

На правах рукописи



Хрустов Владимир Рудольфович

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ
НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ

Специальность:

05.16.06 - "Порошковая металлургия и композиционные материалы"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург

2010

Работа выполнена в Институте Электрофизики УрО РАН

Научный руководитель:

член - корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
Иванов Виктор Владимирович

Официальные оппоненты:

член - корреспондент РАН,
доктор технических наук, профессор,
Алымов Михаил Иванович

доктор физико-математических наук,
Бредихин Сергей Иванович

Ведущая организация:

Институт химии твердого тела УрО РАН

Защита состоится 26 мая 2010 г. в 14 - 00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 в Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: Ленинский пр-т., 49, Москва, ГСП-1, 119991, Россия.

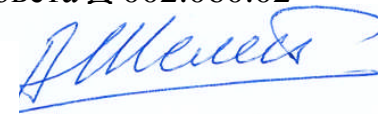
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с указанием даты подписания просим высылать по адресу: Москва, ГСП-1, 119991, Ленинский пр-т., 49, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Диссертационный совет Д 002.060.02

Автореферат разослан « ___ » _____ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.060.02

доктор технических наук, профессор



А. Е. Шелест

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные потребности развития перспективных отраслей техники стимулируют поиск путей создания новых материалов с улучшенными, и часто с абсолютно новыми эксплуатационными характеристиками. Широко востребованными в керамической группе материалов являются, например, элементы электрохимической энергетики, функциональные электролиты и электроды, конструкционные керамики для экстремальных условий эксплуатации, активные среды твердотельных лазеров и многие другие. Однако применение традиционных керамических материалов, характеризующихся крупнозернистой структурой, ограничено из-за их недостаточной трещиностойкости и прочности. В ряде современных исследований показано, что значительное повышение механических и функциональных свойств керамических материалов достигается благодаря уменьшению размера кристаллитов в субмикронную область.

Одним из наиболее перспективных направлений является создание прочных конструкционных керамик для широкого спектра применений с энергонапряженными условиями эксплуатации (пары трения в абразивных и агрессивных средах, защитные пластины, режущий инструмент, струеформирующие насадки для гидроабразивного резания и др.). Применение нанопорошков и адекватных методов их формования и спекания может позволить в разы увеличить трещиностойкость керамик благодаря тонкой микроструктуре с субмикронным масштабом. Это позволит создавать изделия с многократно увеличенным ресурсом работы. В частности, керамики на основе Al_2O_3 могут иметь особенно высокий прогресс благодаря большим сырьевым ресурсам и значительному резерву улучшения механических свойств с переходом в состояние с субмикронным масштабом структуры. Однако задача получения плотной керамики с субмикронной структурой на основе Al_2O_3 до начала наших работ не была решена. Проблема серьезно осложнена тем, что нанопорошок Al_2O_3 , как правило, состоит из метастабильных γ и δ форм, и происходящий при спекании полиморфный переход стимулирует собирательную рекристаллизацию α - Al_2O_3 - корунда.

Значительные улучшения функциональных свойств ожидаются и для керамик, предназначенных для энергетических применений. Есть основания полагать, что переход к керамикам с субмикронной структурой на основе оксидов циркония и церия позволит улучшить ионную проводимость данных материалов при одновременном улучшении их механических свойств. Изучением проводимости этих керамик в микрокристаллическом состоянии в настоящее время занимается большое число исследователей, однако получение плотной кислородпроводящей нанокерамики является сложной технической задачей. Видимо именно в этом кроется причина того, что проводимость

керамик с субмикронной структурой на основе оксида циркония (например, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия - YSZ) ранее исследовалась только для тетрагональной модификации. В качестве альтернативы керамикам YSZ в настоящее время активно исследуются керамики на основе CeO_2 , допированного оксидами РЗЭ. Их повышенная, по сравнению с YSZ, электропроводность позволяет снизить рабочие температуры, и значительно повысить ресурс электрохимических устройств (ЭХУ) на их основе. Дополнительным важным эффектом от реализации субмикронного масштаба структуры керамических кислородопроводящих мембран является возможность значительного уменьшения их толщины, что позволит, благодаря сокращению внутренних потерь, увеличить эффективность ЭХУ на их основе.

При этом экономически привлекательным остается использование для получения нанокерамик традиционной технологической схемы порошковой металлургии, включающей получение порошка, формование порошковой заготовки и спекание компакта до требуемой плотности. Трудности компактирования наноразмерных порошков, в том числе оксидов алюминия, циркония и церия, стимулировали разработку новых нетрадиционных высокоэнергетичных методов формования, в частности, динамических способов уплотнения. В работах коллег автора получил развитие метод магнитно-импульсного прессования (МИП), имеющий ряд преимуществ, и используемый автором настоящей работы.

Исходя из актуальности обозначенной проблемы была выбрана

цель работы - определение условий получения керамик с высокими механическими свойствами и керамик с высокими электрохимическими свойствами на основе оксидов алюминия, циркония и церия из слабо агрегированных нанопорошков.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

1 Исследование влияния полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 на спекание керамики на основе Al_2O_3 из слабо агрегированных нанопорошков.

2 Исследование влияния малых добавок оксидов магния, титана и циркония на полиморфные превращения, рекристаллизацию и уплотнение Al_2O_3 при спекании плотных прессовок из нанопорошков.

3 Определение условий достижения высокой плотности керамики и минимизации роста зерна при спекании прессовок из слабо агрегированных нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия.

4 Установление взаимосвязи микроструктуры, фазового состава, достигнутой микротвердости, трещиностойкости и абразивно-эрозионной стойкости керамик на основе оксида алюминия.

5 Определение влияния микроструктуры и размера зерна на электропроводность керамик 9,8YSZ (9,8 мол.% Y_2O_3) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.09 < x < 0.31$) с размером зерна в субмикронной области. Определение

влияния концентрации гадолиния на электропроводность керамик $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.09 < x < 0.31$) с размером зерна менее 300 нм.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение слабо агрегированных нанопорошков на основе оксидов Al, Zr и Ce со средним размером частиц 15 - 30 нм, спрессованных до относительной плотности более 0,65, 0,43 и 0,50, соответственно, позволяет получать плотные, более 0,97 относительно теоретической, керамики с размером зерна менее 300 нм при пониженных температурах спекания: 1400 - 1450°C для Al_2O_3 , 1100 - 1250°C для $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и YSZ с кубической структурой.

2. Керамика на основе Al_2O_3 с размером кристаллитов основной фазы альфа- Al_2O_3 менее 300 нм, второй фазы - алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) - порядка 20 нм, характеризуется в 2,5 - 3 раза более высокой стойкостью к абразивно-эрозионному износу по сравнению лучшими промышленными керамиками аналогичного состава.

3. Для керамик 9,8YSZ (9,8 мол. % Y_2O_3) с кубической структурой существует критическое значение среднего размера зерна, около 270 нм, при котором проводимость границ зерен минимальна, а энергия активации проводимости объема зерен имеет максимальное значение. При этом проводимость объема зерен не зависит от их размера, а энергия активации проводимости границ зерен слабо уменьшается с ростом размера.

4. Максимум изотерм электропроводности керамик $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ с размером зерна в области менее 300 нм с увеличением температуры сдвигается к большим концентрациям Gd в диапазоне $0.09 < x < 0.31$. При этом энергия активации проводимости монотонно увеличивается, и оказывается значительно ниже, чем для керамик того же состава с микронным размером зерна.

Публикации и апробация результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 20 статей в рецензируемых российских и иностранных журналах, в трудах 3-х Всероссийских и 7-ми международных конференций. Получено два патента.

Представленные в диссертации научные результаты докладывались на: семинарах ИЭФ УрО РАН, научных сессиях МИФИ (2004, 2005), международных и российских конференциях: "9-th International Conference On Modern Materials & Technologies - CIMTEC" (1999); "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (2002); конференции Европейского керамического общества (1995), тематических конференциях Европейского керамического общества: "Nanoparticles, Nanostructures & nanocomposites" (2004) и "Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles, and Nanocomposites" (2006); 5-ой и 6-ой Всероссийских конференциях "Физикохимия

ультрадисперсных (нано) систем" (2001, 2002); "European Congress on Advanced Materials and Processes - EUROMAT" (1999, 2001); 4-ой международной конференции по спеканию "Sintering'05" (2005); международной конференции по генерации мегагауссных магнитных полей и родственными экспериментам "Megagauss-IX" (2002), международной конференции "Mechanochemical Synthesis and Sintering", (2004), III Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2006).

