

Ю. Г. ГУЦАЛЕНКО, ст. науч. сотрудник, НТУ «ХПИ»

НЕКОТОРЫЕ СЛОЖНОСТИ КОНВЕНЦИОНАЛЬНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРЕОДОЛЕНИЕ ИНТЕГРИРОВАННЫМИ АЛЬТЕРНАТИВАМИ ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Наведене дослідження підтримує зниження рівня структурної розмірності до субмікронного та нанометричного як домінуючу сучасну тенденцію розвитку конструкційної та інструментальної кераміки. Прагнення додержуватися цієї тенденції конвенціональними підходами змушує погіршувати трудомісткість їх відносно низькошвидкісного змісту із значним ростом зерен додатковими операціями з поліпшення (здрібнювання і селекції) вихідних порошків. Застосування електроконсолідації під тиском прискорює консолідаційні процеси і дозволяє уникнути цих проблем конвенціональних підходів в отриманні високощільних тонкодисперсних керамічних структур.

Представленное исследование поддерживает понижение уровня структурной размерности до субмикронного и нанометрического как доминирующую современную тенденцию развития конструкционной и инструментальной керамики. Стремление следовать этой тенденции конвенциональными подходами вынуждает отягчать трудоемкость их относительно низкоскоростного содержания со значительным ростом зерен дополнительными предварительными операциями по улучшению (измельчению и селекции) исходных порошков. Применение электроконсолидации под давлением ускоряет консолидационные процессы и позволяет избежать этих проблем конвенциональных подходов в получении высокоплотных тонкодисперсных керамических структур.

Contributed paper supports structural dimension level lowering to submicron and nanometer as dominant recent development tendency of ceramics for tool and general engineering purposes. Convergence to follow this tendency under conventional methods of approaching brings to aggravate labor intensiveness their comparative low-speed with considerable heat crystalline growth contents by subsidiary operations for improvement of initial powders (milling and selection). Application of electroconsolidation under pressure accelerates consolidating processes and allows go away from these problems of conventional methods of approaching in receiving of high-density fine-grained ceramic structures.

Введение. Выходная структура и эксплуатационные свойства керамик, получаемых по порошковым технологиям, в значительной степени зависят от характеристик исходных порошков. Использование наноразмерных порошков открывает возможность создания высокоплотных керамических материалов повышенной дисперсности и новые горизонты их функциональных характеристик.

Высокую однородность структуры производимой керамики и надежность в проявлении ею потенциально ожидаемых свойств обеспечивает работа с порошками высокой степени гомогенности и размером отдельных зерен в пределах нескольких десятков нанометров [1-3].

Качественный и количественный анализ морфологии, дисперсности и фазового состава порошков составляет основу современных подходов к прогнозированию поведения керамических изделий в эксплуатации еще на подготовительной стадии их производств, вносить определенные необходимые коррективы в исходную порошковую рецептуру и с повышенной обоснованностью принимать структурно-параметрические решения в выбранной системе возможных управляющих воздействий условиями консолидации, отличающейся повышенной поливариантностью режимных сочетаний в реализациях комбинированных технологических методов, в том числе в развиваемых и применяемых в собственном авторском опыте технологиях электроконсолидации под давлением [4-12]. В предпосланном содержанию статьи титульном определении интегрированного технологического подхода электроконсолидации под давлением как нетрадиционного спекания (Non-Conventional Sintering), имеющего не только определенные технико-технологические особенности, но и преимущества перед распространенными традиционалистскими решениями (Conventional Sintering), автор солидаризуется с профессором Калифорнийского университета Дж. Грозой [13].

Некоторые сложности нанотехнологических решений конвенционального спекания. Известной [13-17] трудностью в получении материалов с гомогенной структурой на основе нанопорошковых технологий является склонность наноразмерных порошков к агломерированию. Наследующая массовые проявления этой склонности неоднородность гранулометрического состава исходной насыпки нанопорошков приводит к повышенной неоднородности спеченных структур, проявлением которой является их несплошность и пониженная плотность, что приводит к пониженной прочности керамических изделий, неполной реализации в них потенциала возможностей нанокристаллической порошковой основы [18].

