

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ С ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

**А. А. Евтеев (evteevne@gmail.com), Д. О. Лемешев, Н. А. Макаров,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: оксид алюминия, диоксид циркония, эвтектическая добавка, механизм спекания, кинетическая модель, смачивание, капиллярное давление, энергия активации

Key words: alumina, zirconia, eutectic composition, sintering mechanism, kinetic model, wettability, capillary pressure, activation energy

Для современной техники требуются материалы, обладающие высоким сопротивлением по отношению к воздействию сил различной природы: механических, химических, электрофизических, тепловых и др.

На основании принципов выбора добавок, управляющих процессом формирования микроструктуры оксидной керамики, установлено, что к перспективным следует отнести модификаторы, представляющие собой структурированные жидкости эвтектических составов, образующиеся в процессе обжига [1]. Такие жидкости должны принадлежать к системам типа $M'_xO_y - R_2O_3 - M''_nO_m$, где M''_n – катион кислотного оксида (главным образом Si^{4+} и Ti^{4+}), M'_x – катион металла модифицирующего оксида, а $R = Al^{3+}, B^{3+}$.

С целью анализа влияния добавок данного типа на процесс спекания алюмооксидной керамики целесообразно ввести понятие приведенной температуры $t_{прив}$:

$$t_{прив} = \frac{t_{пл}}{t_{сп}},$$

где $t_{пл}$ – температура появления жидкой фазы в системе (температура плавления эвтектики); $t_{сп}$ – температура спекания.

С учетом литературных данных, представленных, в частности, в работах [2–7], все добавки могут быть разделены на три группы. В первую группу входят модификаторы, состав которых отражает общая формула $M'_xO_y - TiO_2$. Для материалов, полученных с их использованием, $t_{прив} \geq 0,90$. Ко второй группе относятся добавки, характеризующиеся общей формулой $R_xO_y - Al_2O_3 - SiO_2$. В этом случае $0,90 > t_{прив} \geq 0,75$. Третью группу составляют добавки с общей формулой $R_xO_y - B_2O_3 - SiO_2$. При этом $t_{прив} < 0,75$.

Очевидно, добавки различных групп по-разному влияют на процесс формирования структуры спекшегося материала. Таким образом, цель данной работы – исследование закономерностей спекания композиций на основе оксида алюминия, содержащих диоксид циркония, а также различные модификаторы. Для исследования выбраны добавки в системах $MnO - TiO_2$, $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$ как наиболее эффективные в каждой из групп. На основе результатов исследований, представленных в работе [8], установлены количества вводимых модификаторов: $MnO - TiO_2$ – 2,5 мас. %, $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ – 4 мас. %, $CaO - B_2O_3 - SiO_2$ – 10 мас. %.

Обжиг образцов проводили в температурном интервале 1200–1400 °С для материала с добавкой $MnO - TiO_2$ и 1250–1450 °С для композиций с модификаторами $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$. Шаг по температуре составлял 50 °С. Время выдержки при конечной температуре обжига – 0, 1, 2, 3 и 5 ч. Скорость нагревания до конечной температуры – 5 град/мин.

В изотермических условиях кинетика спекания описывается уравнением

$$\frac{\Delta l}{l} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tau^m,$$

где $\Delta l/l$ – линейная усадка образца; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – кажущаяся энергия активации спекания; R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура; τ – время процесса; m – показатель спекания.

Анализ изменения линейной усадки во времени в изотермических условиях при различных температурах обжига показывает, что с увеличением температуры обжига наблюдается

уменьшение показателя спекания. Так, при использовании добавки $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ он снижается с 0,31 до 0,07, добавки MnO-TiO_2 – с 0,26 до 0,09, добавки $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ – с 0,29 до 0,16. Таким образом, независимо от вида добавки показатель спекания закономерно уменьшается от максимальных значений при низких температурах обжига (0,31–0,26) до минимальных значений при высоких температурах обжига (0,16–0,07).

При классическом описании кинетики спекания сферических частиц на стадии растворения – кристаллизации У. Д. Кингери отмечено, что теоретическое значение временного показателя составляет $1/3$ при протекании процесса в диффузионной области и $1/2$ – при кинетическом контроле переноса вещества. Для призматических частиц исходного материала соответствующие показатели равны $1/5$ и $1/3$ [9].