Научная новизна результатов работы

1. Определены закономерности спекания слабо агрегированных нанопорошков оксидов Al, Zr и Ce, спрессованных до высокой относительной плотности, не менее 0,65, 0,43 и 0,50, соответственно. Показано, что из таких порошков может быть получена керамика с субмикронной структурой и относительной плотностью более 0,97 при пониженных температурах спекания: 1400-1450°C для Al_2O_3 , 1100-1250°C для $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ и YSZ.
2. Спеканием компактов из наноразмерного метастабильного порошка Al_2O_3 (γ и δ - формы) с растворенным в нем Mg при пониженных до 1450°C температурах получена керамика на основе Al_2O_3 , стойкость которой к абразивно-эрозионному износу в 2.5 - 3 раза превышает стойкость лучших промышленных керамик аналогичного состава. Керамика характеризуется средним размером кристаллитов основной фазы $\alpha-Al_2O_3$ менее 300 нм, второй фазы - алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) - порядка 20 нм, при твердости 20 - 21 ГПа и трещиностойкости $4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
3. Впервые разделены вклады границ и объема зерен в полную электропроводность плотных керамик YSZ с кубической структурой со средним размером зерна в диапазоне 100 – 300 нм. Установлено, что при размере зерна 270 нм имеет место минимум электропроводности границ зерен и максимум энергии активации электропроводности объема зерен.
4. Впервые исследована электропроводность керамик $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ с относительной плотностью более 0,97 со средним размером зерна в диапазоне 100 - 300 нм в зависимости от концентрации Gd в диапазоне $0.09 < x < 0.31$ и температуры в диапазоне $500 < t < 900^\circ\text{C}$. Обнаружен сдвиг максимума изотерм электропроводности к большим концентрациям Gd с увеличением температуры. Энергия активации проводимости монотонно увеличивается, и в исследованном диапазоне оказывается значительно ниже, чем для керамик с микронным размером зерна.

Практическое значение

Закономерности, установленные в работе, положены в основу разрабатываемой технологии получения керамик с субмикронной структурой,

востребованных при производстве керамических изделий для перспективных объектов техники:

- износостойких керамик на основе Al_2O_3 для изготовления деталей машин, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, в частности: подшипников для работы в агрессивных средах, защитных износостойких накладок для центрифуг, струеформирующих сопел для машин гидроабразивной обработки, ударопрочных облегченных защитных пластин, режущего инструмента, радиационно-стойких и коррозионно-стойких изделий для предприятий атомной промышленности;
- керамик с высокой проводимостью по иону кислорода на основе кубических модификаций оксидов циркония и церия для изготовления тонкостенных мембран, проводящих по иону кислорода, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и генераторов кислорода.

С использованием полученных результатов реализовано совместное спекание тонкостенных (до 200 мкм) трехслойных керамических структур катод - мембрана YSZ – анод, являющихся основой трубчатого ТОТЭ. Впервые в России был изготовлен и испытан макет трубчатого ТОТЭ на основе таких структур без использования драгоценных металлов. Результаты в настоящее время применяются при создании опытного производства ТОТЭ для электрохимических генераторов энергии в РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск.

Конструкции разработанных трубчатых ТОТЭ, способы (технологии) их изготовления, а также конструкции и способы изготовления батарей ТОТЭ защищены двумя патентами.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 123 страницы машинописного текста, включает 53 рисунка, 9 таблиц, 33 формулы и список цитируемой литературы из 157 наименований.

Содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, формулировку цели работы, защищаемых положений и практической ценности полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по вопросам получения наноструктурных материалов в целом и керамик с субмикронным и нанометровым масштабом микроструктуры на основе Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 - в частности.

Основные способы получения керамик с субмикронным масштабом микроструктуры опираются на использование нанопорошков. Благодаря малому размеру частиц спекание таких порошков характеризуется короткими диффузионными расстояниями и высокими движущими силами и,

следовательно, пониженными температурами и высокими скоростями усадки по сравнению с традиционными микронными порошками. На атомарном уровне высокая активность нанопорошков к взаимодействию (реакционная способность) объясняется значительной долей атомов, находящихся на поверхности частиц и обладающих неполным числом связей. С одной стороны, эти особенности принципиально позволяют реализовать процессы спекания спрессованных нанопорошков с укрупнением зерен, ограниченным нанометровым диапазоном. С другой стороны, высокая реакционная способность нанопорошков порождает проблему их низкой стабильности в слабо агрегированном состоянии, что затрудняет их синтез в таком состоянии и при хранении приводит к усилению агрегации частиц.

При уплотнении нанопорошков прессованием или иным способом именно слабо агрегированное состояние позволяет достигать однородную укладку наночастиц в компакте. Многими исследователями ранее отмечалось, что однородность укладки наночастиц наряду с высокой плотностью компакта являются необходимыми условиями получения плотной керамики при низкой температуре спекания. При этом высокая плотность и однородность компактов взаимосвязаны. Компакты с большей плотностью характеризуются большим числом межчастичных контактов, более равномерным распределением частиц и пор, что обеспечивает равномерную и быструю усадку при спекании. Кроме того, высокая, близкая к теоретическому пределу укладки частиц относительная плотность (порядка 70%), свидетельствует об отсутствии агрегатов частиц и крупных (межагрегатных) пор. Как отмечалось в работе [1], если вводимая при прессовании нанопорошка энергия недостаточна для разрушения агрегатов частиц, то при спекании неизбежно образование крупных специфических пор, наследующих агрегатную структуру, стягивание которых возможно при очень высоких температурах, соответствующих спеканию традиционных порошков. Поэтому для получения плотной керамики с нанометровым размером кристаллитов пригодны именно слабо агрегированные нанопорошки.

Однако сильное межчастичное взаимодействие в нанопорошках, макроскопически проявляющееся в высоком внутреннем трении, значительно затрудняет их компактирование. Эффективным решением данной проблемы является применение высокоинтенсивных методов прессования нанопорошков. В частности, магнитно-импульсный метод прессования нанопорошков позволяет эффективно преодолевать силы межчастичного трения и достигать более высоких плотностей прессовок, что делает возможным заменить относительно дорогой метод горячего прессования на экономически привлекательную традиционную схему порошковой технологии: холодное прессование и последующее свободное спекание без давления.

Получение прочной керамики корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) было реализовано более 50 лет назад [2, 3], однако широкого распространения эта керамика не получила

из-за высокой трудо- и энерго- ёмкости её производства. Спекание керамики производилось при температурах 1670 - 1750°C, для ограничения роста зерна корунда добавляли оксиды Mg [2] и Zr [3]. Вторая фаза, образуемая этими добавками, локализуется на границах зерен корунда, ограничивая их рост. Тем не менее, повышенные температуры спекания приводили к значительному росту кристаллитов корунда, размер которых достигал величин десятков микрон. Некоторый эффект снижения температуры спекания достигался введением оксида Ti, однако при этом рост зерна значительно ускорялся [3].

Использование нанопорошков для производства корунда осложнено тем, что нанопорошки Al₂O₃, как правило, состоит из метастабильных γ- и δ- форм. Происходящий при спекании полиморфный переход $\gamma + \delta \Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию сети специфических пор, стягивание которых требует высоких температур спекания, недопустимых при получении керамики с субмикронной структурой.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в процессе высокоэнергетического компактирования до высокой плотности происходит механическая активация порошка, в том числе его обогащение зародышами α-формы. Такое "засевание" спрессованного порошка метастабильного Al₂O₃ является эффективным инструментом ускорения образования α-Al₂O₃ при последующем спекании.

Таким образом, проблема получения высокоплотной корундовой керамики с субмикронной структурой связана с решением комплекса задач: 1) обеспечение высокой плотности и однородности спрессованного метастабильного нано-Al₂O₃, 2) подбор модифицирующих добавок, 3) ограничение температуры и длительности спекания.

Уникальные свойства керамик как тетрагональной, так и кубической модификации оксида циркония обеспечивают им лидирующую позицию по широте применений в современной и перспективной технике. Особенно интересным представляется перспектива значительного улучшения свойств таких керамик при переходе в наноразмерному масштабу структуры. Однако до начала наших работ задача получения объемных образцов кубической модификации оксида циркония с наноразмерным масштабом структуры не была решена. Практически не были изучены вопросы влияния масштаба структуры в субмикронном диапазоне на электропроводность данной керамики.

