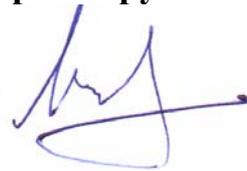


на правах рукописи



Акарачкин Сергей Анатольевич

**СВОЙСТВА КОРУНДО-ЦИРКОНИЕВОЙ НАНОКЕРАМИКИ,
ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ
МЕТОДАМИ РАДИАЛЬНОГО ПРЕССОВАНИЯ И ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 05.09.02 - Электротехнические материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2012

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

Научный руководитель:

Анненков Юрий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Троян Пётр Ефимович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ «Томский университет систем управления и радиоэлектроники», зав. кафедрой «Физическая электроника»

Гынгазов Сергей Анатольевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», старший научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников

Ведущая организация:

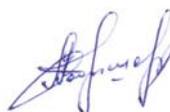
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится 26 декабря 2012г. в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.269.10 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу 634034, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан 26 ноября 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Д 212.269.10 д. ф.-м. н., профессор



Кабышев А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Технический прогресс ставит перед материаловедением задачи по созданию новых материалов с уникальными эксплуатационными свойствами. Такие структуры должны выдерживать воздействие высоких температур и механических сил, работать в агрессивных средах, активно сопротивляться абразивному износу, а так же обладать высокими значениями трещиностойкости, прочности и твердости. Всеми указанными свойствами обладает корундо-циркониевая (КЦ) керамика. Это материал будущего. Литературные источники свидетельствуют о том, что при переводе КЦ-керамики в нанокристаллическое состояние её эксплуатационные характеристики значительно улучшатся, кроме того, в КЦ-нанокерамике могут проявляться качественно новые эффекты, имеющие квантово-механическую природу, например, явление высокотемпературной сверхпластичности.

В последнее время в связи с развитием машиностроения, лазерной техники и других отраслей промышленности сильно возрос интерес к длинномерным изделиям из керамики, например, в качестве заготовок для производства свёрл, резцов и фрез, различных трубчатых изделий, рабочих тел твердотельных лазеров, сопел пескоструйных аппаратов, МГД-генераторов, топливных элементов и другой продукции.

Единственным эффективным способом изготовления длинномерных прессовок из оксидных нанопорошков является метод магнитно-импульсного радиального прессования. Эта технология значительно превосходит по плотности компактов метод литья под давлением, кроме того она более технологична и безопасна в сравнении с методом, основанным на применении взрывчатых веществ.

В работе использовались нанопорошки, полученные плазмохимическим методом на СХК (г. Северск). Этот метод обеспечивает высокую производительность и пригоден для промышленного применения. Однако порошки содержат до 20 % полых сфероидов. С целью повышения технологичности плазмохимических нанопорошков применялась предварительная механоактивация: статическое одностороннее осевое прессование давлением 350 МПа и последующий помол в конусной мельнице-дробилке «ВКМД 6».

Для производства нанокерамики, в отличие от других авторов, были применены высокоинтенсивные воздействия магнитных, электрических полей и плазменных потоков. Представленные технологии объединяет идеология сильноточной электроники.

Под руководством проф. Иванова В. В. в Институте электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург) разработан ряд магнитно-импульсных прессов для осевого и радиального компактирования оксидных нанопорошков. Мы продолжили эти работы: добавили высокотемпературное вакуумирование нанопорошка, совместили схемы Θ - и Z-пинчей.

Среди технологий активированного спекания наиболее перспективным является искровое плазменное (ИП) спекание. Данный метод характеризуется высокой скоростью нагрева и малым временем спекания, что позволяет получать керамику с наноразмерным зерном при пониженных температурах. В нашей работе так же использована технология искрового плазменного спекания.

Большая научная и практическая значимость ожидаемых результатов определяет актуальность данной темы.

Цель работы

Исследование свойств длинномерных компактов и КЦ-нанокерамики, полученных РМИ-прессованием из плазмохимических нанопорошков, а также изделий изготовленных методом искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи.

1. Разработать и изготовить радиальный магнитно-импульсный пресс, совмещающий схемы Θ - и Z-пинчей и реализующий высокотемпературную вакуумную дегазацию.
2. Установить влияние режимов РМИ-прессования и термического спекания компактов, а также температурных режимов ИП-спекания на прочностные характеристики КЦ-нанокерамики.
3. Разработать физико-математическую модель искрового плазменного спекания нанокерамики.
4. Исследовать структуру и механические свойства полученной оксидной нанокерамики методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, дилатометрии, измерением твёрдости и трещиностойкости.

Научная новизна результатов работы

1. Впервые для радиального импульсного прессования КЦ-нанопорошков одновременно использованы явления сжатия облицовки пресс-инструмента магнитным полем собственного тока (Z-пинч) и внешним аксиальным магнитным полем соленоида (Θ -пинч).
2. Установлена оптимальная длительность (120-140 мкс) фронта давления при РМИ-прессовании с использованием Z- и Θ -пинчей, обеспечивающая постоянство ($\pm 3\%$) по длине физико-механических свойств длинномерных (до 100 мм) компактов.
3. При РМИ-прессовании плазмохимического нанопорошка оксида алюминия предварительная высокотемпературная дегазация обеспечивает более интенсивное уплотнение компактов. В случае давления менее 1200 МПа в не вакуумированных образцах адсорбаты, выступая в качестве естественной межчастичной смазки, способствуют получению более плотных компактов на (2-3) % в сравнении с вакуумированными образцами.
4. Предложена физико-математическая модель ИП-спекания нанокерамики, основанная на явлении активация термодиффузионного массопереноса из-за локальных температурных градиентов. Достоверность

модели подтверждается сравнением расчётного времени ИП-спекания с экспериментальным значением.

