

на правах рукописи

Ивашутенко Александр Сергеевич

**КОРУНДО-ЦИРКОНИЕВАЯ НАНОКЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ПОТОКОВ
ЭНЕРГИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Анненков Юрий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Смирнов Серафим Всеволодович;
доктор технических наук, профессор
Громов Александр Александрович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита состоится «24» марта 2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.02 при Томском
политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «19» февраля 2010 г.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,

д.ф.-м.н., профессор

Коровкин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Наноматериалы и нанотехнологии становятся в настоящее время ведущими научными и техническими направлениями, обеспечивающими прогресс современной цивилизации. Становятся актуальными работы в области материаловедения, направленные на создание материалов с уникальными свойствами на базе использования нанотехнологий. Одним из наиболее перспективных объектов исследования в этом плане является корундо-циркониевая (КЦ) керамика. Перевод структуры КЦ-керамики в нанокристаллическое состояние позволит создать материал с высочайшими эксплуатационными свойствами, имеющими потребность в самых различных отраслях промышленности, включая металлообработку, машиностроение, водородную энергетику и др.

Прогностические оценки, основанные на использовании современных технологий свидетельствуют о том, что КЦ - керамика может иметь величину коэффициента трещиностойкости $K_{IC} \approx 30...40 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и прочность на изгиб $\sigma_{изг} \approx 8000 \text{ МПа}$. Такими свойствами в настоящее время не обладает ни один конструкционный материал. Однако, перечисленные характеристики и свойства присущи только лишь для керамики, имеющей наноструктуру. Так, к примеру, эффект высокотемпературной сверхпластичности был обнаружен и исследован немецкими и американскими учеными только для корундо-циркониевой нанокерамики.

Поставить нанокерамику в разряд полноценных высокопрочных материалов можно только применяя нетрадиционные керамические технологии. Так, в США и Японии в основном ориентируются на дорогостоящие приемы газостатического спекания керамики.

Аналогичных результатов, но при существенно меньших материальных затратах, можно достичь путем использования в керамическом производстве высокоинтенсивных воздействий (плазма, электронные и ионные пучки, СВЧ-излучение, магнитно-импульсная обработка).

Именно такая концепция лежит в основе настоящей работы. При этом применяются эффективные и сравнительно экономичные методы высокоинтенсивных (ВИ) воздействий в виде концентрированной плазмы и интенсивных электромагнитных полей:

В настоящей работе данное методологическое положение реализовано в виде следующих технологических приемов.

1. Использование ультрадисперсных порошков с нанокристаллической структурой, полученных по плазмохимической технологии.

2. Применение магнитно-импульсного метода компактирования порошков, позволяющего получить компакты с высокой плотностью.

3. Спекание керамики в микроволновом поле в условиях, максимально ограничивающих рекристаллизационный рост керамических зерен (активированное спекание).

В российских и мировых керамических центрах разрабатывают различные методы создания нанокерамики: получение ультрадисперсных порошков (Россия, Томск, СХК, Дедов Н.В.; ТПУ, НИИ ВН Ильин А.П. Яворовский А. П.), ультразвуковое компактирование (Россия, Томск, ТПУ, Хасанов О.Л.), вакуумное спекание, горячее прессование (Россия, Томск, ИФПМ СО РАН Кульков С.Н.), магнитно-импульсное прессование (Россия, Екатеринбург, ИЭ СО РАН, Иванов В.В.), микроволновое спекание (Россия, Санкт Петербург, СПбГТУ, Суворов С.А; Германия, Научно-исследовательский центр в Карлсруэ, Thumm M., Link G.; Россия, Нижний Новгород, ИПФ РАН, Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е.), горячее прессование, микроволновое спекание (США, Park S., Meek T.).

Выше приведены авторы лидирующих разработок по отдельным этапам технологии нанокерамики. Однако, положительный конечный результат будет достигнут только при использовании совокупности указанных приемов в технологической схеме получения нанокерамики (использование нанопорошков, изготовление из них высокоплотных компактов и проведение активированного спекания, ограничивающее процесс рекристаллизации). Именно такая методология и реализуется в данной работе. Научная новина представленной технологической схемы состоит в применении научно-обоснованных различных высокоинтенсивных воздействиях, обеспечивающих получение керамических структур с уникальными свойствами.

Фундаментальный ожидаемый результат диссертации состоит в разработке физических основ технологии получения оксидной нанокерамики, в основе которой лежит использование высокоинтенсивных потоков энергии.

Объект исследования – корундо-циркониевая нанокерамика и технология ее получения.

Предмет исследования – разработка технологии получения нанокерамики, основанной на использовании плотных потоков энергии. Изучение структуры и свойств корундо-циркониевой нанокерамики.

Цель работы

Целью данной работы является разработка технологии корундо-циркониевой нанокерамики, основанной на высокоинтенсивных воздействиях и исследование свойств этих материалов.

Для достижения цели в работе решаются следующие задачи:

1. Обеспечить высокую технологичность ультрадисперсных оксидных порошков, полученных по плазмохимической технологии.
2. Разработать технологию двустороннего магнитно-импульсного (ДМИ) компактирования оксидных порошков с целью получения высокоплотных порошковых изделий (с относительной плотностью достигающей 80 %).
3. Отработать оптимальный режим технологии микроволнового спекания КЦ-керамики.

4. Разработать физическую модель микроволнового спекания керамики.
5. Исследовать структуру и механические свойства КЦ-керамики.
6. Исследовать электрофизические свойства КЦ-керамики в широком температурном диапазоне.

Научная новизна результатов работы

1. Разработана технология получения оксидной нанокерамики, основанная на высокоинтенсивных воздействиях, и заключающаяся в двухстороннем магнитно-импульсном прессовании ультрадисперсных порошков и микроволновом спекании изделий.
2. Разработаны, на основании компьютерного моделирования, лабораторный и промышленный двусторонние магнитно-импульсные прессы, позволяющие получать порошковые компакты с относительной плотностью до 78 %. Подана заявка на патент.
3. Установлен эффект активации микроволнового спекания КЦ-керамики, проявляющийся в снижении температуры спекания на 250 °С.
4. Предложен механизм микроволнового спекания оксидной керамики с гетерогенной структурой, в основе которого лежит возникновение термодиффузионных потоков, обусловленных локальными температурными градиентами.
5. Для корундо-циркониевой керамики с преобладанием фазы диоксида циркония обнаружено новое явление, заключающееся в достижении высоких значений диэлектрической проницаемости (до $2,2 \cdot 10^6$) при температурах около 1000 °С. Явление объясняется с позиций сегнетоэлектрического эффекта и структурной поляризации.

Практическая значимость работы

1. Разработаны режимы оптимальной технологии корундо-циркониевой нанокерамики, которые были рекомендованы к использованию в НПЦ «Полюс» для выполнения инновационной программы «Инструмент».
2. Получена микроструктурная корундовая керамика, имеющая механические свойства на уровне характеристик твердых сплавов типа ВК8. Испытания, проведенные в ЗАО «Сибкабель», показали, что рабочий ресурс керамических направляющих (глазков) для машин типа SRN, превышает работоспособность аналогичных твердосплавных изделий в 1,5...2 раза.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Технология двустороннего магнитно-импульсного прессования обеспечивает высокую относительную плотность порошковых компактов (78%), что связано со спецификой импульсного формования.
2. Микроволновое активированное спекание корундо-циркониевой нанокерамики обусловлено возникновением термодиффузионных потоков в гетерогенных структурах.
3. Используя комплекс высокоинтенсивных потоков энергии в виде газоразрядной плазмы, магнитных и сверхвысокочастотных полей получена корундо-циркониевая керамика с нанокристаллической структурой.

