

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БРИЧЕВСЬКИЙ МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 620.187:620.1

ДИСЕРТАЦІЯ
УТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ, МЕХАНІЧНА ПОВЕДІНКА І КИСНЕВО-
ЙОННА ПРОВІДНІСТЬ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ДВООКИСУ
ЦИРКОНІЮ

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ М.М. Бричевський

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник **Васильєв Олександр Дмитрович**, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2018

**Лише звернувши з проторених
шляхів можемо знайти щось
нове...**

**Автор щиро дякує всім тим, хто долучився до виконання даної
роботи, та до формування його наукового світогляду..**

Особливі подяки:

О.Д. Васильєву, Ю.М. Подрезову та С.О. Фірстову за допомогу в постановці завдань роботи та інтерпретації її результатів;

В.Г. Верещаку за допомогу в одержанні вихідного матеріалу та його характеристикації;

Ю. Комисі та Г.Я. Акімову комплекс робіт, пов'язаний з ХІІ методом;

Є.М. Бродніковську та Д.М. Бродніковському за допомогу в дослідженні механічної поведінки;

А.В. Котко, А.В. Самелюку і М.Д. Безі та М. Андрейчеку, Ю. Гржонці (за допомогу в структурних дослідженнях);

А. Зиріну, Є. Прищепі, О. Кирпі, І. Бродніковській за допомогу в дослідженні електричної поведінки.

АНОТАЦІЯ

Бричевський М.М. Утворення структури, механічна поведінка і киснево-йонна провідність кераміки на основі двоокису цирконію. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла - Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

З аналізу літератури впливає необхідність формування комплексного розуміння впливу особливостей утворення структури з вихідних порошків на механічну поведінку і киснево-йонну провідність, зокрема, масивних цирконієво-керамічних (твердих) електролітів. А, отже, задачі, вибрані об'єктом дослідження, а саме, закономірності утворення структури, визначеної властивостями порошків та температурою їхнього спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних електролітів $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ є актуальними та на часі.

Для одержання структур з широким інтервалом змін середніх розмірів ефективною складовою структури, загальної поруватості та реалізацій різних мікромеханізмів руйнування було використано три різні вихідні порошки та застосоване одnobічне пресування з наступним ізотермічним спіканням на повітрі в температурному інтервалі 1200-1550 °С протягом 1,5 год. Також для порівняння було застосоване холодне ізостатичне пресування з наступним спіканням при 1500 °С протягом 1,5 год.

Показано, що використання вихідних порошків з відмінними морфологічними та хімічними особливостями, а саме, розмірами первинних частинок, які у свою чергу є об'єктом фізичного дослідження, агломерацією, вмістом та внутрішнім розташуванням основних та неосновних домішок, дозволяє, застосовуючи різні ізотермічні витримки, одержати кераміку різних типів з широкими змінами структури: поруватості та розмірів ефективних складових структури (зерна/субзерна), і реалізувати всі можливі

мікромеханізми руйнування: міжчастинковий, внутрішньозеренний та міжзеренний.

Одержані матеріали можна класифікувати з врахуванням зміни їх структурних особливостей зі зростанням міри теплового впливу, які проявляються при дослідженні поверхні руйнування. Матеріал типу I є поруватим, не схильним до швидкої рекристалізації і руйнується виключно відколом. Тип II – щільний матеріал, схильний до швидкої рекристалізації і руйнування відколом. Матеріал типу III схильний до швидкої рекристалізації і міжзеренного руйнування.

З аналізу залежностей ущільнення, розміру зерна та міцності від температури ізотермічної витримки (спікання) в координатах рівняння Арреніуса знайдено, що зміна величин енергії активації відбувається в температурному інтервалі 1300-1400 °C, що співпадає зі зміною переважного мікромеханізму руйнування. Дане явище пов'язане зі зміною переважного механізму дифузії з поверхневого на об'ємний, про що свідчить зростання в рази уявних енергій активацій ущільнення та росту зерна, результатом чого є перехід від внутрішньоагломератного вдосконалення, де мають вплив первинні міжчастинкові межі, до фінального рекристалізаційного зеренного росту, де розміри структурних складових вже обмежують зеренні межі.

Встановлено, що хід кривих двовісної міцності від температури спікання суттєво різниться для різних типів керамік. Така поведінка може бути пояснена різницями у швидкостях ущільнення, рекристалізації та зміною стану меж. Комплексний вплив цих процесів обумовлює зміну мікромеханізмів руйнування.

На основі комплексного аналізу впливу температури спікання на структуру та механічну поведінку масивних зразків кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ запропоновано узагальнюючий вираз для віх типів керамік, який пов'язує розмір ефективної складової структури (зерна) d , загальну поруватість P та деякий нормалізуючий коефіцієнт, який визначає стан меж між ефективними складовими структури k_{γ} , з двовісною міцністю:

$\sigma(T_{cn}) = (\sigma_0 + k_\gamma(T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})}) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n$, де σ_0 – міцність хімічно чистого матеріалу з безкінечно великим розміром ефективної складової структури, яка визначаюся з ділянки, де $P \rightarrow 0$, і становить ~ 100 МПа, а n – коефіцієнт, який визначається морфологією поруватості і складає для сферичної поруватості 2.

Встановлено, що запропоноване співвідношення описує механічну поведінку для випадків з міжчастинковим, відкольним та міжзеренним мікромеханізмами руйнування.

Визначена різниця в залежностях k_γ для хімічно (тип II) та технічно (тип I і III) чистих керамік 1Ce10ScSZ від температури їхнього спікання за однакових часів витримки. Так для технічно чистих керамік k_γ лінійно зростає з ростом температури спікання, для хімічно чистої ж стає константою при переході до фінальної стадії спікання.

Розглянута поведінка температурної залежності загальної провідності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів. Підтверджено, що отримані в інтервалі 400-900 °C температурні залежності провідності 1Ce10ScSZ керамік мають низько- та високо-температурні інтервали та можуть бути описані двома рівняннями Арреніуса з, відповідно різними енергіями активації провідності U_1 та U_2 .

Показано що, що для хімічно чистого 1Ce10ScSZ температура переходу та енергії активації провідності обох інтервалів не залежить від внутрішньої будови, що змінюється з ростом температури спікання. Для технічно чистих 1Ce10ScSZ перехід відбувається при більш високих температурах, при цьому енергія активації провідності залишається фактично незмінною в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання для високо-температурного інтервалу.

Встановлено, що вплив розміру структурної складової на нормовану поруватістю йонну провідність відсутній в інтервалі 400-900 °C для хімічно чистої кераміки 1Ce10ScSZ та обернено пропорційний в низько

температурному та відсутній в високотемпературному інтервалі для технічно чистих керамік $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$.

Дослідження ж за допомогою імпедансної спектроскопії з розділенням межових і зеренних внесків показало, що питомий опір межової складової фактично не залежить від змін мікромеханізму руйнування, розміру складової структури та загальної поруватості і складає $\sim 30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в усьому дослідженому інтервалі для кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типів I і III. Він змінюється з ~ 30 до $17 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при стрибкоподібній зміні розмірів ефективної складової структури, а отже і відносного об'єму меж, в кераміці $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу II.

При цьому встановлено, що опір зеренної складової в кераміці $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$: типу I зменшується зі зменшенням поруватості для міжчастинкового механізму руйнування ($1300\text{-}1450 \text{ }^\circ\text{C}$) з 14 до $6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ і не залежить від еволюції структури при відкольному мікромеханізмі руйнування; типу III зменшується з 20 до $5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ зі зменшенням поруватості для міжчастинкового механізму руйнування ($1300\text{-}1400 \text{ }^\circ\text{C}$), стає нульовим для змішаного мікромеханізму руйнування ($1450\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$) і зростає до $13 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ з рекристалізаційним ростом зерна до 3 мкм за міжзеренного мікромеханізму руйнування; типу II не детектується, імовірно, через надзвичайно низький рівень домішок.

Ключові слова: паливна комірка, двоокис цирконію, кераміка, структура, ефективний розмір зерна, поруватість, міцність, киснево-йонна провідність, температура спікання, енергія активації спікання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Бричевський М. М. Механічна поведінка та електрична провідність двооксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію та церію / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепа, М.І. Даниленко, Ю.М. Комиса, О.О. Пасенко, В.Г. Верещак, О.Д. Васильєв // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2008. – Вип. 15. – С. 131-136.
2. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на механічну поведінку та провідність кераміки, виготовленої з порошків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепа, О.Д. Васильєв, С.О. Фірстов, А.Л. Смірнова // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2010. – Вип. 17. – С. 90-96.
3. Vasylyev O. Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria doped scandia stabilized zirconia / O. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy Ie. Brodnikovskiy, V. Vereshchak, S. Firstov, V. Vereschak, G. Akimov, Yu. Komysa, J. Irvine, C.-D. Savaniu, V. Sadykov, I. Kosacki // Mater. Sci. Nanostructures. – 2011. – №1. – pp. 70-80.
4. Васильєв О. Д. Керамічні паливні комірки: час структурної оптимізації / О.Д. Васильєв, В.Ю. Баклан, М. М. Бричевський, Є.М. Бродніковський // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2012. – Вип. 18. – С. 25-41.
5. Suchaneck G. Fractal analysis of surface topography of solid oxide fuel cell materials / G. Suchaneck, A. Ponomareva, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy, O. Vasylyev // Solid State Phenomena, Trans Tech Publications. – 2013. – Vol. 200. – pp. 293-298.
6. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на структуру та механічну поведінку $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ кераміки / М.М. Бричевський, О.Д. Васильєв,

Є.М. Бродніковський, С.О. Фірстов, А.В. Самелюк // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2013. – Вип. 19. – С. 169-183.

7. Vasylyev O. The boundaries and their impact on properties of zirconia electrolyte / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Y. Brodnikovskiy, I. Brodnikovska, S. Firstov // *Electron Microscopy and Strength of Materials*. – 2015. – Vol. 21. – pp. 47-62. DOI: 10.13140/RG.2.1.3295.1449

8. Vasylyev O. The Structural Optimization of Ceramic Fuel Cells / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Ye. Brodnikovskiy // *Universal Journal of Chemistry*. – 2016. – 4(2). – pp. 31-54. DOI: 10.13189/ujc.2016.040201

9. Vasylyev OD.: From Powder to Power: Ukrainian Way / OD. Vasylyev, YM. Brodnikovskiy, MM. Brychevskiy, IO. Polishko, SE. Ivanchenko, VG Vereshchak // *Science Forecast: Journal of Material and Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 1. – Ad. 1. – Art. 1001. – pp. 1-12. <https://scienceforecastoa.com/Articles/SJMCE-V1-E1-1001.pdf>

10. Васильєв О. Д. Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі. О.Д. Васильєв, Л.М. Ушкалов, О.Ю. Коваль, М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики за ред.: В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна*. – К.: КІМ. – 2010. – 496 с.

11. Луговий М.І. Керамічні паливні комірки для космічних апаратів / М.І. Луговий, В.М. Слюняєв, Є.М. Бродніковський, Д.М. Бродніковський, М.М. Бричевський, О.Д. Васильєв, Р. Штеїнбергер-Вількенс // *Космічна наука і технологія*. – 2009. – №2(15). – С. 5-15.

12. Vasylyev O. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part 1. Mechanical behavior / O.Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskiy // *In Proc. Conf. "Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies"*. Ed. P. Singh et al. – 2006. – Vol. 1. – pp. 315-326.

13. Верещак В.Г. Синтез нанодисперсных порошков диоксида циркония, стабилизированного скандием / В.Г. Верещак, К.Н. Носов, А.А.

Баскевич, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – С. 80-84.

14. Верещак В.Г. Механические и электрофизические свойства электролитной керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия / В.Г. Верещак, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев // Проблемы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 135-138.

15. Васильев О. Д. Двоокис цирконію для низькотемпературної паливної комірки. / О.Д. Васильєв, М.М. Бричевський, В.Г.Верещак, О.О.Пасенко, В.І.Чедрик // Відновлювана енергетика. – 2008. – №2(12). – С. 18-30.

Основні наукові заходи, де були апробовані матеріали дисертації:

1. 5th Regional Symposium on Electrochemistry of South-Eastern Europe, Riu Pravets Resort, Bulgaria, 7-11 June, 2015 (постерна доповідь).

2. Conf. for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 6-9 November, 2013 (устна доповідь).

3. Internat.Conf. "Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application – OMEE-2012", Lviv, Ukraine 3-7 Sept., 2012 (постерна доповідь).

4. Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”, Київ, 16-18 листопада 2011 (устна доповідь).

5. 3-я міжнародна конференція «HighMatTech 2011», Київ, Україна, Вересень 3-7, 2011 (постерна доповідь).

6. II-га конференція молодих учених “Реальність та перспективи матеріалознавства”, Бурлівщина, Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня 2011 (устна доповідь).

7. E-MRS Fall Meeting and Exhibit, Warsaw, Poland, 13-17 September 2010 (постерна доповідь).

8. Конференція молодих вчених “Реальність та перспективи матеріалознавства”, Бурлівщина, Переяслав-Хмельницький, 25-28 травня 2010 (устна доповідь).

9. OMEE-2009, Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009 (устна доповідь).

10. German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008, Essen, 22-25 Sept., Univ. Duisburg-Essen, Germany, 2008 (устна доповідь).

11. 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daitona Beach, USA, 2007 (устна доповідь).

12. International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application", Lviv, Ukraine, May 28-31, 2007 (устна доповідь).

13. Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference, Rome, Italy, December 11-14, 2007 (устна доповідь).

14. Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies, Cincinnati, USA, 15-19 October, 2006 (устна доповідь).

15 9th International Conference "High Pressure-2006: Basic and Applied Aspects", Sudak, Ukraine, September 17-23, 2006 (устна доповідь).

16. IV International Conference "Materials and Coatings for Extremal Conditions", Yalta, Ukraine, September 18-22, 2006 (постерна доповідь).

ABSTRACT

Brychevskiy M.M. Structure formation, mechanical behavior and oxygen-ionic conductivity of zirconia based ceramics. – Qualifying scientific publication, which is equivalent to the manuscript.

Thesis of physics and mathematics PhD degree of solid state physics specialty (01.04.07) - Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

Based on literature analysis it follows the necessity of forming a comprehensive understanding of the influence of features of structure formation from initial powders on mechanical behavior and oxygen-ion conductivity, in particular, bulk zirconium-ceramic (solid) electrolytes. Therefore, the tasks selected as research objects, namely, the features of structure formation, which are determined of the powder properties and the temperature of their sintering, and its influence on the mechanical behavior and oxygen-conductivity of bulk ceramic electrolytes 1Ce10ScSZ, are actually and timely.

To create structures with a wide range of changes in the average size of the effective component of the structure, general porosity and implementations of various fracture mechanisms were used three different output powders and applied one-sided pressing with next isothermal sintering for 1,5 hours on air in 1200-1550 °C temperature interval. Also cold isostatic pressing followed by sintering at 1500 °C for 1,5 hours was used for comparison.

It was shown that using of initial powders with different morphological and chemical features, namely, the size of the initial particles, which is the object of physical research too, agglomeration, content and internal arrangement of the main and secondary impurities, allows, using various isothermal sintering, to produce ceramics of different types with wide structural changes: porosity and size of the effective component of structure (grains/sub-grains), and realize all possible fracture micromechanisms: interparticle, transgranular and intergranular.

The obtained materials can be classified with consider of structural features changes during increasing of thermal influence, which are visible in the study of fracture surfaces. Material of Type I is porous, without predisposition to rapid recrystallization and is fracture only transgranular way. Type II - a dense material, prone to rapid recrystallization and transgranular fracture. Type III material has predisposition to rapid recrystallization and intergranular fracture.

Based on analysis of dependencies of temperature of isothermal aging (sintering) on densities, grain sizes and strengths in the coordinates of the Arrhenius equation it was found that the change of values of activation energy occurs in the temperature range of 1300-1400 °C, which is coinciding with temperature interval of change of prevailing fracture micromechanism This phenomenon is related with a change of dominant diffusion mechanism from the surface to the bulk. This is evidenced by several times growth of imaginary activation energies of consolidation and grain growth, as result is showing of transition from insideagglomerate improvement, where has influence the initially interparticle boundaries to the final growth of recrystallization grain, where the size of the structural components is already limiting of the grain boundaries.

It was found that the courses of dependences of biaxial strength on sintering temperature are significantly different for different types of ceramics. This behavior can be explained by the differences in the densification, recrystallization and change state of the boundaries. Complex effects of these processes are cause of a change in fracture mechanisms.

Based on the complex analysis of the influence of sintering temperature on the structure and mechanical behavior of bulk samples of 1Ce10ScSZ ceramics, a general expression for all types of ceramics is proposed, which relates biaxial strength with the size of effective component of the structure (grain) d , total porosity P , and some normalizing coefficient, which determines the state of the boundaries between effective components of structure k_γ :

$$\sigma (T_{cn}) = \left(\sigma_0 + k_\gamma (T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})} \right) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n ,$$

where σ_0 – the strength of a chemically pure material with an infinitely large size of the effective structure component, which is determined from the area where $P \rightarrow 0$ and is ~ 100 MPa, n – the coefficient, which is determined by the morphology of the porosity and is 2 for the spherical porosity.

It was found, that proposed ratio describes the mechanical behavior for cases of interparticle, transgranular and intergranular fracture micromechanisms.

The difference between dependents k_γ for chemically (type II) and technically (type I and III) of pure 1Ce10ScSZ ceramic on sintering temperature of ceramic at the same times of exposure is determined. For technically pure ceramics k_γ linearly grows with increasing sintering temperature, for chemically pure it becomes a constant at transition to the final stage of sintering.

The behavior of the temperature dependence of the general conductivity of ceramics 1Ce10ScSZ of different types was considered. It was confirmed that the temperature dependences of conductivity 1Ce10ScSZ ceramics in the range 400-900 °C have low and high-temperature intervals and can be described by two Arrhenius equations with, respectively, different activation energies of conductivity U_1 and U_2 .

It was shown that in chemically pure 1Ce10ScSZ, temperature of transition and activation energy for both intervals do not depend on structure, which changes with increasing of sintering temperature. For a technically pure 1Ce10ScSZ, the transition occurs at higher temperatures, while the activation energy of the conductivity remains virtually unchanged in the low-temperature interval and has a nonmonotonic downward dependence on sintering temperature in high-temperature interval.

It was established that the influence of the size of the structural component on the normalized porosity of ion conductivity is missing in the range 400-900 °C for chemically pure 1Ce10ScSZ ceramics and inversely proportional in low temperature and missing in high temperature range for technically clean 1Ce10ScSZ ceramics.

The study, by means of impedance spectroscopy, with the separation of boundary and grain contributions, has shown that the specific resistance of boundary component does not actually depend on changes in fracture micromechanism, the size of component structure and the total porosity and is ~ 30 ohm·m in all study range for

ceramics 1Ce10ScSZ types I and III. It changes from ~ 30 to 17 ohm·m by a jump way together with change of size of the effective structure component, and hence relative volume of the boundaries, in ceramics 1Ce10ScSZ type II.

Moreover it was established that a resistance of grains component in ceramic 1Ce10ScSZ: type I decreases with decreasing of porosity for the interparticle fracture mechanism (1300-1450 °C) from 14 to 6 ohm·m and does not depend on the evolution of structure for transgranular fracture micro-mechanism; type III decreases from 20 to 5 ohm·m with a decrease in the porosity for the interparticle fracture mechanism (1300-1400 °C), becomes zero for a mixed fracture mechanism (1450-1500 °C) and increases to 13 ohm·m with recrystallization of grain growth up to 3 µm for intergranular fracture micromechanism; Type II is not detected, probably due to the extremely low level of impurities.

Keywords: ceramic fuel cell, ceramics, zirconium dioxide, structure, grain size, porosity, strength, oxygen-ion conductivity, sintering temperature, activation energy of sintering.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ДВООКИСУ ЦИРКОНІЮ ДЛЯ ПАЛИВНО-КОМІРЧАНОГО ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	14
1.1. Паливно-комірчане явище.....	14
1.2. Матеріали для електроліту КПК.....	16
1.3. Двоокис цирконію, стабілізований окисом скандію.....	18
1.4. Старіння електролітів на основі ZrO_2	22
1.5. Комплексна низькотемпературна стабілізація двоокису цирконію.....	24
1.6. Вплив структурних характеристик на електричну провідність.....	27
1.7. Вплив структурних особливостей на механічні характеристики кераміки.....	31
1.8. Твердофазне спікання кераміки.....	33
Висновки до Розділу 1.....	37
Список літератури, використаної в Розділі 1.....	39
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	44
2.1. Вхідні матеріали.....	44
2.2. Способи одержання масивної кераміки.....	44
2.3. Методи дослідження структурних характеристик.....	44
2.4. Методи дослідження міцності кераміки.....	46
2.4. Метод дослідження електричної провідності кераміки.....	47
Список літератури, використаної в Розділі 2.....	48
РОЗДІЛ 3. УТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ КЕРАМІКИ 1СЕ10СCЗ.....	49
3.1. Структура вихідних порошків.....	49

3.1.1. Хімічний аналіз 1Ce10ScSZ порошоків.....	49
3.1.2. X- променевий аналіз 1Ce10ScSZ порошоків.....	50
3.1.3. Морфологія 1Ce10ScSZ порошоків.....	51
3.1.4. Дослідження 1Ce10ScSZ порошоків за допомогою електронної мікроскопії.....	52
3.1.5. Дослідження розподілу основних та неосновних домішок 1Ce10ScSZ порошоків.....	55
3.2. Утворення структури масивної кераміки 1Ce10ScSZ.....	61
3.2.1. Аналіз поверхонь руйнування, типізація масивної кераміки 1Ce10ScSZ.....	62
3.2.2. Вплив теплового оброблення на складові структури масивної кераміки 1Ce10ScSZ.....	67
3.3. Вплив температури спікання на будову та механічну поведінку масивної кераміки 1Ce10ScSZ, виготовленої зі застосуванням XIII.....	72
3.3.1. Структура XIII кераміки 1Ce10ScSZ типу I.....	73
3.3.2. Структура XIII кераміки 1Ce10ScSZ типу II.....	75
3.3.3. Структура XIII кераміки 1Ce10ScSZ типу III.....	77
Висновки до Розділу 3.....	79
Список літератури, використаної в Розділі 3.....	81
РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЧНА ПОВЕДІНКА 1CE10SCSZ КЕРАМІКИ.....	82
4.1. Аналіз механічної поведінки кераміки 1Ce10ScSZ типу I.....	83
4.2. Аналіз механічної поведінки кераміки 1Ce10ScSZ типу II.....	85
4.3. Аналіз механічної поведінки кераміки 1Ce10ScSZ типу III... ..	90
4.4. Математичний опис залежностей міцності кераміки від температури їхнього спікання.....	92
Висновки до Розділу 4.....	95
Список літератури, використаної в Розділі 4.....	97
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КЕРАМІКИ 1CE10SCSZ..	99
5.1. Температурна залежність провідності кераміки 1Ce10ScSZ..	100

5.2. Аналіз температурних залежностей провідності кераміки 1Ce10ScSZ.....	104
5.3. Дослідження провідності керамік 1Ce10ScSZ різних типів за допомогою імпедансної спектроскопії.....	109
5.4. Вплив структурних характеристик на провідність кераміки різних типів.....	113
Висновки до Розділу 5.....	116
Список літератури, використаної в Розділі 5.....	118
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	119
ДОДАТОК. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	122

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КПК	- Керамічна паливна комірка
1Ce10ScSZ	- 10-мол. % Sc_2O_3 – 1-мол. % CeO_2 – 89-мол. % ZrO_2
УКР	- 1Ce10ScSZ, виготовлений на ВДГМК, Україна
YSZ	- Двоокис цирконію, стабілізований двоокисом ітрію
ScSZ	- Двоокис цирконію, стабілізований окисом скандію
СЕМ	- Скануюча електронна мікроскопія
ПЕМ (ТЕМ)	- Просвічуюча електронна мікроскопія
STEM	- Скануюча просвічуюча електронна мікроскопія
ОП	- Одновісне пресування
ХІП	- Холодне ізостатичне пресування
АСМ	- Атомна силова мікроскопія
DKKK	- Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo, Японія
SIMS	- Масс-спектрометрія вторинних йонів

ВСТУП

Актуальність теми. Матеріали на основі двоокису цирконію є відомими і широко застосованими за конструкційним та функціональним призначенням. На разі, актуальним є застосування двоокису цирконію, стабілізованого у його низькотемпературній кубічній фазі, як твердого електроліту керамічних паливних комірок (КПК), які є сучасною найефективнішою технологією виробництва електрики з хімічної енергії палива.

Паливні комірки як пристрої генерації електрики відомі ще з 30-х років XIX ст. Існує багато різних типів паливних комірок, проте за діапазоном можливих потужностей та універсальністю щодо виду палива КПК є найперспективнішими. Їх теоретичний ККД становить близько 70 % при застосуванні водню як палива, а при використанні супутнього тепла може сягати більше 95 %. До того ж, викидами такої комірки є лише вода і вуглекислий газ, які є дружніми до довкілля.

Традиційно, як електроліт КПК застосовують двоокис цирконію, стабілізований у низькотемпературну кубічну фазу окисом ітрію (8YSZ), хоча він може бути застосований лише за робочих температурах вище 1000 °C, що накладає додаткові вимоги до матеріалів оснащення. Довгий час перспективним вважався двоокис цирконію, стабілізований окисом скандію (10ScSZ), який має прийнятні значення провідності в середньотемпературному інтервалі (700-900 °C), проте даному складу властиве падіння киснево-йонної провідності при тривалому високотемпературному застосуванні через появу високоопірних складних фаз. На момент постановки завдання, і наразі теж, двоокис цирконію, стабілізований окисами скандію та церію, який, окрім достатньо високих значень йонної провідності, демонструє і високу стабільність при тривалих термічних відпалах, вважається одним з найліпших.

Ефективність КПК в співвідношенні об'єм/потужність лімітується

питомою киснево-йонною провідністю твердого електроліту. Проте, незалежно від застосування кераміки, через її визначні і, часто, унікальні функціональні (електричні, магнітні, оптичні тощо) властивості, саме запобігання механічному пошкодженню майже завжди є важливою, якщо не критичною, вимогою. Тому важливими є дослідження, спрямовані на одержання складових КПК, які мають забезпечувати не лише максимальну провідність за нижчих температур, але й мати при цьому достатні механічні характеристики. Більше того, при цьому необхідно забезпечувати спеціальну структуру поруватого простору для кожної складової КПК, тому потрібно спиратися на дані розробок щодо одержання складових з відповідними властивостями за різними технологіями, у тому числі методами спікання.

Тут слід відзначити фізичні засади теорії та практики спікання, розроблені у роботах Б.Я. Пінеса, В.В. Скорохода, Mohamed N. Rahaman, С.М. Солоніна, А.В. Рагулі, Р.А Андрієвського, та доробок учених, які займалися спіканням, власне, порошоків двоокису цирконію (О.В. Шевченко, S.P.S. Badwal, В.Г. Верещак, С.В. Габелков тощо).

Важливі кроки було зроблено у напрямку встановлення фізичних закономірностей окремого впливу структурних параметрів матеріалів (розмірів зерен, поруватості тощо) із обмеженою (чи практично відсутньою) пластичністю на їх механічні властивості. Слід відмітити роботи G.G. Stokes, F.P. Knudsen, S.C Carniglia, М.Ю. Бальшина, Є.Б. Ришкевича та інших і, зокрема, спроби виокремити вплив інших параметрів будови від впливу поруватості на механічні властивості „твердої” фази (О.Д. Васильєв, Ю.М. Подрезов, С.О. Фірстов).

