

На правах рукописи



ХАСАНОВ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО
СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ В₄С**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Двилис Эдгар Сергеевич,
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: Лукин Евгений Степанович,
д.т.н., проф., Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Мен-
делеева, профессор кафедры химической техно-
логии керамики и огнеупоров, г. Москва

Перевислов Сергей Николаевич,
к.т.н., ОАО “Центральный научно-
исследовательский институт материалов” (ОАО
“ЦНИИМ”), начальник сектора отдела конструк-
ционной керамики, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образова-
тельное учреждение высшего профессионального об-
разования «Уральский федеральный университет име-
ни первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),
г. Екатеринбург

Защита состоится «26» января 2016 г. в 14-00 на заседании диссертационного со-
вета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина,
30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический универ-
ситет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного
совета Д 212.269.08



Ивашкина Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Карбид бора – легкий, тугоплавкий, высокотвердый, химически инертный материал, обладающий также полупроводниковыми свойствами. Благодаря такому комплексу уникальных свойств, карбид бора востребован в высокотехнологичных отраслях промышленности: атомная энергетика (поглотитель нейтронов), машиностроение (компонент износостойких наплавочных смесей, тугоплавких материалов; абразивно-устойчивые сопла и резцы; шлифующий и абразивный материал и др.), электроника (полупроводник р-типа), оборонные отрасли (элементы бронезащиты).

Распространенным методом изготовления изделий из карбида бора является горячее прессование. Однако этот метод не позволяет спекать наноструктурную керамику, так как реализуется при высоких температурах (около 2000 °С) в течение длительного времени (часы), что приводит к существенному росту зёрен (более 10 микрон) и не позволяет реализовать потенциал субмикронного состояния зёрненной структуры для достижения высоких эксплуатационных свойств керамики.

В последнее десятилетие активно развивается метод спарк-плазменного спекания (СПС) порошковых материалов (спекание в плазме искрового разряда) с высокой кинетикой процесса консолидации, что позволяет ограничить рост зерен и получать высокоплотные наноструктурные керамические материалы, если в качестве исходных применяются нанодисперсные порошки (НП). Этот метод перспективен и для консолидации наноструктурной керамики из карбида бора, которая приобретает комплекс более высоких физико-механических свойств, чем крупнозернистая керамика (микротвердость совместно с трещиностойкостью, прочностью). Поэтому в настоящее время исследования и разработки керамики и композитов на основе нанопорошков В₄С являются актуальными.

Нанодисперсные добавки даже в небольших количествах эффективно активируют процессы консолидации, способствуют формированию более совершенной микроstructures, и в конечном итоге повышают свойства керамики. Кроме того, применение таких добавок делает технологию более экономичной, так как снижается потребление дорогостоящих нанодисперсных порошков. Использование ряда недавно разработанных и успешно опробованных на оксидных материалах рациональных методов прессования в сочетании с СПС также представляется перспективным путём реализации потенциала уникальных свойств карбида бора и требует развития в технологии керамических изделий различного назначения. К таковым относятся метод рациональной оптимизации содержания фракций различных порошков в смеси по критерию плотности упаковки и деформации, а также коллекторный способ прессования. Перечисленные подходы рассматриваются как наиболее перспективные для создания керамики из карбида бора с сочетанием повышенных физико-механических свойств (твердость, трещиностойкость, прочность).

В этой связи весьма **актуальными являются** исследования и разработки в области технологии изготовления конкурентоспособных изделий из микро- и нанодисперсных порошков В₄С методом СПС в сочетании с рациональными методами и приёмами прессования. Указанные выше подходы к разработке керамики и композитов из карбида бора отражают **достигнутый уровень и степень разработанности** проблемы.

Работа выполнялась в рамках проекта RFMEFI57614X0010 «Разработка технологии наноструктурированной керамики на основе карбида бора» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», проекта «Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной нанокерамики для высокотехнологичных отраслей» по постановлению Правительства РФ №218, проекта «У.М.Н.И.К.» 2009-2011 гг., проекта «Материалы для экстремальных условий» ВИУ_ИФВТ_85_2014 и была поддержана стипендией Президента России в 2013-2015 гг.

Объект исследования – порошки карбида бора, порошковые смеси на его основе с различным содержанием добавки наноразмерной фракции, содержащий карбид бора композитный порошковый состав, а также консолидированные на их основе материалы.

Предметом исследования и разработки является технология консолидации спарк-плазменным спеканием в сочетании с различными рациональными приёмами прессования микро- и нанопорошков B_4C для производства керамики и композитов с заданной микроструктурой и свойствами.

Цель работы – установление закономерностей процессов консолидации керамики и композитов из карбида бора методом спарк-плазменного спекания и разработка оптимальных технологических приёмов и режимов их изготовления для достижения высоких физико-механических свойств.

Для этого решались следующие **задачи**:

1. Определение существенных для разрабатываемой технологии особенностей фазового состава, дисперсности, морфологии микро- и нано- дисперсных порошков B_4C различных производителей.

2. Модельное и экспериментальное определение влияния добавок субмикронных и наноразмерных фракций порошков B_4C на свойства консолидированной керамики и композитов.

3. Моделирование и экспериментальное исследование процессов поверхностного разрушения керамики из карбида бора при локальном нагружении.

4. Количественная оценка влияния различных режимов СПС при консолидации порошков B_4C на физико-механические характеристики спеченной керамики; экспериментальная оптимизация составов порошковых смесей, режимов СПС.

5. Аналитическое описание процесса СПС-консолидации металломатричного композита, содержащего порошок карбида бора, в условиях произвольно заданного изменения режимов СПС (давления и температуры).

6. Разработка и оценка перспектив технологии совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования для изготовления изделий заданной формы из порошков B_4C .

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности влияния введения субмикронных и нанодисперсных добавок в количестве до 10 мас.% в порошок-основу на служебные характеристики керамики, полученной методом СПС.

2. Показано, что разрушение поверхности керамики из стандартного порошка B_4C с добавкой субмикронного порошка B_4C при статическом локальном нагружении в процессе индентирования происходит с временной задержкой: вблизи отпечатка ин-

дентора наблюдается образование областей откольного разрушения в виде «лепестков» через 20 с после снятия нагрузки.

3. Впервые установлены закономерности релаксации напряжений при локальном нагружении керамики B_4C , когда разрушение керамики при индентировании начинается с образования области сдвиговых напряжений, а при снятии сжимающей нагрузки эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, что приводит к разрушению типа отрыва и к образованию макродефектов в виде «лепестков»; конкретный характер областей разрушения зависит от плотности керамики, определяемой режимами её изготовления методом СПС.

4. Применительно к СПС развиты теоретические положения процессов уплотнения порошковых материалов, в частности, представлено корректное аналитическое описание процесса СПС-консолидации металломатричного композитного материала, содержащего порошок карбида бора, в условиях немоного изменения параметров воздействия (давления и температуры).

Практическая значимость работы:

1. Для промышленного производства бронезащитных плиток B_4C методом СПС рекомендован состав из микронного порошка с добавкой 5 мас.% нанопорошка B_4C , из которого спекается керамика с плотностью 100% и наибольшими значениями трещиностойкости ($6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), микротвердости (38,1 ГПа). Оптимальными режимами СПС являются $1950^\circ\text{C}/30 \text{ МПа}/10 \text{ мин.}$ (Акт ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»).

2. Для стандартного порошка B_4C оптимальной является добавка 10 мас.% субмикронного порошка B_4C , обеспечивающая комплекс наибольших физико-механических свойств: плотность 98,3%; трещиностойкость $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; микротвердость 42,2 ГПа при оптимальных режимах СПС $1950^\circ\text{C}/90 \text{ МПа}/10 \text{ мин.}$

3. Разработанные технология совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования для производства изделий нецилиндрической геометрии (параллелепипедов, 6-гранных призм), которая обеспечивает спекание 100%-плотных изделий из смеси микронного порошка B_4C с добавкой 5% нанопорошка B_4C .

4. Установленные оптимальные режимы СПС для спекания алюмо-матричного композита ($490^\circ\text{C}/39 \text{ МПа}/10 \text{ мин.}$) обеспечивают формирование 100%-плотного композита с наибольшими значениями микротвердости (4,2 ГПа) и упругого модуля (98,62 ГПа), что позволяет рекомендовать эти режимы для изготовления легкого и механически прочного радиационно-защитного композита заданного состава.