4. Обнаруженный эффект сверхвысоких значений относительной диэлектрической проницаемости корундо-циркониевой керамики ($2.2 \cdot 10^6$), при температурах около 1000 °С, обусловлен структурной поляризацией в суперионных проводниках и «квазисегнетоэлектрическими» свойствами в исследуемых материалах.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях, симпозиумах, семинарах и школах: 12-й международной конференции "Радиационная физика и химия неорганических материалов" (Томск, 2003), 11 международной НПК «Современная техника и технологии» (Томск, 2005), II Международной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2005), The 9th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS-2005 (Novosibirsk, Russia, 2005), международной НПК «Электромеханические преобразователи энергии» (Томск, 2005), XIV международной НПК «Современная техника и технологии» (Томск, 2008).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 128 страницах, работа проиллюстрирована 51 рисунком и 10 таблицами, список цитируемой литературы состоит из 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана краткая характеристика диссертации, обоснована актуальность, сформулирована цель. Определены задачи исследований, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описана плазмохимическая технология получения оксидных ультрадисперсных порошков, используемых в настоящей работе и их свойства.

В основе данной технологии, разработанной на Сибирском химическом комбинате г. Томска лежит термическое разложение водного раствора соответствующей соли металла в плазме высокочастотного разряда.

В работе использовались порошки следующих составов: $ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3$; $80\%{}^1 (ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3) - 20 \% Al_2O_3$; $20 \% (ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3) - 80 \% Al_2O_3$; Al_2O_3 . Кроме того, в диссертации рассматривался среднedisперсный промышленный порошок оксида алюминия марки Г00.

Электронно-микроскопические исследования порошков (рис. 1) осуществлялись на электронном микроскопе ЭВМ-100. Так же был проведен рентгеноструктурный анализ порошков, рентгенограмма одного из образцов представлена на рис. 2.

¹ Здесь и далее по тексту концентрация приведена в мас. %

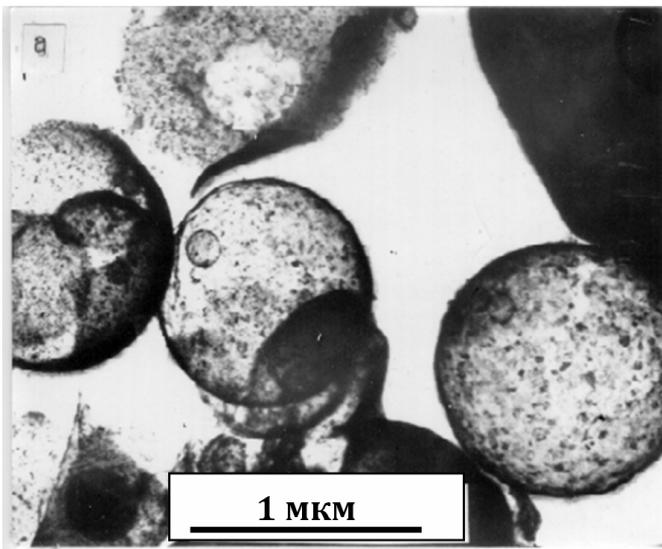


Рис. 1 Микрофотография ультрадисперсного порошка состава 80% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20% Al_2O_3 чешуек, кристаллитов и агломератов с размером от 30 до 300 нм.

Анализ рентгенограммы (рис. 2) показал, что ультрадисперсный порошок состава 80% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20% Al_2O_3 представляет собой механическую смесь частичек Al_2O_3 и твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, находящегося преимущественно в кубической фазе и имеющего средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) 20...30 нм.

Частицы корунда находятся в γ - модификации со средним размером областей когерентного рассеяния около 50 нм.

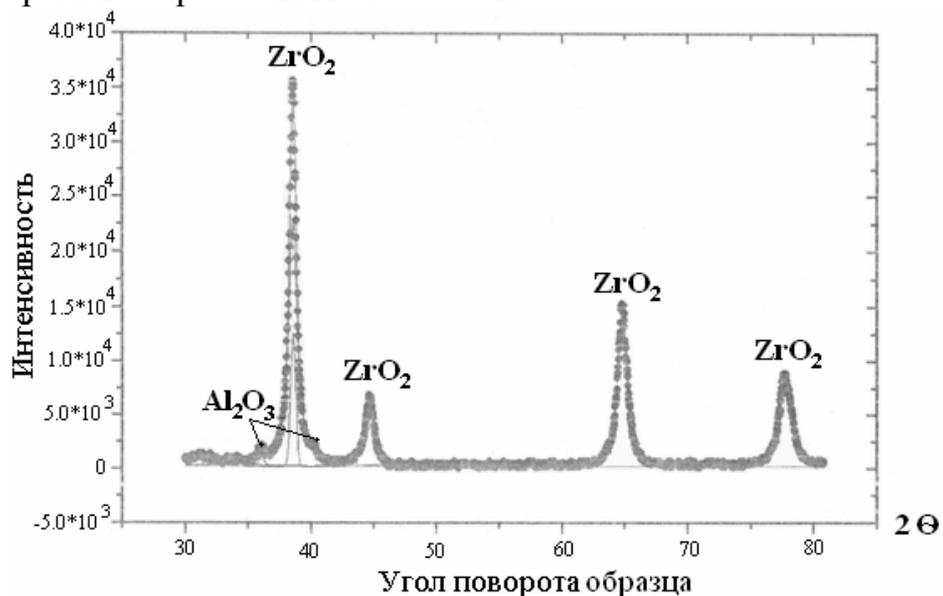


Рис. 2 Рентгеноструктурный анализ порошка состава 80% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20% Al_2O_3

Во второй главе представлены результаты разработки методики двустороннего магнитно-импульсного (МИ) прессования, которые заключаются в компьютерном моделировании, расчетах параметров лабораторного и промышленного прессов, их конструировании, а также отработке оптимальной технологии прессования.

Для создания наноструктурной керамики наиболее перспективными следует считать динамические методы прессования в силу высокой способности развивать экстремально большие давления прессования, интенсивного разогрева порошковой массы за счет адиабатичности процесса, высокой степени диспергирования и активации порошка.

Все указанные преимущества динамического компактирования характерны и для метода МИ-прессования. В создании этого метода значительный вклад внесли сотрудники института электрофизики УРО РАН

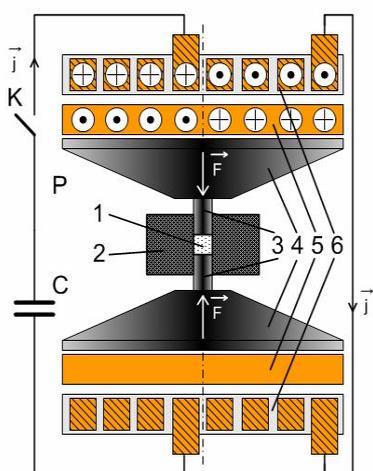


Рис. 3 Принципиальная схема двустороннего МИ-пресса: 1-порошок, 2-пресс-форма, 3-пуансоны, 4-концентраторы, 5-сателлиты, 6-индукторы

конечных элементов.