Практическая значимость работы

1. Разработана новая конструкции РМИ-пресса совмещающего схемы Θ - и Z-пинчей и высокотемпературную вакуумную дегазацию нанопорошка (патент на полезную модель № 116384).
2. Предложена методика расчёта давления РМИ-прессования, в основе которой лежит процесс разряда конденсатора на активно-индуктивную нагрузку, с использованием T-образной схемы замещения. Результаты расчёта подтверждены данными программного комплекса COMSOL Multiphysics.
3. Результаты работы используются на ОАО "НПЦ "Полус" в ОКР по разработке подшипников скольжения (акт внедрения).
4. Компакты, полученные на разработанном РМИ-прессе, имеют малый разброс плотности по длине ($\leq 3\%$) и рекордную плотность для оксида алюминия (71%), что позволяет изготавливать уникальные длинномерные изделия.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Совмещение схем Θ - и Z-пинчей в конструкции РМИ-пресса обеспечивает увеличение плотности компактов за счёт дополнительного нагрева проводящей оболочки, что облегчает её пластическую деформацию.
2. При РМИ-прессовании давлением ниже 1200 МПа нанопорошков оксида алюминия адсорбаты, выступая в качестве естественной межчастичной смазки, способствуют получению более плотных компактов в сравнении с нанопорошком подвергнутому вакуумированию.
3. В циркониевой нанокерамике, полученной термическим спеканием РМИ-компактов, отсутствует характерный эффект высокотемпературного разуплотнения, что объясняется малой величины внутренних механических напряжений.
4. При ИП-спекании большие локальные температурные градиенты между контактной областью и периферией частиц активируют термодиффузионный массоперенос, что позволяет получить мелкое зерно из-за снижения требуемых температуры и времени спекания.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на научно-технической конференции молодых специалистов "Электронные и электромеханические системы и устройства", секция №4 "Технология производства приборов и устройств" (Томск 2008 г.); научно-технической конференции молодых специалистов, секция №4 "Производство космических аппаратов" (Железногорск, 2008 г.); XVIII

научно-технической конференция “Электронные и электромеханические системы и устройства” (Томск 2010 г.); первой научно-технической конференции “Современное состояние, перспективы развития технологии и производства керамики” (Новосибирск, 2009 г.); IV международной научно-технической конференции “ Электромеханические преобразователи энергии”, секция № 3 “Электротехнические материалы и изделия” (Томск, 2009 г.); V юбилейной международной научно-технической конференции “Электромеханические преобразователи энергии”, секция №3 “Электротехнические материалы и изделия” (Томск, 2011 г.).

Публикации.

По содержанию работы и основным результатам исследований опубликовано 10 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 145 страницах, работа проиллюстрирована 41 рисунком и 20 таблицами, список цитируемой литературы состоит из 117 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана краткая характеристика диссертации, обоснована актуальность, сформулирована цель. Определены задачи исследований, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

В первой главе, посвященной анализу литературных источников по теме работы, рассмотрены данные о структуре, фазовым модификациям, свойствам и высоко эффективным технологиям производства оксидной нанокерамики. Дан обзор источников по методам статического и динамического прессования порошков, особое внимание уделено изготовлению длинномерных компактов. Отдельно рассмотрен метод искрового плазменного спекания нанокерамики. Проанализированы работы по свойствам керамики, полученной методами магнитно-импульсного (МИ) прессования и активированного спекания. Литературный обзор позволил обосновать актуальность темы и сформулировать задачи работы.

Во второй главе представлены результаты разработки радиального магнитно-импульсного пресса. В основу работы РМИ-пресса положены явления сжатия пучка заряженных частиц (Θ - и Z -пинчи) впервые обнаруженные при изучении плазмы. На рис. 1 *a* схематично показан проектируемый РМИ-пресс, состоящий из многовиткового цилиндрического индуктора 1, в рабочее пространство которого помещена проводящая оболочка – контейнер 2 (далее оболочка) для прессуемого порошкового материала 3. Оболочка 2 и индуктор 1 включены последовательно в цепь ёмкостного накопителя 4. Для нагрева оболочки 2 используется автотрансформатор 5.

Взаимодействие магнитных полей разрядного тока индуктора I и наведённого тока в оболочке 2 приводит к возникновению пинч-сил и к сжатию оболочки по схеме Θ -пинча. Соединённая последовательно индуктору I оболочка 2 дополнительно сжимается магнитным полем собственного тока (Z -пинч).

Совмещение схем Θ - и Z -пинчей в конструкции РМИ-пресса

Использованное конструктивное решение по совмещению схем Θ - и Z -пинчей при создании РМИ-пресса позволяет более активно разогревать медную оболочку в процессе прессования, облегчая её пластическую деформацию, что эквивалентно увеличению давления прессования. Согласно расчётам, в процессе разряда ёмкостного накопителя, на использованных режимах работы, температура оболочки составляла (80-120) °С, по данным [1] динамический коэффициент упругости меди при этом снижается с 108 до 95 ГПа (на 12 %).

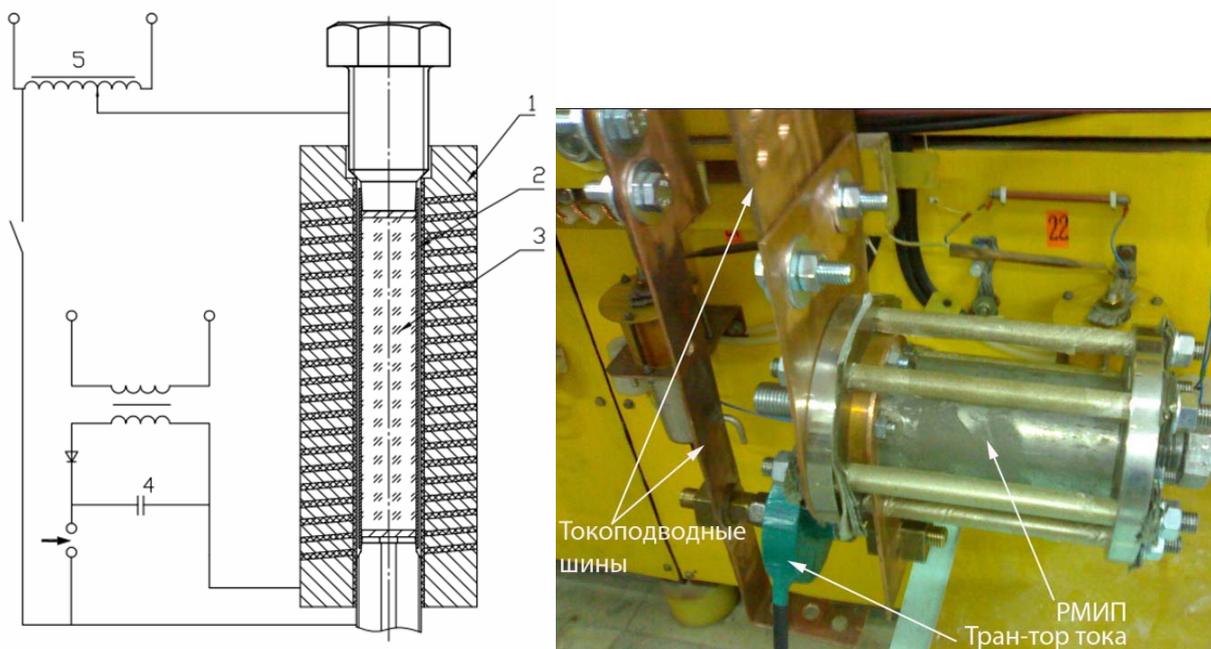
Основное давление и нагрев оболочки создаётся Θ -пинчем. Вклад Z -пинча в обоих случаях находится на уровне 5 %. Важным преимуществом совмещённых схем Θ - и Z -пинчей является уменьшение электродинамических усилий на конструкцию пресса, что увеличивает его ресурс работы. В данном случае проводящая оболочка (Z -пинч) является надёжно закреплённым электродом, по которому отводится ток от индуктора обратно в цепь накопителя энергии. Нет необходимости вести по поверхности РМИ-пресса дополнительную ошиновку.