5. По критерию плотности упаковки и деформации различных фракций порошков смеси оптимизирован состав металломатричного композита $AMg6/B_4C/W$ ($74\%AMg6+6\%B_4C+20\%W$), обеспечивающий без спекания наиболее плотную упаковку компонентов с координационным числом >4 и плотностью 67% в непрерывной матрице сплава. Экспериментальной верификацией установлено, что такой оптимальный состав композита после обычного статического прессования (800 МПа) без спекания достигает плотности 91,6%, а после прессования под ультразвуковым воздействием – плотности 95,1%.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для изготовления высокоплотной керамики на основе карбида бора методом СПС, кроме оптимизации технологических режимов (температуры, давления, скорости и продолжительности процесса), требуется применение методов оптимизации

количественного содержания добавок субмикронных и нанопорошков, а также применение рациональных схем их прессования.

2. СПС-процесс уплотнения материалов при нагреве и повышении давления с высокой достоверностью описывается безразмерным уравнением логарифмического типа, состоящим из компонент учёта компрессионной и термической составляющих воздействия на материал с постоянными коэффициентами.

3. СПС-консолидация с применением коллекторной схемы прессования обеспечивает достижение наибольших физико-механических характеристик керамики на основе карбида бора.

Личный вклад автора заключается в следующем: выполнены исследования по оптимизации гранулометрического состава и режимов СПС исследуемых материалов; проведены обработка и анализ экспериментальных результатов по характеристике исследуемых порошков, микроструктуры и физико-механических свойств спеченных из них керамики и композитов, по закономерностям процессов спарк-плазменного спекания карбида бора; сконструированы и апробированы конструкции коллекторных пресс-форм для изготовления методом СПС изделий нецилиндрической геометрии, сделаны выводы, обобщающие полученные результаты.

Апробация результатов диссертационного исследования проведена на 21 конференции различного уровня. Это 11 Всероссийских конференций (Современные техника и технологии-2007, Томск; Современные керамические материалы и их применение-2011, 2012, Новосибирск; Перспективы развития фундаментальных наук-2011, 2012, 2013, 2014, Томск; Байкальский материаловедческий форум-2012, 2015, Улан-Удэ; V Всероссийская конференция по наноматериалам-2013, Звенигород; Школа-семинар «Современное материаловедение», 2014, Томск); 6 международных (Nanotechnology, energy, plasma, lasers - NEPL-2011, Йена; КерамСиб-2011, 2012, Новосибирск, Москва; German-Russian Forum Nanotechnology-2010, 2013, Томск; Средства индивидуальной бронезащиты-2013, Москва), 4 зарубежных (10th Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications CMCEE-2012, Дрезден; 14th Conferences of the European Ceramic Society-2015, Толедо; Sintering-2014, Дрезден; Japan-Russia Workshop and 19th SPS Forum, 2014, Сендай).

Публикации. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 37 работах, включая 9 в журналах, рекомендованных ВАК, 6 в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения; 3 глав; заключения; списка сокращений и условных обозначений; списка использованной литературы, включающего 141 наименование; 1 приложения. Работа изложена на 201 странице машинописного текста, содержит 87 рисунков, 30 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, приводится научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Современные методы получения керамики на основе карбида бора*) представлен обзор свойств карбида бора, его применение. Рассмотрены методы производства керамики из карбида бора: реакционное спекание, жидкофазное

спекание, горячее прессование, спарк-плазменное спекание. Изучены свойства полученных этими способами изделий. Обозначены цель и задачи исследования.

Во второй главе (*Исследуемые материалы и методики экспериментов*) представлено описание исследованных материалов и примененных методик экспериментов. Описаны технологические особенности производства исходных порошков и изготовления из них спеченных материалов.

В качестве исходных компонентов для изготовления керамики исследовались следующие порошки:

- Промышленный коммерческий порошок карбида бора марки М5-П; ГОСТ 5744-85, ГОСТ 3647-80 (далее *М5-П*) производства Донецкого завода химических реактивов;
- Экспериментальный порошок карбида бора производства ЗАО НПФ Уралинвест, г. Уфа, средний размер зерен 1 мкм (далее *М1*);
- Нанопорошок карбида бора производства компании Plasmachem (Германия), средний размер частиц 40 нм (далее *НП-Р1*).

Для изучения влияния дисперсности порошков на структуру и свойства спеченной керамики исследовались различные смеси на основе указанных порошков:

- Порошковая смесь *М5-П_{mix}*, содержащая 90 мас.% порошка основы М5-П и 10 мас.% порошка М5-П, молотого до субмикронного размера пневмоциркуляционным методом.
- Порошковые смеси *В₄С-1%НП*, *В₄С-5%НП*, *В₄С-10%НП*, основу которых составляет экспериментальный порошок М1 с содержанием добавки нанопорошка НП-Р1 в количестве 1, 5, 10 мас.%, соответственно.
- Порошковые смеси карбида бора из низкокачественного и отходного сырья производства ООО «Полигон инновационных химических технологий» (ООО «ПИХТ»), г. Дзержинск, максимальный размер частиц не превышает 10 мкм: составы *ПИХТ-1(4)*, *ПИХТ-2(3)*, *ПИХТ-3(2)*, *ПИХТ-4(2)*. Порошковые смеси содержат минимальное количество примесей, однако имеют полимодальный характер распределения частиц по размерам.
- Порошковая смесь для алюмо-матричного композита АМг6-В₄С-В из порошков алюмо-магниевого сплава АМг6 по ГОСТ 4784-97, карбида бора производства ООО «ОКБ-БОР» (г. Дзержинск) и нанопорошка W, изготовленного электрическим взрывом проводников в НИ ТПУ.

Для всех исследуемых порошковых материалов проведены следующие анализы: определение удельной поверхности, среднего размера частиц, распределения частиц по размерам, установлена степень агломерации частиц, их морфология, фазовый состав.

Установлено, что порошки и порошковые смеси не содержат легкоплавких металлических соединений, что делает их пригодными для использования в изготовлении керамики методом СПС. Используемые методы помола и гомогенизации не вносят дополнительного значительного количества примесей в порошковую шихту, сохраняя чистоту исходного материала.

В третьей главе (*Исследование методов изготовления керамики В₄С с применением метода СПС*) представлены результаты исследований консолидации исследуемых порошков методом СПС. Изучены влияние температуры спекания и давления прессования на процессы уплотнения керамических образцов, эволюция фазового

состава от порошкового материала к керамическому образцу. Проведены микроструктурный и энергодисперсионный анализ керамических образцов, определены их механические свойства: микротвердость, трещиностойкость, предел прочности при изгибе.

Объяснены механизмы очищения спекаемого материала от легкоплавких примесей в порошковой засыпке; формирования высокоплотной зеренной структуры в результате процесса СПС; разрушения керамики B_4C при локальном нагружении; повышения механических характеристик керамики B_4C путем управления параметрами процесса СПС и введения добавок нанопорошков в порошковую шихту.

Промышленный порошок карбида бора М5-П спекался при температурах 1800, 1850, 1900 и 1950 °С. Давление подпрессовки составляло 30, 60, 75, 90 МПа. Выдержка при температуре спекания составила 5 мин.

Определяющим фактором для формирования совершенной структуры (рис. 1) является плотность керамики B_4C , которая имеет сильную зависимость от температуры. Для керамики М5-П режим 1800 °С/30 МПа не обеспечивает получения прочных образцов керамики B_4C , поскольку плотность такой керамики не превышает 62%. Наибольшая плотность достигнута при температуре спекания 1950 °С, при этом влияние давления подпрессовки (от 30 МПа до 90 МПа) отсутствует. Плотность таких образцов составила $98\% \pm 0,4$.

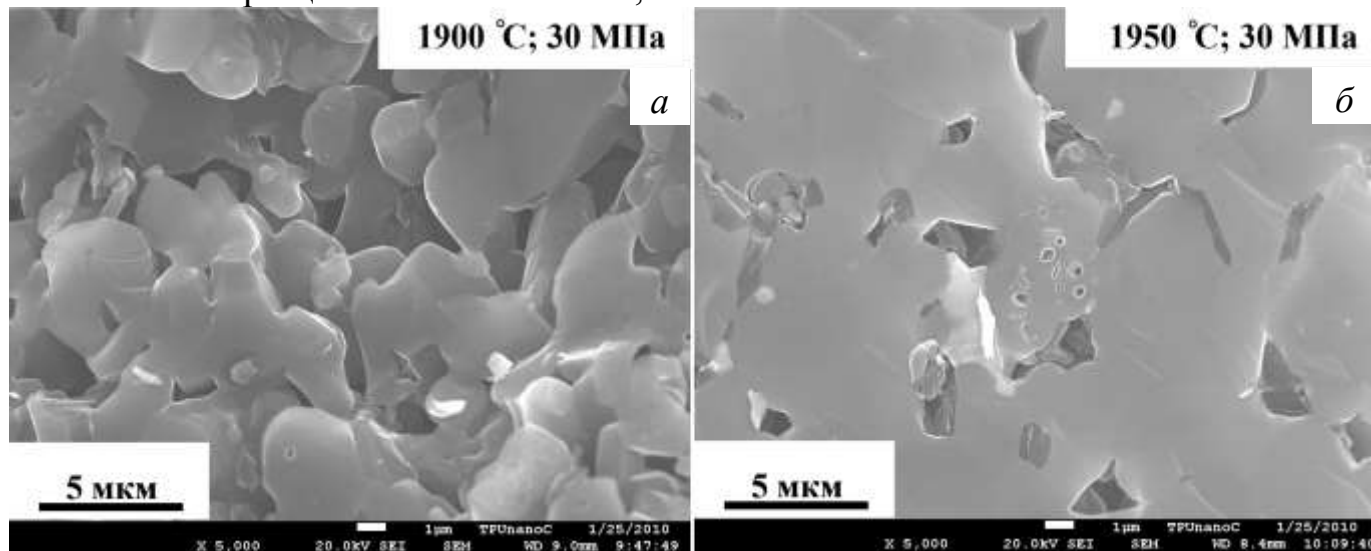


Рисунок 1 - Эволюция зеренной структуры спеченной керамики М5-П при повышении температуры спекания 1900 (а), 1950 °С (б)