Как видно из рис. 3, двусторонний пресс полностью симметричный, что обеспечивает реализацию большего усилия при прессовании по сравнению с односторонним прессом. Главными элементами пресса, которые, в основном, определяют технические параметры этого устройства, являются индукторы и концентраторы. В связи со сказанным, расчетная модель пресса представлена на рис. 4 в виде одной из двух половинок ДМИ-пресса.

На рис. 4 представлен разрез плоского спиралеобразного индуктора, состоящего из 12 витков (1), точками и плюсами изображены направления движения тока. Индуктор выполнен из медной шинки с сечением $18 \times 3 \text{ мм}^2$. Пластина (2) иллюстрирует медную часть концентратора (3). Данная модель МИ-пресса адекватна конструкции промышленного пресса и позволяет выполнить, с помощью программы COMSOL, все расчеты электромагнитных и механических параметров ДМИ-пресса.

Таким образом, на основании предложенной модели МИ-пресса, были рассчитаны пространственные распределения магнитных полей и индукционных токов, также определены давления прессования и рассчитаны основные параметры прессов.

во главе с член-корреспондентом РАН В.В. Ивановым, которыми созданы, исследованы и внедрены в практику порошковой металлургии односторонние МИ-прессы различных конструкций [2].

Нами, совместно с проф. Сивковым А.А., были разработаны конструкции лабораторного и промышленного двусторонних магнитно-импульсных прессов, которые отличаются от одностороннего пресса схемой приложения усилия прессования, что способствует получению компактов с более высокими плотностями.

Конструирование промышленного и лабораторного ДМИ-прессов основано на результатах компьютерного моделирования с помощью программы COMSOL Multiphysics, суть которой состоит в решении дифференциальных уравнений в частных производных методом

Результаты моделирования и расчетов разработанных прессов представлены в табл. 1.

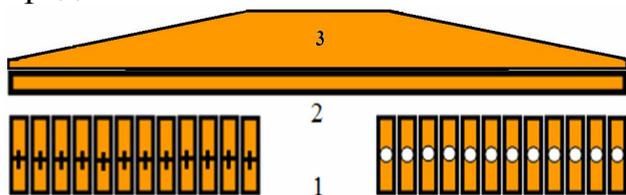


Рис. 4 Расчетная модель промышленного МИ-пресса 1- плоский индуктор, 2-медная пластина концентратора, 3-стальной концентратор

Нами выполнены работы по прессованию корундового нанопорошка на одностороннем и двустороннем лабораторном МИ-прессах. Плотность прессовок определялась методом гидростатического взвешивания.

На рис. 5 представлены результаты по прессованию порошка состава Al_2O_3 , полученные нами, а так же литературные данные из работ [2] и [3].

Сравнение результатов прессования различными способами позволили сделать следующие выводы:

1. Динамические методы компактирования, по сравнению со статическими, обеспечивают более плотные компакты.

2. Результаты прессования порошка Al_2O_3 , полученные нами в Томске и в институте электрофизики УрО РАН, с использованием одностороннего МИ-пресса при давлениях 0,6...0,8 ГПа и выше практически совпадают (см. рис. 5). Наблюдаемое расхождение данных при давлениях ниже 0,6 ГПа объясняется следующим образом. Созданный нами лабораторный двусторонний МИ-пресс рассчитан на получение компактов диаметром 5 мм. В этом случае при небольших размерах изделий велико влияние приповерхностных эффектов, связанных с проявлением бокового трения. Для

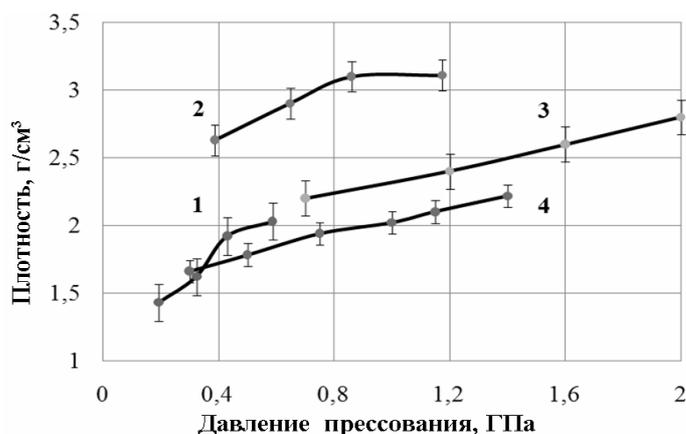


Рис. 5 Зависимости плотности прессовок Al_2O_3 от давления прессования для различных способов и режимов прессования: 1 – одностороннее МИ, 2 – двустороннее МИ, 3 – одностороннее МИ [2], 4 – статическое прессование [3]

преодоления сил бокового трения необходимо затратить 30...40 % осевого давления, что будет сопровождаться уменьшением эффективности прессования, особенно при низких давлениях. Эти явления должны сопровождаться отклонением от линейной зависимости «плотность прессовки - давление прессования», что и наблюдается на рис. 5. При этом эффект еще более усиливается с уменьшением диаметра компакта.

3. Двустороннее МИ-прессование обеспечивает максимальную плотность изделий по сравнению с другими способами компактирования. При этом наблюдается достижение заданной плотности компакта при существенно меньших давлениях.

Таким образом, нами обнаружен эффект активации процесса компактирования при двустороннем МИ-прессовании. Действительно, как следует из сравнения зависимостей 1 и 3 рис. 5, двусторонний режим по сравнению с односторонним обеспечивает одинаковую плотность прессовок при значительно меньших давлениях.



Рис. 6 Общий вид промышленного ДМИ-пресса

Эффект активации процесса компактирования при двустороннем МИ-прессовании может быть объяснен встречным движением порошковых масс со стороны каждого пуансона в пресс-форме, что в итоге, приводит к активации порошка. Эффект активации, также, усиливается за счет адиабатического нагрева порошка при импульсном прессовании. В результате протекания указанных процессов увеличивается дисперсность порошка и, как следствие, растет плотность компакта. Удвоение давления при двустороннем прессовании приводит к значительному росту плотности прессовок. Именно такой результат представлен на рис. 5.

На рис. 6 приведена фотография разработанного нами промышленного ДМИ-пресса. Испытание пресса проводилось на стенде емкостных накопителей энергии в лаборатории профессора Сивкова А.А. при следующих параметрах: емкость накопителя – 6 мФ, энергия емкостного накопителя – 150 кДж, разрядный ток – до 150 кА, зарядное напряжение – от 2 до 4 кВ.

Для прессования использовался нанопорошок состава Al_2O_3 , прошедший механическую обработку по схеме «прессование-помол». Диаметр прессовки, в виде таблетки, равнялся 30 мм. Относительная плотность опытной партии компактов, полученных на промышленном ДМИ-прессе, достигает 75 %, что является вполне удовлетворительным показателем получения нанокерамики.

Исследование внутренних напряжений в компактах проводилось с помощью дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН-3М. Оценка значений внутренних напряжений осуществлялась с помощью программы PowderCell 2.4. Для корундо-циркониевого компакта внутренние напряжения находятся на уровне 100 МПа.

