

УДК 54.06:546.831.4

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56

Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала

© 2019 г. **С.Е. Порозова, Л.Д. Сиротенко, В.О. Шоков**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 16.05.18 г., доработана 10.03.19 г., подписана в печать 18.03.19 г.

Изучено влияние давления прессования при полусухом прессовании в стальной пресс-форме нанопорошка диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, на фазовый состав и микроструктуру получаемых прессовок, а также спеченных при температуре 1400 °С в течение 2 ч образцов. В качестве временной технологической связки выбран водный раствор поливинилового спирта. Содержание оксида иттрия в синтезированном по золь-гель-технологии (осаждение водно-аммиачным раствором из водно-этанольных растворов соответствующих реагентов с добавкой агар-агара) порошке, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составило 3,2 мол.%. Представлены результаты исследования прессовок и спеченных образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что рост их плотности не является монотонным процессом. Существует критический интервал давлений прессования $P = 400\div 450$ МПа, в котором происходит резкое изменение пористости, формы и размеров пор, микроструктуры и фазового состава материала. В прессованных образцах наряду с тетрагональным диоксидом циркония зафиксирована моноклинная фаза, содержание которой изменяется при варьировании значений P . Измельчение зерен материала связано с процессом разрушения агломератов и активно происходит в интервале $P = 350\div 550$ МПа. Аналогичный эффект при исследовании процесса прессования нанопорошков диоксида циркония отмечали и другие исследователи, высказавшие предположение, что отклик нанопорошковой системы на воздействие давления связан с влиянием на водную компоненту (в данном случае временную технологическую связку) и обусловлен переходом одной формы воды в другую при температуре 10–25 °С и давлении 400–700 МПа.

Ключевые слова: давление прессования, нанопорошок, диоксид циркония, пористость, микроструктура, фазовый состав.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» (МТиКМ) ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Сиротенко Л.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ. E-mail: detali@pstu.ru.

Шоков В.О. – аспирант кафедры МТиКМ ПНИПУ. E-mail: dbnei@mail.ru.

Для цитирования: Порозова С.Е., Сиротенко Л.Д., Шоков В.О. Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 3. С. 49–56. DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56).

Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O.

Impact of high pressures during compaction of zirconia nanopowder on material structure formation

The study covers the effect of compaction pressure during semi-dry pressing of zirconia nanopowder partially stabilized with yttria in a steel mold on the phase composition and microstructure of compacts and samples sintered at 1400 °C for 2 hours. An aqueous solution of polyvinyl alcohol was used as a temporary process binder. According to X-ray fluorescence analysis, the content of yttria in the powder synthesized by sol-gel technology (precipitation with aqueous ammonia solution from water-ethanol solutions of the corresponding reagents with the agar-agar additive) was 3.2 mol.%. The paper provides the results obtained when studying compacts and sintered samples by Raman spectroscopy, optical and atomic force microscopy. It was found that the increase in their density is not a monotonous process. There is a critical compaction pressure interval of $P = 400\div 450$ MPa where a sharp change in the material porosity, pore shape and size, microstructure and phase composition occurs. A monoclinic phase was observed in compacted samples along with tetragonal zirconia. Its content varies with a variation in P values. The grinding of material grains is associated with the agglomerate destruction process and actively occurs in the interval of $P = 350\div 550$ MPa. A similar effect was observed by other researchers during zirconia nanopowder compaction who suggested that the nanopowder system response to the effect of pressure is related to the influence on the water component (in this case, the temporary process binder) and is due to the transition of one water form to another at 10–25 °C and 400–700 MPa.

Keywords: compaction pressure, nanopowder, zirconia, porosity, microstructure, phase composition.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of materials, technology and design of machines (MTDM), Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Sirotenko L.D. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MTDM, PNRPU. E-mail: detali@pstu.ru.

Shokov V.O. – Postgraduate student, Department of MTDM, PNRPU. E-mail: dbnei@mail.ru.

Citation: Porozova S.E., Sirotenko L.D., Shokov V.O. Impact of high pressures during compaction of zirconia nanopowder on material structure formation. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 49–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-49-56.