Проте, слід наголосити, що хоча в кожному з цих напрямків було досягнуто значного розуміння, але комплексних досліджень, які б поєднували вивчення фізичних закономірностей впливу змін структурних параметрів на механічні властивості та провідність такого класу матеріалів було проведено недостатньо. Хоча зрозуміло, що і хімічний склад

матеріалів на основі двоокису цирконію, і особливості будови, зокрема, стан меж поділу, який визначається наявністю та концентрацією неосновних домішків, впливають і на механічні властивості (модуль Юнга, міцність, тріщиностійкість, твердість) і на йонну провідність.

На початок роботи відносно добре були встановлені деякі особливості температурної залежності провідності матеріалів з киснево-йонною провідністю, серед яких можна відзначити роботи Р. Abelard, В.Г. Заводінського, Н.Ф. Уварова та ін.

Стосовно ж впливу структурних особливостей на йонну провідність твердих керамічних електролітів, то наявні в літературі дані є досить суперечливими: зазвичай, говорять про зворотну залежність електричної провідності від розміру структурної складової (І. Kosacki). Проте, для масивної кераміки частіше спостерігають немонотонні залежності від розміру структурної складової з максимумом провідності.

З огляду на наведене, проблема встановлення закономірностей утворення структури, яка визначається властивостями вихідних порошків і температурою (часом) їхнього спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних цирконієво-керамічних (твердих) електролітів є і актуальною, і на часі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Робота виконана в рамках наукових досліджень ІПМ НАН України, а саме тем відомчого замовлення «Фізико-технологічні основи створення наноструктурних матеріалів для компонентів нового покоління твердо-оксидних перетворювачів енергії, оптимізації їхньої структури, способів виготовлення та з'єднання» (№ держреєстрації 0102U001259, 2001-2006); «Структурні основи створення матеріалів для цирконієво-керамічних паливних комірок» (№ держреєстрації 0106U002582, 2006-2009); «Розроблення та дослідження властивостей паливних комірок на основі окису цирконію, стабілізованого скандієм» (№ держреєстрації 0106U008077, 2006-2009); «Цирконієво-керамічна паливна комірка для

швидкого запуску» (№ держреєстрації 0106U010537, 2006-2009); «Структурна оптимізація керамічних паливних комірок з урахуванням дифузії хімічних елементів під час їхнього виготовлення і роботи» (№ держреєстрації 0110U002345, 2010-2012); NATO за програмою “Science for Peace and Security” project № 980878 “Solid Oxide Fuel Cells for Energy Security” (2005-2008); INTAS project “Structure Optimization of SOFC Based on Scandia Doped Zirconia Ceramics for Space Application” (2007-2008); EU FP6 project №020089 “Demonstration of SOFC stack technology for operation at 600 °C” (2010-2012).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей утворення структури, яка визначається властивостями вихідних порошків і температурою їхнього спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних (твердих) електролітів на прикладі стабілізованого у низькотемпературній кубічній фазі двоокису цирконію 1Ce10ScSZ (1-мол. % CeO₂ + 10-мол. % Sc₂O₃ + 89-мол. % ZrO₂).

Основними завданнями дослідження були:

- Виготовити зразки твердих керамічних електролітів 1Ce10ScSZ з максимально можливими варіаціями поруватості, розміру ефективної структурної складової (зерна) та мікромеханізмів руйнування, як показника стану меж зерен, без застосування додаткових модифікаторів.
- Дослідити еволюцію структури кераміки 1Ce10ScSZ та проаналізувати зміни розміру ефективної структурної складової і загальної поруватості в залежності від властивостей порошків і температури їхнього спікання.
- Вивчити вплив структурних особливостей на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних електролітів.
- Узагальнити залежність міцності від комплексного впливу структурних особливостей з врахуванням зміни мікромеханізму руйнування.

Об’єкт дослідження: закономірності утворення структури, визна-

ченої властивостями порошків і температурою їхнього ізотермічного спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних електролітів $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$.

Предмет дослідження: структура та властивості масивних керамічних електролітів $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$.

Методи дослідження: Для отримання зразків масивних електролітів використовували методи одновісного (ОП) та холодного ізостатичного пресування (ХІП) з подальшим спіканням у повітрі. Для порівняння властивостей порошків застосовували: “мокрый” хімічний аналіз, лазерну гранулометрію, хроматографічний метод (для визначення питомої поверхні), метод SIMS (для вивчення розподілу домішок по об’єму частинки), X-променевою дифракцію і просвічуючу електронну мікроскопію (JEM 100 CXII, Японія).

Структуру масивних електролітів вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу і мікроаналізатора елементного складу (Superprobe 733, JEOL; Hitachi STEM HD-2700, Hitachi, Японія). Поруватість визначали гідростатичним методом; міцність – методами двовісного та триточкового вигину; фазовий склад – методом X-променевої дифракції, електричну провідність – методом імпедансної спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів

1. *Вперше* на прикладі матеріалів на основі двоокису цирконію, які застосовуються як тверді електроліти керамічних паливних комірок, виконано порівняльний аналіз закономірностей утворення структури та її впливу на формування механічних властивостей з урахуванням властивостей вихідних порошків, зокрема, особливостей їхньої будови та складу неосновних домішок.

2. Запропоновано модель, яка дозволяє виокремити впливи поруватості, ефективних розмірів зерен та стану меж поділу на механічні властивості і сформувати узагальнену аналітичну залежність міцності від

цих параметрів. Запропоновано кількісний показник k_7 , який описує стан меж ефективних складових структури, та *вперше* одержано його залежність від температури спікання для кераміки на основі двоокису цирконію.

3. *Вперше* в кераміці 1Ce10ScSZ хімічної чистоти різними методами визначено існування меж субзеренного та зеренного типів, які змінюють одна одну в інтервалі температур спікання 1350-1450 °C. В кераміці 1Ce10ScSZ технічної чистоти, порошки якої містять соті долі молярних відсотків кремнію і титану або кремнію і алюмінію, подібних переходів не виявлено.

4. Температурна залежність загальної електричної провідності кераміки 1Ce10ScSZ, як і інших матеріалів на основі двоокису цирконію, в інтервалі 400–900 °C має низько- та високо-температурні інтервали і може бути описана двома рівняннями Арреніуса. *Вперше* показано, що для хімічно чистого 1Ce10ScSZ температура переходу та енергії активації провідності обох інтервалів не залежить від внутрішньої будови, що змінюється з ростом температури спікання. Для технічно чистих 1Ce10ScSZ перехід відбувається при більш високих температурах, при цьому енергія активації провідності залишається фактично незмінною в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання для високо-температурного інтервалу.

5. Встановлено, що вплив розміру ефективного розміру зерна на нормовану поруватістю йонну провідність відсутній в інтервалі 400-900 °C для хімічно чистої кераміки 1Ce10ScSZ, та обернено пропорційний в низько-температурному та відсутній в високо-температурному інтервалі для технічно чистих керамік 1Ce10ScSZ.

6. Запропоновано методику визначення температури спікання, за якої відбувається перехід до фінальної стадії спікання з аналізу зміни величин поруватості та розміру зерен від температури спікання. Вона базується на термодинамічних уявленнях, відповідно до яких критичній

температурі спікання відповідає точка перетину прямих в координатах Арреніуса $\ln x - 1/T_{\text{сп}}$. Кут нахилу цих прямих визначає відповідні уявні енергії активації.

Практичне значення одержаних результатів:

- Одержані результати щодо впливу особливостей будови та складу неосновних домішок вихідних порошків на закономірності утворення структури та її впливу на формування механічних властивостей у твердому електроліті $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ мають безпосереднє практичне значення; вони є науковим підґрунтям для конструювання 3D-мікрійонних пристроїв та їхньої структурної оптимізації.

- Порівняльний аналіз особливостей утворення структури та механічної поведінки цирконієвої кераміки, отриманої з різних вихідних порошків вказує, як мінімум, на вимогу їхньої попередньої типізації, або, у кращому випадку, на необхідність розроблення спеціальних порошків з оптимальною будовою і складом відповідно до умов роботи КПК.

- Розроблені методики визначення впливу окремих складових структури керамічного матеріалу на його міцність дозволяють прогнозувати механічну поведінку цього складного матеріалознавчого об'єкту і на цій основі оптимізувати технологічні умови його отримання і використання.

- Запропонований спосіб розрахунку кількісного показника, який визначає міру впливу якості меж поділу на міцність кераміки є важливим для розроблення нових типів високоміцної кераміки, оскільки дозволяє охарактеризувати властивості найслабкішого місця в цих матеріалах.

- Отримані в роботі дані щодо суттєвої різниці між межовим і зеренним внесками у електричний опір кераміки на основі двооксиду цирконію є корисними з точки зору розроблення ідеології направленої мікролегуювання матеріалів при створенні паливних комірок нового покоління.

Особистий внесок здобувача. Усі основні результати, викладені в роботі, отримані особисто автором або за його безпосередньої участі. Постановка задач досліджень, планування дослідів, аналіз і обговорення отриманих результатів, формулювання висновків виконувались автором за участю наукового керівника О.Д. Васильєва. Підготовка публікацій до друку проводилась спільно з науковим керівником. Дисертант особисто виготовив, застосовуючи метод ОП та спільно з Ю. Комисою (Донецький Фізико-технічний Інститут НАН України) метод ХІП усі зразки масивних керамік. Дослідження механічної поведінки були виконані спільно з Є.М. Бродніковським та Д.М. Бродніковським. Комплекс електронно-мікроскопічних та Х-променевих досліджень виконано разом з А. В. Котко, А. В. Самелюком і М. Д. Бегою та М. Андрейчком (Warsaw University of Technology, Польща).

Автор систематизував і узагальнив одержані дані і встановив закономірності формування структури кераміки, які обумовлені властивостями вихідних порошків $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ і температурою спікання, та її впливу на механічну поведінку і йонну провідність.

Апробація результатів дисертації. Основні результати, представлені в дисертації, висвітлювалися в доповідях і обговорювалися на 16 конференціях:

5th Regional Symposium on Electrochemistry of South-Eastern Europe, Riu Pravets Resort, Bulgaria, 7-11 June, 2015; Conf. for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 6-9 November, 2013; Internat.Conf. "Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application – OMEE-2012", Lviv, Ukraine 3-7 Sept., 2012; всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”, Київ, 16-18 листопада 2011 р; 3-я міжнародна конференція «HighMatTech 2011», Київ, Україна, Вересень 3-7, 2011; II конференція молодих учених “Реальність та перспективи матеріалознавства”, Бурлівщина, Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня 2011 р; E-MRS Fall Meeting and Exhibit,

Warsaw, Poland, 13-17 September 2010; E-MRS Fall Meeting and Exhibit, Warsaw, Poland, 13-18 September 2010; конференція молодих вчених “Реальність та перспективи матеріалознавства”, Бурлівщина, Переяслав-Хмельницький, 25-28 травня 2010; OMEE-2009, Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009; German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008, Essen, 22-25 Sept., Univ. Duisburg-Essen, Germany, 2008; 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daitona Beach, USA, 2007; International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application", Lviv, Ukraine, May 28-31, 2007; Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference, Rome, Italy, December 11-14, 2007; Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies, Cincinnati, USA, 15-19 October, 2006; 9th International Conference "High Pressure-2006: Basic and Applied Aspects", Sudak, Ukraine, September 17-23, 2006; IV International Conference "Materials and Coatings for Extremal Conditions", Yalta, Ukraine, September 18-22, 2006; Sci.-Tech. Conf. "Physical and Chemical Problems in Technology of Non-Metallic and Silicate Materials", Dnipropetrovs'k, Ukraine, September 27-29, 2006.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 34 наукових працях, із них 9 статей у фахових виданнях, 6 статей в непрофільних виданнях споріднених фахів та 19 тез конференцій.

Об’єм і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів та списку використаних джерел. Робота викладена на 124 сторінках, містить 31 рисунок та 7 таблиць. Список використаної літератури містить 103 найменування.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ДВООКИСУ ЦИРКОНІЮ ДЛЯ ПАЛИВНО- КОМІРЧАНОГО ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Паливно-комірчане явище

На сьогодні найперспективнішою технологією, здатною вирішити енергетичні проблеми людства і більшість його екологічних проблем, вважається паливно-комірчана технологія, особливістю якої є безпосереднє перетворення хімічної енергії палива в електрику і тепло [1]. Паливні комірки (ПК) з кожним днем набувають все більшого поширення та розвитку. Вони застосовуються не лише в стаціонарних установках для отримання електрики і тепла, а й в транспортних засобах [2], як елементи живлення портативних пристроїв, наприклад, ноутбуків чи мобільних телефонів. Особливістю ПК є їх визначна толерантність до навколишнього середовища.

Принцип роботи паливних комірок, який був здійснений Вільямом Гроувом (W. Grove) та запропонований Крістіаном Шьонбейном у тридцятих роках 19 століття [3], ґрунтується на отриманні направленого руху електронів (електрики) під час проходження хімічної реакції окиснення. З моменту винайдення Вальтером Нернстом (W. Nernst) твердих електролітів (головним чином, на основі діоксиду цирконію, так званих "мас Нернста" [4] у 1869 році починається історія твердо-оксидних, або керамічних паливних комірок (КПК).

Хоч існує декілька різних типів паливних комірок, які різняться за типом провідного йону (електроліту), найбільші надії покладаються на паливні-комірки саме із застосуванням керамічних оксидних електролітів.

КПК вважаються одними з найперспективніших генераторів електричної

енергії завдяки невибагливості до палива (бо не потребують чистого водню), відсутності дорогих каталізаторів з благородних металів, виділення високоякісного супутнього тепла (яке може бути використане, наприклад, для опалення чи додаткового виробництва електрики за допомогою турбіни), високому коефіцієнту корисної дії (більше 80 %) та довговічності (батарея КПК, виготовлена Дослідним центром Юліх, Німеччина, на момент написання цього огляду працює вже понад 37 000 годин при 700 °С) [4-7].

Принципову схема пласкої КПК наведено на рис. 1.1. Конструкційно пласка КПК розташовується між двома металевими з'єднувачами, по каналах (порах або протоках іншого типу) яких подається відповідний газ: паливо до аноду, кисень з повітря – до катоду та виводяться назовні відпрацьовані гази – продукти реакції: водяна пара та двоокис вуглецю тощо. Ці з'єднувачі розділяють і поєднують комірки в батареї і служать одночасно для виводу електричного струму назовні.

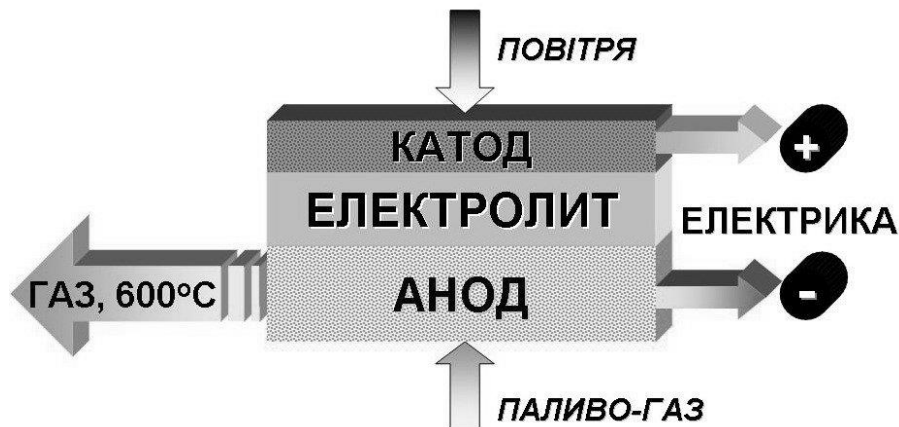
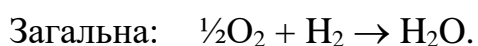
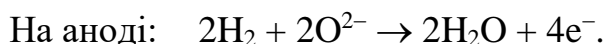
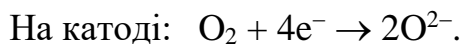


Рис. 1.1 - Принципова схема пласкої керамічної паливної комірки, носієм якої є анод.

У найпростішому випадку, коли паливом є водень, такими реакціями будуть:



На сьогодні для виготовлення КПК, як правило використовують давно відомі матеріали, такі як: двоокис цирконію, стабілізований діоксидом ітрію, YSZ для електроліту, манганіт лантану з домішкою стронцію LSM – для катоду, композит з оксидів нікелю та цирконію NiO-ZrO₂ – для аноду. Проте, ці матеріали не зовсім відповідають сучасним комерційним аспектам, таким як ціна та довговічність [8-10]. Тому інтенсивно ведеться пошук дешевших і технологічніших матеріалів для усіх складових КПК, а також удосконалення технологій їхнього виготовлення.

1.2. Матеріали для електроліту КПК

Електролітом КПК можна застосовувати будь-який матеріал, який має йонну провідність, причому тип йону, який є носієм заряду у такому провіднику другого роду, принципового значення не має. Це може бути і кисень-провідна кераміка, і водень- або протон-провідна.

Електроліти КПК є провідниками, в яких електричний струм, або перенос заряду, забезпечується рухом йонів кисню крізь кристалеву ґратку. Цей рух є результатом термічно активованих стрибків кисневих йонів до сусідніх вакансій. Для початку руху йонів в кристалевій ґратці необхідною є поява вакансій, які будуть заповнюватися йонами кисню. Крім того, необхідно, щоб енергія йонів, які приймають участь в процесі міграції по вакансіях, була низькою, зазвичай нижче за 1 еВ.

Найпершим матеріалом електроліту ТОПК, яке вже згадувалось вище, були так звані "маси Нернста". Основою "мас Нернста" [4] є двоокис цирконію, стабілізований 15 % двоокису ітрію. Через свою низьку провідність, і, відповідно, високу робочу температуру (вищу за 1000 °С) ті комірки не могли забезпечити тривалий термін їхньої експлуатації.

Інтуїтивно відчувається, що менший за розмірами йон металу, ніж кисневий, буде мобільнішим у ґратці і мати, відповідно, вищу дифузійну

здатність. Проте, у регулярній структурі кристалу кисневі дефекти превалюють, отже, йони кисню мігрують у електричному полі. Прикладами структур з практично заповненими кисневими вакансіями є тверді розчини на основі ZrO_2 , CeO_2 , та Bi_2O_3 зі структурою флюориту, перовскіти на основі $LaGaO_3$, похідні $Bi_4V_2O_{11}$ та $La_2Mo_2O_9$, $(Gd,Ca)_2Ti_2O_{7-8}$ тощо [11].

Двоокис цирконію, стабілізований різноманітними окисами перехідних і рідкоземельних металів, широко застосовується як електроліт високо- (800-1000 °C) і середньо- (600-800 °C) температурних КПК. Найдослідженішими системами зараз є цирконієві електроліти, стабілізовані двоокисами ітрію або скандію, оскільки даним системам притаманна висока йонна провідність, висока механічна та хімічна стабільність, а також сумісність з іншим складовими КПК. Окрім того, цирконія широко використовується в конструкційній кераміці, яку за свої високі механічні властивості часто звать "керамічною сталлю" і має порівняно невисоку вартість. У порівнянні з іншими твердими електролітами, цирконієва кераміка демонструє мінімальну електронну провідність при парціальних тисках кисню більше 10...30 атм, що є надзвичайно важливим для ПК. Необхідно відмітити, що у відновній атмосфері електронній транспорт n-типу в стабілізованій цирконії є вищим, ніж для електролітів на основі $LaGaO_3$, проте, цирконія демонструє нижчу провідність р-типу, а, отже, вищі властивості в окиснювальних реакціях.

Тверді розчини двоокисів скандію та цирконію є добрими претендентами на роль електроліту в середньотемпературній КПК, оскільки вони мають найвищу йонну провідність у порівнянні з іншими відомими твердими розчинами цирконії [12].

Мобільність кисневих йонів у ґратці залежить від їхньої кластерної асоціації, дефектності ґратки, а також від йонного радіусу домішкового йону. Чим більше йонний радіус домішкового йону є подібним до йонного

радіусу Zr^{4+} ($r_{\text{йон}} = 0,84 \text{ \AA}$), тим вищу провідність демонструє даний склад. Так, цирконія, легована Sc ($r_{\text{йон}} = 0,87 \text{ \AA}$), показує вищу провідність, ніж легована Y ($r_{\text{йон}} = 1,02 \text{ \AA}$) або ж Gd ($r_{\text{йон}} = 1,06 \text{ \AA}$) (рис.1.2а). Рис. 1.2б показує залежність максимуму провідності легованої цирконії від йонного радіусу. Для малих відхилень йонного радіусу між домішкою та Zr^{4+} міграційна ентальпія $H_M(\Delta)$ є низькою, внаслідок чого рухливість йонів є високою. Для великих же відхилень - енергія активації міграції зростає, а отже рухливість та провідність спадає.

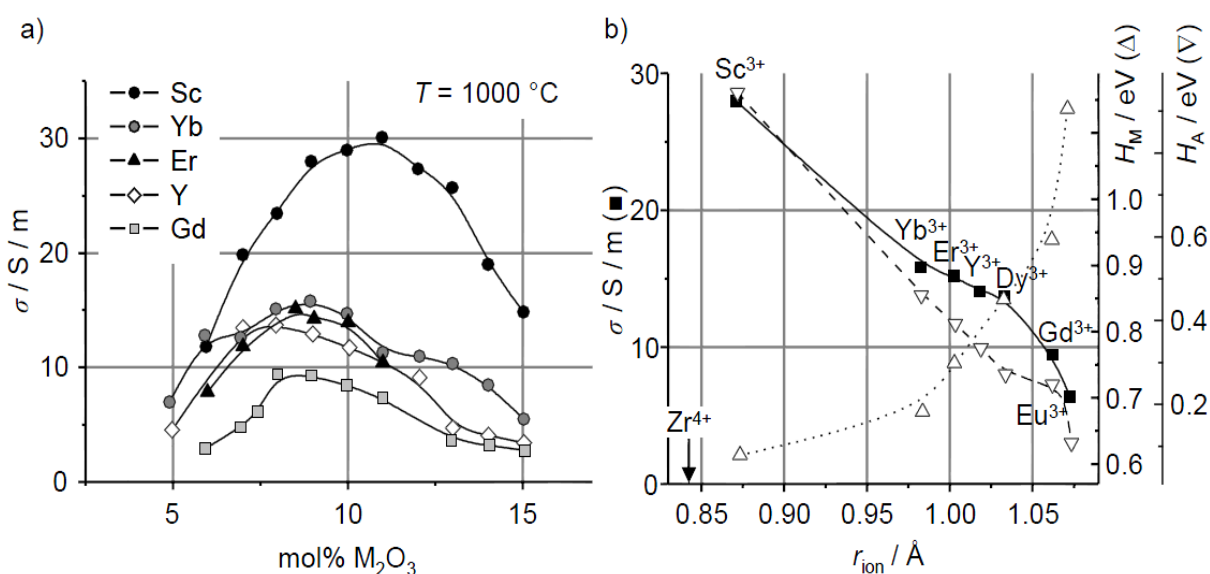


Рис. 1.2 - Вплив легування на йонну провідність двоокису цирконію: а) залежність йонної провідності від кількості легуючої домішки [12], б) залежності йонної провідності, ентальпії міграції йонів та асоційованої ентальпії від йонного радіусу [13].

1.3. Двоокис цирконію, стабілізований окисом скандію

Двоокис цирконію, стабілізований окисом скандію (ScSZ), вважався чи не найперспективнішим матеріалом для електроліту середньотемпературної КПК оскільки має найвищу провідність серед усіх відомих електролітів на основі двоокису цирконію [14].

Вивченню фазових рівноваг в системі $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, присвячено досить багато робіт, проте іж ними не має однозначного співпадання [15, 16], що імовірно пов'язано з відмінностями неконтрольованих домішків та внутрішньої будови досліджених зразків. Типову фазову діаграму даної системи наведено на рис. 1.3.

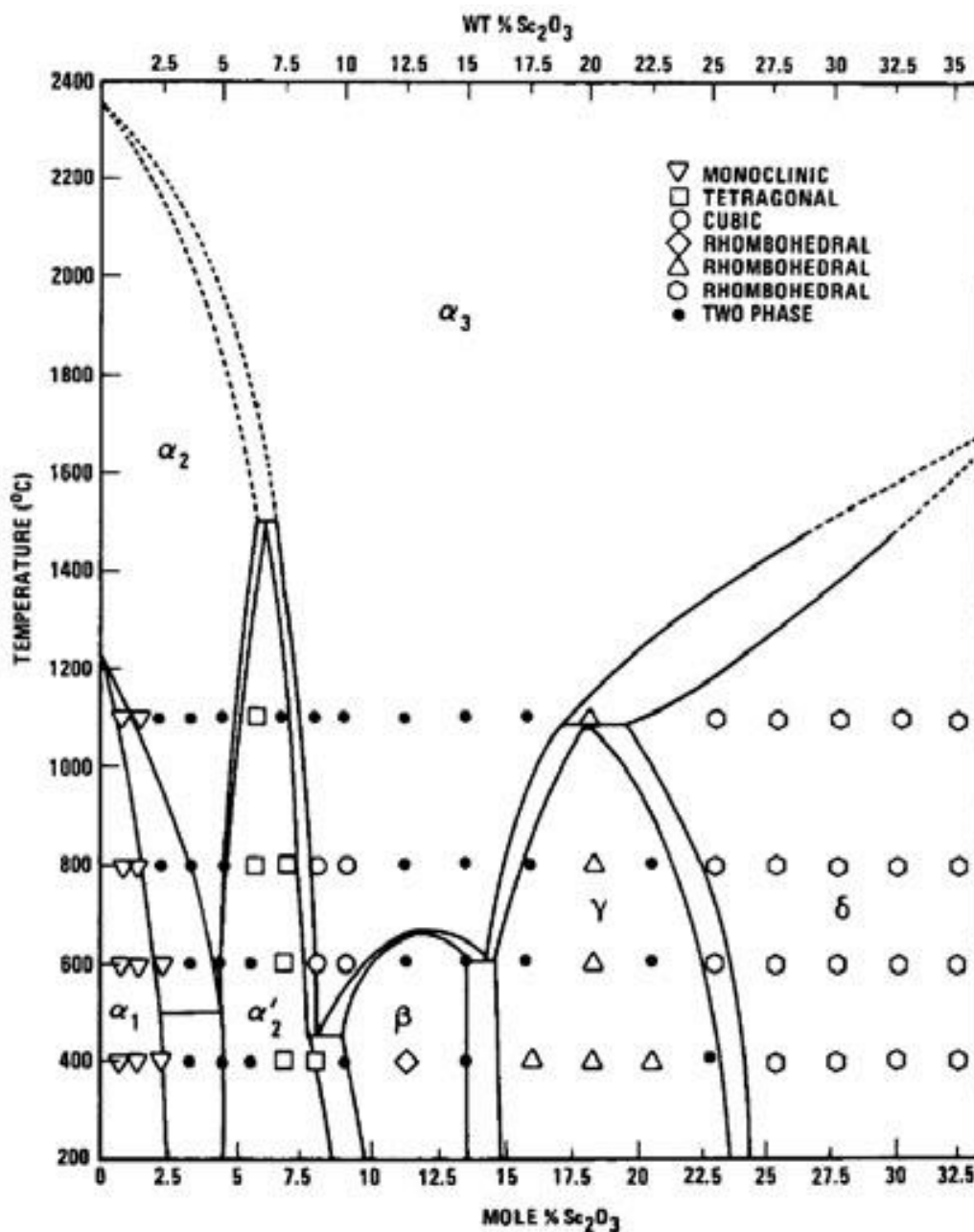


Рис. 1.3 - Типова фазова діаграма системи $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [17].