Технические параметры лабораторного и промышленного двусторонних МИ-прессов представлены в табл. 1.

Главная отличительная особенность промышленного пресса от лабораторного состоит в его геометрических параметрах (индуктор и концентратор были увеличены в 5 раз), а также возможностью

промышленного пресса быть интегрированным в технологическую цепочку по серийному изготовлению пресс-образцов.

Таблица 1 Технические параметры двусторонних МИ-прессов

Параметр	МИП лабораторный	МИП промышленный
Максимальное усилие прессования, кН	до 600	до 1300
Длительность импульса силы прессования, мкс	до 400	до 1000
Энергоемкость емкостного накопителя, кДж	75	150
Ток в разрядном контуре, кА	до 180	до 200
Диаметр прессовок, мм	до 7	до 30
Высота прессовок, мм	до 3	до 10
Габариты, мм	О - 150, h - 300	О - 400, h - 400
Вес, кг	5	60

Большие значения усилий прессования и энергоемкость в промышленном прессе приводят к существенному росту времени действия давления при прессовании, что благотворно сказывается на параметрах пресс-образцов.

При отработке технологии двустороннего МИ-прессования было установлено, что относительная плотность компактов из оксидных порошков состава $ZrO_2-Al_2O_3$ достигает 78 %. Размеры областей когерентного рассеяния пресс-образцов Al_2O_3 находятся в пределах от 20 до 50 нм, что соответствует требованиям к наноразмерным изделиям.

В третьей главе представлена информация по активированным методам спекания оксидных порошковых материалов, а также приведены их достоинства и недостатки.

Далее в главе изложена методика микроволнового спекания образцов КЦ-керамики, представлены результаты экспериментов по отработке оптимальной технологии микроволнового спекания КЦ-керамики, кроме того, глава содержит краткое описание модели и механизма микроволнового спекания керамики.

Спекание компактов проводилось в научно-исследовательском центре в Карлсруэ (Германия), в институте сильноточной и микроволновой техники, под руководством проф. Тумма и доктора Линка на микроволновой печи фирмы «Gусom» (Нижний Новгород, Россия). Параметры установки: рабочая частота – 30 ГГц, мощность – 15 кВт. Режим спекания: скорость подъема температуры – 50 °С/мин., время выдержки – 10 мин. Для пресс-образцов с содержанием фазы корунда, при достижении температуры 1150 °С, скорость подъема температуры снижалась до 2 °С/мин., с целью не допустить явление растрескивания, что связано с фазовым переходом из γ -модификации порошка в α -модификацию, сопровождающимся изменением объема кристаллов. Охлаждение образцов осуществлялось вместе с печью, после выключения питания. Измерение плотности проводилось методом гидростатического взвешивания, микротвердость измерялась на приборе МНТ-4 по методу Виккерса. Структурные исследования выполнялись методами РФА и электронной микроскопии.

При работе над диссертацией было осуществлено спекание и исследовано более ста пятидесяти образцов КЦ-керамики различного химического состава, при температурах в интервале 1200...1600 °С.

Основные результаты по отработке методики микроволнового спекания и исследованию КЦ-керамики представлены в табл. 2.

Полученные данные позволили сформулировать особенности микроволнового спекания КЦ-керамики, заключающиеся в следующем:

Таблица 2 Сводная таблица данных для корундо-циркониевой керамики при давлении 1200 МПа

Состав	Температура спекания, °С	Область когерентного рассеяния, нм	Средний размер зерна, нм	Микронапряжения $\Delta d/d$	Пористость, %	Микротвердость, НВ
Микроволновая технология спекания						
Al ₂ O ₃	1200	93,6	118	0,4·10 ⁻³	10,8	46
	1300	78,2	190	0,5·10 ⁻³	9,3	93
	1400	48,8	243	0,8·10 ⁻³	6,2	121
	1500	-	-	-	4,7	-
	1600	160	987	0,3·10 ⁻³	3,8	830
80% Al ₂ O ₃ + 20% (ZrO ₂ - Y ₂ O ₃)	1200	29,1	116	0,46·10 ⁻³	10,5	188
	1300	50,9	184	0,5·10 ⁻³	6,8	218
	1400	64,9	183	0,1·10 ⁻³	3,3	220,8
	1500	142,8	512	0,1·10 ⁻³	3,6	1302
	1600	276,5	1026	0,16·10 ⁻³	7,7	1677
20% Al ₂ O ₃ + 80% (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	1200	29,6	108	0,6·10 ⁻³	12,7	189
	1300	37,2	195	0,2·10 ⁻³	11,6	233
	1400	54,3	182	0,5·10 ⁻³	9,1	332
	1500	134,1	534	0,08·10 ⁻³	5,9	1259
	1600	267,4	896	0,4·10 ⁻³	13,5	1410
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	1200	-	148	-	12,9	835
	1300	15,5	206	7·10 ⁻³	6,4	1014
	1400	44	220	0,7·10 ⁻³	3,0	1265
	1500	108	455	0,8·10 ⁻³	12,9	843
	1600	257	830	1,3·10 ⁻³	17,8	718,5
Традиционное спекание						
Al ₂ O ₃	1400	44	252	0,9·10 ⁻³	6,0	121,8
	1600	180	997	0,3·10 ⁻³	8,5	649,9
80% Al ₂ O ₃ + 20% (ZrO ₂ - Y ₂ O ₃)	1400	-	183	-	8,0	220,8
	1600	-	967	-	7,7	865,7
20% Al ₂ O ₃ + 80% (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)	1400	-	182	-	9,1	908,2
	1600	-	988	-	13,5	1411
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	1400	44	220	0,9·10 ⁻³	13,0	984,5
	1600	112	958	0,3·10 ⁻³	18,9	718,5

1. Обнаружено явление существенного активирования процесса спекания в микроволновом поле гиротронов, что проявляется в уменьшении температуры спекания на 200...250 градусов (рис. 7). Главное преимущество микроволнового облучения состоит в высокой мощности диэлектрических потерь и скорости нагрева образцов, что приводит к существенному

ускорению процесса спекания, за счет большой дефектности порошка, доносимой до температуры спекания.

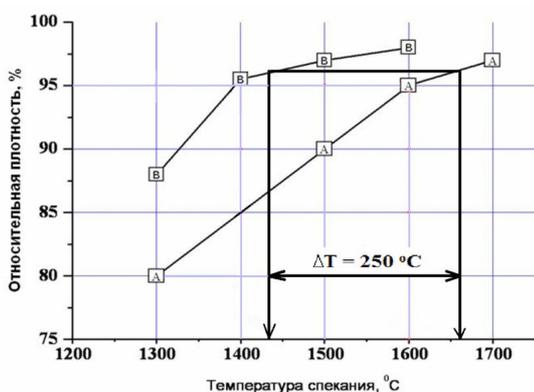


Рис. 7 Зависимость плотности керамики состава 20 % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$) – 80 % Al_2O_3 $T_{сп}$. А – традиционное спекание ($t_{выд}$ - 1 ч), В – микроволновое спекание ($t_{выд}$ - 10 мин.) 1400 °C. Этот эффект нами назван эффектом высокотемпературного разуплотнения. Отклонения от нормального хода спекания, являющимися предвестниками эффекта разуплотнения, имеют место для всех составов КЦ-керамики, содержащих ZrO_2 .