Дополнение спекания механическим давлением двояко влияет на реформирование структуры агломерированных ультрадисперсных порошков. С одной стороны, на фоне разрушения преимущественно крупных структурных элементов порошка происходит его дополнительная активация: образование новых поверхностей, очищение границ от адсорбированных газов. С другой – реализуется агрегатирование преимущественно мелких структурных элементов порошка и, соответственно, обратные эффекты. Если удастся выдерживать сбалансированное проявление обеих встречных тенденций, то однородность консолидата улучшается, но все же с проигрышем исходной, неагломерированной размерности структурных элементов порошка.

Исследование морфологии частиц после предварительной механической обработки нанопорошков в барабанной мельнице показывает [19], что, с

увеличением времени обработки, во-первых, наступает момент, когда ее дальнейшее продолжение не приводит к заметному уменьшению среднего размера индивидуальных частиц, что подтверждается и стабилизацией удельной поверхности (площади поверхности зерен, составляющих весовую единицу), определяемой методом БЭТ; во-вторых, – прессуемость порошка (насыпная плотность) непрерывно возрастает с постепенным снижением интенсивности возрастания.

Благодаря комплексному воздействию на структуру, в котором может наблюдаться дополнительная «активация» порошка за счет повышения дефектности кристаллической решетки, консолидация под давлением признается перспективным ресурсом для снижения температуры спекания нанокристаллических порошков [20]. При этом в самостоятельную задачу выделяется изучение влияния высоких давлений (до 1 ГПа и выше) на структуру и фазовый состав нанокристаллических порошков с позиций расширения возможностей по формированию заданных структур.

Передача консолидируемым керамическим нанопорошкам давлений от 1 до 9 ГПа [21] позволяет решить задачи преодоления межчастичного трения и разрушения агломератов с получением высокоплотных кристаллических образцов нанозеренной структуры. Однако реализация таких давлений с технологической точки зрения вызывает определенные трудности.

В зарубежной практике получения керамических наноматериалов с высокими механическими характеристиками применяют трехступенчатый процесс: предварительное прессование порошков в обычной атмосфере, последующее спекание приготовленных компактов в воздушной среде при температурах выше 1000°C и окончательное горячее изостатическое прессование в инертной газовой среде. Например, в получении изделий из ZrO_2 по этой схеме длительность термонагруженных второй и третьей ступеней может составлять от 2 до 6 часов и от 2 до 3 часов соответственно при температурах от 1100 до 1300°C и от 1150 до 1350°C соответственно [22].

Разработка и расширенное воспроизводство более технологичных и менее энергоемких процессов спекания нанокристаллических материалов является научным и производственным приоритетом.

Снижение температуры спекания нанокристаллических образцов, помимо прямого сокращения циклового времени изготовления керамических продуктов, оказывает на него также и косвенное влияние с тем же трендом. Исследованиями [19] показано, что изменяя скорость нагрева, можно направленно варьировать усадку (уплотнение) нанокристаллической порошковой системы на стадии изотермической выдержки; при этом пониженным температурам спекания соответствует более быстрое уплотнение на изотермической стадии.

Там же [19] отмечается, что формирование высокодисперсных оксидных структур под воздействием механической обработки частично

агрегированных наноразмерных порошков сопровождается зафиксированным на РЭМ-снимках своеобразным «ореолом» вокруг частиц, что может являться свидетельством аморфизации порошка в процессе механического воздействия [23].

Особенности и преимущества электроконсолидации под давлением.

В технологиях электроконсолидации под давлением [24-27] интенсивность и характер прямого механического воздействия на порошковую систему, осуществляемого в прессформе с одноосным нагружением, существенно, в сторону меньшей напряженности, отличаются от ударно-волновой обработки по методике [28] или улучшающей морфологию частиц предварительной обработки в механической мельнице, приводящей по наблюдениям [19] к частичной аморфизации порошка. Однако ударно-волновые эффекты искровых разрядов в консолидируемой под прямым электронагревом переменным электрическим током порошковой среде [4-12, 26, 27], по аналогии с известными эффектами алмазно-искрового шлифования [29-35], в определенных условиях повышенной теплонапряженности в зоне обработки приводящих к формированию и поддержке аморфизированных приповерхностных «белых» слоев [36-39], можно рассматривать как возможные провокаторы частичной аморфизации, например, оксидных структур в высокодисперсных продуктах спекания по механизму квазивзрывного [40] ударного сжатия в пятне канала искрового разряда.