При температуре 1800 °С стадия спекания зерен с образованием межчастичных связей (межзёренных границ) лишь начинается. Контакты между частицами порошка имеют несовершенный характер, скол проходит по межзёренным границам, что говорит об их слабой связности. Рост зерна при спекании практически отсутствует: средний размер зерна соответствует размеру частиц исходного порошка – 5 мкм. Размер зёрен керамики сопоставим с размером пор во всем объеме.

При температуре 1850 °С наблюдается структура, образованная в условиях более интенсивного спекания. Межчастичный контакт зерен более совершенен (имеет большую площадь). Средний размер зерна не превышает 5 мкм, однако имеются локальные образования спеченных зерен размером до 10 мкм. Содержание консолидированных зерен более высокое, чем в структуре, полученной при 1800 °С. Таким образом, наличие пор в объеме образца снижается, однако имеющиеся поры также могут являться открытыми.

Из рисунка 1 а видно, что при температуре 1900 °С наблюдается интенсивное спекание материала с уплотнением без увеличения размеров зерен. На сколе (рис. 2 а) видно транскристаллитное разрушение, что указывает на высокую прочность межзеренных границ. Размер зерна не превышает 10 мкм. Размер пор сопоставим с размером зёрен.

При температуре 1950 °С (рис. 1 б) межкристаллитные разрушения практически полностью отсутствуют; прочность межзеренных границ не уступает прочности зерна. Размер зёрен остался на уровне 10 мкм, а размер пор составляет величину около 1 мкм.

Таким образом, процесс уплотнения микронных порошков процесс уплотнения карбида бора начинается при температуре близкой к 1300 °С. Интенсивный процесс СПС, начинается при температуре 1800 °С. Из-за короткого времени спекания (2 минуты – нагрев на 200 °С и 5 минут – выдержка при t_{cn}) рост зерен в керамике минимален: с 5 до 10 мкм. Число пор и их размер интенсивно снижается и составляет менее 2% объема керамики с размером не более 1 мкм. Одновременно с этим пористость переходит из открытой в закрытую.

На рис. 2 а представлены зависимости микротвердости H_V спеченных образцов B_4C от давления подпрессовки СПС P при одной и той же температуре спекания, а на рис. 2 б - зависимости микротвердости от температуры при одном и том же давлении подпрессовки. Максимальное значение микротвердости было обнаружено на образце М5-П с максимальной плотностью, полученном при 1950 °С/90 МПа.

Для образцов М5-П, спеченных при температуре 1950 °С, значения трещиностойкости находились в диапазоне $K_{Ic} = 4,22 - 5,62 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

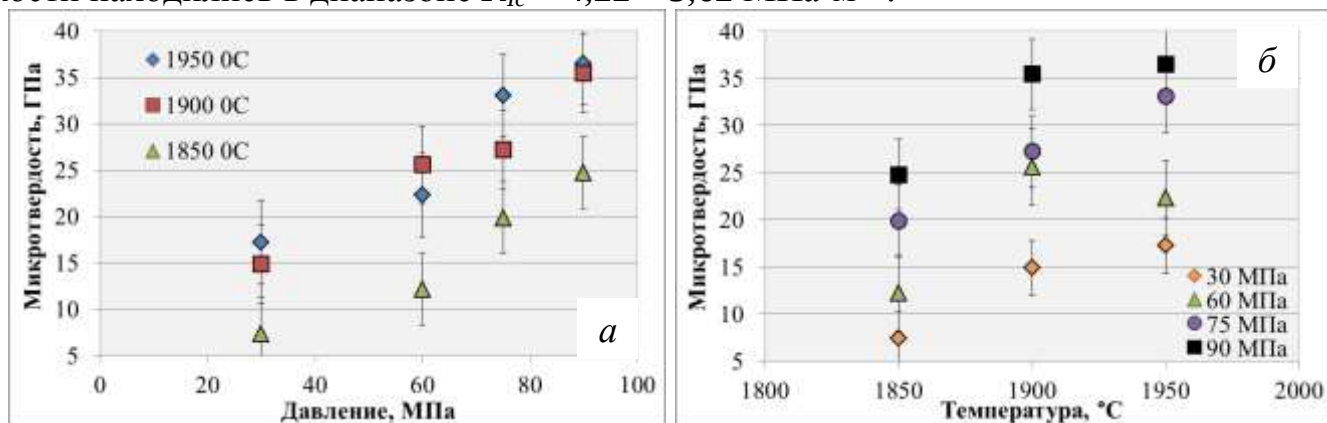


Рисунок 2 – Зависимости микротвердости керамики М5-П от параметров СПС процесса: (а) давления подпрессовки, (б) температуры спекания

Представленные результаты показывают, что методом СПС из промышленного порошка М5-П микронной фракции спечены образцы керамики карбида бора с достаточно совершенной микроструктурой, с высокой (до 98,4%) плотностью и микротвердостью (36,5 ГПа).

Однако, остается открытым вопрос о производстве изделий с заданной формой, отличной от цилиндрической, которая сейчас является практически единственно возможной для пресс-форм, применяемых в СПС. Решение этой задачи возможно с применением коллекторных пресс-форм для СПС, что обсуждается далее.

Указанный комплекс исследований позволил определить **оптимальный режим изготовления керамики B_4C на основе порошка М5-П**, при котором достигается наилучшее сочетание физическо-механических свойств (твёрдости, трещиностойкости), зеренной структуры и плотности: температура спекания: 1950 °С; давление

подпрессовки: 90 МПа; выдержка при максимальной температуре: 5 мин. Данный режим позволяет получать керамику В₄С с микротвердостью 36,5 ГПа в сочетании с трещиностойкостью 5,62 МПа·м^{1/2}. Плотность спеченных изделий превышает 98,4% от теоретической. Остаточные поры являются закрытыми и имеют размер в поперечнике не более 1 мкм. Размер зёрен не превышает 10 мкм. Спекание методом СПС позволяет получать изделия с минимальным количеством примесей (менее 1 мас.%).

Для определения оптимальных режимов изготовления высокоплотных керамических образцов из порошка М5-П_{mix} (смесь микронного порошка М5-П с 10 мас.% субмикронной фракции того же порошка) для достижения комплекса лучших характеристик (относительной плотности $\rho_{отн}$, микротвердости H_v , трещиностойкости K_{Ic}) методом СПС было проведено спекание при трёх температурах t_{cn} : 1850, 1950 и 2000 °С и при трех давлениях подпрессовки P : 30, 60 и 90 МПа, длительность выдержки при максимальной температуре составляла 10 минут. Скорость нагрева во всех сериях экспериментов оставалась неизменной и составляла 100 °С/мин.

В таблице 1 приведены технологические режимы и механические свойства образцов керамик М5-П_{mix}, изготовленных СПС-методом.

Таблица 1 - Режимы СПС и свойства образцов керамики В₄С из порошка М5-П_{mix}

$t_{cn}, ^\circ\text{C}$	P , МПа	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	$\rho_{отн}$, %
1850	30	22,5	9,2	86,0
	60	23,7	7,6	88,7
	90	24,8	7,3	94,8
1950	30	32,5	4,4	97,1
	60	35,6	6,5	98,5
	90	42,2	9,5	98,3
2050	30	38,1	5,6	97,2
	60	41,4	9,9	97,6
	90	47,9	15,0	98,0

Наилучший комплекс физико-механических свойств керамики карбида бора М5-П_{mix} (плотность 98,3%, микротвердость 42,2 ГПа, трещиностойкость 9,5 МПа·м^{1/2}) достигнут при оптимальных режимах СПС $t_{cn} = 1950$ °С и $P = 90$ МПа.