Кількість Sc_2O_3 , яка необхідна для повної стабілізації кубічної фази при кімнатній температурі відповідно за даними різних джерел знаходиться на рівні 8-9-мол. %. В роботі [18] вказується на те, що для

концентрацій, нижчих за 6-7-мол.% Sc_2O_3 моноклінна цирконія співіснує з фазою флюоритного типу, а в роботі [19] для стабілізації 8 мол.% Sc_2O_3 чи вище існує малопровідна впорядкована β -фаза, яка є ромбоедрично спотвореною структурою флюоритного типу.

Діапазон стабільності кубічної фаза залежить також і від температури. Наприклад, для 1200 °C він становить 9-15 мол. %. При кімнатній же температурі цирконія, стабілізований 10-мол. % Sc_2O_3 , є сумішшю кубічної та β -фаз. Високотемпературний X-променевий аналіз показує, що для цього складу β -фаза переходить в кубічну лише при 1000 °C [20].

На фазовий склад впливає також і спосіб виготовлення порошку двооксиду цирконію. В роботах [20, 21] були досліджені тверді розчини, виготовлені золь-гель методом та методом струменевого піролізу. Так, наприклад, цирконія, стабілізована 5,0-мол. % Sc_2O_3 , виготовлена за допомогою струменного піролізу та спечена при 1500 °C протягом 2 год., складається з 60 % кубічної і 40 % тетрагональної фази. При цьому подібний склад з 4,9-мол.% Sc_2O_3 , виготовлений золь-гель методом та спечений при 1700 °C протягом 5 год. містить лише 11 % кубічної фази.

Високий рівень провідності двооксиду цирконію, стабілізованого двооксидом скандію, пояснюється тим, що йонний радіус Sc^{3+} є 0,83-0,87 Å є досить близьким до розміру йону Zr^{4+} (0,82 – 0,84 Å) [22, 23]. Вважається, що саме близькість йонних радіусів є головною причиною високої провідності двооксиду цирконію, стабілізованого скандієм, у порівнянні, наприклад, з широко поширеним стабілізатором, яким є ітрій, йонний радіус якого Y^{3+} є значно більшим – 0,97-1,04 Å [24]

На рис. 1.4. приведено ізотерми провідності ScSZ в залежності від кількості окису скандію [25]. Найвищу провідність демонструє склад з 10-мол. % Sc_2O_3 , тоді як для YSZ максимум провідності спостерігається для 8-мол. % Y_2O_3 .

Температурні залежності провідності ScSZ з різними кількостями стабілізатора приведено на рис. 1.5. Слід зазначити, що для температурного

інтервалу 600-950 °C найвищу провідність демонструє склад 9ScSZ, для

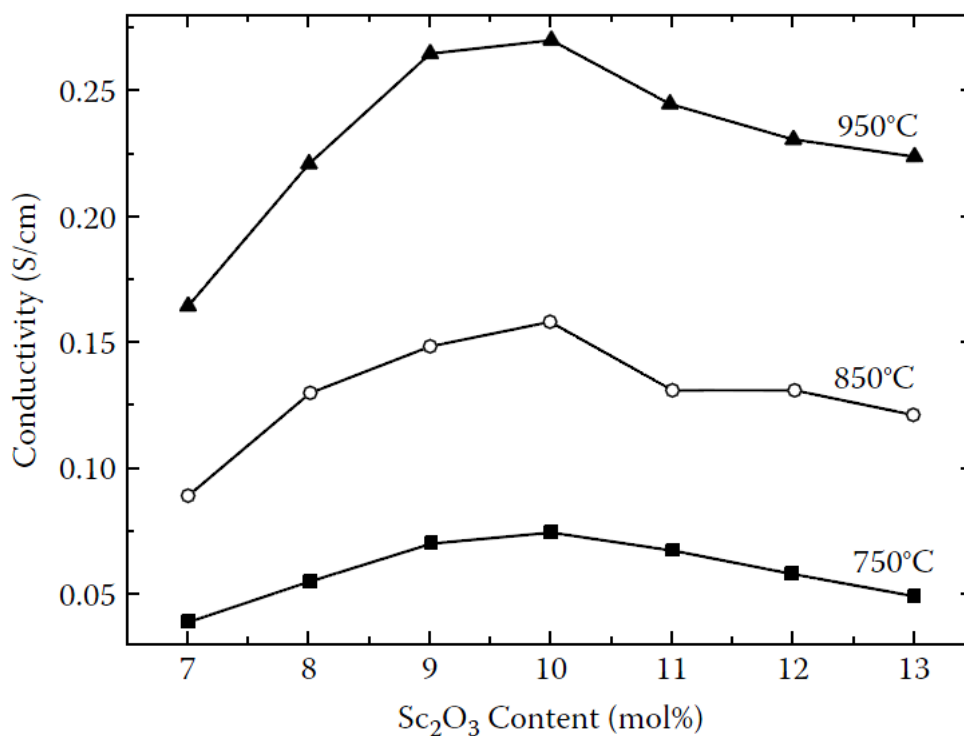


Рис. 1.4 - Ізотерми провідності системи $ZrO_2-Sc_2O_3$ при різних температурах вимірювання [25].

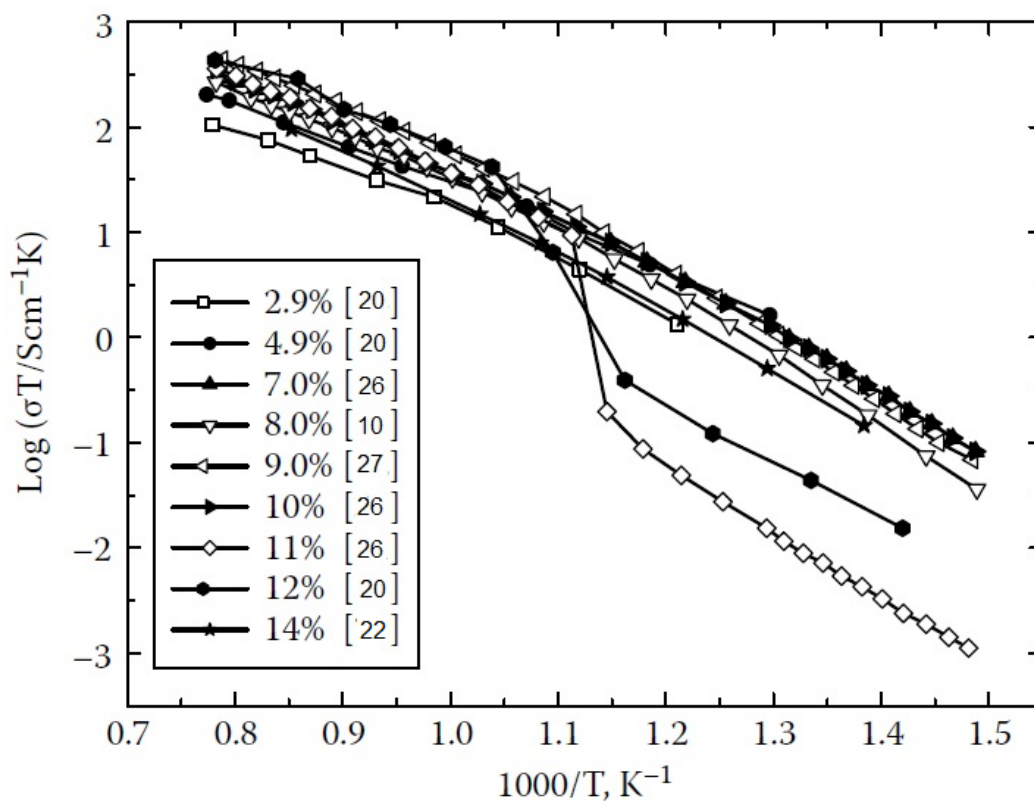


Рис 1.5 - Провідність системи $ZrO_2 - Sc_2O_3$ з різним вмістом скандію.

температур, нижчих за 600 °С, 10ScSZ має найвищу провідність у даній системі.

1.4. Старіння електролітів на основі ZrO₂

Хоча електроліти на основі ZrO₂ зі стабілізацією одним оксидом, або моностабілізацією, демонструють найвищі рівні йонної провідності, проте вони мають суттєвий недолік, а саме – зниження провідності при їхньому старінні у процесі роботи при високих температурах [20, 28]. Так, наприклад, провідність зразків 8ScSZ при 800 °С падає з 0,13 до 0,012 См/см після відпалу їх при 1000 °С протягом 1000 год. [20].

Відомо також, що зразки двоокису цирконію з вмістом Sc₂O₃ до 15-мол. % є багатофазними. В них були знайдені моноклінна *m*, кубічна *f*, тетрагональна *t* та орторомбічна *t'* фази.

Серед цих чотирьох основних фаз найвищу йонну провідність має кубічна. Добре дослідженим є діапазон 8-12-мол. % Sc₂O₃, в якому основною є кубічна фаза. Проте, ця високопровідна кубічна фаза не є стабільною при температурах, нижчих за 650 °С, що є причиною різкого зниження провідності при охолодженні в цій системі [27–32].

Більше того, ефекти старіння також спостерігаються і при високих температурах, 700-1000 °С, через локальну неоднорідність в розподілі скандії та формування тетрагональної фази у кубічній матриці [33].

Так, в роботі [25] показана оборотність фазового переходу (рис. 1.6) кубічної фази в низькотемпературну ромбоєдричну для складів 11ScSZ, 12ScSZ та 13ScSZ.

Крім того, встановлено, що відпал при 1000 °С протягом 1000 год. приводить до часткового фазового переходу у зразках 10ScSZ (рівень вмісту ромбоєдричної фази на рівні 10 %) (рис. 1.7)

Всі названі вище процеси ведуть до зниження провідності при роботі при високій температурі.

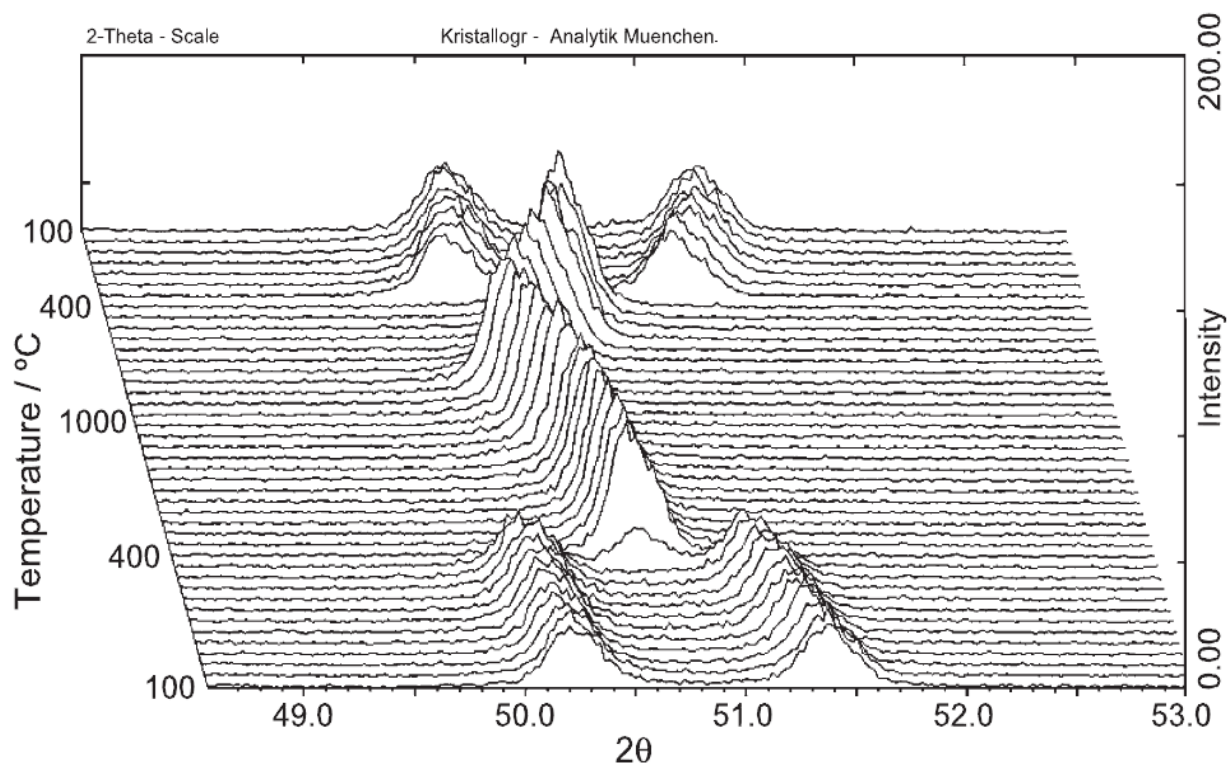


Рис. 1.6 - Типова крива високотемпературної X-променевої дифракції для 10,7ScSZ.

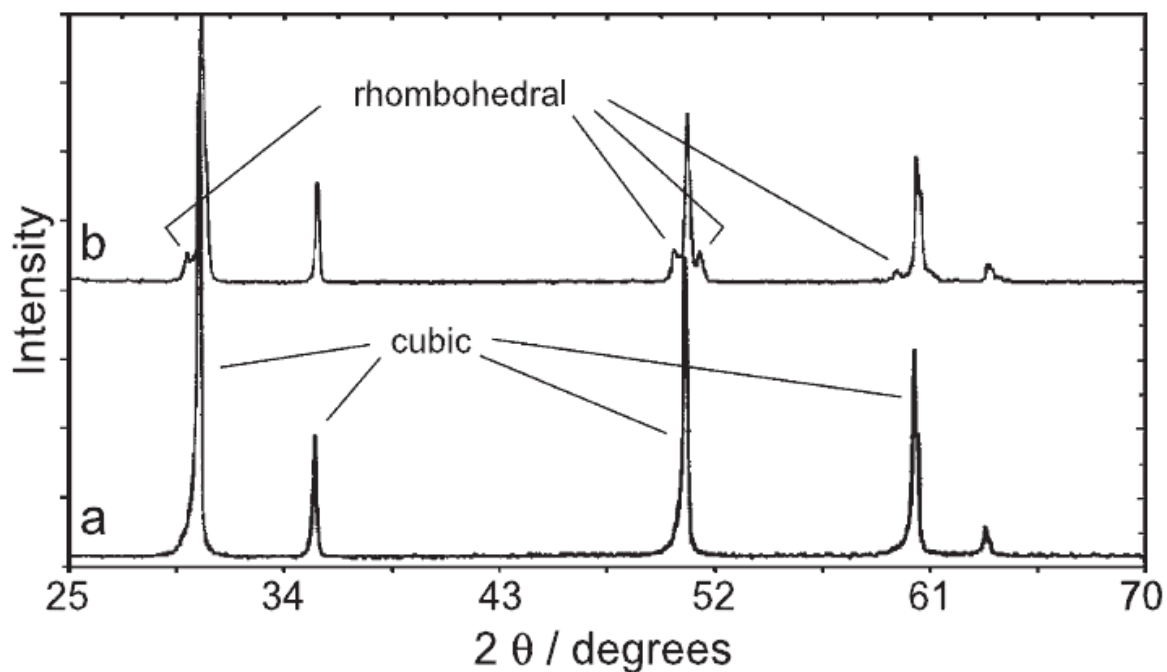


Рис. 1.7 - Типові криві X-променевої дифракції 10ScSZ електролітів: (а) без відпалу, (b) відпалених 1000 °С протягом 1000 год.

1.5. Комплексна низькотемпературна стабілізація двоокису цирконію

Крім оксидів Y_2O_3 та Sc_2O_3 для стабілізації ZrO_2 використовують також і інші оксиди перехідних та рідкоземельних металів, такі як CaO [34], La_2O_3 [35], Yb_2O_3 [20] тощо. З аналізу [20, 26, 34-37] випливає, що найвищу провідність мають склади, в яких кубічна фаза стабілізується скандієм та ітербієм.

Максимальна провідність легованого двоокису цирконію спостерігається за умови, коли концентрація домішки акцепторного типу близька до мінімуму, який необхідний для повної стабілізації фази флюоритного типу.

Останнім часом було проведено багато спроб стабілізації кубічної фази при низьких температурах, у тому числі й двома оксидами, які запобігають старінню двоокису цирконію та дозволяють застосовувати його в низько- та середньотемпературних КПК. Було запропоновано різні варіанти додаткових домішок, таких як, CeO_2 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 та Al_2O_3 TiO_2 , щоб запобігти фазовим переходам від кубічної до низькопровідних ромбоєдричної та тетрагональної фаз. Загальну картину досліджень в даному напрямку представлено на рис. 1.8.

Проте, покращення стабільності, як правило, супроводжується зниженням рівня загальної провідності (рис. 1.9)

Спроба пояснити механізм стабілізації кубічної структури двома оксидами була здійснена в роботах [30, 47]. На їхню думку, великі чотирьохвалентні катіони формують восьмикратну координацію з киснем, що веде до утворення кисневих вакансій, що є найефективнішим засобом стабілізації високотемпературної кубічної фази [34].

Остання, яка має високий опір, є метастабільною. Вона утворюється, як правило, при високотемпературному відпалі (вище $1700\text{ }^\circ\text{C}$) бездифузійним чином. При температурах, нижчих за $1200\text{ }^\circ\text{C}$, фазові співвідношення у

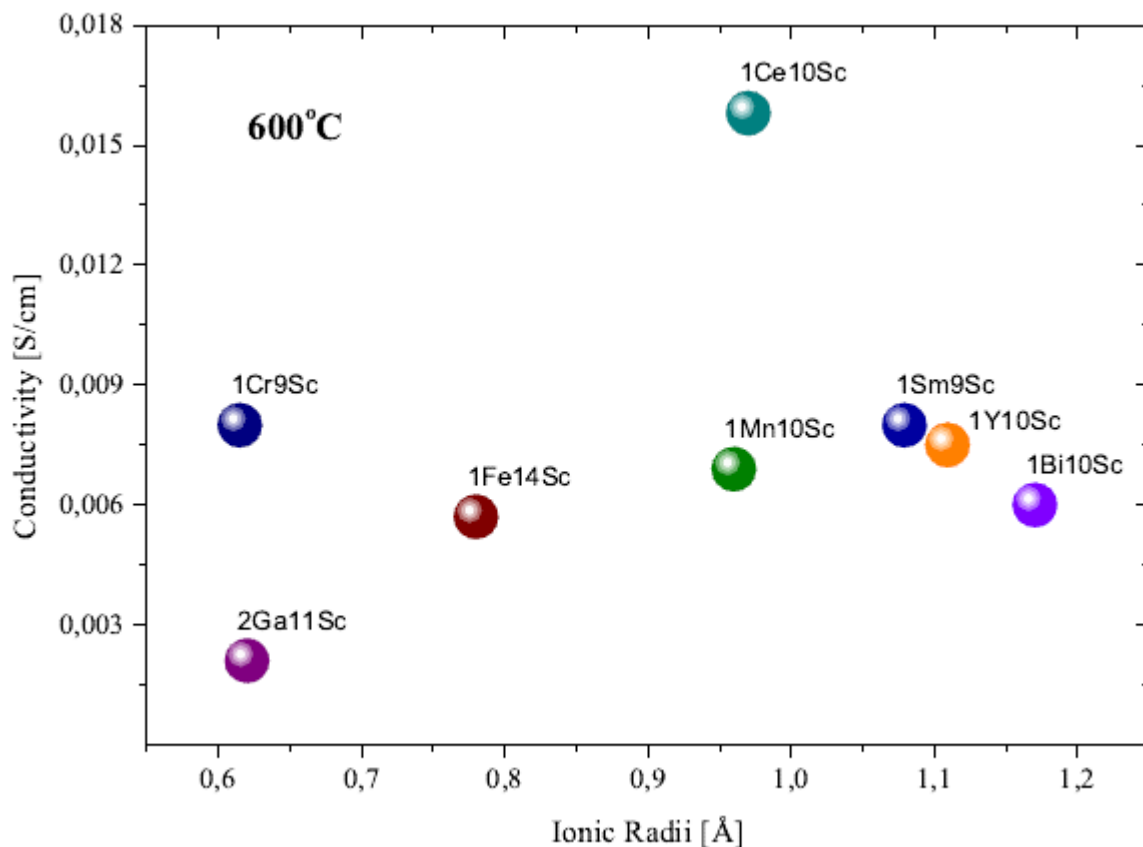


Рис. 1.8 - Провідності двоокису цирконію (xSZ) при 600 °C складної стабілізації [30, 37-44] та йонні радіуси x- стабілізатора ($\text{Cr}^{3+}(\text{VI})$, $\text{Ga}^{3+}(\text{VI})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{VIII})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{VIII})$, $\text{Ce}^{4+}(\text{VIII})$, $\text{Sm}^{3+}(\text{VIII})$, $\text{Y}^{3+}(\text{VIII})$, and $\text{Bi}^{3+}(\text{VIII})$) [45, 46].

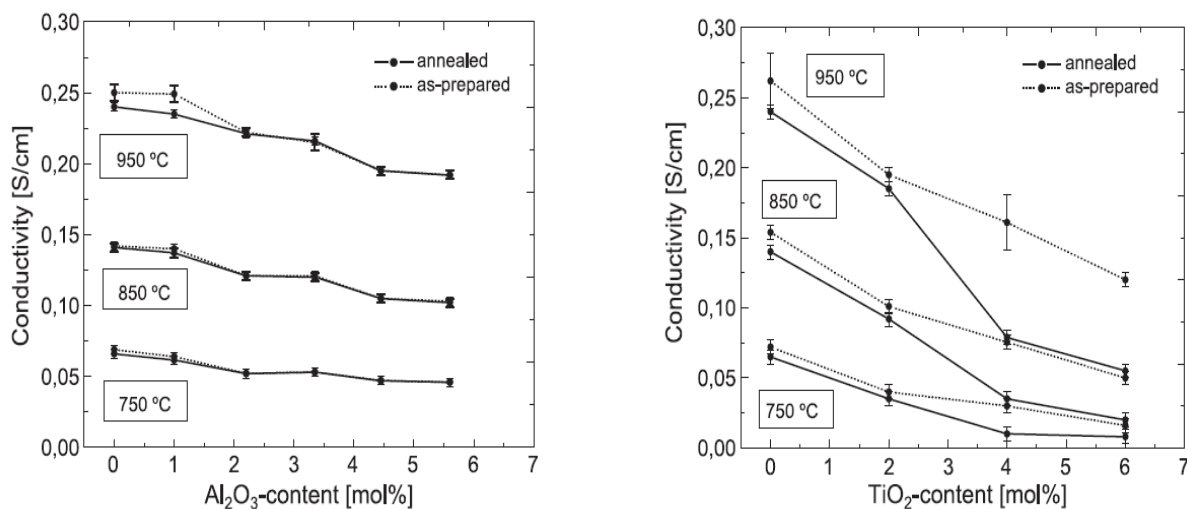


Рис. 1.9.- Провідності відпаленої та невідпаленої 10ScSZ, яка допована окисами алюмінію та титану [25].

системі ZrO_2 - Sc_2O_3 ускладнюються через появу ромбоєдричної β -фази при $\sim 12,5$ -мол. % Sc_2O_3 ($Sc_2Zr_7O_{17}$), яка теж має дуже малу електропровідність. Для реалізації потенційних можливостей складів електроліту з 6-10-мол. % Sc_2O_3 , які є перспективними з точки зору найвищої електропровідності, завжди постає завдання запобігання утворення фаз з високим опором, особливо моноклінних, легованих малою кількістю скандію, та β -фази, які можуть утворюватися через неоднорідність у розподілі хімічного складу, та після довготривалого відпалу зразків при температурах 800-1000 °C (рис. 1.10).

Більшість авторів пояснюють деградацію провідності впорядкуванням орторомбічної β - фази. Так, Vadwal et al. [25] знайшли, що 8ScSZ не є кубічною, замість цього за допомогою дифракції електронів на картині темнопольних зображень спостерігається тетрагональна симетрія (t' -фаза) [25, 48].

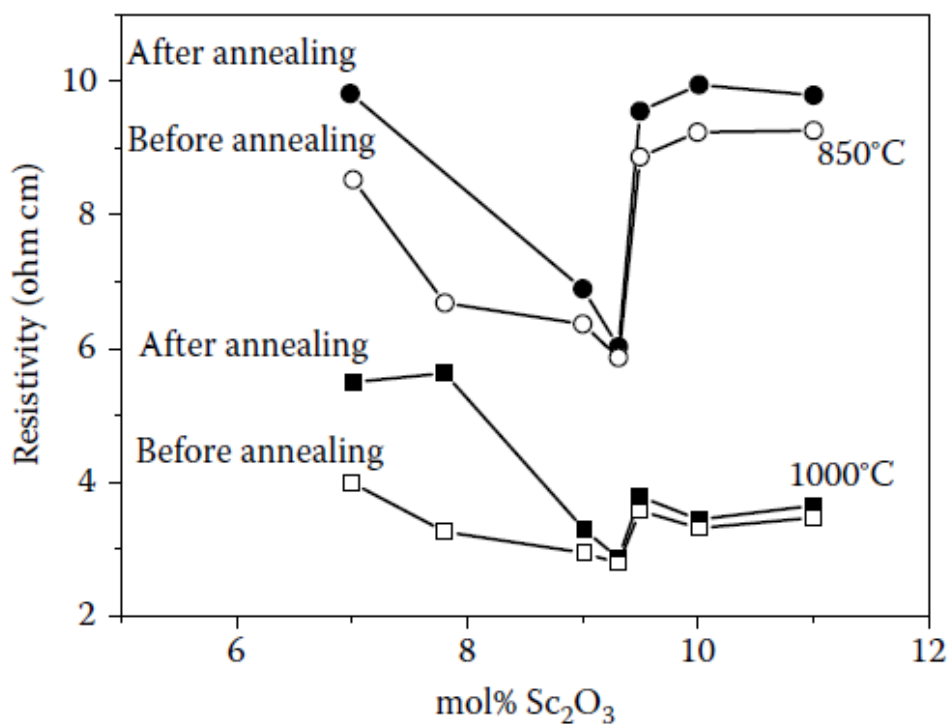


Рис. 1.10 -Залежність питомих опорів від кількості стабілізуючої складової (окису скандію) з та без відпалів.

1.6. Вплив структурних характеристик на електричну провідність

Йонна провідність по межах зерен є дуже важливим фактором, оскільки при перетині межі на ній виникає блокувальний ефект щодо транспорту йонів через неї [49].

З електричної точки зору, межі зерен складаються з зернограничного ядра та двох сусідніх шарів просторового заряду відповідно до принципової схеми, наведеної на рис. 1.11.