Из методических соображений предметной концентрации внимания и удобства сопоставительного анализа, в дальнейшем здесь в основном будет использован уже упоминавшийся выше недавний опыт [9, 11] электроконсолидации под давлением стабилизированного диоксида циркония, а среди аналогичных по объекту спекания (и с тем же стабилизатором Y_2O_3) многочисленных конвенциональных альтернатив [41-48, 22 и др.] основное внимание будет сосредоточено на также уже упоминавшейся выше обстоятельной работе [19], выполненной в Томском государственном университете, в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, и, по мнению автора, собирательно характерной современному уровню общей методологии и конкретной предметной практики конвенциональных нанотехнологий спекания керамики.

При определении режимов электроконсолидации под давлением диоксида циркония, стабилизированного, например, иттрием [9, 11], предупреждению конфликтного с эксплуатационными показателями [49, 50] массового превращения тетрагональной Т-фазы в моноклинную М-фазу, в связи с возможными ударно-волновыми последствиями искровых разрядов, следует уделять повышенное внимание, причем возрастающее с применением мелкокристаллических порошков, когда, по сравнению с крупнокристаллическими порошками, уровень запасенной деформационной

энергии, находящей выход в Т→М переходе, может значительно (в несколько раз) возрастать, как это показано выполненным [19] анализом, опирающимся на методику [28] и данные [51, 52]. При этом [28] для конкретных условий (давления ударного нагружения) существует критический размер частицы d_k , превышающие который кристаллиты должны превращаться в эксплуатационно нежелательную М-фазу пониженной прочности [50]. По сходящимся в порядке полученных результатов данным [19, 52, 53], $d_k \approx 10$ нм и менее соответствует давлению ударного нагружения в пределах 20-30 ГПа.

Таким образом, повышение микроискажений решетки Т-фазы в результате ударно-волнового воздействия может приводить к ее дестабилизации и превращению в моноклинную модификацию, а рост остаточных температур – к релаксации деформационной энергии и, соответственно, к исчезновению М-фазы [19]. Данной размерной характеристике порошка соответствует определенное критическое значение давления ударного нагружения (сжатия) P_k , при котором в некоторой области $P_k + \Delta P_k$ (предшествующей разогреву до высоких остаточных температур рекристаллизационного отжига, понижающего уровень кристаллографических микроискажений и, соответственно, образования М-фазы [19]) все частицы претерпевают Т→М фазовое превращение.

Рост величины микроискажений решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ с уменьшением ее среднего объемно-кристаллического размера d следует из гипотетической обусловленности микроискажений границами раздела. Тогда, если *все* микроискажения обусловлены границами раздела, в квазисферической интерпретации среднего размера объемно-кристаллической решетки частицы должно выполняться условие $\varepsilon \sim d^{-1}$. Однако из практики в малоразмерной области ($d < 40$ нм в экспериментальных условиях [19]) рост микроискажений осуществляется в соответствии с $\varepsilon \sim d^{-n}$, $n > 1$ ($n = 2,45$ в экспериментальных условиях [19]), т.е. значительно быстрее. Такое поведение нанопорошковых материалов в малоразмерной области С.Н.Кульков и С.П.Буюкова [19] поясняют тем, что при использованном ими виде нагружения (ударно-волновом) пророст уровня микроискажений в этой области малых d обеспечивается не только за счет искажения приповерхностного слоя кристаллитов, но также и за счет накопления дефектов решетки внутри кристаллитов, какими в случае диоксидциркониевой основы могут быть катионные вакансии и межузельные ионы Zr^{4+} и O^{2-} .