На данный момент конструктивные особенности РМИ-пресса не позволяют напрямую измерить давление прессования, определить величину развиваемого давления возможно расчётным путём. Известны работы по моделированию РМИ-прессования нанопорошков [2, 3]. Указанные методики расчёта оперируют системами дифференциальных уравнений.

Методика расчета давления

В данной работе давление прессования определялось по математической модели, основанной на Т-образной схеме замещения (Т-модель) РМИ-пресса с учётом индуктивной связи между индуктором и проводящей оболочкой [4, 5]. В основу модели заложен процесс разряда конденсатора на RL цепь.

Усилие сжатия оболочки определяется суммой двух составляющих: сила Ампера F_a (Θ -сжатие) и силой Лоренца F_l (Z -сжатие). В проведённых экспериментах по РМИ-прессованию основное давление создавалось магнитным полем многовиткового индуктора (Θ -сжатие).



а

б

Рис. 1. а) схема РМИ-пресса: 1-индуктор, 2-оболочка, 3-порошковый материал, 4-ёмкостной накопитель, 5-автотрансформатор; б) общий вид РМИ-пресса.

Ниже представлены формулы для расчета усилия сжатия оболочки.

$$F(t) = F_n(t) + F_a(t) \quad (1)$$

$$F_n(t) = \frac{\mu \cdot \mu_0 \cdot Q \cdot I(t) \cdot V}{\pi \cdot d_1} \quad (2)$$

$$F_a(t) = \frac{\mu \cdot \mu_0 \cdot I(t) \cdot I_2(t)}{2 \cdot \Delta D} \cdot (d \cdot n + d_1) \quad (3)$$

где μ – магнитная проницаемость среды; Q – заряд, протекающий через оболочку, Кл; I – величина разрядного тока в индукторе, А; V – скорость движения электронов по оболочке в, м/с; d_1 – наружный диаметр оболочки, м; I_2 – индуцированный ток в оболочке, А; ΔD – расстояние между оболочкой и индуктором, м; d – средний диаметр индуктора, м; n – количество витков индуктора. Давление прессования рассчитывалось по формулам 1-3, токи оценивались на основании Т-образной схемы замещения РМИ-пресса.

В процессе РМИ-прессования регистрировался ток в цепи ГИТа при помощи трансформатора тока и запоминающего осциллографа.

Дополнительно произведен расчёт величины давления РМИ-прессования в программе COMSOL Multiphysics. Данный программный пакет предназначен для конечно-элементного (КЭ) моделирования в различных областях физики. Работа COMSOL Multiphysics строится на численном решении дифференциальных уравнений в частных производных.

Из-за конструктивных особенностей затруднительно измерить давление, развиваемое РМИ-прессом. Достоверность расчетных данных доказана сопоставлением результатов независимых методик: КЭ-моделирование в программном пакете COMSOL Multiphysics и математической модель на основе Т-образной схемы замещения.

Проведён тепловой расчёт по заданной температуре нагрева нанопорошка до 200 °С для определения требуемой мощности автотрансформатора тока 5 (рис. 1). В основу расчёта положен метод теплового подобия [6].

Разработанный РМИ-пресс характеризуется плавно нарастающим импульсным давлением, что сказывается на малом разбросе плотности компактов по длине. Максимальное давление 3 ГПа. Зарядное напряжение ёмкостного накопителя энергии не превышает 2 кВ, при его работе отсутствуют ионизирующие явления. Разрядный ток в цепи РМИ-пресса не превышает 175 кА, что ограничивает электродинамические усилия на элементы его конструкции и внешней ошиновки накопителя энергии.

В третьей главе представлена информация по методикам ИП-спекания и термического спекания, применённых в настоящей работе для изготовления КЦ-нанокерамики.

Методика ИП-спекания

Искровое плазменное спекание образцов КЦ-керамики проводилось в научно-исследовательском центре в г. Карлсруэ (Германия) в печи марки HP D 10 производства фирмы FCT Systeme GmbH.

В экспериментах по искровому плазменному спеканию использовались плазмохимические нанопорошки следующих составов: 96 мас. % ZrO_2 + 4 мас. % Y_2O_3 и Al_2O_3 .

Для ИП-спекания нанопорошки указанных составов засыпались в матрицу \varnothing 20 мм графитовой пресс-формы. Затем пресс-форма помещалась в вакуумную водоохлаждаемую камеру и фиксировалась толкателями, подключёнными к источнику импульсного тока.

Задавались параметры процесса спекания: скорость подъёма температуры (200°С/мин), время выдержки при температуре спекания и скорость охлаждения, также указывались величины остаточного давления в вакуумной камере (10 Па) и сила воздействия толкателей на пуансоны графитовой пресс-формы (32 МПа). После создания вакуума в водоохлаждаемой камере прикладывалось усилие на толкатели и затем начинал работу генератор импульсного тока.

Процесс спекания в водоохлаждаемой вакуумной камере протекает в три этапа: быстрый нагрев, выдержка при температуре спекания и быстрое охлаждение. Длительность всего процесса спекания не превышает (15-20) мин, что выгодно отличает данный метод спекания нанокерамики от традиционного, основанного на применении печей сопротивления, где весь процесс спекания может занимать (6-8) часов. Снижение времени спекания замедляет процесс рекристаллизации. Керамика, полученная с применением

метода ИП-спекания, обладает меньшим размером зерна по сравнению с керамикой, изготовленной термическим спеканием.

Нанокерамика состава 96 мас. % ZrO_2 + 4 мас. % Y_2O_3 спекалась при температурах: 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С. Время выдержки при температуре спекания 10 мин.