Значительных изменений ионно-транспортных свойств керамик на основе кубических модификаций оксида Zr (оксид циркония, стабилизированный 9,8 мол. % оксида иттрия - 9,8YSZ) и оксида Ce (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}) можно ожидать при уменьшении среднего размера зерна в субмикронном диапазоне (100 - 300 нм) за счет изменения состояния межзеренных границ [4 - 7]. Принято считать, что основной причиной уменьшения полной электропроводности для керамики являются границы зерен керамики, и примеси, локализованные на них [5]. Причем, концентрация примеси, при фиксированном общем количестве, на

единицу площади границ пропорциональна размеру зерна, поэтому ожидается, что вклад сопротивления границ в уменьшение полной электропроводности материала с субмикронной структурой будет меньше по сравнению с используемыми ныне керамиками с микронным размером зерна. Также актуальной остается задача исследования влияния концентрации допанта - Gd - на параметры электропроводности керамики оксида Се при уменьшении масштаба его структуры до субмикронной области.

Важным дополнительным эффектом уменьшения масштаба структуры керамик в субмикронную область является возможность значительного уменьшения толщины изделий из них, в частности газоплотных мембран из YSZ с проводимостью по иону кислорода. Кроме того, ожидаемое значительное уменьшение температур спекания такой керамики позволит реализовать совместное спекание многослойных элементов электрод-мембрана-электрод. Указанные перспективы позволят, благодаря сокращению внутренних потерь энергии, увеличить эффективность ЭХУ на их основе.

Таким образом, для успешного решения задачи получения керамик с наноразмерным масштабом структуры необходимо использование слабо агрегированных нанопорошков, спрессованных до высоких, до 70%, относительных плотностей, при ограничении теплового воздействия в процессе спекания.

Вторая глава содержит характеристику исходных нанопорошков, описание методов их компактирования, спекания и методов исследования свойств получаемых керамик.

Слабо агрегированные нанопорошки были получены методами электрического взрыва проводников (ЭВП) и лазерного испарения (ЛИ) крупнокристаллических мишеней заданного состава в Институте электрофизики УрО РАН (табл. 1). Все порошки характеризуются преимущественно сферической формой частиц. При этом ширина спектра распределения частиц по размерам, полученных методом ЛИ, на ~25% уже по сравнению с методом ЭВП. Отличительная особенность используемых порошков – их слабая агрегированность. Практическим критерием слабого агрегирования, принятым в нашей работе, считалось образование устойчивых суспензий в изопропанолу при ультразвуковой обработке (УЗО) с удельной мощностью 20 Вт/мл в течение 3 - 5 минут. Для удаления частиц крупной (> 200 нм) фракции, которой в исходном порошке не более 8 масс.%, порошки подвергались сепарации в изопропанолу.

Для введения в нанопорошок Al_2O_3 добавок в соответствии табл.1 готовились смеси порошков. Однородность распределения частиц обоих соединений в смесевых нанопорошках обеспечивалась ультразвуковой обработкой и непрерывным перемешиванием в процессе сушки суспензий.

Таблица 1. Характеристики используемых нанопорошков.

№ п.п	тип порошка	пропорция смешивания, масс. %	фазовый состав, масс. %	метод получения	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	d_x , нм	d_{x_2} , нм
1	Al_2O_3	-	$0.2 \gamma + 0.8 \delta$	ЭВП	72	23	-
2	AM1-1 (AlMg) $_2\text{O}_3$	-	$0.85 \gamma + 0.15 \delta$ Mg/Al = 0,015	ЭВП	69	24	-
3	AT-1	99 (Al_2O_3) + 1 (TiO_2)	Al_2O_3 : $0.20 \gamma + 0.80 \delta$ TiO_2 : $0.25 \text{A} + 0.75 \text{R}$	ЭВП + смешив.	56	22	48 - R 44 - A
4	AZ10	90 Al_2O_3 + ZrO_2	Al_2O_3 : $0.52\gamma + 0.48\delta$ ZrO_2 : $0.6 \text{M} + 0.4 \text{T}$	ЭВП+ смешив.	72	24	50 -M 28 - T
5	ZrO_2	-	$0.60 \text{M} + 0.40 \text{T}$	ЭВП	60	27	-
6	9.8YSZ	-	C – YSZ	ЛИ	80	17	-
7	$\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ $0.09 < x < 0.31$	-	C - GDC		56	19	-

Примечания: $S_{\text{ВЕТ}}$ - удельная поверхность по ВЕТ, d_x и d_{x_2} – средний размер кристаллита (ОКР) Al_2O_3 и дополнительных фаз, соответственно, определенные рентгеновским анализом, М, Т, С - моноклинная, тетрагональная и кубическая модификации, соответственно, А и R – модификации TiO_2 - анатаз и рутил, соответственно.

Для компактирования применялся магнитно-импульсный метод (МИП). Метод использует энергию импульсного магнитного поля, которая преобразуется в перемещение пресс-инструмента. Пресс обеспечивает амплитуду давления до 2 ГПа, при длительности импульса 300 мкс. Этого достаточно, чтобы уплотнять нанопорошки твердых оксидов до плотности 70%. Рентгеновские исследования компактов свидетельствуют об интенсивной механической активации спрессованных порошков, в частности в Al_2O_3 появляется заметное, на уровне 1 - 2 масс.%, количество стабильной α -модификации. [24А]

Динамику усадки керамик при спекании исследовали в режиме постоянной скорости нагрева при температурах до 1460°C на воздухе дилатометрическим анализом и методом закалок.

Плотность образцов измерялась взвешиванием в воде, удельная поверхность – по адсорбции азота (аргона). Для исследования структуры образцов керамик использовали методы рентгеновского анализа, электронной

просвечивающей, растровой и атомно-силовой микроскопии. Микротвердость (H_v) и трещиностойкость (K_{IC}) полученных керамик исследовали методом индентирования.

Испытания керамик на стойкость к абразивно-эрозионному износу проводились в экспериментальной центрифуге Н-250 в водной суспензии абразива – фильтроперлита – природного алюмосиликата с размером частиц в диапазоне 5 - 50 мкм. Условия испытаний моделировали работу керамической защиты рабочей поверхности промышленных высокоскоростных центрифуг (СвердлНИИХиммаш, г. Екатеринбург).

Электропроводность образцов керамик с проводимостью по иону кислорода исследовали четырех-зондовым методом и методом импедансной спектроскопии.

Третья глава посвящена изучению закономерностей спекания компактов из слабо агрегированных нанопорошков Al_2O_3 с различными добавками и свойств полученных керамик с субмикронной структурой. Так как наноразмерные порошки состоят из полиморфных γ и δ -модификаций Al_2O_3 , то представлялось актуальным установить роль многоступенчатого полиморфного перехода $\gamma + \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ в процессе спекания. Обнаружено значительное влияние исходной плотности материала на температурные границы перехода. В нанопорошках, спрессованных до относительной плотности порядка 0,683, заметные количества α - Al_2O_3 появляются при температурах около 1040°C, что на 150 - 200 °C ниже по сравнению со свободно насыпанным порошком. При температуре спекания 1300°C, без выдержки, достигаемая плотность α - Al_2O_3 была на уровне 0,808, а при увеличении плотности компакта до 0.792 относительная плотность керамики достигала 0,94 [5А]. Значимость стартовой плотности можно объяснить двумя причинами. С одной стороны, повышение мощности импульсного воздействия может значительно повысить дефектность межзеренных границ и создать большое количество центров кристаллизации α - Al_2O_3 . С другой стороны, в высокоплотных прессовках (0.7 – 0.8) каждая частица окружена большим числом ближайших соседей и имеет большую площадь контактов с ними, что создает высокую стартовую позицию для активной усадки и полиморфного превращения.

Наглядное представление динамики усадки и полиморфных превращений Al_2O_3 при постоянной скорости нагрева плотных компактов нанопорошков дано на рис. 1 и 2. В отсутствие добавок (рис. 1 в) процесс образования α - Al_2O_3 идет быстро - в интервале температур порядка 30°C. Допирование MgO заметно повышает температуру начала перехода почти на 100°C (рис. 1 б), а TiO_2 замедляет скорость образования α - Al_2O_3 (рис. 1 а). При этом первые образующиеся кристаллиты α - Al_2O_3 имеют размер, превосходящий размер исходных (рис. 2 а). Однако в температурном диапазоне массового образования α - Al_2O_3 появляется большое количество кристаллитов, сравнимых по размеру с

кристаллитами исходных модификаций. Дальнейшее спекание сопровождается относительно быстрым ростом зерна. По сравнению с TiO_2 , допирование MgO заметно ограничивает рост кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2 б).

