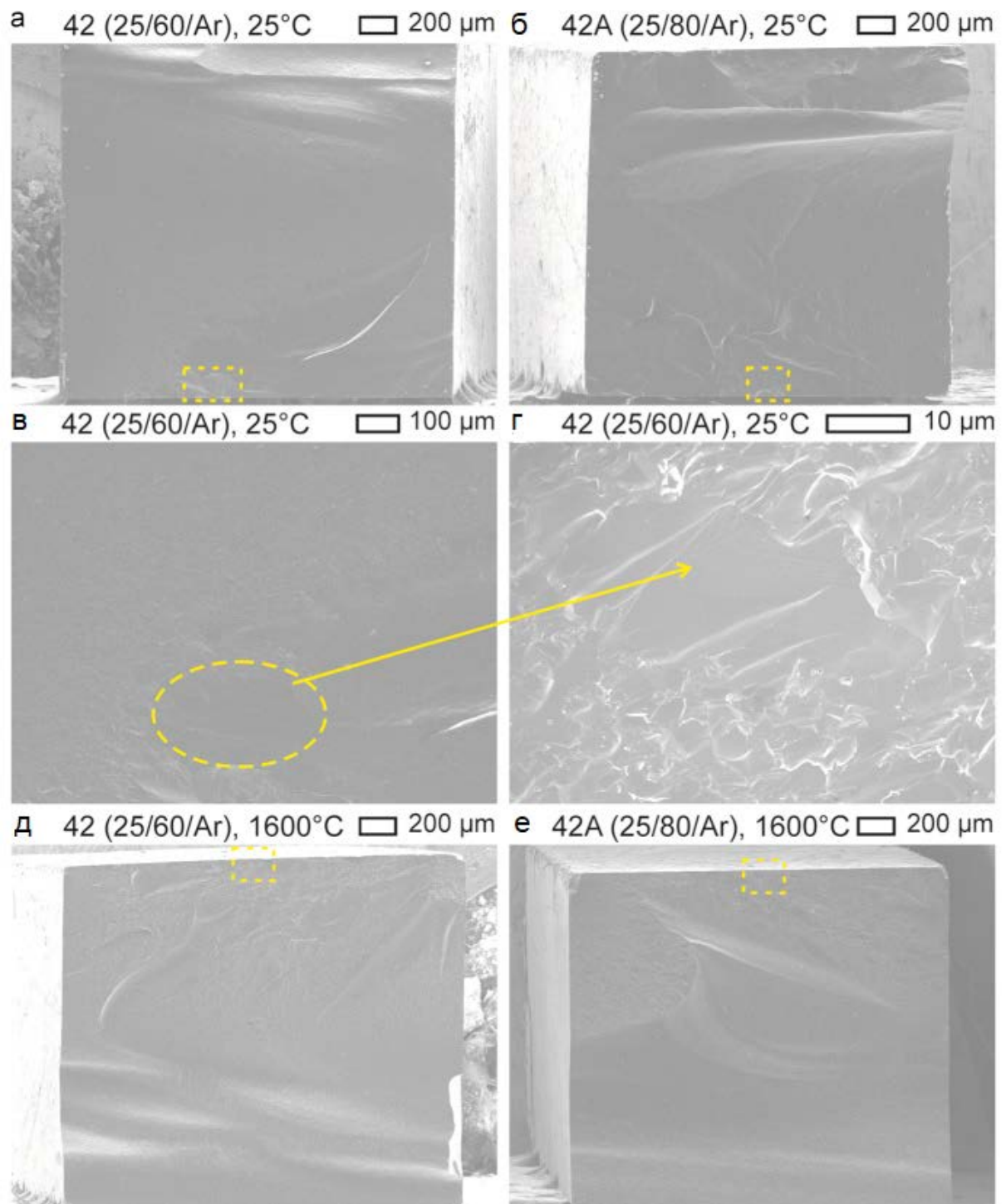


Рисунок 8.5 – Макроскопічні дефекти в консолідованих ІПС зразках карбіду бору 42 і 42А, протестованих на вигин при кімнатній температурі (а–г) та 1600 °С (д, е)

На рис. 8.4, *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. На рис. 8.4, *б* залежність міцності на вигин при кімнатній температурі (σ при 25°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 [136, 315, 332, 356-359, 364, 406–415].

На рис. 8.4, *б* чітко спостерігається зниження σ при 25°C зі зростанням K_{IC} 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 (див. також рис. 8.5). Згідно з роботою [416], міцність на вигин карбіду бору σ при 25°C також змінюється залежно від розміру зерна кераміки. Так, при розмірі зерна, меншому за 15 мкм, слід очікувати σ при 25°C у діапазоні 300–500 МПа, що було підтверджено нашим дослідженням. Отримана нами кераміка мала середній розмір зерна ~ 4 мкм (для порівняння: автори роботи [417] показали зниження σ при 25°C до 100 МПа зі збільшенням розміру зерна карбіду бору до 50 мкм).

Як видно з рис. 8.5, *в*, *г*, на поверхні зламу розтріскування відбувалося біля великих зерен карбіду бору, навколо яких помічено скупчення макроскопічних дефектів. Вплив зерен ВС на σ при 25°C є надзвичайно важливим, тому постає питання впливу на міцність вторинних фаз, які синтезуються під час ІПС карбіду бору. Так, автори роботи [370] виконали динамічне компресійне тестування отриманого гарячим пресуванням карбіду бору і показали наявність зерен вільного вуглецю розміром 10–15 мкм, які кардинально знижували динамічні характеристики карбіду бору.

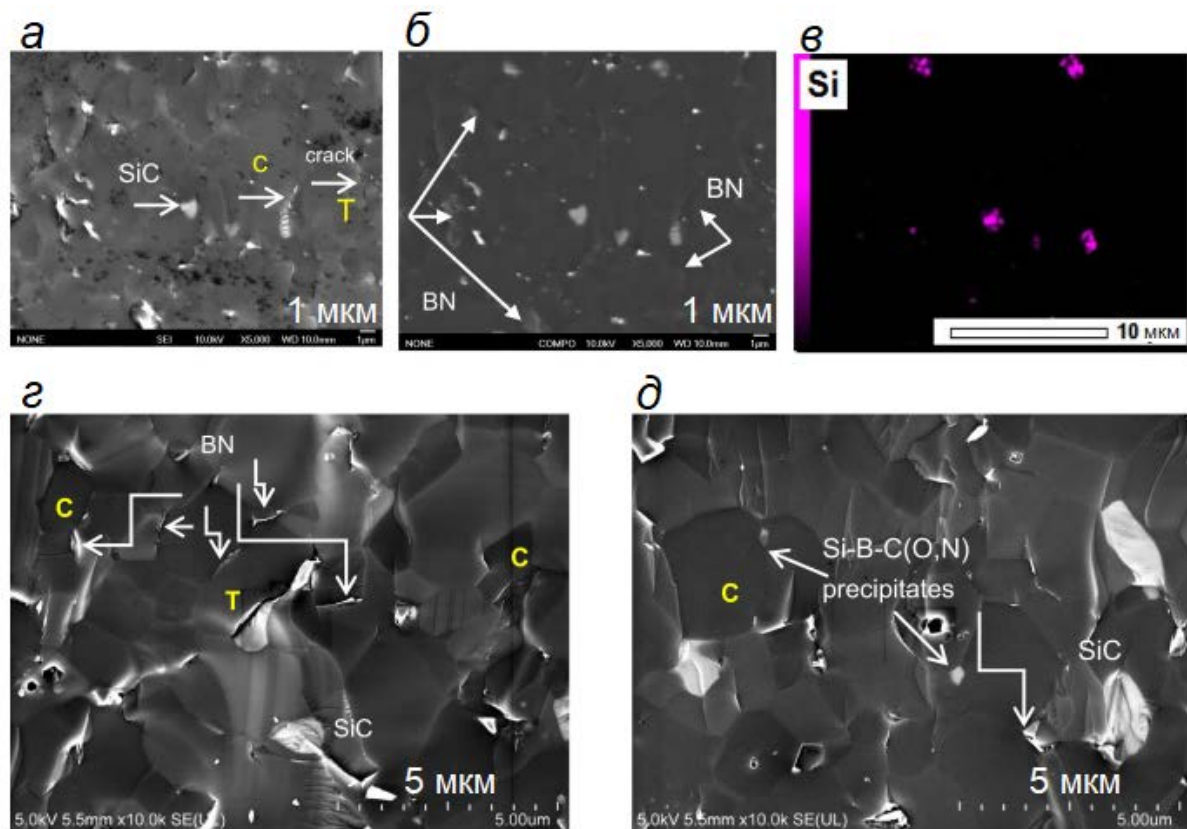
У даному дослідженні в консолідованих ІПС зразках зерна вільного вуглецю розміром до 10 мкм локалізувалися між зернами карбіду бору. Як

показано в попередніх розділах даної роботи та нашій роботі [138], по границях зерен карбіду бору в процесі реакційного ІПС у потоці азоту утворилася унікальна 3D-ламельярна структура з шарів нітриду та оксиду бору. Також із рис. 8.6 видно, що в потрійних стиках між зернами карбіду бору локалізувалися й зерна h-BN із розміром, меншим за 10 мкм. Оскільки ж h-BN має структуру та механічні властивості графіту, варто очікувати на погіршення твердості та, особливо, міцності на вигин зі збільшенням вмісту зерен h-BN. В той же час, автори роботи [374] показали, що, незважаючи на те, що зазвичай вторинні фази в композиті покращують і K_{IC} , і σ при 25 °С-фази, проте будучи локалізованими в потрійних стиках, вони виявилися надзвичайно шкідливими для механічних характеристик отриманої кераміки.

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) (див. рис. 8.6). Як правило, вища тріщиностійкість K_{IC} забезпечується відхиленням тріщин і утворенням мостиків між ними завдяки присутності вторинних фаз, а, водночас, підвищення σ при 25 °С забезпечується вищою щільністю кераміки та більш гомогенною її мікроструктурою. У нашому ж випадку K_{IC} та σ при 25 °С *поводяться* відповідно до модифікованої залежності Гріфіца [418]:

$$\sigma = (\pi/2)^{0.5} K_{IC} D^{-0.5}, \quad (8.3)$$

де D – це діаметр напівкруглої поверхні дефекту. Відповідно, нами було розраховано залежність міцності на вигин при кімнатній температурі від $(\pi/2)^{0.5} K_{IC} d^{-0.5}$.



a–г – зразок 40А (ІПС – 25 хв, 80 МПа, N₂); (*д*) 43А (ІПС – 20 хв, 80 МПа, N₂); мікроструктуру (*б*) отримано в режимі зворотнього розсіювання (*back scattering*); *в* – ЕДС-карта присутності Si.

Рисунок 8.6 – СЕМ-мікроструктури (вторинні електрони) поверхонь руйнування зразків карбіду бору, протестованих на вигин при кімнатній температурі (фази Si–B–C(O, N) темнішого кольору порівняно з SiC; світліші тонкі плівки по границях зерен карбіду бору – це шари BN, що утворилися під час реакційного ІПС; розщеплені або витягнуті поверхні (інтергранулярне розтріскування карбіду бору) ідентифіковані позначками «С», а трансгранулярні тріщини ідентифіковані як «Т»

Отже, у нашому випадку спостерігається тенденція до зниження залежності σ при 25 °С від $(\pi/2)^{0.5} K_{Ic} d^{-0.5}$, де d – розмір зерна матричного карбіду бору. Таку саму залежність було отримано й авторами роботи [357] для композиту карбіду бору з TiC, але швидкість зниження в нашому випадку менша (рис. 8.3, *г*). Протилежна ж тенденція в рівнянні (8.3) показує,

що D не може бути взяте як еквівалент d і що D частково залежить від розміру зерна B_4C і, частково, від різних аспектів комплексної мікроструктури композитів. У тій самій роботі [357] автори дали пояснення, що міцність у крихких матеріалах контролюється нестабільністю доменної структури: $G > R$ та (ii) $dG/dD > dR/dD$, де G – швидкість вивільнення енергії, а R – опір.

Аналіз малих дефектів, типових для зруйнованих зразків, виконаний авторами роботи [357], дав змогу зробити висновок, що умови нестабільності (ii) примушують матеріали з високою тріщиностійкістю руйнуватися при менших напруженнях, ніж матеріали з низькою тріщиностійкістю. Саме тому має місце механізм руйнування, при якому міцність на вигин зменшується, хоча ударна в'язкість збільшується.

Саме з цієї причини було важливим виявити залежності HV або σ при $25^\circ C$ від K_{IC} . Ці дані, отримані нами для зразків BC , та дані, взяті з літературних джерел для зразків на основі карбіду бору з густиною, вищою за 95%, без домішок або з вмістом домішок, меншим за 20% (мас.), зведено на рис. 8.4.

Ці залежності показують, що навіть для «чистого» BC (в якому навмисно про присутність добавок не повідомляється) різниця в значеннях HV (K_{IC}) та σ при $25^\circ C$ (K_{IC}) між зразками «однакового» складу може бути достатньо високою. Поясненням цьому може бути різний розмір зерна та варіації в композиції BC (різне співвідношення бору та вуглецю в карбіді бору). Водночас, для зразків BC , незалежно від наявності добавок/домішок або технології отримання, виявлено загальну тенденцію: вищому значенню K_{IC} відповідає нижча міцність на вигин при $25^\circ C$ (рис. 8.4, б). Винятком є лише композити на основі SiC або композити на основі карбіду бору із суттєвим вмістом кремнію. Також винятком є композити, що мають вищу твердість, крім тих, що містять добавку $h-BN$ (рис. 8.4, а).

Важливо також зазначити, що Si або SiC та $h(t)-BN$ показали специфічні особливості композитів із карбідом бору, а саме високе значення

K_{IC} та те, що h-BN викликає зниження HV , тоді як добавки Si чи SiC у композиті з ВС призводять до підвищення σ при 25 °С. Така поведінка композитів пояснюється тим, що отримані шляхом ІПС зразки карбиду бору містять обидва типи фаз добавок і має місце комплексний вплив вторинних фаз на властивості композиту, а, отже, матеріал слід розглядати як багатомодальний – а саме як «композит у композиті» [363, 419, 420].

Багатомодальність наших композитів підтверджується також і фрактографічним аналізом [372, 419]. Оскільки відносний розмір зерна матричного ВС практично однаковий, то мають місце обидва механізми руйнування: і трансзеренний (рис. 8.6, *a*, відмічено стрілками з поміткою «crack»), і інтерзеренний (рис. 8.6, *a–z*, див. стадію розщеплення *C* та стрілки, якими відмічено «BN»). Механізм руйнування залежить у нашому випадку від таких параметрів кераміки, як: мікроструктура й розмір зерна матричного ВС, 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 ВС-матриці найбільше впливає на механізм руйнування і при меншому розмірі зерна матриця карбиду бору переважно руйнується за інтерзеренним механізмом, вторинні фази за певних умов можуть також змінити механізм руйнування. В зразках, що містять h-BN, превалюючим є інтерзеренний механізм розтріскування та виривання зерен ВС (рис. 8.6, *a–z*). Р. Руг у своєму дослідженні [421] показав, що кількість двійників у зернах ВС впливає на локальну релаксацію напружень і зменшується зі збільшенням вмісту h-BN. При цьому σ при 25 °С також зменшується. В нашому ж дослідженні доведено, що вищий вміст h-BN(C) також знижує σ при 25 °С, хоча експериментальні дані на вставці (рис. 8.1) досить сильно розкидані. Отже, доведено, що BN опосередковано впливає через розтріскування кераміки за механізмом двійникування ВС-зерен, хоча цей вплив сильно розмивається впливом самого матричного карбиду бору. Саме ж двійникування карбиду бору сильно залежить від співвідношення бору та

вуглецю в ВС. Показано, що вторинні фази в потрійних стиках (рис. 8.6, *a, в, г, д*) – це зерна SiC із розміром, меншим за 1–2 мкм, та інші фази в системі Si–B–C(O, N) із розміром частинок (зерен), меншим за 200 нм. Фази, локалізовані в потрійних стиках, можуть бути ефективними для закріплення рухливих шарів кераміки [133, 332, 357]: наприклад, як у В₄С–Si-композитах у роботі [332], коли K_{IC} зростає з 4 до 6 МПа·м^{1/2}, тоді як міцність залишається в межах 500–700 МПа. Якщо вміст SiC в композиті перевищує 20% (мас.), то збільшуються і тріщиностійкість та міцність композиту, а твердість зменшується. Подальше ж збільшення вмісту карбиду кремнію також призводить до росту розміру зерна.

Для композиту матричного карбиду бору з карбідом кремнію характерні дві області властивостей при високому та низькому значеннях K_{IC} . У випадку, коли зерна SiC відносно великі, вони руйнуються за трансзеренним механізмом і не можуть виконувати роль фіксаторів. Трансзеренне руйнування SiC мало місце під час тестування на вигин як при кімнатній температурі, так і при 1600 °С (рис. 8.7, *a, б*). В роботі [356] було показано руйнування SiC в В₄С–SiC-композиті за трансзеренним механізмом при кімнатній температурі. При цьому механізм руйнування залежить від розміру та локалізації зерен SiC відносно до матричного В₄С та від напрямку розвитку тріщини. Характерною особливістю наших композитів є наявність ще одного чинника, що впливає на механізми руйнування та зміцнення – синтезу (осадження) під час ІПС-консолідації вторинних фаз на основі кремнію (рис. 8.7, *a* та *б*). З рис. 8.4, *б* видно що межа між високим та низьким значеннями K_{IC} дорівнює 4,1 МПа·м^{0.5}. Зразки в області низького K_{IC} (40А, 41 та 41А) отримані реакційним ІПС у потоці N₂, а зразок 40А з максимальним значенням σ при 25 °С (рис. 8.3, *в*) містить найбільшу кількість Si₃N₄ (рис. 8.1).