Введение

В настоящее время разработано значительное количество методов получения как металлических, так и керамических нанопорошков [1–3]. Однако в подавляющем большинстве случаев интерес представляет не сам нанопорошок, а объемное пористое или компактное изделие на его основе, при создании которого, по возможности, сохранены преимущества наноструктурированного состояния материала. Формование изделий из нанопорошков является достаточно сложной задачей, поскольку компактная или пористая заготовка всегда наследует особенности структуры исходного порошка [4, 5]. Для достижения оптимальных характеристик материалов нанопорошки, полученные разными методами, требуют различных условий компактирования.

В работах [4–7] исследовано сухое прессование нанопорошков с применением ультразвукового воздействия. Разработанная технология позволяет получать изделия сложной формы с высокими физико-механическими характеристиками. При этом нанопорошки, используемые для прессования, должны обладать хорошей текучестью, свойственной, например, плазмохимическим порошкам [8].

Полученные химическими методами порошки имеют низкую текучесть, склонны к плохо контролируемому агрегированию, а высокое межчастичное трение значительно затрудняет их компактирование [9]. Тем не менее синтез, например с использованием различных вариантов золь-гель-технологии, используется достаточно часто, поскольку позволяет существенно варьировать свойства порошков. Так, разработанный в Научном центре порошкового материаловедения (ПНИПУ, г. Пермь) способ получения нанопорошков обратным осаждением аммиаком из водно-спиртовых растворов солей с добавками полимеров [10] позволяет не только получать порошки с узким распределением по размерам частиц, но и, изменяя полимерную добавку, варьировать раз-

меры частиц. Компактирование таких порошков может быть осуществлено методом полусухого одноосного прессования с использованием временной технологической связки и предварительного агломерирования [11].

Цель настоящей работы — изучение влияния давления прессования на фазовый состав и микроструктуру образцов из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В качестве основного объекта исследования использован порошок диоксида циркония, стабилизированный 3,5 мол.% Y_2O_3 (расчетное количество при синтезе).

Методика исследований

Порошок получали в лабораторных условиях по золь-гель-технологии. Приготовление золя и его коагуляцию проводили по разработанной ранее методике из водно-этанольных растворов солей с добавкой водорастворимого полимера — агар-агара [10]. Для синтеза использовали реактивы марок ХЧ и ЧДА: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт (C_2H_5OH) и дистиллированную воду. Полученный осадок прокачивали при 550 °С. Удельная поверхность порошка, определенная по методу тепловой десорбции азота, составила 67 м²/г, а рассчитанный по удельной поверхности размер частиц — 15 нм.

Для улучшения компактирования [11] проводили механообработку порошка на планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин в течение 30 мин. Активацию выполняли в водной среде с добавкой 0,5 мас.% агар-агара (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1).

Формование осуществляли методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной

пресс-форме при давлении $P = 200 \div 800$ МПа с интервалом 50 МПа. Использование более узкого интервала из-за недостаточной точности прессового оборудования снижает достоверность результатов. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. Технологическую связку удаляли при нагреве образцов до 800°C без выдержки. Спекание проводили в воздушной среде при температуре 1400°C с выдержкой 2 ч.

Содержание оксида иттрия определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS («Shimadzu», Япония). Кажущуюся плотность прессовок оценивали по соотношению массы и геометрически определенного объема образцов. Открытую пористость спеченных образцов исследовали согласно ГОСТ 2409-2014.

Анализ изображений прессованных образцов после отжига временной технологической связки [12], полученных на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40MAT («Carl Zeiss», Германия), проводили с использованием программы «ВидеоТест-Мастер: Структура». Определяли общую пористость, изучали распределение пор по размерам, среднему и эквивалентному диаметрам, фактору формы.

Фазовый состав полученных образцов оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре Senterra («Bruker», Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм [13]. Содержание моноклинной модификации определяли косвенным методом по соотношению интенсивностей пиков моноклинной и тетрагональной модификаций [14, 15] по следующей формуле:

$$f_m = [I_m^{181} + I_m^{192}] / [k(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние, соответственно, показывают принадлежность пика к моноклинной (m) или тетрагональной (t) фазе; коэффициент $k = 0,97$.