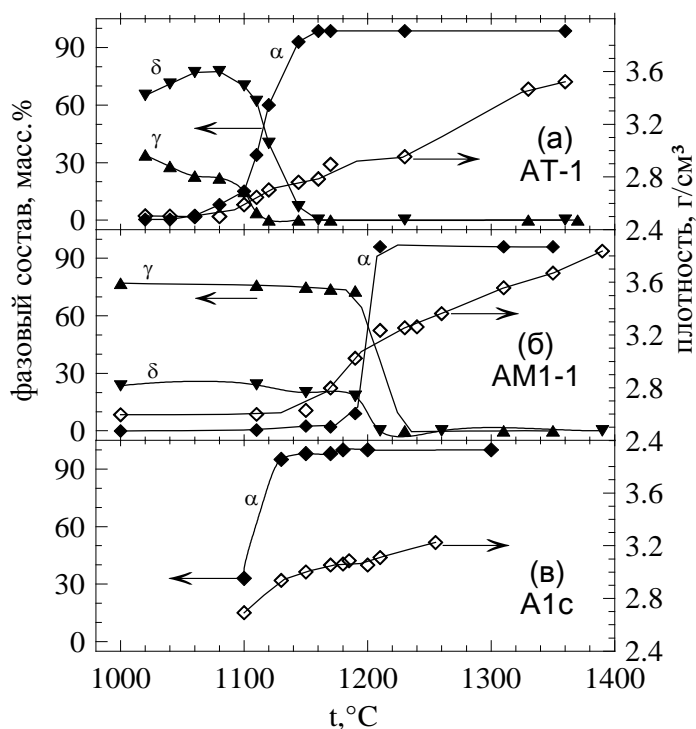


Рис. 1. Изменение состава и плотности $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$, допированного (а) - TiO_2 , (б) - MgO и (в) - без допантов при спекании (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

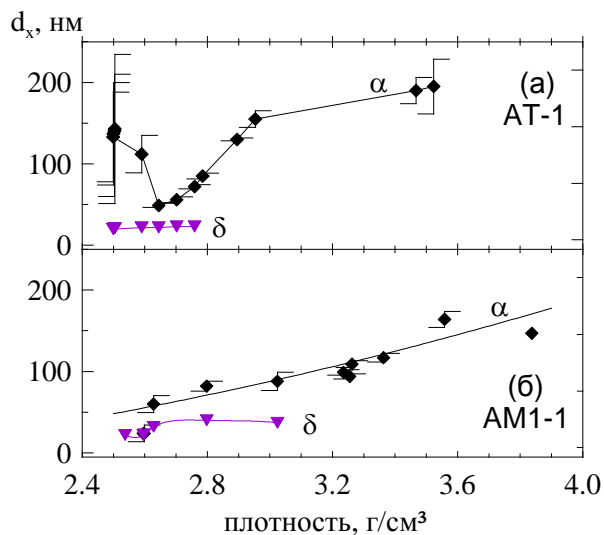


Рис. 2. Динамика изменения среднего размера кристаллитов Al_2O_3 , d_x (ОКР), при спекании: допирование TiO_2 : (а) и MgO (б) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

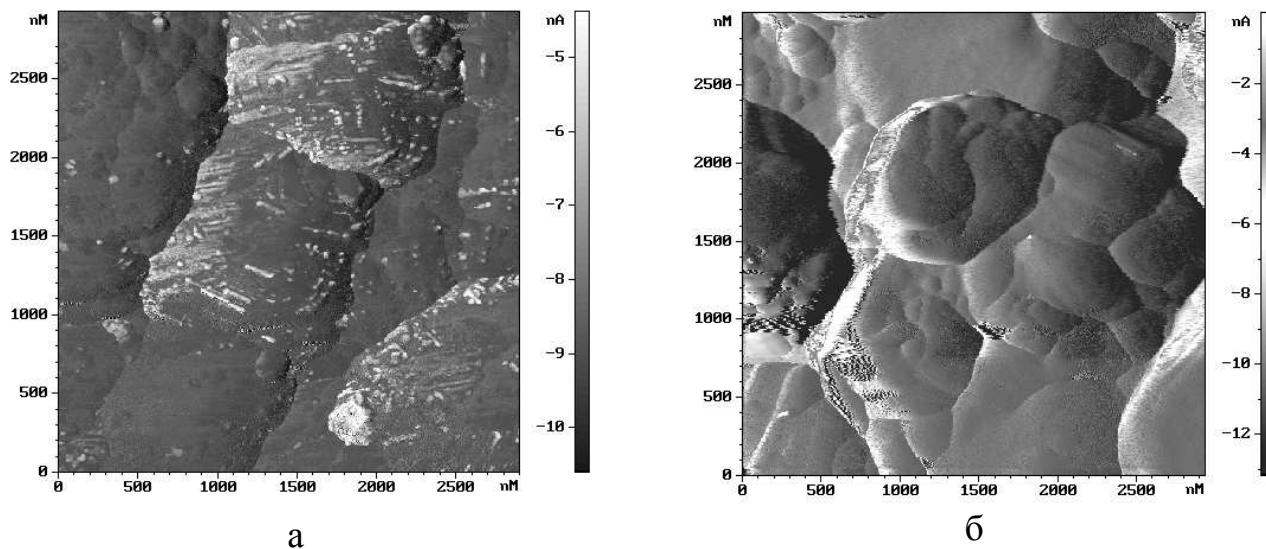


Рис. 3 АСМ изображения сколов образцов керамик: АМ1-1 ($\tau_s = 6$ мин) (а), АТ1 ($\tau_s = 6$ мин) (б) (режим Mag-Cos)

Образующиеся в процессе спекания керамики АМ1-1 (Al_2O_3 , допированный MgO), первичные кристаллиты α - Al_2O_3 имеют размер, сравнимый с размерами кристаллитов исходных метастабильных модификаций. Дальнейшее спекание сопровождается относительно медленным монотонным ростом зерна. При равных плотностях размер зерна керамики Al_2O_3 , допированного TiO_2 (рис. 2 а), намного больше по сравнению с АМ1-1 (рис. 2 б). Отметим, что почти полная плотность керамики достигнута при температурах порядка 1400°C , значительно ниже температур, требуемых для спекания корундовых керамик, применяемых ныне (1700 - 1900°C) [2, 3].

АСМ изображения сколов керамик (рис. 3) показывают, что в случае допирования MgO поверхность покрыта равномерно распределенными светлыми точками, имеющими размер порядка 20 нм (рис. 3 а). Так как, по данным РФА, керамика двухфазна, то можно предположить, что точки - это зерна второй фазы – алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4). В этом и заключается преимущество допирования MgO – его растворимость в разных формах Al_2O_3 различна. В порошке Mg^{2+} растворен в $\gamma(\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. При превращении метастабильных модификаций в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, растворимость Mg^{2+} в Al_2O_3 резко падает, и он выходит наружу кристаллитов корунда в виде наночастиц MgAl_2O_4 . На поверхности зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется равномерно распределенный слой наночастиц шпинели, тормозящих рост зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для керамики с добавкой TiO_2 характерны большие блоки с "гладкой" поверхностью (рис. 3 б).

Твердость и износостойкость керамик субмикронной структурой на основе Al_2O_3 демонстрируются таблицей 2. Наибольшим значением микротвердости, 21 ГПа, характеризовалась керамика АМ1-1 (Al_2O_3 , допированный MgO), что сравнимо с твердостью монокристаллического Al_2O_3 -лейкосапфира - 20.9 ГПа. Керамика оксида алюминия с добавкой оксида циркония имеет наибольшую трещиностойкость, но для ее спекания требуются значительно большие длительности.

Износостойкость является важнейшим функциональным свойством материала, отражающим комплекс его механических свойств. В первую очередь износостойкость чувствительна к неоднородности свойств материала. В анизотропном корунде изменения свойств, таких как твердость и напряжения микроструктуры, при переходе от зерна к зерну значительны. Уменьшение масштаба структуры выравнивает свойства по объему. Сравнительное исследование износостойкости керамик трех типов: Al_2O_3 , допированный ZrO_2 , MgO или TiO_2 (табл. 2) показало, что для достижения высокой износостойкости керамики необходимо уменьшение размера зерна при высокой плотности. Наилучшую износостойкость проявила керамика АМ1-1, спеченная в течение наименьшего времени (6 мин - табл. 2) с более тонкой структурой. Исследования с помощью оптического микроскопа-профилометра подтвердили

большую однородность рабочих поверхностей керамики АМ1-1, подвергнутых износу.