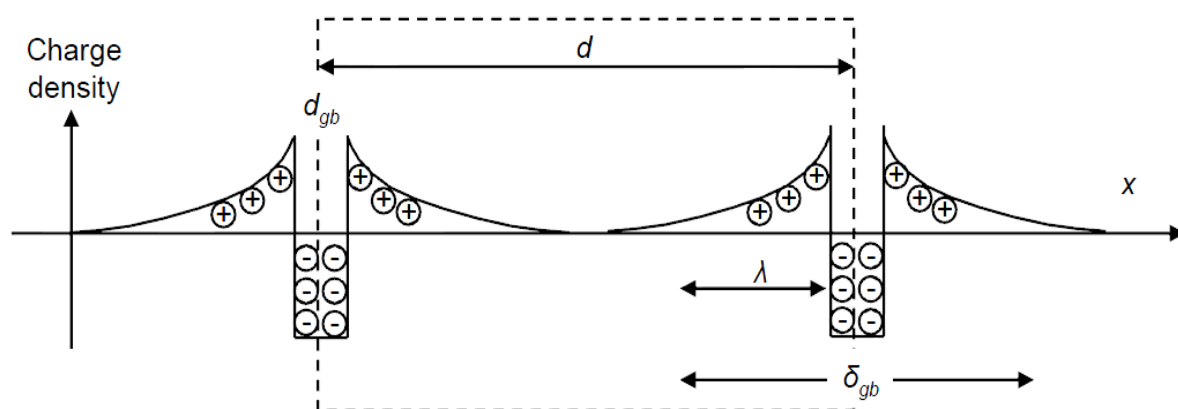


Рис. 1.11 - Схема з двома границями. Зменшення розміру зерна призводить до перекриття просторового заряду областей.

Tuller та Maier висловили припущення, що істотне зниження середнього розміру зерна в нанометрову область може привести до зростання йонної провідності через зернограничні ефекти. При цьому Майер ввів терміни тривіальних та істинних розмірних ефектів. Під істинними розуміють ті ефекти, які приводять до внутрішніх змін локальних фізичних властивостей. Так, через сегрегацію домішок на межах зерен концентрація заряду і рухливість його може бути збільшена вздовж межі зерен (чорні стрілки рис. 1.12a). Вплив потенційного бар'єру при рухові через межу зерен (білі стрілки) може бути зменшений при зменшенні розміру зерна, і, як наслідок, перетину сусідніх шарів

просторового заряду, що може призвести навіть до зростання провідності впоперек до межі зерен. Таким чином, в наносистемах через значно більшу густину меж відбувається поліпшення транспортних, а, отже, й провідних властивостей (рис. 1.12б).

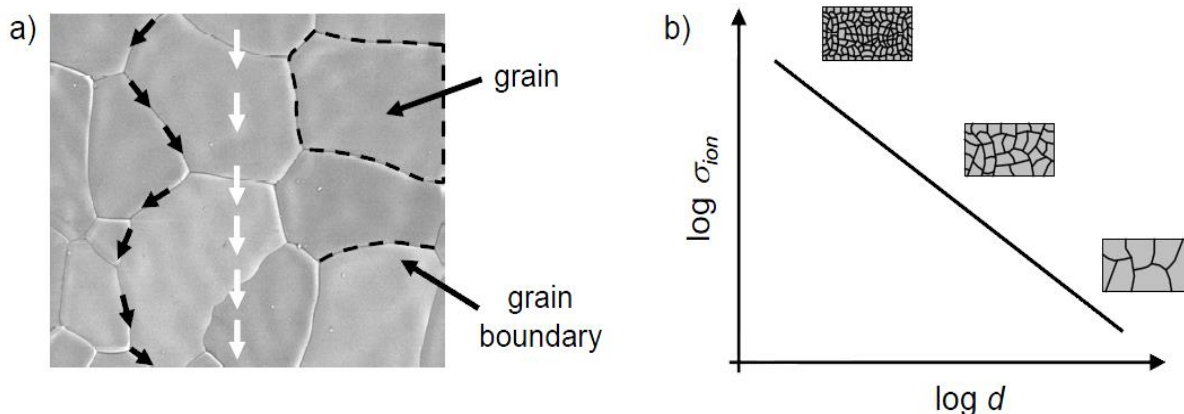


Рис. 1.12 - Принципи зереннограничного впливу на транспортні властивості: а) транспортні шляхи в полікристалічних матеріалах з позначенням складових мікроструктури; б) потенційне збільшення властивостей іонного транспорту на наномасштабі.

Вивченню впливу розміру зерна на провідність електролітної кераміки присвячено багато робіт, проте ці дані часто суперечливі.

Щодо плівок, осаджених на підкладку, отримано однозначний ріст провідності зі зменшенням розміру зерна (рис. 1.13). Нещодавно було показано, що зменшення розміру зерна може грати домінуючу роль у підвищенні йонної провідності двоокису цирконію. Для широко розповсюдженого електроліту 8YSZ енергія активації знижується з 1,23 до 0,93 eV при зниженні розміру зерна за 2,4 мкм до 20 нм. Йонна ж провідність при температурі 600 °С, яка є робочою температурою сучасних паливних комірок, зростає при цьому на два порядки [50]. Крім того, Mondal повідомив, що питома провідність границі зерна нанорозмірної тетрагональної YSZ була на 1-2 порядки вище, ніж у мікророзмірних зразків [51].

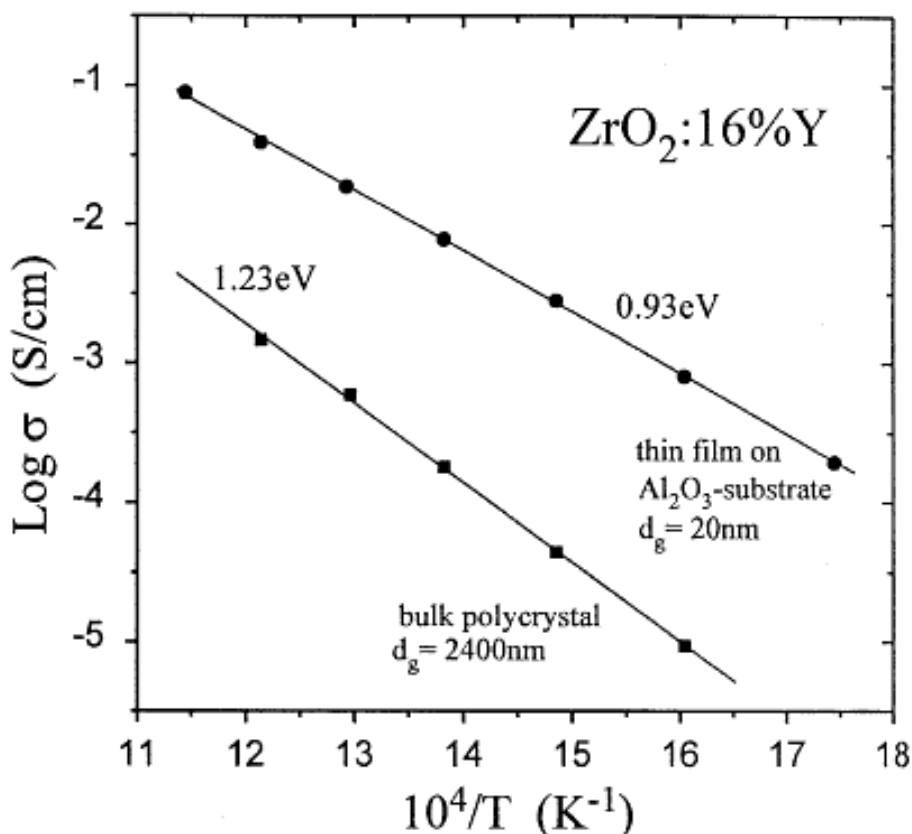


Рис. 1.13 - Температурні залежності загальної електричної провідності масивної та нанорозмірної плівкової 16YSZ.

Щодо об'ємної провідності, то вона зменшується, а питома провідність по межах зерен зростає зі зменшенням розміру зерна при 550 °C в кераміці 2,9YSZ [52].

Boulfrad з колегами [53] провели дослідження щільної кераміки з характерним розміром зерен від 25 до 242 нм, виготовленої з однофазних 8YSZ порошоків. Блокувальний ефект у нанорозмірній кераміці 8YSZ аналізували відповідно до моделі "цегла-шар". Зменшуючи розмір зерна нижче 100 нм, блокувальний ефект меж зерен досягає максимуму чутливості до щільності меж зерен. Зменшення питомої провідності меж зерен зі зменшенням розміру зерна пов'язаний з виснаженням кисневих вакансій в шарах просторового заряду. Проте, навіть у цьому випадку провідність меж зерен була набагато нижчою за об'ємну провідність. При цьому, як не

дивно, зменшення розміру зерна привело до зниження провідності (рис. 1.14).

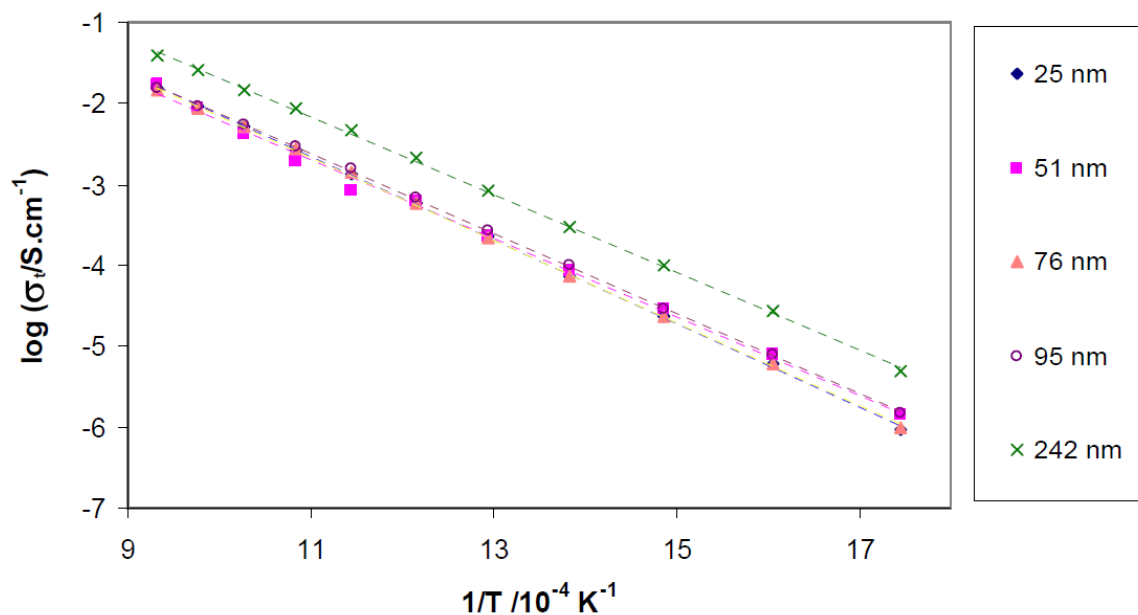


Рис.1.14 - Загальна провідність масивної 8YSZ кераміки з різним середнім розміром зерна

Узагальнені дані щодо впливу поруватості на електричну провідність наведено в табл. 1.1 [54].

Таблица 1.1

Вирази можливих залежностей електричної провідності від загальної поруватості.

Authors	Year	Relative conductivity ($\sigma_R = \sigma_E/\sigma_0$)	Upper boundary condition $\sigma_R \rightarrow 1$?	Lower boundary condition $\sigma_R \rightarrow 0$?
Maxwell	1873	$\frac{2(1-\theta)}{2+\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Fricke	1924	$\frac{1-\theta}{1+a\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Loeb [3]	1954	$(1-b\theta)$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1/b$
Murabayashi et al.	1969	$[3(1-\theta)^c - 1] \left(\frac{1-\theta}{2+\theta} \right)$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Aivazov et al.	1971	$\frac{1-\theta}{1+d\theta^2}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Meyer	1972	$\frac{e(1-\theta)}{e+\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Schulz	1981	$(1-\theta)^f$ (closed porosity)	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
McLachlan	1986	$\left(1 - \frac{\theta}{\theta_c}\right)^{\frac{3}{2}\theta_c}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow \theta_c$
Montes et al.	2003	$\left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^2$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow \theta_M$

1.7. Вплив структурних особливостей на механічні характеристики кераміки

Проблема визначення аналітичних залежностей міцності матеріалу від його структурних параметрів має тривалу історію. Так, для аналізу впливу поруватості P на міцність σ найбільш розповсюдженими і відомими ще з 50-х років ХХ століття є ступенева залежність, вперше запропонована М. Бальшиним [55],

$$\sigma = \sigma_0(1 - P)^m \quad (1.1)$$

та експоненційна за Є. Ришкевичем [56]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-bP}, \quad (1.2),$$

де m — цілий показник, а b — безрозмірний коефіцієнт, які відмінні для різних матеріалів. В роботах [57, 58] наголошується, що поруватість є винятково впливовим фактором цілого ряду механічних і електричних властивостей, що дозволило авторам нехтувати впливом інших структурних параметрів.

Наявні в літературі дослідження впливу розміру зерна d на міцність σ [59, 60] базуються головним чином на адаптації до цього явища теорії Гриффітса [61]. Як відомо, теорія розроблена автором для "безструктурного" матеріалу — скла з припущенням, що розмір дефекту, який ініціює руйнування, в структурованому полікристалевому матеріалі корелює з розміром зерна. У цьому випадку:

$$\sigma \propto d^{-1/2} \quad (1.3).$$

Кнудсен [60] узагальнив одержані практичним шляхом дані, що

$$\sigma \propto d^{-a} \quad (1.4),$$

і запропонував об'єднану залежність, яка одночасно описує впливи

розміру зерна і поруватості. Виходячи з наявних даних, він визначив, що

$$\sigma = \sigma_0 \cdot k \cdot d^{-a} \cdot e^{-bP} \quad (1.5),$$

де a — змінний показник, а k — розмірний коефіцієнт.

Необхідно також нагадати, що Карніґлія [62] вперше запропонував застосувати для опису залежності міцності кераміки від розміру структурної складової (зерна) вираз, схожий на раніше застосований для опису залежності межі текучості сталей від розміру зерна:

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (1.6).$$

Стосовно матеріалів на основі двоокису цирконію, то слід згадати роботу [63], де було досліджено вплив поруватості на пружні модулі (рис. 1.15), міцність та тріщиностійкість 16YSZ.

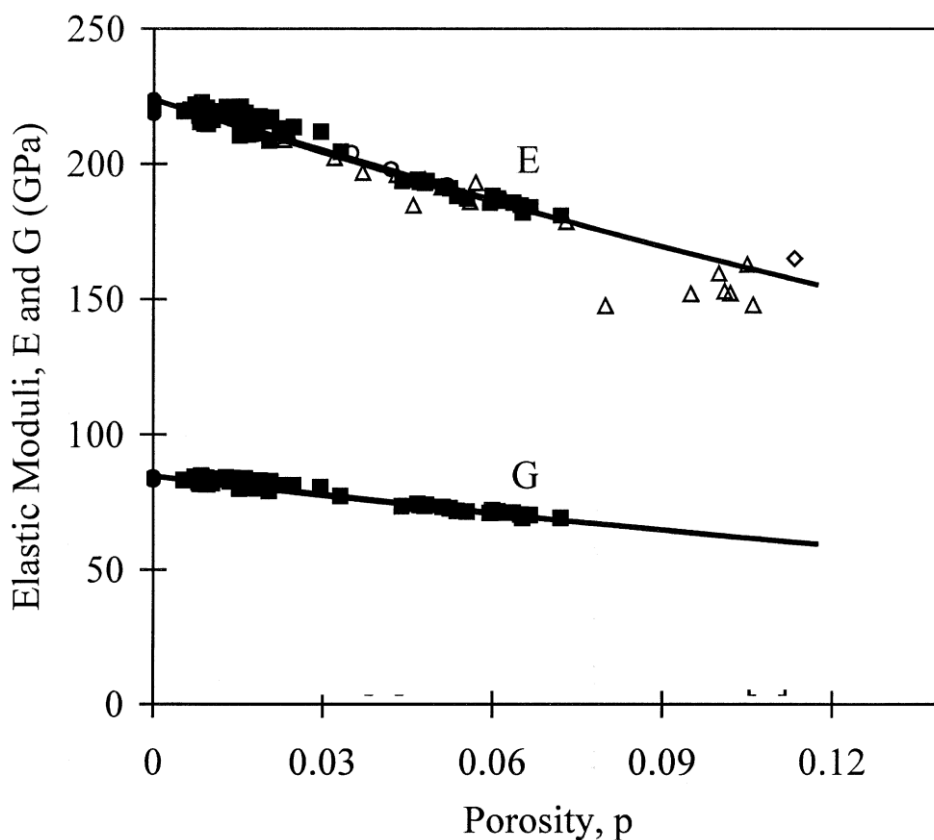


Рис. 1.15 - Залежності модулів пружності та зсуву від поруватості 16YSZ кераміки.

1.8. Твердофазне спікання кераміки

Спіканням називають нагрівання і витримку порошкової формовки при температурі нижче точки плавлення основного компонента з метою забезпечення заданих механічних і фізико-хімічних властивостей. У процесі спікання заготовка або вільно насипаний порошок перетворюються в міцне керамічне тіло з властивостями, які наближаються до властивостей компактного (безпористого) матеріалу. Спікання у вирішальній мірі визначає кінцеві властивості порошкових матеріалів і виробів. Основними параметрами процесу спікання є температура, швидкість нагріву, середовище, в якому він протікає.

При нагріванні порошкових формовок відбувається складний комплекс різноманітних фізико-хімічних явищ, що протікають одночасно або послідовно. Під час спікання відбувається зміна розмірів, структури і властивостей вихідних порошкових тіл, протікають процеси поверхневої, граничної і об'ємної само- і гетеродифузії, різноманітні дислокаційні явища, здійснюються перенесення речовини через газову фазу, хімічні реакції, релаксація мікро- і макронапружень, рекристалізація частинок і ін. В даний час не існує загальноприйнятого визначення процесу спікання [64].

Рушійна сила спікання - надлишкова поверхнева енергія системи, що виявляється в поверхневому натягу, яка прагне скоротити площу вільної поверхні.

Механізми переносу речовини можуть бути різними (рис. 1.16): в'язка течія, об'ємна і поверхнева дифузія, дифузія по границі зерна, випаровування-конденсація.

З атомістичної точки зору перенесення речовини при спіканні визначається відмінностями в значенні тисків і змін вільної енергії на поверхнях з різною кривизною. Вплив посилюється, коли радіуси кривизни менше декількох мікрометрів. При спіканні велика роль дефектів

структури і домішок. Це є однією з головних причин того, що керамічна технологія базується на дисперсних матеріалах з невеликими розмірами частинок. Отримання кераміки з хімічно чистих вихідних матеріалів ускладнюється, тому що спікання ускладнюється і зберігається значна пористість. Оцінку спікання проводять за допомогою різних показників: уявна щільність, пористість, зміна маси, інше. При описі структури матеріалу, що спікається, виділяють три принципово відмінних станів порошкового тіла (рис. 1.17), кожний з яких відповідає певній стадії.

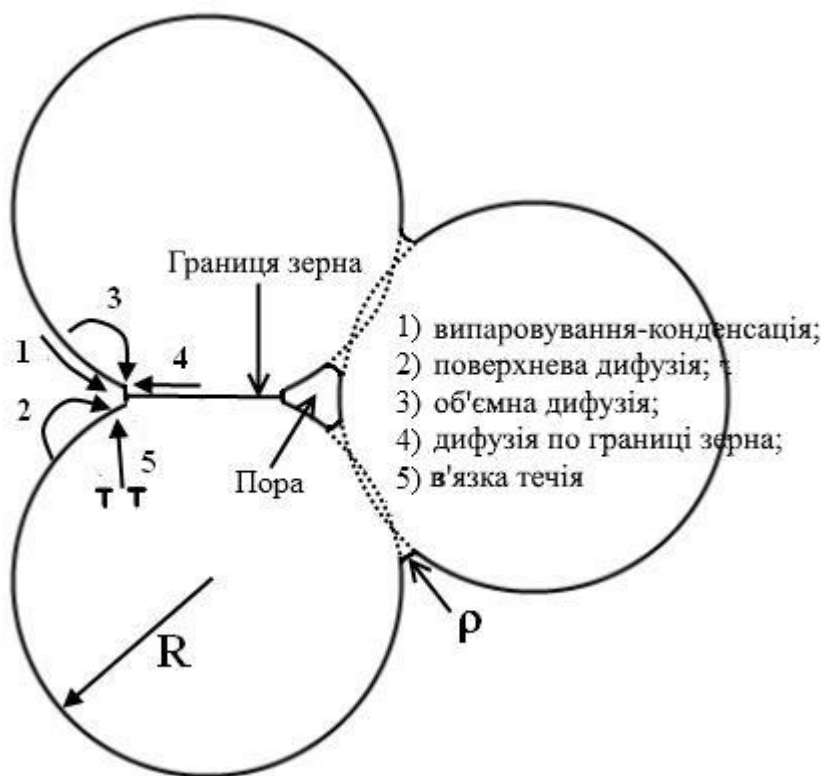


Рис. 1.16 – Механізми масопереносу при спіканні порошкових тіл. R – радіус кристаліту, ρ – радіус шийки.

На першій (початковій) стадії відбувається припікання кристалітів (часток) один до одного, що супроводжується збільшенням площі контакту між ними. З підвищенням температури відбувається інтенсивне зростання контактів, зближення частинок і значне ущільнення, але механічна

міцність збільшується мало. Пори перешкоджають переміщенню границь між кристаллитами, і вони ще не є границями зерен. Загальна пористість змінюється в основному за рахунок відкритих пор. Вочевидь, при такому зближенні частинок великого значення набувають сили Ван-дер-Ваальса; ущільнення відбувається в результаті ковзання частинок залишковими напруженнями після пресування, а також, що найбільш ймовірно, силами поверхневого натягу, значення яких велике для малих частинок і пор (<10 мкм) і еквівалентно капілярному тиску. Можливий тут і механізм поверхневої дифузії. Рушійні сили створюються в основному надлишковою поверхневою енергією в системі.

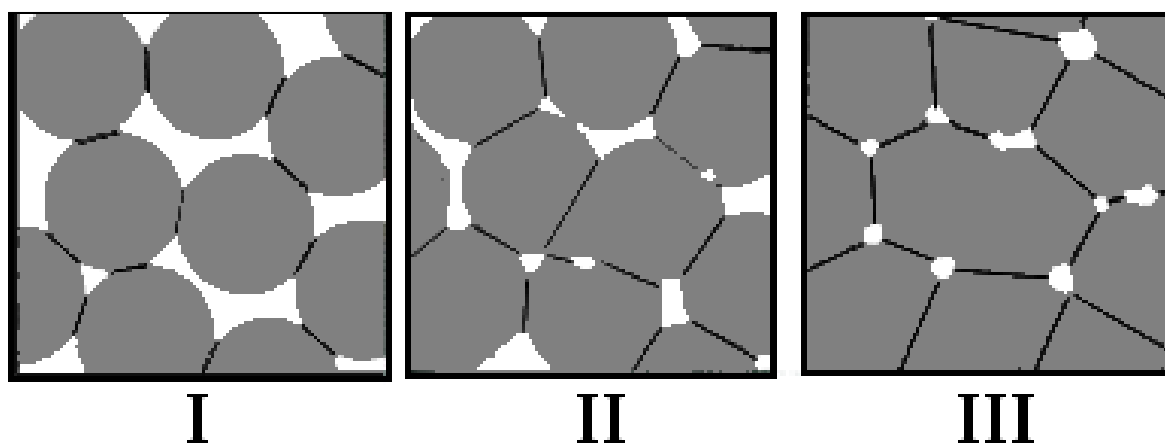


Рис. 1.17 - Стадії спікання кераміки: I – початкова, II – проміжна, III – заключна.

На другій стадії пористе тіло може бути представлено у вигляді сукупності двох фаз - фази речовини (частки) і фази «порожнечі» (пори). Проміжна стадія характерна припіканням частинок в зонах контактів (рис. 1.17), які починають ущільнюватися. Утворюється сітка зерен. Пори, що мають вид сполучених каналів, поступово зменшуються і утворюють ізольовані області, які можуть розміщуватися як по границях зерен, так і всередині їх. Зі збільшенням щільності зростає і механічна міцність матеріалу. Результируюча сил, що діють на будь-яку поверхню частинок, спрямована всередину зерна і завжди має тенденцією до скорочення

поверхні. Рушійна сила тим більше, чим більше поверхнева енергія, значення на якій росте зі збільшенням кривизни поверхні. При спіканні порошків зонами з більшою кривизною є місця контактів частинок, тому за рахунок їх зменшується пористість і загальна поверхня. На проміжній стадії перенесення речовини може здійснюватися всіма механізмами, але тільки в'язка течія і об'ємна дифузія забезпечують ущільнення матеріалу. Поверхнева дифузія і перенесення через газову фазу не є спіканням.

Для третьої стадії характерною є зникнення окремих пор і дефектів решітки в результаті зменшення вільної поверхні. В результаті відбувається заліковування пор; коалесценція пор, яка веде до зменшення їх поверхні при незмінному об'єму за рахунок злиття; збірна рекристалізація, що приводить до зменшення загальної поверхні меж зерен.

Вважається, що структурні параметри керамічного матеріалу безпосереднім чином залежать від температури T_s та режиму (часу) спікання [65].

Для кінцевої стадії спікання некомпактованого нанорозмірного порошку в роботі [66] запропоновано використовувати такий вид залежності розміру зерна від температури спікання T_s :

$$d^n = d_0^n + k \cdot \exp(-U_{gg} / RT_s) \quad (1.7),$$

де n — показник ступеню росту зерна, який опосередковано визначається переважним механізмом росту зерна і змінюється від 1 до 4, а в деяких випадках досягає 20; U_{gg} — енергія активації росту зерна; k — розмірний коефіцієнт.

Для випадку ізотропного розподілу поруватості можна оцінити її зміну через зміну розміру зразка:

$$\frac{\Delta l/l}{T_s} = \exp(-\frac{mE_a}{RT_s}), \quad (1.8),$$

де m — показник, який залежить від переважного механізму дифузії та складає $1/3$, $1/2$, 1 .

Висновки до Розділу 1

Коли проблема енергетичної безпеки є чи не найгострішою проблемою, яка постала перед людством, тому на часі пошук та розвиток ефективних та екологічних альтернативних джерел енергії, одним з яких є паливні комірки, чільне місце серед яких займають твердотільні (керамічні) паливні комірки, оскільки вони є толерантними до вибору палива, мають чи не найвищий строк експлуатації та не потребують дорогих каталізаторів.

Чи не найперспективнішим базовим матеріалом для КПК є системи на основі ScSZ, оскільки вони показують найвищу провідність через усіх систем на основі двоокису цирконію, проте їх суттєвим недоліком є нестабільність електричної провідності в процесі роботи КПК, а отже вони потребують додаткової стабілізації іншим йоном, щоб запобігти утворенню високоопірних фаз.

Незважаючи на те що ці системи є досить розповсюдженими до застосування та їх електричні властивості та фазові рівноваги достатньо вивчені, проте недостатньо уваги приділено вивченню механічної поведінки, що є дуже важливим фактором при застосуванні електролітнесучої конструкції. Окрім того мало та відокремлено згадується про вплив структури вихідних порошків на формування структури кераміки, яка має критичне значення на одержані властивості кераміки.

В зв'язку з цим актуальними є дослідження процесів формування кераміки з порошків різних типів, механічної та електричної поведінки створеної кераміки, оскільки ці знання дозволять отримувати кераміку з наперед заданими структурою та властивостями.

Тому метою роботи слід обрати встановлення закономірностей утворення структури, яка визначається властивостями вихідних порошків і температурою їхнього спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних (твердих) електролітів на прикладі стабілізованого у низькотемпературній кубічній фазі двоокису цирконію $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$. Для успішного виконання поставленої задачі слід виконати такі завдання:

Виготовити зразки твердих керамічних електролітів $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ з максимально можливими варіаціями поруватості, розміру ефективної структурної складової (зерна) та мікромеханізмів руйнування, як показника стану меж зерен, без застосування додаткових модифікаторів.

Дослідити еволюцію структури кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ та проаналізувати зміни розміру ефективної структурної складової і загальної поруватості в залежності від властивостей порошків і температури їхнього спікання.