Водночас, той самий зразок 40А також показав і найбільше значення співвідношення I (490 см⁻¹)/ I (540 см⁻¹). Зразок же 42, консолідований ІПС у потоці Ar (нереакційний ІПС), із практично таким самим значенням K_{IC} , але з

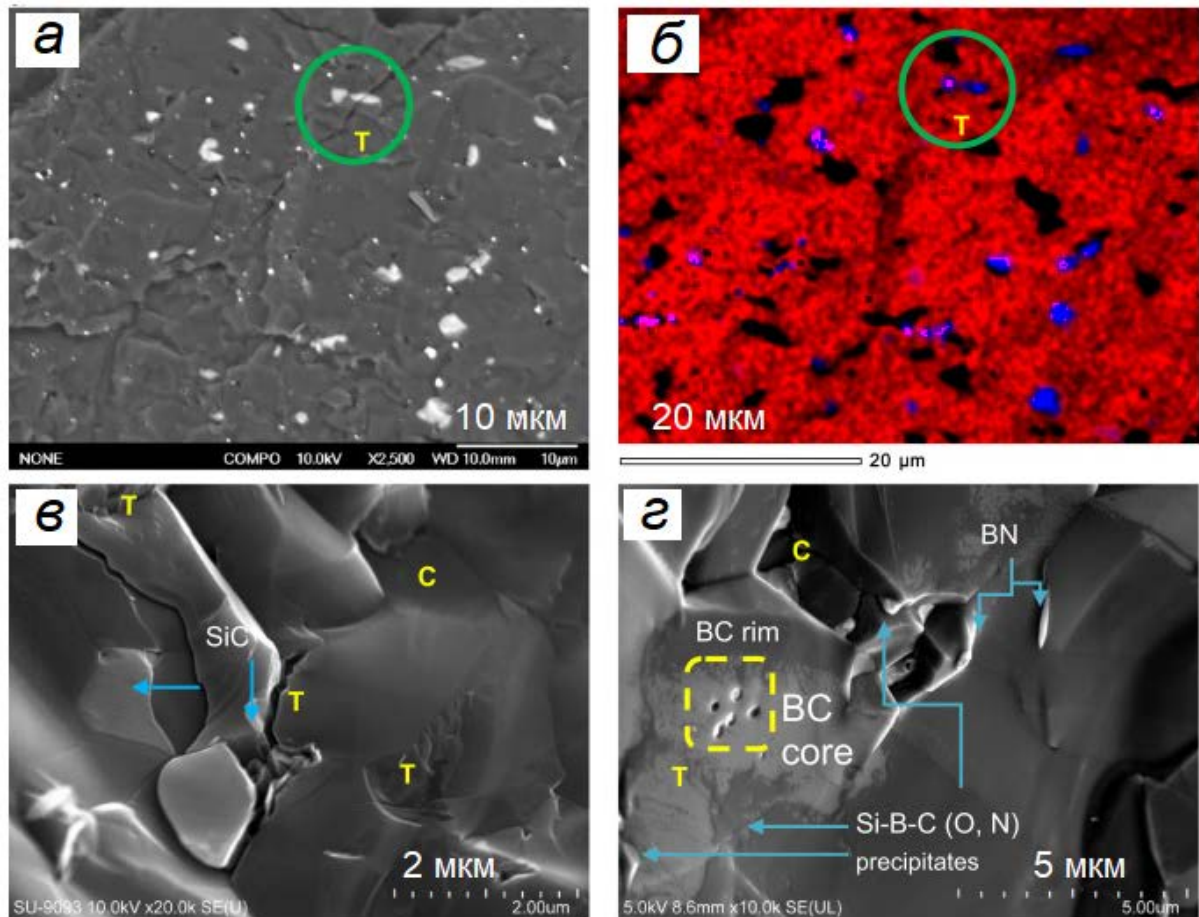
відмінними від отриманих реакційним ІПС фазовим складом, структурою та мікроструктурою, показав нижче значення міцності на вигин σ при 25 °С порівняно зі зразком 40А. Отже, на механічні властивості при кімнатній температурі впливають розміри зерна ВС та співвідношення і поведінка вторинних фаз.

8.5 Високотемпературні механічні властивості

Залежності σ при 1600 °С від режимів ІПС консолідації, від значень σ при 25 °С та від K_{IC} наведено на рис. 8.8, *a-g*. На графіку залежності міцності на вигин σ при 1600 °С від часу ІПС-консолідації (рис. 7.8, *a*) наслідують ту саму поведінку, що й залежність σ при 25 °С (рис. 8.3, *в*). Винятком є лише зразок 41. Іншими словами, можна вважати, що поведінка зразків при руйнуванні однакова з кімнатної температури і до 1600 °С. Згідно з даними рис. 8.5, розмір та поведінка тріщини в цих зразках у процесі тестування на вигин практично ідентичні як для кімнатної, так і для високої температур.

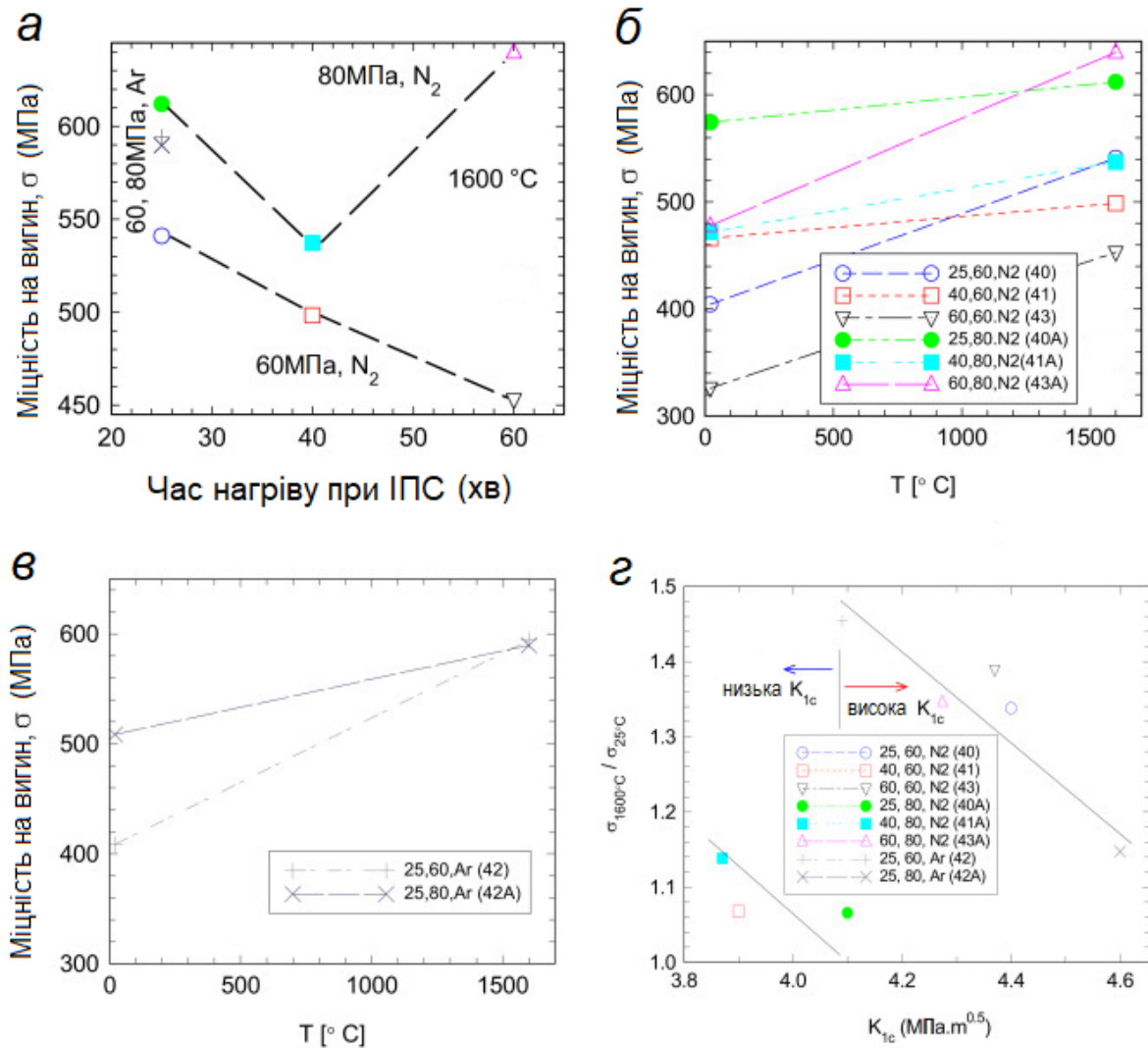
Порівняння поведінки зразків 40 та 42 і зразків 40А та 42А показало, що зразки, отримані реакційним ІПС в N₂ та нерекційним ІПС в Ar при ідентичних умовах ІПС (рис. 8.8, *б та в*), показали однакову поведінку – нахил лінії σ при 25 °С/ σ при 1600 °С приблизно однаковий. Висновок (*ii*) також підтверджує спадковість природи руйнування при високій температурі σ при 1600 °С, і те ж саме стосується й σ при 25 °С.

Важливо зазначити, що кераміка, отримана реакційним ІПС у N₂, продемонструвала міцність на вигин σ при 1600 °С на ~100 МПа більшу, ніж кераміка, консолідована в тому-ж режимі ІПС, але в аргоні (див рис. 8.8, *б та в*). Слід також зазначити, що під час руйнування при 1600 °С у зразках, консолідованих у потоці азоту, зафіксована пластичність, але її вклад при цій температурі досить помірний.



a) зразок 42A (ІПС 25хв, 80 МПа, Ar): зображення отримано у вторинних електронах; *б)* накладений ЕДС-аналіз карти елементів В, С та Si (червоним, фіолетовим та блакитним кольорами ідентифіковано, відповідно, ВС-, Si–В–С- та SiC-фази; колами на *(a)* і *(б)* позначено трансзеренне («Т») руйнування ВС- та SiC-зерен; *в)* зразок 42 (ІПС 25 хв, 60 МПа, Ar); *г)* – зразок 43А (ІПС 25 хв, 80 МПа, N₂); розщеплення або ж виривання з поверхні (інтерзеренне руйнування ВС) помічено як «С»

Рисунок 8.7 – Типові поверхні руйнування після тесту на згин при 1600 °С [419]



а) залежність міцності кераміки на вигин від часу ІПС; б) залежність міцності на вигин від температури для зразків, отриманих реакційним ІПС в потоці азоту; в) залежність міцності на вигин від температури для зразків, отриманих нереакційним ІПС в атмосфері аргону; з) залежність співвідношення σ при 1600 °C/ σ при 25 °C від K_{1c} керамік, отримана із даних індентування при кімнатній температурі; чорні прямі лінії проведено для полегшення сприйняття експериментальних даних

Рисунок 8.8 – Залежність міцності кераміки на згин при 1600 °C від режиму ІПС (символи зразків відповідають символам, наведеним в табл. 8.1) [419]

Співвідношення σ при 1600 °C/ σ при 25 °C як функцію K_{1c} кераміки наведено на рис. 8.8, з. На цьому рисунку чітко виділено дві групи зразків

(групи даних): одна в зоні високої K_{IC} , а друга в області низьких значень K_{IC} . Співвідношення σ при 1600 °C/ σ при 25 °C для обох груп знижується зі зростанням тріщиностійкості кераміки. Ці два діапазони K_{IC} вже були визначені при аналізі міцності на вигин при кімнатній температурі. У зв'язку з цим слід зазначити, що формування таких двох груп зразків залежить від зміни поведінки зразків у процесі руйнування (розтріскування), що в основному залежить від особливостей структури матричної ВС-фази. Також, хоча й меншою мірою, воно залежить і від наявності та розподілу в кераміці вторинних фаз. Більш суттєвий вплив наявності та концентрації вторинних фаз в об'ємі матричного карбіду бору виявлено саме на високотемпературну міцність отриманої кераміки [419].

Міцність при високих температурах $\sigma_{1600\text{ °C}}$ більша за міцність при кімнатній температурі $\sigma_{25\text{ °C}}$ (рис. 7.8, б і в). Таке зростання міцності на вигин при високих температурах (1300–1600 °C) раніше продемонстровано авторами робіт [354, 378] для евтектичних кристалів $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$, причому як недопованих, так і допованих Si. Немонотонна температурна залежність міцності на вигин була отримана для недопованих $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ -кристалів і це добре корелювало з температурною залежністю коефіцієнта термічного розширення карбіду бору. Допування евтектичних кристалів $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ кремнієм змінило їх структуру та поведінку в процесі руйнування. В процесі синтезу було отримано більш когерентний контакт (інтерфейс) між V_4C та TiB_2 та можливість зміни дистанції між евтектичними волокнами TiB_2 , а також їх розмірів та гомогенності TiB_2 . Це дозволило вдвічі збільшити міцність на вигин порівняно з недопованим монокристалічним карбідом бору.

Консолідовані полікристалічні зразки, отримані з розмелених евтектичних кристалів [362], показали нижчу σ при 1600 °C порівняно з σ при 25 °C. Водночас, так званий «композит в композиті» $(\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2)-\text{V}_4\text{C}$, отриманий нами з комбінації розмелених евтектичних кристалів та

комерційного порошку B_4C , показали високотемпературну міцність $\sigma_{1600\text{ }^\circ\text{C}}$, вищу за $\sigma_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ [363].

У щільних масивних полікристалічних B_4C -зразках при тестуванні на триточковий вигин у роботах [356, 357] показано, що в температурному діапазоні $900\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ міцність на вигин є постійною або ж зменшується несуттєво. В цих масивних зразках розмір зерна матричного карбиду бору відповідає розміру зерна нашої кераміки, отриманої ІПС.

На рис. 8.9 наведено залежності міцності на вигин від температури тестування для отриманого нами зразка 40A та для зразків, протестованих у роботах [53, 361, 406]. Зразок 40A був вибраний для тестування на вигин у діапазоні температур від 25 до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ завдяки збалансованій комбінації його механічних властивостей, а саме відносно високій твердості HV , міцності σ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ та σ при $1600\text{ }^\circ\text{C}$, середньому значенню K_{IC} і низькому співвідношенню $\sigma_{1600\text{ }^\circ\text{C}}/\sigma_{25\text{ }^\circ\text{C}}$. Видно, що для зразка 40A σ практично не змінюється з температурою тестування.

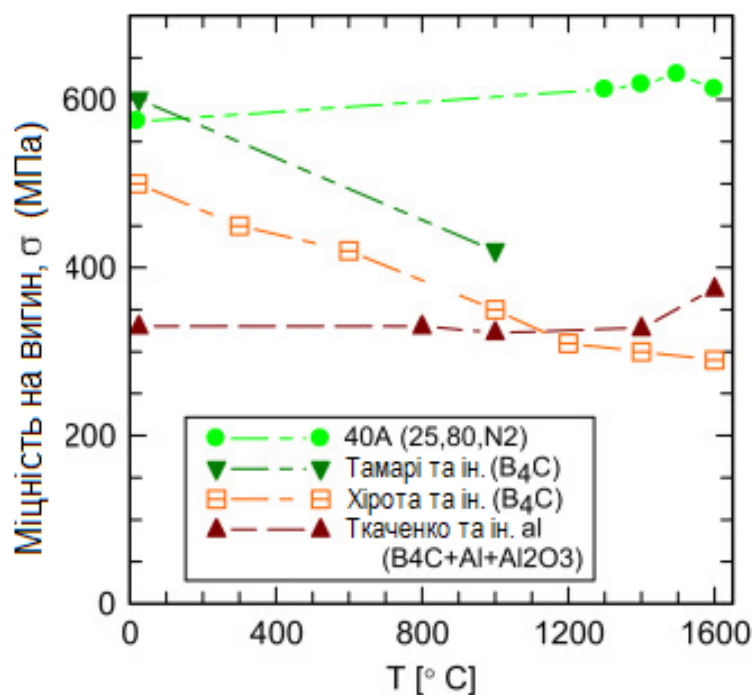


Рисунок 8.9 – Міцність на вигин σ як функція температури тестування для зразка 40A ((25 хв, 80 МПа, N₂) та зразків, отриманих у роботах [53, 361, 406]

Ю. Ткаченко в роботі [361] виконав фрактографічний аналіз поверхонь зразків карбіду бору, зламаних при різних температурах тестування. На основі появи пересічених двійникових сходинок та аналізу деформування границь двійників Ю. Ткаченко показав формування нових двійників, відмінних від тих, що були в матеріалі до тестування. Крім того, автори робіт [53, 361, 406] показали, що осажені вторинні фази, які містили Al та границі двійників, затримували розщеплення тріщини й тим самим покращували міцність. 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 та авторами роботи [421], 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 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 (рис. 8.7, в). Під час тестування при кімнатній температурі, крім інтерзеренного, також активним є і трансзеренний механізм руйнування (рис. 8.7, а і б).

Окремо слід відзначити наявність та вплив закритої пористості (рис. 8.7, г) у великих зернах карбіду бору. Пори знаходяться всередині BC зерен і їх утворення ніяк не пов'язане з плавленням домішок. У роботі [422] також відзначена наявність такої самої пористості у карбіді бору, консолідованому без прикладення тиску. Аналіз поверхонь руйнування дозволяє зробити висновок про внесок такої пористості в розщеплення великих зерен карбіду бору. Механізм має бути схожий із механізмом руйнування зерен Al₂O₃ із

закритою пористістю [423]. Оскільки великі зерна ВС знаходяться в місцях формування дефектів, такі закриті пори в спечених великих зернах карбиду бору можуть впливати на його міцність.

На рис. 8.10 зведено опубліковані в літературі дані, отримані для керамічних композитів на основі карбиду бору різними дослідниками, та дані, отримані нами [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 - 427]. Представляє інтерес і залежність міцності на вигин від тріщиностійкості керамік. Нами доведено [розділи 6-8, 351, 372, 419], що зміцнення ВС-кераміки може бути досягнуто зміною співвідношення бору та вуглецю і створенням 3D-зернограничної ламелярної сітки з карбиду, нітриду та оксиду бору в процесі реакційного ІПС у потоці азоту.

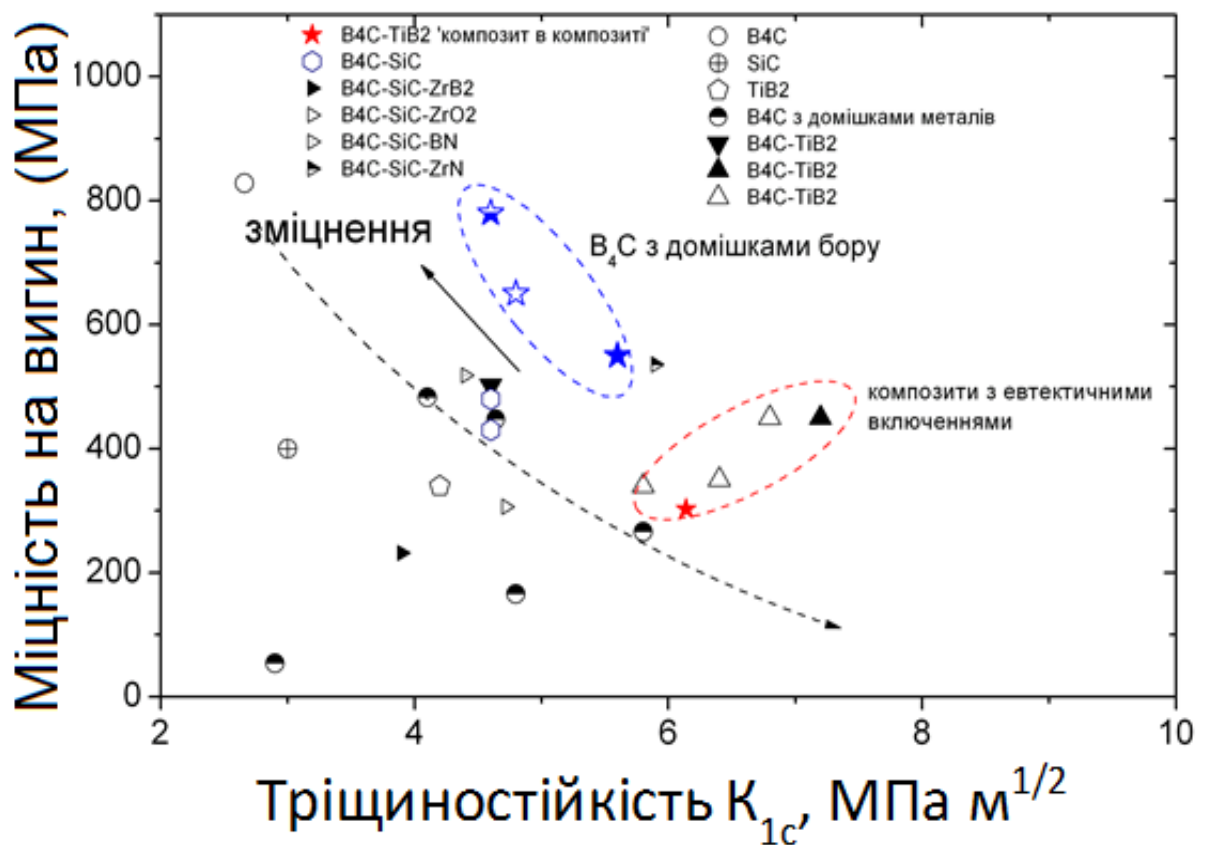


Рисунок 8.10 – Вплив композиції керамік на основі карбиду бору на співвідношення між тріщиностійкістю та міцністю на вигин [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 – 425, 428 - 431]