Суть этого явления заключается в следующем:

Эффект разуплотнения объясняется с позиций термостимулированных фазовых переходов из тетрагональной (Т-фаза) модификации в моноклинную (М-фаза). С ростом температуры спекания усиливается рекристаллизационный рост зерен тетрагональной фазы. Когда размер зерен достигнет критического, под действием возникающих при этом механических напряжений, тетрагональные зерна диоксида циркония скачком по мартенситному принципу переходят в моноклинную модификацию с расширением решетки на 5,3 % [4]. Результатом Т → М перехода является микрорастрескивание структуры, которая сопровождается эффектом разуплотнения (рис. 8).

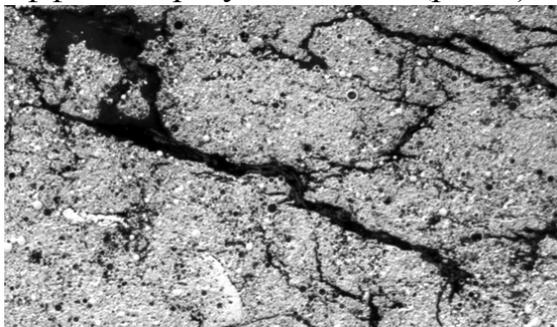


Рис. 8 Фотография шлифа циркониевой керамики. $T_{сп} = 1600\text{ °C}$, $P_{пр} = 1200\text{ МПа}$

Зависимость плотности образцов циркониевой керамики и микротвердости от температуры спекания в микроволновом поле представлены на рис. 9. Наблюдается идентичность температурного хода обеих характеристик. Из рис. 9 следует, что как плотность (98 %), так и микротвердость (1400 НV) керамических образцов максимальны при температуре спекания, равной 1340 °C. Эту температуру мы считаем оптимальной для циркониевой керамики. При этом средний размер зерен не превосходит 195 нм.

Отметим, что полное спекание циркониевой керамики по традиционной (термической) технологии происходит при 1700...1800 °C.

2. Для циркониевой керамики обнаружено явление высокотемпературного разуплотнения при спекании.

В отличие от нормального хода спекания, характеризуемого монотонным повышением плотности материала с ростом температуры спекания и наблюдаемого для корунда, для циркониевой керамики имеет место уменьшение плотности при температурах спекания выше 1400 °C.

Этот эффект нами назван эффектом высокотемпературного разуплотнения. Отклонения от нормального хода спекания, являющимися предвестниками эффекта разуплотнения, имеют место для всех составов КЦ-керамики, содержащих ZrO_2 .

Микроволновый нагрев образцов выше 1400 °С будет приводить к укрупнению зерен, что вызовет рост механических напряжений, и как следствие, растрескивание образцов за счет фазового Г → М перехода. Проявление процесса рекристаллизации зерен, вплоть до растрескивания керамики хорошо прослеживается из данных, представленных на рис. 10. Из анализа рис. 9 и 10 следует, что растрескивание образцов должно приводить к уменьшению плотности изделия, что и наблюдается на опыте.

3. Установлен оптимальный режим микроволнового спекания циркониевой керамики: рабочая частота - 30 ГГц, мощность - 15 кВт; скорость подъема температуры - 50 °С/мин; $t_{\text{выдержки}}$ при $T_{\text{сп}}$ - 10 мин; $T_{\text{сп}}$ - 1340 °С.

Оптимальный режим спекания обеспечивает получение циркониевой керамики со следующими параметрами: относительная плотность – до 98 %, размер зерен – 185...195 нм, размер ОКР ~ 55 нм, твердость - 18 ГПа.

Представленные данные позволяют заключить, что спекание керамики в мощных микроволновых полях, является весьма технологичным и эффективным методом получения нанокерамики с улучшенными свойствами.

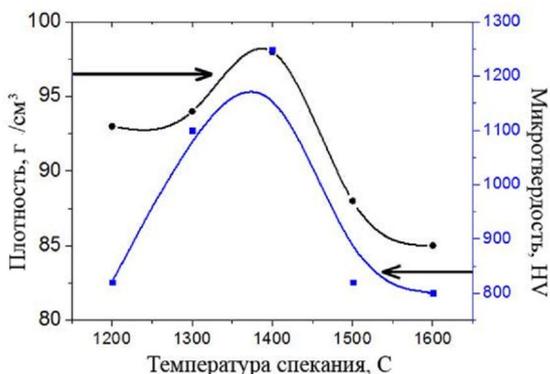


Рис. 9 Влияние температуры спекания на плотность и микротвердость керамики состава $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$

Одним из основных критериев новизны данной работы состоит в сравнении результатов с литературными данными. Для этого был проведен глубокий анализ отечественных и зарубежных литературных источников. Сравнительный анализ результатов диссертации по разработке высокоинтенсивной технологии КЦ-нанокерамики представлен в табл. 3.

Таблица 3 Сводные данные по свойствам корундо-циркониевой керамики, полученной по различным технологиями спекания

Технология спекания	Отн. плотность, %	$T_{\text{сп}}$, °С	Время спекания, мин	Средний размер зерна, нм
Термическое спекание [3]	92,6	1350	6480	700-1400
Микроволновое спекание 2,45 ГГц (магнетрон) [3]	94,7	1400	10	300-500
Микроволновое 30 ГГц (гиротрон) Результаты данной работы	97	1340	10	150-195
Микроволновое 30 ГГц (гиротрон) [5]	97	1400	10	250-300
Горячее прессование [6]	98	1450	60	500-1000
Искровое плазменное спекание [6]	98	1300	10	150-200

Из анализа табл. 3 следует, что параметры разработанной в диссертации технологии, основанной на использовании высокоинтенсивных воздействий, находятся на уровне мировых показателей, а свойства полученных изделий соответствуют лучшим достижениям в области создания оксидной нанокерамики.

Механизм микроволнового спекания оксидной керамики до настоящего времени разработан не достаточно полно. В данной работе предложен термодиффузионный механизм ускорения массопереноса в керамике и порошковых компактах при воздействии мощных микроволновых полей.

Сущность механизма заключается в следующем:

1. Облучению подвергаются гетерогенные структуры, в которых имеются области с различным уровнем диэлектрических потерь. В керамике такими областями являются зерна и межзеренное пространство.