Вивчити вплив структурних особливостей на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних електролітів.

Узагальнити залежність міцності від комплексного впливу структурних особливостей з врахуванням зміни мікромеханізму руйнування.

Список літератури, використаної в Розділі 1

1. *О.К. Давтян.* Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. Изд. АН СССР, М., 1947.
2. *Васильев О.Д.* / Паливні комірки. / О.Д. Васильев, В.В. Бурдін // Електроінформ. – 2004. – 1. – С. 10-12.
3. *Grove W.R.* On Voltaic Series and the Combination Of Gases by Platinum / W.R. Grove // *Phylos. Mag.* – 1839. –V.14. – P. 41-43.
4. *Nernst W.* Uber die elektrolytische Leitung Fenster Kopper bei sehr hohen Temperaturen / Nernst W. // *Z.Elektrochem.* – 1899. – V.6. – P. 41-43.
5. *Steele B.C.H.* Materials for fuel-cell technologies / B.C.H. Steele, A.Heinzel // *Nature.* – 2001. – V.414. – P. 345-352.
6. *Stambouli A.B.* Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy / A.B. Stambouli, E. Travensa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2002. – V.6. – P. 433-455.
7. *Haile S.* Materials for fuel cells / S. Haile // *Materials Today.* – 2003. – V.6(3). – P. 24-29.
8. *N.Q. Minh T. Takahashi.* Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science, 1995.
9. *Lawlor V.* Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities) / V. Lawlor. // *Journal of Power Sources.* –2013. – 240. P 421-441.
10. *Kilner J.A* Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells / J.A/ Kilner, M. Burriel. // *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH.* – 2014. – VOL. 44, – P.365-393.
11. *Shiqiang (Rob)Hui* at all. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources.*172, 2, 2007, pp. 493-502.

12. *Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda and N. Imanishai, Electrical Conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln = Lanthanides) System", Solid State Ionics, Volume 121, Issue 1-4, p. 133-139, 1999.*

13. *J. Simonin, "Das elektrische Betriebsverhalten der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Betriebstemperatur", Diploma Thesis, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany, 2006.*

14. *S.P.S. Badwal and K. Foger, Mater. Forum 21 (1997) 187.*

15. *S.P.S. Badwal, Solid State Ionics 52 (1992) 23.*

16. *M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, and E. Sumerville, J. Solid State Chem. 1 (1970) 545.*

17. *R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, and V.A. Patel. System zirconia-scandia. Journal of the American Ceramic Society, 60(9-10), 399–403, 1977.*

18. *M.J. Bannister and P.F. Skilton, J. Mater. Sci. Lett. 2 (1983) 561.*

19. *F.M. Spiridonov, L.N. Popova, and R.Ya. Popil'skii, J. Solid State Chem. 2 (1970) 430.*

20. *O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, Solid State Ionics 79 (1995) 137.*

21. *F. Boulc'h and E. Djurado, Solid State Ionics 157 (2003) 335.*

22. *Kosacki I., Anderson H., Mizutani Y., Ukai K. Nonstoichiometry and electrical transport in Sc-doped zirconia. Solid State Ionics, 152–153, 2002, p. 431–438.*

23. *Kilner J.A., Brook R.J., A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides, Solid State Ionics, 1982, Vol. 6, P. 237-252.*

24. *Физическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1990.*

25. *C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, and M. Schnfller, Solid State Ionics 176 (2005) 261.*

26. *S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, and D. Milosevic, Solid State Ionics 136–137 (2000) 91.*

27. *S.P.S. Badwal*, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, and J. Drennan, *Solid State Ionics* 109 (1998) 167.
28. *H. Yamamura*, N. Utsunomiya, T. Mori, T. Atake, *Solid State Ionics* 107 (1998) 185.
29. *S. Terauchi*, H. Takizawa, T. Endo, S. Uchida, T. Terui, M. Shimada, *Mater. Lett.* 23 (1995) 273.
30. *Y. Arachi*, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate, C. Tamakoshi, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A520.
31. *R. Chiba*, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, *Solid State Ionics* 104 (1997) 259.
32. *T. Ishii*, *Solid State Ionics* 78 (1995) 333.
33. *K. Nomura*, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 132 (2000) 235.
34. *J.H. Gong*, Y. Li, Z.L. Tang, and Z.T. Zhang, *Mater. Lett.* 46 (2000) 115.
35. *M.H. Zhou* and A. Ahmad, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 218.
36. *P. Thangadurai*, V. Sabarinathan, A. Chandra Bose, and S. Ramasamy, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1905.
37. *D.K. Hohnke*, *J. Phys. Chem. Solids* 41 (1980) 777.
38. *A.D. Neuimin*, Y.N. Karavaev, and S.F. Pal'guev. Structure and electrical conductivity of ZrO_2 - Sc_2O_3 - Fe_2O_3 materials. *Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR*, 21:132–141, 1974.
39. *Y.N. Karavaev*, A.D. Nuimin, and S.F. Pal'guev. Effect of oxides of iron, chromium, titanium, and rare-earth elements on formation of solid solutions with cubic structure in the Sc_2O_3 - ZrO_2 system. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 21(7):1172–1175, 1985.
40. *T.I. Politova* and J.T.S. Irvine. Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells— influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{(89)}$. *Solid State Ionics*, 168(1-2):153–165, 2004.

41. *D.S. Lee*, W.S. Kim, S.H. Choi, J. Kim, H.W. Lee, and J.H. Lee. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, 176(1-2):33–39, 2005.
42. *Y.N. Karavaev*, A.D. Neumimin, and E.G. Vovkotrub. Phase composition, electrical conductivity, and stability of ZrO₂-Sc₂O₃-Cr₂O₃ solid electrolytes. *Inorganic Materials*, 40:1073–1078, 2004.
43. *M. Hirano*, T. Oda, K. Ukai, and Y. Mizutani. Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties. *Solid State Ionics*, 158(3-4): 215–223, 2003.
44. *D. Peck*, R. Song, J. Kim, T. Lim, D. Shin, D. Jung, and K. Hilpert. Electrical conductivity of scandia stabilised zirconia for membranes in solid oxide fuel cells. In S.C. Singhal and J. Mizusaki, editors, *Solid Oxide Fuel Cell IX*, volume 2, pages 947–953. The Electrochemical Society, 2005.
45. *R.D. Shannon* and C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*, B25:925–946, 1969.
46. *R. D. Shannon*. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32:751–767, 1976.
47. *K. Ukai*, Y. Mizutani, Y. Kume, in: H. Yokogawa, S.C. Singhal (Eds.), *Proc. of the 7th Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochem. Soc. Inc, NJ, 2001, pp. 375–383.
48. *S.P.S. Badwal* and J. Drennan, *Solid State Ionics* 53–6 (1992) 769.
49. *X. Guo* and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 148 (3) (2001) E121.
50. *I Kosacki* et al, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1225–1233.
51. *P. Mondal*, A Klein, W. Jaegermann, H. Hahn, *Solid State Ionics* 118 (1999) pp. 331-339
52. *X. Guo*, R. Waser, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 151–210.
53. *S. Boulfrad*, L. Dessemond, E. Djurado. Grain Size Dependence of Ionic Conductivity in 8YSZ Nanostructured Ceramics for IT-SOFC. *Book of*

- abstracts of 7th European SOFC Forum, 2006.
54. *J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas. Appl. Phys. A 92, (2008) 375–380.*
55. *Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. — М. : Металлургия, 1972.*
56. *Андриевский Р. А. Прочность тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский. — М. : Металлургия, 1974.*
57. *Фирстов С. А. Структура и прочность порошковых материалов / С. А. Фирстов, М. Шлесар. — К. : Наук. думка, 1993.*
58. *Скорород В. В. Физико-механические свойства пористых материалов // Порошковая металлургия. — К. : Наук. думка, 1977.*
59. *Rice R. W. Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics // Treatise on Mater. Science and Technology / Ed. R. K. MacCrone. — New York: Academic Press. — 1977. — 11.— P. 199—381.*
60. *Knudsen F. P. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1959. — 42(8). — P. 376—388.*
61. *Griffith A. A. // Trans. Roy. Soc. (London). — 1921. — A221. — P. 163—198.*
62. *Carniglia S. C. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1965. — 48(11). — P. 580—583.*
63. *J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas. Appl. Phys. A 92, (2008) 375–380.*
64. *Mohamed N. Rahaman. Ceramic-Processing-and-Sintering. 2nd Edition. New York. 2003. 875p. <https://www.crcpress.com/Ceramic-Processing-and-Sintering/Rahaman/p/book/9780824709884>*
65. *D. Rollett, A. P. Brahme, and C. G. Roberts. An Overview of Accomplishments and Challenges in Recrystallization and Grain Growth. Materials Science Forum Vols. 558-559 (2007) pp. 33-42.*
66. *Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В. В. Скорород. — К. : Наук. думка, 2007.*

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Вхідні матеріали

Як вхідні матеріали були використані порошки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$: з розробленого В.Г. Верещаком і виготовленого на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (УКР) за технологією [1] та комерційні порошки Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo (DKKK), Японія і Praxair, США.

2.2. Способи одержання масивної кераміки

Для одержання зразків кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ з максимальними змінами структурних характеристик були використані дві схеми.

Заготовки діаметром 15 мм. і товщиною ~ 2 мм були скомпактовані за допомогою ОП при тиску в ~ 30 МПа і спечені при різних температурах в інтервалі $1250 - 1550$ °С зі швидкістю нагріву/охолодження 200 °/год. та ізотермічній витримці 1,5 год. у повітряній печі.

Заготовки розміром $8 \times 12 \times 80$ мм. були скомпактовані за допомогою ХП в інтервалі тисків $100-1000$ МПа і спечені при 1500 °С зі швидкістю нагріву/охолодження 200 °/год. та ізотермічній витримці 1,5 год. у повітряній печі.

2.3. Методи дослідження структурних характеристик

Структурні дослідження порошоків і матеріалів на їхній основі проводились методами електронної скануючої (СЕМ) і трансмісійної мікроскопії (ТЕМ, ВТЕМ).

Скануюча електронна мікроскопія, зламів та поверхонь керамік,

проводились на мікроскопі JEOL Superprobe-733.

Дослідження будови порошків та керамік методом трансмісійної електронної мікроскопії проводились на мікроскопі JEM-100CX та ВТЕМ на приладі Hitachi STEM HD-2700.

Фазовий склад досліджували методом х-променевої дифракції на ДРОН-3М. Зйомку проводили в інтервалі кутів $20-100^\circ 2\Theta$ в $\text{CuK}\alpha$ -випроміненні. Крок сканування складів $0,05^\circ 2\Theta$, з витримкою на кожную точку 20 сек. Розмір рентгенівських блоків розсіяння розраховували за методом Вільямсона-Хола.

Розміри первинних частинок та видимих складових структури (зерен) визначали як за допомогою програмного комплексу Image Lab та imageJ, так і методом косих зрізів з фотографій зламів та поверхонь.

Поруваність визначали методом гідростатичного зважування з розділенням внеску закритої та відкритої поруватості.

Розподіл розмірів агломератів визначали методом лазерної гранулометрії, який заснований на залежності ефективності розсіювання світла дисперсним середовищем від розміру оптично непроникних частинок, що входять в його склад, за допомогою приладу Horiba LA-950.

Вивчення хімічного складу поверхневих шарів порошків проводили на однополюсному мас-спектрометрі MS-7201. Для отримання вторинних йонів зразки бомбардували променем йонів аргону з енергією 3KeV і щільністю струму $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Було виконано два типи вимірювань, а саме з реєстрацією оглядових спектрів у діапазоні мас 10-150 і йонних струмів окремих мас 45 (Sc), 61 (ScO), 90 (Zr), 106 (ZrO) і 140 (Ce). Вимірювання проводили у процесі безперервного бомбардування циклами. Оглядові спектри - безперервно по 6 циклів, а розподіл означених елементів – по глибині послідовним бомбардуванням. Товщину шарів обчислювали з часу бомбардування.

Для визначення питомої поверхні досліджуваних порошків використовували хроматографічний метод термодисорбцією за ГОСТ

28794-90. Основою методу термодисорбції є фізична адсорбція газу поверхнями досліджуваного зразка і еталону хроматографічного матеріалу при температурі нормальної точки кипіння адсорбата (температурі адсорбції) та десорбції адсорбованого газу при нагріванні до кімнатної температури. Дослідження питомої поверхні матеріалів проводили на приладі Сорбтометр Р2. У якості адсорбата використовували азот, а газ-носія – гелій.

2.4. Методи дослідження міцності кераміки

Випробування на три точковий згин проводили відповідно до ГОСТ Р 50526-93 [2].

Межу міцності на згин вираховували, як,

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{F_{\text{макс}} \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (2.1),$$

де $F_{\text{макс}}$ – максимальна сила, прикладена до зразку, L – відстань між опорами, b – ширина зразка, h – висота зразка.

Дискові зразки випробовували на двовісний вигин схемою навантаження – «кулька на кульках», коли навантаження кулькою здійснюється по центру зразка, розташованого концентрично на трьох кульових підпорах [3-4]; межу міцності розраховували як:

$$\sigma = \frac{3P(1 + \nu)}{4\pi \cdot t^2} \cdot Y \quad (2.2)$$

де σ – міцність; P – тиск навантаження; ν – коефіцієнт Пуассона; π – константа Піфагора ($\pi = 3,14$); t – товщина зразка; Y визначається як:

$$Y = 1 + 2 \ln(a / b) + [(1 - \nu) / (1 + \nu)] \cdot [1 - (b^2 / 2a^2)] (a / R)^2 \quad (2.3)$$

де a – радіус підтримуючого кола з шарів; b – ефективний радіус контакту в точці навантаження $b = t/3$; R – радіус зразка; t – товщина зразка.

2.4. Метод дослідження електричної провідності кераміки

Питому електропровідність визначали методом імпедансної спектроскопії через питомий електроопір (ASR) за методикою описаною в [5]. Типовий графік імпедансу з еквівалентною схемою та поясненнями наведено на рис. 2.1.

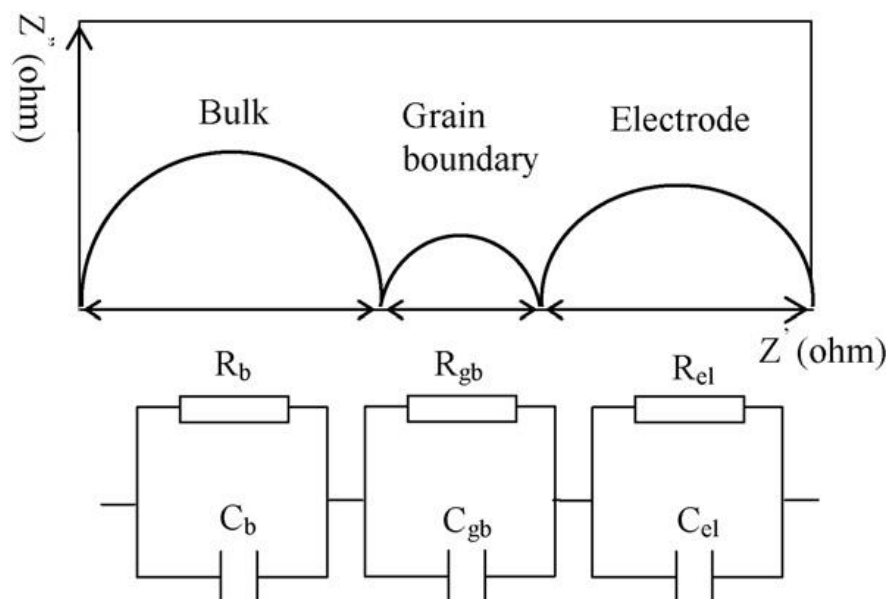


Рис 2.1 - Ілюстрація типового графіку імпедансу з еквівалентною схемою.

Розрахунки проводились використовуючи співвідношень:

$$\sigma_b = \frac{H}{A \cdot R_b} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{H}{A \cdot R_{gb}} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{\sigma_{tot}} = \frac{1}{\sigma_b} + \frac{1}{\sigma_{gb}} \quad (2.6)$$

де H – товщина зразку(таблетки), A – площа зразку(таблетки), R_b та R_{gb} - опори зерна та границі зерна.

Список літератури, використаної в Розділі 2

1. *H. Inaba, H. Tagawa*. Solid State Ionics, 83, (1996) 1-16.
2. https://standartgost.ru/g_50526-93
3. Tentative test method for biaxial flexure strength of ceramic substrates.
– Standart F.394-74T of ASTM Committee F-1 on Electronics.
4. *R. Thiruvengadaswamy, R.O. Scattergood et al*. Scripta Metalurg., 24, (1991) 2529-2532.
5. *(Rob) Hui, Justin Roller*. Journal of Power Sources, Vol. 172(2) (2007) 493-502.

РОЗДІЛ 3

УТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ КЕРАМІКИ $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$

Процесам утворення полікристалічного матеріалу з вихідних дисперсних матеріалів (порошків) присвячено багато, які на тепер вже стали класичними, зокрема слід згадати роботи [1-4].

Проте, зазвичай вплив особливостей вихідного матеріалу – порошку, який сам є об'єктом фізичного дослідження не береться до уваги. Як і те, що практично неможливо змінювати якусь структурну характеристику, не змінюючи при цьому всіх інших.

Нашим завданням було на прикладі кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ дослідити еволюцію структури та проаналізувати зміни розміру ефективної структурної складової і загальної поруватості в залежності від властивостей порошків і температури їхнього спікання. Для цього, щоб запобігти появі додаткових неконтрольованих параметрів були виготовлені зразки твердих керамічних електролітів $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ [5] з максимально можливими варіаціями поруватості, розміру ефективної структурної складової (зерна) та мікромеханізмів руйнування, як показника стану меж зерен, без застосування додаткових модифікаторів.

3.1. Структура вихідних порошків

3.1.1. Хімічний аналіз $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ порошків

Хімічний аналіз $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ порошків (їхніх домішків), зроблений у хімічній лабораторії ВДГМК (табл. 3.1) методом мокрої хімії, вказує на наявність суттєвої кількості окисів кремнію та алюмінію в порошку ВДГМК (УКР) та на досить велику кількість окисів кремнію та титану в порошку, виробленому Прахаіт. Порошок виробництва ДККК, є досить

чистим по усіх домішках, де домішки визначаються на рівні тисячних долей відсотка [6-8]. А отже ми маємо як вихідні: два порошки технічної чистоти (ВДГМК та Praxair) та один хімічної чистоти (DKKK).

Таблиця 3.1

Домішки, які були виявлені у 1Ce10ScSZ порошках

Домішки, вагові %	Виробник		
	ВДГМК	DKKK	Praxair
SiO ₂	<0.05	<0.004	<0.05
Fe ₂ O ₃	0.01	0.004	0.01
Al ₂ O ₃	0.025	<0.002	0.005
TiO ₂	0.01	0.001	0.14
CaO	0.01	0.001	<0.01
MgO	0.02	-	<0.01
Na ₂ O	0.008	0.0024	0.002
K ₂ O	0.0028	-	0.0007

3.1.2. X-променевий аналіз 1Ce10ScSZ порошків

Результати X-променевого фазового аналізу порошків наведено в рис. 3.1. Як помітно всі три порошки є кубічними. Єдине, що їх розрізняє, є ширина основної лінії (111), яка є найширшою для порошку ВДГМК, а найвужчою – для порошку Praxair, що свідчить про різницю у розмірі первинних частинок порошку.

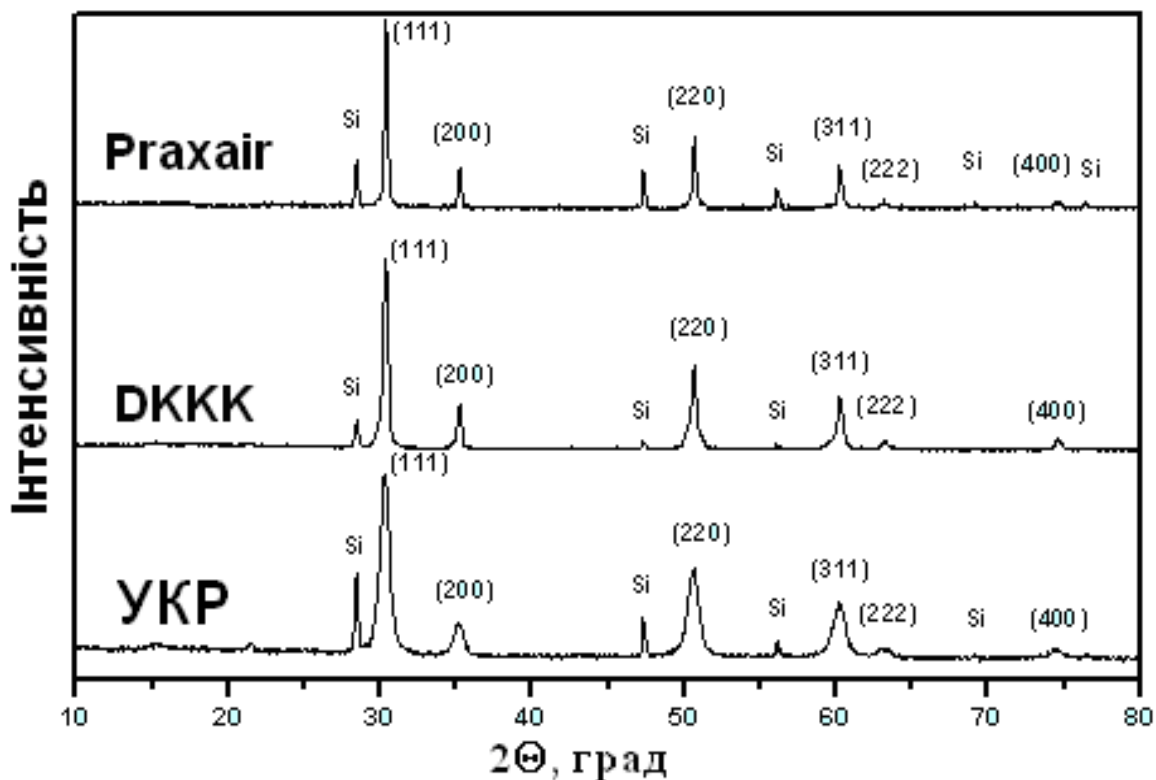


Рис. 3.1 - Типові X-променеві дифрактограми порошків $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, (лінія Si є реперною).

3.1.3. Морфологія $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ порошків

Дані щодо розміру первинних частинок, агломератів та питомої поверхні порошків наведено у табл. 3.2. Видно, що порошок УКР складається з найдрібніших первинних частинок в ~ 10 нм, що майже на порядок менше за розміри первинних частинок порошків DKKK і Praxair, що підтверджується як розрахунком з X-променевих кривих методом Вільямсона-Хола, так і аналізом зображень, одержаних за допомогою високороздільної трансмісійної мікроскопії. Проте він є й найбільш агломерованим, на відміну бімодального розподілу агломерації в порошках

DKKK і Praxair (рис. 3.3а і б). Але при цьому має найбільшу питому поверхню в $48 \text{ м}^2/\text{г}$, виміряну за методом БЕТ, що свідчить про наявність значної кількості внутрішньо агломератних відкритих пор.

Розміри первинних частинок, агломератів та площа питомої поверхні
порошків двоокису цирконію

Тип	Порошок виробник	Розмір агломератів, мкм	Розмір блоків розсіяння з X-променевого аналізу методом Williamson-Hall, нм	Розмір первинних часток за програмою аналізу зображень, нм	Питома поверхня, м ² /г
I	ВДГМК (Україна)	2,0 ± 0,2	11 ± 1	13 ± 2	48 ± 5
II	ДККК (Японія)	1,4 ± 0,4	73 ± 8	83 ± 20	11 ± 2
III	Praxair (США)	1,3 ± 0,3	64 ± 6	141 ± 60	5 ± 1

3.1.4. Дослідження $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ порошків за допомогою електронної мікроскопії

На рис. 3.3 та 3.4 приведено знімки, зроблені за допомогою високороздільної та звичайної трансмісійної електронної мікроскопії, досліджених порошків, які підтверджують дані інтегральних вимірювань. Помітно, що всі порошки належать до різних структурних типів. Так УКР порошок складається агломератів розміру 1-2 мкм округлих первинних частинок розміром порядку 10 нм, при цьому частинки міцно поєднані в агломератах, про що свідчить відсутність бімодальності в розмірах агломератів. Порошок Praxair складається з частинок розміром ~100 нм, які щільно поєднані в плоскі агломерати розміром порядку 1 мкм, така особливість, імовірно, пов'язана з особливостями технології виготовлення. Величина питомої поверхні засвідчує відсутність внутрішньоагломератної пористості. Бімодальність розміру агломератів пов'язана з механічним виламуванням однієї частинки з агломерату. Порошок ДККК складається з

первинних частинок розміром 80 нм, які поєднані в агломерати порядку 1 мкм з значною внутрішньо агломератною пористістю, про що свідчить як дані електронної мікроскопії, так і зростання величини питомої поверхні в