Нанокерамика состава Al_2O_3 спекалась при температурах 1250 и 1350 °С. Время выдержки при температуре 1250 °С составило 10 мин, а при температуре 1350 °С – 10 и 30 мин. Скорость нагрева во всех случаях составила 200°С/мин.

Методика термического спекания

Для изготовления образцов нанокерамики из ранее подготовленных компактов, полученных с применением радиального магнитно-импульсного прессы, использовалось термическое спекание в печи сопротивления в атмосфере воздуха. Образцы спекались по трём температурным режимам: 1400, 1500, 1600 °С при выдержке при заданной температуре 1 ч и временем выхода на режим спекания 3 ч.

На полученных образцах керамики определялась их плотность, трещиностойкость и микротвёрдость.

В четвертой главе приводятся данные по исследованию свойств РМИ-компактов и нанокерамики из них, а так же нанокерамики полученной методом ИП-спекания: относительная плотность, фазовый состав, размер частиц и керамических зерен, микротвёрдость и трещиностойкость. Предложен физический механизм ИП-спекания, основанный на образовании локальных температурных градиентов.

Особенности РМИ-прессования КЦ-нанопорошков

В работе по РМИ-прессованию использовались нанопорошки следующих составов: С1 – Al_2O_3 , С2 – 96 мас. % ZrO_2 + 4 мас. % Y_2O_3 , С3 – 76 мас. % ZrO_2 + 4 мас. % Y_2O_3 + 20 мас. % Al_2O_3 . Порошки получены методом плазмохимического синтеза на Сибирском химическом комбинате г. Северска. Перед РМИ-прессованием нанопорошки предварительно подвергались механоактивации по схеме «прессование - помол» с целью увеличения их насыпной плотности и технологичности. Насыпная плотность порошков составила: С1 – 0,58 г/см³, С2 – 0,86 г/см³, С3 – 0,79 г/см³. Теоритическая плотность составов С1-С3 равна 3,67 г/см³, 6,02 г/см³ и 5,42 г/см³ соответственно. Компакты, полученные на РМИ-прессе, имели форму монолитных стержней диаметром (14-15) мм и длиной порядка 100 мм. Для удобства исследования свойств все компакты разрезались на образцы в виде таблеток толщиной (3-6) мм.

В ходе экспериментальной работы установлено, что лучшей прессуемостью при радиальном способе нагружения обладает нанопорошок состава С1, относительная плотность компактов составила 65 %. В случае применения предварительного высокотемпературного вакуумирования плотность достигла 71 %. В обоих случаях амплитуда импульсного давления составила ≈1,4 ГПа, времени нарастания фронта импульса 140 мкс. Столь

высокое значение относительной плотности не было ранее достигнуто ни в одной из известных работ по РМИ-прессованию. Близкое значение относительной плотности состава С1 было получено на одноосном одно и двустороннем магнитно-импульсных прессах [7], что свидетельствует о достижении оптимального режима.

Известна работа [19] по РМИ-прессованию нанопорошка состава $(Al+1.3 \text{ мас. \% Mg})_2O_3$ с теоретической плотностью $3,66 \text{ г/см}^3$ по схеме Θ - и Z-пинчей. Использованный нанопорошок по своим физико-химическим свойствам близок к составу С1. Длительность фронта импульсного давления ($0,24 \text{ ГПа}$) составила соответственно 15 и 90 мкс, что позволило достичь плотности компактов 48 % и 61 %.

РМИ-компакты более тяжёлых и агломерированных составов С2 и С3 показали низкие величины относительной плотности (соответственно 40 и 36 %) по сравнению с результатами, полученными на составе С1.

В литературе [8] известны результаты по радиальному магнитно-импульсному прессованию порошка состава $ZrO_2 + 9,8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$, полученного методом лазерного испарения, близкого по химическому составу к использованному в работе составу С2. В результате применения РМИ-прессования по схеме Z-пинча [8] (длительность фронта роста давления $\approx 15 \text{ мкс}$) с предварительным вакуумированием нанопорошка были получены компакты в виде **тонкостенных труб** с относительной плотностью (42-51) %.

Можно заключить, что в настоящей работе при РМИ-прессовании плазмохимических нанопорошков составов С2 и С3 достигнута относительная плотность компактов близкая к максимальной для данного метода прессования.

На основании выше изложенного определён оптимальный режим прессования нанопорошков на основе диоксида циркония – амплитуда магнитного импульсного давления $1,14 \text{ ГПа}$ при длительности фронта 120 мкс. Применение импульсного давления большей амплитуды ведёт к образованию значительных внутренних напряжений в компакте и как следствие к заметному градиенту относительной плотности по длине компакта из-за объёмных трещин.

Разработанный РМИ-пресс создаёт плавно нарастающий фронт импульсного давления. По характеру воздействия данный режим прессования близок к всестороннему сжатию, что привело к малому разбросу плотности компакта по длине ($\leq 3 \%$).

Проведём сравнительный анализ различных методов компактирования КЦ-порошков. Данные представлены в табл. 1. Состав С1 для всех рассмотренных методов демонстрирует самые высокие показатели плотности компактов. Порошки с большим удельным весом и размером агломератов из диоксида циркония С2 и С3 показывают меньшие плотности компактов в сравнении с С1. Действительно, по данным электронной микроскопии размер агломератов компактов составов С2 и С3, применённых в работе, составляет

0,36 и 0,55 мкм соответственно. При том, что для С1 данный параметр не превышает 0,2 мкм.

Тонкостенная медная оболочка, сжимаемая импульсным магнитным полем, не получает достаточной энергии для разрушения крупных агломератов составов С2 и С3, что в конечном итоге сказывается на невысокой плотности прессовок.

Среди приведённых методов компактирования КЦ-нанопорошков наиболее эффективен метод осевого магнитно-импульсного прессования (МИП), однако он не позволяет изготавливать длинномерные изделия.