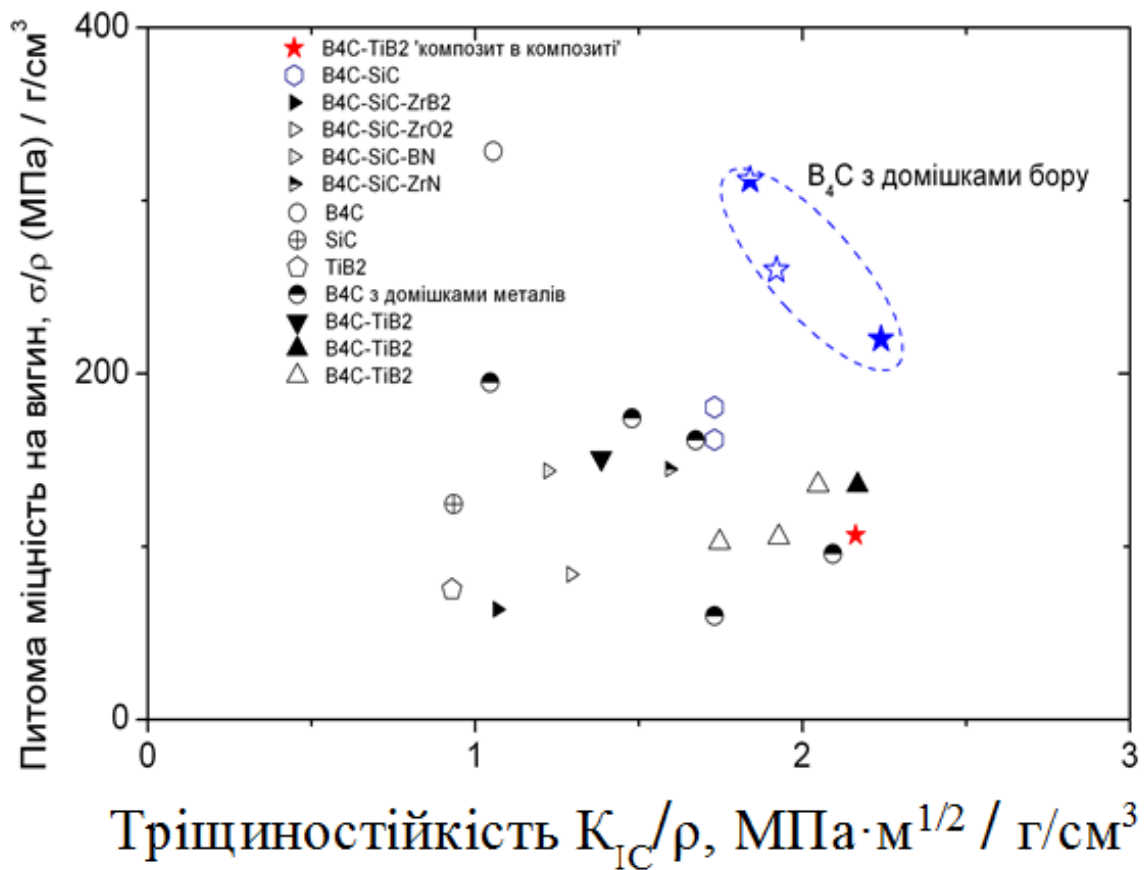


Рисунок 8.11 – Залежність міцності та тріщиностійкості керамік на основі карбіду бору, нормованих до питомої ваги композитів [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 – 425, 428 - 431]

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.

В подальшій роботі нами проаналізовано вплив зміни співвідношення бору та вуглецю реакційним ІПС карбіду бору з добавкою у вихідну суміш аморфного бору. 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 ІПС-консолідація (з азотуванням карбіду бору) дала можливість суттєво покращити міцність кераміки, а маніпулювання співвідношенням бору до вуглецю дозволило суттєво покращити міцність кераміки на вигин.

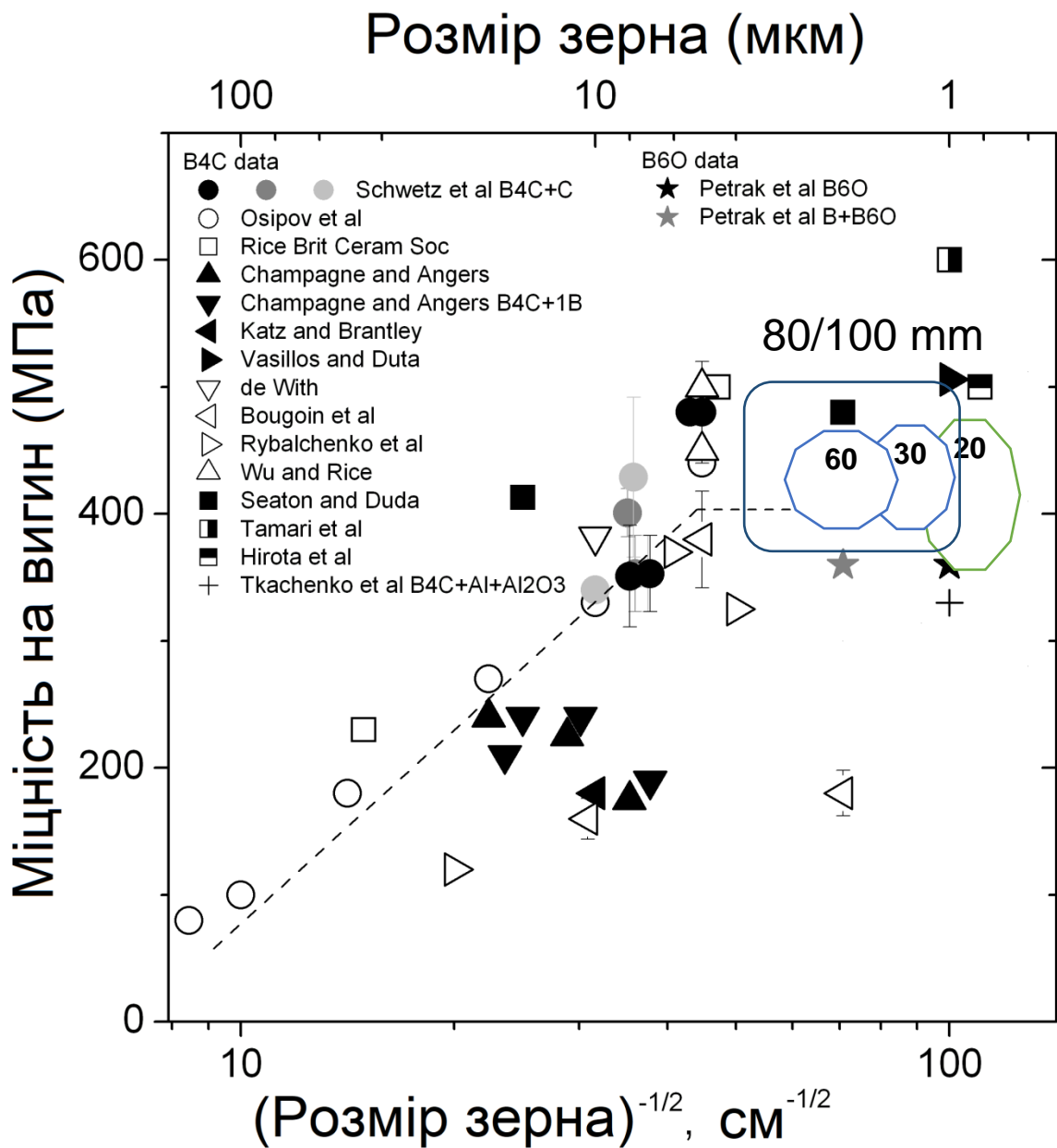


Рисунок 8.12 – Залежність міцності на вигин для карбіду бору та композитів на його основі від розміру зерна кераміки (за опублікованими на кінець 2017 р. даними) [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 – 425, 428 - 431]

Нормована до питомої ваги композитів залежність міцності на вигин та тріщиностійкості керамік на основі карбіду бору, узагальнена з наших робіт та робіт інших груп дослідників (рис. 8.11) [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 – 425, 428 - 431], 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 (B_4C), TiB_2 та усіма відомими на сьогодні композитами на їх основі.

За опублікованими на кінець 2017 року даними з наших робіт та робіт, виконаних іншими групами дослідників, проаналізовано (рис. 7.12) залежність міцності на вигин для карбіду бору та композитів на його основі від розміру зерна кераміки. Отримані нами дані включають в себе дані з впливу масштабування ПС-консолідації масивних зразків із діаметром 20 мм та висотою 7 мм до діаметру 80/100 мм та висоти зразків 10/15 мм на властивості керамік [138, 134, 317, 351, 353–365, 368, 372, 419, 420, 424 – 425, 428 - 431].

8.6 Висновки до розділу 8

1. Вивчено вплив параметрів реакційної та нереакційної ПС-консолідації на зміцнення кераміки на основі карбіду бору. Щільні зразки (95–98,6%) протестовано на вигин в діапазоні температур 25–1600 °С. Всі отримані зразки мали розмір зерна не більше 4 мкм та показали $\sigma_{25\text{ °С}} = 300\text{--}600$ МПа.
2. Рентгенофазовий аналіз, СЕМ-ЕДС та раманівська спектроскопія показали, що залежно від режимів ПС у монолітній матриці карбіду бору більшою або меншою мірою розвивалися вторинні фази. Раманівська спектроскопія показала також, що залежно від умов та режимів ПС співвідношення бору та вуглецю в карбіді бору змінювалося (змінювалась інтенсивність піку на 490 см^{-1}). Показано, що вища інтенсивність ВС-піка на 490 см^{-1} корелює з вищою σ при 25 °С та HV , що й підтверджує найбільший внесок у механічні властивості саме стану ВС-фази.
3. Вторинні фази та їхнє співвідношення і взаємозв'язок із матричною ВС-фазою детермінують рівень σ при 25 °С, σ при 1600 °С, HV та K_{IC} за такими закономірностями:

- твердість зростає, а σ при 25 °С знижується зі збільшенням K_{IC} незалежно від домішок та режиму ІПС. Міцність на вигин при підвищених температурах така сама або несуттєво зростає порівняно зі значеннями для тієї самої кераміки при кімнатній температурі, а механізми руйнування, за даними фрактографічного аналізу, не змінюються в усьому діапазоні температур;
 - виявлено, що в досліджуваній кераміці існує два діапазони високої та низької K_{IC} із її граничним значенням 4,1 МПа·м^{0,5} і співвідношення $\sigma_{1600\text{ °C}}/\sigma_{25\text{ °C}}$ вище для нижчої K_{IC} .
 - кераміка, отримана реакційним ІПС у потоці азоту показала нижче значення тріщиностійкості, але вищу міцність на вигин.
4. Доведено, що зміцнення карбіду бору в процесі реакційного ІПС може бути досягнуто оптимізацією співвідношення бору до вуглецю і створенням 3D зернограничної ламелярної сітки з карбіду, нітриду та оксиду бору. Також суттєве покращення міцності дає утворення в композиті вторинних фаз на основі кремнію (Si–B–C–(O, N)).
 5. Попереднє експериментальне дослідження з масштабування розробленої методики реакційної ІПС консолідації дозволило отримати масивні зразки карбіду бору з міцністю на вигин до 800 МПа.
 6. Нормування залежності міцності на згин та тріщиностійкості керамік на основі карбіду бору від питомої ваги керамік та композитів на їх основі показало, що отриманий нами реакційним ІПС у потоці азоту карбід бору з оптимізованим співвідношенням бору до вуглецю завдяки своїй найменшій питомій вазі демонструє найвищі значення міцності на вигин та тріщиностійкості порівняно з карбідом кремнію, карбідом бору В₄С, ТіВ₂ та усіма відомими на сьогодні композитами на їхній основі.

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 пробую-«спалаху», при якому реалізуються унікальні умови надшвидкого ущільнення зразків, яке контролюється специфічною дією зовнішніх рушійних 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 ППС консолідація кубічного нанокompозиту $Ti_{0.82}Al_{0.18}N$, армованого нананокристаллами гексагонального нітриду алюмінію дала змогу отримати масивні зразки з твердістю за Віккерсом 17-21 ГПа (ППС при 1500°C) та 24-29 GPa (ППС при 1600°C).
5. Доведено, що реакційне ППС 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 ППС по границях зерен карбіду бору, та зміни співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду 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 порошкове тіло в процесі реакційної іскро-плазмової консолідації в потоці азоту. Реакційним ППС отримано композит $B_aC_b-(B_xO_y/BN)$ з ламелярною наноструктурною B_xO_y/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 міцністю (SHPB) та міцністю на вигин легкої кераміки на основі карбіду бору, отриманої реакційним ППС, 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 карбіду 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 міцності 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рагуля А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля, В.В. Скороход Киев – Наукова Думка, – 2007. 375 стор.
2. Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure / H. Gleiter *Acta Mater.* – 2000. – V 48, No. 1. – P. 1-29.
3. Rittner M.N. Market Analysis of Nanostructured Materials / M.N. Rittner – American Ceramics Society Bulletin – 2002. – Vol.81. – No.3. – P. 33–38. Також в книзі Progress in Nanotechnology ACerS (The American Ceramics Society) ISBN: 978-1-57498-168-1, – 2006. – 299 p.
4. Groza J.R. Nanosintering / J.R. Groza *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V 12, – P. 987–992.
5. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, edited by A.S. Edelstein and R.C. Cammarata. - IOP Publishing Ltd., –1996. – 596 p.
6. Скороход В.В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования структуры и свойств нанокристаллических материалов / Нанокристаллические материалы. – ИПМ НАНУ –1998. – С. 4-15.
7. Андриевский Р. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика, фазовые равновесия. Кинетические явления. / Андриевский Р.А., Глезер А.М. *ФММ.* – 1999. – Т.88, № 1. – С. 50-73.
8. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, –1984. – 312 с.
9. Скороход В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. – Київ – Академперіодика – 2001. 180 стор.
10. Siegel R.W. Nanostructured Materials - Mind over Matter / Siegel R.W. *Nanostructured Mater.* – 1994. – V 4, – P. 121-138.
11. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. / Mayo M.J., *Int. Mater. Rev.* – 1996. – V 41. – P. 85-115.

12. Siegel R.W. Nanostructures of Metals and Ceramics / Chapter 9, Structure of Nanophase Materials (ed. A.S. Edelstein and R. Cammarata), 1996.
13. Андриевский Р. Размерный эффект в нанокристаллических материалах. II. Характеристика структуры, термодинамика, фазовые равновесия и явления переноса / Андриевский Р.А., Глезер А.М. *ФММ*. – 1999. – V 88, – С. 45-66.
14. Lange F.F. Densification of powder compacts: An unfinished story / Lange F.F., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V 28, – P. 1509-1516.
15. Siegel R.W. Recent Progress in Nanostructured materials / in: Processing and Properties of Nanocrystalline Materials, eds. C. Suryanarayana, J. Singh and F.H. Froes, TMS, Warrendalle, – 1996, – P. 3-10
16. Skandan G. Phase characterization and stabilization due to grain size effects of nanostructured Y_2O_3 / Skandan G., Foster C.M., Frase H., Ali M.N., Parker J.C., Hahn H. *Nanostructured Mater.* – 1992. – V 1. – P. 313-322.
17. Anasori B. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage / B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, *Nature Reviews Materials*, – 2017. – V 2, 16098.
18. Van Aken K. Processing of onion-like carbon for electrochemical capacitors / K. Van Aken, K. Maleski, T. Mathis, J. Breslin, Y. Gogotsi. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, – 2017. – V6, – P. M3103-M3108
19. Cheng X.-B., Nanodiamonds Suppress the Growth of Lithium Dendrites / X.-B. Cheng, M.-Q. Zhao, C. Chen, A. Pentecost, K. Maleski, T. Mathis, X.-Q. Zhang, Q. Zhang, J. Jiang, Y. Gogotsi. *Nature Communications*, – 2017. – V 8, – P. 336-341
20. Skorokhod V.V. Evolution of the Porous Structure During Non-Isothermal Sintering of Fine Powders / Skorokhod V.V. and Ragulya A.V. *Science of Sintering* – 1995. – V 27. – P. 89–98.
21. Kovalchenko M.S. Rheology and Kinetics of Pressure Sintering / Kovalchenko M.S. *Materials Science Forum* – 2016. - V 835, – P. 76– 105.

22. Rahaman M. N. *Ceramic Processing and Sintering* / Mohamed N. Rahaman by CRC Press Textbook. – 2003. 875 Pages.
23. Hahn H. Sintering and deformation of nanocrystalline ceramics / Hahn H., Averbach R.S., Hofler H.J., Logas J. in *Clusters and cluster-assembled materials* (eds. R.S. Averbach, J. Bernholc, D.L. Nelson), MRS, Pittsburg, – 1991. – P. 569-580.
24. Orru` R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Orru` R., Licheri R., Mario Locci A., Cincotti A., Cao G. *Mat. Sci. and Eng. R.* – 2009. – V 63, – P. 127–287.
25. Olevsky E. A. Review Outside Mainstream Electronic Databases: Review of Studies Conducted in the USSR and Post-Soviet Countries on Electric Current-Assisted Consolidation of Powder Materials / Olevsky E., Aleksandrova E., Ilyina A., Dudina D., Novoselov A., Pelve K. and Grigoryev E. *Materials.* – 2013. – V 6, – P. 4375–4440.
26. Anselmi-Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions / Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A. *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V 394, – P. 139-148.
27. Munir Z.A. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process / Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V 94. – P. 1–19.
28. Hennicke J. Field Assisted Sintering Technology (“FAST”) for the consolidation of innovative materials/ Hennicke J., Kessel H.U. *cfi/Ber.DKG*, – 2004. – V 81, – P. E14-E16.
29. Olevsky E. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / Olevsky E., Froyen L. *Scripta Mater.* – 2006. – 55. – P. 1175–1178.
30. Giuntini D. Advancement of Tooling for Spark Plasma Sintering / Giuntini D., Raethel J., Herrmann M., Michaelis A., and Olevsky E. A. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V 98, – N11 – P. 3529-3537.

31. Chaim R. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / Chaim R., M. Levin, A. Slayer, C. Estournes, *Adv. Appl. Ceram.* – 2008. – V 107, – P. 159-169
32. Chaim R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles / Chaim R. *J. Mater. Sci.* – 2013. – V 48, – P. 502–510.
33. Mackenzie K.J.D. Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides / Mackenzie K.J.D., Banerjee R.K., Kasai M.R. *J. Mater. Sci.* – 1979. – 14. – P. 333–338
34. Kessel H. Sintered Materials on the Way to Production by Means of Modern SPS Technologies компанія FCT Systeme GmbH, м. Раунштейн, ФРН, www.fct-systeme.de *cfi/Ber. DKG* – 2009. – V 86, – No. 10.
35. Shen Z. Spark plasma sintering of alumina / Shen Z, Johnson M, Zhao Z, Nygren M. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – V 85, – P. 1921–1927.
36. Kessel H.U. Rapid Sintering of novel materials by FAST/SPS – Further Development to the point of an industrial production process with high cost efficiency / H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel // FCT Systeme GmbH 96528 Rauenstein, Germany
37. Garay J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials / Garay J.E. *Annual Review of Materials Research* – 2010. – 40. – P. 445-468.
38. Munir Z. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method / Munir Z.A., Andelmi-Tamburini U., Ohyanagi M., *J. Mater. Sci.* – 2006. – V 41, – P. 763-777.
39. Raj R. Analysis of the Power Density at the Onset of Flash Sintering / Raj R., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V 99, – P. 3226-3232.
40. Qin W. Electrode Effects on Microstructure Formation During FLASH Sintering of Yttrium-Stabilized Zirconia/ Qin W., Hasti M., Yun J., and van Benthem K. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V 99, – P. 2253-2259.

