

06

Исследование влияния малой добавки ZrO_2 на плотность и рост зерен мелкозернистого оксида алюминия

© М.С. Болдин,¹ А.А. Попов,¹ А.А. Мурашов,¹ Н.В. Сахаров,¹ С.В. Шотин,¹ А.В. Нохрин,¹
В.Н. Чувильдеев,¹ Н.Ю. Табачкова,^{2,3} К.Е. Сметанина¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород Россия

² НИТУ „МИСИС“,

119049 Москва, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

119991 Москва, Россия

e-mail: boldin@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 18 марта 2022 г.

В окончательной редакции 11 июля 2022 г.

Принято к публикации 11 июля 2022 г.

Исследовано влияние добавки 0.5 wt.% оксида циркония на кинетику электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) субмикронных и микронных порошков $\alpha-Al_2O_3$. Композиции $Al_2O_3-0.5\%ZrO_2$ получали путем перемешивания порошков Al_2O_3 в планетарной мельнице мелющими телами из стабилизированного оксида циркония. Оценена энергия активации ЭИПС с использованием модели Янга–Катлера. Показано, что на плотность и средний размер зерна в керамиках, спеченных из субмикронных порошков Al_2O_3 , значительное влияние оказывает неравновесное состояние границ раздела, образовавшихся в результате трансформации при ЭИПС аморфной фазы, присутствовавшей на поверхности частиц. Существенное влияние на размер зерна и плотность керамик $Al_2O_3 + 0.5\%ZrO_2$, спеченных из микронных порошков, оказывает процесс коалесценции частиц ZrO_2 .

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид циркония, электроимпульсное плазменное спекание, плотность, диффузия, энергия активации.

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53442.57-22

Введение

Мелкозернистые керамики на основе оксида алюминия с повышенным содержанием частиц оксида циркония (20–50% ZrO_2) активно используются в общем и специальном машиностроении [1,2]. Добавки частиц ZrO_2 обеспечивают повышение твердости и трещиностойкости оксида алюминия [3,4], поэтому керамики $Al_2O_3-ZrO_2$ широко используются для изготовления металлорежущего инструмента, износостойких пар трения, запорной арматуры, в специальных приложениях и др. [1,2,5]. Добавление в Al_2O_3 большой объемной доли частиц ZrO_2 позволяет блокировать движение трещины за счет формирования сжимающих внутренних напряжений [3,4,6].

Дальнейшие перспективы повышения механических свойств связаны с возможностью формирования в керамиках однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры [7,8]. Этого можно добиться за счет одновременного применения нано- и субмикронных порошков в качестве исходных материалов, а также технологий их высокоскоростного спекания. Одним из перспективных методов получения УМЗ керамик является технология электроимпульсного („искрового“) плазменного спекания (ЭИПС), представляющая собой новый эффективный метод высокоскоростного горячего

прессования [9,10]. Суть технологии ЭИПС состоит в высокоскоростном нагреве порошков в графитовой пресс-форме за счет пропускания миллисекундных импульсов тока большой мощности. Спекание происходит в вакууме или инертной среде, в условиях приложения одноосного давления. Высокие скорости нагрева (до 2500 °C/min) позволяют существенно ограничивать скорость роста зерен, а возможность непосредственно в процессе ЭИПС изменять все ключевые параметры технологического процесса (время и температуру нагрева, величину приложенного давления, скорость нагрева и охлаждения) — эффективно управлять параметрами микроструктуры керамик [9,10].

Следует отметить, что высокую плотность керамики можно обеспечить за счет повышенных температур нагрева или длительной изотермической выдержки при температуре спекания, что неизбежно приводит к росту зерен [11,12]. Для решения этой проблемы эффективным является подход, основанный на стабилизации микроструктуры оксида алюминия за счет добавок наночастиц ZrO_2 [13,14].

Целью настоящей работы является исследование механизма высокоскоростного спекания оксида алюминия с малым (0.5 wt.%) содержанием наночастиц ZrO_2 , а также исследование влияния частиц ZrO_2 на кинетику роста зерен при ЭИПС оксида алюминия. Малое содержание

частиц ZrO_2 позволяет минимизировать влияние фактора, связанного с влиянием внутренних напряжений, возникающих при обратимой трансформации (фазовом переходе) ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную фазу. Особенностью настоящей работы является получение композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ за счет намола, который реализуется путем перемешивания порошков Al_2O_3 в планетарной мельнице мелющими телами из оксида циркония.

1. Материалы и методики

Объектами исследований являлись промышленные порошки оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$ с различным уровнем дисперсности — субмикронные порошки (серия № 1) производства Taimei Chemicals Co., Ltd с начальным размером частиц $R \sim 0.2 \mu m$ (торговая марка TM-DAR) и микронные порошки (серия № 2) производства Alfa Aesar — A Johnson Matthey Company ($R \sim 1 \mu m$).

Порошковые композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ получались перемешиванием исходных порошков Al_2O_3 в планетарной мельнице „FRITSCHE — Pulverisette 6“. В качестве мелющих тел использовался бисер из стабилизированного оксида циркония $ZrO_2-Y_2O_3$ размером 0.4–0.6 mm. Для устранения намола, связанного с истиранием фурнитуры, использовался стакан из тефлона. В качестве жидкой среды использовался изопропиловый спирт. Соотношение масс порошка, мелющих тел и спирта составляло 1:4:6. Частота вращения размольного стакана составляла 400 rpm, длительность перемешивания составляла 6 h. Удаление спирта из порошков проводилось при температуре 70°C (12 h). Режимы перемешивания, выбранные на основании ранее проведенных исследований, обеспечивали намол оксида циркония от мелющих тел и используемой оснастки в количестве 0.5 wt.% с точностью $\pm 0.1\%$.

ЭИПС образцов диаметром 12 mm и высотой 3 mm проводилось с помощью установки Dr. Sinter model SPS-625 (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Одноосное давление $P = 70$ МПа прикладывалось одновременно с началом нагрева. Спекание проводилось в вакууме (6 Pa). Температура измерялась с помощью пирометра CHINO IR-AN2, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. На основании сопоставления показаний пирометра (T_{eff}) и контрольной термопары, прикрепленной к поверхности образца, значения T_{eff} пересчитывались в температуру образца (T) с использованием эмпирических соотношений вида: $T = aT_{eff} - b$, где a и b — численные коэффициенты. Остатки графита с поверхности образцов удалялись отжигом в воздушной печи (750°C, 1 h) и механической полировкой. В дальнейшем для краткости образцы, полученные спеканием чистого порошка Al_2O_3 серии № 1 и композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, приготовленной на основе порошка серии № 1 будем называть керамиками серии № 1, а образцы, полученные спеканием чистого порошка Al_2O_3 серии № 2 и компо-

зиции $Al_2O_3-ZrO_2$, приготовленной на основе порошка серии № 2, будем называть керамиками серии № 2.

В работе использовались два режима спекания:

— Режим А: нагрев с постоянной скоростью ($V_h = 10, 50, 100, 250, 350$ и $700^\circ C/min$) до температуры окончания усадки (T_s) или до заданной температуры (T_1, T_2, T_3);

— Режим В: нагрев до заданной температуры (T_1, T_2, T_3) со скоростью $50^\circ C/min$ и спекание при данной температуре в режиме изотермической выдержки длительностью (t_s) до 30 min.

В процессе ЭИПС фиксировалась зависимость эффективной усадки порошков (L_{eff}) от температуры нагрева. Для учета вклада теплового расширения (L_0) проводились эксперименты по нагреву пустых пресс-форм. Величина истинной усадки рассчитывалась как $L = L_{eff} - L_0$. Пересчет зависимости $L(T)$ в температурную зависимость уплотнения (ρ/ρ_{th}) проводился в соответствии с процедурой, описанной в работе [15].

Плотность керамики (ρ) измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с помощью весов Sartorius CPA при комнатной температуре. Точность измерения ρ составляла $\pm 0.005 g/cm^3$. Теоретическая плотность (ρ_{th}) Al_2O_3 и керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ приняты равными 4.05 и $4.051 g/cm^3$ соответственно.