Сравнение значений H_v и K_{Ic} керамик М5-П и М5-П_{mix} показывает, что введение ультрадисперсной фракции порошка карбида бора приводит к значительному увеличению микротвердости: на 89% для давления $P = 30$ МПа, 60% для $P = 60$ МПа, 16% для $P = 90$ МПа, а также к повышению трещиностойкости на 69% в случае СПС при $t_{cn} = 1950$ °С и $P = 90$ МПа.

Рентгенофазовый анализ показал, что в керамике из М5-П_{mix}, также, как в керамике из М5-П, происходит удаление посторонних легкоплавких соединений их порошковой шихты.

СЭМ-анализ изображений поверхности сколов показал, что керамика М5-П_{mix}, изготовленная методом СПС при температуре 2050 °С и давлении подпрессовки 90 МПа, имеет совершенную зёрненную структуру и прочные межзёрненные границы, что подтверждается полностью транскристаллитным характером разрушения (рис. 3). Это приводит к повышению микротвердости и трещиностойкости. Однако плотность такой керамики – не самая высокая для данного состава (98,0% - табл. 1), что может быть связано с несовершенной кинематической схемой его деформации, а при использовании рациональных способов прессования при прочих равных условиях этот показатель может быть повышен.

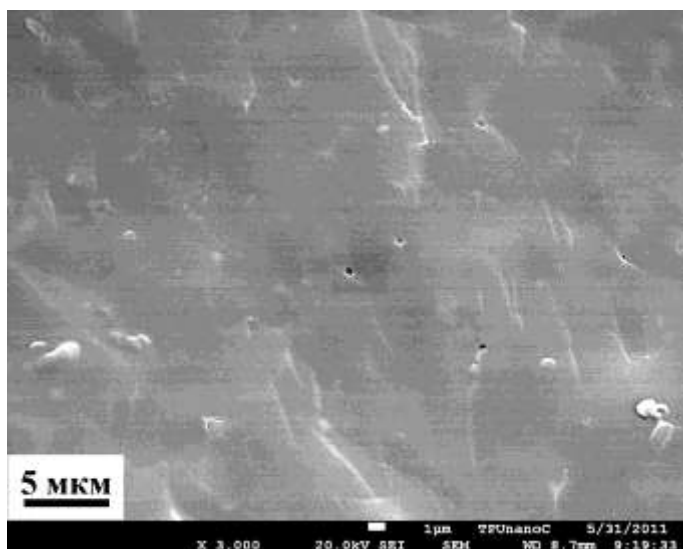


Рисунок 3 - СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики М5-П_{mix}, полученной при 2050 °С и 85 МПа

Керамические образцы в форме параллелепипеда (балочки), получены методом СПС в экспериментальной коллекторной пресс-форме, с размерами 35×4,5×4,5 мм.

Предел прочности на сжатие графитовой пресс-формы для спекания указанных балочек при высоких температурах СПС ограничивал давление подпрессовки СПС значениями не более 30 МПа.

С учетом этого обстоятельства и на основе результатов, изложенных в выше (для керамики В₄С на основе других типов исследуемых порошков), для изготовления образцов из В₄С-1%НП, В₄С-5%НП и В₄С-10%НП был выбран сле-

дующий режим СПС: $t_{cn} = 1950$ °С и $P = 30$ МПа, время выдержки 5 мин.

Сводная таблица 2 физико-механических свойств керамических образцов М5-П, М5-П_{mix}, В₄С-1%НП, В₄С-5%НП, В₄С-10%НП позволяет сравнить характеристики образцов, полученных при идентичных режимах.

Таблица 2 - Сводная таблица характеристик керамик на основе карбида бора, изготовленных при идентичных условиях ($t_{cn} = 1950$ °С, $P = 30$ МПа)

Тип порошкового материала	$\rho_{абс}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	E , ГПа
М5-П	2,48	98,4	17,24	4,22	н.д.
М5-П _{mix}	2,45	97,1	32,5	4,4	н.д.
В ₄ С-1%НП	2,50	99,2	36,9	5,12	385
В₄С-5%НП	2,52	100	38,1	6,0	500
В ₄ С-10%НП	2,50	99,2	36,5	5,6	379
Производитель	$\rho_{абс}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	E , ГПа
<u>Dynamic-Ceramic/CoorsTek</u>	2,49	98,8	25,5	н.д.	430
<u>AZOMaterials</u>	2,52	100	29-35,8	2,9-3,7	450-470
<u>3M Technical Ceramics</u>	>2,48	>98,4	26	5	410

Полученные результаты показывают, что спарк-плазменное спекание порошковой смеси В₄С с 5% добавки нанодисперсии при давлении подпрессовки $P=30$ МПа и $t_{cn} = 1950$ °С обеспечивает консолидацию в коллекторной пресс-форме 100%-плотных параллелепипедов со значениями H_v , K_{Ic} и E , превышающими характеристики известных зарубежных аналогов: AZOMaterials, 3M Technical Ceramics, Dynamic-Ceramic/CoorsTek.

Добавки нанодисперсии в количестве 5 мас.% достаточно для равномерного распределения частиц нанопорошка НП-Р1 по поверхности крупных частиц порошка-основы без образования агломератов (рис. 4 б), что в процессе СПС приводит к формированию в керамике совершенных межзеренных границ.

Добавки нанодисперсии в количестве 1 мас.% недостаточно для равномерного распределения частиц НП-Р1 по поверхности крупных микронных частиц (рис. 4 а), а частицы добавки в количестве 10 мас.% НП спекаются активно между собой в зерна с размерами более микрона но не активизирует спекание на границах крупных зерен (рис. 4 в).

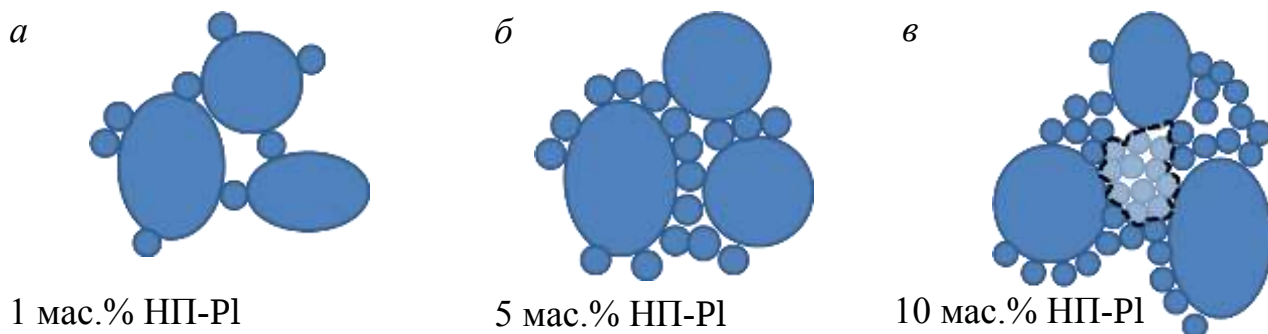


Рисунок 4 - Схематичное изображение распределения, в зависимости от концентрации, частиц нанопорошка НП-РІ по поверхности порошка основы МІ

Анализ СЭМ-изображения микроструктуры керамики из смеси V_4C_5 -5%НП с помощью программы ImageJ показал, что размер зёрен находится в диапазоне от 1 до 5 мкм; редко встречаются более крупные зерна. Зёрен размером менее 500 нм не обнаружено. Межзёренные границы практически незаметны, зёрна находятся в тесном контакте друг с другом. Наблюдается транскристаллитное разрушение керамики. Зёренную структуру достаточно сложно определить, так как самих зерен практически не видно. Межзеренные границы неразличимы. Аналогичная ситуация наблюдается для керамики V_4C_5 -1%НП и V_4C_5 -10%НП.

Описанная совершенная зеренная микроструктура в образцах керамики V_4C_5 -5%НП позволяет добиваться высоких показателей микротвердости и трещиностойкости (табл. 2).

С целью оптимизации процесса консолидации порошков ПИХТ проведено моделирование оптимальной упаковки этих порошков на основании полученных экспериментальных данных их гранулометрического состава.

Обработка полученных методом лазерной дифракции результатов гранулометрического анализа исследуемых порошков показала, что они состоят из четырёх-пяти классов частиц с логнормальным распределением в достаточно широком диапазоне размеров: от десятков нанометров до десятков микрометров.