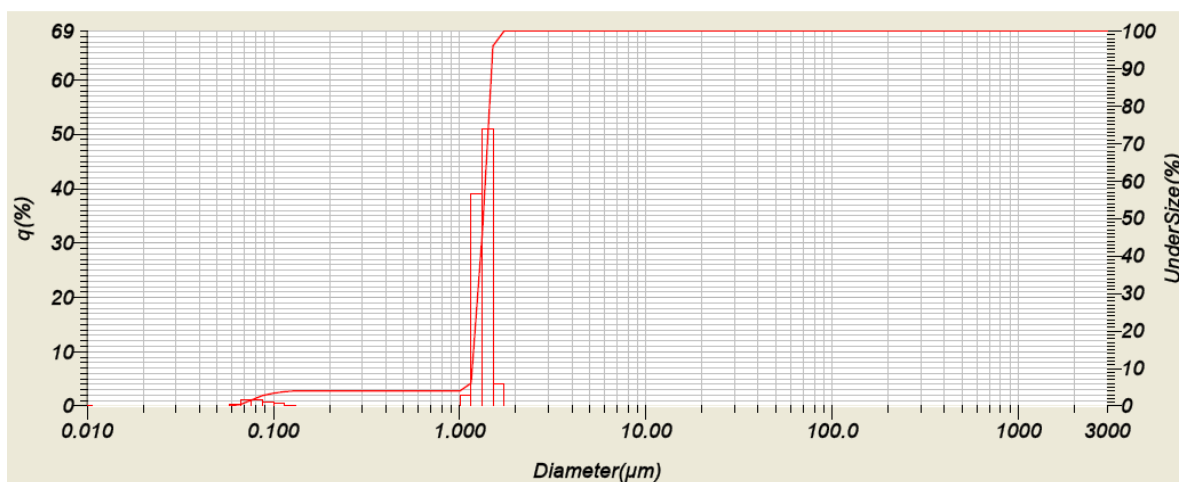
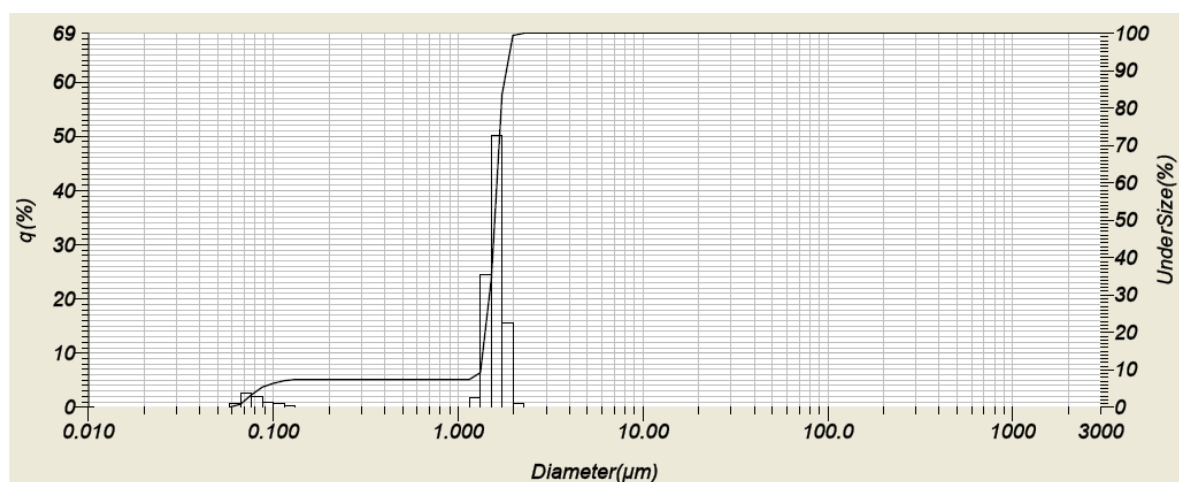
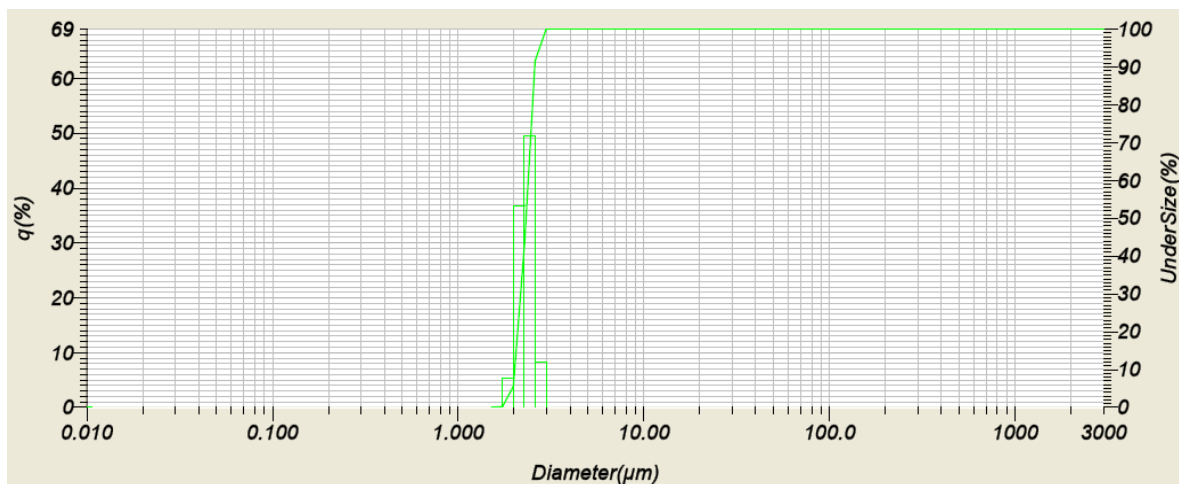
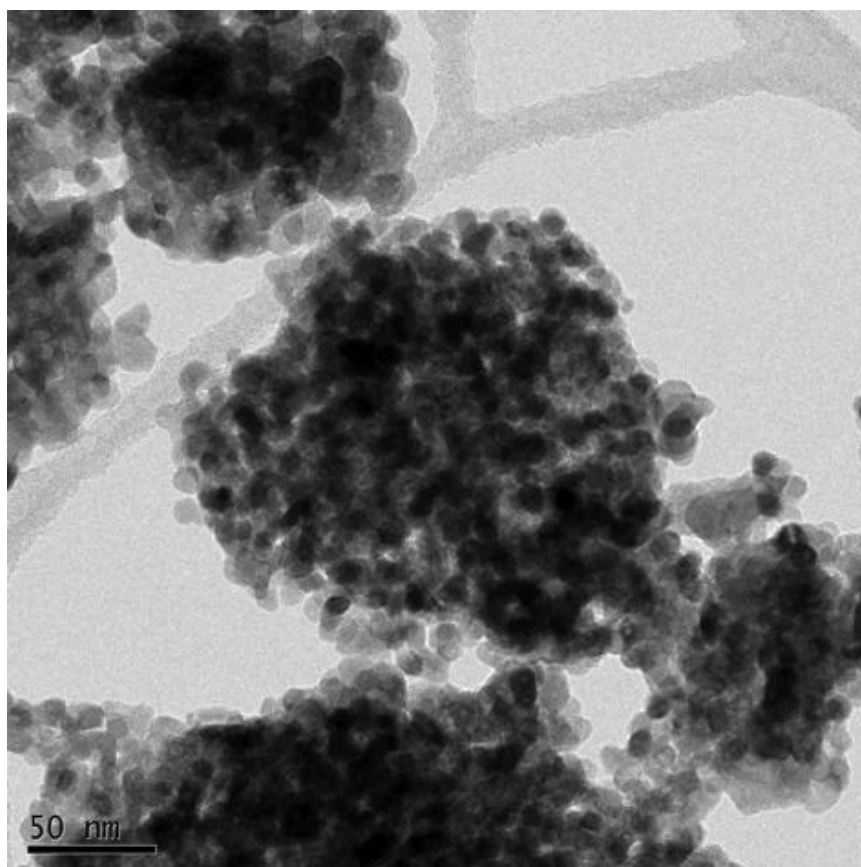
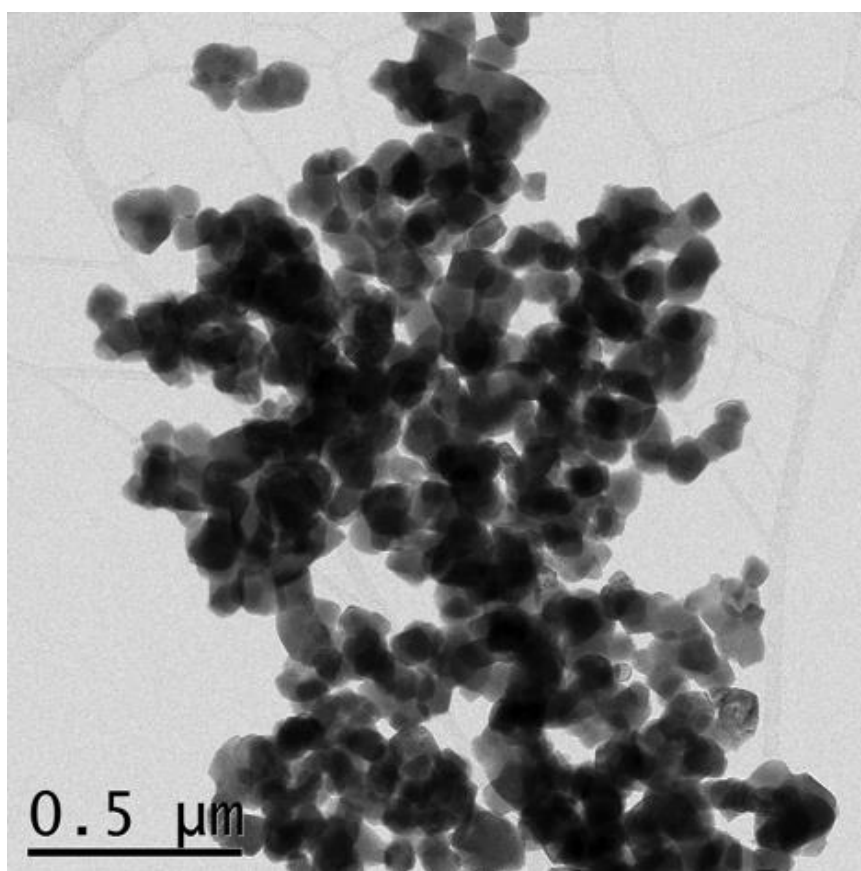


Рис. 3.2 - Діаграми розподілу агломератів за розмірами (лазерна гранулометрія): а– УКР, б – DKKK, в – Praxair.



а



б

Рис. 3.3 - Знімки (ТЕМ) 1Ce10ScSZ порошоків: а – УКР, б – DKKK, в – Прахаїр.

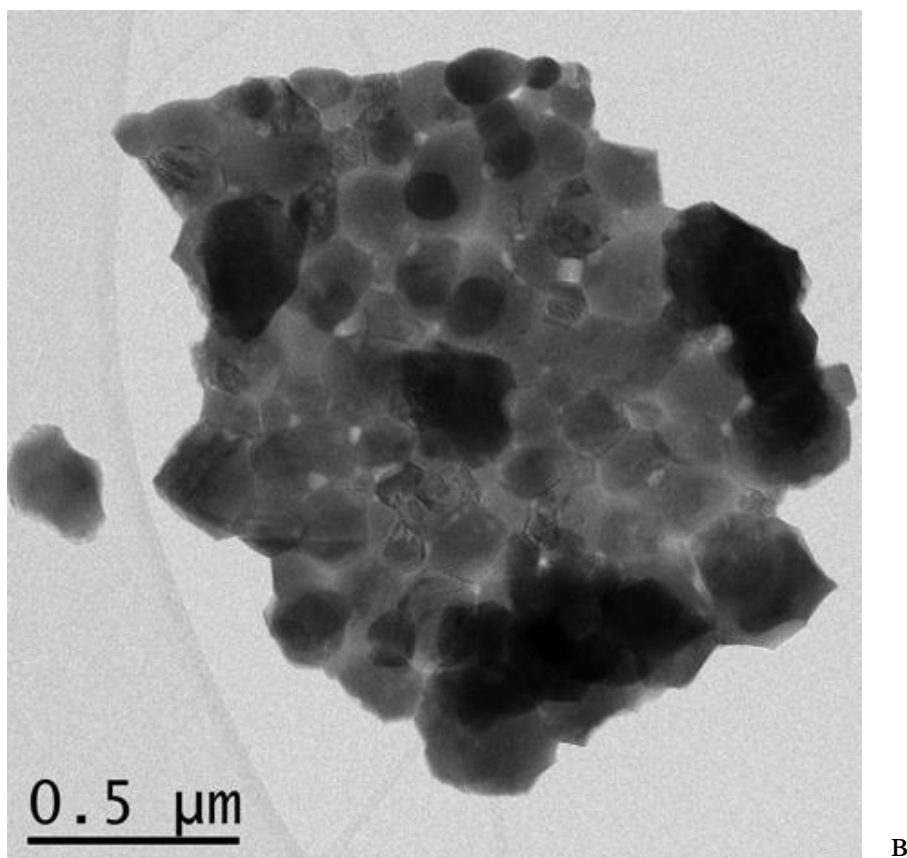


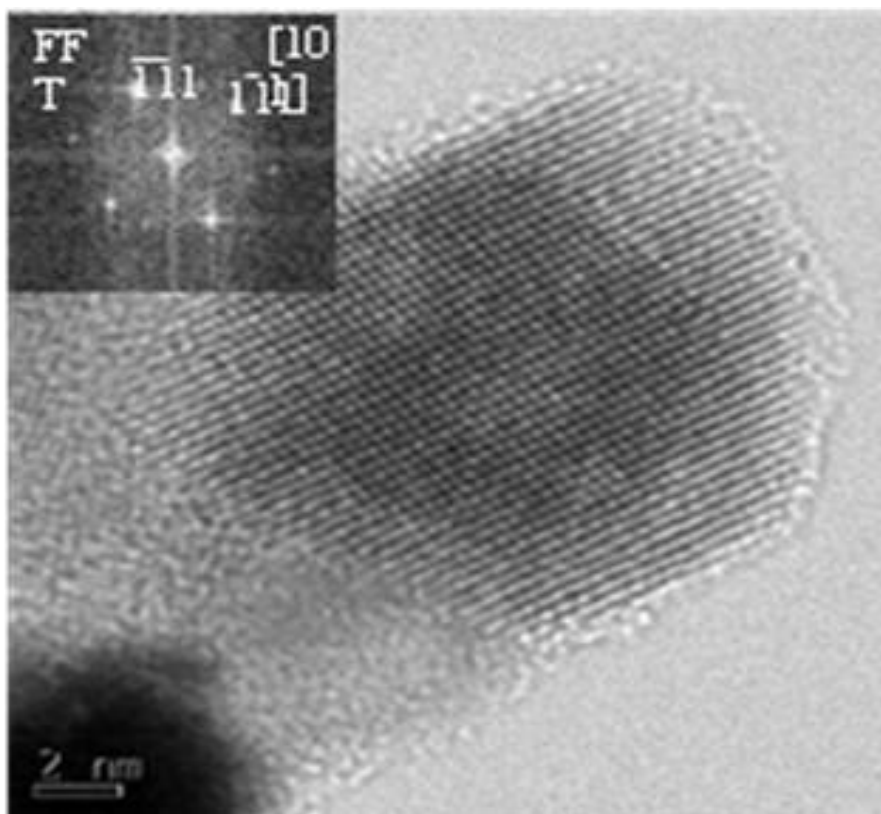
Рис. 3.3 (продовження) - Знімки (TEM) 1Ce10ScSZ порошків: а – УКР, б – DKKK, в – Прахаіг.

порівняні з порошком Прахаіг. Бімодальний розподіл агломератів свідчить про слабкий зв'язок первинних частинок в агломераті, що призводить до відділення 1-2 частинок від агломерату [9].

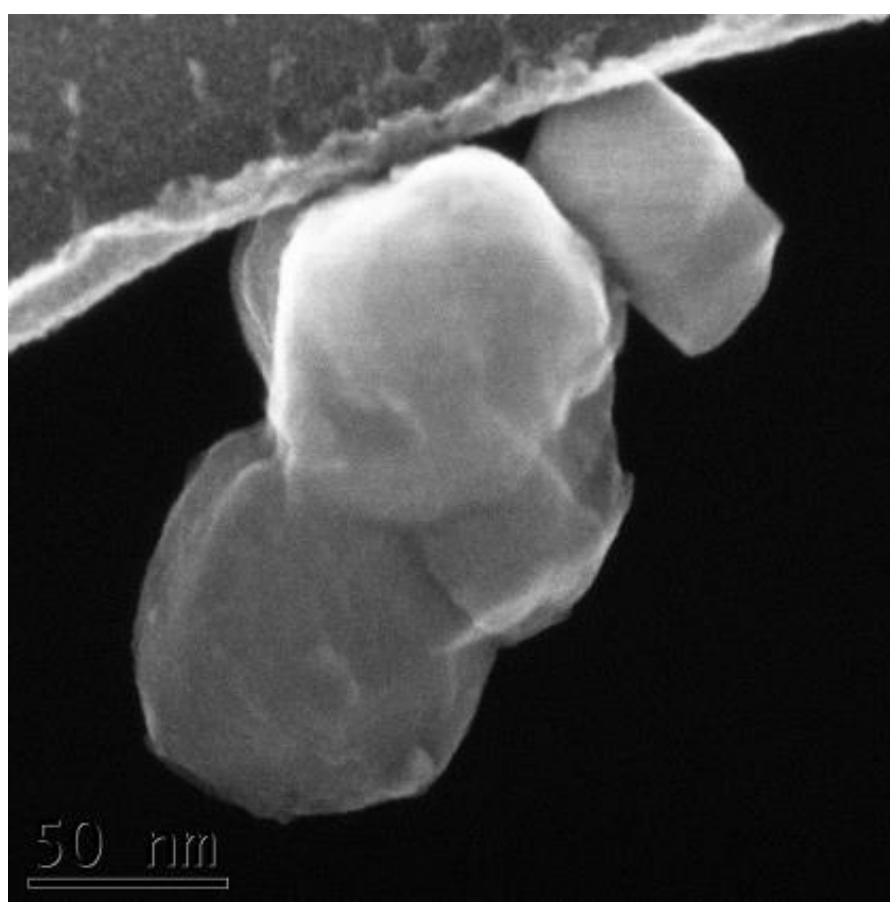
3.1.5. Дослідження розподілу основних та неосновних домішок 1Ce10ScSZ порошків

На рис. 3.5 наведені мас-спектри порошку УКР, де присутні всі домішки як в поверхневих шарах, так і в об'ємі частинок. Проте можемо відзначити тенденцію до сегрегації домішків на поверхні частинок.

SIMS дані щодо порошків Прахаіг (рис. 3.6) для поверхневого шару (а) та об'єму зразка (б) показують, що існують чіткі тенденції до сегрегації домішків на поверхні.



а



б

Рис. 3.4 - Знімки (STEM) 1Ce10ScSZ порошоків: а – УКР, б – ДККК, в – Прахаіт.

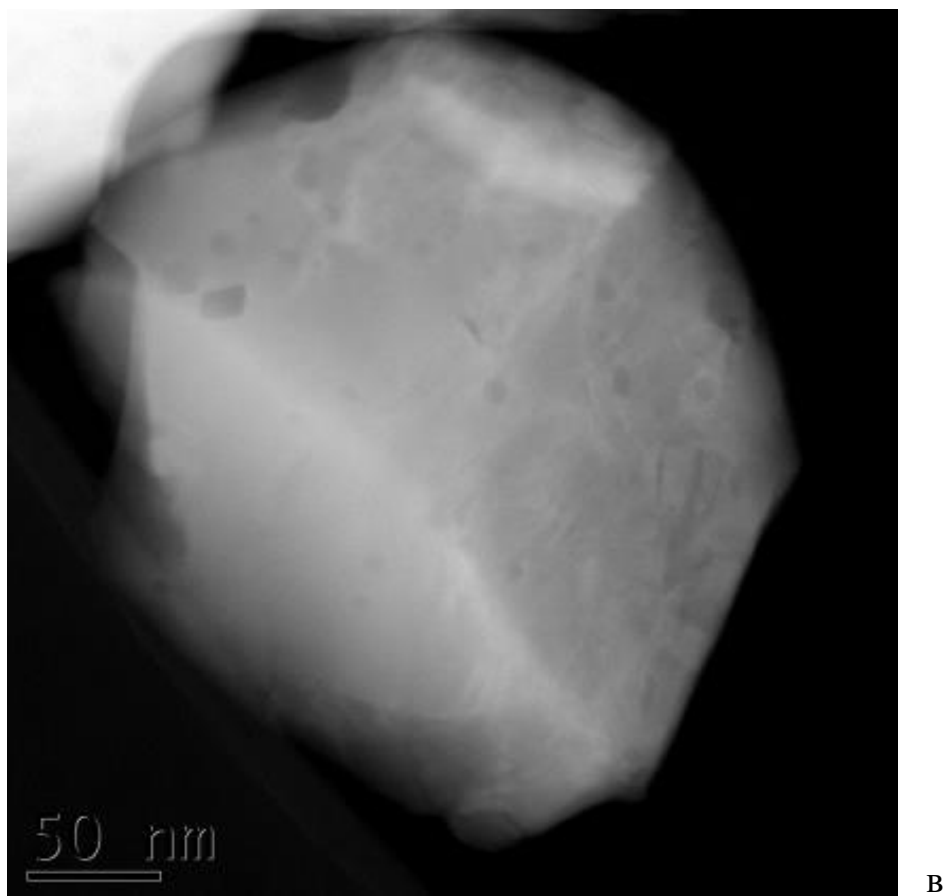


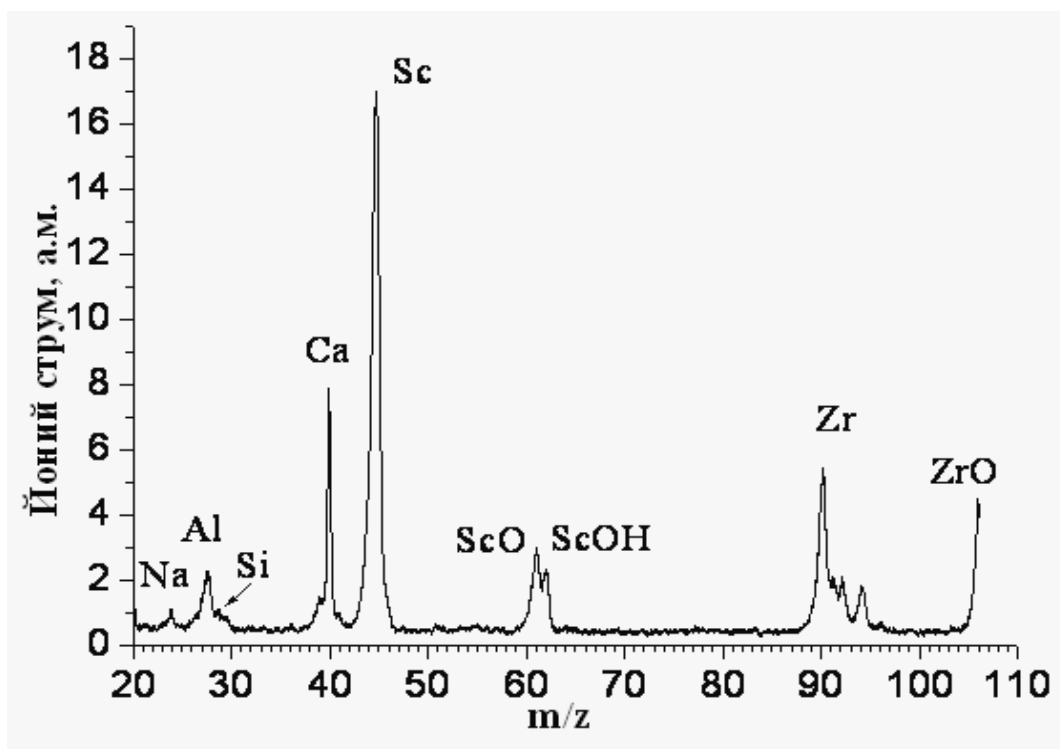
Рис. 3.4 (продовження) - Знімки (ВТЕМ) 1Ce10ScSZ порошків: а – УКР, б – ДККК, в – Прахаіг.

Порівнюючи співвідношення між вмістом окису скандію на поверхні та в об'ємі часток в порошку УКР можливо зробити висновок, що його поверхня збіднена скандієм, у той час як ситуація в Прахаіг порошку є зворотною, інтенсивність Sc від поверхні є більш високою, ніж від об'єму (порівняно з Zr). Окрім того кремній в УКР порошку знаходиться, головним чином, по поверхні частинок.

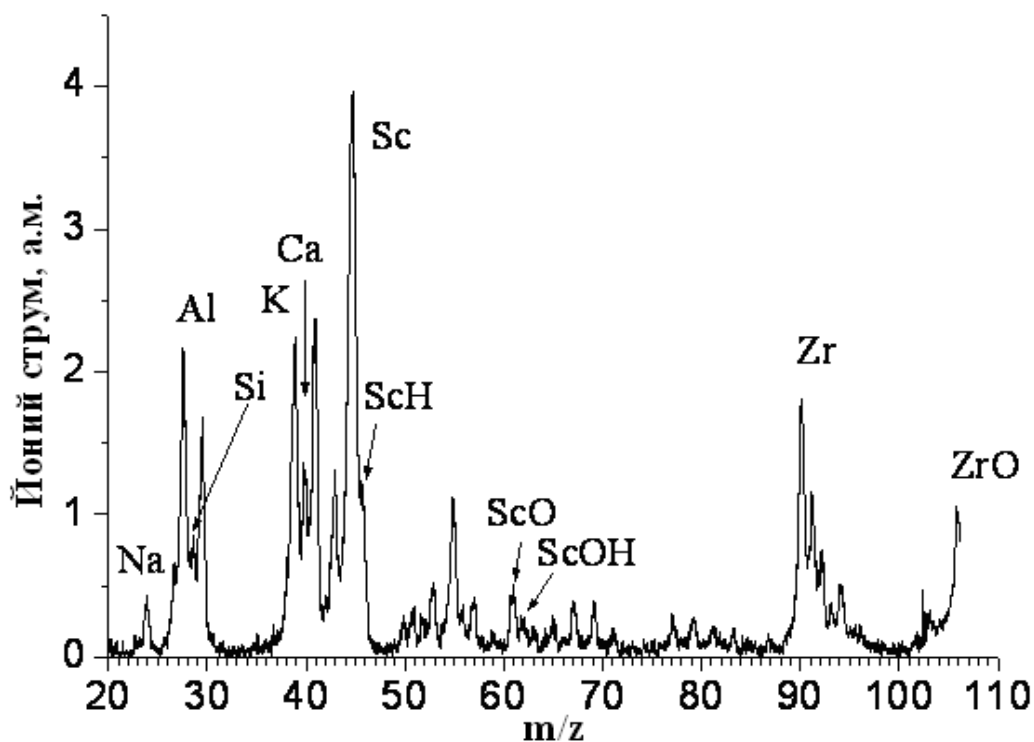
Як показав мокрий хімічний аналіз, зразок ДККК є найчистіший з низьким рівнем домішок, тому його можливо використовувати як деякий еталон. Відповідно до існуючих уявлень, окис кремнію є небажаною домішкою, за умови сегрегації на поверхнях і границях зерен призводить до зменшення питомої провідності. Окиси Al і Ti вважаються також шкідливими, тобто наявність яких приводить до зниження провідності, хоч

і не так суттєво, як Si.