Таблица 2. Характеристика структуры и свойств образцов керамик на основе Al_2O_3 , спеченных при $1450^\circ C$

тип керамики	допант	фазовый состав масс. %	τ_s , мин	d нм	$\rho_{отн}$	H_v ГПа	K_{1c} , $MPa \cdot m^{1/2}$	ε Г/кВт·ч
АМ1-1	MgO	96 - $\alpha-Al_2O_3$	6	200-300	0.969	21	4	0.04
		4 - $MgAl_2O_4$	30	300-500	0.973	18	4	0.06
АТ1	TiO ₂	99 - $\alpha-Al_2O_3$	6	200-800	0.961	17	3	0.13
		1 - R-TiO ₂	60	300-1000	0.972	17	4	0.14
АЗ10	ZrO ₂	90 - $\alpha-Al_2O_3$	6	200-300	0.920	13	4	-
		7,5 - Т-ZrO ₂ 2,5 - М-ZrO ₂	60	300-600	0.977	17	5	0.07

Примечания: τ_s - длительность спекания; $\rho_{отн}$ - относительная плотность керамики, ε - удельный износ; d - средний размер зерна, вычисленный по АСМ; γ и δ - модификации Al_2O_3 , R - модификация TiO₂ - рутил, М и Т - моноклинная и тетрагональная модификации ZrO₂.

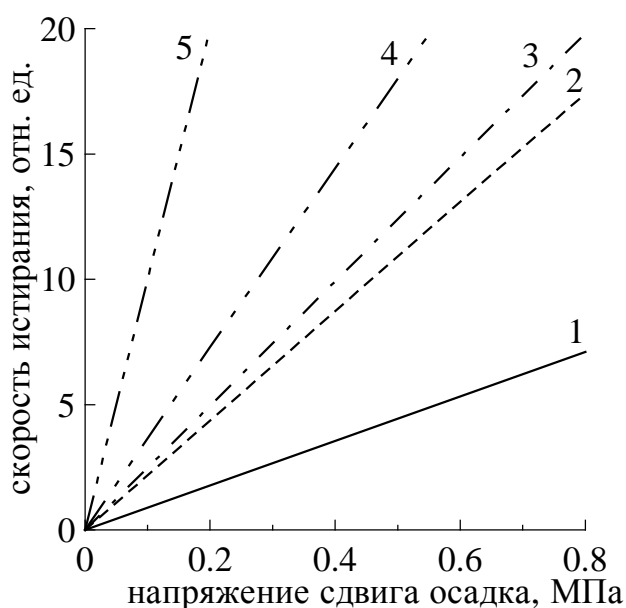


Рис. 4 Скорость износа материалов: 1 - керамика АМ1-1 ($\tau_s = 6$ мин); 2 - керамика 22ХС; 3 - керамика Al_2O_3 («ОНТП Технология», Обнинск); 4 - керамика Al_2O_3 -КВП (АО «Богдановический керамический завод»); 5 - стеллит ЦН1

Интересным представляется также сравнение величин износа наилучших полученных образцов керамики (Al_2O_3 , допированного MgO) с износом промышленных конструкционных материалов: керамик и сплавов, используемых в конструкциях современных центрифуг (рис. 4). Испытания проводились в одинаковых натуральных условиях при варьировании интенсивности воздействия (напряжения сдвига). Очевидно превосходство полученных керамик с тонкой структурой, которое позволит многократно увеличить сроки службы подобного оборудования без ремонта.

В четвертой главе представлено исследование спекания и свойств керамик на основе ZrO_2 с субмикронной структурой из слабо агрегированных нанопорошков.

Реализовано получение керамик с субмикронной структурой трех модификаций ZrO_2 : моноклинной, тетрагональной (стабилизирован 2,8 и 4,1 мол.% Y_2O_3) и кубической (стабилизирован 9,8 мол.% Y_2O_3), в том числе с добавками Al_2O_3 в диапазоне 3,4 - 14,3 масс.%.

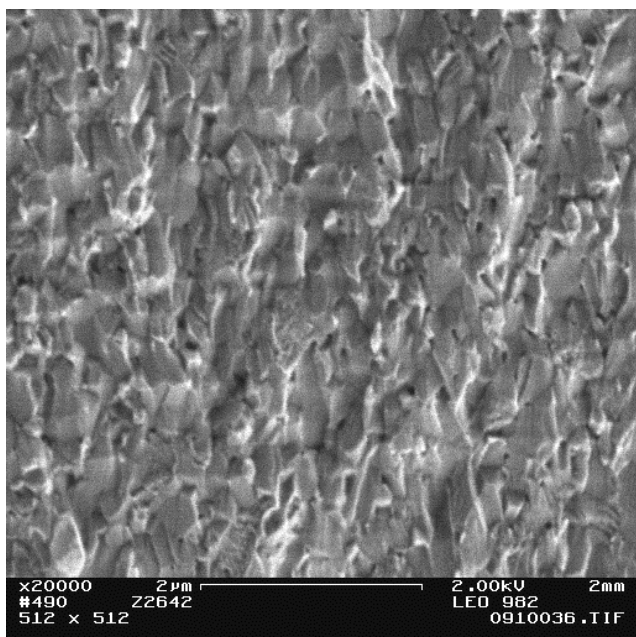


Рис. 5 Вид излома керамики состава 9,8YSZ плотностью 0,999 (РЭМ LEO982): спекание при 1100°C

Объемные образцы моноклинного ZrO_2 с относительной плотностью около 0,96 характеризовались масштабом микроструктуры порядка 100 нм и микротвердостью порядка 10 ГПа.

На примере композитных составов на основе тетрагональной (2,8YSZ и 4,1YSZ) и кубической (9,8YSZ) модификаций с добавками Al_2O_3 показано, что допирование увеличивает температуру спекания и не влияет на рост зерна матрицы в диапазоне концентраций Al_2O_3 : 3,4 - 14,3 масс.%.

Особое внимание было уделено керамике **оксида циркония в кубической модификации, 9.8YSZ**, как наиболее перспективному материалу для изготовления ионопроводящих мембран в высокотемпературных электрохимических устройствах, например, в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ), важном устройстве альтернативной энергетики.

Для практических применений нанопорошка 9,8YSZ значение имеет влияние исходной плотности компакта на спекание. Дилатометрическим анализом показано, что усадка компакта начинается при температуре около 900°C и на начальной стадии слабо зависит от относительной плотности компакта в широком диапазоне значений от 0,34 до 0,677. Варьированием температуры спекания в диапазоне 1050 - 1250°C и длительности в диапазоне 0 - 120 часов было показано, что плотная, более 0,97, керамика может быть получена при условии, что начальная плотность будет превышать 0,43. При этом меньший размер зерна характерен для керамики, полученной из более плотных прессовок при пониженных температурах спекания. Так, при стартовой плотности выше 0.60 спеканием при температуре 1100°C была

получена керамика со средним размером зерна менее 200 нм. РЭМ изображение скола такой керамики (рис. 5) демонстрирует весьма однородную структуру с малым количеством наноразмерных пор.

Важно подчеркнуть, что газоплотная керамика, применяемая ныне в ТОТЭ, спекается при повышенной температуре, порядка 1500°, и размер зерна в такой керамике достигает десятков микрон.

Проблема снижения температуры спекания связана не только с упрощением (удешевлением) процесса изготовления керамики. Электрохимический элемент представляет собой многослойную конструкцию, в которой ионопроводящая мембрана контактирует со слоями анода и катода. Если электродные слои формировать в едином процессе с мембраной совместным спеканием многослойной заготовки, то можно значительно улучшить качество межфазных границ, в частности, повысив эффективные площади контакта. Такая процедура возможна при температурах, где электродные материалы стабильны - то есть менее 1300°, причем, чем ниже температура совместного спекания, тем меньше нежелательных химических взаимодействий на границах слоев.