Наглядное представление о влиянии грансостава и параметров классов частиц порошков на характеристики их упаковки даёт накопительный график вкладов этих классов в уплотнение, представленный на рисунке 5 а. В частности, самую плотную (при прочих равных условиях модели) упаковку создаёт образец ПИХТ-1(1), в котором нанодисперсия (класс 1) наиболее эффективно заполняет пространство между крупными частицами широкого и непрерывного фракционного состава.

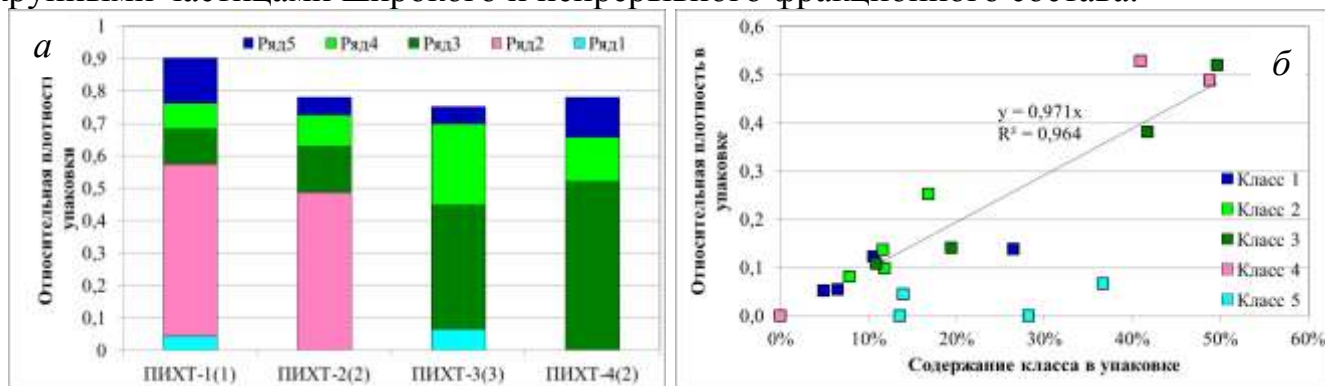


Рисунок 5 - Накопительный график плотности упаковки классов частиц различных порошков (а). Корреляция между относительной плотностью класса и его содержанием в модельной упаковке (б)

Полученные результаты моделирования позволяют сделать ряд выводов по оптимизационным исследованиям.

а) Основной вклад в плотность упаковки вносят классы частиц с наибольшим содержанием. При этом класс 5 с максимальным размером частиц оказывает минимальное влияние на прирост плотности, а для образцов ПИХТ-2(2) и ПИХТ-4(2) он оказался пренебрежимо малым.

б) Вклад наиболее тонкой фракции частиц (класса 1) в уплотнение всего порошка существенно зависит от разницы её среднего размера и размера следующего класса 2: чем больше эта разница, тем более эффективно нано- и субмикронные частицы класса 1 заполняют пространство между частицами крупных фракций.

в) Прерывание сплошного распределения частиц крупных фракций (в частности, отсутствие класса 4 в образцах ПИХТ-3(3) и ПИХТ-4(2)) отрицательно сказывается на плотности упаковки, что не всегда может быть скомпенсировано наличием отдельно стоящего класса тонкодисперсной фракции. Кроме того, прослеживается некоторая тенденция к прямо пропорциональной зависимости вклада каждого класса в уплотнение от его процентного содержания в упаковке (рис. 5 а).

Из порошков ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2) получены образцы керамики B_4C при следующих режимах СПС: $t_{cn} = 1850, 1950, 2050$ °С; $P = 17$ МПа и 30 МПа. Значения плотности керамики в зависимости от условий спекания находятся в диапазоне 74 – 99%.

Наибольшая плотность (98,6%) ожидаемо достигнута для образцов, спекавшихся при наибольшей температуре СПС – 2050 °С. Однако для образцов, спекавшихся при большем давлении подпрессовки ($P = 30$ МПа – пунктирные кривые) уже при 1950 °С достигались достаточно высокие плотности (более 94%), тогда как образцы тех же составов, но спекавшиеся под давлением $P = 17$ МПа (сплошные кривые), при 1950°С спекались лишь до плотностей менее 87%. Это указывает на существенное сопротивление высокотемпературной ползучести консолидируемых порошков ПИХТ.

Близкая к сферической и равноосная форма частиц компонентов композита АМг6- B_4C -W позволяет построить модель упаковки их смеси и оптимизировать соотношение компонентов смеси в модельных экспериментах по величинам среднего числа межчастичных контактов (координационное число N_c) и по плотности упаковки. Суммарное количество частиц представительного набора в таких моделях центральных упаковок (рис. 6) составляло от 20000 до 72000.

Увеличение парциального координационного числа с 1,78 до 4,29 в непрерывной матрице АМг6 достигается при увеличении содержания порошка сплава на 9 мас.% (с 65% до 74%). В этом случае прочность композита может быть повышена не менее чем в 2,5 раза, полагая, что материал матрицы является единственным компонентом консолидированной смеси, способным нести механические нагрузки, а прочность пористого материала прямо пропорциональна его плотности. Повышения прочности такого композита возможно также при использовании более высокодисперсного порошка карбида бора, частицы которого будут эффективно заполнить пространство между плотно упакованными частицами матричного сплава.

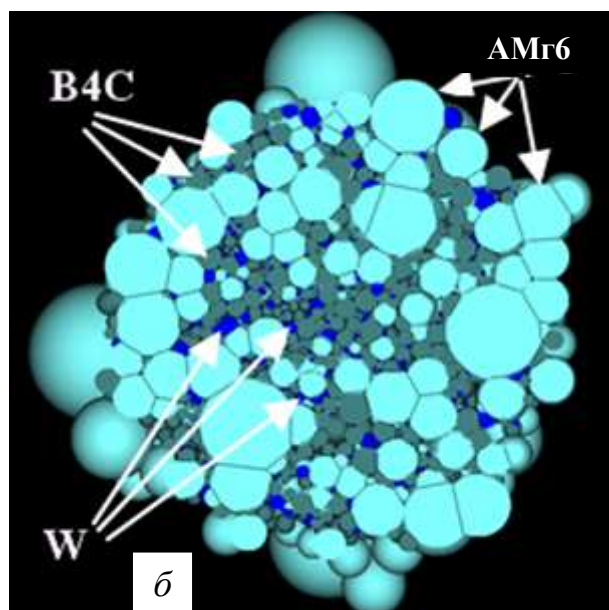
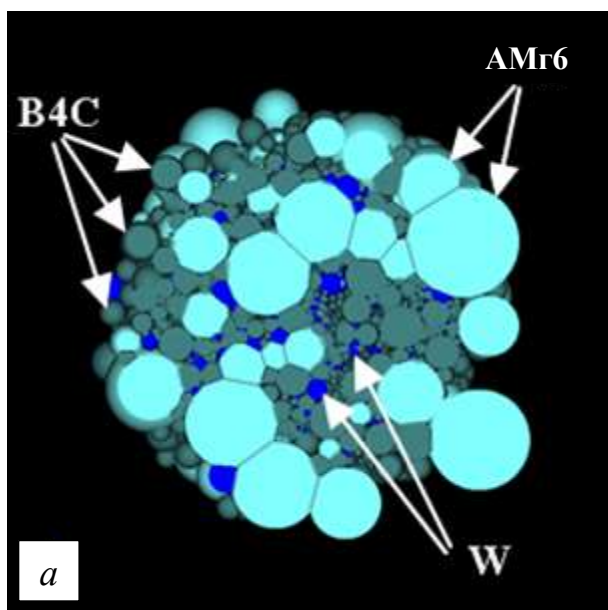


Рисунок 6 - Модели упаковки частиц компонентов смеси композита с минимально допустимым (а) и оптимальным по критерию плотности (б) содержанием матричного сплава и дисперсных наполнителей в состоянии после деформации пластичных материалов

Экспериментально высокотемпературную консолидацию композита проводили методом СПС. Для верификации результатов моделирования консолидации исследуемого композита в процессе СПС регистрировались изменения во времени текущих значений основных параметров спекаемых образцов: температура, давление подпрессовки, усадка по высоте.

Результаты такой конечно-разностной обработки позволяют с достаточной достоверностью описать изменение уплотнения порошкового материала в процессе SPS при малых скоростях изменений параметров спекания. На рисунке 7 а представлена диаграмма изменения пористости исследуемого композитного материала при монотонном изменении температуры СПС-процесса и при постоянном давлении подпрессовки. Экспериментальные данные представлены с учетом компенсации изменений объема образцов, обусловленных температурным расширением и упругой деформацией прессуемого порошка и пресс-формы.