Тому було детально порівняно мас-спектри по кремнію та алюмінію

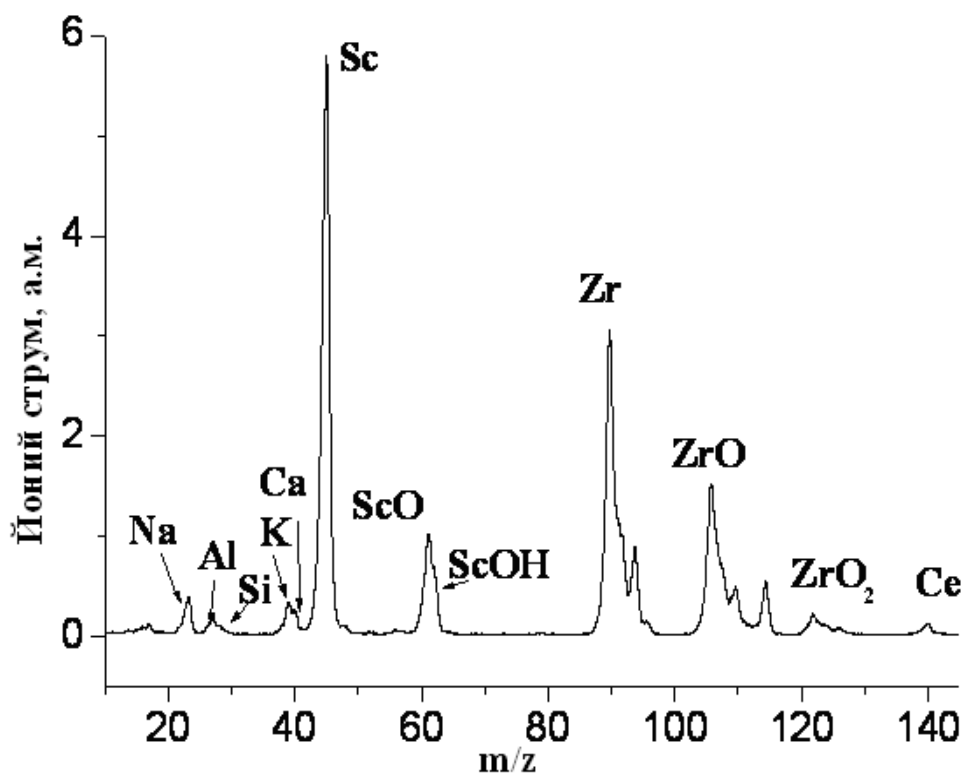


a

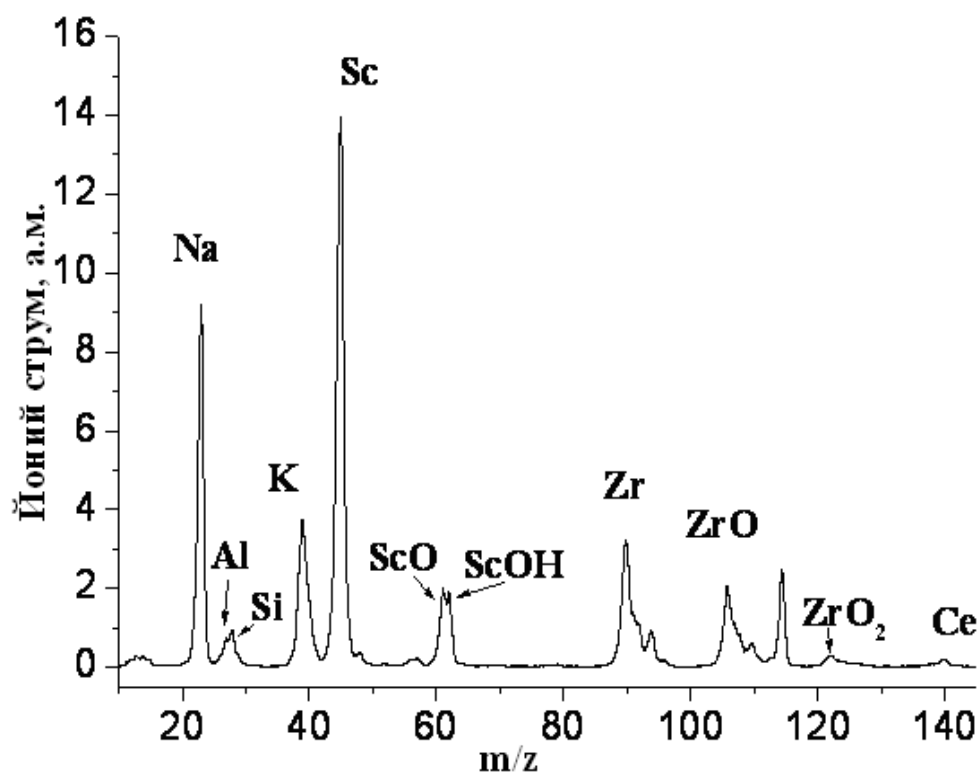


б

Рис. 3.5 - Мас-спектри порошку 1Ce10ScSZ (УКР): а - поверхневий шар; б - об'єм.



а



б

Рис. 3.6 - Мас-спектри 1Ce10ScSZ порошку (Praxair): а - поверхневий шар; б - об'єм.

поверхні порошоків DKKK і Praxair. Було встановлена різниця вмісту

домішків між поверхнею та об'ємом частинок різних порошків. В порошок виробництва DKKK вміст Si на поверхні є значно меншим, ніж для порошку Прахаіг, також Al присутній на поверхні зразків (рис. 3.7а).

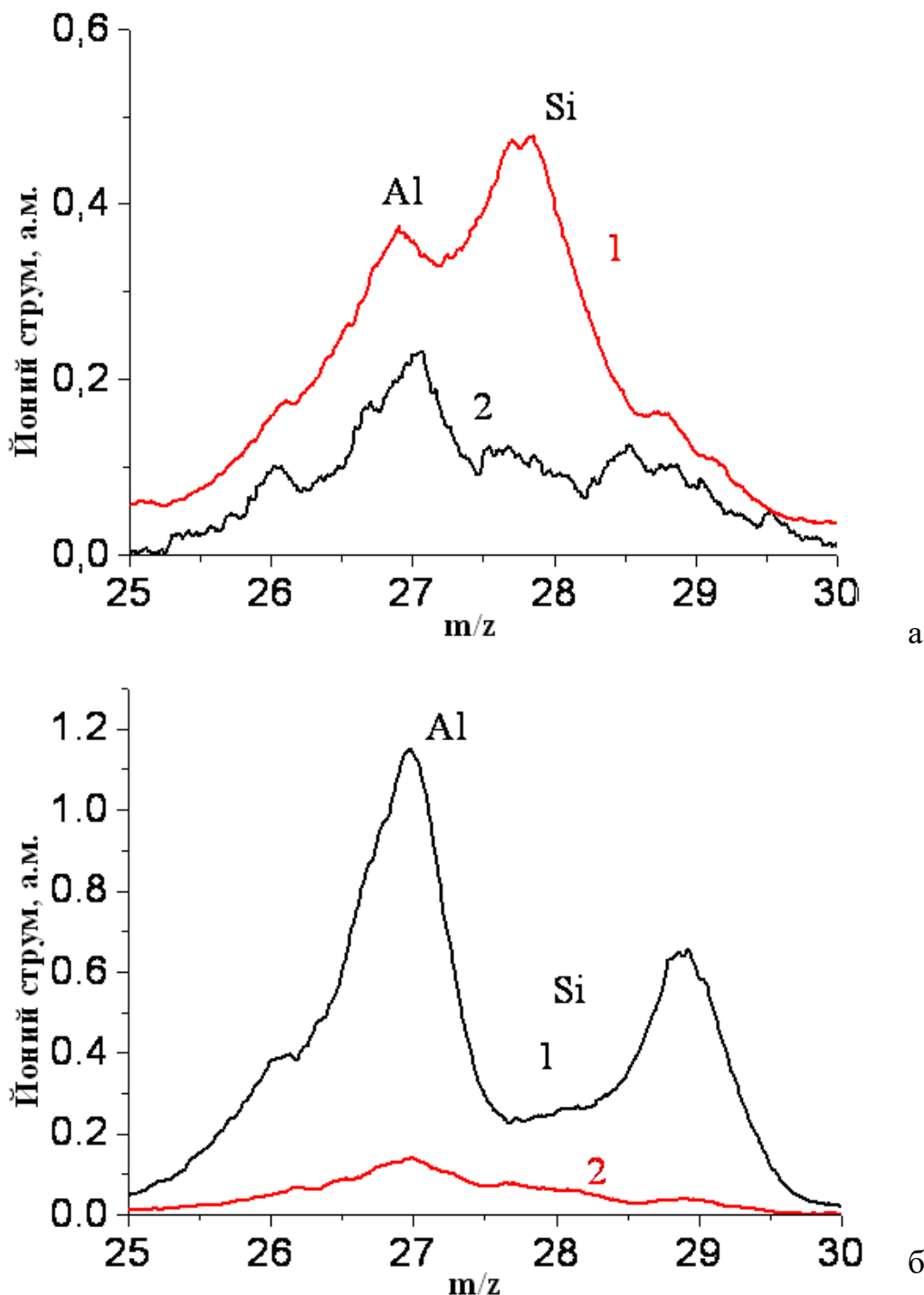


Рис. 3.7 - Відносний вміст Si і Al (а) - у поверхневих шарах порошків 1Ce10ScSZ: 1 – Прахаіг; 2- DKKK та (б) окремо для порошку DKKK: 1 - в об'ємі частинок; 2 - в приповерхневих шарах.

Була встановлена різниця вмісту домішків між поверхнею та об'ємом частинок різних порошків. Типову криву для порошку DKKK приведено на рис 3.7б.

Проаналізувавши кількості елементу по глибині травлення – перерізу частинки у зразках DKKK, у поверхневому шарі виявили збільшену кількість Sc (рис. 3.8), що свідчить про неоднорідність розподілу основної стабілізуючої складової.

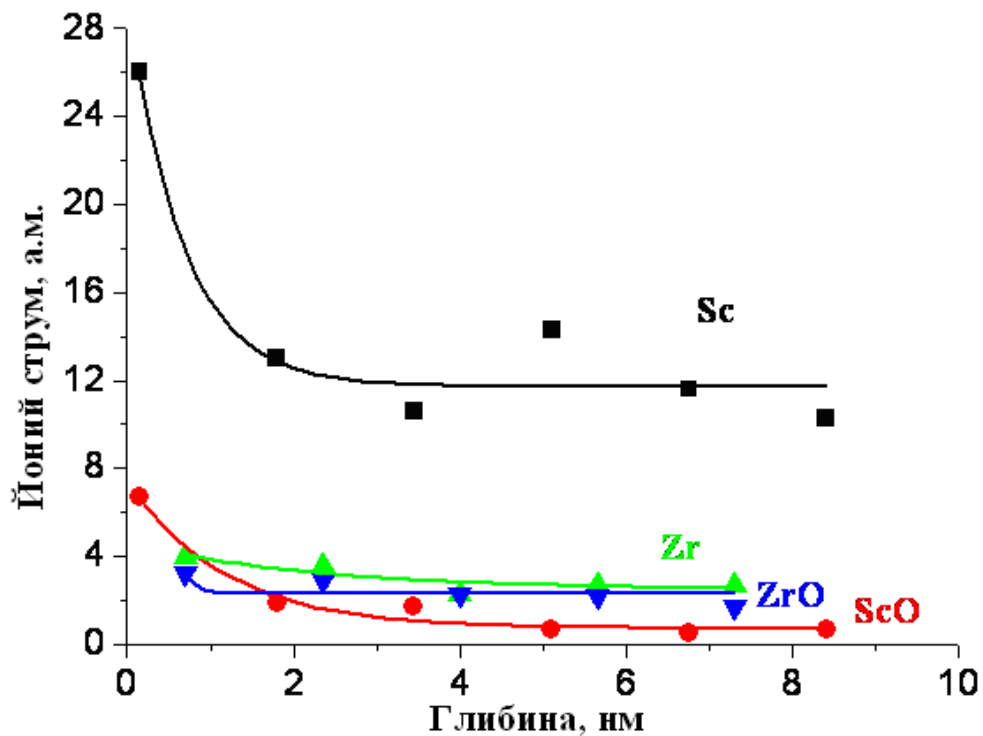


Рис. 3.8 - Зміна йонних струмів з глибиною травлення частинок порошку $1Ce_{10}ScSZ$ DKKK

3.2. Утворення структури масивної кераміки $1Ce_{10}ScSZ$

Аналіз еволюції структури кераміки з порошків УКР, DKKK та Pghair, скомпактованих за допомогою одновісного пресування та спечених при різних температурах, показав, що має місце значний вплив структури вихідного порошку на будову та, в подальшому, на механічну поведінку одержаної кераміки. Відмінності механічної поведінки можуть бути

пояснена перш за все через різниці в швидкостях та ступенях ущільнення, рекристалізації та зміни стану меж, які спровоковані різницями хімічно-морфологічних особливостей вхідних порошків [10].

3.2.1. Аналіз поверхонь руйнування, типізація масивної кераміки 1Ce10ScSZ

Одержані кераміки 1Ce10ScSZ, які попередньо скомпактовані з порошків за допомогою однобічного пресування і спечені при різних температурах за однакових швидкостей нагрівання/охолодження та однакових ізотермічних витримках на повітрі, можна класифікувати з врахуванням зміни їх структурних особливостей зі зростанням кількості теплового впливу, які проявляються при дослідженні поверхонь руйнування. Матеріал типу I з порошку УКР є поруватим, не схильним до швидкої рекристалізації і руйнується виключно відколом. Тип II з порошку ДККК – щільний матеріал, схильний до швидкої рекристалізації і руйнування відколом. Матеріал типу III з порошку Praxair схильний до швидкої рекристалізації і міжзеренного руйнування.

Аналізуючи поверхні руйнування зразків кераміки типу I за допомогою скануючого електронного мікроскопу, можемо зробити висновки про послідовність процесів спікання. Вже з температури 1250 °C (рис 3.9а) чітко прослідковується переважність внутрішньагломератного спікання при фактичній відсутності спіканні між агломератами, які є фактично майбутніми зернами кераміки. Лише при температурі спікання 1400 °C (рис 3.9в) з'являються зони руйнування по тілу зерна, що свідчить про появу зеренних границь. З подальшим ростом температури спікання механізм руйнування по тілу зерна стає переважним, і вже при температурі спікання 1500 °C (рис 3.9г) ми спостерігаємо лише транскристалітне руйнування. При цьому рівень залишкової поруватості залишається досить значним, що перешкоджає рекристалізаційному росту зерна.

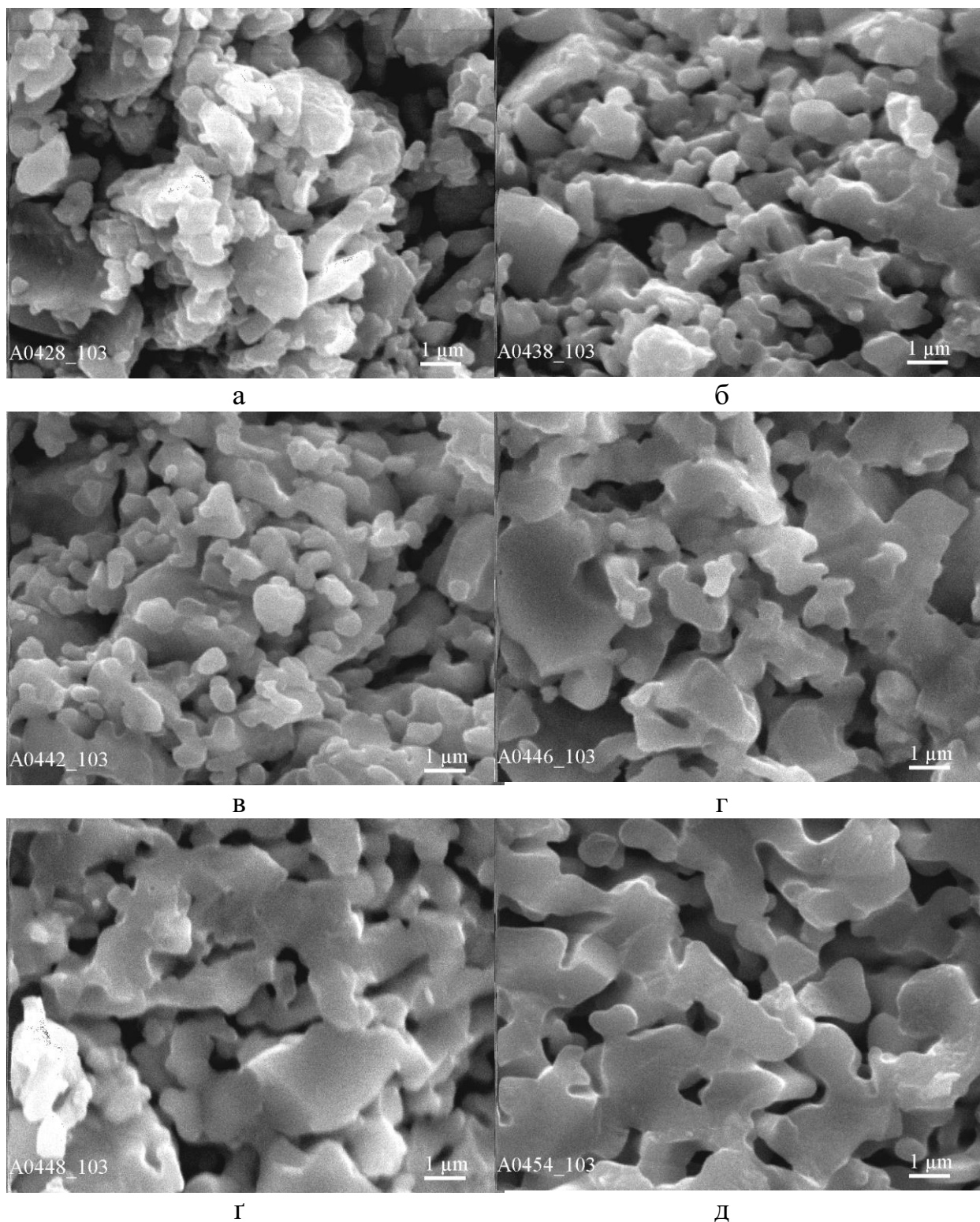


Рис. 3.9 - Поверхні руйнування кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу I (УКР), спеченої при різних температурах (SEM – Superprobe 733): а – 1250 °С; б – 1350 °С; в – 1400 °С; г – 1450 °С; г – 1500 °С; д – 1550 °С.

При аналізі поверхонь руйнування масивної кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу II (ДККК) спостережена стабільність зміни структури кераміки з

ростом температури спікання (рис. 3.10). Так до 1350 °С (рис. 3.10а, б, в) поряд з процесами ущільнення матеріалу за рахунок зниження інтегральної поруватості, йдуть процеси вдосконалення в межах первинних частинок та контактів між ними. При цьому, слід зазначити, що визначаючим структурним елементом, що зміцнює структуру, є розмір субзерна, який по суті співпадає з розміром первинної частинки вихідного порошку. В температурному інтервалі 1350-1400 °С (рис. 3.10в, г) вдосконалення тіла зерна через розчинення субзеренних меж призводить до стрибкоподібної зміни виду (а відповідно розміру) зміцнюючого елементу – з субзерна на зерно. В інтервалі 1400-1550 °С (рис. 3.10г, д) ми спостерігаємо зростання розміру зерна в процесі рекристалізації, що має призводити до монотонного зниження рівня міцності відповідно закону виду схожого на закон Хола-Петча.

Кераміка 1Ce10ScSZ типу III (Praxair) демонструє подвійний перехід у механізмі руйнування при зміні температури спікання, а саме від міжзеренного/міжчастинкового руйнування в інтервалі температур 1250-1400 °С (рис. 3.11а, б, в) до внутрішньозеренного відколу при температурах 1450...1500 °С (рис. 3.11г, д), і повернення до міжзеренного руйнування матеріалу (рис. 3.11д) при подальшому збільшенні температури. Явище такої зміни механізмів руйнування є, вірогідно, наслідком накопичення та перерозподілу домішків по межах зерен з температурою, які на початку процесу спікання посилюють силу зчеплення (адгезію) зерен, а у подальшому – послаблюють її.

На підставі дослідження зламів можна зробити висновок, що коректно виміряти розмір зерна в зразках кераміки типу I неможливо, оскільки у зразках, спечених при температурах до початку кінцевої стадії спікання, зерен, у їх звичайному розумінні, практично не видно. За зерна можна вважати агломерати первинних частинок, форма і структура яких з ростом температури наближається до звичних полігональних утворень. В кераміці типу I полігональні зерна спостерігаються лише в інтервалі

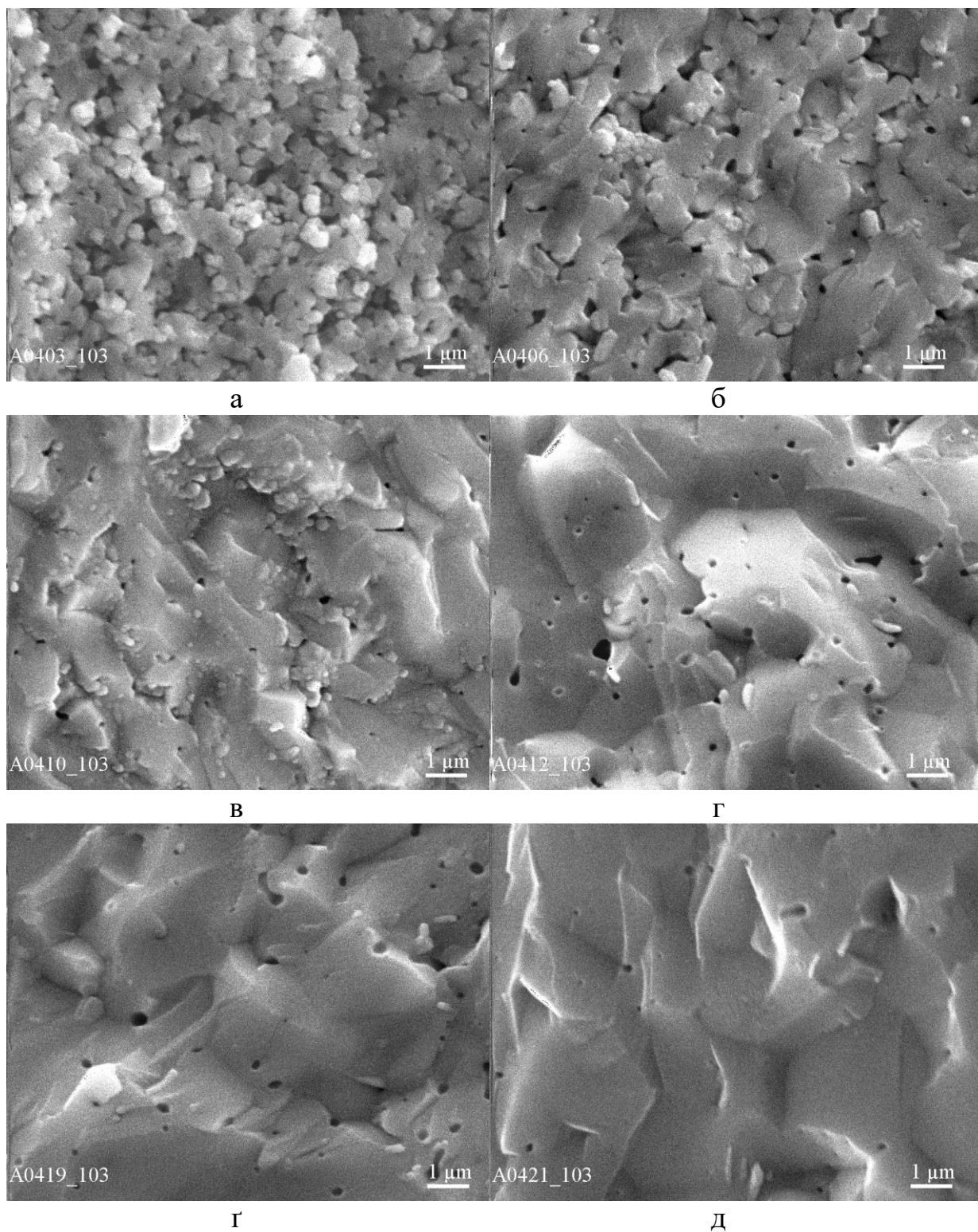


Рис. 3.10 - Поверхні руйнування кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу II (DKKK) спеченої при різних температурах (SEM – Superprobe 733): а – 1250 °C; б – 1300 °C; в – 1350 °C; г – 1400 °C; г – 1450 °C; д – 1500 °C.

~1450—1550 °C, а в типові II - в інтервалі 1300—1550 °C.

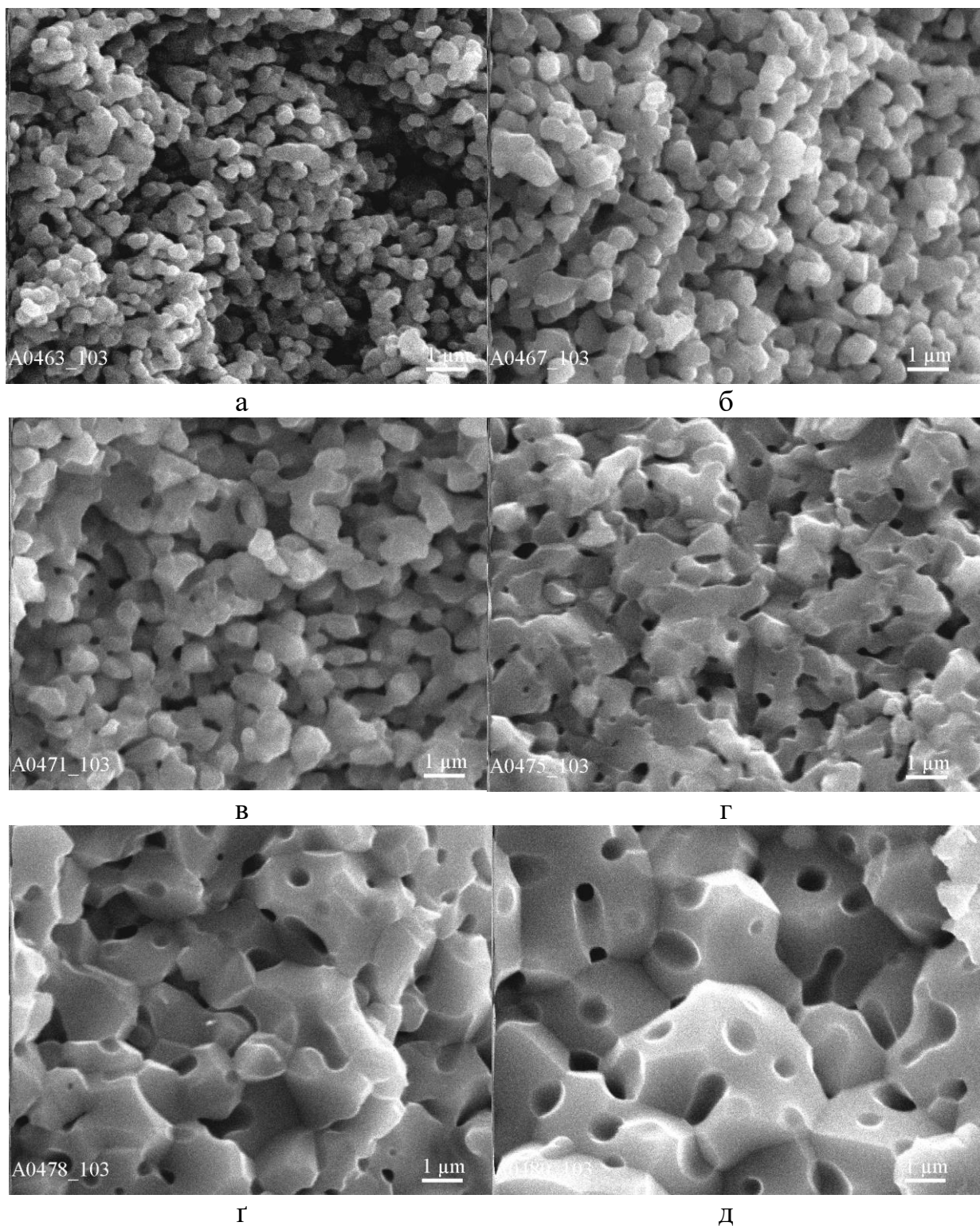


Рис. 3.11 - Поверхні руйнування кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу III (Praxair) спеченої при різних температурах (SEM – Superprobe 733): а – 1300 °C; б – 1350 °C; в – 1400 °C; г – 1450 °C; г – 1500 °C; д – 1550 °C.

В кераміці типу III зерна можуть бути виміряні практично в усьому дослідженому інтервалі температур спікання. Помітно, що на

низькотемпературній стадії ріст зерен є уповільненим, на відміну від кінцевої стадії, де він пришвидшується. Для кераміки типу III, яка у більшості випадків руйнується у міжзеренний спосіб, виявлено, що на низькотемпературній стадії спікання руйнування є міжчастинковим, а на кінцевій -типово міжзеренним. У вузькому інтервалі температур (1400-1450 °C) спостерігається змішаний тип руйнування

3.2.2. Вплив теплового оброблення на складові структури масивної кераміки 1Ce10ScSZ

Під складовими структури, комбінація яких в подальшому буде визначати, зокрема, механічну поведінку, зазвичай розуміють, власне, поруватість та середній розмір зерна.

Використання вихідних порошків з відмінними морфологічними та хімічними особливостями, а саме, розмірами первинних частинок, які у свою чергу є об'єктом фізичного дослідження, агломерацією, вмістом та внутрішнім розташуванням основних та неосновних домішок, дозволяє, застосовуючи ізотермічні витримки при різних температурах, одержати кераміку з широкими змінами як поруватості (рис. 3.12а) так і середніх розмірів зерна (рис. 3.12б), і реалізувати всі можливі мікромеханізми руйнування: міжчастинковий, внутрішньозеренний та міжзеренний.