41. Grasso S. Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of Pure ZrB_2 / Grasso S., Saunders T., Porwal H., Cedillos-Barraza O., Jayaseelan D. D., Lee W. E., and Reece M. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V 97, – P. 2405-2408.
42. Niu B. Ultra-fast densification of boron carbide by flash spark plasma sintering / Niu B., Zhang F., Zhang J., Ji W., Wang W., Fu Z. *Scripta Materialia* – 2016. – V 116, – P. 127–130.
43. Jha S. K. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia / Jha S. K., Terauds I. K., Lebrun J.-M. & Raj R. *J. Ceram. Soc. Japan* – 2016. – V 124, – P. 283-288.
44. Suna K. Flash-Sintering and Characterization of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$ Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells / Sun K., Zhang J., Jiang T., Qiao J., Sun W., Rooney D., Wang Z., *Electrochimica Acta* – 2016. – V 196, – P. 487–495.
45. Dua Y. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ / Dua Y., Stevenson A. J., Vernat D., Diaz M., Marinha D. *J. European Ceram. Soc.* – 2016. – V 36, – P. 749–759.
46. Dong Y. Thermal Runaway in Mold-Assisted Flash Sintering / Dong Y., and Chen I.-W. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – 99, – P. 2889-2894.
47. Vasco-Boutos T. Effects of deposition temperature and bilayer thickness on the mechanical properties of AlN/TiN multilayer thin films/ Vasco-Boutos T., Sanjines R. and Karimi A., *Surf. & Coat. Techn.* – 2004. – V188-189, – P. 409-414.
48. Hörling A. Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_x$ N-coated cutting tools / Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L., *Surf. & Coat. Techn.* – 2005. – V 191, – P. 384-392.
49. Barsom M. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ / Barsom M., Ali M., *Metall. Mater. Trans. A.* – 2000. – V31, – P. 1857-1865.

50. Jordan J. Effect of Shock-Activation on Post-shock Reaction Synthesis of Ternary Ceramics / Jordan J., Thadhani N., *Shock Compression Cond. Matter.* – 2002. – V 620, – P. 1097-1114.
51. Veprek S. Search for superhard materials: nanocrystalline composites with hardness exceeding 50 GPa / Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A., Glatz F., *Nanostructured materials.* – 1998. – V 10. – P. 679 – 689.
52. Veprek S. Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond / Veprek S., Nesladek P. *Phys. Stat. Solidi.* – 1999. – V 177. – P. 53-62.
53. Thevenot F. J. Boron Carbide - A Comprehensive Review / Thevenot F. J. *Europ. Ceram. Soc.* – 1990. – V 6, – P. 205-225.
54. Ryu H. J. Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering/ Ryu H. J., Lee Y. W., Cha S. I., Hong S. H., *J. Nuclear Mater.* – 2006. – V 352, –P. 341-348.
55. Heian E.M. Synthesis of Dense, High-Defect-Concentration B₄C through Mechanical Activation and Field-Assisted Combustion / Heian E.M., Khalsa S.K., Lee J.W., Munir Z.A., Yamamoto T., Ohyanagi M., *J Amer Ceram Soc.* – 2004. – V 87, – P. 779-783.
56. Panda P. Sinter-Forging Characteristics of Fine-Grained Zirconia / Panda P.C., Wang J. and Raj R., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V 70, – P. C-507-C-509.
57. Tzukuma K. Structural Ceramics Based on Ytria-Stabilized Zirconia / Tzukuma K., Kubota Y., Tzukidate T. *Advances in Ceramics.* – 1984. – V 12. – P. 382-190.
58. Skandan G. Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics / Skandan G., Hahn H., Kear B.H., Roddy M., Cannon W.R. Mater. Res. Soc. Symposia Processings Vol.351, Molecularly Designed Ultrafine/ Nanostructured Materials. Ed. by K.E. Gonsalves, G.-M. Chow, T.D. Xiao, and R.C. Cammarata. Mater. Res. Soc., Pittsburg, PA, – 1994. – P. 207-212.

59. Mayo M.J. Densification versus Grain Growth in Nanocrystalline ZrO_2 -3mol.% Y_2O_3 : How to win. / Mayo M.J., Chen D.-J. *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder* (ed. D.L. Bourell), – 1996.
60. Jiang S. Electrical Properties of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia ceramics / Jiang S., Schultze W.A., Amarakoon V.R.W., Stangle G.C., *J. Mater. Res.* – 1997. – V 12, No 9, – P. 2374- 2380.
61. Cottom B.A., Mayo M.J. Fracture Toughness of Nanocrystalline ZrO_2 - 3 mol% Y_2O_3 determined by Vickers Indentation // *Scripta Mater.* - 1996. – V 34, No 5. – P. 809-814.
62. Wang J. The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP Ceramics. / Wang J., Rainforth M., Stevens R., *Br. Ceram. Trans. J.* – 1989. – V 88, – P. 1-6.
63. Betz U. Ductility of nanocrystalline zirconia-based ceramics at low temperatures / Betz U., Hahn H. *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V 12, No 5-8. – P. 911-914.
64. Soon G. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response / Soon G., Pinguan-Marphy B., Lai K. W., Akbar S. A., *Ceramics International* – 2016. – V 42, – P. 12543-12555.
65. Vasylykiv O. Features of Preparing Nano-Size Powders of Tetragonal Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium / Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V.V. *Powder Metallurgy and Metal Ceram.* – 2005. – V 44, No 5-6. – P. 228-239.
66. Diethelm S. Oxygen transport through dense $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-x}$ perovskite-type permeation membranes / Diethelm S., Van Herle J., *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V 24, – P. 1319-1323.
67. Cong L. Synthesis and characterisation of IT-electrolyte with perovskite structure $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-x}$ by glycine-nitrate combustion method / Cong L., He T., Ji Y., Guan P., Huang Y., Su W., *J. Alloys and Compounds.* – 2003. – V 348, –P. 325-331.

68. Kesapragava S. Densification of LSGM electrolytes using activated microwave sintering / Kesapragava S., Bhaduri S.B., Bhaduri S., Singh P., *J. Powder Sources*. – 2003. – V 124, – P. 499-504.
69. Kurumada M. Electric conductions in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ / Kurumada M., Hara H., Munakata F., Iguchi E., *Solid State Ionics*. – 2005. – V 176, – P. 245-251.
70. Zheng F. Phase constitution in Sr and Mg doped LaGaO_3 system / Zheng F., Bordia R., Pederson L., *Mater. Res. Bull.* – 2004. – V 39, – P. 141-155.
71. Haavik C. Temperature dependence of oxygen ion transport in Sr+Mg-substituted LaGaO_3 (LSGM) with varying grain sizes / Haavik C., Ottesen E., Nomura K., Kilner J., Norby T., *Solid State Ionic*. – 2004. – V 174, – P. 233-243.
72. Shkerin S. Structure and phase transition of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-x}$ solid electrolyte / Shkerin S., Bronin D., Kovyazina S., Gorelov V., Kuzmin A., Martemyanova Z., Beresnev S., *Solid State Ionic*. – 2003. – V 127, – P. 385-391.
73. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / М.: Металлургия, 1987- 128 с.
74. Jin H.R., Yoon S.H., Lee J.H., Lee J.H., Hwang N.M., Kim D.Y., Han J.H. Effect of External Electric Field on the Grain-Growth Behavior of Barium Titanate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – 87. – P. 1747–1752
75. Jeong J.W., Han J.H., Kim D.Y. Effect of electric field on the migration of grain-boundaries in alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – 83. – P. 915–918.
76. Kingery W.D. Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I, Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1974. – 57. – P. 1–8.

77. Yang D., Conrad H. Retardation of grain growth and cavitation by an electric field during superplastic deformation of ultrafine-grained 3Y-TZP at 1450-1600 C // *J. Mater. Sci.* – 2008. – 43. – P. 4475–4482
78. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams / Ashby M.F. *Acta Metal.* – 1974. – 22. – P. 275–289.
79. Bordia R.K. Constrained Sintering: I. Constitutive Models for a Sintering Body / R.K. Bordia, G.W. Scherer, *Acta Metall.* – 1988. – 36. – P. 2393–2397.
80. Coble R.L., Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces, *J. Appl. Phys.* –1970. – V 41, –P. 4798.
81. Coble R.L. Hot-pressing alumina, mechanisms of material transport / Coble R.L., Ellis J.S., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1963 – V 46. – P. 438-441.
82. Holland T. Electric fields and the future of scalability in spark plasma sintering / Holland T. B., Anselmi-Tamburini U., and Mukherjee A. K. *Scripta Materialia* – 2013. – V 69, – P. 117-121.
83. Madhav Reddy K. Inhibition of grain growth during the final stage of multi-stage spark plasma sintering of oxide ceramics / Madhav Reddy K., N. Kumar and B. Basu. *Scripta Materialia* – 2010. – V 63, P. 585–588.
84. Serrano E. Nanotechnology for sustainable energy / Serrano E., Rus G. and García-Martínez J., *Renewable and Sust Energy Rev.* – 2009. – V 13, – P. 2373-2384.
85. Kosjan A. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics / Kosjan A., Logar M., Shen Z. *Nature – Scientific reports.* – 2017. – 2541 (7 стр.)
86. Yang H.-S. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / H.-S. Yang, G.-R. Bai, L. J. Thompson [et al.] // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50, No. 9. – P. 2309–2317
87. Kumar B. V. M. Effect of grain size on wear behavior in Y-TZP ceramics / B. V. M. Kumar, W.-S. Kim, S.-H. Hong [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2010. – Vol. 527, No. 3. – P. 474–479.

88. Ghosh A. Correlation of electrical conductivity with microstructure in 3Y-TZP system: from nano to submicrometer grain size range / A. Ghosh, G. K. Dey, A. K. Suri // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91, No. 11. – P. 3768–3770
89. Ghosh A. Low-temperature sintering and mechanical property evaluation of nanocrystalline 8 mol% yttria fully stabilized zirconia / Ghosh A., Suri A.K., Rao B.T., Ramamohan T.R., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. –V 90, –P. 2015–2023.
90. Rajeswari K. Effect of nano-grain size on the ionic conductivity of spark plasma sintered 8YSZ electrolyte / K. Rajeswari, M. B. Suresh, D. Chakravarty [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37, No. 1. – P. 511–517
91. Shao Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57, No. 4. – P. 804–874
92. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *Nat. Mater.* – 2005. – 4. – P. 805-815.
93. Arico A.S. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. Tarascon, W. Schalkwijk // *Nat. Mater.* – 2005. – 4. – P. 366-377
94. Guo X. Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity / X. Guo, W. Sigle, J. Maier // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – 86. – P. 77-87.
95. Tuller H.L. Ionic conduction in nanocrystalline materials/ H.L. Tuller // *Solid State Ionics.* – 2000. – 131. – P. 143-157.
96. Guo X. Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia / X. Guo, W. Sigle, J. Fleig, J. Maier // *Solid State Ionics.* – 2002. – 154. – P. 555-561

97. Bellino M.G. Enhanced ionic conductivity in nanostructured, heavily doped ceria ceramics / M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – 16. – P. 107-113.
98. Belino M.G. A mechanism for the fast ionic transport in nanostructured oxide-ion solid electrolytes M.G. Belino, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca // *Adv. Mater.* – 2006. – 18. – P. 3005-3009.
99. Jung W. Enhanced ionic conductivity and phase meta-stability of nano-sized thin film yttria-doped zirconia (YDZ) / W. Jung, J. L. Hertz, H. L. Tuller // *Acta Materialia.* – 2009. – 57. – P. 1399-1404.
100. Kharton V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // *Solid State Ionics.* – 2004. – 174. – P. 135–149.
101. Baral A. K. Ionic transport properties in manocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials / A. K. Baral, V. Sankaranarayanan // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – 5. – P. 637-643
102. Yahiro H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell / H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai // *Solid State Ionics.* – 1989. – 36. – P. 71-75.
103. Shi M. Microstructure and ionic conductivity of Sr-and Mg-doped LaGaO_3 / M. Shi, M. Liu, C. Wang, Y.P. Yuan, P. Majewski, F. Aldinger // *J. Mater. Sci.* – 2006. – 41. – 13. – P. 4205-4213
104. Yamamoto O. Solid oxide fuelcells: fundamental aspects and prospects / O. Yamamoto // *Electrochimica Acta.* – 2000. – 45. – P. 2423-2435
105. Hoshiyama Y. Composite deposits based on titanium aluminide produced by plasma spraying / Hoshiyama Y., Miyake H., Murakami K., Nakajima H., *Mat. Sci. and Eng. A.* – 2002. – V 333, – P. 92-97.
106. Shieh J. Nanostructure and hardness of titanium aluminum nitride prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition / Shieh J., Hom M.H., *Thin Solid Films.* – 2001. – V 391, – P. 101-108.

107. Endler I. Novel aluminum-rich $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings by LPCVD / Endler I., Höhn M., Herrmann M., Pitonak R., Ruppi S., Schnider M., van den Berg H., Westphal H. *Surf. & Coat. Techn.* – 2008. – V 203, – P. 530.
108. Lim J.-W. Preparation and properties of nanoscale multilayered TiN/AlN coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition / Lim J.-W., Lee S.-H. and Lee J.-J., *Surf. & Coat. Techn.* – 2003. – V 169-170, – P. 460.
109. Auger A. TiN/AlN bilayers and multilayers grown by magnetron co-sputtering / Auger A., Sanchez O., Ballesteros C., Jergel M., Aguilar-Frutis M. and Falcony C., *Thin Solid Films* – 2003. – V 433, – P. 211-216.
110. Moraes V. Thermal conductivity and mechanical properties of AlN-based thin films / Moraes V., Riedl H., Rachbauer R., Kolozsvári S., Ikeda M., Prochaska L., Paschen S., and Mayrhofer P. H. *Journal of Applied Physics* – 2016. – V 119, 225304 (10 стр.)
111. Mei F. H. Coherent growth and superhardness effect of AlN/TiN nanomultilayers / Mei F.H., Shao N., Dai J.W. li G. *Materials Letters*. – 2004. – V 58, – P. 3477-3480.
112. Mayrhofer P. H. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system / Mayrhofer P. H., Hörling A., Karlsson L., *Sjölen* J., Larsson T., Mitterer C., Hultman L. *Applied Physics Lett.* – 2003. – V 83, – P. 2049-2051.
113. Mayrhofer P. Energetic balance and kinetics for the decomposition of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$ / Mayrhofer P., Fischer F., Bohm H., Mitterer C., Schneider J., *Acta Mater.* – 2007. – V 55, – P. 1441-1446.
114. Lin Z. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlN ceramic / Lin Z., Zhuo M., Li M., Wang J., Zhou Y., *Scripta Mater.* – 2007. – V 56, – P. 1115-1118.
115. Chang Y.-Y. Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process / Chang Y.-Y., Wang D.-Y., *Surface & Coating Techn.* – 2007. – V 201, – P. 6699-6701.

116. Shimada S. Preparation of monolithic AlN and composite TiN–AlN powders and films from precursors synthesized by electrolysis / Shimada S., Hayashi S., *Mater. Sci. & Eng. B.* – 2005. – V 122, – P. 34-40.
117. Yan M. Synthesis of high purity Ti₂AlN ceramic by hot pressing / Yan M., Chen Y., Mei B., Zhu J., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* – 2008. – V 18, – P. 82-85.
118. Luginina M. Preparation of Ti₂AlN by Reactive Sintering / Luginina M., Kovalev D., Sytshev A. *Int. J. Self Propagating HighTemp. Synth.* – 2016. – V25, – P. 35–38.
119. Zou B. Study of the mechanical properties, toughening and strengthening mechanisms of Si₃N₄/Si₃N_{4w}/TiN nanocomposite ceramic tool materials / Zou B., Huang C., Chen M., Gu M., Liu H., *Acta Materialia* – 2007. – V 55, – P. 4193-4202.
120. Guicciardi S. Effects of testing temperature and thermal treatments on some mechanical properties of a Si₃N₄–TiN composite / Guicciardi S., Melandri C., Medri V., Belossi A., *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – V 360, – P. 35-45.
121. Guo Z. Microstructure and electrical properties of Si₃N₄–TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. *Ceram. Intern.*, – 2007. – V 33, – P. 1223-1229.
122. Liu C.-C. Microstructure and tool electrode erosion in EDMed of TiN/Si₃N₄ composites / Liu C.-C. *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – V 363, – P. 221-227.
123. Lee B.-T. In Situ synthesis of TiN-reinforced Si₃N₄ matrix composites using Si and sponge Ti powders / Lee B.-T., Kim H.-D., *J. Mater. Sci.* – 1999. – V 34, – P. 6169-6176.
124. Lin W. Processing and microstructural development of in situ TiN reinforced silicon nitride/silicon oxynitride composites / Lin W., Yang J., Ting S.-J., Ezis A., Shih C., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V 75, – P. 2945-2952.

125. Ekström T. -Sialon ceramics with TiN particule inclusions / Ekström T. *J. Euro. Ceram. Soc.*, – 1994. – V 13, – P. 551-559.
126. Bellosi A. Development and characterization of electroconductive Si₃N₄-TiN composites / Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A., *J. Euro. Ceram. Soc.*, – 1992. – V 9, – P. 83-93.
127. Development of Reaction-Bonded Electro-Conductive TiN-Si₃N₄ and Resistive Al₂O₃- Si₃N₄ Composites Y. Yasutomi, M. Sobue, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 1990. – V11, – P. 857-867.
128. Kawano S. The Preparation and Spark Plasma Sintering of Silicon Nitride-Based Materials Coated With Nano-Sized TiN / Kawano S., Takahashi J., Shimada S., *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2004. – V 24, – P. 309-312.
129. Kawano S. Fabrication of TiN/Si₃N₄ Ceramics by Spark Plasma Sintering of Si₃N₄ Particles Coated with Nanosized TiN Prepared by Controlled Hydrolysis of Ti(O-*i*-C₃H₇)₄ / Kawano S., Takahashi J., Shimada S., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V 86, – P. 701-705.
130. Zou B. Study of the mechanical properties, toughening and strengthening mechanisms of Si₃N₄/Si₃N_{4w}/TiN nanocomposite ceramic tool materials / Zou B., Huang C., Chen M., Gu M., Liu H., *Acta Mater.* – 2007. – V 55, – P. 4193-4202.
131. Косолапова Т.Я. (ред). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание. М.: Металлургия. –1986. 928 с.
132. Suri A.K. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch, *International Mater. Rev.* – 2010. – V 55, – P. 205-225.
133. Bouchacourt M. The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B₄C-B_{10.5}C / Bouchacourt M., Thevenot F., *J. Mater Sci.*, – 1985. – V 20, – P. 1237-1247.
134. Domnich V. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V 94, – P. 3605-3628.

135. Lee H. Pressureless Sintering of Boron Carbide / Lee H., Speyer R.F., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V 86, – P. 1468-1473.
136. Jianxin D. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/TiC/Mo ceramic composites /Jianxin D., Junlong S., *Ceram. Int.* – 2009. – V 35, – P. 771-778.
137. Grasso S. High-hardness B₄C textured by strong magnetic field technique / Grasso S., Hu C., Vasylykiv O., Suzuki T. S., Guo S., Nishimura T., Sakka Y., *Scripta Mater.* – 2011. – V 64, – P. 256-259.
138. 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. Nanotechnol.* – 2012. – V12, – P. 959-965.
139. Grasso S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / Grasso S., Sakka Y., Maizza G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2009. – 10. – 053001 (24 стр.).
140. Cologna M. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in < 5 s at 850 °C / Cologna M., Rashkova B., Raj R. *J. Am. Cer. Soc.* – 2010. – V 93. - № 11. – P. 3556 - 3559.
141. Yu M. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling / M. Yu, S. Grasso, R. McKinnon, T. Saunders & M. J. Reece. *Advances in Appl. Ceram.* – 2017. – V 116, – P. 24-60.
142. Agrawal D.K. Microwave processing of ceramics / Agrawal D.K., Agrawal D., *Curr. Opin. In Solid State Mater. Sci.* –1998. –V 3, - № 5. – P. 480-485.
143. Demirskyi D. Densification and grain growth during microwave sintering of titanium diboride / Demirskyi D., Cheng J., Agrawal D., Ragulya A., *Scripta Mater.* – 2013 –V 69, –P. 610-613.
144. Borodianska H. Bulk Ti_{1-x}Al_xN nano-composite 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* – 2009 –V 61, –P. 1020-1023.