Для выявления микроструктуры поверхности микрошлифы спеченных образцов подвергали высокотемпературному травлению при 1250°C в течение 30 мин в воздушной атмосфере [16].

Микроструктуру поверхности микрошлифов спеченных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия). Об-

работку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения Gwyddion. Микроструктуру поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 («TESCAN», Чехия).

Испытания образцов на трещиностойкость проводили методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидкой Виккерса на твердомере ТУ-2137 при нагрузке 98,1 Н. Длину диагоналей отпечатка и трещин, формирующихся в его углах, измеряли на цифровом инвертированном микроскопе Axiovert 40MAT («Carl Zeiss», Германия) с системой визуализации и фотодокументирования. Коэффициент трещиностойкости (K_{IC}) определяли по формуле Ниихары [17, 18].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость кажущейся плотности прессованных образцов от давления прессования. Доверительные интервалы измеренных величин $\pm 0,03 \div 0,04$. Обращает на себя внимание то, что результаты хорошо аппроксимируются двумя прямыми линиями, значительное изменение плотности зафиксировано в интервале давлений прессования $P = 400 \div 450$ МПа.

Аналогичные результаты получены на нескольких сериях образцов с содержанием стабилизирующей добавки диоксида циркония 3–4 мол.%. Отклонения от прямой линии плотности прессовок при $P = 300$ и 550 МПа не учитывали, поскольку их доверительные интервалы перекрываются с таковыми соседних точек.

На прессованных образцах I ($P = 350$ МПа) и II ($P = 550$ МПа), как на типичных представите-

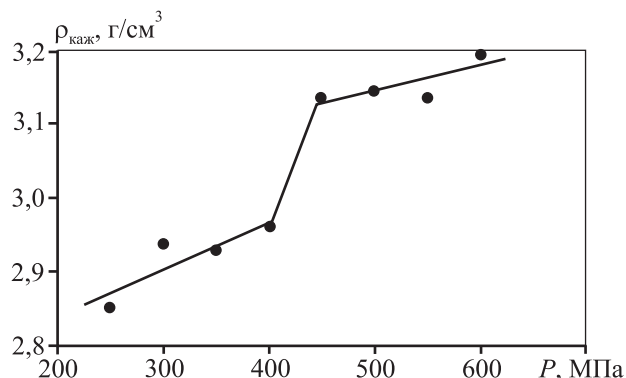


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности прессованных образцов от давления прессования

Таблица 1. Результаты анализа изображений поверхности прессованных образцов*

№ обр.	P , МПа	$P_{\text{общ}}$, %	Содержание пор, %		
			$d_{\text{ср}} = 0,3 \div 3,0$ мкм	$d_{\text{экв}} = 0,7 \div 2,3$ мкм	Фактор формы $0,91 \div 1,00$, отн.ед.
<i>I</i>	350	18	58	53	72
<i>II</i>	550	16	72	64	81

* После отжига временной технологической связки.

лях своих групп, исследовали пористость и фазовый состав. Предварительно проводили отжиг временной технологической связки при 800 °С. Результаты анализа изображений, полученных на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40MAT, представлены в табл. 1. Анализ выполнен с использованием программы «ВидеоТест-Мастер: Структура». Несмотря на незначительное уменьшение общей пористости ($P_{\text{общ}}$) с увеличением давления прессования, можно отметить повышение содержания мелких пор ($d_{\text{ср}} = 0,3 \div 3,0$ мкм) с 58 до 72 % от их общего количества, уменьшение эквивалентного диаметра пор ($d_{\text{экв}}$), а также увеличение количества пор, форма которых близка к сферической.

Эксперименты проводили на неспеченных образцах. Существенная разница в результатах измерения кажущейся плотности (рис. 1) и, соответственно, кажущейся пористости геометрическим методом¹ и пористости (просвета) (см. табл. 1) указывает на то, что поры прессовок в основном очень мелкие ($<0,3$ мкм) и не определяются на металлографическом микроскопе.