Микротвердость (H_v) измерялась на твердомере „Struers Duramin-5“ (нагрузка 2 kg). Значение минимального коэффициента трещиностойкости K_{IC} рассчитывалось методом Палмквиста по длине максимальной радиальной трещины. При расчете величины K_{IC} модуль упругости принимался равным $E = 350$ GPa. Точность измерений величин H_v и K_{IC} составляла ± 1 GPa и ± 0.3 МПа · м^{1/2} соответственно.

Микроструктура образцов изучалась при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6490 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM 2100. Средний размер частиц (R) и зерен (d) измерялся методом хорд при помощи программы GoodGrains. Точность определения величин R и d составляла $\sim 10\%$ от средней величины. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) (медное излучение, шаг сканирования — 0.02° и время экспозиции — 0.6 s). Для идентификации фаз использовались данные базы данных порошковой дифракции PDF-2 и базы данных неорганических соединений ICSD.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Аттестация порошков

На рис. 1, а, б представлены электронно-микроскопические изображения порошка $\alpha-Al_2O_3$ серии № 1. Гранулометрический состав порошка достаточно однороден, присутствия крупных частиц не обнаружено (рис. 1, а); средний размер частиц близок к заявлен-

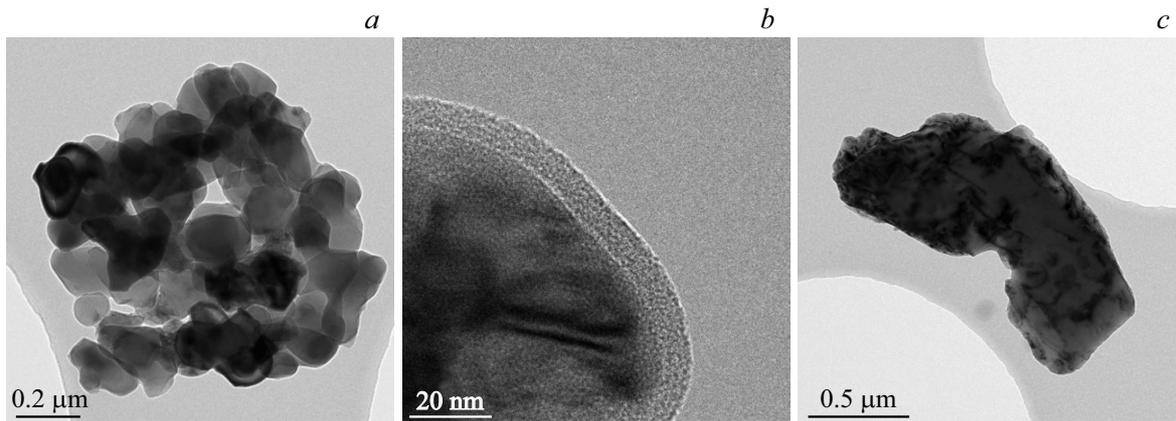


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков серии № 1 (*a, b*) и № 2 (*c*).

ному производителем. На поверхности субмикронных частиц $\alpha-Al_2O_3$ присутствует аморфный слой толщиной $\sim 5-10$ nm (рис. 1, *b*); в кристаллической решетке частиц серии № 1 дислокации не обнаружены (рис. 1, *a, b*).

Гранулометрический состав порошков серии № 2 однороден; средний размер частиц $R \sim 0.8-1$ μm . Частицы порошка содержат дислокации (рис. 1, *c*).

Согласно результатам РФА, в порошках серии № 1 и № 2 отсутствуют сторонние фазы. После перемешивания морфология порошков не изменяется.

2.2. Электроимпульсное плазменное спекание порошков

2.2.1. Спекание в режиме непрерывного нагрева (режим А)

На рис. 2 представлены зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$ для порошков Al_2O_3 и $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$.

Зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$ имеют обычный трехстадийный характер [15,16]. Как видно из рис. 2, при малых скоростях нагрева ($V_h = 10^\circ C/min$), стадия интенсивной усадки субмикронных порошков Al_2O_3 лежит в области температур $1000-1250^\circ C$ и в интервале температур $1050-1450^\circ C$ для порошков серии № 2. Увеличение V_h для всех порошков приводит к смещению зависимостей $\rho/\rho_{th}(T)$ в область более высоких температур на $\sim 200^\circ C$. Из рис. 2 видно, что малые добавки ZrO_2 не оказывают влияния на характер зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$. Температурные интервалы интенсивной усадки порошков Al_2O_3 и $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ отличаются не более чем на $20-30^\circ C$.

В табл. 1 представлены результаты исследований микроструктуры и механических свойств керамик, полученных в режиме непрерывного нагрева.

Отметим различный характер влияния скорости нагрева V_h и малых добавок частиц ZrO_2 на плотность керамик серий № 1 и № 2. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что увеличение V_h приводит к ожидаемому уменьшению относительной плотности керамики.

В частности, увеличение V_h от 10 до $700^\circ C/min$ приводит к уменьшению ρ/ρ_{th} оксида алюминия, спеченного из порошков серии № 1, от 99.72 до 99.28% , т.е. масштаб уменьшения плотности составляет $\rho/\rho_{th} = 0.44\%$. Для керамики серии № 1 с добавкой $0.5\% ZrO_2$ аналогичное повышение V_h приводит к снижению плотности на $\rho/\rho_{th} = 1.07\%$ (табл. 1). Таким образом, увеличение V_h оказывает более сильное влияние на плотность УМЗ керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$, чем на плотность чистого УМЗ оксида алюминия. Из табл. 1 видно, что для всех температур ЭИПС плотность керамики с добавкой $0.5\% ZrO_2$ оказывается на $\rho/\rho_{th} \sim 0.2-0.8\%$ меньше, чем плотность чистого Al_2O_3 , спеченного в тех же условиях.

В случае ЭИПС порошков серии № 2 характер влияния малой добавки $0.5\% ZrO_2$ оказывается иной. Во-первых, плотность мелкозернистой керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ оказывается на $\rho/\rho_{th} \sim 0.3-1.3\%$ выше, чем плотность чистого Al_2O_3 , спеченного в тех же условиях. При этом плотность керамик серии № 2 оказывается несколько ниже, чем плотность керамик серии № 1. Во-вторых, увеличение скорости нагрева V_h от 10 до $700^\circ C/min$ приводит к заметному снижению плотности мелкозернистого оксида алюминия — более чем на 1% (от 98.24 до 97.20% , табл. 1). В то же время при аналогичном повышении V_h плотность мелкозернистой керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ уменьшается всего на $\rho/\rho_{th} \sim 0.3\%$. Различный характер влияния V_h и малой добавки ZrO_2 на плотность и рост зерен в керамике, спеченной из субмикронных и микронных порошков Al_2O_3 , является неожиданным результатом.

В табл. 1 представлены результаты исследований микроструктуры образцов керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$, спеченных с различными скоростями нагрева V_h . Отметим, что введение $0.5\% ZrO_2$ позволяет уменьшить средний размер зерна керамики серий № 1 и № 2 в $2.5-3.5$ и в $2.1-2.6$ раза соответственно. Наиболее существенное влияние на средний размер зерна керамики добавка $0.5\% ZrO_2$ оказывает в случае нагрева с малыми V_h (табл. 1).