Таблица 1. Сравнение методов прессования КЦ-порошков

Состав	Метод прессования	Давление Р, МПа	Плотность ρ , г/см ³	Относительная плотность $\rho_{отн}$, %	Источник
С1	Радиальное МИП	1400	2,63	71	*
	УЗ-компактирование	50 (мощность УЗГ 4кВ)	-	50	16, 17
	Одностороннее МИП	2000	2,8	71	14
	Двух стороннее МИП	850-900	3,1	75	14
	Одностороннее статическое	1400	2,2	60	14
С3	Радиальное МИП	1100	1,93	36	*
	УЗ-компактирование	-	-	60	16, 17
	Одностороннее МИП	-	-	73	14
	Двух стороннее МИП	1200	-	70	14
	Одностороннее статическое	153	2,5	47	18
С2	Радиальное МИП	1100	2,44	40	*
	УЗ-компактирование	мощность УЗГ 2 кВт	-	67,5	16, 17
	Одностороннее статическое	918	3,4	56,5	18
	Гидростатическое	500	-	45	18
	Двух стороннее МИП	1200	-	65	14

* - экспериментальные данные настоящей работы

Влияние адсорбатов на свойства РМИ-компактов

По результатам применения предварительной высокотемпературной дегазации нанопорошка состава С1 обнаружен эффект порогового давления. Эффект заключается в том, что при давлении ниже порогового (1200 МПа) у невакуумированных образцов наблюдается большая плотность. При давлении выше порогового имеет место обратное явление. В случае применения давления ниже порогового адсорбаты выступают в роли

естественной смазки, уменьшают межчастичное трение, что увеличивает плотность компактов на (2-3) %. С другой стороны при высоком импульсном давлении адсорбаты запертые в порах компакта создают избыточное внутреннее давление, механически препятствуют сближению частиц это может привести к образованию объёмных трещин и снижению относительной плотности [9].

При давлении РМИ-прессования выше 1,4 ГПа по длине компакта обнаружен значительный разброс плотности и визуально наблюдалась его разнотолщинность.

Для составов С2 и С3 с преобладанием диоксида циркония не удалось достичь порогового значения давления прессования. Превышение давления 1,14 ГПа приводит к эффекту перепрессовки, заключающегося в уменьшении плотности компактов из-за образования объёмных трещин и расслоений. Рост давления до 2 ГПа вызывает разрыв оболочки и полное разрушение компакта.

Таким образом, были сформулированы условия применения высокотемпературной дегазации порошков перед прессованием.

Компакты составов С1-С3, полученные по различным режимам компактирования, спекались в печи сопротивления при температурах 1400, 1500 и 1600 °С.

Свойства КЦ-нанокерамики, полученной с применением РМИ-пресса

Образцы КЦ-нанокерамики исследовались методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дилатометрии. Измерялись микротвёрдость и трещиностойкость, определялась плотность. В табл. 2 приведены экспериментальные данные.

Таблица 2. Физико-механические свойства КЦ-нанокерамики, полученной с применением РМИ-прессования и термического спекания.

Состав керамики	Плотность компактов, %	Давление прессования	Температура спекания	Плотность керамики, %	Н _ц , ГПа	Кс ₁ , МПа·м ^{1/2}	Размер зерна, мкм	Размеры ОКР, мкм
С1, вакуумирование (0,1 атм. и 200 °С)	71	Р = 1,33 ГПа	Т=1600 °С	97	12,89	5,5	0,4-0,5	0,06
			Т=1400 °С	89	-	-	0,1	-
	51	Р = 1,08 ГПа	Т=1400 °С	86	-	-	-	-
С2	40	Р = 1,14 ГПа	Т=1400 °С	84	9,30	5,3	0,25	-
			Т=1500 °С	90	10,10	6,26	-	-
			Т=1600 °С	94	10,60	7,76	0,4-0,5	0,035
	34	Р = 1,66 ГПа	Т=1600 °С	92	10,60	5,6	-	0,048
С3	36	Р = 1,14 ГПа	Т=1600 °С	92	12,90	7,5	0,35-0,5	0,050
			Т=1400 °С	85	3,50	3,8	-	-
	35	Р = 1,66 ГПа	Т=1500 °С	86	8,30	4,5	-	-
			Т=1600 °С	88	12,70	5,1	0,3-0,45	0,019

Из табл. 2 видно, что процесс термического спекания КЦ-керамики из плазмохимических нанопорошков подчиняется общепринятой закономерности – с ростом температуры спекания идёт монотонное

возрастание плотности и прочностных характеристик материала. Рост плотности компактов ведёт к увеличению плотности керамики.

Экспериментально установлено, что при термическом спекании РМИ-компактов не наблюдается эффекта высокотемпературного разуплотнения, характерного для циркониевой керамики [7]. В процессе спекания происходит активная усадка компакта, внутренние напряжения, созданные на этапе компактирования, увеличиваются из-за рекристаллизационного роста керамического зерна в уже сформированном пространственном каркасе. Это ведёт к увеличению внутренних напряжений и стимулированию фазовых превращений из тетрагональной в моноклинную модификацию кристаллической решётки диоксида циркония [10]. В РМИ-компактах с диоксидом циркония величина внутренних напряжений мала из-за их невысокой плотности, это и объясняет отсутствие эффекта высокотемпературного разуплотнения в процессе спекания, что подтверждается данными дилатометрии.

Свойства КЦ-нанокерамики, полученной с применением ИП-спекания

Нанокерамика состава 96 мас. % ZrO_2 + 4 мас. % Y_2O_3 спекалась методом ИП-спекания при следующих температурах: 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С. Время выдержки при температуре спекания 10 мин.

Нанокерамика состава Al_2O_3 спекалась при температурах 1250 и 1350 °С. Время выдержки при температуре 1250 °С составило 10 мин, а при температуре 1350 °С – 10 и 30 мин. Скорость нагрева во всех случаях составила 200°С/мин при величине приложенного давления 32 МПа. Помимо плазмохимического алюмооксидного нанопорошка состава С1 использовался японский нанопорошок марки ТАИМІСRОН ТМ-DAR.

Для сравнения свойств КЦ-нанокерамики, полученной с применением РМИ-пресса, со свойствами керамики, полученной методом ИП-спекания, сведём экспериментальные данные в табл. 3. Дополним таблицу литературными данными по свойствам КЦ-керамики, полученной различными методами. Анализ табл. 3 поможет выделить особенности в свойствах КЦ-нанокерамики из плазмохимических порошков, изготовленной как методом РМИ-прессования, так и методом ИП-спекания.

Таблица 3. Физико-механические свойства КЦ-нанокерамики.