Фазовый состав оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). Поскольку основными фазами в материалах на основе диоксида циркония являются моноклинная, тетрагональная превращаемая, тетрагональная непревращаемая и кубическая [19], контроль содержания моноклинной фазы очень важен. Возможность ее сохранения и/или образования в изделиях обуславливает как снижение прочности вплоть до разрушения, так и эффект трансформационного упрочнения, который, согласно общепринятому мнению [20], является причиной повышенной трещиностойкости материалов из диоксида циркония.

Содержание моноклинной фазы в исходном порошке, по данным КР-спектроскопии, составило 23 %. На КР-спектрах обоих прессованных образцов *I* и *II* идентифицируются пики тетрагональной и моноклинной модификаций, причем последние наиболее интенсивные. При этом сдвиг на $3\text{--}4\text{ см}^{-1}$ волновых чисел (ν) [14], характеризующих наибольшую интенсивность пиков, может быть обусловлен различиями в подготовке и съемке образцов.

На рис. 2 представлены фрагменты полученных КР-спектров прессованных образцов. На рис. 2, *a* приведены пики в области $\nu = 120 \div 350\text{ см}^{-1}$, соотношение абсолютных интенсивностей которых используется при определении содержания моноклинной модификации [14]. В обр. *I* количество моноклинной модификации составило 22 % (практически столько же, как и в исходном порошке), а в обр. *II* — 16 %.

Наличие кубической модификации, которая на КР-спектрах представлена одной линией [13], может быть зафиксировано только косвенно при разложении по алгоритму Левенберга—Марквардта. На рис. 2, *б* и *в* показано разложение спектров образцов в интервале $\nu = 580 \div 680\text{ см}^{-1}$ по алгоритму Левенберга—Марквардта с использованием функции Гаусса. Разложение проводилось в полуавтоматическом режиме, когда количество пиков обычно мало зависит от оператора, основную роль играет программное обеспечение прибора.

В первом случае в результате разложения получены 2 пика с волновыми числами 614 и 639 см^{-1} , во втором — 3 пика с $\nu = 604, 630$ и 640 см^{-1} . Интегральная интенсивность пиков составила 35 и 65 % для обр. *I* и 9, 49 и 42 % для обр. *II*.

Тетрагональную форму поликристаллического диоксида циркония характеризуют пики с $\nu = 641, 473, 260$ и 146 см^{-1} [13], кубическую — с $620 \div 630\text{ см}^{-1}$. Ближе к 600 см^{-1} , по данным различных исследователей, фиксируется пик моноклинной модификации [13].

¹ Метод гидростатического взвешивания для прессованных образцов непригоден.