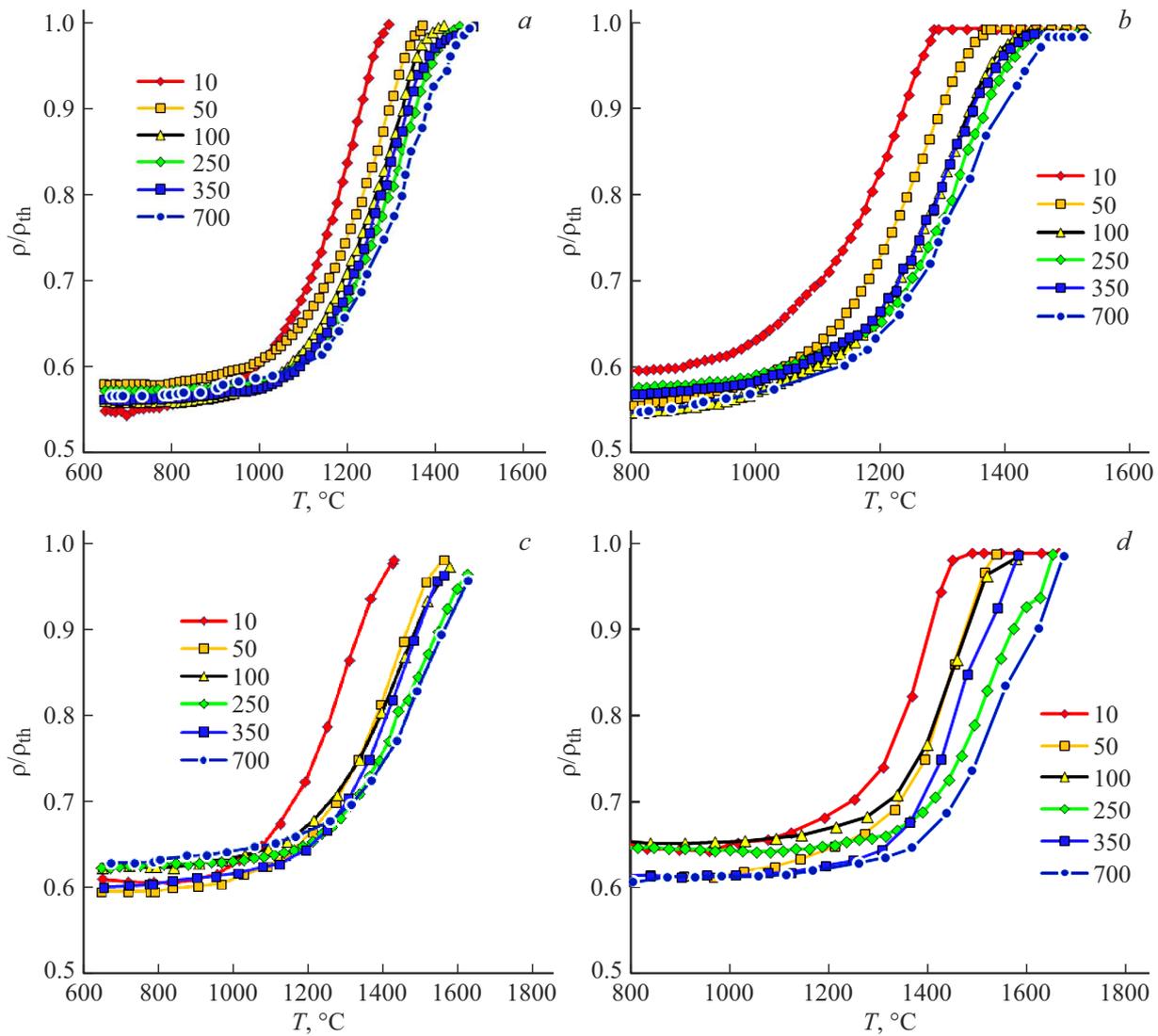


Рис. 2. Зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$ субмикронных (a, b) и микронных (c, d) порошков Al_2O_3 (a, c) и $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ (b, d). Скорости нагрева (V_h) указаны на рисунках.

При спекании субмикронного порошка $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ с малыми V_h наблюдается аномальный рост зерен — после нагрева до $T = 1520^\circ C$ на фоне однородной мелкозернистой структуры с размером зерна $d \sim 0.7-1 \mu m$ видны более крупные зерна, размер которых достигает $\sim 5 \mu m$ (рис. 3, a). При повышении V_h наблюдается уменьшение размеров аномально крупных зерен, а после ЭИПС с $V_h = 700^\circ C/min$ керамика имеет однородную УМЗ структуру со средним размером зерна $d \sim 0.7 \mu m$ (рис. 3, b).

Результаты ПЭМ свидетельствуют о том, что в микроструктуре керамик наблюдаются частицы оксида циркония размером 50–100 nm (рис. 4). Как видно из рис. 4, энергодисперсионный микроанализ частиц свидетельствует о наличии явно выраженного рефлекса циркония. Это косвенно свидетельствует о том, что исследуемые частицы являются оксидом циркония, образовавшимся

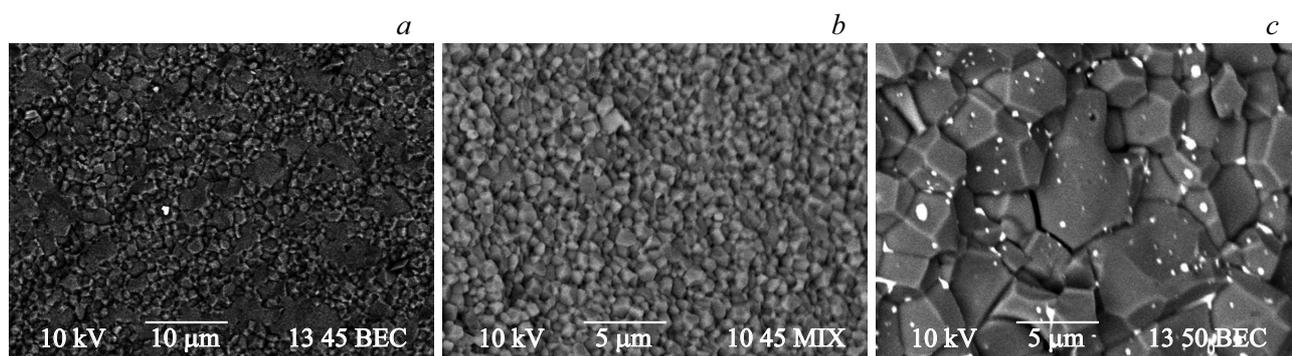
в результате намола (истирания) мелющих тел (бисера), которые были изготовлены из стабилизированного оксида циркония. Повышенное содержание кислорода, а также наличие рефлекса алюминия обусловлены, по нашему мнению, широкой областью возбуждения материала под электронным пучком, которая превосходит размер анализируемых частиц. Доля частиц ZrO_2 , определенная с использованием программы GoodGrains, колеблется от 0.4 до 0.6–0.7%. Средняя доля частиц ZrO_2 , рассчитанная на основании анализа результатов ПЭМ, составляет $\sim 0.5 \pm 0.1\%$.

Для подтверждения предположения о том, что наблюдаемые частицы являются оксидом циркония, нами был использован метод РФА.

Из рис. 5 видно, что на дифрактограмме керамики присутствуют рефлексы, соответствующие тетрагональной фазе $t-ZrO_2$ (PDF 00-050-1089, ICSD № 97004).

Таблица 1. Свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС в режиме непрерывного нагрева (режим А) из порошков Al_2O_3 и $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$

| Серия | $T_s, ^\circ C$ | $V_h, ^\circ C/min$ | Al_2O_3 | | | | $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ | | | |
|-------|-----------------|---------------------|------------|----------------------|------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------|------------|-----------------------------|
| | | | $d, \mu m$ | $\rho/\rho_{th}, \%$ | H_v, GPa | $K_{IC}, MPa \cdot m^{1/2}$ | $d, \mu m$ | $\rho/\rho_{th}, \%$ | H_v, GPa | $K_{IC}, MPa \cdot m^{1/2}$ |
| 1 | 1520 | 10 | 5.1 | 99.72 | 18.6 | 2.5 | 1.38 | 99.55 | 19.3 | 2.7 |
| | | 50 | 3.0 | 99.67 | 18.2 | 2.3 | 1.18 | 99.49 | 19.6 | 2.8 |
| | | 100 | 2.8 | 99.60 | 17.9 | 2.5 | 0.74 | 99.40 | 20.7 | 2.3 |
| | | 250 | 2.0 | 99.47 | 17.2 | 2.4 | 0.72 | 99.05 | 20.5 | 2.6 |
| | | 350 | 1.9 | 99.47 | 16.9 | 2.1 | 0.71 | 98.98 | 19.7 | 2.2 |
| | | 700 | 1.8 | 99.28 | 17.8 | 2.4 | 0.72 | 98.48 | 19.1 | 2.6 |
| 2 | 1600 | 10 | 20 | 98.24 | 16.1 | 1.7 | 9.2 | 98.81 | 16.1 | 2.7 |
| | | 50 | 10.6 | 98.14 | 15.9 | 2.1 | 4.7 | 98.72 | 17.2 | 2.9 |
| | | 100 | 8.0 | 98.00 | 16.7 | 2.7 | 4.2 | 98.74 | 17.3 | 2.5 |
| | | 250 | 6.3 | 97.66 | 17.6 | 2.3 | 3.8 | 98.54 | 17.9 | 3.3 |
| | | 350 | 6.1 | 97.52 | 15.9 | 2.7 | 3.8 | 98.62 | 17.8 | 3.2 |
| | | 700 | 6.1 | 97.20 | 16.7 | 2.5 | 3.8 | 98.53 | 17.6 | 3.1 |