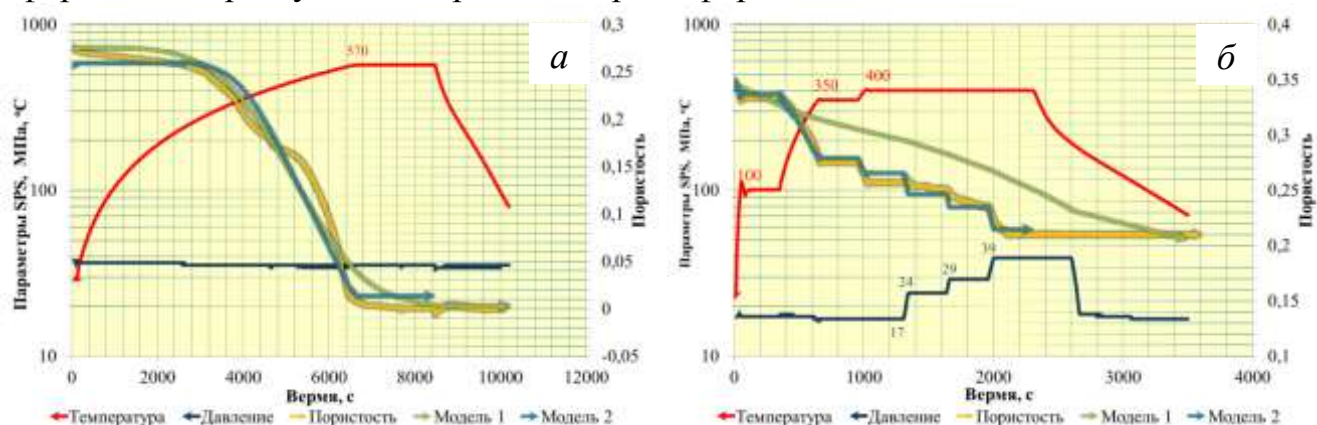


Рисунок 7 - Экспериментальное и модельное описание хода кривой изменения пористости композита состава 65%AMr6+15%B4C+20%W (а) и состава 65%AMr6+15%B4C+20%W (б) с немонотонным изменением режимов СПС

Известная модель степенной ползучести («Модель 1») обеспечивает минимальное (до 1,5%) отклонение расчётной пористости образца от экспериментальных значений в пределах изменения пористости от 27,6% до 0.

На рисунке 7 б представлены результаты эксперимента со ступенчатым изменением параметров СПС: температуры (100, 350, 400 °С), давления подпрессовки (17, 24, 29, 39 МПа). Полученная в эксперименте немонотонная кривая пористости описывается Моделью 1 с существенной погрешностью. Причина заключается в том, что исследуемый композиционный материал в слабой степени проявляет свойства ползучести под давлением в диапазонах температур до 500 °С, демонстрируя принцип «предельного напряженного состояния», характерный для порошковых материалов при обычном статическом прессовании. В этом случае пористость материала быстро меняется при изменении давления или температуры, но слабо зависит от времени при неизменных параметрах спекания, так как дальнейшее снижение сопротивления деформированию возможно только вследствие увеличения давления или изменения реологических характеристик материала при повышении температуры.

В эксперименте, представленном на рис. 7 б, пористость, достигнутая при максимальных параметрах СПС, осталась достаточно высокой (21% - экспериментальная кривая пористости в диапазоне более 2000 с). Пористость не может быть снижена по описанным выше причинам, однако Модель 1 подразумевает дальнейшую ползучесть материала, если беспористое состояние ещё не достигнуто, а воздействие температуры и давления продолжается. Таким образом, Модель 1 адекватно описывает СПС-процесс консолидации композитного материала до беспористого состояния только при монотонно изменяемых параметрах воздействия.

В отличие от Модели 1, описание процесса консолидации композита предложенным уравнением 1 (далее «Модель 2») удовлетворительно согласуется с экспериментом при СПС-консолидации с монотонным изменением температуры, при постоянном давлении подпрессовки (рис. 7 б). Модель 2 не способна описать текучесть материала, находящегося при неизменном механическом напряжении P и температуре T , не даёт адекватного результата для процессов охлаждения и снятия нагрузки. Однако в области повышения нагрузки и температуры Модель 2 с высокой достоверностью описывает кривую изменения пористости θ даже при немонотонном ступенчатом изменении этих параметров воздействия (рис. 7 б).

$$\theta = -b \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{кр}} + \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^n \right) \quad (1)$$

где, b – эмпирический коэффициент интенсивности уплотнения, $P_{кр}$ – давление прессования, обеспечивающие достижение беспористого состояния, $T_{пл}$ – температура плавления материала, n – эмпирический коэффициент уплотнения, зависящего от температуры.

Таким образом, в результате моделирования и экспериментальной верификации процесса СПС-консолидации исследуемого композита (65%АМг6+15%B₄C+20%W) получены следующие выводы:

1) Для приготовления смеси компонентов композита с максимальным заполнением целесообразно использовать дискретно-элементное моделирование на основе параметров функции распределения частиц реальных порошков.

2) Оптимальным соотношением компонентов является состав (74%АМг6+6%B₄C+20%W), который имеет максимально плотную упаковку частиц всех компонентов и после деформации 25% образует связную матрицу из АМг6 со средним координационным числом прочных контактов более 4 и плотностью каркаса матрицы 0,67. Достигнутая плотность такого композита после обычного статического прессования при комнатной температуре под давлением 750 МПа составила 91,6%.

3) Свободное спекание не приводит к консолидации исследуемого композита. СПС консолидация композита при $t_{cn} = 490$ °С, $\tau = 10$ мин., $P = 39$ МПа обеспечивает 100% плотности.

4) Поведение порошкового материала композита при спекании в основном определяется текучестью при повышении давления, обусловленной его реологическими характеристиками при температуре спекания.

5) Модель степенной ползучести хорошо описывает процессы СПС-консолидации композита до беспористого состояния при монотонно изменяемых режимах СПС.

6) Для моделирования уплотнения с относительно быстрыми и немонотонными изменениями режимов СПС целесообразно использовать логарифмическое уравнение прессования, дополненное компонентой деформации при изменении температуры

Процесс хрупкого разрушения при микровдавливании можно условно разделить на две стадии. На первой стадии происходит зарождение и рост трещин в районе отпечатка, протяженность этой стадии определяется величиной нагрузки ($P_{инд}$) и зависит от хрупких и прочностных свойств материала (чем более хрупок и менее прочен материал, тем нагрузка $P_{инд}$ завершения этой стадии меньше). На второй стадии в районе отпечатка процесс хрупкого разрушения сопровождается смыканием магистральных трещин и локальным отслоением поверхностных участков вокруг отпечатка. Образуется скол.

Обращает на себя внимание факт, что образование “лепестков” на поверхности керамики наблюдается уже примерно через 20 с после снятия нагрузки.

На образцах наблюдаются медианные и латеральные трещины (рис. 8), фронт и направления распространения которых в целом совпадают с модельными представлениями и результатами исследования разрушений монокристаллического материала, а частные отличия в масштабах, количестве и глубине залегания могут быть обусловлены их торможением на границах зёрен и остаточных порах. Анализ распределения средних напряжений на поверхности нагружения подтверждает сделанные выводы хорошим совпадением достаточно сложных контуров выхода латеральных трещин на поверхность образца из карбида бора, а также их пересечения с медианными трещинами, с контурами изолиний этих напряжений.

Анализ полученных экспериментальных и расчётных данных показал, что размер откольного разрушения керамики не имеет явной корреляции с величиной остаточной пористости, но обнаруживает корреляцию с содержанием нанодобавки. Правоммерно предположить, что зернограничная структура оказывает большее влияние на масштаб распространения трещин в исследуемом поликристаллическом материале, чем его пористая структура.

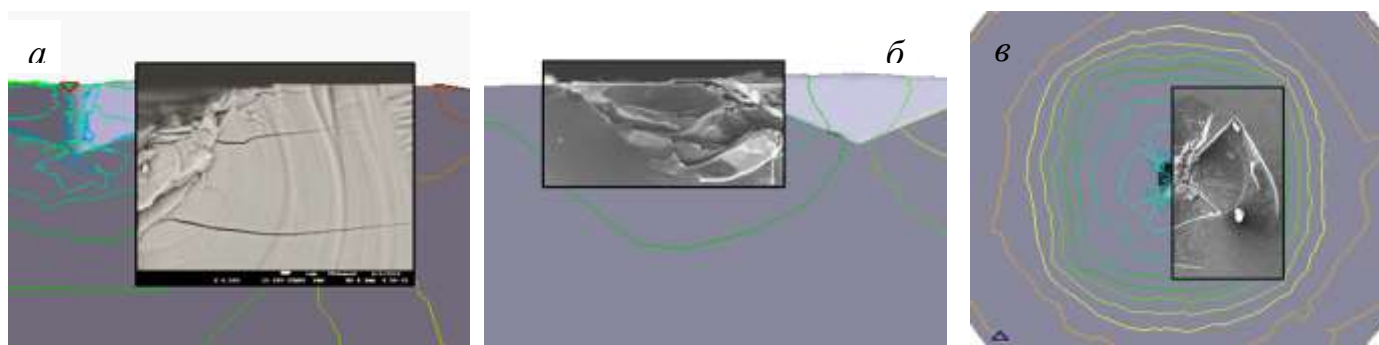


Рисунок 8 - Сопоставление контуров изолиний средних напряжений, действующих на поверхности зоны модельного индентирования, с контурами экспериментально полученных линий выхода (в) на поверхность реального образца карбида бора медианных (а) и латеральных (б) трещин

Дальнейшее развитие СПС технологии должно заключаться в ее адаптации к серийному (промышленному) производству изделий сложной формы. Это в свою очередь, приводит к необходимости модификации прессовой оснастки для формования таких изделий. Одним из перспективным способом компактирования, позволяющим провести промышленную адаптацию СПС, является метод коллекторного прессования.