Подобную картину можно ожидать и в электроконсолидационных технологиях, когда для некоторого малого значения d , в определенной системе вольт-амперной и частотной характеристик токоподвода к объекту спекания, причем тем больше, чем выше мощность токоподвода, подчинение частицы электроразрядным поверхностным эффектам по существу можно рассматривать как объемное, с преобладающим влиянием на частицу в целом, а не только состояние ее поверхностного слоя.

Поскольку разрушение в прессуемом частично стабилизированном диоксиде циркония обусловлено тетрагонально-моноклинным Т→М фазовым превращением, когда соответствующий этим превращениям известный [54-56] объемный рост в их очагах приводит к растрескиванию отдельных частиц и консолидата в целом, по увеличению М-фазы в прессовках относительно ее количества в исходном порошке можно выявить величину давления прессования, при котором начинается разрушение структурных элементов порошка.

Данные рентгенофазового анализа [19] показали, что доля М-фазы в прессовках, $d \sim 20$ нм ($d < 40$ нм), с увеличением давления прессования постоянно увеличивается, начиная от 50 МПа. Несмотря на то, что анализ фазового состава производился с поверхности прессовок со стороны активного пуансона, и данные о количестве М-фазы относительно всего объема, по мнению авторов [19], несколько завышены (вследствие неравномерного приложения давления к разным субобъемам образца за счет межчастичного трения и трения частиц порошка о стенки пресс-формы), можно утверждать, что образование М-фазы в процессе прессования происходит уже при относительно небольшом давлении (~ 50 МПа), величина которого существенно меньше прочности макроскопических образцов диоксида циркония при сжатии (более 500 МПа) [49]. По мнению авторов [19], это связано с тем, что в нанокристаллическом порошке с очень сложным морфологическим строением возможна локализация напряжений, существенно превосходящая их средний уровень уже на начальной стадии нагружения и компактирования порошка, когда перемещение частиц в свободное поровое пространство сопровождается их разрушением.

Приращение количества моноклинной фазы диоксида циркония в порошке при прессовании не монотонно, наиболее интенсивное разрушение структурных элементов порошка по данным [19] происходило в интервале давления прессования от 50 до 100 МПа.

По данным электронномикроскопических исследований [19] с поверхности прессовок, полученных при давлении прессования 50 и 100 МПа, геометрия элементов порошка сильно изменяется: если в порошке, спрессованном при давлении 50 МПа, присутствуют частицы сферической формы, то в прессовке, полученной при давлении 100 МПа, сферических частиц практически нет. При этом средний размер структурных элементов порошка в этом интервале давления прессования уменьшается на порядок.

С учетом этого, а также с поправкой на возможную провокацию интенсификации Т→М фазового перехода в зонах действия искровых разрядов при практикуемом электроспекании, во всем наноразмерном диапазоне $d < 100$ нм, в т.ч. при $d > 40$ нм, можно рекомендовать для предварительных экспериментов со спеканием $ZrO_2(Y)$ одноосное нагружение по аналогичной [19] схеме не выше 30...40 МПа.

В выполненном под руководством д-ра техн. наук Э.С.Геворкяна и при участии асп. О.М.Мельник исследовании [9, 11] технологических возможностей электроконсолидации под давлением нанопорошков диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированных триоксидом дииттрия (Y_2O_3), спекание проводили со ступенчатым изменением (повышением) давления до 40...45 МПа.

При этом, с варьированием температурой заключительной изотермической выдержки в разных сериях опытов от 1700 °С (как это было определено предельно целесообразным сверху в условиях экспериментирования [19]) до минимально эффективных 1100 °С (по [22]) и ниже (рис. 1), наилучшего результата удалось достичь при 1050 °С (рис. 1в).