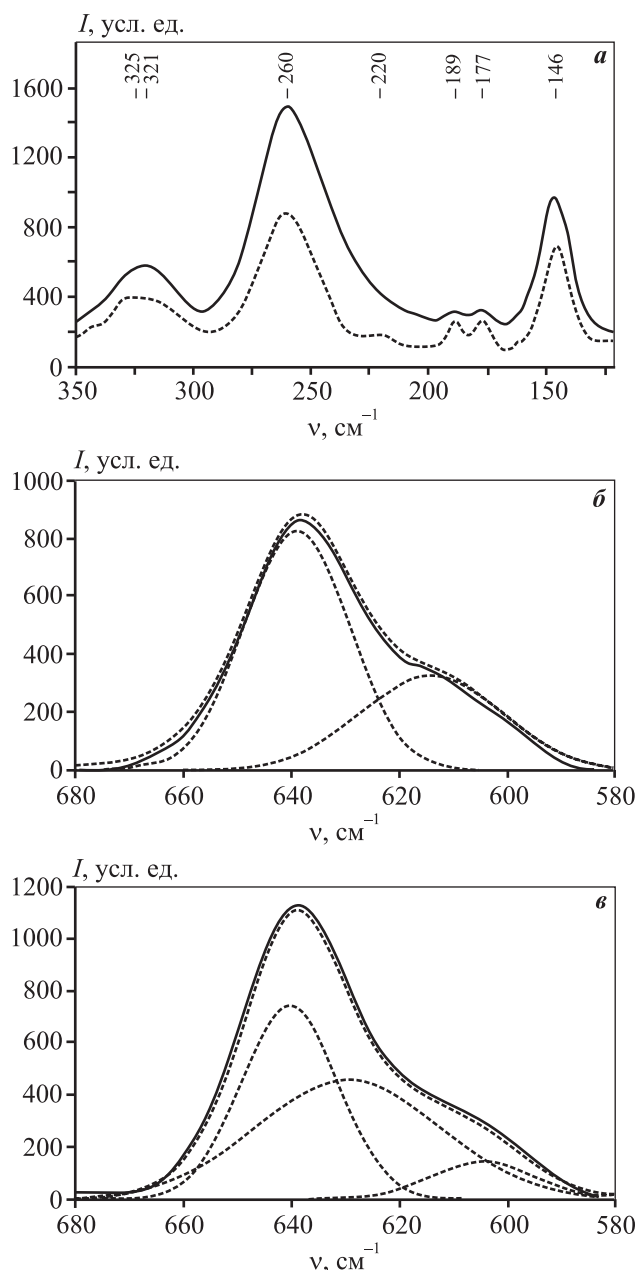


Рис. 2. Фрагменты КР-спектров прессованных образцов *I* и *II* после удаления временной связи
a — пики, использованные при подсчете содержания моноклинной модификации; *б* и *в* — разложение спектров образцов *I* и *II* соответственно
 Пунктирными линиями отмечены пики, полученные при разложении спектра, сплошной — суммарная кривая

Таким образом, фазовый состав образцов *I* и *II* при исследуемых давлениях прессования отличается. Содержание моноклинной модификации, по данным КР-спектроскопии, при повышении величины P снижается, по-видимому, за счет появления кубической или тетрагональной непре-

вращаемой (t') фаз, константы кристаллической решетки которых почти идентичны [19, 21, 22].

Содержание оксида иттрия в обеих заготовках, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составило 3,2—3,3 мол. %.

Дальнейшие исследования проводили на спеченных образцах. По данным КР-спектроскопии, в них отсутствует моноклинная фаза вне зависимости от давления прессования заготовок.

В табл. 2 представлены результаты анализа изображений микрошлифов спеченных образцов, проведенного с использованием программы «ВидеоТест-Мастер: Структура». Изменение общей пористости немонотонно, и ее минимум при давлении прессования 500 МПа соответствует также максимальному содержанию пор с $d_{cp} < 4,0$ мкм и пор с формой, близкой к сферической.

На рис. 3 приведена зависимость открытой пористости спеченных образцов (по ГОСТ 2409-2014) от давления прессования. В обоих случаях (см. табл. 2, рис. 3) в интервале $P = 400\div 450$ МПа отмечено снижение пористости практически вдвое, хотя речь идет о ее разных видах, определенных различными методами. В этом же диапазоне давлений зафиксированы существенные изменения величины и формы пор. По данным анализа изображений микрошлифов, образцы, спрессованные при 350 и 500 МПа, также попадают в зону неустойчивости.

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения поверхности микрошлифов спеченных образцов ($P = 350$ и 700 МПа), полученные на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN при увеличении $50000\times$. Съемка проводилась после высокотемпературного травления при температуре 1250 °С в течение 30 мин. Зафиксировано уменьшение размеров зерна при увеличении давления прессования. Очевидно также, что $P = 700$ МПа не

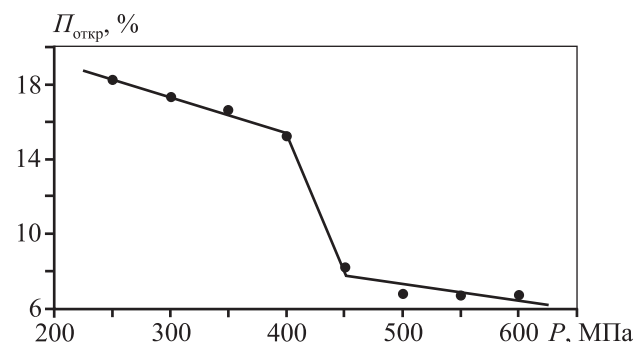


Рис. 3. Зависимость открытой пористости спеченных образцов от давления прессования