Поскольку исходные частицы корунда относятся к изометрическим, следует полагать, что процесс контролируется растворением – кристаллизацией, протекающей в диффузионной области, т. е. лимитирующей стадией является диффузия алюмоокислородных комплексов через пограничный слой жидкой фазы. Уменьшение показателя спекания с ростом температуры во всех случаях связано с тем, что большая часть усадочных явлений протекает до начала изотермической выдержки, и при $T = \text{const}$ фактически фиксируется заключительная часть кривой. Ввиду того, что скорость спекания в изотермических условиях уменьшается со временем, энергию активации необходимо рассчитывать не при одинаковом времени, а в момент достижения одинаковой усадки при различных температурах обжига. В рассматриваемом случае процессы протекают достаточно быстро, поэтому такой момент времени оказывается недостижимым. Оценка кажущейся энергии активации по температурным зависимостям усадки при $\tau = \text{const}$ с учетом уменьшения скорости процесса во времени также некорректна вследствие низкого коэффициента корреляции расчетной кривой.

Таким образом, изотермический метод не позволяет достоверно рассчитать необходимые параметры. Стремление к статистической надежности приводит к многократному увеличению трудоемкости исследований, поэтому актуально применение неизотермических методов, при которых температура образца представляет собой заданную или контролируемую временную функцию. Такие методы информативны, обеспечивают статистическую надежность при минимальных трудозатратах и охватывают широкий диапазон параметров, в которых протекают изучаемые процессы.

Нагревание образцов в неизотермических условиях проводили со скоростями $q_1 = 4$ и $q_2 = 2$ град/мин без выдержки при конечной температуре. Охлаждение – закалка на воздухе. В работе [10] показано, что в подобном случае удобно пользоваться безразмерным параметром $z = 1 - \alpha/\alpha_{\text{max}}$, где α_{max} – максимально возможная усадка. Основное кинетическое уравнение при этом имеет вид

$$\frac{dz}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) F(z),$$

где $F(z)$ – характеристическая функция (модель) процесса.

Кажущуюся энергию активации спекания E рассчитывали по формуле

$$E = \frac{R \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

где ω_1 и ω_2 – скорость процесса при температуре соответственно T_1 и T_2 ; $\omega = d\alpha/d\tau$.

При $T_1 > T_2$ $\omega_1 > \omega_2$.

Формально-кинетические модели предполагают нахождение формальных параметров, к каковым относится порядок реакции n :

$$F(z) = \frac{dz}{d\tau} = k(1-z)^n.$$

В процессе спекания алюмоокисидных материалов с участием жидкой фазы перенос вещества осуществляется за счет алюмоокислородных комплексов. В качестве лимитирующих при этом выделяют две стадии: диффузия через пограничный слой жидкости на поверхности тугоплавкого компонента либо кристаллизация оксида алюминия из жидкой фазы на поверхность твердой. В первом случае процесс может быть объяснен с помощью диффузионных моделей, а во втором – с использованием моделей зародышеобразования.

Количество диффузионных моделей обширно; среди имеющихся для случая спекания с участием жидкой фазы наиболее достоверными признаются те, которые учитывают диффузию частиц реагента через слой продукта к поверхности раздела фаз. К таковым могут быть отнесены модели анти-Яндера

$$F(z) = \frac{dz}{d\tau} = [(1+z)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$$

и анти-Гистлинга

$$F(z) = \frac{dz}{d\tau} = 1 + \frac{2}{3}z - (1+z)^{\frac{2}{3}}$$

Несмотря на то, что указанные зависимости получены для процессов твердофазового взаимодействия, задача в данном случае заключается в оценке возможности их использования для описания процесса спекания с участием эвтектической жидкой фазы. При этом в качестве диффундирующего компонента выступает алюмоокислородная группировка, а в качестве слоя продукта – пограничный слой жидкости на поверхности тугоплавкой фазы.

Модели зародышеобразования удовлетворительно объясняют процесс спекания в том случае, если лимитирующей стадией является кристаллизация оксида алюминия из жидкой фазы на поверхность тугоплавкого компонента. Предполагается, что с допустимой степенью погрешности процесс может быть описан упрощенным уравнением Ерофеева – Колмогорова:

$$F(z) = \frac{dz}{d\tau} = e^{-nz}$$

Применимость указанных моделей к описанию спекания материалов оценивали по критерию Пирсона (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Квадрат коэффициента корреляции Пирсона

$F(z)$	Модифицирующая добавка		
	CaO–ZnO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	MnO–TiO ₂	CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂
$(1-z)^n$	0,995	0,958	0,985
$[(1+z)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$	0,991	0,991	0,954
$1 + \frac{2}{3}z - (1+z)^{\frac{2}{3}}$	0,991	0,991	0,957
e^{-nz}	0,959	0,967	0,930

Результаты экспериментов удовлетворительно описываются формально-кинетической моделью. Такая трактовка процесса позволяет выделить два механизма спекания. Для всех добавок в области низких температур порядок реакции $n < 1$ (для добавки MnO–TiO₂ – 0,6, CaO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂ – 0,3, CaO–B₂O₃–SiO₂ – 0,6). Очевидно, в этом температурном интервале протекает процесс перегруппировки частиц оксида алюминия. В области высоких температур во всех случаях порядок реакции $n > 1$ (для добавки MnO–TiO₂ – 7,8, CaO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂ – 1,2, CaO–B₂O₃–SiO₂ – 5,4). В указанной области протекает процесс растворения – осаждения.