**Рис. 3.** Микроструктура изломов образцов керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$, спеченной из порошков серии № 1 (a, b) и № 2 (c) при $V_h = 10$ (a) и $700^\circ C/min$ (b, c).

На дифрактограмме также присутствует низкоинтенсивный рефлекс при 26° , который теоретически может быть отнесен к фазе $ZrAl$ (PDF 00-050-1089). Вместе с тем следует отметить, что на дифрактограмме отсутствуют другие высокоинтенсивные рефлексы фазы $ZrAl$ (рис. 5). Поэтому, по нашему мнению, рефлекс при 26° связан с присутствием на поверхности образца графита (PDF 00-056-0159, ICSD № 76767), образовавшегося в результате взаимодействия керамики с поверхностью графитовой пресс-формы. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует тот факт, что после дополнительной механической шлифовки интенсивность рефлекса при 26° снизилась до уровня фона.

Количественный фазовый анализ был проведен методом Ритвельда в программном комплексе Topas (Bruker). В предположении, что примесный рефлекс при угле

дифракции $\sim 26^\circ$ соответствует графиту, было установлено, что спеченная керамика содержит 0.6 vol.% $t-ZrO_2$ (0.9 mass.%) и $\sim 1\%$ графита. Завышенные значения содержания ZrO_2 обусловлены, по нашему мнению, погрешностью определения содержания частиц второй фазы методом РФА.

Таким образом, на основании обобщения результатов РФА и ПЭМ было установлено, что объемная доля частиц оксида циркония в исследуемых керамиках близка к расчетной (0.5%).

Отметим, что при спекании порошков серии № 2, которое осуществляется при $T = 1600^\circ C$, наблюдается процесс коалесценции частиц ZrO_2 — на изломах образцов отчетливо видны светлые субмикронные частицы (рис. 3, c). Частицы ZrO_2 располагаются преимущественно по границам зерен оксида алюминия. На поверхности

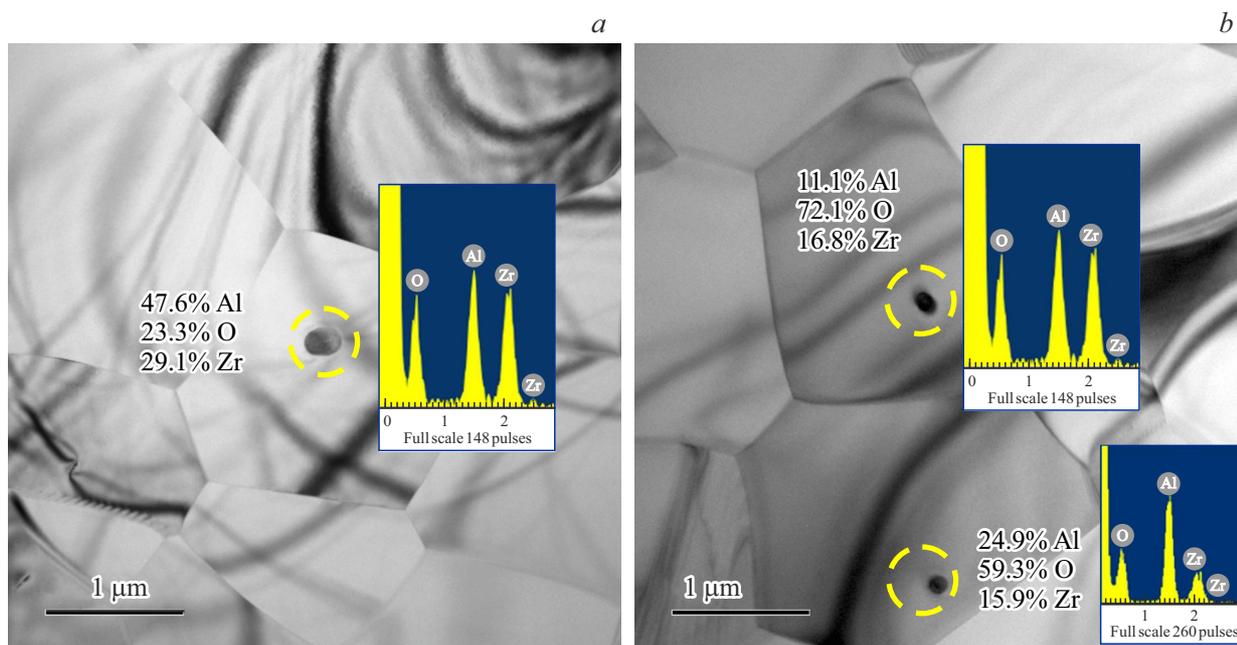


Рис. 4. Микроструктура керамики, спеченной из порошка серии № 1 при температуре 1520°C (представлены различные участки образца).