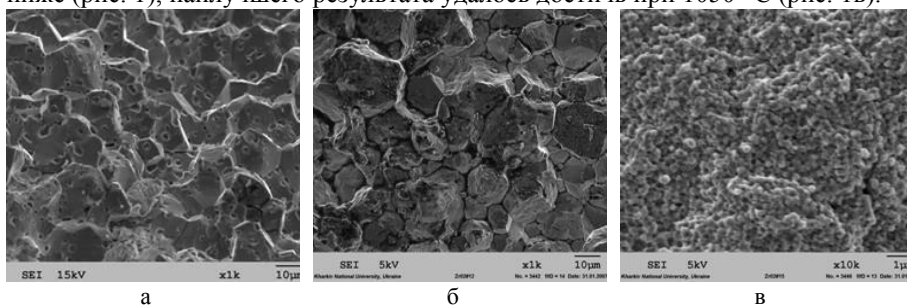


Рисунок 1 – Структура высокоплотной керамики состава ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 , полученной горячим прессованием при температурах заключительной изотермической выдержки 1600 °С (а), 1270 °С (б) и 1050 °С (в) под давлением 40 МПа (а) и 45 МПа (б, в)

Кинетика быстрой усадки в уплотнении нанокристаллических порошков на неизотермической стадии спекания определяется механизмами переноса вещества взаимным проскальзыванием частиц порошка, на начальной стадии спекания особенно активным благодаря относительно высокой пористости, а также уплотнением за счет рекристаллизационного роста зерен [57, 58].

В изотермической стадии спекания установившееся термодинамическое равновесие тормозит активное смещение частиц [57]. Приравнявая нулю значение функции в уравнении кинетики усадки ($\Delta L/L = kt^n$, где $\Delta L/L$ – относительная усадка, k – кинетический коэффициент скорости процесса, n – постоянная, отражающая механизм уплотнения; по данным в условиях [19] $n=0,02$) и разрешая обратную задачу $n=f(\Delta L/L)$, можно перейти к определению температуры нагрева до изотермической выдержки, при которой уплотнение керамики происходить не будет (1700 °С по данным плотности прессовок в условиях [19]).

В наших опытах [9, 11] наилучшему результату, сочетающему высокие плотность, дисперсность, относительную равномерность (рис. 1в) распределения зерен и, очевидно, в силу перечисленного наиболее вязкий характер разрушения, соответствует зеренная структура в пределах 250-

300 нм, полученная реализацией цикла электронагрева с температурой заключительной изотермической выдержки 1050 °С при использовании нанопорошка ZrO_2 -3 мас. % Y_2O_3 из частиц сферической формы с исходными средними размерами в основном в пределах 20-30 нм.

Для сравнения заметим, что специально подготовленные к последующему спеканию предварительным прессованием ($P=10$ ГПа) нанокристаллические порошки в опытной практике [19] имеют распределение исходных размеров в пределах до 50 нм, причем не менее 95 % зерен не превышают 40 нм, а их средний размер находится в диапазоне 10...20 нм. Средние размеры зерна в керамике, окончательно спекаемой в интервале рекомендуемых [19] гомологических температур заключительных изотермических выдержек 0,56...0,63 (примерно 1600...1800 °С, исходя из температуры плавления чистого диоксида циркония, 2900 °С [59]), в указанном температурном интервале составили 400...700 нм, что, с одной стороны, по тренду (чем ниже температура окончательного спекания, тем меньше окончательный размер зерен) согласуется с нашим опытом [9, 11], а по дисперсному результату значительно (двукратно по средней оценке) ему уступает.

По уровню энергозатратности наш процесс с ускоренным под прямым действием электрического тока нагревом спекаемой порошковой среды значительно эффективнее рассматриваемого аналога [19], тем более, что его оптимальная по [9, 11] температурная вершина (0,36 в безразмерной гомологической оценке) не превышает 65 % от значений в рекомендуемом [19] температурном интервале (0,56...0,63).

Заключение. Таким образом, ускоренный по сравнению с конвенциональными [13] подходами нагрев спекаемой смеси в электроконсолидационных технологиях, комбинированных ее одновременным одноосным сжатием, можно рассматривать как надежную термомеханическую основу получения высокоплотной, высокофункциональной и конкурентоспособной субмикро- и нанокерамики, в особенности используемой в изделиях инструментальной промышленности, уровень эксплуатационного качества которых в значительной степени предопределяет технический и экономический успех механообрабатывающих производств в различных отраслях промышленности и тем самым рассматривается как важный влиятельный ресурс прогрессивного развития преимущества технологических укладов [60].