Температура, при которой происходит смена преобладающего механизма спекания, соответствует моменту завершения перегруппировки частиц. В дальнейшем процесс контролируется либо растворением зерен твердой фазы, либо кристаллизацией оксида алюминия из эвтектического расплава на поверхность тугоплавкого компонента.

Как отмечается в работе [10], порядок реакции $n > 1$ характерен для процессов твердофазового спекания; при жидкофазовом спекании $n = 1$. Это дает основание полагать, что спекание систем, содержащих в качестве модификаторов эвтектические жидкости, отличается от традиционно наблюдаемого процесса уплотнения с участием жидкой фазы. Расчетным путем установлено, что при среднем размере частиц твердой фазы 0,5 мкм толщина межчастичной прослойки при введении 2 мас. % MnO–TiO₂ составляет 0,11 мкм, при содержании 4 мас. % CaO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂ – 0,15 мкм и в композиции с 10 мас. % CaO–B₂O₃–SiO₂ – 0,17 мкм.

Расчет выполнен для идеальных сфер, поэтому можно предположить, что толщина прослоек в действительности окажется еще меньше.

В рассматриваемом случае, в отличие от классического, по нашим представлениям, система состоит из совокупности четырех слоев: поверхностного слоя, собственно границы, диффузионного слоя и газовой фазы. Граница подвержена постоянному травлению расплавом и потому в достаточной степени аморфизирована для того, чтобы поглощать вакансии и, кроме того, быть стоком бесконечной мощности. Степень несовершенства границы зависит от предыстории оксида алюминия. Ионы алюминия, переходя через границу, оставляют в приповерхностном слое вакансии. Поскольку граница – сток бесконечной мощности, вакансии диффундируют на границу. Они могут коалесцировать, а поры выходить на границу по вакансионно. Далее вакансии либо поглощаются границей, либо в результате коалесценции в виде пор переходят в расплав. Ввиду того, что смачивание – полное (или практически полное) – и капиллярное давление жидкости велики, растворение газа в расплаве происходит быстро. Высокий градиент концентрации газа в жидкости обеспечивает его диффузию к внешней поверхности образца. Если в расплаве остаются газовые поры, то они сольются с газовой порой образца.

Таким образом, поверхностный слой совершенствуется за счет исчезновения вакансий; процесс фактически аналогичен коалесценции мелкой поры из поверхностного слоя с большой межчастичной порой. За счет хорошего смачивания и высокого поверхностного натяжения добавок растворение этой поры происходит также быстро. Газ диффундирует к внешней поверхности образца вследствие высокого градиента концентрации в жидкости.

Поскольку расплав, согласно уравнению Кельвина, ненасыщен по отношению к мелким частицам и пересыщен по отношению к крупным, мелкие частицы постепенно растворяются, а крупные, наоборот, растут, т. е. происходит совершенствование микроструктуры. Данный процесс аналогичен образованию беспористой корки на поверхности образца при твердофазовом спекании [11]. Однако в рассматриваемом случае мелкие частицы растворяются, а толщина беспористой зоны постоянно увеличивается, поэтому внутрикристаллическая пористость не образуется. В крупных зернах, по отношению к которым расплав пересыщен, пор не будет, если таковые в них не существовали первоначально. Перераспределение вещества с созданием более плотной упаковки твердой фазы вызывает уплотнение заготовки.

После завершения перегруппировки продолжается самосогласованная подстройка частиц. Процессы, ответственные за изменение формы зерен, одновременно приводят к изменению двугранного угла, образованного смежными с контактом межфазными поверхностями. Этот угол постепенно приближается к равновесному дигедральному углу δ . Термодинамическое условие равновесия в точке контакта задается соотношением

$$\sigma_{\text{ТТ}} = 2\sigma_{\text{ТЖ}} \cos\left(\frac{\delta}{2}\right),$$

где $\sigma_{\text{ТТ}}$ – поверхностное натяжение на границе твердое – твердое; $\sigma_{\text{ТЖ}}$ – межфазное поверхностное натяжение.