Состав	Технология спекания	Плотность компакта, %	T _{сп} , °C	Плотность керамики, %	Время спекания, мин	Средний размер зерна, нм	Макс. размер ОКР, нм	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Микротвёрдость, ГПа	Источник
С3	Статич. прессование 230 МПа. Термическое спекание.	50	1350	92,6	6480	700-1400	-	-	-	13
	Статич. прессование 230 МПа. Микроволновое 2,45 ГГц (магнетрон).	50	1400	94,7	10	300-500	-	-	-	13
	ДМИП 1200 МПа + Микроволновое 30 ГГц (гиротрон).	70	1500	96	10	530	130	-	14	14
	РМИП 1,14 ГПа + Термическое спекание.	36	1600	92	180	350-500	50	7,5	12,90	*
С2	РМИП 0,5 ГПа + Термическое спекание.	45	1360	97-99	-	-	-	-	-	8
	ДМИП 1200 МПа + Микроволновое 30 ГГц (гиротрон).	65	1340	97	10	190	40	-	12,3	14
	Электрофоретическое осаждение. Микроволновое 30 ГГц (гиротрон).	56	1400	97	10	250-300	-	-	-	15
	Горячее прессование.	-	1450	98	60	500-1000	-	-	-	12
	Статич. прессование 600 МПа. Термическое спекание.	50	1600	90	180	-	-	-	12,5	*
	Искровое плазменное спекание	15	1300	95,7	10	400	-	6,5	11,77	*
	РМИП РМИП 1,14 ГПа + Термическое спекание.	40	1600	94	180	400-500	35	7,76	10,60	*
С1	ДМИП 1200 МПа + Микроволновое 30 ГГц (гиротрон).	75	1600	96,2	10	840	160	-	8,3	14
	Искровое плазменное спекание. Порошок TAМICRON TM-DAR.	12	1300	99	10	400	-	3,5	22	*
	Искровое плазменное спекание.	15	1350	80,7	10	400	-	4,8	18,3	*
	РМИП 1,4 ГПа + Термическое спекание.	71	1600	97	180	400-500	120	5,5	12,89	*

Принятые в табл. 3 обозначения: ДМИП – двухстороннее осевое магнитно-импульсное прессование, РМИП – радиальное магнитно-импульсное прессование.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 3, позволяют сделать следующие выводы:

1. При ИП-спекании КЦ-нанопорошков у полученной керамики больше микротвёрдость и меньше трещиностойкость в сравнении с методом РМИ-прессования и последующего термического спекания.
2. Нанопорошок стабилизированного диоксида циркония при ИП-спекании консолидируется лучше, чем оксид алюминия. Причина вероятно в большей электропроводности и диэлектрической проницаемости диоксида циркония при высоких температурах. На коэффициент термодиффузии косвенно могут влиять величина удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости КЦ-нанопорошков, поскольку они являются основными показателями диэлектрических потерь и следовательно нагрева материала.
3. Получение беспористой керамики с мелким зерном из плазмохимических порошков составов С2 и С3 методом термического спекания затруднительно. Требуются высокие температуры спекания и время выдержки, что в свою очередь ведёт к росту зерна.
4. КЦ-нанокерамика, полученная из плазмохимических порошков методами РМИ-прессования и термического спекания, уступает по прочностным характеристикам керамике, изготовленной методом ИП-спекания. Однако абсолютные значения микротвёрдости и трещиностойкости данной керамики находятся на высоком уровне.
5. ИП-спекание КЦ-порошков обеспечивает более плотную структуру керамики в сравнении с термическим спеканием, в частности относительная плотность керамики состава С1 при температуре спекания 1350 °С в течение 10 мин обеспечивает относительную плотность материала 80,7 %. В данных условиях микротвёрдость достигает рекордного значения, равного 18,3 ГПа. Однако при этом трещиностойкость находится на низком уровне – 4,8 МПа·м^{1/2}, что, вероятнее всего, объясняется довольно высокими механическими напряжениями. Наилучшими показателями характеризуется керамика, полученная ИП-спеканием японских порошков марки ТАМІСRON ТМ-DAR: получается более плотная структура, микротвёрдость достигает рекордного значения – 22 ГПа, относительная плотность на уровне 100 %.
6. Методы активированного спекания позволяют за меньшее время и при более низкой температуре получать керамику с высокими прочностными характеристиками и малым размером зерна.
7. Энергия активации процесса ИП-спекания меньше, чем для термического и СВЧ спекания (наклон кривой $\rho=f(T)$). Низкая энергия

активации процесса ИП-спекания обусловлена интенсивными термодиффузионными потоками и позитивным влиянием высоких механических давлений. Кроме того, позитивное влияние оказывают процессы очистки поверхности частиц от адсорбированных примесных атомов термодиффузионными потоками.

Указанные особенности ИП-спекания обеспечивают получение плотной керамики с наноразмерным зерном за рекордно короткое время спекания (10-15) мин. Из ряда рассмотренных в таб. 3 метод ИП-спекания наиболее эффективен для производства КЦ-нанокерамики.

Физический механизм ИП-спекания

Эффективность метода ИП-спекания можно объяснить созданием локальных температурных градиентов $\approx 1 \cdot 10^{11}$ К/м. На рис. 2 показан механизм создания локальных температурных градиентов и направление термодиффузионных потоков при ИП-спекании.

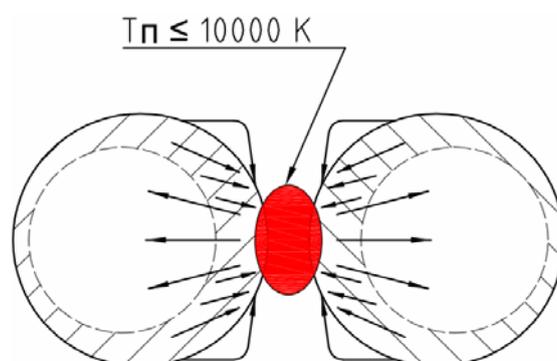


Рис. 2. Направление термодиффузионных потоков

В исходном состоянии частицы соприкасаются друг с другом в одной точке, при приложении напряжения между частицами в зоне их контакта зажигается искровой разряд. Материал порошинок, прилегающий к области разряда, нагревается до высоких температур, что приводит к очистке частиц от адсорбированных молекул газа и возникновению локальных температурных градиентов, достигающих (10^8-10^9) К/см. Столь большой температурный градиент вызывает интенсивный термодиффузионный поток ионов на поверхность спекаемых частиц.

Естественно возникает вопрос насколько долго сохраняются столь высокие температурные градиенты и сколь эффективны будут термодиффузионные потоки при этом. Из теории теплопроводности твердых тел следует выражение для времени выравнивания температуры по материалу при наличии температурного градиента в следующем виде: $\tau_b \approx R^2/a$, где R – размер области температурной релаксации, в нашем случае это диаметр частицы, a - коэффициент температуропроводности материала. При высокой температуре и дефектности структуры имеем $a \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Таким образом, для порошковых частиц микронного размера имеем $R = 1 \text{ мкм}$, $a = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau_b = 10^{-2} \text{ с}$.