Список литературы: 1. Янагида Х. Тонкая техническая керамика / Пер. с яп. – М.: Металлургия, 1986. – 279 с. 2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т.89, №1. – С.91-112. 3. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров // Успехи химии – 2006. – Т.75, №8. – С.715-752. 4. Sintering

of Al_2O_3 and WC powders activated by electric field / *E.S.Gevorkyan, Yu.G.Gutsalenko, V.A.Chishkala, A.P.Khrishtal* // Proceedings of the 5-th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2005 4-7 Sept. 2005, Vrnjacka Banja, Serbia and Montenegro. – PP.694-696. **5.** Активоване електричним полем спікання порошкової кераміки Al_2O_3 і WC / *Є.С.Геворкян. Ю.Г.Гуцаленко, В.О.Чишчала, А.П.Хришталь* // Высокие технологии: тенденции развития. Материалы XIV междунар. науч.-техн. семинара, 12-17 сент. 2005 г. – Харьков-Алушта: НТУ „ХПИ”, 2005. – С.31-32. **6.** *Gevorkyan E.S., Gutsalenko Yu.G.* Electrically activated hot pressing behaviour of Al_2O_3 and WC nanopowders // 8-th International Conference “Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2008 14-17 Sept. 2008, Uzice, Serbia: Proceedings on CD-ROM. – PP.198-201. – ISBN 978-86-83803-24. **7.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Особенности формирования тугоплавкой керамики из нанопорошков Al_2O_3 и WC прессованием с прямым электронагревом // Физические и компьютерные технологии: Тр. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 сент. 2008 г. – Харьков: ХНПК „ФЭД”, 2008. – С.174-178. **8.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Некоторые закономерности горячего прессования нанопорошков монокарбида вольфрама // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2008. – №35. – С.44-48. **9.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Мельник О.М.* Некоторые особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония // Физические и компьютерные технологии: Тр. 16-й Междунар. науч.-техн. конф., 15-16 сент. 2010 г. – Харьков: ХНПК „ФЭД”, 2010. – С.69-71. **10.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Подбор оптимальных режимов горячего прессования нанопорошковых смесей Al_2O_3 -WC для инструментальных применений // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – №5/1 (47). – С.13-18. **11.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г. Мельник О.М.* Особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония горячим прессованием // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Технології в машинобудуванні. – 2010. – №41. – С.45-49. **12.** *Геворкян Э.С., Гуцаленко Ю.Г.* Некоторые закономерности и особенности механизма спекания нанопорошков оксида алюминия при горячем прессовании с электронагревом прямым токоподводом // Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харк. політехн. ін-т". Темат. вип.: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2010. – №44. – С.52-57. **13.** *Groza J.R.* Nanocrystalline Powder Consolidation Methods // Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications / Ed. by C.C.Koch. – Norwich, N.Y., U.S.A.: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002. – PP.115-178. **14.** *Wu J.M., Wu C.H.* Sintering behaviour of highly agglomerated ultrafine zirconia powders // J. Mater. Sci., 23(1988): pp.3290-3299. **15.** *Becher P.F., Swain M.V.* Grain-size-dependent transformation behaviour in polycrystalline tetragonal zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. – 1992. – Vol.75, No.3. – PP.493-502. **16.** *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с. **17.** *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с. **18.** О влиянии пористой структуры формовки из субмикронных порошков на прочность керамики из диоксида циркония / *А.В.Галахов, И.В.Вязов, В.Я.Шевченко, А.А.Ежов* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №4. – С.828-833. **19.** *Кульков С.Н., Буякова С.П.* Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т.2, №1-2. – С.119-132. **20.** Микроструктура и пористость прессовок порошков диоксида циркония, полученных при давлении до 6 ГПа / *М.И.Кабанова, В.А.Дубок,*