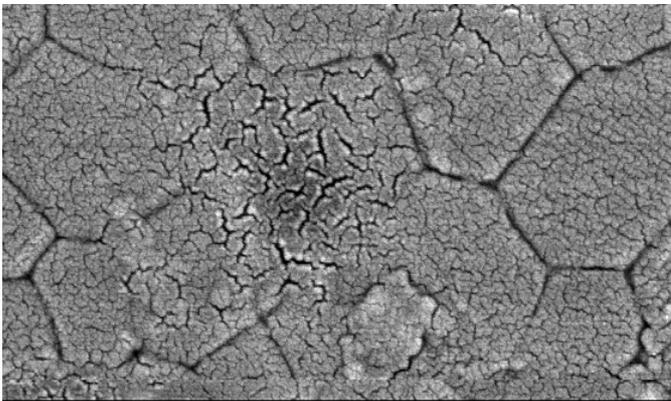


Рис. 10 Микрофотография керамики ZrO_2 при $T_{сп} = 1600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1200\text{ МПа}$

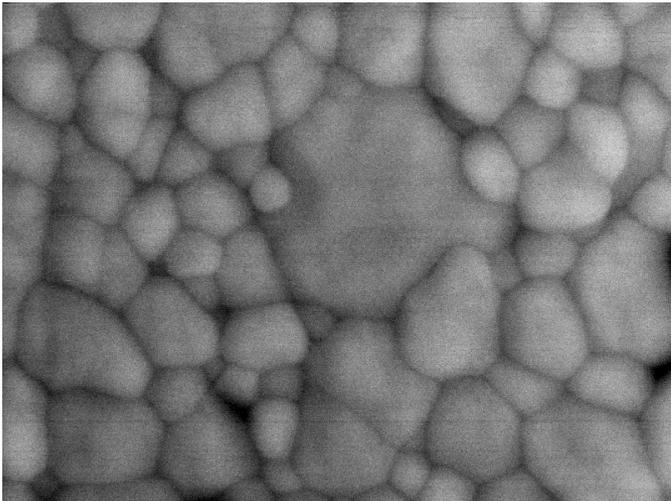


Рис. 11 Микрофотография керамики ZrO_2 при $T_{сп} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1200\text{ МПа}$

поверхностей гетерогенных структур, обладая повышенной дефектностью, имеют более высокие диэлектрические потери, чем объем. По этой причине межфазные области перегреваются сильнее остального объема, что приводит к возникновению градиента температуры $\nabla T = T_M - T_3$, где T_M – температура

2. Нагрев такого диэлектрика, помещенного в переменное электрическое поле, осуществляется за счет диэлектрических потерь: $W = E^2 \omega \varepsilon \varepsilon_0 \text{tg} \delta$ (1), где ω – круговая частота поля (рад/с), E – напряженность электрического поля (В/м), $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, $\text{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Используя [7], получаем выражение для температуры диэлектрического нагрева материала в электромагнитном поле:

$$T = \frac{\omega \cdot E^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \text{tg} \delta}{K_{ТО} \cdot S} \left(1 - e^{-\frac{K_{ТО} \cdot S \cdot t}{c_v}}\right) \quad (2)$$

где $K_{ТО}$ – коэффициент теплоотдачи образца ($\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$), S – поверхность образца (м^2), c_v – теплоемкость образца ($\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}$), t – время СВЧ-нагрева.

3. Области вещества, находящиеся вблизи внутренних

межфазной (межзеренной) области, T_3 – температура кристаллического зерна.

Для КЦ-керамики ввиду большого различия электропроводности корунда и диоксида циркония, подобные температурные градиенты возникают между зернами Al_2O_3 и ZrO_2 . При определенных условиях температурные градиенты вызывают термодиффузионные потоки атомов в дополнении к концентрационной диффузии, что дополнительно активизирует различные твердофазовые реакции.

4. Из общей теории термодиффузии следует выражение для термодиффузионной составляющей потока вещества: $J_T = - \frac{D_i n_i Q \nabla T}{kT^2}$ (3),

где $n_i Q/kT$ есть термодиффузионное соотношение, Q – теплота переноса, D_i – коэффициент диффузии атомов вещества, n_i – концентрация диффундирующих атомов, k – постоянная Больцмана.

5. Решением дифференциального уравнения теплопроводности, в случае модельных керамических структур, получена аналитическая формула для температурных градиентов между зерном и межзеренным пространством при микроволновом облучении: $\Delta T_{\max} = \frac{2W_{MO}R_3^2}{9ac_v\delta}$ (4), где $W_{MO} = \frac{E^2 \varepsilon_{MO} \varepsilon_0 tg \delta_{MO} \omega}{\rho}$

– удельная мощность диэлектрических потерь в МЗ-области на единицу массы модельного образца (Вт/кг), ρ – плотность образца ($кг/м^3$), R_3 – эффективный радиус зерна, a – температуропроводность керамики, C_v – удельная теплоемкость материала, δ – толщина межзеренной области.

Ввиду того, что нагрев неоднородного образца осуществляется за счет преимущественного нагревания межзеренных областей или зерен диоксида циркония, то на границах фаз, в соответствии с [7], возникают температурные градиенты, достигающие значений $5...10 \cdot 10^9$ град/м. Таких температурных градиентов вполне достаточно, чтобы рассматриваемый механизм обеспечил снижение температуры спекания керамики на $200...250$ °С. Отметим, что рассматриваемый процесс при микроволновом облучении аналогичен действию поверхностно-рекомбинационного механизма ускорения массопереноса при электронном облучении керамики [7].

Таким образом, при воздействии на керамические структуры микроволновых полей, на границах раздела фаз с разным уровнем диэлектрических потерь, возникают локальные градиенты температуры, которые обуславливают появление термодиффузионных потоков (J_T), стимулирующих различные твердофазовые реакции, включая спекание керамики. Данный механизм объясняет существенное уменьшение температуры спекания и активацию других твердофазных диффузионных реакций.

В четвертой главе приводятся данные по изучению в широком температурном интервале электрических свойств керамики на основе тройных оксидных систем ($ZrO_2 - Y_2O_3$) - Al_2O_3 .

Нами были выполнены исследования электропроводности (γ) и диэлектрической проницаемости (ϵ) КЦ-керамики на частотах 1 кГц и 1 МГц в интервале температур 300...1700 К.

Измерения указанных характеристик проводились в вакууме ~ 100 Па на высокотемпературной установке «Пирон-1» под руководством проф. Кабышева А.В. Регистрация электрофизических параметров керамики

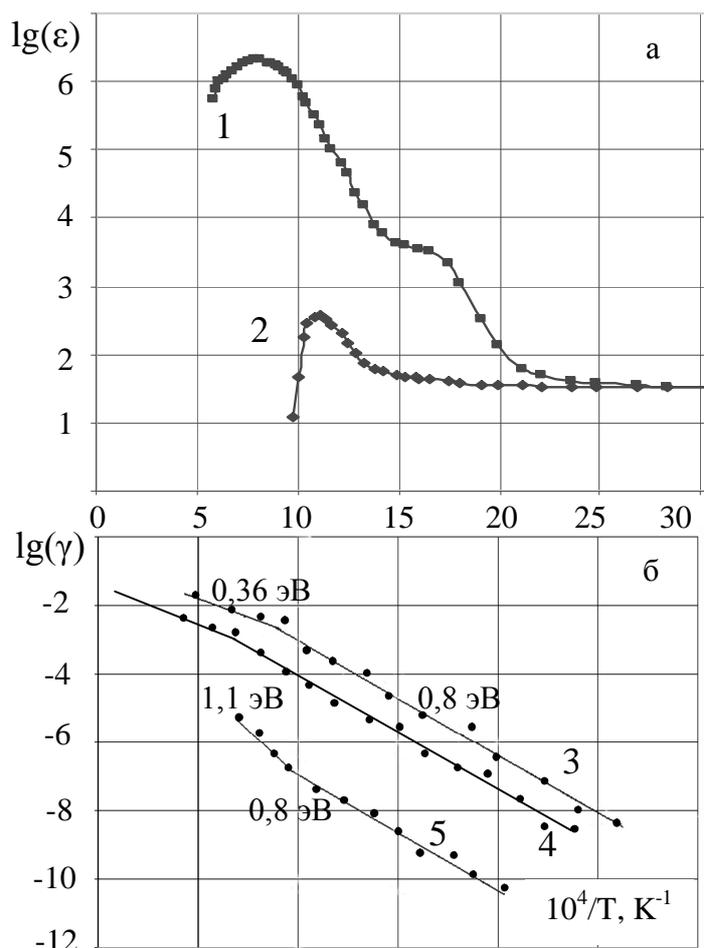


Рис. 12 Температурные зависимости а) диэлектрической проницаемости ϵ (кривые 1, 2) и б) проводимости γ (кривые 3, 4, 5) для оксидной керамики.