В дальнейшем эти поверхностные ионы под действием сил поверхностного натяжения будут концентрироваться в области будущего перешейка и вызывать его рост до полного слияния двух частиц порошка. В данном случае ситуация аналогична процессу образования в жидкости одной большой капли из двух малых. Таким образом, образуется керамический каркас.

Плотность термодиффузионного потока, обусловленного локальными температурными градиентами определим по следующему выражению [11].

$$J_T = -D_i n Q_T \nabla T / kT^2, \quad \text{здесь } D_i = D_{Zr} \quad (4)$$

Найдем значения параметров, входящих в формулу (4) для корундо-циркониевой керамики (КЦК).

Коэффициент диффузии ионов циркония – $D_{Zr} = 9.9268 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$; концентрация диффундирующих ионов – $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; теплота переноса диффузанта в случае термодиффузии – $Q_T = 1 \text{ эВ}$; тепловая энергия – kT , где $k = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$ – постоянная Больцмана, $T = 1600 \text{ К}$ – температура спекания. Поскольку в области искрового разряда температура может достигать $(5000-10000) \text{ К}$, то в нашем случае максимальные значения ∇T могут быть $(0,5-1) \cdot 10^8 \text{ К/см}$. Для расчета принимаем величину температурного градиента между центром плазменного пучка и периферией частиц $\nabla T = 10^7 \text{ К/см}$.

Величина термодиффузионного потока J_T ($4.5 \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2 \text{ с}$) превышает потоки диффузантов, вызванных воздействием электрического и механического полей, на 4-5 порядков.

Для нахождения времени образования керамического каркаса на примере диоксида циркония запишем уравнение баланса ионов:

$$N_1 = J_T \cdot S_{\text{пч}} \cdot f_{\text{и}} \cdot \tau_{\text{и}} \cdot t_{\text{ок}} \quad (5)$$

Здесь с левой стороны число ионов, необходимое для полного зарастания перешейка, равное содержанию одной трети объема сливающихся двух частиц, а с правой стороны число ионов,двигающихся в сторону перешейка под действием температурного градиента.

Определим искомое время $t_{\text{ок}}$:

$$t_{\text{ок}} = \frac{N_1}{J_T \cdot S_{\text{пч}} \cdot f_{\text{искр}} \cdot \tau_{\text{и}}} \quad (6)$$

где полусумма площадей поверхности двух сливающихся частиц $S_{\text{пч}} = 4\pi R^2 = \pi d^2 = 3.142 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$,

частота следования искровых разрядов – $f_{\text{искр}} \approx 141 \text{ Гц}$,

длительность импульсов напряжения – $\tau_{\text{и}} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ с}$,

количество ионов $N_1 = \frac{4 \cdot \pi \cdot d^3}{3 \cdot a_{Zr}} = 1.242 \cdot 10^{11}$, где d -диаметр частиц 1 мкм ,
 a_{Zr} - постоянная решётки циркония $3.231 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

На основании изложенного получили время образования керамического каркаса $t_{OK} = 1246 \text{ с} \approx 20 \text{ мин}$.

Керамический каркас, возникший в результате припекания порошковых частиц и роста перешейков, представляет собой сильно пористый материал. Вторая стадия спекания состоит в том, чтобы свести к минимуму пористость керамики.

Поскольку электрическая прочность газа в поре гораздо меньше электрической прочности твердой фазы керамики, в порах развиваются частичные разряды, приводящие к интенсивному разогреву прилегающих к поре керамических слоев. По оценкам, температура этих слоев может достигать нескольких тысяч градусов, стимулируя появление термодиффузионных потоков вещества в пору (J_d) и в объем каркаса (J_k).

Для градиента температуры имеем следующую зависимость от тепловой энергии, выделенной вблизи поры, температуропроводности и теплоемкости материала:

$$\nabla T \approx Q / a_{II} C_v \quad (7)$$

По этой причине J_{II} обратно пропорционален теплопроводности среды. Перенос тепла газом во много раз хуже, чем любым твердым телом. Следовательно, поток вещества в пору (J_d) будет намного превосходить встречный поток (J_k), что будет обеспечивать интенсивное зарастание поры.

Запишем условие залечивания поры под действием частичных разрядов в виде:

$$N_{II} = J_{II} \cdot S_{II} \cdot f_{чр} \cdot \tau_{II} \cdot t_{зп} \quad (8)$$

Здесь с левой стороны число ионов, необходимое для полного зарастания поры (N_{II}), а с правой стороны число ионов, мигрирующих в сторону поры под действием температурного градиента, поскольку диаметр поры меньше диаметра частиц образующих каркас, то примем $d_{II} = \frac{1}{2} d$.

Площадь поверхности поры $S_{II} = \pi \cdot d_{II}^2 = 7.854 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2$, число ионов необходимое для заполнения объема поры $N_{II} = \frac{4 \cdot \pi \cdot d_{II}^3}{3 \cdot a_{Zr}} = 1.552 \cdot 10^{10}$,

$J_{II} = J_T$, частота следования частичных разрядов в воздушных кавернах $f_{чр} = 289 \text{ Гц}$.

Из изложенного определим время залечивания поры $t_{зп} = 608 \text{ с} \approx 10 \text{ мин}$.

Таким образом, получили суммарное время образования каркаса и залечивания пор около 30 минут. Поскольку эти процессы идут практически параллельно, то время ИП-спекания керамики будет около 15 минут, что удовлетворительно совпадает с экспериментальным результатом.