С.А.Ночевкин и др. // Порошковая металлургия. – 1991. – №9. – С.69-74. **21.** Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В.Дудник, В.А.Зайцев, А.В.Шевченко, Л.М.Лопато // Порошковая металлургия. – 1995. – №5. – С.43–52. **22.** Hefetz M. Fabrication of dense nanocrystalline ZrO_2 -3% Y_2O_3 by hot-isostatic pressing // J. of Materials Research. – 1998. – Vol.13, No.7. – PP.1875-1880. **23.** Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №3. – С.203-216. **24.** Groza J.R. Field Assisted Sintering // Powder Metallurgy. – 1998. – Vol.7. –No.2. – PP.583-589. **25.** Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – Vol.5. – No.45. – PP.78-82. **26.** Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis starting from mechanically activated powder mixtures / F.Berhard, S.Le Gallet, N.Spinassou et al. // Science of Sintering. – 2004. –No.36. – PP.155-164. **27.** Геворкян Е.С. Щільні та поруваті конструкційні матеріали з нано- та субмікронних порошків WC, Al_2O_3 і SiC поліфункціонального призначення: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Харків, 2008. – 289 с. **28.** Gupta T.K., Lange F.F., Bechtold J.N. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase // J. Mater. Sci. – 1978. – Vol.13, No.5. – PP.1464-1470. **29.** Импульсное упрочнение стали в процессе алмазно-искрового шлифования // Н.А.Погребной, С.М.Шевченко, Ю.Г.Гуцаленко, С.А.Дитиненко // Резание и инструмент в технологических системах: междунар. науч.-техн. сб. – Харьков: НТУ „ХПИ”, 2005. – Вып.68. – С.323-327. **30.** Беззубенко Н.К., Погребной Н.А., Гуцаленко Ю.Г. Предпосылки упрочнения поверхностного слоя сталей после предварительной термофрикционной обработки и алмазно-искрового шлифования // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. 17-18 травня 2007 р. – Х.: Вид-во „Курсор”, 2007. – С.40-43. **31.** Формирование упрочненного поверхностного слоя деталей после предварительной термофрикционной обработки и алмазно-искрового шлифования / Н.А.Погребной, Ю.А. Сизый, Ю.Г.Гуцаленко, О.А.Волков // Резание и инструмент в технологических системах: междунар. науч.-техн. сб. – Харьков: НТУ „ХПИ”, 2007. – Вып.73. – С.244-250. **32.** Steel strengthened surface layer forming as result of thermofriction preprocessing and diamond-spark grinding / N.A.Pogrebnoy, Yu.A.Sizyi, Yu.G.Gutsalenko, O.A.Volkov // 7th International Conference “Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2007, 16-20 Sept. 2007, Belgrade, Serbia: Proceedings on CD-ROM. – PP.241-245. **33.** Gutsalenko Yu.G. Grinding of steel after thermofrictional preprocessing // MicroCAD 2008 International Scientific Conference 20-21 March 2008. Section N: Production Engineering and Manufacturing Systems. University of Miskolc (Hungary). – PP.79-64. **34.** Волков О.А., Гуцаленко Ю.Г., Погребной Н.А. Алмазно-искровое шлифование с выхаживанием стальных поверхностей после термофрикционной обработки // Прогресивні напрямки розвитку машино-приладобудівних галузей і транспорту: Матеріали міжнар. наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених, м. Севастополь, 12-16 травня 2008 р. – Севастополь: Вид-во СевНТУ, 2008. – Т.1. – С.38-39. **35.** Gutsalenko Yu.G. Diamond-spark grinding in forming of functional white layers of increased microhardness in steels // Fiabilitate si Durabilitate – Fiability & Durability, Editura “Academica Brancusi”, Targu Jiu, nr.2/2008, pp.1-3. **36.** Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. – М.: Машиностроение, 1976. – 176 с. **37.** Abrao A.M., Aspinwall D.K. The surface integrity of turned and ground hardened bearing steel // Wear, 196(1996): pp.279-284. **38.** Brinksmeier E., Brockhoff T. White layers in machining steel // High Steel Mashing: 2nd International German and French Conference, Darmstadt, 1999, pp.7-13.