Результаты предварительного моделирования процесса деформации порошкового тела представлены на рисунке 9. Для наглядности распределения изолиний по объему порошкового тела на нём выполнено сечение по плоскости, совпадающей с осью прессования.

Наблюдается характерное искривление слоёв прессовки в сторону неподвижного (нижнего) пуансона (рис. 9 а, в). Максимальная степень уплотнения наблюдается в месте контакта прессующего пуансона с порошковым телом и снижается по мере удаления от него, образуя тем самым участки неравномерного распределения плотности. На рисунке 9 б, г наблюдаются области одинаковой деформации, которая более однородна при коллекторном способе. В этом случае, распределение плотности по объему изделия равномерно на протяжении всего процесса, присутствуют локальные участки перенапряжения на кромках изделия, обусловленные непосредственным контактным взаимодействием подвижных боковых формообразующих элементов и уплотняемого тела. Средняя, в каждом перпендикулярном оси прессования сечении, плотность слоя остаётся постоянной на любой высоте порошкового тела.

Представленная модель подтверждает работоспособность и надежность разрабатываемого процесса коллекторного прессования и была применена для конструирования графитовых коллекторных пресс-форм для изготовления керамических изделий в форме параллелепипедов (рис. 10 а), шестигранных призм (рис. 10 б), например, бронезащитных элементов из керамики B_4C с указанными геометрическими формами.

Апробация разработанных и сконструированных пресс-форм проведена на установке СПС Labox-1575 (Dr. SinterLand). При температуре $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 30 МПа удалось получить 100% плотные керамические изделия в форме балочек и шестигранников из порошковых смесей карбида бора B_4C -1%НП, B_4C -5%НП, B_4C -10%НП, что подтверждено соответствующими протоколами испытаний и актом приемочных испытаний ХК ОАО «НЭВЗ-Союз».

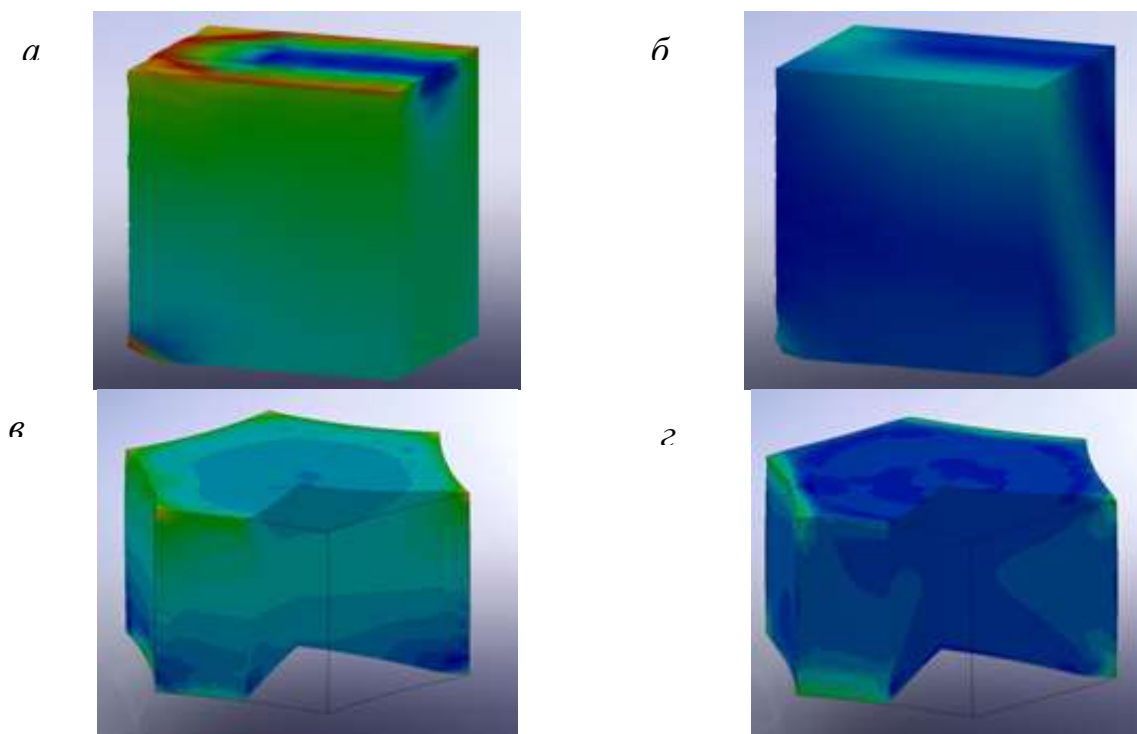


Рисунок 9 - Эпюры напряжения при формовании параллелепипеда и шестигранной призмы из сухого порошка карбида бора B_4C обычным одноосным статическим прессованием (а, в) и коллекторным методом (б, г)

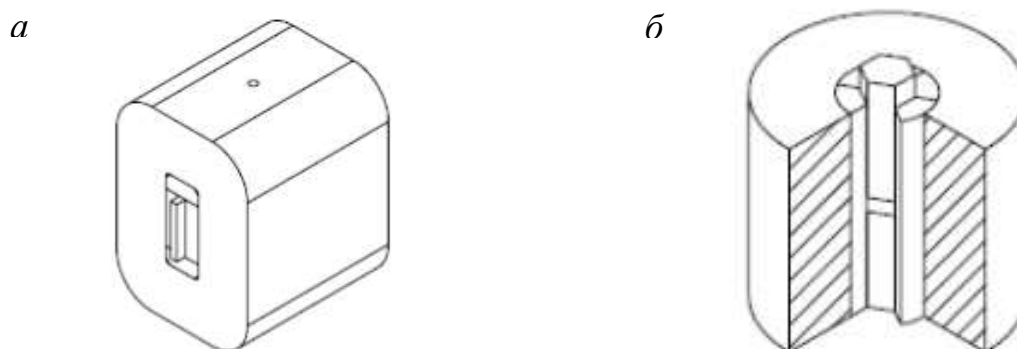


Рисунок 10 - Конструкция коллекторных пресс-формы для изготовления изделий в форме параллелепипеда (а) и в форме шестигранной призмы (б)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Для спекания высококачественной керамики B_4C методом СПС допустимо применение порошков с содержанием примесных элементов (свободный бор, углерод, H_3BO_3 , CaB_4O_7) в количестве до 17%. В процессе СПС они удаляются испарением или вступают во взаимодействие с образованием основной фазы B_4C (до 99%). Наиболее предпочтительными являются порошки полидисперсного состава, смеси микронных и субмикронных (нано) порошков.

2. Оптимальный состав смеси формируется на основании моделирования количественного содержания фракций порошков конкретных производителей с учетом экспериментально определенного гранулометрического состава:

- для порошка B_4C М1 оптимальной является добавка 5% нанофракции НП-Р1; керамика из такой смеси спекается методом СПС при меньшем давлении подпрессовки (30 МПа) и имеет наилучший комплекс физико-механических свойств (плотность 100%, трещиностойкость $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, микротвердость 38,1 ГПа);

• для металломатричного композита АМг6/В₄С/В оптимальным является состав 74%АМг6+6%В₄С+20%W, в котором при смоделированной деформации 25% формируется связная матрица АМг6 со средним координационным числом более 4 и плотностью каркаса 0,67. Экспериментально измеренная плотность такой смеси после холодного прессования давлением 800 МПа составила более 95%, что на 10% превышает лучшие показатели для известной смеси этого композита (65%АМг6+15%В₄С+20%W). СПС консолидация композита 65%АМг6+15%В₄С+20%W при 490°С / 39 МПа / 10 мин. обеспечивает формирование 100%-плотного композита с наибольшими значениями микротвердости (4,2 ГПа) и упругого модуля (98,62 ГПа).