Кривые 1–4 для состава 80% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20% Al_2O_3 ; кривая 5 для Al_2O_3 .

1, 3, 5 при $f = 1$ кГц; 2, 4 при $f = 1$ МГц

Исследование других составов КЦ-керамики показало идентичность данных зависимостей, но максимальный эффект высокого значения ϵ наблюдается только у состава 80 % ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 .

Таким образом, нами обнаружено новое явление, заключающееся в достижении больших значений диэлектрической проницаемости (до $2,2 \cdot 10^6$) для КЦ-керамики с преобладанием фазы диоксида циркония при температурах около 1000...1200 °С. Это явление объясняется с позиций следующих гипотез:

осуществлялась мостами Е7-8 и Е7-12, прошедшими метрологическую аттестацию.

На рис. 12 представлены результаты указанных измерений для КЦ-керамики составов 80 % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 и Al_2O_3 .

Из данных представленных на рис. 12 а следует, что в температурном ходе при частоте 1 кГц диэлектрическая проницаемость проходит через максимум в области 1250 К (кривая 1). При этом, $\epsilon_{max} = 2,2 \cdot 10^6$. Увеличение частоты приводит к смещению максимума ϵ в область низких температур и его уменьшению. Так при частоте, равной 1 МГц, максимум ϵ наблюдается при 800 К (кривая 2), а его величина равняется 350.

Описанный «квазисегнетоэлектрический эффект» влияния частоты на диэлектрическую проницаемость противоречит закономерностям диэлектрической релаксации, которой подчиняются известные сегнетоэлектрики.

1. Сегнетоэлектрический эффект.
2. Интенсивная структурная поляризация при высоких температурах.
3. Электролитическое окрашивание КЦК при высоких температурах.

Для конкретизации природы обнаруженного явления выполнены дополнительные эксперименты по измерению вольтамперных характеристик (ВАХ) корундо-циркониевой керамики различного состава (рис. 13).

Как следует из рис. 13, ВАХ для образцов КЦ-керамики различного состава качественно похожи на петли гистерезиса, наблюдаемые в сегнетоэлектриках.

Кроме того, наблюдается другая особенность диэлектрической аномалии – при увеличении частоты электрического поля от 1 кГц до 1 МГц имеет место смещение максимума ϵ почти на 400 °С в область низких температур и уменьшение его амплитуды. Такое поведение температурной зависимости ϵ не согласуется с данными, характерными для классических сегнетоэлектриков.

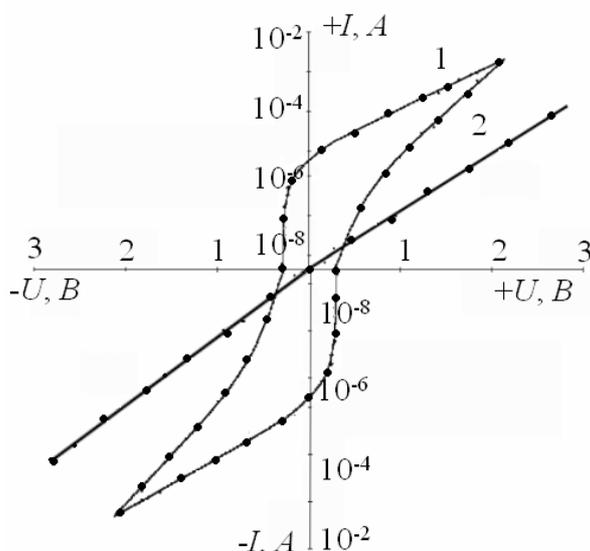


Рис. 13 Вольтамперные характеристики оксидной керамики: 1) состав 80% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$) – 20% Al_2O_3 при $T = 500 K$, 2) состав Al_2O_3 при $T = 300 K$

При измерениях электрических свойств КЦ-керамики мы столкнулись с неизвестным ранее явлением, которое проявляется в сверхбольших значениях диэлектрической проницаемости при высоких температурах (рис. 12). Дадим анализ гипотез, которые могут объяснить обнаруженное явление.

- 1) Сегнетоэлектрический эффект. Сегнетоэлектрики характеризуются следующими свойствами: высокое и сверхвысокое значение ϵ ; резкая зависимость от температуры ϵ , с аномально большим максимумом при температуре Кюри; наличие диэлектрического гистерезиса; с ростом частоты

область диэлектрической релаксации смещается к высоким температурам.

Обнаруженный нами «квазисегнетоэлектрический эффект» для КЦ-керамики явно противоречит только последнему пункту.

- 2) Интенсивная структурная поляризация при высоких температурах.

Стабилизированный диоксид циркония при высоких температурах относится к разряду твердых электролитов, то есть обладает очень высокой ионной проводимостью. Как известно, структурной единицей любой керамики является зерно, а это значит, что для движения носителей заряда имеется много преград в виде межзеренных границ. На этих границах накапливаются носители заряда (в данном случае - анионные вакансии), которые формируют большой объемный заряд в толще диэлектрика. В переменном поле этот заряд релаксирует, обеспечивая большие значения

диэлектрической проницаемости. Рост температуры вызывает экспоненциальное увеличение ионного тока и, как следствие, интенсифицирует поляризационные процессы, а, значит, это вызывает сильный рост диэлектрической проницаемости, что и наблюдается на опыте. Уменьшение диэлектрической проницаемости при высоких температурах может быть связано с преодолением носителями тока потенциального барьера межзеренных границ и рассасыванием объемного заряда.

Описанный механизм поляризации должен относиться к релаксационным процессам и приводить к смещению области релаксации с ростом частоты к высоким температурам. Однако, экспериментально наблюдается обратная закономерность. Этот факт противоречит предлагаемому объяснению.

3) Электролитическое окрашивание КЦК при высоких температурах.

Поляризационная гипотеза может быть дополнена положениями, основанными на эффекте электролитического окрашивания КЦ-керамики при высоких температурах.

В виду избыточной концентрации анионных вакансий в стабилизированном диоксиде циркония, при данных условиях, происходит взаимодействие инжектированных электронов с анионными вакансиями с образованием F - центров. Данный процесс хорошо известен для ионных структур и носит название электролитического окрашивания. Именно такие явления развиваются в циркониевой керамике при измерении электрических свойств в вакууме и при высоких температурах.

Приповерхностные области образцов при измерениях электрических свойств КЦ-керамики, при высоких температурах приобретают повышенную проводимость электронного характера в результате электролитического окрашивания. Другими словами, образец приобретает вид «сэндвича» с различными значениями проводимости приповерхностных слоев и объема. При таких условиях на границе раздела слоев возникает объемный заряд, который релаксирует в переменном электрическом поле, что приводит к изложенным выше результатам. Это объяснение следует рассматривать как возможное, требующее экспериментальной проверки.