145. 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*, – 2011. – V 119. - № 2. – P. 144-146.
146. Mallik M. Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites / Mallik M., Kailath A.J., Ray K.K., Mitra R., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V 33. – P. 2545-2555.
147. Downs J.A. Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390 °C / Downs J.A., Sglavo V.M., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V 96. – P. 1342-1344.
148. Zapata-Solvas E. Preliminary investigation of flash sintering of SiC / Zapata-Solvas E., Sonilla S., Wilshaw P., Todd R., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V 33. -№ 13-14. – P. 2811-2816.
149. Suárez G. Effect of bed-milling treatment on the dispersion of tetragonal zirconia nanopowder and improvements of two-step sintering / Suárez G., Sakka Y., Suzuki T. S., Uchikoshi T. and Aglietti E. F. *J. Ceram. Soc. Japan*, – 2009. – V 117, – P. 470 - 474.
150. Prette A. L. G. Flash-sintering of Co₂MnO₄ spinel for solid oxide fuel cell applications / Prette A. L. G., Cologna M., Sglavo V. and Raj R. *J. Power Sources*, – 2011. – V 196, N 4. – P. 2061-2065.
151. Grasso S. Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of α and β SiC / Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V 99. – P. 1534-1543.
152. Vasylykiv O. Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nano-Powder / Vasylykiv O. and Sakka Y. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V 84, No 11. – P. 2489-2494
153. Vasylykiv O. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nano-ceramics / Vasylykiv O., Sakka Y., and Skorokhod V. V. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2003. – V 86. No 2. – P. 299–304
154. Kelly J. R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J. R. Kelly, I. Denry // *Dent. Mater.* – 2008. – Vol. 24, No. 3. – P. 289–298

155. Lanagan M.T. *The dielectric properties of yttria-stabilized zirconia* / Lanagan M.T., Yamamoto J.K., Bhalla A., Sankar S.G., *Mater. Lett.* – 1989. – V 7, – P. 437-440.
156. Bellucci S. Nanoscale science and technology / Bellucci S. *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V 20, – 470301 (11pp).
157. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг, М.: Мир, – 1984. – 310 с.
158. Rahaman M.N. *Ceramic Processing and Sintering* / M.N. Rahaman – New York: Marcel Dekker, 2003. – 880 p.
159. [Brunauer S.](#) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / [Brunauer S.](#), [Emmett P. H.](#), [Teller E.](#) *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V 60, – P. 309–319.
160. *Barrett E.P.* The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / *Barrett E.P.*, *Joyner L.S.*, *Halenda P.P.* *J. Am. Chem. Soc.*, – 1951, – V 73, – P. 373–380.
161. Dombrowski R. J. The Horvath–Kawazoe method revisited / R. J. Dombrowski, C. M. Lastoskie, D. R. Hyduke *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* –2001. – [V 187–188](#), – P. 23-39.
162. IUPAC Manual of Symbols and Terminology? Appendix 2, Pt. I, Collod and Surface Chemistry. *Pure .Appl. Chem.* – 1972. – 31. – P.578
163. German R.M. Surface Area Reduction During Isothermal Sintering / German R.M., Munir Z.A. *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1976. – V 59. – P. 379-383.
164. Duran P. Theoretically dense and nanostructured ceramics by pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders / Duran P., Villegas M., Fernandes J.F., Capel F., Moure C. *Mater. Sci. Engineering A.* – 1997. – V 232, – P. 168-176.
165. Mecartney M. L. Influence of an Amorphous Second Phase on the Properties of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP) / Mecartney M. L. *J. American Ceram. Soc.*, – 1987. – V 70, – P. 54-58.

166. Kim J.-Y. Hot isostatic pressing of Y-TZP powder compacts / Kim J.-Y., Okamoto S., Uchida N., Uematsu K., *J. Mater. Sci.*, – 1990. – V 25, – P. 4634-4638.
167. Kim J.-Y. Analysis of Hot Isostatic Pressing of Presintered Zirconia / Kim J.-Y., Okamoto S., Uchida N., Uematsu K. *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1990. – V 73, – P. 1069-1073.
168. Guo H. Cold sintering process for 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics / Guo H., Thorsten J.M., Baker A., Clive A. Randall G., *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2017. – V 37, – P. 2303–2308.
169. Mazaheri M. Two-step sintering of nanocrystalline 8Y₂O₃-stabilized ZrO₂ synthesized by glycine nitrate process / Mazaheri M., Valefi M., Hesabi Z.R., Sadrnezhad S.K., *Ceram. International*. – 2009. – V 35, – P. 13-20.
170. Song X. Two-stage master sintering curve approach to sintering kinetics of undoped and Al₂O₃-doped 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia / Song X., Lu J., Zhang T., Ma J., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V 94, – P. 1053–1059.
171. Anselmi-Tamburini U. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: part II. Characterization studies / Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A., Tacca A., Maglia F., Chiodelli G., Spinolo G., *J. Mater. Res.* – 2004. – V 19, – P. 3255-3262.
172. Mazaheri M. Processing of nanocrystalline 8 mol % yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering / Mazaheri M., Zahedi A.M., Hejazi M.M., *Mater. Sci. Eng. A* – 2008. – V 492, – P. 261-267.
173. Baraki R. Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia / Baraki R., Schwarz S., Guillon O., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V 95, – P. 75-78.
174. Janney M.A. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: i zirconia-8 mol% Yttria / Janney M.A., Calhoun C.L., Kimrey H.D., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V 75, – P. 341–346.

175. D.-H. Kim, C.H. Kim, Entrapped gas effect in the fast firing of yttria-doped zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* –1992. – V 75, – P. 716–718.
176. German R.M., *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., Princeton MPIF, NJ, – 1994.
177. German R.M., Park S.J., *Mathematical Relations in Particulate Materials Processing: Ceramics, Powder Metals, Cermets, Carbides, Hard Materials, and Minerals*, Wiley Interscience, New York, – 2008.
178. Jimenez-Melendo M. Superplastic flow of fine-grained yttria-stabilized zirconia polycrystals: constitutive equation and deformation mechanisms / Jimenez-Melendo M., Dominguez-Rodriguez A., Bravo-Leon A. ,*J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V 81, – P. 2761–2776.
179. Wang J. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics / Wang J., Raj R., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V 74, – P. 1959-1963.
180. Young W.S. Initial sintering with constant rate of heating / Young W.S., Cutler I.B., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1970. – V 53, –P. 659–663.
181. Swaroop S. Analysis of lattice and grain boundary cation diffusion in 3YTZ using SIMS / Swaroop S., Kilo M., Argirusis C., Borchardt G., Chokshi A.H., *Acta Mater.* – 2005. – V 53, –P. 4975–4985.
182. Sakka Y. Cation interdiffusion and phase stability in polycrystalline tetragonal ceria–zirconia–hafnia solid solution / Sakka Y., Oishi Y., Ando K., Morita S., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V 74, – P. 2610–2614.
183. Duran P. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders / Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Mour C., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1996. – V 16, – P. 945–952.
184. Kanters J. Effect of initial grain size on sintering trajectories / Kanters J., Eisele U., Roedel J. *Acta Mater.* – 2000. – V [48](#), – [No.6](#), – P. 1239-1246.
185. Theunissen G.S.A.M. Sintering Kinetics and Microstructure Development of Nanoscale Y-TZP Ceramics / Theunissen G.S.A.M. Winnabst A.J.A., Burggraaf A.J. *J. Europ. Ceram. Soc.* – 1993. – V 11. – P.315-324.

186. Chen P.-L. . [Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms](#) / Chen P.-L., Chen I.-W. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1997. – V 80, No. 3. – P. 637-645.
187. Evans A.G. Consideration of Inhomogeneity Effects in Sintering / Evans A.G. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1982. – V 65, No. 10. – P. 497-501.
188. Константинова Т. Особенности тетрагонально-моноклинного превращения в поверхностных слоях керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$ / Константинова Т., Волкова Г., Даниленко И., *Физика и техника высоких давлений* – 1996. – Т. 6, – С. 9-19.
189. Chen D.-J. Densification and Grain Growth of Ultrafine 3 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ Ceramics / Chen D.-J., and Mayo M.J. *Nanostructured Materials*, –1993. – V 2, – P.69-478.
190. Bernard-Granger G. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification / Bernard-Granger G., Guizard C., *Acta Mater.* – 2007. – V 55, – P. 3493–3504.
191. Bernard-Granger G. Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped α -alumina material: Part I. Formal sintering analysis / G. Bernard-Granger. C.Guizard. *Journal of Materials Research*, – 2009. – V 24. – P. 179-186.
192. Vasylykiv O. Densification kinetics of nanocrystalline zirconia powder using microwave and spark-plasma sintering. A comparative study / Vasylykiv O., Demirskyi D., Sakka Y., Ragulya A., and Borodianska H., *J. Nanosci. Nanotechnology* – 2012. – V 12. -№ 6. -№ P. 4577-4582.
193. Borodianska H. Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia / Borodianska H., Demirskyi D., Sakka Y., Badica P. and Vasylykiv O., *Ceramics International*, – 2012. – V 38. – P. 4385-4389.

194. Kotelnikov R.B. High melting point compounds. A companion / Kotelnikov R.B., Bashlikov S.N., Galiakbarov S.G., Kashtanov A.I., Moscow, Metalurgiya – 1969.
195. Enomoto N. Agglomeration / Enomoto N., Maruyama S. and Nakagawa Z., *J. Mater. Res.* – 1997. – V 12, – P. 1410-1415.
196. Kwon S. The Effect of Particle Solubility on the Strength of Nanocrystalline Agglomerates: Boehmite / Kwon S. and Messing G. L., *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V 8, – P. 399-418.
197. Kitayama M. Formation and control of agglomerates in alumina powder / Kitayama M. and Pask J. A., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V 79, – P. 2003-2011.
198. Maskara A. Agglomeration during the Drying of Fine Silica Powders, Part II: The Role of Particle Solubility / Maskara A. and Smith D. M., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V 80, – P. 1715-1722.
199. Qiu J-Y. Low-temperature sintering behavior of the nano-sized AlN powder achieved by super-fine grinding mill with Y₂O₃ and CaO additives / Qiu J-Y., Hotta Y., Watari K., Mitsuishi K. and Yamazaki M., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V 26, – P. 385-390.
200. 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.* – 2010. – V 10, – P. 6634-6640.
201. 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.* – 2011. – V 11, –P. 7901–7909.
202. Adam J. Milling of Zirconia Nanoparticles in a Stirred Media Mill / J. Adam, R. Drumm, G. Klein and M. Veith, *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V 91, - P. 2836 - 2843.

203. Chaim R. Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering / Chaim R., Shlayer A., Estournes C., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V 29, –P. 91-98.
204. Binner J. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering / Binner J., Annapoorani K., Paul A., Santacruz I., Vaidhyanathan B., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V 28, –P. 973-977.
205. Vasylykiv O. Nanoreactor engineering and SPS densification of multimetal oxide ceramic nanopowders / Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2008. – V 28, – P. 919-27.
206. Borodianska H. Nanoreactor engineering and Spark plasma sintering of $Gd_{20}Ce_{80}O_{1.90}$ nanopowders / Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y., *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – V 8, – P. 3077-3084.
207. Wang J. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering / Wang J., Binner J., Vaidhyanathan B., Joomun N., Kilner J., Dimitrakis G., Cross T.E., *J. Am. Ceram. Soc.* –2006. – V 89, – P. 1977-1984.
208. Omori M. *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)* / Omori M., *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – V 287, – P. 183-187.
209. Frei J. Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method / Frei J. M., Andelmi-Tamburini U., Munir Z., *J. Appl. Phys.* – 2007. – V 101, 114914 (8 стор.).
210. Song X. *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering* / Song X., Liu X., Zhang J., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V 89, – P. 494-500.
211. Mamedov V. *Spark plasma sintering as advanced PM sintering method* / Mamedov V. *Powder Metall.* – 2002. – V 45, – P. 322-328.
212. Khor K. A. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) / Khor K.A., Yu L.-G., Chan S.H., Chen X.J., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – V 23, – P. 1855-1863.

213. Cologna M. *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C* / Cologna M., Rashkova B., Raj R., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V 93, –P. 3556-3559.
214. 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., Agrawal D., Ragulya A., Sakka Y., Vasylykiv, O. *J. Alloys Compd.* – 2012. – V 523, – P. 1-10.
215. Demirskyi D. Microstructure evolution during field-assisted sintering of zirconia spheres / D. Demirskyi, H. Borodianska, S. Grasso, Y. Sakka, O. Vasylykiv, *Scripta Materialia* – 2011. - V 65, - P 683–686
216. Blachere J.R. Sintering of submicron metallic particles / Blachere J.R., Sedehi A., Meiksin Z.H., *J. Mater. Sci.* – 1984. –V 19, – P. 1202-1206.
217. Schmauder S. Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation / Schmauder S., Schubert H., *J. Amer. Cer. Soc.* – 1986. – V 69, – P. 534-540.
218. Ting C.-J. Hot-pressing of magnesium aluminate spinel—II. Microstructure development / Ting C.-J., Lu H.-Y. *Acta Materialia* – 1999. – V 47, – P. 831–840.
219. Morita K. Densification behavior of a fine-grained $MgAl_2O_4$ spinel during spark plasma sintering (SPS) / Morita K., Kim B.-N., Yoshida H., Hiraga K., *Scripta Materialia* – 2010. – V 63, – P. 565–568.
220. Kakegawa K. Change in the compositional distribution in perovskite solid solutions during the sintering by SPS / Kakegawa K., Uekawa N., Wu Y. J., Sasaki Y., *Mat. Sci. Eng. B* – 2003. – V 99, – P. 11-14.
221. Khor K.A. Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique / Khor K.A., Chen X.J., Chan S.H., Yu L.G., *Mat. Sci. Eng. A* – 2004. – V 366, – P. 120–126.

222. Chen X.J. Overcoming the effect of contaminant in solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte: spark plasma sintering (SPS) of 0.5 wt.% silica-doped yttria-stabilized zirconia (YSZ) / Chen X.J., Khor K.A., Chan S.H., Yu L.G. *Mat. Sci. Eng. A* –2004. – V 374, – P. 64–71.
223. Anselmi-Tamburini U. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials / Anselmi-Tamburini U., Garay J. and Munir Z. *Scripta Mater.* – 2006. – V. 54, – P. 823-828.
224. Borodianska H. Nanoblast Synthesis and SPS of Nanostructured Oxides for SOFC / Borodianska H., Vasylykiv O. and Sakka Y., *J. Electroceram.*, – 2009. – V 22, – P. 47-54.
225. 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.*, – 2012. – V 12, – P. 1871-1879.
226. Vasylykiv O. Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Doped Tetragonal Zirconia with Different Yttria Contents / Vasylykiv O., Sakka Y., and Skorokhod V. V., *Materials Transactions JIM.* – 2003. – V 44, – P. 2235-2238.
227. Takeuchi T. Improvement of Mechanical Strength of 8 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics by spark-plasma sintering / Takeuchi T., Kondoh I., Tamari N., Balakrishnan N., Nomura K., Kageyama H., Takeda Y., *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V149, – P. A455–A461.
228. Vasylykiv O. Nonisothermal synthesis of yttria stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing. II. Morphology manipulation / Vasylykiv O., Sakka Y. and Borodians'ka H. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V 84, N 11. – P. 2484-2488.
229. COMSOL Multiphysics, AC/DC Module, User's Guide Vers.3.5a, – 2008. Aug.
230. Sakka Y. Sintering and Ionic Conductivity of CuO-Doped Tetragonal ZrO₂ Prepared by Novel Colloidal Processing / Sakka Y., Suzuki T. S., Ozawa K.,

- Uchikoshi T. and Hiraga K., *J. Ceram. Soc. Japan*, – 2001. – V 109, –P. 1004-1009.
231. Yamamoto O. Electrical Conductivity of Polycrystalline Tetragonal Zirconia / Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Kohno K., and Kamiharai T. *J. Mater. Sci. Lett.*, – 1989. – 8, P. 198-200.
232. Bisson J. Thermal Conductivity of Yttria–Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography / Bisson J., D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne and R. Mévrel, *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2000. – 83, P. 1993-1998.
233. Vasylykiv O. Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics / Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Demirskyi D., *Scripta Materialia*, – 2016 – V 121. – P. 32-36.
234. Kim S.W. Enhanced Grain boundary mobility in yttria-stabilized cubic zirconia under an electric current / Kim S.W., Kim S.G., Jung J.-I., Kang S.-J.L., Chen I.-W., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V 94. – P. 4231-4238.
235. Kim S.-W. Electro-sintering of yttria-stabilized cubic zirconia / Kim S.-W., Kang S.-J.L., Chen I.-W., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V 96. – P.1398-1406.
236. Johnson D.L., Proceedings of VI World RoundTable Conference on Sintering, Herceg-Novci, 1985, Plenum Press, NY – 1987, – P. 243–252.
237. Johnson D.L. Comment on 'Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering / Johnson D.L., *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990 – V 73. – P. 2576-2578.
238. Matraszek A. Phase diagram study in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--MgO--SrO}$ system in air / Matraszek A., Singheiser L., Kobertz D., Hilpert K., Miller M., Schulz O., Martin M., *Solid State Ionics*, – 2004. – V166, – P. 343-350.
239. O'Hayre R., Cha S.-W., Colella W., Prinz F.: *Fuel Cells Fundamentals* (John Willey & Sons, New York, USA –2006.

240. Weber A. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications / Weber A., Ivers-Tiffée E., *J. Power Sourc.*, – 2004. – V 127, – P. 273-283.
241. Ishihara T. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor / Ishihara T., Matsuda H., and Takita Y., *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V 116, – P. 3801-3803.
242. Lee D. Preparation and characterization of strontium and magnesium doped lanthanum gallates as the electrolyte for IT-SOFC / Lee D., Han J.-H., Chun Y., Song R.-H., Shin D. R., *J. Power Sourc.* – 2007. – V 166, 35-40.
243. Li Z.-C. Synthesis and characterization of La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-δ} electrolyte by steric entrapment synthesis method / Li Z.-C., Zhang H., Bergman B., Zou X., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006 – V 26, – P. 2357-2364.
244. Polini R. Sol–gel synthesis, X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of Co-doped (La, Sr)(Ga, Mg)O_{3-δ} perovskites / Polini R., Falsetti A., Traversa E., Schaf O., Knauth P., *J. Eur. Ceram. Soc.*, – 2007. – V 27, – P. 4291-4296.
245. Oncel C. X-ray single phase LSGM at 1350 °C / Oncel C., Ozkaya B., Gulgun M., *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – V 27, – P. 599- 565.
246. Tarancon A. Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerization / Tarancon A., G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiro, J. Morante, *J. Power Sourc.* – 2003. – V 118, – P. 256-264.
247. Liu N. Synthesis of LaSrGaMgO materials for SOFC applications by acrylamide polymerization / Liu N., Yuan Y., Majewski P., Aldinger F., *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V 41, – P. 461-468.
248. Zhai Y. Preparation of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} powders by microwave-induced polyvinyl alcohol solution polymerization / Zhai Y., Ye C., Xiao J., Dai L., *J. Power Sourc.* – 2006. – V 162, – P. 146-150.
249. Shi M. Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ by using glycine–nitrate combustion method / Shi M., Liu N., Xu Y., Yuan Y., Majewski P., Aldinger F., *J. Alloys & Comp.* – 2006. – V 425, – P.348-352.