Таблица 2. Результаты анализа изображений микрошлифов спеченных образцов

P , МПа	$P_{\text{общ}}$, %	Содержание пор, %		
		$d_{\text{ср}} = 0,3 \div 4,0$ мкм	$d_{\text{экв}} = 0,3 \div 4,0$ мкм	Фактор формы $0,91 \div 1,00$, отн.ед.
250	24	66	70	72
300	28	63	64	70
350	16	74	79	79
400	26	62	65	70
450	12	74	75	84
500	9	76	79	86
550	16	69	71	81
600	16	70	71	83

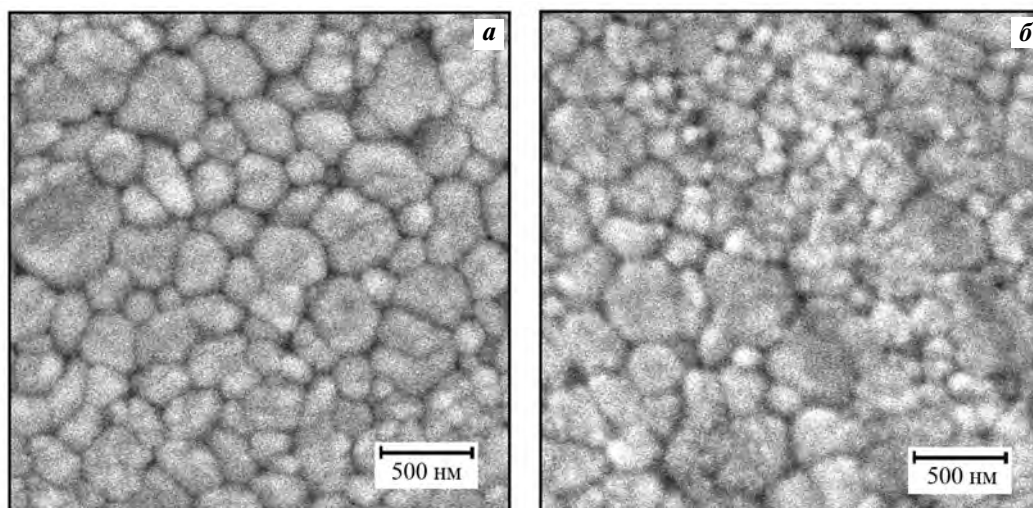


Рис. 4. Фрагменты СЭМ-изображений микрошлифов диоксида циркония

 $a - P = 350$ МПа; $б - 700$ МПаУвеличение $50000\times$

обеспечивает полного разрушения агломератов в диоксиде циркония.

Размер зерна рассчитывали по профилограммам АСМ-изображений с использованием программного обеспечения Gwyddion. Средний размер зерна образцов, спрессованных при 400 МПа, составил 307 ± 22 нм, при 500 МПа — 204 ± 47 нм. Измельчение зерен материала связано с процессом разрушения агломератов и активно происходит в интервале $P = 350 \div 550$ МПа. При давлении прессования 650 МПа минимальный размер зерна уже практически соответствует размеру частиц исходного порошка.

Отметившие аналогичный эффект авторы [9] считают, что отклик нанопорошковой системы на воздействие давления связан с влиянием на вод-

ную компоненту (в данном случае — временную технологическую связку) и обусловлен переходом одной формы воды в другую [23, 24]. Этот переход в температурном интервале $10 - 25$ °С зафиксирован при давлении 400—700 МПа и приводит к существенному изменению поведения водородных связей, способных оказывать активное воздействие на нанопорошки [9]. Микроразмерные порошки не столь чувствительны к таким воздействиям.

В качестве одной из основных эксплуатационных характеристик керамики на основе диоксида циркония рассматривают коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}). На рис. 5 приведен график его зависимости от давления прессования нанопорошка диоксида циркония. Отмечено увеличение значений K_{Ic} при возрастании давления прессования.