Выводы по работе:

1. КЦ-нанокерамика, полученная из плазмохимических порошков методами РМИ-прессования и термического спекания, уступает по прочностным характеристикам керамике, изготовленной методом ИП-спекания. Однако абсолютные значения микротвёрдости и трещиностойкости данной керамики находятся на высоком уровне.
2. Впервые сконструирован и изготовлен РМИ-пресс совмещающий схемы Θ - и Z-пинчей с возможностью предварительного высокотемпературного вакуумирования, что позволило достичь плотности длинномерных компактов 71 % из плазмохимического порошка оксида алюминия.
3. Установлено, что при РМИ-прессовании нанопорошка оксида алюминия предварительная высокотемпературная дегазация обеспечивает более интенсивное уплотнение компактов. При давлении менее 1200 МПа в не вакуумированных образцах адсорбаты, выступая в качестве естественной межчастичной смазки, способствуют получению более плотных компактов на (2-3) %.
4. Предложен физический механизм искрового плазменного спекания нанокерамики, в основе которого лежит эффект активации термодиффузионного массопереноса, обусловленный локальными температурными градиентами.
5. Установлено влияние режимов РМИ-прессования и термического спекания компактов, а также температурных режимов ИП-спекания на физико-механические характеристики КЦ-нанокерамики.
6. Результаты работы используются на ОАО "НПЦ "Полус" в ОКР по разработке подшипников скольжения.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

- I. Патент на полезную модель № 116384. Устройство для радиального магнитно-импульсного прессования изделий из порошковых материалов / С.А. Акарачкин, А.А. Сивков, Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко.
- II. Перспективы применения нанотехнологий и материалов при проектировании и изготовлении приборов для авиакосмической техники / С.Ю. Языков, С.А. Акарачкин, В.Х. Даммер // Тез. докл. VI конкурсной конф. молодых специалистов авиационных, ракетно-космических и металлургических организаций России «Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике» / ИПК «Машприбор». – Королев, 2007 г. С. 105, 106.
- III. Прочная корундо-циркониевая нанокерамика / С.А. Акарачкин, Ю.М. Анненков, А.А. Сивков // Тез. докл. науч.-техн. конф. молодых специалистов. Секция №4. Производство космических аппаратов /ОАО "ИСС" – Железногорск, 2008 г. С. 302-304.
- IV. Акарачкин С. А. Технология производства нанокерамики // Тез. докл. Первой науч.-техн. конф. «Современное состояние, перспективы развития

технологии и производства керамики» / НЭВЗ-Союз – Новосибирск, 2009 г. С. 250-253.

- V. Разработка прессы для горячего радиального магнитно-импульсного прессования оксидных нанопорошков / С. А. Акарачкин, Ю. М. Анненков, А. С. Ивашутенко, В. Х. Даммер // Материалы II Всерос. молодежной науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» – Омск 2009 г. С. 214-216.
- VI. Разработка радиального магнитно-импульсного прессы для горячего прессования / С.А. Акарачкин, Ю.М. Анненков., А.С. Ивашутенко, А.А. Сивков // Тез. докл. IVМеждунар. науч.-техн. конф. “Электромеханические преобразователи энергии”. – Томск, 2009 г. С. 451-454.
- VII. В.П. Парначёв, С.А. Акарачкин, В.В. Мухин. Разработка и исследование металлокерамических предохранителей на основе алюмооксидной керамики с содержанием двуокиси циркония и нитрида бора// Электронные и электромеханические системы и устройства: тез. докл. XVIII науч.-техн. конф. ОАО «НПЦ «Полюс». – Томск, 2010 г. С. 308, 309
- VIII. Акарачкин С. А. Магнитно-импульсное компактирование ультрадисперсных порошков системы $Al_2O_3-(ZrO_2-Y_2O_3)$ // Электротехника, электромеханика и электротехнологии : труды шестой регион. науч.-практ. студен. конф. / Томский политехнический университет; Электротехнический институт. – Томск, 2006. С. 265-269
- IX. С. А. Акарачкин, Ю. М. Анненков, А.С. Ивашутенко, А. А. Сивков. Радиальный магнитно-импульсный пресс с совмещёнными схемами Θ - и Z-пинчей // Электричество – 2012. - №6. С. 65-69.
- X. Механизм искрового плазменного спекания керамики / С.А. Акарачкин, Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко // Бутлеровские сообщения. - 2012 - Т. 31 - №. 9 - С. 130-137.

Цитируемая литература:

1. Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареев Б.М. “Справочник по электротехническим материалам”. Том 3. Энергоатомиздат – 1988 г. – С. 728.
2. Котов Ю.А., Иванов В.В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики// Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78. – № 9. – С. 777-791.
3. Добров С.В., Иванов В.В. Моделирование магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из порошков//ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 35-41.
4. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. – М.: Высшая школа. – 1996. – 638 с.
5. Д.П. Борисенко-Каравашкина . К причине сжатия пучка одноимённых зарядов. // Впервые опубликовано в трудах SELF. Изд-во Эней, Харьков, Украина – 1994. – Т. 1. – С. 52-56.
6. Михеев М.А. "Основы теплопроводности". Изд. 2-е, стереотип. М., "Энергия" – 1977 г. – С. 344.

7. Ивашутенко А. С. Корундо-циркониевая нанокерамика, полученная с использованием высокоинтенсивных потоков энергии. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2010 – 128 с.
8. Никонов А.В. Автореферат диссертационной работы «Применение радиального магнитно-импульсного сжатия проводящих оболочек для формирования компонентов электрохимических устройств» УрО РАН Институт электрофизики (г. Екатеринбург). – 2010. – 22 с.
9. Кайгородов А. С., Иванов В. В., Паранин С. Н., Ноздрин А. А. Роль адсорбантов при импульсном прессовании нанопорошков оксидов//Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1. – С.112-118.
10. G. R. Karagedov, N. Z. Lyakhov. Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides // KONA- No.21 – 2003. - P. 76 – 87
11. Анненков Ю. М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении ионизирующей радиацией, диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Томск – 2002, С 418.
12. Дудник Е. В., Зайцева З. А., Шевченко А. В. и др. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония. (Обзор) // Порошковая металлургия. - 1993. - № 8. - С. 16 - 23.
13. S.S. PARK, T.T. MEEK Characterization of ZrO₂-Al₂O₃ composites sintered in a 2.45 GHz electromagnetic field // JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 26 (1991) - P. 6309-6313.
14. Микроволновое спекание циркониевой керамики. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. // XIV международная НПК студентов и молодых ученых «Современная техника и технологии», Томск, – 2008 г. – С. 68–69.
15. M. Wolff, G. Falk, R. Clasen, G. Link, S. Takayama, M. Thumm Densification Behavior of Zirconia ceramics sintered using Highfrequency Microwaves // The American Ceramic Society, P.373-380.
16. О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. А. Качаев. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков. Учебное пособие. Изд. Томского политехнического университета. – 2008 – С. 102.
17. О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаев. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Изд. Томского политехнического университета. – 2008 – С. 198.
18. Анненков Ю.М., Иванов В.В., Ивашутенко А.С., Кондратюк А.А. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 7. – С. 39-43.
19. Болтачев Г. Ш., Волков Н. Б., Добров С. В. и др. Моделирование радиального магнитно-импульсного уплотнения гранулярной среды в квазистатическом приближении// ЖТФ. – 2007. –Т. 77. – Вып. 10. – С. 58-67.