Проникновение жидкости между частицами с их полным разделением возможно лишь при дигедральном угле, равном нулю. Следовательно, разделение твердых частиц жидкостью возможно при условии $\sigma_{\text{ТТ}} = 2\sigma_{\text{ТЖ}}$.

Поверхностное натяжение на границе кристалл корунда – пар составляет 900 мН/м [12].

Согласно Коблу, натяжение на межзеренной границе, зависящее от ориентации зерен, составляет 0,3–0,5 от натяжения на границе кристалл – пар. Это максимальная величина; при меньшей разориентации значение натяжения на межзеренной границе будет ниже. Соответственно, наибольшее значение $\sigma_{\text{ТТ}} = 450$ мН/м.

По уравнению Юнга в условиях полного смачивания

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ЖГ}},$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ – значения межфазного поверхностного натяжения.

Расчеты показывают, что для всех исследуемых добавок $\sigma_{\text{ТТ}} < 2\sigma_{\text{ТЖ}}$. Следовательно, между зернами образуется прямая связь. Аналогичная ситуация наблюдается для диоксида циркония (табл. 2). В условиях неполного смачивания межфазное натяжение увеличивается и, соответственно, также образуется прямая связь. Таким образом, использование эвтектических добавок позволяет создать прямосвязанные высокопрочные структуры.

**Термодинамический расчет возможности образования прямосвязанных структур
в системе оксид – эвтектическая добавка**

Модифицирующая добавка	$\sigma_{\text{тж}}$, МН/м, при температуре плавления добавки	$(\sigma_{\text{тт}} - 2\sigma_{\text{тж}})$, МН/м, при температуре плавления добавки	$\sigma_{\text{тж}}$, МН/м, при 1500 °С	$(\sigma_{\text{тт}} - 2\sigma_{\text{тж}})$, МН/м, при 1500 °С
<i>Тугоплавкая фаза – Al₂O₃</i>				
MnO–TiO ₂	598	–746	606	–762
CaO–ZnO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	492	–534	502	–553
CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	509	–568	524	–598
<i>Тугоплавкая фаза – ZrO₂</i>				
MnO–TiO ₂	298	–296	306	–312
CaO–ZnO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	192	–84	202	–103
CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	209	–118	224	–148

Срастание зерен осуществляется за счет диффузии вакансий от границы к свободной поверхности частиц. Далее вакансии либо самостоятельно, либо в результате коалесценции в виде пор выходят в жидкую фазу. Данный процесс аналогичен поверхностной самодиффузии при твердофазовом спекании.

Существование образовавшейся границы зависит от ряда условий. У вершины дигедрального угла жидкость находится в растянутом состоянии благодаря вогнутым менискам. Эта сила полностью компенсируется напряжениями сжатия между твердыми частицами. Таким образом, указанные силы скомпенсированы. В момент, когда поры исчезают, вогнутые мениски также исчезнут. При этом капиллярная сила и сила сжатия обращаются в ноль. В дальнейшем ход процесса зависит от соотношения прочности образовавшегося контакта и

расклинивающей силы (т. е. составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{\text{тж}} \sin \frac{\delta}{2}$, которая создает растягивающие напряжения в зоне контакта). Если эта сила превысит прочность контакта, жидкость проникнет между частицами, и крупные зерна также будут участвовать в процессе перекристаллизации, поэтому в некоторых подобных материалах частицы окружены фазой добавки, а в некоторых – прямосвязанны.

Свойства жидкости в диффузионном слое отличаются от таковых для остального объема расплава; в этом слое происходят все основные концентрационные изменения. В нашем случае есть основание полагать, что при столь незначительной толщине расплава на поверхности тугоплавкой фазы существует лишь диффузионный слой, в котором протекает весь процесс растворения – осаждения. Этот слой аналогичен аморфизированной прослойке вещества на поверхности тугоплавких частиц; в нем происходит поверхностная диффузия при твердофазовом спекании.

Итак, спекание материалов, содержащих незначительное количество легкоплавких эвтектических добавок, осуществляется аналогично процессу твердофазового спекания. Аналогичное единство механизмов спекания для металлических систем в подобном случае отмечено В. А. Ивенсеном [13].

Для моделей анти-Яндера и анти-Гистлинга характерны достаточно высокие коэффициенты корреляции (см. табл. 1). Применимость диффузионных моделей, выведенных для случая диффузии в твердой фазе, к рассматриваемым процессам подтверждает вывод о единой природе механизмов спекания материалов с добавками эвтектических составов и материалов с твердофазовым механизмом спекания. Следовательно, тип и размер диффундирующей группы будут оказывать определяющее влияние на процесс спекания.