39. *Плошкин В.В.* Структурные превращения при электроэрозионной обработке сталей. – Изв. ВУЗов: Черная металлургия. – 2005. – №11. – С.43-48. 40. *Прюммер Р.* Обработка порошкообразных материалов взрывом / Пер. с нем. – М.: Мир, 1990. – 128 с. 41. *Rhodes W.H.* Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia // J. Am. Ceram. Soc., 64(1981): pp.19-22. 42. *Van de Graaf M.A.C.G., Termaat J.H.H., Burggraaf A.J.* Microstructure and sintering kinetics of highly reactive $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics // J. Mater. Sci., 20(1985): pp.1407-1418. 43. *Chen D.J., Mayo M.* Densification and grain growth of ultrafine 3 mol% $Y_2O_3 - ZrO_2$ Ceramics // Nanostr. Mater., 2(1993): pp.469-478. 44. *Thuenissen G.S.A.M., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J.* Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramics // J. Europ. Ceram. Soc., 11 (1993): pp.319-324. 45. Preparation, microstructural control and superplasticity of nanostructured yttria/ceria stabilized tetragonal zirconia ceramics / *M.M.R.Boutz, R.J.M.Olde Scholtenhuis, A.J.A. Winnubst, A.J.Burggraaf* // Nanoceramics / R.Freer, ed. – London: The Institute of Materials, 1993. – PP.75-86. 46. Preparation of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / *K.R.Venkatachari, D.Huang, S.P.Ostrander, W.A.Schulze, G.C.Stangle* // J. Mater. Res., 10(1995): pp.756-761. 47. Low-temperature sinter forging of nanostructured Y-TZP and Ce-TZP / *M.M.R.Boutz, L.Winnubst, A.J.Burggraaf, M.Nauer, C.Carry* // J. Am. Ceram. Soc., 78(1995): pp.121-128. 48. Nanostructured and near defect-free ceramics by low-temperature pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders / *P.Duran, M.Villegas, F.Capel, J.F.Fernandez, C.Moure* // J. Mater. Sci., 32(1997): pp.4507-4512. 49. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. *Г.В.Самсонова*. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с. 50. Оксид циркония, ZrO_2 . – <http://accuratus.com/zirc.html>. – На англ. яз. [сайт американской керамикопроизводящей корпорации *Аккуратус* (штат Нью-Джерси, г. Филлипсбург), сент. 2010 г.]. 51. *Faulkner E.A.* Calculation of stored energy from broadening of X-ray diffraction lines // Phil. Mag. – 1960. – No.6. – PP.519-521. 52. *Livey D.T., Murray P.* Surface energy of solid oxides and carbides // J. Amer. Ceram. Soc. – 1956. – Vol.39, No.11. – PP.363-372. 53. *Whitney E.D.* Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia: thermodynamics // J. Amer. Ceram. Soc. – 1962. – Vol.45, No.12. – PP.612-613. 54. *Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Алапин Б.Г.* Полиморфные превращения двуокиси циркония // Сб. науч. тр. УНИИО. – 1968. – Вып.9. – С.5-28. 55. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / *Д.С.Рутман, Ю.С.Топоров, С.Ю.Плинер* и др. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 56. *Прохоров И.Ю., Акимов Г.А., Тимченко В.М.* Стабильность конструкционных материалов на основе ZrO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – №6. – С.2-11. 57. *Гегузин Я.Е., Макаровский Н.А., Богданов В.В.* Об особенностях механизма спекания прессовок из ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. – 1984. – №6. – С.39-44. 58. Особенности процессов переноса массы при спекании ультрадисперсных порошков / *В.И.Новиков, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок, Т.П.Гелейшвили* // Порошковая металлургия. – 1983. – №7. – С.39-46. 59. Циркония двуокись / *В.И.Цирельников, Л.Н.Комиссарова* // Краткая химическая энциклопедия: В 5 т.: Т.1. – М.: Сов. энциклопедия, 1967. – С.875-876. 60. *Боровский Г.В.* Инструментальное производство в России. – М.: ВНИИинструмент, 2008. – 160 с.

Надійшла до редколегії 15.09.2010