250. Ishikawa H. Self-propagating high-temperature synthesis of La(Sr)Ga(Mg)O_{3-δ} for electrolyte of solid oxide fuel cells / Ishikawa H., Enoki M., Ishihara T., Akiyama T., *J. Alloys & Comp.* – 2007. – V 430, – P. 246-251.
251. Cooper P. W.: *Explosives Engineering* Wiley-VCH, New York, USA –1996.
252. Ulrich G. Flame synthesis of fine particles / Ulrich G., *Chem. Eng. News*, – 1998. – V 62, – P. 22-29.
253. Ohnuki M. Preparation of high-density La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{1-y}Mg_yO_{3-δ} (y=0.20 and 0.30) oxide ionic conductors using HIP / Ohnuki M., Fujimoto K., Ito S., *Solid State Ionics*, – 2006. – V 177, – P. 1729-1732.
254. Suda E. Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders / Suda E., Pacaud B., Mori M., *J. Alloys & Comp.* – 2006. – V 408-412, – P. 1161-1164.
255. Nguyen T. Preparation and evaluation of doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes / Nguyen T., Kobayashi K., Honda T., Iimura Y., Kato K., Neghishi A., Nozaki K., Tappero F., Sasaki K., Shirahama H., Ota K., Dokiya M., Kato T., *Solid State Ionics*, – 2004. – V 174, – P. 163-174.
256. Tas A. Chemical Preparation of Pure and Strontium- and/or Magnesium-doped Lanthanum Gallate Powders / Tas A., Majewski P. and Aldinger F., *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – V 83, – P. 2954-2960.
257. Subasri R. Microwave assisted synthesis and Sintering of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} / Subasri R., Mathews T., Sreedharan O., *Materials Letters*. – 2003. – V 57, – P. 1792-1797.
258. Bae J. S. The crystal structure of ionic conductor La_xCe_{1-x}O_{2-x/2} / Bae J. S., Choo W. K., Lee C. H., *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V 24, – P. 1291-1294.
259. Yi J. Cathodic properties of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ electrode for fuel cells based on LaGaO₃ solid electrolyte / Yi J., Choi G., *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V 24, – P. 1359-1363.

260. Vasylykiv O. Nanoblast Synthesis and Consolidation of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ Under Spark Plasma Sintering Conditions O. Vasylykiv, H. Borodianska, P. Badica, Y Zhen, A. Tok *J. Nanoscience and Nanotechnology* – 2009. – V 9, – P. 141–149.
261. Vasylykiv O. Multiple Nano-Blast Synthesis of Pt/8Y-ZP Composite Nanopowders / Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V.V. *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – V 6, – P. 1625-1631.
262. Vasylykiv O. Nano-Blast Synthesis of Nanosize $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Powders / Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V.V. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2006. – V 89, – P. 1822-1826.
263. Vasylykiv O. Nanoexplosion Synthesis of Multimetal Oxide Ceramic Nanopowders / Vasylykiv O. & Sakka Y., *Nano Letters.* – 2005. – V 5, – P. 2598-2604.
264. Kharton V. Electron-Hole Transport in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte: Effects of Ceramic Microstructurev/ Kharton V., Shaula A., Vyshatko N., Marques F., *Electrochimica Acta*, – 2003. – V 48, –P.1817-1828.
265. Pratsinis S. Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders / Pratsinis S., *Prog. Energy Combust. Sci.*, – 1998. – V24, – P. 197-204.
266. Liu B. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte / Liu B., Zhang Y., *J. Alloys & Comp.*, – 2008. – V. 458, – P. 383-389.
267. Polini R.. Effect of synthetic route on sintering behaviour, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 perovskites / Polini R., Pamio A., Traversa E., *J. Eur. Ceram. Soc.*, – 2004. – V 24, – P. 1365-1370.
268. Vasylykiv O. Synthesis and Properties of Multimetal Oxide Nanopowders via Nano-Explosive Technique / Vasylykiv O., Sakka Y., *Mat. Sci. Forum.* – 2007. – V 534-536, – P.125-128.
269. Maglia F. Electrical, structural, and microstructural characterization of nanometric $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) prepared by high-pressure spark plasma sintering / Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Chiodelli G.,

- Camurlu H.E., Dapiaggi M., Munir Z.A., *Solid State Ionics* – 2009. – V 180, – P. 36-40.
270. Pelosato R. Preparation and characterisation of supported $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.83}$ thick films for application in IT-SOFCs / Pelosato R., Sora I., Ferrari V., Mari C., *Solid State Ionics* – 2004. – V 175, – P. 87-92.
271. Hotza D. Obtaining highly dense YSZ nanoceramics by pressureless, unassisted sintering – Full critical review / Hotza D., Garcia D. E. and Castro R. H. R. *International Materials Reviews* – 2015. – V 60, 353-375.
272. Risbud S.H. Clean grain boundaries in aluminium nitride ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process / Risbud S.H., Groza J.R., Kim M.J., *Phil. Mag. B* – 1994. – V 69, – P. 525-533.
273. Groza J.R. Sintering activation by external electrical field / Groza J.R., Zavaliangos A., *Mater. Sci. Eng. A*, – 2000. – V 287, – P. 171-177.
274. Groza J.R. Surface effects in field-assisted sintering / Groza J.R., Garcia M., Schneider J.A., *J. Mater. Res.* – 2001. – V 16, – P. 286-292.
275. Park H.J. Mixed conduction behavior in nanostructured lanthanum gallate / Park H.J., Kwan C., Lee S.M., *Electrochem. Comm.* – 2009. – V 11, – P. 962-964.
276. Omata T. Nanocrystals of zirconia- and ceria-based solid electrolytes: Syntheses and properties / Omata T., Goto Y., Otsuka-Yao-Matsuo S., *Sci Technol Adv Mater.* 2007. V 8, P. 524-530.
277. Yoo Y. Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells / Yoo Y. *J. Power Sources* – 2006. – V 160, – P. 202-206.
278. He T.M. Doped Lanthanum Gallate Film Solid Oxide Fuel Cells Fabricated On a Ni/YSZ Anode Support / He T.M., He Q., Pei L., Ji Y., Liu J., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V 89, – P. 2664-2667.
279. Yan J.W. An intermediate temperature solid oxide fuel cell using a $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ thin film prepared by pulsed laser deposition as electrolyte /

- Yan J.W., Enoki M., Matsumoto H., Ishihara T., *Electrochemistry* – 2005. – V 73, – P. 945-950.
280. Sasaki K. Synthesis and characterization of LSGM thin film electrolyte by RF magnetron sputtering for LT-SOFCs / Sasaki K., Muranaka M., Suzuki A., Terai T., *Solid State Ionics* – 2008. – V 179, – P. 1268-1272.
281. Borodianskaa H. Nanometric $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ ceramic prepared by low-pressure reactive spark-plasma-sintering / Borodianskaa H., Badica P., Uchikoshi T., Sakka Y., Vasylykiv O. *J. of Alloys and Compounds* – 2011. – V 509, – P. 2535–2539.
282. Sundaresan A. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides / Sundaresan A., Bharavi R., Rangarajan N., Siddesh U., and Rao C.N.R, *Phys. Rev. B*, – 2006. – V 74, 161306(R).
283. Huang P. Co-Sintering Method for Intermediate Temperature Tubular Type Solid Oxide Fuel Cells / Huang P., Petric A., *J. Electrochem Soc.* – 1996. – V 143, – P. 1644-1648.
284. Cristiani C. Carbonate coprecipitation synthesis of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 / Cristiani C., Zampori L., Latorrata S., Pelosato R., Donatelli G., Ruffo R., *Mater. Lett.* – 2009. – V 63, – P. 1892-1894.
285. Rambabu B. Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's / Rambabu B., Ghosh S., Zhao W., Jena H., *J. Power Souces* – 2006. – V159, – P. 21-28.
286. Majewski P. Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-Doped LaGaO_3 Tape / Majewski P., Maldener T., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2009. – V 6, – P. 249-256.
287. Stanislowski M. Vaporization study of doped lanthanum gallates and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{S})$ in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmospheres by the transpiration method / Stanislowski M., Seeling U., Peck D.-H., Woo S.-K., Singheiser L., Hilpert L., *Solid State Ionics* – 2005. – V176, – P. 2523-2533.
288. Badica P. TOPICAL REVIEW ‘Beautiful’ unconventional synthesis and processing technologies of superconductors and some other materials /

- 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.* – 2011. – V 12, 013001 (13 стр.)
289. Angerer P. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders / Angerer P., Yu L.G., Khor K.A., Krumpel G., *Mat. Sci. Eng. A.* – 2004. – V 381, – P. 16-19.
290. Bhattacharyya D. Compressive flow behavior of Al–TiN multilayers at nanometer scale layer thickness / Bhattacharyya D., Mara N., Dickerson P., Hoagland R., Misra A. *Acta Materialia* – 2011. – V 59, – P. 3804-3816.
291. L. Krushinskaya, G. Makarenko, I. Timofeeva, L. Isaeva, S. Gordienko, I. Uvarova, V. Matsera, *Nanostruct. Mater. Sci.* – 2006. – V 1, – P. 98-104.
292. 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.* – 2009. – V 9, – P. 6381-6389.
293. Manukyan Kh. Combustion Synthesis and Compaction of Si₃N₄-TiN Composite Powder / Manukyan Kh., Kharatyan S., Blugan G., Kuebler J., *Ceram. International* – 2007. – V 33, – P. 379-383.
294. Bracisiewicz M. Factors inducing degradation of properties after long-term oxidation of Si₃N₄–TiN electroconductive composites / Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A., *Appl. Surf. Sci.*, – 2002. – V 202, – P. 139-149.
295. Vasylykiv O. Light-weight B₄C-based composites obtained by Spark Plasma Sintering: recent progress / Vasylykiv O., Borodianska H., Sakka Y., Bogomol I., Loboda P., Grasso S., A. Tok I. Y., Ma J., Badica P., , *Materials Integration* – 2012. – V 25 – P. 67-74.
296. Paris V. Divergent impact study of the compressive failure threshold in SiC and B₄ / Paris V., Frage N, Dariel M., Zaretsky E., *Int. J. Impact Eng.* – 2010. – V 37, – P. 228-237.
297. Ye F. Densification and mechanical properties of spark plasma sintered B₄C with Si as a sintering aid / Ye F., Hou Z., Zhang H., Liu L. *J. Am. Ceram.*

- Soc.* – 2010. – V 93, – P. 2956-2959.
298. Kubota M. Solid-state reaction in mechanically milled and spark plasma sintered Al–B₄C composite materials / Kubota M. *J Alloys Comp.* – 2010. – V 504, – P. S319-S322.
299. 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.* – 2014. – V 53, 05FB22.
300. Ayas E. Spark plasma sintering of Si₃N₄-B₄C composites / Ayas E., Kalemantas A., Arslan G., Kara A., Kara F., *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2008. – V 116, – P. 727-731.
301. Hayun S. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering / Hayun S., Paris V., Dariel M.R., Frage N., Zaretzky E., *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2009. – V 29, – P. 3395-3400.
302. Hulbert D.M. Experiments and modeling of spark plasma sintered, functionally graded boron carbide–aluminum composites / Hulbert D., Jiang D., Anselmi-Tamburini U., Unuvar C., Mukherjee A.K., *Mat Sci & Eng A*, – 2008. – V 488, – P. 333-338.
303. Hulbert D.M. Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering / Hulbert D., Jiang D., Anselmi-Tamburini U., Unuvar C., Mukherjee A.K., *Mat Sci & Eng A*. – 2008. – V 493, – P. 251-255.
304. Frage N. The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by spark plasma sintering / Frage N., Hayun S., Kalabukhov S., Dariel M.P., *Powder Metall. and Metal Ceram.* – 2007. – V 46, P. 533-538.
305. Dudina D.V. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering / Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron S.J., Mukherjee A.K., *J. Mater. Sci.* – 2008. – V 43, – P. 3569-3576.
306. Sugiyama S. Synthesis of Ti-B-C composites by reactive spark plasma

- sintering of B₄C and Ti / Sugiyama S., Asari K., Taimatsu H., *J. Ceram Soc. Jpn.* – 2000. – V – 108, – P. 747-752.
307. Hayun S. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics / Hayun S., S. Kalabukhov, V. Ezersky, Dariel MP, Frage N, *Ceram. Int.* – 2010. – V 36, – P. 451-457.
308. Hulbert D.M. The synthesis and consolidation of *hard* materials by spark plasma sintering / Hulbert D.M., Jiang D.T., Dudina D.V., Mukherjee A.K., *Int J Refract Met & Hard Mater.* – 2009. – V 27, – P.367-375.
309. Licheri R. Efficient Synthesis/Sintering Routes To Obtain Fully Dense Ultra-High-Temperature Ceramics (UHTCs) / Licheri R., Orru R., Locci A.M., Cao G., *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V 46, – P. 9087-9096.
310. Ortiz C. Bioinspired structural materials / Ortiz C. and Boyce M. C., *Science.* – 2008. – V 319, – P. 1053-1054.
311. Veprek S. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings / Veprek S. and Argon A. S., *J. Vac. Sci. Technol., B.* – 2002. – V 20, – P. 650-665.
312. Sigl L.S. B₄C-TiB₂ Composites with Improved Fracture Resistance / Sigl L.S., Schwetz K.A., *JJAP.* – 1994. – V 10, – P. 224-225.
313. Skorokhod V. Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB₂ phase / Skorokhod V., Vlajic M.D., Krstic V.D., *J Mater Sci Lett.*, – 1996. – V 15, – P. 1337–1339.
314. Dariel M. P. A Novel Approach for the Preparation of B₄C-Based Cermets / Dariel M. P., Frage N. and Levin L. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*, – 2002. – V18, – P. 131-135.
315. Yamada S. High strength B₄C–TiB₂ composites by reaction hot pressing Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S., *J Eur Ceram Soc.* – 2003. – V 23, – P. 1123-1130.
316. Косолапова Т. О природе карбонитрида бора. I. Исследование условий получения карбонитрида бора / Косолапова Т., Макаренко Г., Серебрякова Т., Прилуцкий Е., Хорпяков О., Чернышова О.

Порошковая Металлургия – 1971. – V 1(97), – С. 27–33.

317. Badica P. Toughness Control of Boron Carbide Obtained by Spark Plasma Sintering in Nitrogen Atmosphere / Badica P., Borodianska H., Shumao X., Zhao T., Demirskyi D., Li P., Tok A. I. Y., Sakka Y., and Vasylykiv O., *Ceramics International*, – 2014. – V 40, – P. 3053-3061.
318. 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.* – 2016. – V 29, 105020 (7 стор.).
319. Kolodiazhnyi T. Structure and physical properties of EuTa₂O₆ tungsten bronze polymorph / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasylykiv O., Borodianska H., Forbes S., Mozharivskyj Y., *Applied Physics Letters* – 2014. – V 105, 062902.
320. Kolodiazhnyi T. Abnormal thermal conductivity in tetragonal tungsten bronze Ba_{6-x}Sr_xNb₁₀O₃₀ / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasylykiv O., Borodianska H., and Mozharivskyj Y., *Applied Physics Letters* – 2014. – V 104, No 11, 111903.
321. Andreev Yu. High-temperature synthesis and investigation of hexagonal boron carbonitride / Andreev Yu., Lundstrom T. *J. Alloys. Comp.* – 1994. – V 210, – P. 311-317.
322. Hubacek M. Preparation and Properties of a Compound in the B-C-N System / Hubacek M., Sato T., *J Solid State Chem.* – 1995. – V 114, – P. 258-264.
323. Cho N. Densification of boron carbide nanopowder compacts / Cho N., Silver K., Berta Y., Speyer R., Varnier N., Hung C.-H., *J. Mater. Res.* – 2007. – V 22, – P.1354-1359.
324. Kim K.H. Sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by spark plasma sintering / Kim K.H., Chae J.H., Park J.S., Ahn J.P., Shim K.B., *J Ceram Processing Res.* – 2009. – V 10, – P. 716-720.
325. Patnaik P., *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*. McGraw-Hill. ISBN 0070494398 –2003 p. 119 c.

326. Su L.T. A Novel Non-Catalytic Synthesis Method for Zero- and Two-Dimensional B₁₃C₂ Nanostructures / Su L.T., Xie S.S., Guo J., Tok A.I.Y., Vasylykiv O., *CrystEngComm*. – 2011. – V 13, – P. 1299-1303.
327. Maitre A. Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an α -SiC powder / Maitre A., Vande Put A., Laval J.P., Valette S., Trolliard G., *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2008. – V 28, – P. 1881-1890.
328. Walley S.M. Historical review on high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour / Walley S.M., *Advances in Applied Ceramics* – 2010. – V 109, – P. 446-466.
329. Field J.E. Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies / Field J.E., Walley S.M., Proud W.G., Goldrein H.T., Siviour C.R., *Int. J. Impact Eng.* – 2004. – V 30, – P. 725-775.
330. Perevislov S. Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C / Perevislov S., Lysenkov A., Vilkhman S. *Inorg. Mater.* – 2017. V 53, P. 376-380.
331. Walker L.S. Toughening in graphene ceramic composites / Walker L.S., Marotto V.R., Rafiee M.A., Koratkar N., Corral E., *ACS Nano* – 2011. – V 5, – P. 3182-3190.
332. Pettersson A. Titanium-titanium diboride composites as part of a gradient armour material / Pettersson A., Magnusson P., Lundberg P., Nygren M., *Int. J. Impact Eng.* – 2005. – V 32, – P. 387-399.
333. Lindholm U.S., Some experiments with the split Hopkinson pressure bar / Lindholm U.S. *J. Mech. Phys. Solids* – 1964. – V 12, – P. 317-335.
334. Sarva S. Dynamic compressive strength of silicon carbide under uniaxial compression / Sarva S., Nemat-Nasser S. *Mater Sci Eng A* – 2001. – V 317, – P. 140-144.
335. K. Niihara Evaluation of K_{1C} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, *J. Mat. Sci. Lett.* – 1982. – V 1, – P. 13-16.

336. Johnson G.R. Response of boron carbide subjected to large strains, high strain rates, and high pressures / Johnson G.R., Holmquist T.J., *J. Appl. Phys.* – 1999. – V 85, – P. 8060-8073.
337. Dodd S.P. Temperature and pressure dependences of the elastic properties of ceramic boron carbide (B_4C) / Dodd S.P., Saunders G.A., James B. *J Materials Science* – 2002. – V 37, – P. 2731-2736.
338. Burton B. The relationship between dislocation recovery creep and vacancy diffusion creep / Burton B., Knowles G. *Philos. Mag, A.* – 1981. – V 44, – P. 987-990.
339. Cannon W.R. Creep of ceramics. 1. Mechanical characteristics / Cannon W.R., Langdon T.G., *J. Mater. Sci.* – 1983. – V 18, – P. 1-50.
340. Abzianidze T.G. Strength and creep in boron carbide (B_4C) and aluminum dodecaboride (αAlB_{12}) / Abzianidze T.G., Eristavi A.M., Shalamberidze S.O., *J Solid State Chem.* – 2000. – V 154, – P. 191-193.
341. Koval'chenko M. S. Structure and properties of hot-pressed boron carbide base ceramics / Koval'chenko M. S., Tkachenko Yu. G., Koval'chuk V. V., Yurchenko D. Z., Satanin S. V., Kharlamov A. I., *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 1990. – V 29, – P. 523-529.
342. Ostapenko, I. T. Densification of boron carbide powder during hot pressing / Ostapenko I. T., Slezov V. V., Tarasov R. V., Kartsev N. F., Podtykan V. P. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1979. – V. 18. – P. 312-316.
343. Domnich V. Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals / Domnich V., Gogotsi Y., Trenary M., Tanaka T., *Applied Physics Lett.* – 2002. – V 81, – P. 3783-3785.
344. Ge D. Structural damage in boron carbide under contact loading / Ge D., Domnich V., Juliano T, Stach E.A., Gogotsi Y, *Acta Mater.* – 2004. – V 52, – P. 3921-3927.
345. Chen M Shock-induced localized amorphization in boron carbide / Chen M., McCauley J.W., Hemker K.J., *Science* – 2003. – V 299, – P. 1563-1566.