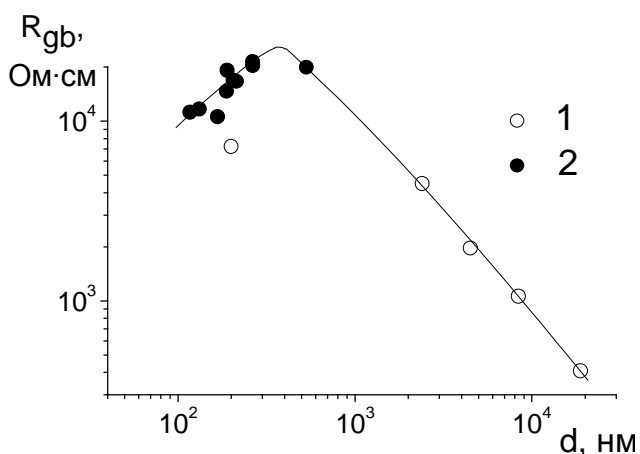


Рис. 6 Парциальное удельное сопротивление границ зерен, (1) - по данным [4] (450 °C), (2) - наши данные (431 °C)

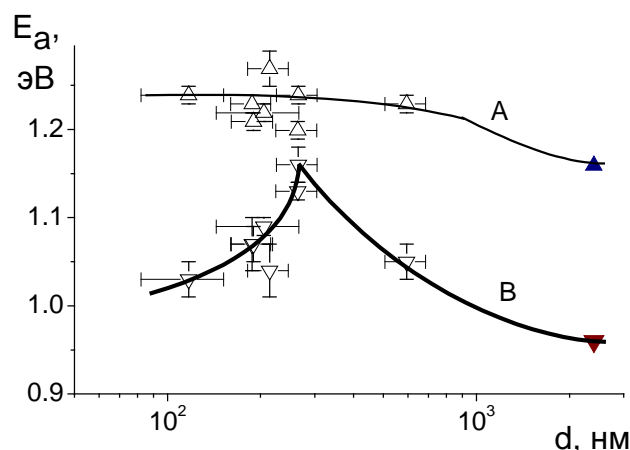


Рис. 7. Энергия активации проводимости: (А) - объема зерна, (В) - границ зерен. Заполненные символы - данные [4].

Полученная керамика характеризуется высокой электропроводностью на уровне лучших известных керамик. В нашей работе впервые для керамики кубической модификации 9.8YSZ с размером зерна в диапазоне 100 - 300 нм разделены вклады объема и границ зерен в общую электропроводность методом импедансной спектроскопии. Установлено, что электропроводность объема зерен не зависит от их размера, а проводимость границ зерен, наоборот - зависит. Причем характер зависимости значительно отличается от аналогичной зависимости для керамики с размером зерна в микронной области [4] (рис. 6). Наблюдается максимум при размере кристаллитов порядка 270 нм.

Энергия активации проводимости по иону кислорода через объем и границы зерен различны (Рис. 7). Для проводимости объема зерен наблюдается максимум и приходится он на величину зерна порядка 270 нм, аналогично с зависимостью сопротивления границ зерен (Рис. 6). Обнаруженное немонокотное изменение ионопроводящих свойств керамики можно связать с существованием на поверхности субмикронных зерен слоя с разупорядоченной кристаллической структурой, отличной от структуры объема зерен [6, 7]. Толщина этого слоя растет с уменьшением размера зерна и при его 100 нм составляет порядка 4 нм [7]. Очевидно, что механизм ионотеноса в этом слое отличается от того, который существует в кубической структуре объема зерен. Вероятно, при размере зерна 270 нм вклад электропроводности в приповерхностном слое становится преобладающим, и с этим можно связать перегибы на зависимостях рисунков 6 и 7.

Реальный выигрыш при использовании субмикронной керамики связан со значительным уменьшением толщины керамической ионопроводящей мембраны, приводящем к понижению внутренних электрических потерь. При размере зерна в диапазоне 100 - 300 нм толщина керамической газоплотной мембраны может быть уменьшена до 5-20 мкм, т.е. в 10 - 20 раз по сравнению с используемыми ныне.

Кроме того, возможность получать газоплотную керамику при пониженных температурах, демонстрируемая в настоящей главе, открывает перспективу совместного спекания многослойных элементов электрод-мембрана-электрод. При этом может быть значительно улучшено качество межфазной границы, что также увеличит энергетическую эффективность электрохимических устройств (ЭХУ).

В пятой главе описано получение керамик $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.09 < x < 0.31$) с субмикронной структурой и исследование их электропроводности.

Дилатометрическим анализом обнаружено, что усадка компактов из нанопорошков $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ начинается при температурах около 600°C и заканчивается приблизительно при 1200°C. Анализ микроструктуры спеченных керамик показал, что при увеличении температуры спекания от 1100 до 1300 °C относительная плотность керамики увеличивается с 0,94 до 0,999, а средний размер зерен возрастает от 90 до 300 нм. При этом наиболее плотные образцы обладают наибольшей электропроводностью. РЭМ изображение скола плотной керамики (рис. 8) демонстрирует практически беспористую структуру с хорошо ограниченными зернами среднего размера 300 нм. Вычисленные значения энергии активации находятся в диапазоне 0.76 - 0.81 эВ и уменьшаются с увеличением плотности керамики. Отмеченная тенденция может быть связана с важной ролью плотности керамики как меры состояния границ зерен, определяющих электропроводность. Очевидно, что для керамики, спеченной при пониженной температуре, присуща незавершенность формирования

межзеренных границ, что и обуславливает увеличенное сопротивление низкоплотной, 0,94, керамики.

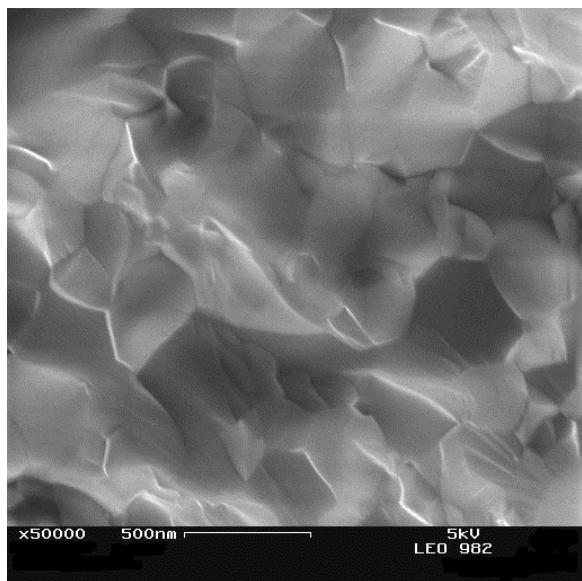


Рис. 8. Вид излома керамики состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ плотностью 0,999 (РЭМ LEO982): спекание при 1300°C

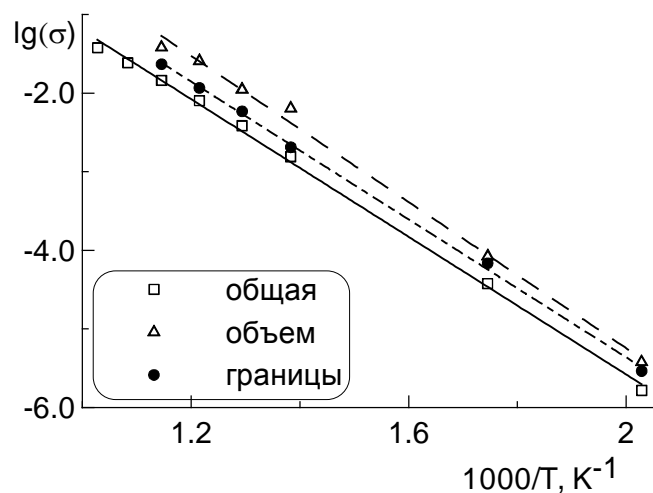


Рис. 9. Электропроводность керамики $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$: полная, по объему и по границам зерен.

Импедансной спектроскопией были выделены вклады электропроводности объема и границ зерен высокоплотной ($\rho_{\text{отн}} > 0.999$) керамики $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Их температурные зависимости представлены на рис. 9. Принято считать, что основной причиной уменьшения полной электропроводности керамики являются границы зерен и примеси, локализованные в них [4, 5].