3. Смоделированное распределение напряжений в керамике В₄С при статическом локальном нагружении в процессе индентирования хорошо коррелирует с экспериментальной картиной разрушения. Разрушение начинается с образования области сдвиговых напряжений; при снятии сжимающей нагрузки эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, которые при достижении критической величины приводят к отрыву материала между радиальными трещинами, исходящими из углов отпечатка. Образование таких “лепестков” на поверхности керамики растянуто по времени и наблюдается в течение 20 с после снятия нагрузки. Содержание нанодобавки влияет на размер области откольного разрушения керамики В₄С: увеличение содержания нанодобавки с 1 до 10 мас.% НР-Р1 снижает размер области разрушения на 34%.

4. Оптимальными режимами СПС для спекания керамики В₄С из порошка М5-П являются 1950 °С / 90 МПа, при которых плотность достигает 98,4%, микротвердость – 36,50 ГПа, трещиностойкость – 5,62 МПа·м^{1/2}. Добавление в этот порошок 10 мас.% субмикронного порошка М5-П повышает микротвердость на 16%, трещиностойкость на 69%. Наилучший комплекс физико-механических свойств керамики из такой смеси достигается при режимах СПС 2050 °С / 90 МПа: плотность – 98%, микротвердость – 47,9 ГПа, трещиностойкость – 15,0 МПа·м^{1/2}. Для порошка ПИХТ-1(1) увеличение давления подпрессовки на 13 МПа приводит к повышению плотности на 11-12% при температурах СПС 1900, 1950 °С и на 3,4% при температуре 2050 °С.

5. Модель степенной ползучести позволяет с приемлемой достоверностью описать процессы спекания исследуемого композита до беспористого состояния только при плавно изменяемых режимах СПС. Процесс уплотнения композита с произвольно задаваемыми и быстрыми изменениями режимов с высокой достоверностью описывает безразмерное логарифмическое уравнение прессования, дополненное компонентой учёта деформации за счёт температурного воздействия.

6. Технология совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования позволила изготовить 100% плотные изделия из карбида бора: бронеэлементов в форме шестигранных призм и параллелепипедов. Конечноэлементное моделирование коллекторной схемы прессования целесообразно использовать для оптимизации графитовой пресс-формы, позволяющей изготавливать методом СПС изделия повышенной сложности.

Публикации по теме работы:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. **Хасанов, А.О.** Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS / Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бирюков Ю.А., Качаев А.А., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Милованова Т.В. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т.55. – №5/2. – С.270–275.
2. **Хасанов, А.О.** Откольное разрушение поверхности керамик при индентировании / Хасанов О.Л., Струц В.К., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Качаев А.А., Милованова Т.В., Хасанов А.О., Омаров Г.Ж. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т.55. – №5/2. – С.276–282.
3. **Хасанов, А.О.** Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда / Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Соколов В.М., Качаев А.А., Валова Я.В. // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т.320. – №2. – С.58–62.
4. **Хасанов, А.О.** Характер разрушения поверхности керамики B_4C при локальном нагружении / Хасанов О.Л., Струц В.К., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Двилис Э.С., Качаев А.А., Хасанов А.О., Бирюков Ю.А. // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №2. – С.41–47.
5. **Хасанов, А.О.** Керамические материалы на основе карбидов кремния и бора / Буцык О.В., Хабас Т.А., Качаев А.А., Хасанов А.О., Двилис Э.С. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.56. – №7/2. – С.182–188.
6. **Хасанов, А.О.** Влияние добавок наноструктурных фракций порошка на физико-механические свойства керамик карбида бора / Хасанов О.Л., Струц В.К., Шулепов И.А., Хасанов А.О., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Омаров Г.Ж. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.56. – №7/2. – С.361–367.
7. **Хасанов, А.О.** Физико-механические свойства образцов карбида бора, изготовленных из порошков с добавками наночастиц / Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Шулепов И.А. // Известия вузов. Физика. 2013. – Т.56. – №12/2. – С. 222–225.
8. **Хасанов, А.О.** Структура бимодальных порошковых смесей карбида бора / Петюкевич М.С., Иванов Ю.Ф., Хасанов О.Л., Качаев А.А., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Братухина А.С. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т.57. – №9/3. – С. 202–208.
9. **Хасанов, А.О.**, Влияние физических свойств порошка B_4C на прочностные свойства керамики, полученной SPS спеканием / Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Хасанов А.О., Петюкевич М.С., Братухина А.С., Пан Ю. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т.57. – №9/3. – С. 252–256.

Статьи в международных изданиях, индексируемых в Scopus:

10. **Khasanov, A.** Nanoscaled grain boundaries and pores, microstructure and mechanical properties of translucent $Yb:[Lu_xY_{(1-x)}O_3]$ ceramics / O.Khasanov, V.Osipov, E.Dvilis, A.Kachaev, A.Khasanov, V.Shitov. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V.509. – S.1. – P. S338–S342.
11. **Khasanov, A.** Development of B_4C Nanostructured Ceramics / O.Khasanov, E.Dvilis, A.Khasanov, A.Kachaev, Z.Bikbaeva, V.Polisadova, T.Milovanova // Proceedings of the 7th Int. Forum on Strategic Technology IFOST 2012. – Tomsk. – 2012. – V.1. – P. 469–471.

12. **Khasanov, A.** Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline MgAl_2O_4 spinel depending on SPS conditions / O.Khasanov, E.Dvilis, A.Khasanov, E.Polisadova, A.Kachaev. // *Physica Status Solidi C*. – 2013. – V.10. – No.6. – P. 918–920.
13. **Khasanov, A.O.** Influence of ultradispersed fraction of boron carbide powder on strength properties of the ceramics manufactured by SPS method / Khasanov O.L., Dvilis E.S., Khasanov A.O., Bikbaeva Z.G., Polisadova V.V., Milovanova T.V. // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V.872. – P. 45-51.
14. **Khasanov, A.O.** Pattern of the B_4C Ceramics Surface Deformation at Local Loading / Dvilis E.S., Khasanov O.L., Bikbaeva Z.G., Polisadova V.V., Struts V.K., Omarov G.Z., Khasanov A.O. // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V.872. – P. 60-64.
15. **Khasanov, A.O.** Influence of Physical Properties of B_4C Powder on the Strength Properties of the Ceramics Manufactured by SPS Sintering / Khasanov O.L., Dvilis E.S., Bikbaeva Z.G., Polisadova V.V., Khasanov A.O., Petukevich M.S., Milovanova T.V. // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V.1085. – P. 312-315.

Другие публикации:

16. Khasanov, O. Development of B_4C Nanostructured ceramics / O. Khasanov, E. Dvilis, **A. Khasanov**, A. Kachaev // *Proceedings of IFOST 2012. The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST 2012*. – 2012. – V. 1. – P. 469-471.
17. Khasanov, O. Increased properties of the B_4C ceramics produced by SPS method using fraction of submicron powder / O. Khasanov, Z. Bikbaeva; **A. Khasanov** // 10th CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. Program and Abstracts. – Fraunhofer: Fraunhofer IKTS, 2012. – P. 78.
18. Хасанов, О.Л. Свойства бронекерамики B_4C , изготовленной методом SPS с применением ультрадисперсного порошка / О. Л. Хасанов, **А. О. Хасанов**, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, Э. С. Двилис // Сб. докладов международной научно-практической конференции «Средства индивидуальной бронезащиты». – М.: Информационное агентство «Оружие России», 2013. – С. 26.
19. Хасанов, О. Л. Свойства керамик SiC , B_4C , изготовленных с применением нанопорошков / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. А. Качаев, **А. О. Хасанов** // V Всероссийская конференция по наноматериалам: сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 280-281.
20. Khasanov, O. Application of SPS Technique for Sintering Different Kinds of Ceramics Using Nanostructured Powders / O. Khasanov, E. Dvilis, **A. Khasanov** // Abstracts of Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure. 19th SPS Forum. IMR Tohoku University, Sendai. – 2014. – P. 22-28.
21. Khasanov, O. Spark plasma sintering of metal-matrix composites with hard ceramic and refractory metal inclusions: modeling and experimentation / O. Khasanov, E. Olevsky; E. Dvilis; **A. Khasanov** and oth. // 14th International Conference of the European Ceramic Society. Book of abstracts. – Abstracts available in the USB only.
22. Khasanov, O. Collector dies for increasing the applied pressure at SPS of parts having special shapes / O. Khasanov, E. Dvilis; **A. Khasanov**, A. Kachaev // Abstracts of the Int. Conf. on Sintering 2014. – Dresden. – 2014. – P. 296-297.