346. Dacic B. Z. Thermodynamics of gas phase carbothermic reduction of boron-anhydride / Dacic B. Z., Jokanovic V., Jokanovic B., Dramicanin M. D., *J. Alloys Compd.* – 2006. – V 413, – P. 198–205.
347. Zorzi J. E. Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives / Zorzi J. E., Perottoni C. A., da Jornada J. A. H. *Mater. Lett.* – 2005. – V 59, – P. 2932–2935.
348. Yin B. Y. Preparation and sintering of ultrafine B₄C powders / Yin B. Y., Wang L. S. *J. Inorg. Mat.* – 2003. – V 18, – P. 633-637.
349. Grasso S. Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering / Grasso S., Kim B. N., Hu C., Maizza G., Sakka Y., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V 93, – P. 2460–2462.
350. Grasso S. Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Pure Nano WC Powder / Grasso S., Poetschke J., Richter V., Maizza G., Sakka Y., Reece M. J., *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V 96, – P. 1702–1705.
351. 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*, – 2014. – V 122, – P. 271-275.
352. Speyer R. F. Advances in pressureless densification of boron carbide / Speyer R. F., Lee J. *J. Mater. Sci.*, – 2004. – V 39, – P. 6017-6021.
353. Solodkyi I. Synthesis of B₆O powder and spark plasma sintering of B₆O and B₆O-B₄C ceramics / Solodkyi I., Xie S. S., Zhao T., Borodianska H., Sakka Y. and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2013. – V 121, – P. 950-955.
354. Bogomol I. Room and high temperature toughening in directionally solidified B₄C-TiB₂ eutectic composites by Si doping, Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O., *J. Alloys. Comp.* – 2013. – V 570, – P. 94-99.
355. Hiitchcock D. Improved understanding of the spark plasma sintering process / Hiitchcock D., Livingston R., Liebenberg D. *J. Appl. Phys.* – 2015. – V 117, – P. 174505.

356. Shi X. Mechanical properties of hot-pressed B₄C-SiC composites / Shi X. L., Xu F. M., Tan Y. and Wang L. ed. N. P. Bansal, J. P. Singh, J. Lamon, S. R. Choi, M. M. Mahmoud, *Processing and properties of advanced ceramics and composites II* – 2010. – P. 189-195.
357. Sigl L. S. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC / Sigl L. S. *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1998. – V 18, – P. 1521-1529.
358. Yue X. Y. Properties of B₄C Al-B₄C composite with a two-layer structure / Yue X. Y., Wang J. J., Li Y. S. and Ru H. Q. *Mat. Res. Bull.* – 2013. – V 48, – P. 1720–1724
359. De With G. High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models / de With G. *J. Mater. Sci.* 1984. V 19, P. 457-466.
360. Hollenberg G. W. Thermally induced stresses and fractures in boron carbide pellets / Hollenberg G. W. *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1980. – V 59, – P. 538-548.
361. Tkachenko Yu. G. Temperature effect on bending strength of hot-pressed boron carbide materials / Tkachenko Yu. G., Yurchenko D. Z., Sulzhenko V. K., Oleinik G. S. and Vereshchaka V. M. *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2007. – V 46, – P. 254–260.
362. Bogomol I. Hard polycrystalline eutectic composite prepared by spark plasma sintering / Bogomol I., Grasso S., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P. and Vasylykiv O. *Ceram. Int.* – 2012. – V 38, – P. 3947-3953.
363. Bogomol I. Dense and tough (B₄C-TiB₂)-B₄C ‘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* – 2014. – V 71, – P. 17-20.
364. Hirota K. The study on carbon nanofiber (CNF)-dispersed B₄C composites / Hirota K., Nakayama Y., Kato M., Nakane S., Nishimura T. *Int. J. App. Ceram. Tech.* – 2009. – V 6, – P. 607–616.
365. Bogomol I. Microstructure and high-temperature strength of B₄C–TiB₂ composite prepared by a crucible less zone melting method / Bogomol I.,

- Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y. and Loboda P. *J. Alloys Comp.* – 2009. – V 485, – P. 677–681.
366. Hayun S. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / Hayun S., Weizmann A., Darieal M. P. and Frage N. *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – V 20, – P. 1007-1014.
367. Lange F.F. Strong high-temperature ceramics/ Lange F.F. *Annual Review Mater. Sci.* – 1974. – V 4, – P. 365-390.
368. Gulden T.D. Mechanical properties of polycrystalline β -SiC / Gulden T.D. *J. Am. Ceram. Soc.* – 1969. – V 52, – P. 585-590.
369. Barnett R.L. Statistical approach to analysis and design of ceramic structures / Barnett R.L., McGuire R.L. *Bull. Am. Ceram. Soc.* – 1966. – V 45, – P. 595-602.
370. Farbaniec L. Micromechanisms associated with the dynamic compressive failure of hot-pressed boron carbide / Farbaniec L., Hogan J.D., Ramesh K.T. *Scripta Materialia* – 2015. – V 106, – P. 52-56.
371. Yamada S. B₄C-CrB₂ composites with improved mechanical properties / Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – V 23, – P. 561-565.
372. Vasylykiv O. High temperature flexural strength in monolithic boron carbide ceramic obtained from two different raw powders by Spark Plasma Sintering / Vasylykiv O., Demirskyi D., Borodianska H., Sakka Y. and Badica P. *J. Ceram. Soc. Japan*, – 2016. – V 124, – P. 587-592.
373. Steinborn C. Correlation between microstructure and electrical resistivity of hexagonal boron nitride ceramics / Steinborn C., Herrmann M., Keitel U., Schönecker A., Räthel J., Rafaja D., Eichler J. *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2013. – V 33, – P. 1225–1235.
374. Chen M.W. Microstructural characterization of commercial hot pressed boron carbide ceramics / Chen M.W., McCauley J.W., LaSalvia J.C., Hemker K.J. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V 88, P. 1935-1942.

375. Thuault A. Processing of reaction-bonded B₄C–SiC composites in a single-mode microwave cavity / Thuault A., Marinel S., Savari E., Heuguet R., Saunier S., Goeuriot D., Agrawal D. *Ceram. Intern.* – 2013. – V 39, – P. 1215-1219.
376. Telle R. Structure and properties of Si-doped boron carbide / Telle R. in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* Ed. by Freer R. – 1990. – P. 249-267.
377. Mukhanov V.A. Thermodynamic model of hardness: particular case of boron-rich solids / Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko L. *J. Superhard Mater.* 2010. – V 32, – P. 167-176.
378. Fukuda S. Changes in surface composition of low-Z compound materials with ion bombardment and heat treatment / Fukuda S., Kato S., Mohri H., Yamashita T. *J. Nucl. Mater.* – 1982. – V. 111–112, – P. 839-843.
379. Chen Z.F. Formation and sintering mechanism of reaction bonded silicon carbide–boron carbide composites / Chen Z.F., Su Y.C., Cheng Y.B. *Key Eng. Mater.* – 2007. – V 352, – P. 207-212.
380. Telle R. Boride and carbide ceramics R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), *Materials Science and Technology*, Verlag Chemie Weinheim, Germany – 1993. – P. 175-266.
381. Xu T.T. Crystalline boron nanoribbons: synthesis and characterization / Xu T.T., Zheng J.-G., Wu N., Nicholls A.W., Roth J.R., Dikin D.A., Ruoff R.S. *Nano Lett.* – 2004. – V 4, – P. 963-968.
382. Parakhonskiy G. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma / Parakhonskiy G., Dubrovinskaia N., Bykova E., Wirth R., Dubrovinsky L. *Sci. Report* – 2011. – V 1, – P. 96-97.
383. Lazzari R. Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide / Lazzari R., Vast N., Besson J., Baroni S., Dal A. Corso M. *Phys. Rev. Lett.*, – 1999. – V 83, – P. 3230-3233.

384. Tallant D.R. Boron carbides: evidence for molecular level disorder / Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N., Emin D. *J. Non -Cryst. Solids* – 1988. – V 106, –P. 370-373.
385. Tallant D.R. Boron carbide structure by Raman spectroscopy / Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N., Emin D. *Phys. Rev. B*, – 1989. – V 40, – P. 5649-5656.
386. Aselage T.L. Isotope dependencies of Raman spectra of $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}O_2$ and $B_{12+x}C_{3-x}$: bonding of intericosahedral chains / Aselage T.L., Tallant D.R., Emin D. *Phys. Rev. B*, – 1997. – V 56, – P. 3122–3129.
387. Calandra M. Superconductivity for doping boron icosahedra / Calandra M., Vast N., Mauri F. *Phys. Rev. B*, – 2004. – V 69, – P. 224505.
388. Fanchini G. Behavior of disordered boron carbide under stress / Fanchini G., McCauley J.W., Chhowalla M. *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V 97, – P. 035502.
389. Werheit H. Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals / Werheit H., Kuhlman U., Laux M. *J. Alloy. Compd.* – 1994. – V 209, – P. 181–187.
390. Baltog I. Raman and FTIR studies on electro-reduction of single-walled carbon nanotubes films in the presence of Li salts / Baltog I., Baibarac M., Lefrant S., Mevellec J.Y. *Diam. Relat. Mater.* – 2008. – V 17, – P. 1558–1564.
391. Arenal R. Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes / Arenal R., Ferrari A.C., Reich S., Wirtz L., Mevellec J.-Y., Lefrant S., Rubio A., Loiseau A. *Nano Lett.* – 2006. – V 6, – P. 1812–1816.
392. Hidalgo A. High-yield synthesis of cubic and hexagonal boron nitride nanoparicles by laser chemical vapor decomposition of borazine / Hidalgo A., Makarov V., Morell G., Weiner B.R. *Dataset Pap. Nanotechnol.* – 2013. – V 2013, – P. 281672–281676.
393. Md. S. Islam, K. Ushida, S. Tanaka, T. Makino, A. Hashimoto Analysis of vibrational properties of C-doped hexagonal boron nitride (h-BN) *Comp. Mater. Sci.*, – 2014. – V 94, – P. 225-233.

394. Reynaud S. Fabrication and Characterization of Carbon and Boron Carbide Nanostructured Materials (PhD Thesis) / Reynaud S. The State University of New Jersey, NJ, United States – 2010.
395. Dhakal A. Silicon-nitride waveguides for on-chip Raman spectroscopy / Dhakal A., Wuytens P., Peyskens F., Subramanian A.Z., Thomas N. Le, Baets R. *Proc. SPIE*, – 2014. P. 9141.
396. Lannin J.S., Messier R. Low-frequency modes in amorphous boron-rich alloys / *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V 45, – P. 1119-1122.
397. Spizzirri P.G. Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces / Spizzirri P.G., Fang J.-H., Rubanov S., Gauja E., Praver S. – 2010, arXiv:1002.2692.
398. Wong J. Structural model for vapor-deposited borosilicate and phosphosilicate glasses by infrared spectroscopy / Wong J. *AIP Conf. Proc.*, – 1976. – V 31, – P. 237-243.
399. Nyquist R.A. Infrared Spectra of Inorganic Compounds / Nyquist R.A., Kagel R.O., Academic Press, New York –1971, p. 323.
400. Honda K. Assignment of the Raman active vibration modes of β -Si₃N₄ using micro-Raman scattering / Honda K., Yokoyama S., Tanaka S.-I. *J. Appl. Phys.* –1999. – V85, – P. 7380-7384.
401. Soignard E. Raman spectroscopy of γ -Si₃N₄ and γ -Ge₃N₄ nitride spinel phases formed at high pressure and high temperature: evidence for defect dormation in nitride spinels / Soignard E., McMillan P.F. *Chem. Mater.* – 2004. – V 16, – P. 3533-3542.
402. Wieligor M. Raman spectra of silicon carbide small particles and nanowires / Wieligor M., Wang Y., Zerda T.W. *J. Phys. – Condens. Matter* – 2005. – V 17, – P. 2387-2395.
403. Olego D. Pressure dependence of Raman phonons of Ge and 3C–SiC / Olego D., Cardona M. *Phys. Rev. B*, – 1982. – V 25, – P. 1151-1160.
404. P Olego D. ressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C–SiC / Olego D., Cardona M. *Phys. Rev. B*, – 1982. – V 25, – P. 3878-3888.

405. Ward Y. Application of Raman microscopy to the analysis of silicon carbide monofilaments / Ward Y., Young R.J., Shatwell R.A. *J. Mater. Sci.*, – 2004. – V 39, – P. 6781-6790.
406. Tamari N. Mechanical properties of B₄C–SiC whisker composite ceramics / Tamari N., Kobayashi H., Tanaka T., Kondoh I., Kose S. *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1990. – V 98, – P. 1159-1163.
407. K.Y. Xie, M.F. Toksoy, K. Kuwelkar, B. Zhang, J.A. Krogstad, R.A. Haber, K.J. Hemker Effect of alumina on the structure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide / *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V 97, –P. 3710-3718.
408. Ma Q.-C. Effect of additives introduced by ball milling on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed B₄C ceramics / Ma Q.-C., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Xia Y.-B., Wang P.-L. *Ceram. Int.* – 2010. – V 36, – P. 167-171.
409. Schwetz K.A. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide / Schwetz K.A., Grellner W.J. *Less Common Met.* –1981. – V 82, – P. 37-47.
410. Rutkowski P. Mechanical and thermal properties of hot pressed B₄C–Cr₃C₂-hBN materials / Rutkowski P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, – 2014. – V 34, – P. 3413-3419.
411. Zuoguang Z. Sintering and mechanical properties of mullite-reinforced boron carbide matrix composite / Zuoguang Z., Mingchao W., Min L., Zhijie S. *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V 92, – P. 1129-1132.
412. Moshtaghioun B.M. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C) / Moshtaghioun B.M., Cumbre-Hernández F.L., Gómez-García D., de Bernardi-Martín S., Domínguez-Rodríguez A., Monshi A., Abbasi M.H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, – 2013. – V 33, – P. 361-369.

413. Wang J. The preparation and properties of SiC_w B₄C composites infiltrated / Wang J., Lin W., Jiang Z., Duan L., Yang G. *Ceram. Int.* – 2014. – V 40, –P. 6793-6798.
414. Li X. Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide / Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. *Ceram. Int.* – 2014. – V 40, – P. 4359-4366.
415. Huang S.G. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B₄C–TiB₂composites / Huang S.G., Vanmeensel K., Malek O.J.A., Van der Biest Vleugels O., *J. Mater. Sci. Eng. A* – 2011. – V 528, – P. 1302-1309.
416. Rice R.W. Effects of thermal expansion mismatch stresses on the room-temperature fracture of boron carbide / Rice R.W. *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V 73, – P. 3116-3118.
417. Rice R.W. Mechanical Properties of Ceramics and Composites: Grain and Particle Effects CRC Press, CRC Press, New York, NY, United States – 2000, – P. 176.
418. Oliete P.B. Ultra-high-strength nanofibrillar Al₂O₃–YAG–YSZ eutectics / Oliete P.B., Pena J.I., Larrea A., Orera V.M., Llorca J., Pastor J.Y., Martin A., Segurado J. *Adv. Mater.* – 2007. – V 19, – P. 2313-2318.
419. Vasylykiv O Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide/ Vasylykiv O., Demirskyi D., Badica P., Nishimura T., Tok A. I. Y., Sakka Y., Borodianska H., *Ceramics International*, – 2016. – V 42, – P. 7001-7013.
420. 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.* – 2017. – V 37, – P. 393-397.
421. Ruh R. Phase and property studies of boron carbide–boron nitride composites / Ruh R., Kearns M., Zangvil A., Xu Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1992. – V 75, – P. 864-872.

422. Cho N. Density- and hardness-optimized pressureless sintered and post-hot pressed B₄C / Cho N., Bao Z., Speyer R.F. *J. Mater. Res.*, – 2005. – V 20, – P. 2110-2116.
423. Johari O. Scanning Electron Fractographic Study of Aluminum Oxide as a Function of Testing Temperature and Grain Size / Johari O., Parikh N.M., In: Bradt R.C., Hasselman D.P.H., Lange F.F. (Ed.), *Fracture Mechanics of Ceramics. Concepts, Flaws, and Fractography*, – 1974. – V 1, – P. 399-420.
424. Solodkyi I. B₆O ceramic by *in-situ* reactive spark plasma sintering of B₂O₃ and B powder mixture / Solodkyi I., Borodianska H., Zhao T., Sakka Y., Badica P., and Vasylykiv O. *J. Ceram. Soc. Japan*, – 2014. – V 122, – P. 336-340.
425. Солодкий Е. Синтез В₆О при атмосферном давлении и механические свойства плотной керамики полученной методом SPS / Солодкий Е., Бородинская А., Василькив О. *Наностр. материаловедение*, – 2013. – V 2, – С. 21-31.
426. Popov A. High toughness TiB₂-Al₂O₃ composite ceramics produced by reactive hot pressing with fusible components / A. Popov., A. Sivak, H. Borodianska, I. Shabalin, *Advances in Applied Ceram.* –2015. – V 114, – P. 178-182.
427. Shumao S. S. Non-Catalytic Facile Synthesis of Superhard Phase of Boron Carbide (B₁₃C₂) 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* – 2012. – Vol. 12. – P. 596–603
428. Lee C.H. Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al₂O₃-doped B₄C / Lee C.H., Kim C.H. *J. Mater. Sci.*, – 1992. – V 27, – P. 6335-6340.
429. Kanno Y. Additive effect on sintering of boron carbide / Kanno Y., Kawase K., Nakano K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1987. – V 95, P. 1137–1140.
430. Huang S.G. In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B₄C–TiB₂ composites by pulsed electric current sintering / Huang S.G.,

Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V 31, P. 637-644.

431. Hitchcock D. Improved understanding of the spark plasma sintering process / Hitchcock D., Livingston R., Libenberg D. *J. Appl. Phys.* – 2015. – V 117, 174505.