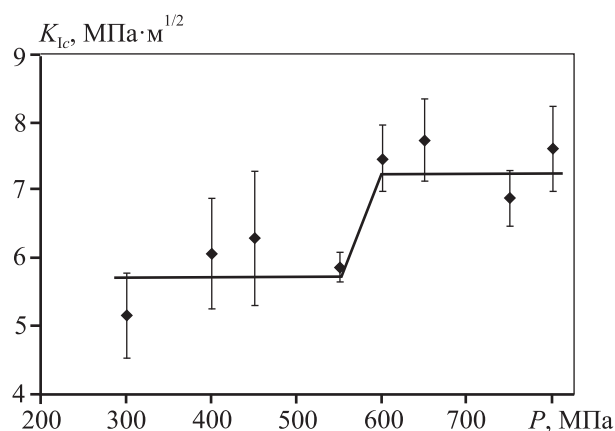


Рис. 5. Зависимость трещиностойкости спеченных образцов от давления прессования

Наибольший их разброс зафиксирован в интервале $P = 400\div 450$ МПа.

Заключение

Исследовано влияние давления при полусухом прессовании в стальной пресс-форме нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного 3,2 мол.% оксида иттрия, на ряд характеристик прессовок и спеченных материалов. Установлено, что рост плотности прессовок и спеченных образцов не является монотонным процессом. Существует критический интервал $P = 400\div 450$ МПа, в котором происходит значительное изменение пористости, формы и размеров пор материала.

Выявлено, что фазовый состав зависит от давления прессования только у прессовок. После спекания все образцы, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, содержат исключительно тетрагональную фазу. При увеличении давления прессования происходит уменьшение размеров зерна за счет разрушения агломератов при прессовании, а также наблюдается увеличение коэффициента трещиностойкости керамики.

Литература/References

1. Mondal A., Ram S. Reconstructive phase formation of ZrO_2 nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ precursor. *Ceram. Inter.* 2004. Vol. 30. P. 239–249. DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00095-6.
2. Иванов Ю.Ф., Туманов Ю.Н., Дедов Н.В., Хасанов О.Л. Структура и фазовый состав наноструктурного порошка на основе диоксида циркония, изготовлен-

ного методами плазмохимического синтеза. *Физика и химия обраб. матер.* 2012. No. 5. С. 37–45.

Ivanov Yu.F., Tumanov Yu.N., Dedov N.V., Khasanov O.L. Structure and phase composition of nanostructural powder on the basis of dioxide of the zirconium made by methods of plasmochemical synthesis. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2012. No. 5. P. 37–45 (In Russ.).

3. Thakare Vaishali. Progress in synthesis and applications of zirconia. *Int. J. Eng. Res. Devel.* 2012. Vol. 5. No. 1. P. 25–28.
4. Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л., Саламатов Е.И., Гончаров О.Ю. Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO_2 в процессе изготовления. *Перспективные материалы.* 2010. No. 6. С. 76–85.
Karban' O.V., Khazanov E.N., Khasanov O.L., Salamatov E.I., Goncharov O.Yu. Heredity and modification of nanostructural ceramics of ZrO_2 in the course of production. *Perspektivnye materialy.* 2010. No. 6. P. 76–85 (In Russ.).
5. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Чжу Х., Хасанов О.Л., Двилис Э.С. Исследование закономерностей прессования порошков ZrO_2 под ультразвуковым воздействием. *Огнеупоры и техн. керамика.* 2007. No. 11. С. 17–23.
Popov V.V., Petrunin V.F., Chzhu Kh., Khasanov O.L., Dvilis E.S. Research of regularities of pressing of the powders ZrO_2 under ultrasonic influence. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 2007. No. 11. P. 17–23 (In Russ.).
6. Двилис Э.С., Чартпук П., Хасанов О.Л., Соколов В.М., Ешетов Б.А. Аналитическая и модельная оптимизация кинематических схем равномерноплотного прессования порошковых материалов. *Изв. Томского политех. ун-та.* 2013. Т. 323. No. 2. С. 49–55.
Dvilis E.S., Chartpuk P., Khasanov O.L., Sokolov V.M., Eshetov B.A. Analytical and model optimization of kinematic schemes of ravnomernoplotny pressing of powder materials. *Izv. Tomskogo politekh. univ.* 2013. Vol. 323. No. 2. P. 49–55 (In Russ.).
7. Хасанов О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков. *Конструкции из композиционных материалов.* 2007. No. 1. С. 60–72.
Khasanov O.L. Structure and properties of the zirconium ceramics made by ultrasonic compaction of nanopowders. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov.* 2007. No. 1. P. 60–72 (In Russ.).
8. Matsumoto R.L.K. Analysis of powder compaction using a compaction rate diagram. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 73. No. 2. P. 465–468. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06539.x.
9. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Горбань О.А. Эф-