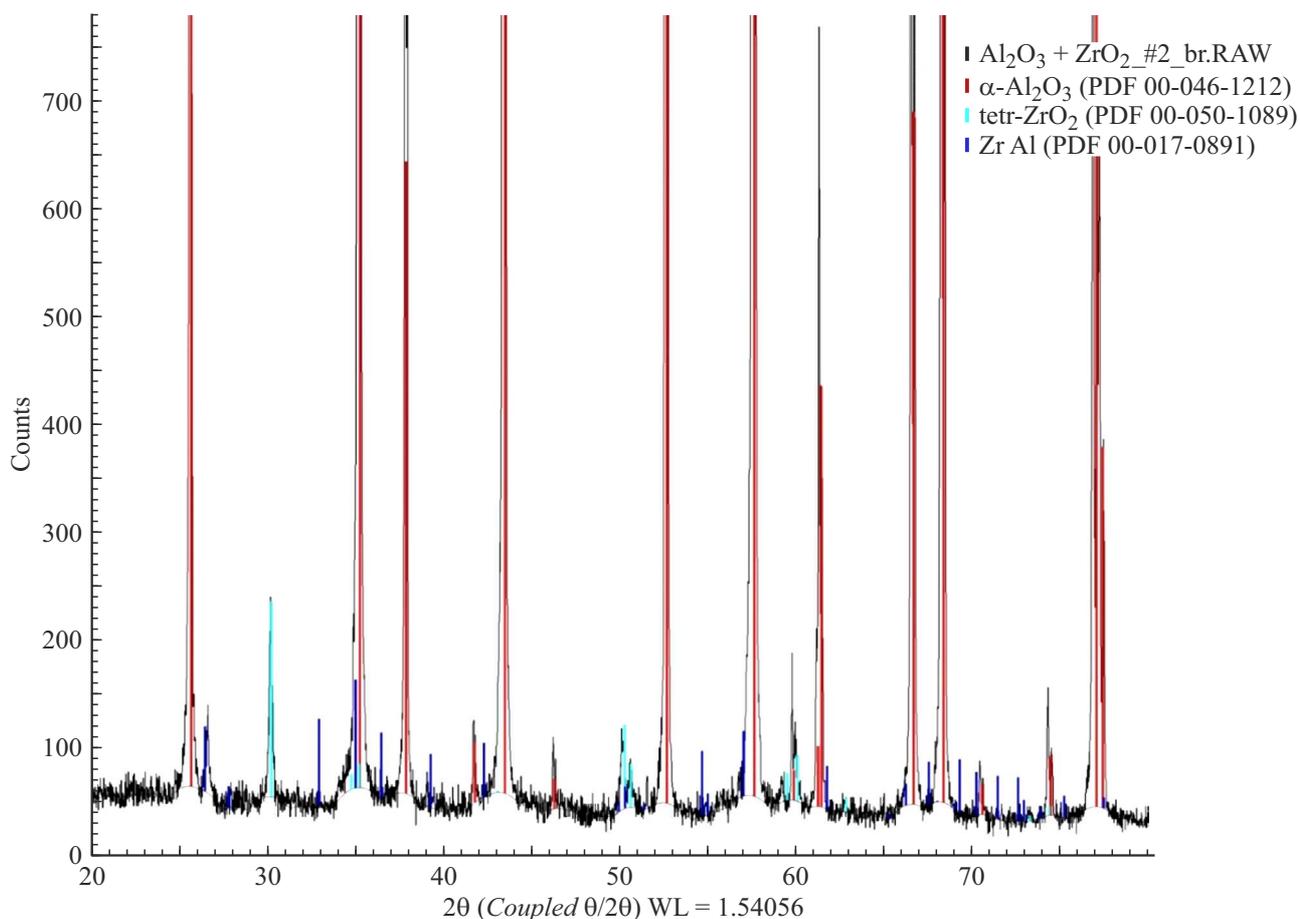


Рис. 5. Результаты РФА керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$, спеченной из порошка № 1 при температуре 1520°C.

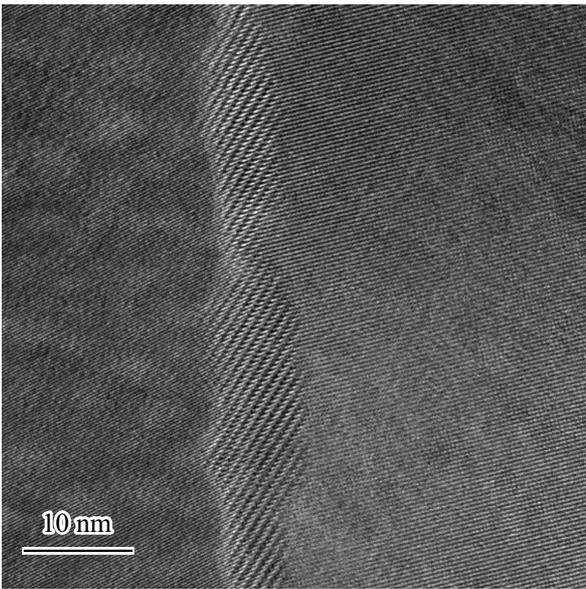


Рис. 6. Структура границ зерен в образцах оксида алюминия. Серия № 1. $V_h = 300^\circ\text{C}/\text{min}$.

изломов образцов, спеченных из порошка № 1 при температуре 1520°C , крупных частиц ZrO_2 не наблюдается (рис. 3, *a, b*).

Важно подчеркнуть, что при спекании субмикронных порошков серии № 1 происходит полная кристаллизация аморфного слоя, расположенного на поверхности частиц (рис. 1, *b*). Результаты проведенных электронно-микроскопических исследований показывают, что границы зерен УМЗ керамик имеют полностью кристаллическую структуру, фрагменты аморфной структуры методом ПЭМ не обнаружены (рис. 6).

Механические свойства керамик серии № 1 достаточно высоки — при $V_h = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ твердость керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ достигает 19.3 GPa , а трещиностойкость составляет $K_{IC} \sim 2.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Увеличение V_h до $100\text{--}250^\circ\text{C}/\text{min}$ приводит к повышению H_v до $20.5\text{--}20.7 \text{ GPa}$. Нагрев с $V_h = 700^\circ\text{C}/\text{min}$ сопровождается снижением твердости керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 1 до 19.1 GPa (табл. 1). Аналогичный эффект наблюдается при высокоскоростном спекании керамик $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 2 (табл. 1). Таким образом, для керамик $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ наблюдается немонотонный, с максимумом, характер зависимости $H_v(V_h)$.

Подчеркнем, что при всех V_h твердость керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 1 оказывается на $1\text{--}1.5 \text{ GPa}$ выше, чем твердость чистого оксида алюминия, и на $1.5\text{--}2.5 \text{ GPa}$ выше, чем твердость мелкозернистой керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 2 (табл. 1). Величина K_{IC} керамик Al_2O_3 и $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ при этом практически не изменяется и составляет $2.2\text{--}2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (при точности определения величины K_{IC} , равной $\pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

2.2.2. Спекание в режиме изотермической выдержки (режим В)

В табл. 2 обобщены результаты исследований плотности, размера зерна и механических свойств керамик, спеченных в режиме В.

Обобщение представленных в табл. 2 результатов показывает, что, так же как и в случае спекания в режиме А, относительная плотность керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 1 оказывается на $\rho/\rho_{th} \sim 0.1\text{--}0.2\%$ меньше, чем плотность чистого Al_2O_3 . Плотность керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 2 оказывается на $\sim 0.2\text{--}0.3\%$ выше, чем плотность Al_2O_3 , спеченного из того же порошка (табл. 2). Так же как и в случае режима А, относительная плотность керамик серии № 1 оказывается выше, чем плотность керамик серии № 2 (табл. 1, 2).

При спекании в режиме В anomalно крупных зерен в структуре керамик не наблюдается. Увеличение температуры и времени изотермической выдержки приводит к повышению d (табл. 2). Отметим, что на изломах образцов видны частицы ZrO_2 , размер которых в керамиках серии № 1 не превышает $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$ (рис. 7, *a*). На границах зерен керамики серии № 2 наблюдаются два типа частиц — равномерно распределенные в объеме сферические частицы размером $0.5\text{--}1 \mu\text{m}$ (рис. 7, *b*) и крупные микронные частицы (рис. 7, *c*), которые появляются только при повышенных температурах выдержки.

Следует обратить внимание на характер роста зерен в керамиках, спеченных в режиме В. Как видно из табл. 2, введение в субмикронный порошок добавки $0.5\% ZrO_2$ позволяет уменьшить интенсивность роста зерен и, как следствие, сформировать УМЗ микроструктуру. Аналогичное влияние $0.5\% ZrO_2$ на средний размер зерна наблюдается в керамике серии № 2 при температуре 1530°C . В керамике $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ серии № 2, спекаемой в режиме В при температуре 1600°C , средний размер зерна близок к размеру зерна чистого Al_2O_3 с учетом 10%-ной погрешности определения d (табл. 2). Обратим также внимание, что при увеличении времени t_s от 0 до 30 min при температурах 1600 и 1700°C наблюдается незначительное уменьшение плотности на $0.27\text{--}0.48\%$ керамик серии № 2 (табл. 2).

3. Обобщение и анализ результатов

В настоящее время для анализа кинетики уплотнения порошков при ЭИПС используется большое число физических моделей (см. [13,15,17,18] и др.).