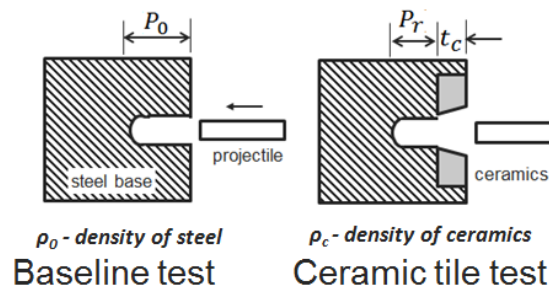
ДОДАТКИ

Додаток А

DOP tests of BC tiles of 80 mm

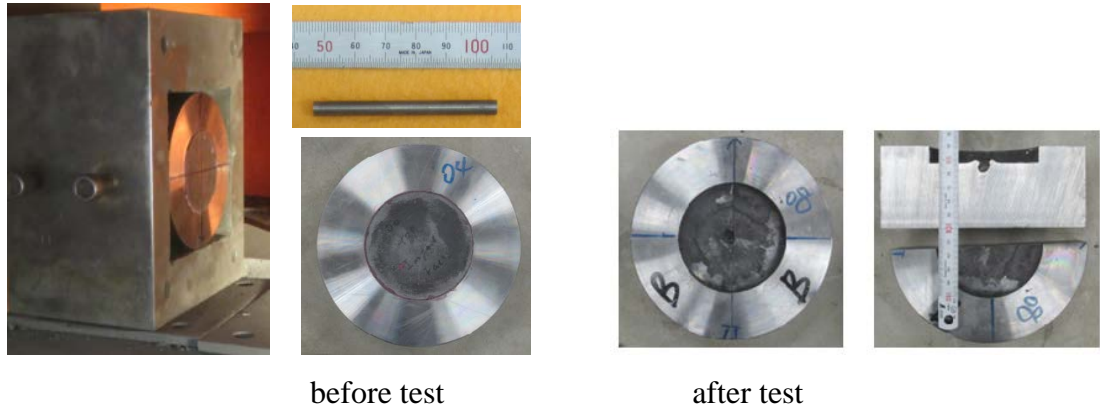
Methodology and experiments

Depth of penetration (DOP) test is a well-established standard ranking method to evaluate ballistic performance of ceramic tiles against long rod impact (*MIL-STD-376A. 1998. "Ballistic Performance Ranking of Ceramic Armour Plates against High Density Penetrators," Department of Defense Test Method Standard*). In DOP tests, a ceramic tile of thickness t_c and density ρ_c , is inserted and glued in a cavity within a thick metallic block of density ρ_0 . A long rod is launched to impact the target. The residual penetration of the projectile, P_r , into the backing block determines the mass efficiency, E_m . E_m represents the ballistic performance of the tested ceramic tiles, referring to the baseline test in which the same rod impacts the backing block without any ceramics tile.



$$E_m = \frac{\rho_{st}(P_{st} - P_r)}{\rho_c T_c}$$

To evaluate the ballistic performance of the fabricated BC tiles, the DOP tests of the BC tiles were conducted on the two-stage light gas launcher in the Ma Jan High Speed Dynamics Laboratory in TL@NTU. For comparison study, commercial SiC tiles with the same size of the BC tiles were also tested. The projectiles used in DOP tests were flat-nosed D5xL60 (unit mm) rods made of tungsten alloy. The backing metal blocks were made of steel 4340. After tests, the tested targets were sectioned along the centre of the craters in the backing blocks to measure the residual penetration.



before test

after test

The fabricated BC tiles were diameter 80mm discs with three different thicknesses, i.e. 10mm, 15mm and 20 mm. DOP tests at striking velocity of 1.40 km/s, were conducted. Before testing, the density of the BC tiles was measured to be 2.45 g/cm³.

Table: Measurement of density

mass (g)	thick (mm)	vol (mm)	density (g/cm ³)
123.86	10.2	51244.8	2.42
129.95	10.4	52249.6	2.49
		average	2.45

Results and conclusions

The results of the DOP tests are shown in the below tables. The average value of the mass efficiency measured for the BC tiles are 2.77 and 2.52 at the velocities 1.41 km/s and 1.05 km/s, respectively. Both the 10mm and 15mm thick BC tiles show almost the same measured mass efficiency. Compared to the commercial SiC tile, the BC tile shows an increase of 10% – 19% in mass efficiency.

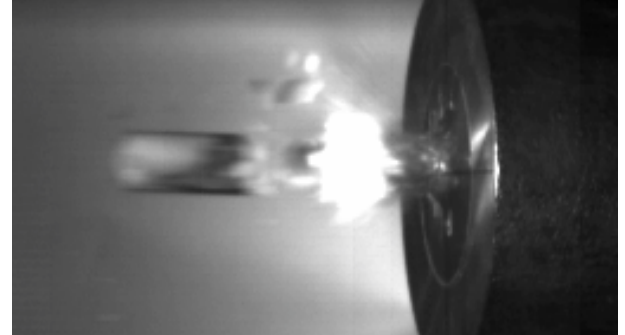
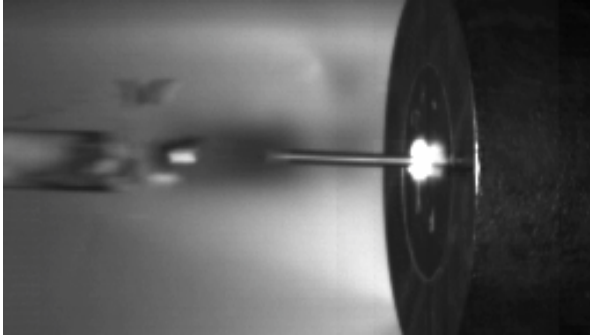
Table: DOP test results of BC tiles

firing no	sample no	thickness (mm)	vel (km/s)	density (g/cm ³)	residual dop (mm)	mass efficiency	materials
f101			1.42	7.85	44.5		stl4340
f145	4	15	1.45	2.45	32.1	2.65	BC
f146	5	10	1.43	2.45	36.2	2.66	BC
f147	8	10	1.40	2.45	35.1	3.01	BC
f151			1.06	7.85	22.0		stl4340
f149	13	15	1.03	2.45	10.1	2.54	BC
f148	7	10	1.04	2.45	14.1	2.53	BC
f150	10	10	1.07	2.45	14.2	2.50	BC

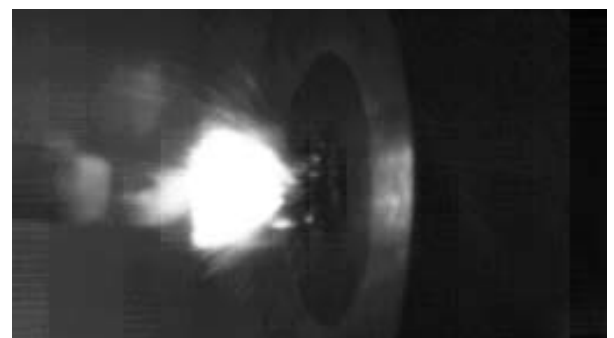
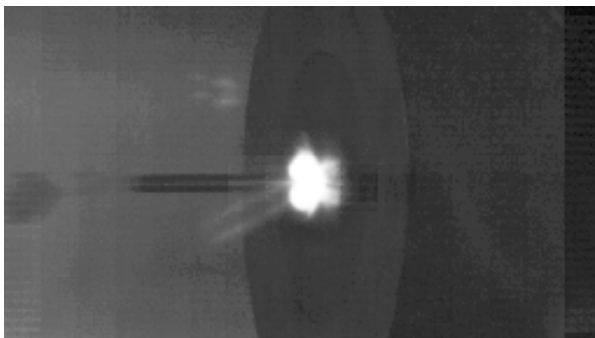
Table: Comparison of mass efficiency between BC and SiC tiles

vel (km/s)	BC mass efficiency	SiC mass efficiency	$(Em_{BC}-Em_{SiC})/Em_{SiC}$
1.41	2.77	2.33	19%
1.05	2.52	2.30	10%

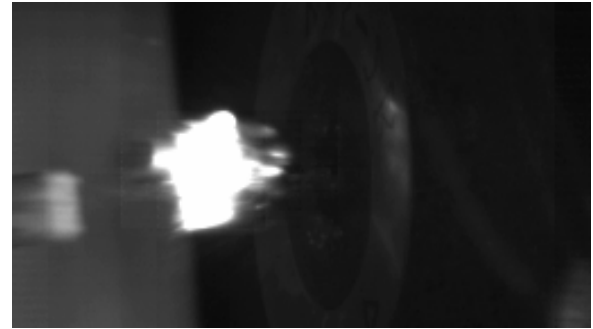
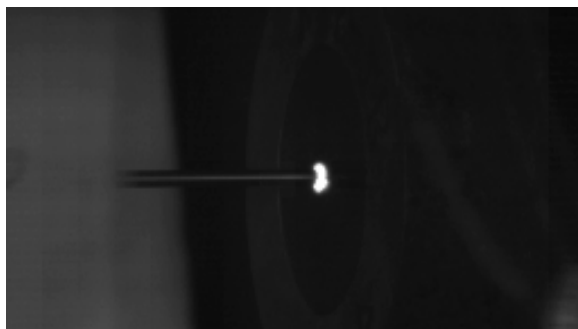
Projectile Speed: 1420 m/s
Ceramic Density: 2.03 g/cm³
Mass Efficiency: 2.472



Projectile Speed: 1408 m/s
Ceramic Density: 3.05 g/cm³
Mass Efficiency: 2.596



Projectile Speed: 1417 m/s
Ceramic Density: 2.42 g/cm³
Mass Efficiency: 3.244



To: Dr. Borodianska Hanna
National Inst. for Material Science
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki
305-0047, Japan

Dear Dr. Borodianska,

On behalf of Nanyang Technological University (NTU), I am pleased to inform you upon of testing of boron carbide-based specimens by High Speed Dynamic Lab. of TL NTU, Singapore. This letter underlines data collected during this transaction. In the systematic study of the ballistic performance of composite ceramics tiles the targets consisted of cylinder tiles of facing material, 100 mm on a side, bonded onto the face of steel backup plates, 152 mm on a side and 64 mm thick. The backing material was the 4340 steel hardened to Rc = 35.

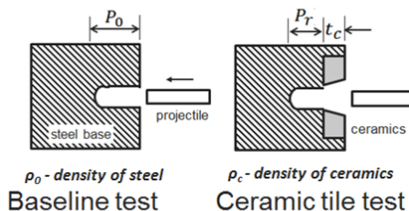
The projectile was made of a tungsten alloy W2 (density 18.36 g/cm³) with L/D ratio of 4 (D=6.35 mm, and L=25.4 mm).

Table 1. Results of DOP tests of K70-series B₄C-based composite tiles with diameter of 100 mm, consolidated by SPS in N₂ gas atmosphere.

ID, K70	Composition			Diameter, mm	Thickness, mm (actual, post polishing, mm)	DOP Parameters			Ceramic density, g/cm ³	Fractional density, %
	B ₄ C	TiB ₂	B			Velocity, m/s	Residual penetration, mm	Mass efficiency, a.u.		
D	90	-	10	100	12 (10.34)	1404	32.6	2.87	2.468	98.72
E	40	50	10	100	15 (13.67)	1455	28.2	3.17	3.170	99.07
F	40	55	5	100	15 (13.25)	1389	22.2	3.65	3.020	99.36
G	40	55	5	100	15 (13.2)	1441	27.4	3.40	3.018	99.28

Mass efficiency (E_m) of full dense B₄C-TiB₂-B composite 100 mm protective tiles been analyzed on impact velocity exceeding 1400 m/s. **All DOP tested composite tiles of thickness 15 mm showed the very similar ballistic performance and E_m of 3.17 to 3.65 depending on B₄C to TiB₂ and B ratio.**

Reference for mass efficiency and DOP test:



Ballistic performance of ceramic tiles
Mass efficiency E_m

$$E_m = \frac{\rho_o (P_o - P_r)}{\rho_c T_c}$$

Sincerely yours,



Prof. Gan Chee Lip
Director
Temasek Laboratories@NTU

To: Dr. Borodianska Hanna
National Inst. for Material Science
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki
305-0047, Japan

Dear Dr. Borodianska,

On behalf of Nanyang Technological University (NTU), I am pleased to inform you upon of testing of boron carbide-based specimens by High Speed Dynamic Lab. of TL NTU, Singapore.

This letter underlines data collected during this transaction. In the systematic study of the ballistic performance of ceramics tiles the targets consisted of cylinder tiles of facing material, 80 mm on a side, bonded onto the face of steel backup plates, 152 mm on a side and 64 mm thick. The backing material was the 4340 steel hardened to Rc = 35.

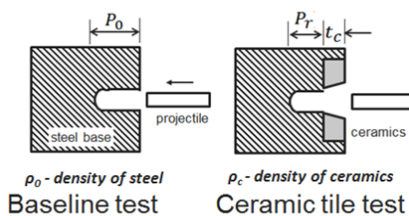
The projectile was made of a tungsten alloy W2 (density 18.36 g/cm³) with L/D ratio of 4 (D=6.35 mm, and L=25.4 mm).

Table 1. Results of DOP tests of K-series B₄C-based tiles with diameter of 80 mm, consolidated by SPS in N₂ gas atmosphere.

Specimen ID	V (m/s)	Thickness	Density	Penetration (mm)	Mass Efficiency
K19	1377	8.94	2.98	31.9	2.368
K26	1369	16.65	2.02	27.7	2.718
K28	1395	14.66	2.24	25	3.887
K35-1	1426	15.51	2.43	28.1	3.216
K35-2	1417	13.98	2.42	28.9	3.244
K35-3	1408	14.65	2.44	27.2	3.3
K40	1444	14.61	3.3	16.1	4.684
K54	1431	15.27	2.43	29.9	2.96
K58	1421	7.4	2.86	36.66	2.42

In terms of the ballistic performance, (**Table 1**), B₄C-based protective tiles K28, K35-3 and K40, showed Mass Efficiency (E_m) of over 3, which is considered as excellent result at impact velocities exceeding 1400 m/s. Compared with commercially produced B₄C or SiC tiles these values are quite competitive. Currently the 'ESF F-plus' SiC tiles, with a mean E_m of 5.05 at comparable impact velocities (1340-1430 m/s) are only commercially available species of similar quality and E_m value. However 'F-plus' SiC tiles are 20 mm thickness, while **K35** and both **K28** and **K40 B₄C-based tiles are only 14.0 – 14.7 mm thickness but showed E_m of 3.9 and 4.7 respectively**. In addition, the reproducibility of ceramic tiles by reactive SPS technique was checked (K35-1 – K35-3 tiles). The tiles of the same composition, thickness and density showed almost the same mass efficiency (**Table 1**).

Reference for mass efficiency and DOP test:



Ballistic performance of ceramic tiles

Mass efficiency E_m

$$E_m = \frac{\rho_0 (P_0 - P_r)}{\rho_c T_c}$$

Sincerely yours,



Prof. Gan Chee Lip
Director
Temasek Laboratories@NTU

Temasek Laboratories, Nanyang Technological University
50 Nanyang Drive, Research Techno Plaza, BorderX Block, 8th & 9th Storey,
Singapore 637553.
Tel: +65-67905910 Fax: +65-67900215
www.ntu.edu.sg/temasek-labs

Додаток Г

Список публікацій здобувача,

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 ІПС нанореакторів*).
2. **Borodianska H.** Nanoreactor engineering and Spark plasma sintering of $Gd_{20}Ce_{80}O_{1.90}$ 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-гадолінієвої оксидної кераміки з бі-катионних нанореакторів методом ІПС*).
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 ІПС наноструктурної $Ti_{1-x}Al_xN$ -масивної кераміки, виконано структурний та фазовий аналізи і отримано масивну армовану нітридом алюмінію $Ti_{1-x}Al_xN-AlN$ -нанокераміку з рекордними механічними властивостями*).
4. **Borodianska H.** Si_3N_4-TiN Nanocomposite by Nitration of $TiSi_2$ and Consolidation by HP and SPS / Borodianska H., Krushinskaya L., Makarenko G., Sakka Y., Uvarova I., Vasylykiv O. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (США, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2009.1344>). – 2009. – Vol. 9. – P. 6381–6389 (*Особистий внесок здобувача: дослідження впливу режимів ІПС на властивості Si_3N_4-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 ІПС-консолідації наноструктурних твердих керамічних електролітів для паливних комірок).
6. Vasylykiv O. Nanoblast Synthesis and Consolidation of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ Under Spark Plasma Sintering Conditions / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Badica P., Zhen Y., Tok A. *J. Nanoscience and Nanotechnology* (США, <http://dx.doi.org/0.1166/jnn.2009.J008>). – 2009. – Vol. 9. – P. 141–149 (Особистий внесок здобувача: розробка методу реакційного вибухового ІПС 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 ІПС агломерованих та деагломерованих порошків оксиду цирконію).
8. **Borodianska H.** Nanometric $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 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 ІПС-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 «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. Demirskyi D. Microstructure evolution during field-assisted sintering of zirconia spheres / Demirskyi 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., Demirskyi 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., Demirskyi 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 ІПС-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 ІПС-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 карбїду 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_1210). – 2012. – Vol. 25. – P. 67–74 (Особистий внесок здобувача: розробка режимів консолідації наноструктурного карбїду 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 ламеларної 3d-зернограничної структури в процесі ІПС-реакційної консолідації, вибір та оптимізація режимів ІПС, створення новго класу кераміки на основі карбіду бору з рекордно підвищеними характеристиками).
19. Solodkyi I. Synthesis of B₆O powder and spark plasma sintering of B₆O and B₆O–B₄C 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 B₆O при атмосферном давлении и механические свойства плотной керамики, полученной методом SPS / Е. В. Солодкий, **А. Ю. Боромянская**, О. О. Васылькив. *Наноструктурное материаловедение (Україна, ІПМ НАН України)*. – 2013. – 2. – С. 21–31 (*Особистий внесок здобувача*: постановка задачі з ІПС B₆O, аналіз отриманих за результатами такого ІПС 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 ІПС 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., Demirskyi 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*: ІПС-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 ІПС-консолідація карбиду бору під високим тиском, аналіз результатів спікання та структурний аналіз).
24. Solodkyi I. B₆O ceramic by *in-situ* reactive spark plasma sintering of B₂O₃ 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 B₆O в процесі ІПС).
25. Bogomol I. Dense and tough (B₄C–TiB₂)–B₄C “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 ІПС-консолідація (B₄C–TiB₂)–B₄C-комполітів, 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 ІПС-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 ІПС-реакційної консолідації низки мультикатіонних порошоків).
28. Vasylykiv O. Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics / Vasylykiv O., **Borodianska H.**, Sakka Y., Demirskyi 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 ІПС «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., Demirskyi 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., Demirskyi 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 ІПС-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: ICSP-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 ПС-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 ПС легких масивних композитів, аналіз впливу фазового складу на їхні властивості, очна участь).*
35. **Borodianska H.** Fabrication of Ytria-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: ПС-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-III1 (Особистий внесок здобувача: реакційне ІПС 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 багатопарової 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 карбиду бору під час реакційного ІПС, очна участь).*
40. **Borodianska H.** Synthesis and characterization of submicron boron suboxide (B₆O) 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 В₆О-кераміки, отриманої ППС, очна участь).*
41. **Borodianska H.** Synthesis of novel nanostructure В₆О and SPS densification of В₆О–В₄С 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 В₆О–В₄С-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 ППС-консолідації легких наноструктурних керамік на основі карбіду бору, очна участь).*
43. **Borodianska H.** Spark plasma sintering of В₆О star-shaped nanoplates and influence of star-shaped structure of В₆О 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 В₆О–В₄С-нанокompозитів, очна участь).*
44. **Borodianska H.** Light Weight В₄С-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: ППС-консолідація та узагальнення закономірностей ППС 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 карбїду 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 ІПС масивних (до 100x100x20 мм) і легких керамік на основі карбїду 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 ІПС, структуроутворення та фазового складу В₆О–В₄С-нанокомпозитів, 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 ІПС масивних (до 100x100x20 мм) і легких керамік та підготовка відповідної доповіді, очна участь);

які додатково відображають наукові результати дисертації:

49. Demirskiy D. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres / Demirskiy D., **Borodianska H.**, Agraval D., Ragulya A., Sakka Y., Vasytkiv 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: ІПС-консолідація та дослідження особливостей структуроутворення карбід-вольфрамової кераміки).
50. Kolodiazhnyi T. Structure and physical properties of EuTa_2O_6 tungsten bronze polymorph / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasytkiv 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: ІПС-консолідація та аналіз фізичних властивостей EuTa_2O_6 -кераміки).
51. Kolodiazhnyi T. Abnormal thermal conductivity in tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_6\text{xSr}_\text{x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ / Kolodiazhnyi T., Sakurai H., Vasytkiv 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: ІПС-консолідація та аналіз теплопровідності консолідованої кераміки).
52. Popov A. High toughness $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, аналіз результатів).
53. Badica P. Reactive spark plasma sintering of MgB_2 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.**, Vasytkiv 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 MgB_2).
54. Stanovyi O. Low-temperature thermoluminescence studies of the

- nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / Stanovyi O., Kutovyy S., Morozov Y., Naumenko, A., Dmitruk I., **Borodyanska 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: ППС-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 ППС на рекордні властивості TiB₂-кераміки).