- факты влияния высоких давлений в наноразмерных порошковых системах на основе диоксида циркония. *Физика и техника высоких давлений*. 2014. Т. 24. No. 2. С. 67—85.
- Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Gorban' O.A. Effects of influence of high pressures in nanodimensional powder systems on the basis of zirconium dioxide. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii*. 2014. Vol. 24. No. 2. P. 67—85 (In Russ.).
10. Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. No. 3. С. 402—408.
Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326.
 11. Зиганшин И.Р., Порозова С.Е., Карманов В.И., Торсунов М.Ф., Хафизова Р.М. Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2009. No. 4. С. 11—15.
Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M. Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337—341.
 12. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б., Омаров А.Ю. Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения. *Новые огнеупоры*. 2013. No. 8. С. 40—44.
Krasnyi B.L., Tarasovskii V.P., Krasnyi A.B., Omarov A.Yu. Quantitative analysis of ceramics pore structure by means of SEM-image computer analysis. *Refract. Industr. Ceram.* 2013. Vol. 54. No. 4. P. 331—335. DOI: 10.1007/s11148-013-9604-9.
 13. Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Rama Mohan T.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1170—1173.
 14. Liang B., Ding C., Liao H., Coddet C. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 2267—2273.
 15. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Зиганшин И.Р., Торсунов М.Ф. Сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония. *Вопросы материаловедения*. 2010. No. 1(61). С. 46—52.
Porozova S.E., Kul'met'eva V.B., Zigan'shin I.R., Torsunov M.F. Comparative characteristic of results of determination of content of a monoklinny phase in zirconium dioxide. *Voprosy materialovedeniya*. 2010. No. 1(61). P. 46—52 (In Russ.).
 16. Kurogi Y. Recent trends in dry etching. *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92. No. 1-2. P. 33—40. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90185-7.
 17. Гогоци Г.А., Башта А.В. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса. *Проблемы прочности*. 1990. No. 9. С. 49—54.
Gogoci G.A., Bashta A.V. Study of ceramics in the implementation of the Vickers diamond pyramid. *Problemy prochnosti*. 1990. No. 9. P. 49—54 (In Russ.).
 18. Gogotsi G.A., Dub S.N., Lomonova E.E., Ozersky B.I. Vickers and knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilised zirconia crystals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 15. P. 405—413.
 19. Viazzi C., Bonino J.-P., Ansart F., Barnabé A. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel rout. *J. Alloys and Compd.* 2008. Vol. 452. No. 2. P. 377383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.10.155.
 20. Kim Sung-Dai, Hwang Kyu-Seog Crystallinity, microstructure and mechanical strength of yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics for optical ferrule. *Mater. Sci. Appl.* 2011. No. 2. P. 1—5. DOI: 10.4236/msa.2011.21001.
 21. Sobol A.A., Voronko Yu.K. Stress-induced cubic—tetragonal transformation in partially stabilized ZrO₂: Raman spectroscopy study. *J. Phys. Chem. Sol.* 2004. Vol. 65 (6). P. 1103—1112. DOI: 10.1016/j.jpcs.2003.11.038.
 22. Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. Quantification of yttria in stabilized zirconia by raman spectroscopy. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2016. Vol. 13 (1). P. 116—124. DOI: 10.1111/ijac.12434.
 23. Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency. *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. No. 13. P. 5867-5870. DOI: 10.1063/1.1689639.
 24. Першин С.М. Эффект Коновалова в водных растворах низких концентраций: Роль спиновых орто-параизомеров H₂O. *Доклады АН*. 2014. Т. 455. No. 1. С. 44—47.
Pershin S.M. Konovalov effect in aqueous solutions in low-concentration aqueous solutions: The role of ortho/para spin isomers of water. *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 455(1). P. 37—40. DOI: 10.7868/S0869565214070123.