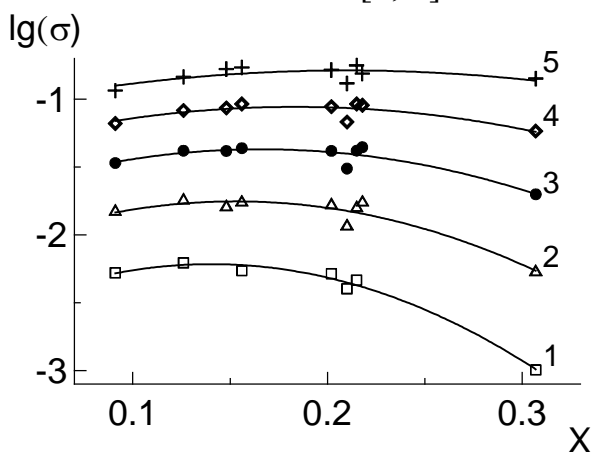


Рис. 10. Изотермы электропроводности керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.09 < x < 0.31$) при: 1 - 500, 2 - 600, 3 - 700, 4 - 800, 5 - 900°C в воздушной атмосфере

Нетрудно показать, что при уменьшении размера зерна на порядок концентрация примеси на единицу площади границ уменьшится также на порядок, поэтому вклад сопротивления границ в уменьшение полной электропроводности материала с субмикронной структурой не является существенным, что и подтверждается данными рис. 9.

На начало наших работ концентрация Gd, обеспечивающая максимальную электропроводность керамики не была определена однозначно, а имеющиеся литературные данные относятся к керамикам, размер

кристаллитов в которых был от 3 до 16 мкм.

Обнаружено, что керамика, полученная нами, по сравнению с крупнокристаллической керамикой [8], во всем исследованном диапазоне концентраций Gd ($0.09 < x < 0.31$), характеризуется меньшим (на 0,1%), размером элементарной ячейки. Величины энергии активации проводимости по иону кислорода меньше и монотонно уменьшаются с уменьшением концентрации Gd, тогда как авторы [8] сообщают о минимуме энергии активации при $X=0.14$. Логично предположить, что обнаруженный эффект связан с возросшей проводимостью межзеренных границ, например, из-за снижения влияния примесей. Аргументом в пользу этого заключения служит хорошее совпадение величин, полученных нами с энергией активации для высокочистой крупнокристаллической керамики [5]. Благодаря большому объему границ в субмикронных керамиках, концентрация примесей в них оказываются меньше, и ее вклад в ограничение проводимости материала границ уменьшается. Обнаружен сдвиг положения максимума изотерм электропроводности к большим концентрациям Gd с увеличением температуры в исследованном диапазоне (рис. 10): при 500 °С максимальная проводимость соответствует концентрации Gd: $x = 0.15$, а при 900°С максимум смещается к $x = 0,21$ (0,17 S/см). Для керамики с микронным размером зерна, исследованной в [8], максимум проводимости изотерм электропроводности не зависит от концентрации Gd.

Основные результаты и выводы

1 Показано, что применение слабо агрегированных нанопорошков, спрессованных магнитно-импульсным методом до высокой относительной плотности (более 0,65 для Al_2O_3 , более 0,43 для YSZ, более 0,50 для $Se_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) позволяет получить высокоплотную керамику с субмикронным масштабом структуры при относительно невысоких температурах спекания: в диапазоне 1400 - 1450°С для Al_2O_3 , в диапазоне 1100 - 1250°С для YSZ и $Se_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ - и длительностях выдержки в единицы – десятки минут.

2 Спеканием при пониженных до 1450°С температурах получена керамика на основе Al_2O_3 , стойкость которой к абразивно-эрозионному износу выше в 2,5 - 3 раза по сравнению с лучшими промышленными керамиками аналогичного состава. Столь высокая износостойкость обеспечивается малым средним размером кристаллитов основной фазы альфа- Al_2O_3 менее 300 нм, второй фазы - алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) - порядка 20 нм, при твердости 20 - 21 ГПа, трещиностойкости 4 МПа·м^{1/2} и относительной плотности 0,97.

Керамика получена из нанодисперсного метастабильного Al_2O_3 (γ и δ - формы) с растворенным в нем магнием.

3 Впервые изучены полная электропроводность и вклады в нее объема и

границ зерен для плотной керамики кубического YSZ с размером зерна в субмикронной области. Обнаружен критический размер зерна, 270 нм, при котором проводимость границ зерен минимальна, а энергия активации проводимости объема зерна имеет максимальное значение в широком диапазоне размеров зерна. Проводимость объема зерна не зависит от размера зерна, а энергия активации проводимости границ зерна слабо уменьшается с ростом размера зерна.

4 Впервые для керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ с плотностью более 0,97 относительно теоретической, характеризуемой размером зерна менее 300 нм, разделены вклады проводимости границ и объема зерна в общую электропроводность. Установлено, что вклад границ зерен в полную электропроводность не является доминирующим, поскольку концентрация примеси в зернограничном слое уменьшена пропорционально уменьшению среднего размера зерна. По сравнению с керамиками аналогичного состава и микронным размером кристаллитов полученная субмикронная керамика характеризуется значительно меньшей энергией активации проводимости, которая монотонно увеличивается с ростом концентрации Gd в диапазоне $0.09 < x < 0.31$.

Изотермы электропроводности полученных керамик имеют максимум, положение которого сдвигается к большим концентрациям гадолиния с увеличением температуры.

На основании изложенных результатов наших исследований можно сформулировать ряд рекомендаций по получению и использованию керамик с субмикронной структурой. Поскольку свойства керамических материалов определяются как составом, так и технологической цепью их получения, включая предысторию нанопорошков, приготовление смесей необходимого состава, их компактирование и спекание, то важнейшими являются начальные условия: слабая агрегированность нанопорошков и высокая относительная плотность и однородность компактов.

Спекание плотных компактов нанопорошков должно выполняться при пониженных температурах и сокращенных длительностях выдержки.

Полученные керамики на основе Al_2O_3 с субмикронной структурой целесообразно применять там, где увеличение ресурса деталей может намного увеличить эффективность объектов техники, работающих в экстремальных условиях эксплуатации: подшипников для работы в агрессивных средах, защитных износостойких накладок для центрифуг, струеформирующих сопел для машин гидроабразивной обработки, ударопрочных облегченных защитных пластин, режущего инструмента, радиационно-стойких и коррозионно-стойких изделий для предприятий атомной промышленности.

Полученные керамики с высокой проводимостью по иону кислорода на основе кубических модификаций оксидов Zr и Ce с субмикронной структурой

разработаны и исследованы для применения в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Применение таких материалов приводит к повышению энергоэффективности ТОТЭ за счет изготовления мембран малой толщины и улучшения проводимости всей электрод-электролитной структуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1А. Иванов В.В., Хрустов В.Р., Паранин С.Н. и др. Особенности синтеза керамик α -оксида алюминия с субмикронной структурой, допированных магнием и титаном // Неорганические Материалы. – 2001. - Т. 37. - № 2. - С. 248 – 256.
- 2А. Хрустов В.Р., Иванов В.В., Котов Ю.А. и др. Наноструктурные композитные $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамические материалы для конструкционных применений // Физика и химия стекла. – 2007. - Т. 33. – Вып. 1. - С. 526 - 535.
- 3А. Иванов В.В., Хрустов В.Р., Паранин С.Н. и др. Нанокерамики стабильного оксида циркония, полученные магнитно-импульсным прессованием наноразмерных порошков // Физика и химия стекла. – 2005. - Т. 31. – Вып. 1. – С. 625 - 634.
- 4А. Ivanov V., Paraniin S. N., Khrustov V. R. et al. Nanostructured Ceramics Based on Aluminum and Zirconium Oxides Produced Using Magnetic Pulsed Pressing // The Physics of Metals and Metallography. – 2002. - V. 94. - Suppl.1. - P. S98 - S106.
- 5А. Иванов В.В., Хрустов В.Р. Синтез керамики из наноразмерного порошка Al_2O_3 , спрессованного магнитно-импульсным способом // Неорганические материалы. - 1998.- Т. 34. - № 4. - Р. 495-499.
- 6А. Брагин В.Б., Иванов В.В., Хрустов В.Р. и др. Износостойкость керамик с тонкой структурой на основе Al_2O_3 , допированного магнием, титаном или цирконием // Перспективные материалы. – 2004. - № 6. - С. 48 - 56.
- 7А. Иванов В.В., Котов Ю.А., Хрустов В.Р. и др. Электропроводность субмикронных твердых электролитов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ в зависимости от их плотности и содержания гадолиния // Электрохимия.– 2005. - Т. 41. - № 6. - С. 694 –701.
- 8А. Иванов В.В., Хрустов В.Р. Исследование кинетики спекания нанокерамики α - Al_2O_3 // Физика и химия обработки материалов. - 1996. - № 4. - С. 96 - 99.
- 9А. Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р. и др. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композитных нанопорошков // Российские нанотехнологии. – 2006. - Т. 1. - № 1-2. - С. 201 – 207.
- 10А. Иванов В.В., Хрустов В.Р., Горелов В.П. и др. Керамика с субмикронной структурой из оксида церия, допированного гадолинием, для

электрохимических применений // Физика и химия стекла. - 2005. - Т. 31. - № 4. - С. 635 - 642.