Предложенные гипотезы не согласуются с «антирелаксационным» смещением максимума диэлектрической проницаемости, с ростом частоты, как это представлено на рис. 12. Можно предположить, что наблюдаемые максимумы ϵ при разных частотах являются не результатом релаксационного смещения, а имеют различную природу, связанную с фазовыми переходами. Однако, для окончательного решения вопроса о механизме обнаруженного явления необходимы дополнительные исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Разработана технология оксидной нанокерамики, основанная на высокоинтенсивных воздействиях в виде концентрированной плазмы и мощных электромагнитных полей. Параметры технологии, а также свойства

полученных изделий соответствуют лучшим достижениям в области производства оксидной нанокерамики. Научно-техническая значимость результатов работы подтверждается данными табл. 3.

2. Используя компьютерную программу ELCUT, смоделированы электромагнитные и механические поля в конструкции двустороннего магнитно-импульсного прессы.

3. На основании результатов моделирования сконструированы и изготовлены лабораторный и промышленный двусторонний магнитно-импульсный прессы, позволяющие получать высокоплотные порошковые компакты с относительной плотностью достигающей 78 %.

4. Разработаны оптимальные режимы микроволнового спекания КЦ-керамики, что позволило снизить температуру спекания на 200...250 °С по сравнению с традиционной технологией. Это обеспечило получение мелкозернистой структуры со средним размером частиц 150...195 нм.

5. Изучен эффект высокотемпературного разуплотнения циркониевой керамики и предложено его объяснение с позиций фазовых переходов.

6. Предложен механизм микроволнового спекания оксидной керамики с гетерогенной структурой, в основе которого лежит возникновение термодиффузионных потоков, обусловленных локальными температурными градиентами.

7. Для керамических составов с преобладанием фазы диоксида циркония обнаружено новое явление, заключающееся в достижении высоких значений диэлектрической проницаемости (до $2,2 \cdot 10^6$) при температурах около 1000 °С. Дано объяснение этого явления с позиции квазисегнетоэлектрического состояния вещества и интенсивной структурной поляризации при высоких температурах.

Цитируемая литература

1. K. Ishida, K. Hirota, O. Yamaguchi. Formation of Zirconia Solid Solutions Containing Alumina Prepared by New Preparation Method // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. №5. P. 1391-1395.
2. Иванов В.В., Вихрев А.Н. Прессуемость наноразмерных порошков Al_2O_3 при магнитно - импульсном нагружении // Физика и химия обработки материалов, 1997, №3, стр. 67-71.
3. J. Li, Y. Ye. Densification and Grain Growth of Al_2O_3 Nanoceramics During Pressureless Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 89 [1] 139–143 (2006).
4. Е.С. Лукина «Современная высокоплотная оксидная керамика». М.: Энергия. – 1986. – 258 с.
5. M. Wolff, G. Falk, R. Clasen, G. Link, S. Takayama, M. Thumm Densification Behavior of Zirconia ceramics sintered using Highfrequency Microwaves // The American Ceramic Society. – 1999. – P.373-380.
6. K. Lu. Sintering of nanoceramics. // International Materials Reviews 2008 vol. 53, No. 1, pp 21-38.

7. Анненков Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении. Дисс. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Томск. - 2002. - 473 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С., Власов И.В., Кабышев А.В. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики // Известия Томского политехнического университета, 2005. - Т.308 - № 7. - С. 35-38.
2. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // Известия Томского политехнического университета, 2005. - Т.308 - № 7. - С. 30-34.
3. Анненков Ю.М., Иванов В.В., Ивашутенко А.С., Кондратюк А.А. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности // Известия Томского политехнического университета, 2005. - Т.308 - № 7. - с. 39-43.
4. Ивашутенко А.С., Анненков Ю. М., Иванов В.В., Кондратюк А.А., Сивков А.А. Эффективность различных методов прессования корундоциркониевых порошков // Новые огнеупоры, 2008. - №10. - С. 35-42.
5. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Керамические волокна для кабельного производства // Электромеханические преобразователи энергии: Труды Международной научно-технической конференции - Томск: ТПУ, 2005. - С. 379-380.
6. Анненков Ю.М., Кабышев А.В., Ивашутенко А.С., Власов И.В. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики // Электромеханические преобразователи энергии: Труды Международной научно-технической конференции - Томск: Изд. ТПУ, 2005. - с. 381-383.
7. Анненков Ю.М., Иванов В.В., Слосман А.И., Матренин С.В., Усманов Р.У., Ивашутенко А.С., Акарачкин С.А., Сивков А.А. Магнитно-импульсное прессование оксидных порошков системы $(ZrO_2-Y_2O_3)-Al_2O_3$ // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды V Международной научной конференции - Томск: ТПУ, 2006. - С. 376-381.
8. Ивашутенко А.С. Разработка высокоэнергетической технологии корундо-циркониевой нанокерамики и производство на ее основе качественного керамического инструмента и твердых оксидных электролитов для водородной энергетики // Всероссийский конкурс инновационных проектов студентов и аспирантов по приоритетному направлению «Энергетика и энергосбережение»: Каталог заявленных инновационных проектов. - Томск: ТПУ, 2006. - с. 223-229.
9. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С., Сивков А.А. Высокоэнергетическая технология циркониевой керамики // Энергетика-2008: инновации, решения, перспективы: Сборник трудов международной научно-технической конференции. - Казань: КГЭУ, 2008. - С. 75-79.

- 10.Ивашутенко А.С. Микроволновое спекание циркониевой керамики // Современные техника и технологии: Труды XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск: ТПУ, 2008. - С. 68-69.
- 11.Акарачкин С.А., Анненков Ю.М., Сивков А.А., Ивашутенко А.С. Разработка пресса для горячего радиального магнитно-импульсного прессования оксидных нанопорошков // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность: Материалы II Всероссийской молодежной научно-технической конференции. - Омск: ОмГТУ, 2009. - С. 175-180.
- 12.Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Гиротронное спекание оксидной нанокерамики // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность: Материалы II Всероссийской молодежной научно-технической конференции. - Омск: ОмГТУ, 2009. - С. 184-188.
- 13.Ивашутенко А.С., Сивков А.А., Аппельт Э.Э. Сравнительный анализ различных способов компактирования оксидных порошков // Тинчуринские чтения: Материалы докладов IV Международной молодежной научной конференции. - Казань: КГЭУ, 2009. - С. 135.
- 14.Акарачкин С.А., Анненков Ю.М., Даммер В.Х., Ивашутенко А.С., Сивков А.А. Разработка радиального магнитно-импульсного пресса для горячего прессования // Электромеханические преобразователи энергии: Материалы IV Международной научно-технической конференции. - Томск: ТПУ, 2009. - с. 451-454.
- 15.Ивашутенко А.С., Анненков Ю.М. Технология микроволнового спекания циркониевой нанокерамики // Электромеханические преобразователи энергии: Материалы IV Международной научно-технической конференции. - Томск: ТПУ, 2009. - С. 457-460.
- 16.Анненков Ю.М., Бекишев Р.Ф., Ивашутенко А.С., Кабышев А.В., Ляпунов Д.Ю. Емкостные электромеханические преобразователи на основе диоксида циркония // Электромеханические преобразователи энергии: Материалы IV Международной научно-технической конференции. - Томск: ТПУ, 2009. - С. 463-466.