Для предварительного описания кинетики спекания порошков на стадии интенсивного уплотнения может быть использована модель Янга–Катлера [18]. Эта модель описывает начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограницной диффузии, а также пластической деформации. В соответствии с [18] угол наклона зависимо-

Таблица 2. Свойства керамических образцов, полученных методом ЭИПС в режиме изотермической выдержки (режим В)

| Серия | $T_s, ^\circ\text{C}$ | t_x, min | Al_2O_3 | | | | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ | | | |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|--|--|-----------------------------|-------------------|--|
| | | | $d, \mu\text{m}$ | $\rho/\rho_{\text{th}}, \%$ | H_v, GPa | $K_{\text{IC}}, \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ | $d, \mu\text{m}$ | $\rho/\rho_{\text{th}}, \%$ | H_v, GPa | $K_{\text{IC}}, \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ |
| 1 | 1320 | 0 | 0.2 | 96.26 | 19.5 | 2.3 | 0.2 | 83.24 | 10.7 | 3.6 |
| | | 3 | 1.7 | 99.61 | 20.3 | 2.4 | 0.3 | 97.30 | 21.5 | 3.2 |
| | | 10 | 2.2 | 99.71 | 19.6 | 2.5 | 0.3 | 99.06 | 22.7 | 3.0 |
| | | 30 | 2.9 | 99.71 | 19.0 | 2.8 | 0.5 | 99.43 | 22.5 | 2.9 |
| | 1420 | 0 | 1.0 | 99.58 | 20.1 | 2.4 | 0.3 | 98.48 | 22.2 | 3.2 |
| | | 3 | 4.3 | 99.64 | 18.5 | 2.6 | 0.5 | 99.47 | 21.2 | 3.2 |
| | | 10 | 5.6 | 99.69 | 18.3 | 2.6 | 0.8 | 99.49 | 20.4 | 3.1 |
| | | 30 | 7.6 | 99.72 | 17.3 | 2.9 | 1.4 | 99.52 | 18.9 | 3.2 |
| | 1520 | 0 | 2.8 | 99.67 | 18.1 | 2.3 | 0.8 | 99.45 | 20.5 | 3.5 |
| | | 3 | 10.9 | 99.65 | 16.9 | 3.2 | 2.2 | 99.48 | 18.1 | 3.8 |
| | | 10 | 13.4 | 99.66 | 17.5 | 3.0 | 2.8 | 99.51 | 17.6 | 3.4 |
| | | 30 | 16.5 | 99.69 | 16.0 | 3.1 | 3.0 | 99.49 | 17.6 | 3.7 |
| 2 | 1470 | 0 | 1.4 | 96.11 | 17.7 | 2.8 | — | — | — | — |
| | | 3 | 2.6 | 97.42 | — | — | — | — | — | — |
| | | 10 | 3.9 | 98.02 | — | — | — | — | — | — |
| | | 30 | 5.2 | 98.10 | — | — | — | — | — | — |
| | 1530 | 0 | 1.4 | 98.24 | 17.1 | 2.5 | 0.8 | 93.51 | 17.2 | 3.0 |
| | | 3 | 6.1 | 97.93 | — | — | 2.1 | 98.24 | 18.5 | 2.8 |
| | | 10 | 10 | 98.10 | — | — | 2.2 | 98.33 | 18.3 | 2.9 |
| | | 30 | 13 | 98.26 | — | — | 2.9 | 98.31 | 17.7 | 3.0 |
| | 1600 | 0 | 3.8 | 98.14 | 15.9 | 2.1 | 4.2 | 98.72 | 17.3 | 2.5 |
| | | 3 | 10 | 98.07 | — | — | 13 | 98.44 | 15.7 | 2.9 |
| | | 10 | 15 | 98.15 | — | — | 19 | 98.32 | 16.2 | 2.7 |
| | | 30 | 23 | 98.19 | — | — | 26 | 98.24 | 15.2 | 2.4 |
| | 1700 | — | — | — | — | — | 17 | 98.41 | 15.6 | 2.4 |
| | | — | — | — | — | — | 37 | 98.33 | 15.7 | 3.3 |
| | | — | — | — | — | — | 47 | 98.29 | 16.2 | 2.9 |
| | | — | — | — | — | — | 52 | 98.14 | 16.1 | 3.2 |

сти усадки ($\varepsilon = \rho/\rho_{\text{th}}$) от температуры в координатах $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_s , где m — коэффициент, зависящий от доминирующего механизма диффузии ($m = 1/3$ — для случая зернограничной диффузии, $m = 1/2$ — для объемной диффузии, $m = 1$ для вязкого течения материала), $T_m = 2326 \text{ K}$ — температура плавления Al_2O_3 . В качестве примера на рис. 8 представлены зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ для керамик серий № 1 и № 2.

Из рис. 8 видно, что на стадии интенсивного уплотнения зависимость $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ с хорошей точностью может быть интерполирована прямой линией.

Для субмикронных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ при увеличении V_h от 10 до $700^\circ\text{C}/\text{min}$ величина mQ_s уменьшается от 7.1 до 6.3 kT_m . При типичном для ЭИПС мелкозернистых керамик значения $m = 1/3$ [19] величина Q_s лежит в интервале от 21.3 kT_m (411 kJ/mol) при $V_h = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ до 18.9 kT_m (365 kJ/mol) при $V_h = 700^\circ\text{C}/\text{min}$. Рассчитанные значения Q_s близки к

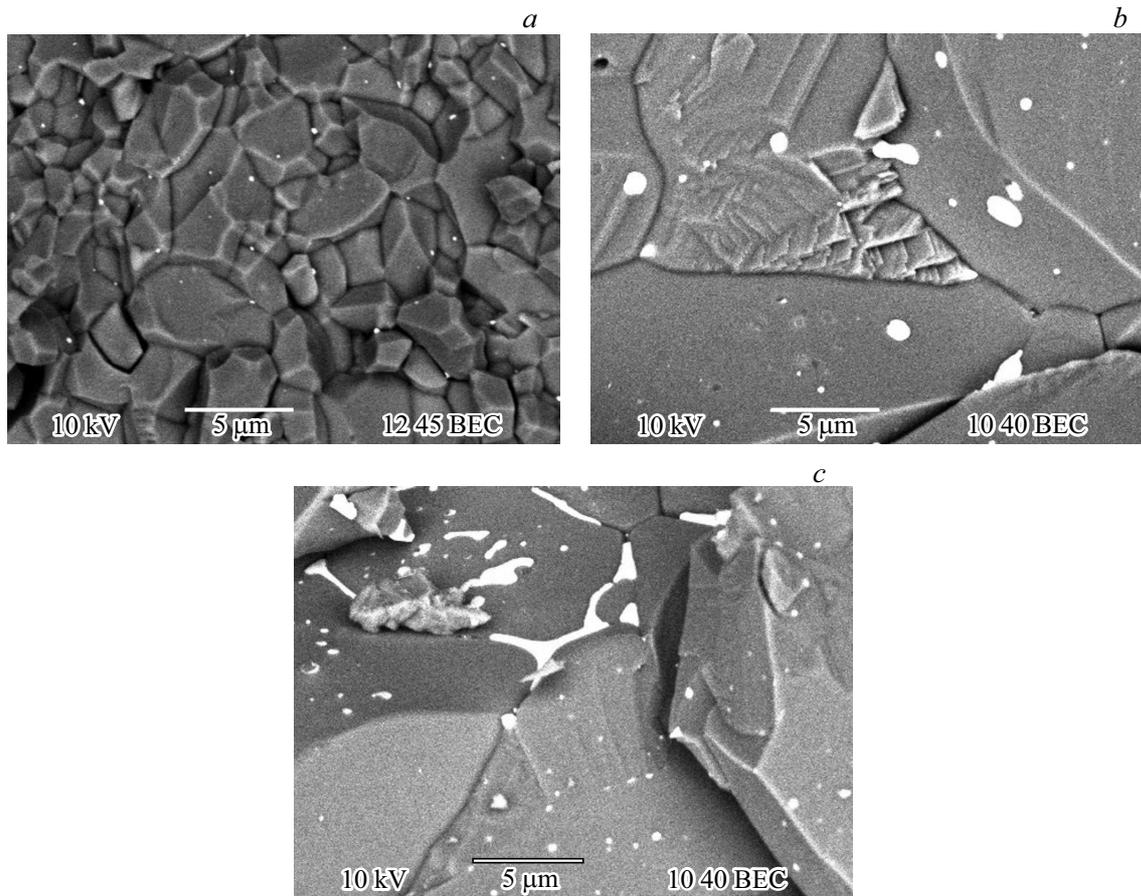


Рис. 7. Микроструктура изломов образцов керамик $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$, спеченных из порошков серий № 1 (а) и № 2 (b, c) при $T = 1520$ (а) и $1600^\circ C$ (b, c) в течение 30 min.