Для оценки координационного состояния иона алюминия в каждом из эвтектических расплавов синтезированы соответствующие модельные стекла путем плавления шихт и последующей закалки. При использовании титан- и борсодержащих эвтектик в состав вводили 5 мол. % Al₂O₃. Результаты ИК-спектроскопии указанных стекол показали, что во всех случаях полосы поглощения в области волновых чисел 450–500 см⁻¹ связаны с колебаниями изолиро-

ванных групп AlO_6^{9-} . Полосы поглощения в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ обладают крайне незначительной интенсивностью. Это свидетельствует о том, что шестикоординированные связанные в трехмерную сетку ионы алюминия в расплаве отсутствуют.

Поглощение в области волновых чисел $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характерно для координационных групп SiO_4^{4-} . Примечательно, что на спектрах алюмосиликатного и титансодержащего стекла отсутствуют полосы, связанные с поглощением изолированных тетраэдров AlO_4^{5-} , обычно наблюдающиеся в области волновых чисел $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$. Последнее дает основание утверждать, что ион алюминия в указанных расплавах шестикоординирован и представлен группой AlO_6^{9-} . Это координационное состояние совпадает с таковым для окружения иона алюминия в корунде, что приводит к снижению энергетического барьера при протекании гетерофазной химической реакции.

Совместное введение в расплав ионов алюминия и бора вызывает алюмообратный эффект, связанный с тем, что в условиях избытка ионов щелочных и щелочноземельных металлов Al^{3+} способен переходить в четверную координацию. Наличие координационных групп AlO_4^{5-} подтверждается ИК-спектром стекла состава $\text{CaO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, содержащего Al_2O_3 , на котором наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$. В результате энергия активации спекания систем, содержащих боросиликатную добавку, значительно превышает энергию активации спекания материалов с другими модифицирующими добавками. Установлено, что кажущаяся энергия активации спекания керамики с добавкой $\text{MnO}\text{--}\text{TiO}_2$ составляет 230 кДж/моль , $\text{CaO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ – 275 кДж/моль , $\text{CaO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ – 350 кДж/моль .

Более интенсивное спекание керамики, содержащей модификатор $\text{MnO}\text{--}\text{TiO}_2$, по сравнению с керамикой, содержащей модификатор $\text{CaO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, обусловлено тем, что для титанатной добавки при высоких температурах активируется процесс твердофазового спекания, поскольку ионы Ti^{4+} и Mn^{2+} способны образовывать с корундом твердые растворы внедрения. Таким образом, с точки зрения снижения температуры спекания наиболее эффективны модификаторы типа $\text{M}'_x\text{O}_y\text{--}\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{M}''_n\text{O}_m$, где $\text{M}''_n = \text{Ti}^{4+}$, $\text{R} = \text{Al}^{3+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Н. А. Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Стекло и керамика. – 2006. – № 4. – С. 16–18.
2. Воласевич Г. Н., Полубояринов Д. Н. К вопросу о путях регулирования микроструктуры корундовой керамики // ДАН СССР. – 1957. – Т. 133, № 1. – С. 152–155.
3. Sing V. K. Sintering of Alumina in the Presence of Liquid Phase // Trans. Indian Ceram. Soc. – 1978. – Vol. 37, № 2. – P. 55–57.
4. Xue L. A., Chen I. W. Low-Temperature Sintering of Alumina with Liquid-Forming Additives // Am. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 74, № 8. – P. 2011–2013.
5. Ложников В. Б., Верещагин В. И. Корундовый керамический материал с пониженной температурой спекания // Стекло и керамика. – 1992. – № 8. – С. 21–22.
6. Орданьян С. С., Самохвалова Т. Н., Зайцев Г. П. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Огнеупоры. – 1992. – № 4. – С. 10–12.
7. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 1. – С. 3–13.
8. Макаров Н. А. Композиционный материал в системе оксид алюминия – диоксид циркония // Стекло и керамика. – 2007. – № 4. – С. 12–15.
9. Kingery W. D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol. 30, № 3. – P. 301–306.
10. Гропянов В. М., Аббакумов В. Г. Неизотермический метод исследования кинетики термически активируемых процессов // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1975. – Т. 18, № 2. – С. 202–205.
11. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
12. Стрелов К. К., Кашеев И. Д. Теоретические основы огнеупорных материалов. – М.: Стройиздат, 1996. – 602 с.
13. Ивенсен В. А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М.: Metallurgia, 1985. – 248 с.