11А. Иванов В.В., Липилин А.С., Хрустов В.Р. и др. Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. - Т. 46. - № 2. - С. 75 – 88.

12А. Ivanov V., Pararin S., Khrustov V. et al. Processing of Nanostructured Oxide Ceramics with Magnetic Pulsed Compaction Technique // Key Engineering Materials. – 2002. - V. 206-213. - P. 377 - 380.

13А. Ivanov V.V., Lipilin A.S., Khrustov V.R. et al. Formation of a thin-layer electrolyte for SOFC by magnetic pulse compaction of tapes cast of nanopowders // Journal of Power Sources. - 2006. - V. 159. - P. 605 - 612.

14А. Ivanov V.V., Medvedev A.I., Khrustov V.R. et al. Structural-phase transformation kinetics during sintering of alumina ceramics using metastable nanopowders // Science of sintering. – 2005. - V. 37. - № 1. - P. 35 – 43.

15А. Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Y.A. et al. Conductivity and structure features of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. - V. 27. - № 2-3. - P. 1041 – 1046.

16А. Lipilin A., Ivanov V., Khrustov V. et al. Electroconductivity of the Bulk and Grain Boundaries in $0.8CeO_2-0.2GdO_{1.5}$ Solid Electrolyte Prepared from Nanopowders // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, eds N.Summers et al. - Springer, 2005. - P. 265 – 270.

17А. Ivanov V., Pararin S., Khrustov V. et al. Densification of Nano-Sized Alumina Powders under Radial Magnetic Pulsed Compaction // J. Advances in Science and Technology. – 2006. - V. 45. - P. 899 – 904.

18А. Khrustov V.R., Ivanov V.V., Pararin S.N. et al. Nozzles from alumina ceramics with submicron structure fabricated by radial pulsed compaction // Materials Science Forum. – 2007. - V. 534–536. - P. 1053 - 1056.

19А. Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Y.A. et al. Fabrication of Nanoceramic Thin-Wall Tubes by Magnetic Pulsed Compaction and Thermal Sintering // Science of Sintering. - 2005. - V. 37. - P. 55 – 60.

20А. Ivanov V., Khrustov V., Pararin S. et al. Fabrication of Components for Solid Oxide Fuel Cells by Tape Casting and Magnetic Pulsed Compaction // J. Advances in Science and Technology. - 2006 - V. 45. - P. 1879 – 1884.

21А. Иванов В.В., Паранин С.Н., Хрустов В.Р. и др. Принципы магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из наноразмерных порошков керамик // Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем: Сборник трудов VI Всероссийской конференции. – Москва, 2003. - С. 194 – 200.

22А. Иванов В.В., Хрустов В.Р., Медведев А.И. и др. Рекристаллизация нано- Al_2O_3 в присутствии оксидов Mg, Ti и Zr // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сборник научных трудов 5-ой Всероссийской конференции. - Екатеринбург: УрО РАН, 2001. - Т. 1. - С. 234 - 240.

- 23А. Иванов В.В., Паранин С.Н., Хрустов В.Р. и др. Получение труб из керамик на основе Al_2O_3 и ZrO_2 посредством электродинамического прессования и обычного спекания // Проблемы нанокристаллических материалов (Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов): Сборник трудов - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. - С. 536 – 546.
- 24А. Ivanov V., Papanin S., Khrustov V. et al. Application of Magnetic Pulsed Compaction for Sintering of Nanostructured Oxide Ceramics // Proc. of 10th International. Ceramic Congress. – Florence-Italy, 2002. - Part B. - P. 417- 424.
- 25А. Ivanov V., Paraniin S., Khrustov V. et al. Fabrication of articles of nanostructured ceramics based on Al_2O_3 and ZrO_2 by pulsed magnetic compaction and sintering // Cimtec - Ceramics: Getting into the 2000's: Proc. of 9th World Ceramic Congress ed. P.Vincenzini, Techna Srl, - Florence, Italy, 1999. - Part C. - P. 441 - 448.
- 26А. Khrustov V.R., Ivanov V.V., Lipilin A.S. et al. Nanostructured cubic YSZ ceramics fabricated with the use of magnetic pulsed compaction // Sintering'05: Proc. of 4th int. conf. of sci., technology and applications of sintering. - Grenoble, France. - 2005. - P. 155 - 158.
- 27А. Ivanov V.V., Khrustov V.R. Kinetics of the Sintering of Compacted Items from Nano-Sized Al_2O_3 Powder // 4th Conf. of European Ceramic Society: Proceedings. - Riccione, Italy, 1995. - V.2. - P. 281 – 288.
- 28А. Kotov Yu., Ivanov V., Khrustov V. et al. Development of Al_2O_3 - ZrO_2 Nanostructured Composites Using Pulsed Technologies // EUROMAT-1999: Proceedings. Interface Controlled Materials, ed. by M. Rühle and H.Gleiter. - WILEY-VCH, 2000. - V. 9. - P. 166
- 29А. Ivanov V., Paraniin S., Khrustov V. et al. Densification of ceramic and composite nanometer-sized powders using magnetic pulsed compaction // EUROMAT 2001: Proceedings. [Электронный ресурс] - Rimini, Italy, 2001. – (CD-ROM - 184.DOC). – P. 8.
- 30А. Ivanov V., Paraniin S., Khrustov V. et al. Compression of Shells by Pulsed Power Current for Compaction of Thin-Wall Tubes from Nanosized Ceramic Powders // Ninth Int. Conf. Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics: Proceedings. – Sarov, VNIIEF, 2004. - P. 132-136.
- 31А. Иванов В.В., Липилин А.С., Хрустов В.Р., и др. Трубчатый элемент (его варианты), батарея трубчатых элементов с токопроводом по образующей и способы её изготовления, Патент России, № RU2310952С2. – 2007. - бюлл. № 32.
- 32А. Иванов В.В., Липилин А.С., Хрустов В.Р., и др. Трубчатый элемент (его варианты) для батареи электрохимических устройств с тонкослойным твердым электролитом и способ его изготовления, Патент России, № RU2310256С2. – 2007. - бюлл. № 31.

Цитируемая литература:

- 1 Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders // J. Amer. Cer. Soc.. – 1984. - V. 67. - № 2. – P. 83 – 89.
- 2 Павлушкин Н.М., Спеченный корунд // М: Госстройиздат, 1961. - 209 с.
- 3 Smothers W.J, Reynolds H.J. Sintering and grain growth of alumina // J. Amer. Cer. Soc. - 1954. - V. 37. - № 12. - P. 588 - 595.
- 4 Ioffe A.I., Inozemtsev M.V., Lipilin A.S. et al. Effect of the grain size on the conductivity of high-purity pore-free ceramics $Y_2O_3-ZrO_2$ // Physica status solidi (a). – 1975. - V. 30. - № 1. - p. 87 – 95.
- 5 Steele B.C.H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C // Solid State Ionics. – 2000. – V.129. – P. 95 – 110.
- 6 Шкерин С.Н. Поверхностный фазовый переход в кислородпроводящих твердых растворах со структурой типа флюорита // Известия Академии Наук: Серия Физическая, 2002. - Т. 66. -С. 890 - 891.
- 7 Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л. Распространение фононов в нанокристаллических керамиках $ZrO_2:Y_2O_3$ // ЖЭТФ. - 2006. - Т. 129. - вып. 1. - С. 131 - 138.
- 8 Tianshu Z., Hing P., Huang H. et al. Ionic conductivity in the $CeO_2-Gd_2O_3$ system ($0.05 \leq Gd/Ce \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation // Solid State Ionics. – 2002. – V. 148. – № 3-4. - P. 567 - 573.

Подписано в печать __. __.10. Формат 60X90. Усл.печ. л. 1,25.

Заказ № __. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии

«_____»