энергии активации зернограничной диффузии кислорода в Al_2O_3 ($Q_b = 380$ kJ/mol [20]). Этот вывод хорошо соответствует данным [13,21] о том, что процессы спекания и ползучести оксида алюминия контролируются диффузией ионов кислорода по границам зерен Al_2O_3 .

Энергия активации mQ_s микронных порошков $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ не зависит от V_h и составляет 10.8–13.3 kT_m . При $m = 1/3$ значения Q_s оказываются аномально большими и не соответствуют известным значениям энергии активации процессов диффузии в Al_2O_3 [20]. При $m = 1/2$ энергия активации ЭИПС составляет 21.6–29.9 kT_m (~ 418 –578 kJ/mol). Данное значение Q_s оказывается промежуточным между энергией активации диффузии ионов кислорода по границам зерен ($Q_b \sim 380$ kJ/mol [20]) и в кристаллической решетке Al_2O_3 ($Q_v \sim 636$ kJ/mol [20,22]). Полученный результат означает, что интенсивность ЭИПС мелкодисперсных порошков $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ лимитируется одновременным протеканием процессов объемной и зернограничной диффузии. Вероятно, повышенный вклад объемной диффузии при ЭИПС порошков серии № 2 обусловлен более высокими температурами их спекания, а также большим начальным размером частиц и, как следствие,

более крупнозернистой структурой керамики, спеченной из порошков серии № 2.

Энергии активации ЭИПС чистых порошков Al_2O_3 серий № 1 и № 2 оказываются близки к энергии активации ЭИПС керамик $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$, изготовленных из этих порошков. В частности, величина Q_s для порошков Al_2O_3 серии № 1 составляет ~ 21.6 –24.6 kT_m (418–475 kJ/mol), а для порошков серии № 2 величина $Q_s \sim 21.8$ –29 kT_m (421–560 kT_m). Таким образом, малые добавки ZrO_2 не оказывают существенного влияния на механизм уплотнения порошков Al_2O_3 при ЭИПС. Полученный вывод качественно хорошо соответствует результатам исследований кинетики усадки порошков — как видно из рис. 2, добавка 0.5% ZrO_2 не приводит к существенному смещению кривых $L(T)$ в область малых температур нагрева.

Более низкие значения Q_s в керамиках серии № 1 по сравнению с керамиками серии № 2 обусловлены, по нашему мнению, различным состоянием их границ зерен. На поверхности порошков серии № 1 присутствует аморфный слой толщиной 10 nm (рис. 1, b), который при спекании трансформируется в кристаллическую структуру границ зерен (рис. 5). Структура аморфных материалов характеризуется избыточным свободным объе-

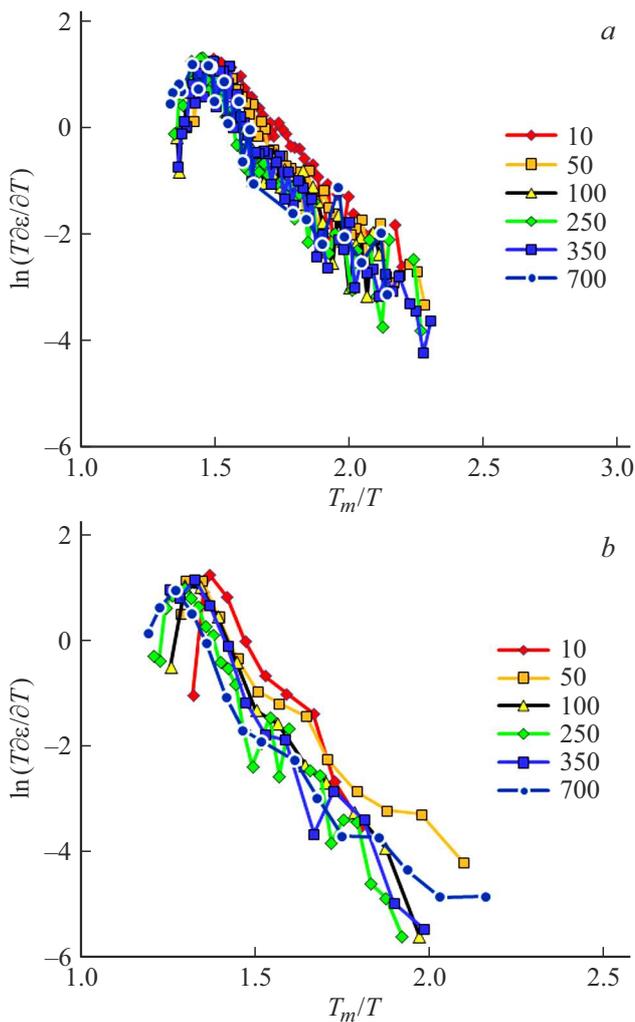


Рис. 8. Зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ для керамик $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ серий № 1 (a) и № 2 (b).

мом [23,24]. В соответствии с [24] можно предположить, что при трансформации аморфной фазы в кристаллическую структуру границ зерен в них образовались дефекты. Эти дефекты оказывают влияние на величину коэффициента зернограницной диффузии и миграционную подвижность границ зерен [24]. По нашему мнению, неравновесное состояние границ зерен является одной из причин аномально быстрого роста зерен при ЭИПС керамик серии № 1, как видно из табл. 1, средний размер зерна в керамике, спеченной в режиме изотермической выдержки при температуре 1520°C (30 min), составляет ~ 16–17 μm ($\rho/\rho_{th} = 99.69\%$), а в керамике, спеченной из порошка серии № 2 в режиме 1530°C, 30 min, 13 μm ($\rho/\rho_{th} = 98.26\%$). Повышенная диффузионная проницаемость границ зерен обуславливает повышенную плотность керамики серии № 1, полученной в режиме изотермической выдержки, а также наблюдаемые различия во влиянии V_h на характер изменения плотности керамик. Как было показано выше, увеличение V_h от 10 до 700°C/min приводит к снижению плотности керамик

серии № 1 на $\Delta\rho/\rho_{th} = 0.44\%$ (от 99.72 до 99.28%), а керамик серии № 2 — на $\Delta\rho/\rho_{th} \sim 1\%$ (от 98.24 до 97.20%). Известно, что величина коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен пропорциональна плотности зернограницных дефектов [24]. По-видимому, малые времена ЭИПС позволяют обеспечить ускоренное спекание керамик с неравновесными границами зерен из субмикронных порошков.

Отметим, что значения энергии ЭИПС достаточно низки по сравнению с энергией активации свободного спекания крупнозернистых порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - (5-95)\% \text{ZrO}_2$, которая составляет $700 \pm 100 \text{ kJ/mol}$, а также в сравнении с энергией активации спекания крупнозернистого оксида алюминия ($440 \pm 45 \text{ kJ/mol}$) [25]. Наблюдаемое снижение энергии активации ЭИПС обусловлено, по нашему мнению, более малым размером зерна в спекаемой керамике (см. [26]), а также воздействием приложенного давления, положительное влияние которого на ускорение спекания хорошо известно [1,2,17].

Обсудим теперь влияние добавки 0.5% ZrO_2 на рост зерен оксида алюминия.

Из табл. 1 и 2 видно, что добавка 0.5% ZrO_2 оказывает существенное влияние на рост зерен и при больших скоростях нагрева позволяет сформировать однородную УМЗ микроструктуру с размером зерна менее 1 μm (табл. 1). Стабилизирующее влияние частиц ZrO_2 на рост зерен оксида алюминия хорошо известно [11,12].

Отметим, что меньший размер зерна в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ по сравнению с чистым оксидом алюминия должен был привести к увеличению плотности. Результаты исследований микроструктуры образцов, спеченных в режиме А, показывают, что плотность ρ/ρ_{th} керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ оказывается меньше, чем плотность чистого оксида алюминия (табл. 1). С увеличением V_h (уменьшением времени спекания) наблюдается увеличение разницы между плотностью ρ/ρ_{th} оксида алюминия и керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$, спеченных в одинаковых условиях. Аналогичный эффект наблюдается при спекании в режиме В — плотность УМЗ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ оказывается меньше, чем плотность оксида алюминия с большим размером зерна (табл. 2). Заметим также, что наиболее существенные различия в зеренной микроструктуре керамик наблюдаются при малых временах выдержки (табл. 2).

По нашему мнению, частицы ZrO_2 препятствуют уплотнению керамики на стадии низкотемпературного спекания, предшествующей стадии интенсивного уплотнения. Это приводит к получению менее плотной прессовки и, как следствие, к снижению плотности спеченной керамики. Увеличение времени выдержки приводит к более интенсивному спеканию УМЗ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{ZrO}_2$ и при больших временах выдержки и/или малых скоростях нагрева негативное влияние частиц ZrO_2 на плотность керамики минимизируется за счет более интенсивного протекания диффузионных процессов.

Интересно отметить, что добавка 0.5% ZrO_2 оказывает противоположное влияние на плотность оксида алюминия, спеченного из микронных порошков серии № 2. Как видно из табл. 1 и 2, плотность ρ/ρ_{th} мелкозернистой керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ оказывается больше, чем плотность чистого оксида алюминия. Причиной этого, очевидно, является меньший размер зерна в керамике $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ по сравнению с чистым оксидом алюминия (табл. 1, 2). Важно подчеркнуть, что при повышенных температурах спекания в режиме непрерывного нагрева или при повышенных температурах изотермической выдержки в мелкозернистой керамике $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ активно протекают процессы коалесценции частиц ZrO_2 (рис. 3, с, 5, с). Это приводит к укрупнению частиц ZrO_2 и уменьшению силы торможения Зинера [11–14], препятствующей миграции границ зерен Al_2O_3 . Вследствие этого при повышенных температурах выдержки (1600°C) средний размер зерна керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ близок к d оксида алюминия, спеченного из порошка серии № 2 (табл. 2).

По нашему мнению, процесс коалесценции частиц ZrO_2 является причиной снижения плотности мелкозернистой керамики $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ при повышенных временах высокотемпературной изотермической выдержки. Как видно из табл. 2, увеличение t_s от 0 до 30 min приводит к уменьшению плотности ρ/ρ_{th} от 98.72 до 98.24% (при $T = 1600^\circ C$) и от 98.41 до 98.14% (при $T = 1700^\circ C$). По-видимому, образующиеся на границах зерен крупные частицы ZrO_2 (рис. 5, с) препятствуют спеканию керамики.

Заключение

Малая добавка (0.5 wt.%) ZrO_2 не оказывает заметного влияния на кинетику высокоскоростного спекания субмикронных и микронных порошков $\alpha-Al_2O_3$ — значения энергии активации спекания и температурные интервалы интенсивной усадки для порошковых композиций $Al_2O_3 + 0.5\% ZrO_2$ близки к аналогичным параметрам для чистого оксида алюминия. Наиболее существенное влияние на плотность и средний размер зерна керамики Al_2O_3 оказывает неравновесное состояние границ зерен и процесс коагуляции частиц ZrO_2 . Неравновесное состояние границ зерен может оказывать более существенное влияние на интенсивность миграции границ, чем начальный размер частиц Al_2O_3 .

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда (грант № 20-73-10113).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии выполнено на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСИС“ (проект Минобрнауки России № 075-15-2021-696).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Г. Эванс, Т.Г. Лэнгдон. *Конструкционная керамика* (Металлургия, М., 1980), 256 с. [A.G. Evans, T.G. Langdon. *Structural Ceramics* (Pergamon Press, Oxford, 1976)]
- [2] В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. *Техническая керамика* (Наука, М., 1993), 192 с.
- [3] A.Z.A. Azhar, M.M. Ratman, Z.A. Ahmad. *J. Alloys Compounds*, **478** (1–2), 608 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.156
- [4] J. Chai, Y. Zhu, T. Shen, Y. Liu, L. Niu, S. Li, P. Jin, M. Cui, Z. Wang. *Ceramics Int.*, **46** (17), 27143 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.194
- [5] A. Ruys. *Alumina Ceramics Biomedical and Clinical Applications* (Woodhead Publishing, Cambridge, 2019)
- [6] А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. *Керамика для машиностроения* (Научтехлитиздат, М., 2003), 384 с.
- [7] S. Meir, S. Kalabukhov, S. Hayun, *Ceramics Int.*, **40** (8), 1287 (2014). DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.059
- [8] D. Jiang, D.M. Hulbert, J.D. Kuntz, U. Anselmi-Tamburini, A.K. Mukherjee. *Mater. Sci. Eng. A*, **463** (1–2), 89 (2007). DOI: 10.1016/j.msea.2006.07.163
- [9] M. Tokita. *Ceramics*, **4** (2), 160 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4020014
- [10] Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y.-F. Zhang, S.-L. Li. *Materials Design.*, **191**, 108662 (2020). DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108662
- [11] D.J. Green. *J. Am. Ceramic Soc.*, **65** (12), 610 (1982). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb09939.x
- [12] F.F. Lange, M.M. Hirlinger. *J. Am. Ceramic Soc.*, **67** (3), 164 (1984). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19734.x
- [13] M.S. Boldin, A.A. Popov, E.A. Lantsev, A.V. Nokhrin, V.N. Chuvil'deev. *Materials*, **15** (6), 2167 (2022). DOI: 10.3390/ma15062167
- [14] F.A.T. Guimarães, K.L. Silva, V. Trombini, J.J. Pierri, J.A. Rodrigues, R. Tomasi, E.M.J.A. Pallone. *Ceramics Int.*, **35** (2), 741 (2009). DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.02.002
- [15] В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Я.Г. Дятлова, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян. *ЖНХ*, **60** (8), 1088 (2015). [V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin, Ya.G. Dyatlova, V.I. Rumyantsev, S.S. Ordanyan. *Rus. J. Inorg. Chem.*, **60** (8), 987 (2015). DOI: 10.1134/S0036023615080057]
- [16] M.N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering* (Marcel Dekker Inc., NY, 2003)
- [17] E.A. Olevsky, L. Froyen. *J. Am. Ceramic Soc.*, **92** (s1), S122 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02705.x
- [18] W.S. Young, I.B. Culter. *J. Am. Ceramic Soc.*, **53** (12), 659 (1970). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x
- [19] Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова, Ю.В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, М.С. Болдин, П.В. Андреев, К.Е. Сметанина, Н.В. Исаева. *Физика и химия обработки материалов*, **6**, 23 (2020). [E.A. Lantsev, N.V. Malekhonova, Y.V. Tsvetkov, Y.V. Blagoveshchensky, V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, P.V. Andreev, K.E. Smetanina, N.V. Isaeva. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **12** (3), 650 (2021). DOI: 10.1134/S2075113321030242]

- [20] Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. *Карты механизмов деформации* (Металлургия, Челябинск, 1989), 328 с. [H.J. Frost, M.F. Ashby. *Deformation Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics* (Pergamon Press, Oxford, 1982)]
- [21] A.E. Paladino, R.L. Coble. *J. Am. Ceramic Soc.*, **46** (3), 133 (1963). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11696.x
- [22] В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова. *ФТТ*, **58** (7) 1436 (2016). [V.N. Chuvil'deev, E.S. Smirnova. *Phys. Solid State*, **58** (7), 1487 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416070118]
- [23] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. *ФТТ*, **40** (1), 85 (1998). [V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, A.Yu. Kipyatkova, A.M. Glezer. *Phys. Solid State*, **40** (1), 74 (1998). DOI: 10.1134/1.1130237]
- [24] В.Н. Чувильдеев. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения* (Физматлит, М., 2004), 304 с.
- [25] J. Wang, R. Raj. *J. Am. Ceramic Soc.*, **74** (8), 1959 (1991). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x
- [26] T.-S. Yeh, M.D. Sacks. *J. Am. Ceramic Soc.*, **71** (12), C-484 (1988). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05812.x