Помітно, що як зазначалось вище, для різних типів кераміки притаманна різна швидкість ущільнення та рівень залишкової поруватості. Крім суттєвої різниці в ущільненні, досить чітко проявилась і їхня різна схильність до росту зерен у процесі спікання.

Для такої схеми спікання найкраще ущільнюється кераміка II типу. Для неї залишкова поруватість вже при температурі 1250 °C сягає не більше 5% та зменшується до ~1% при температурах, вищих за 1450 °C. До того ж при температурах вище 1400 °C спостерігається суттєве зростання розміру зерен з 0,7 до 2,8 мкм. Кераміка III типу також ущільнюється до

високого рівня, проте це відбувається при значно вищих, ніж для II типу, температурах — 1550 °С. Тут також має місце різкий ріст розміру зерен з 1,2 до 3,5 мкм. Кераміка I типу при застосованих температурах спікання ущільнилась лише до 80% від теоретичної щільності, показавши при цьому і найменшу схильність до росту зерна, розмір якого є не більшим за 1,6 мкм при 1550 °С.

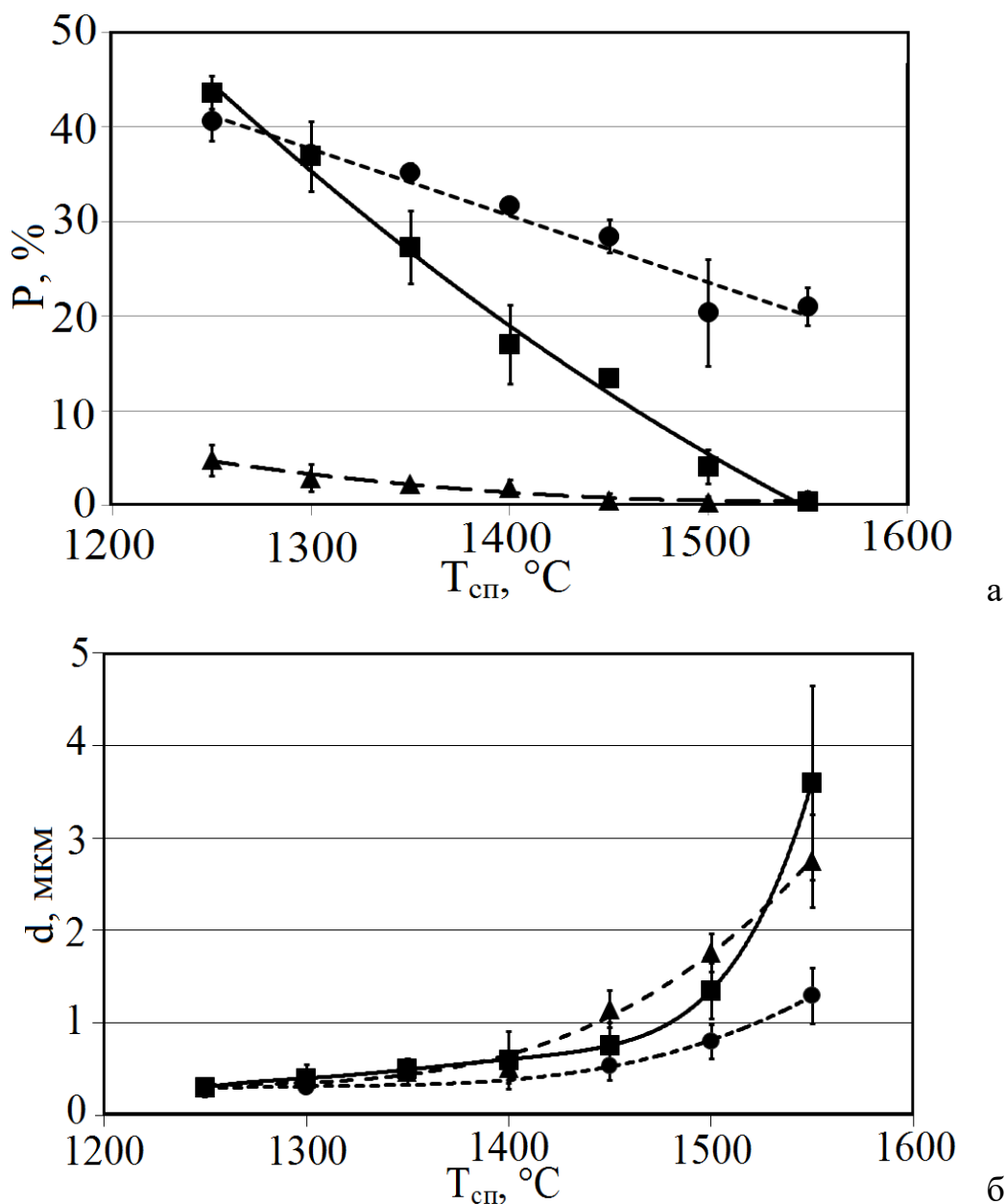


Рис. 3.12 - Залежності поруватості (а), та середнього розміру зерна (б) різних типів 1Ce10ScSZ кераміки (● – I, ▲ – II, ■ – III) від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год.

Очевидно, що наведені дані можуть бути описані співвідношеннями типу Арреніуса, проте слід відмітити, що досліджений інтервал для деяких типів кераміки 1Ce10ScSZ містить не лише проміжну та кінцеву стадію спікання, а й стадію внутрішньої консолідації (зонального уособлення).

Для визначення температури переходів між різними стадіями спікання може бути застосовано аналіз залежностей ущільнення, розміру зерна та міцності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів від температури ізотермічної витримки (спікання) в координатах рівняння Арреніуса:

$$\chi(T_c) = \chi_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_o}{k \cdot T_{cn}^*}\right), \quad (3.1),$$

де χ - результуючі P , d , σ , відповідно.

Такий підхід дозволяє визначати ефективні енергії активацій відповідних процесів.

Зміна величин ефективних енергій активації (рис.3.13а, б та 3.14) відбувається в температурному інтервалі 1350-1400 °С, що співпадає зі зміною переважного мікромеханізму руйнування. Дане явище пов'язане зі зміною переважного механізму дифузії з поверхневого на об'ємний, про що свідчить зростання в рази уявних енергій активацій ущільнення та росту зерна (табл. 3.3), результатом чого є перехід від внутрішньоагломератного вдосконалення, де мають вплив первинні міжчастинкові межі, до фінального рекристалізаційного зеренного росту, де розміри структурних складових вже обмежують зеренні межі.

Очевидно, що ефективна енергія активації росту зерна U_{gg} є радикально відмінною для різних стадій спікання і залежить від типу порошку. Так, U_{gg} на фінальній стадії спікання становлять 2,65, 2,90 і 4,21 еВ для типів I, II, III відповідно. Для проміжної стадії спікання U_{gg} мають схожі значення і складають 0,96 та 1,01 еВ для керамік типів II і III (табл. 3.3).

Залежності поруватості від температури спікання, як і залежність розміру зерна, складаються з двох стадій: низько- та високотемпературної,

з перегином в околі $\sim 1400\text{—}1450\text{ }^\circ\text{C}$. Кожній з них (окрім високотемпературної ділянки для кераміки типу II, де ущільнення не відбувається) притаманна своя уявна енергія активації ущільнення, яка складає 0,35 та 0,78 еВ для кераміки типу I, 1,4 еВ - для кераміки типу II, 1,38 та 3,99 еВ - для кераміки типу III відповідно (табл. 3.3).

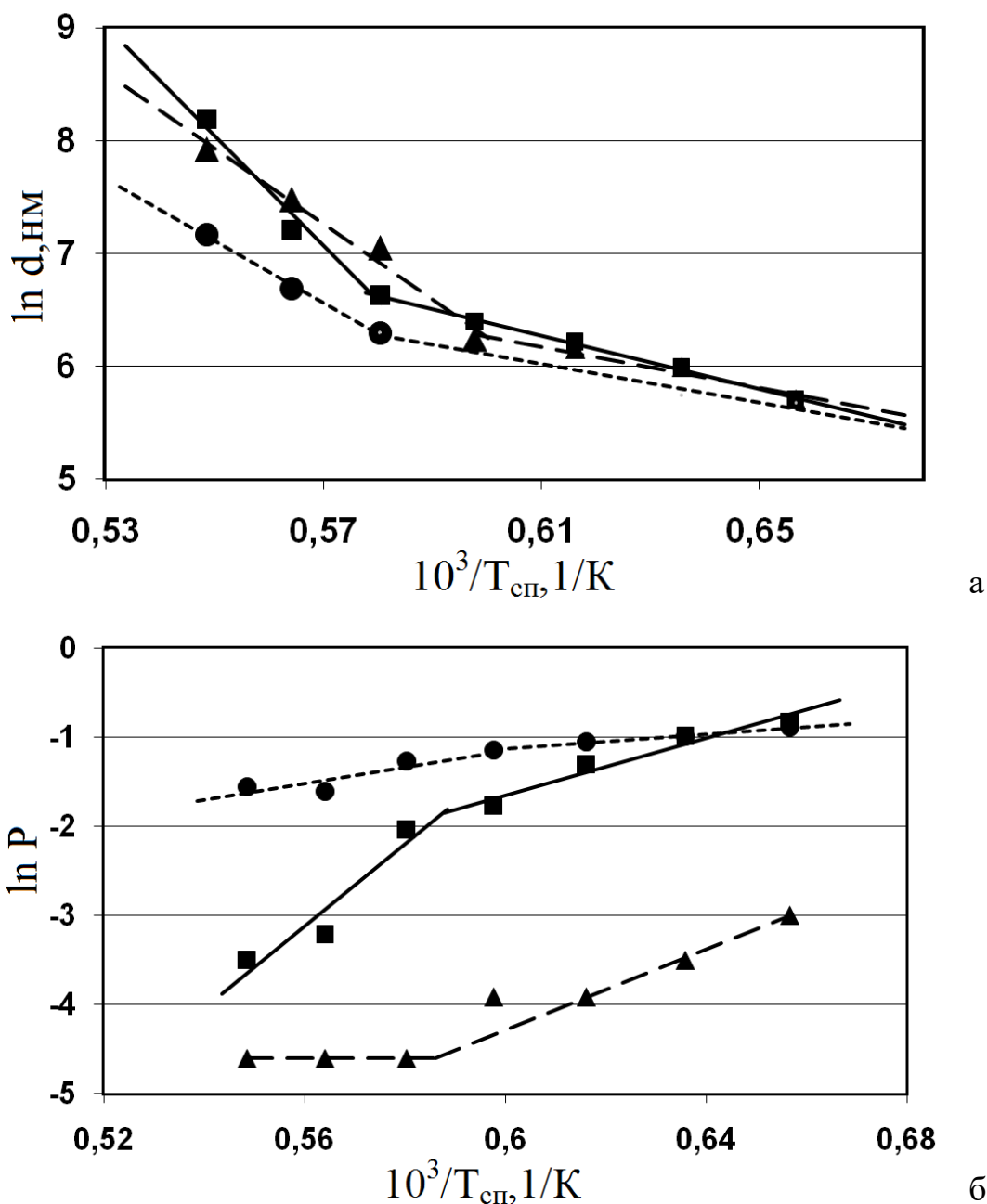


Рис. 3.13 - Залежності середнього розміру зерна (а) та поруватості (б) різних типів 1Ce10ScSZ кераміки (● – I, ▲ – II, ■ – III) від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год.

Таблиця 3.3

Уявні енергії активації росту зерна U_{gg} , ущільнення U_c та процесів U_s , які відповідають за зміцнення чи знеміцнення кераміки, виготовленої з порошків 1Ce10ScSZ різних типів, для низько- та високо-температурних інтервалів спікання

Тип кераміки	U_{gg} , eВ		U_c , eВ		U_s , eВ	
	$<T_o$	$>T_o$	$<T_o$	$>T_o$	$<T_o$	$>T_o$
I	0,94	2,65	0,35	0,78	1,5	0,87
II	0,96	2,90	1,4	-	1,17	-0,43
III	1,01	4,21	1,38	3,99	1,46	-

Залежності міцності від температури спікання в координатах рівняння типу Арреніуса (рис. 3.14) для різних типів кераміки 1Ce10ScSZ, як і залежності розміру зерна та поруватості, також може бути описана двома експонентами. При цьому точки перегину співпадають з аналогічними для поруватості та розміру зерна.

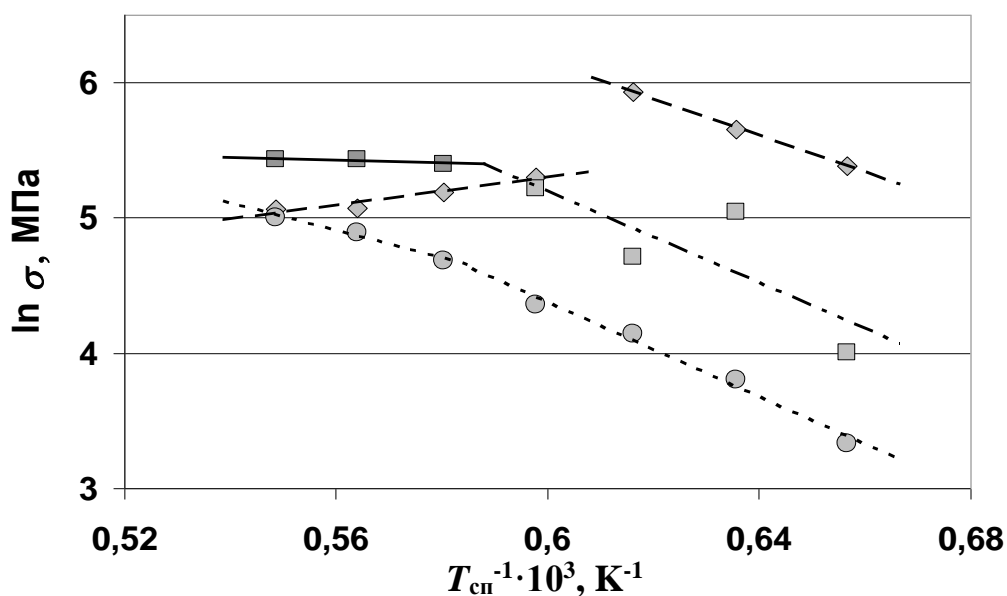


Рис. 3.14 - Залежності міцності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів від температури спікання в координатах рівняння типу Арреніуса : \circ — I ; \diamond — II ; \square — III.

Проте, якщо для низькотемпературної ділянки величини уявних енергій активації зміцнення є подібними, а для керамік з порошків технічної чистоти (типи I та III) майже співпадають; то для високотемпературної ділянки вони радикально відмінні аж до зміни знаку. Це свідчить про недостатність застосованих для аналізу структурних складових та необхідність врахування стану межі між структурними складовими, який змінюється різним чином для керамік різних типів.

3.3. Вплив температури спікання на будову та механічну поведінку масивної кераміки 1Ce10ScSZ, виготовленої зі застосуванням ХІІІ

Застосування різних тисків попереднього холодного ізо статичного пресування з наступним спіканням при 1500 °С протягом 1,5 год. на повітрі приводить до радикально різних змін механічної поведінки кераміки з різних типів порошків 1Ce10ScSZ.

Так для порошків технічної чистоти (типи I і III) залежність міцності від тиску ХІІІ практично відсутня, а для неагломерованого порошку хімічної чистоти (тип II) спостерігається значне падіння міцності з ростом тиску пресування (Табл. 3.4)

Таблиця 3.4

Міцність на згин різних типів кераміки, попередньо скомпактована різними тисками ХІІІ

Міцність на згин, МПа	Тиск попереднього ХІІІ, МПа					Тип порошку
	200	400	600	800	1000	
125±40	165±70	100±50	100±55	160±80	I	
145±70	90±50	75±35	90±15	40±5	II	
90±40	90±30	100±35	100±40	105±45	III	

Для пояснення такої різниці в поведінках розглянемо зміну структури зламів кожного типу кераміки.

3.3.1. Структура ХІІІ кераміки 1Ce10ScSZ типу I

З таблиці 3.4 видно, що залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу I, скомпактованої із застосуванням методу ХІІІ і спеченої при температурі 1500 °С, від величини тиску ХІІІ, в дослідженому інтервалі не простежується.

Дійсно, як свідчить фрактографія (рис. 3.15б-д), величина тиску ХІІІ не впливає на механізм руйнування цього електроліту 1Ce10ScSZ. У всіх випадках зразки руйнуються виключно відколом як і для кераміки попередньо спресованої з застосуванням ОП (30 МПа) (рис. 3.15а), що свідчить про високу якість границь між зернами. Основної відмінністю є зникнення відкритої поруватості, що свідчить про достатність застосованих тисків (200 МПа та більше) для формування однорідного компакту без аркового ефекту, який є причиною високої поруватості в ОП кераміці. Окрім того, встановлено, що збільшення тиску попереднього пресування зменшує видиму поруватість у зламі (рис. 3.15), що добре корелює з даними щодо впливу тиску ХІІІ на щільність (поруватість) електроліту (Табл. 3.5).

Табл. 3.5

Залежність щільності кераміки 1Ce10ScSZ типу I, спеченої при 1500 °С протягом 1.5 год., від величини тиску ХІІІ

Тиск ХІІІ, МПа	200	400	600	800	1000
Щільність, г/см ³	5,26	5,40	5,46	5,51	5,55

Щільність кераміки збільшується із збільшенням тиску ХІІІ і сягає 5,55 г/см³, що становить приблизно 97 % від теоретичної. Видно також, що

найбільший вплив на щільність мають перші 400 МПа тиску.

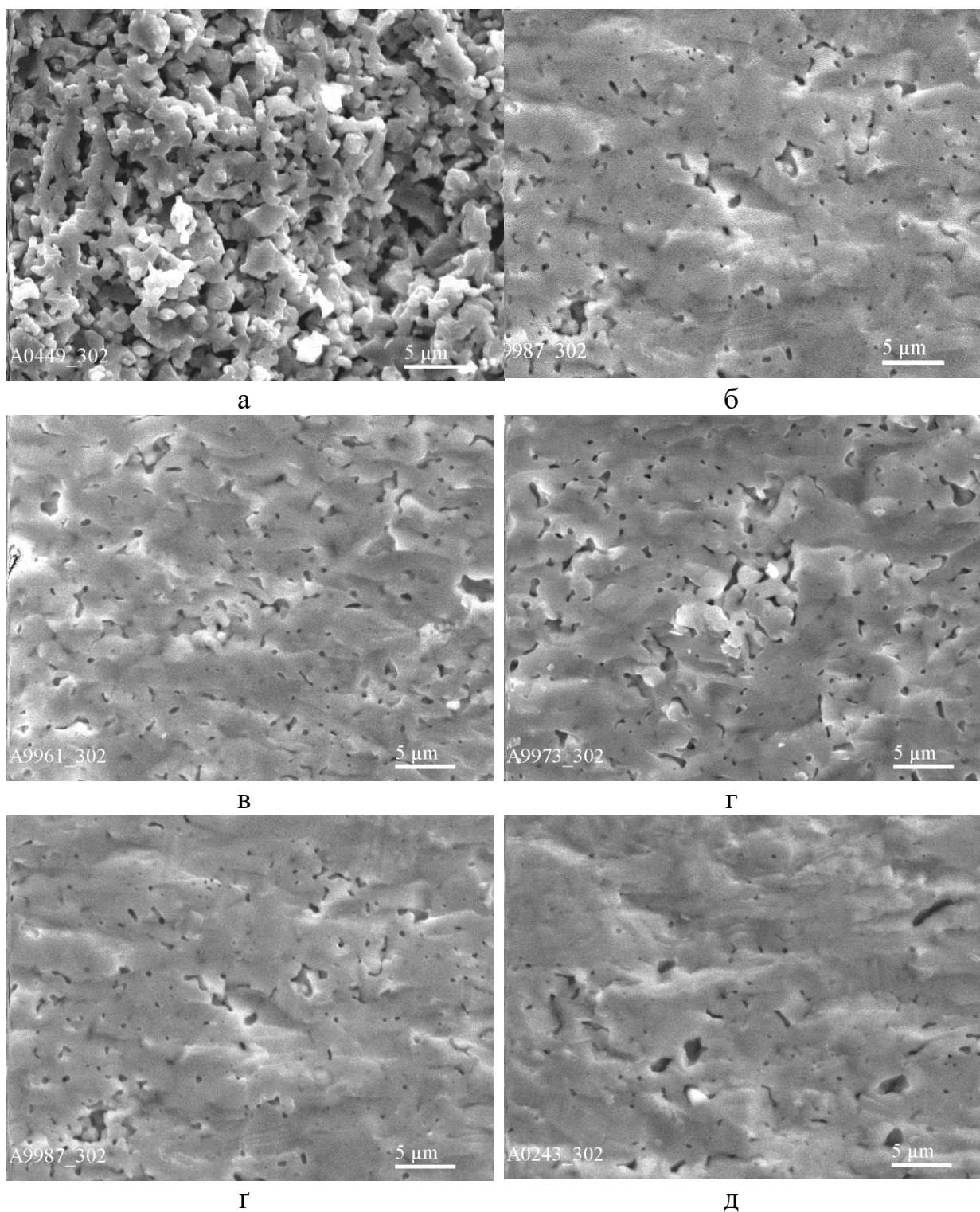


Рис. 3.15 - Поверхні руйнування (СЕМ) кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу I, спеченої при температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$ з попереднім застосуванням різних тисків (ОП або ХІП): а – 30 МПа б – 200 МПа, в – 400 МПа, г – 600 МПа, г – 800 МПа, д – 1000 МПа.

Випробування на тріщиностійкість показали, що вона фактично не залежить від величини попереднього тиску ХІІ та становить 1,2-1,7 МПа·√м, що є досить високим показником як для такого матеріалу.

3.3.2. Структура ХІІ кераміки 1Ce10ScSZ типу ІІ

З табл. 3.4. помітно, що тиск пресування негативно впливає на міцність кераміки кераміки 1Ce10ScSZ типу ІІ. Значення міцності значно знижується з 150 МПа при тиску пресування в 200 МПа до 40 МПа при тиску пресування в 1000 МПа.

Дослідження поверхонь руйнування ХІІ кераміки 1Ce10ScSZ типу ІІ, спеченої при 1500 °С, виявило суттєвий негативний вплив тиску попереднього пресування на структуру. Так застосування одновісної схеми пресування з тиском 30 МПа (рис. 3.16а) викликає формування фактично абсолютно щільної кераміки з розміром зерна в 3-4 мкм та відкольним механізмом руйнування. Подібна ситуація спостерігається при застосуванні ізостатичної схеми попереднього пресування з тиском 200 МПа (рис. 3.16б), єдина відмінність в поглибленні процесів збиральної рекристалізації для зерен та, особливо, пор - розмір яких критично зростає до 1-3 мкм, при цьому слід зазначити, що мікромеханізм руйнування та рівень міцності не змінюється. Подальше ж підвищення тиску ХІІ (рис. 3.16в, г) веде до деякого зниження міцності, головним чином за рахунок зміни морфології пор зі сферичної на гострокутну. Застосування тиску ХІІ 800 МПа (рис. 3.16г) настільки пришвидшує процеси високотемпературної рекристалізації, що змінює мікромеханізм руйнування на змішаний, головним чином через консолідацію пор в трубки на границям зерен. При подальшому зростанні тиску ХІІ до 1000 МПа (рис. 3.16д) трубчасті пори об'єднуються між собою, мікромеханізм руйнування стає переважно міжзеренним, через радикальне зменшення площі контакту між зернами. Все це критично знижує рівень міцності такої кераміки до 40 МПа. Такий

механізм рекристалізації пор підтверджує падіння щільності з ростом тиску ХІІ з 5,59 до 5,48 г/см³.

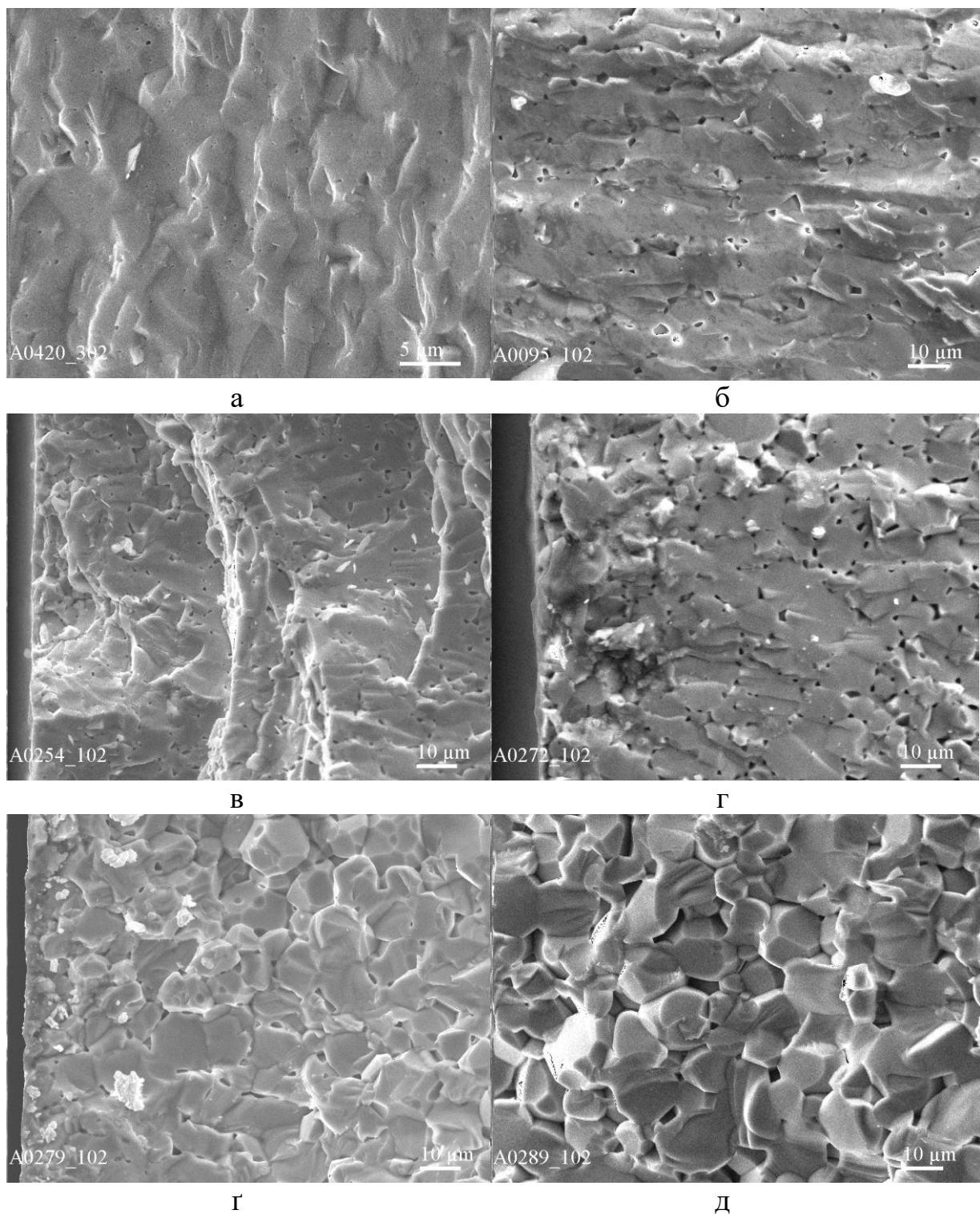


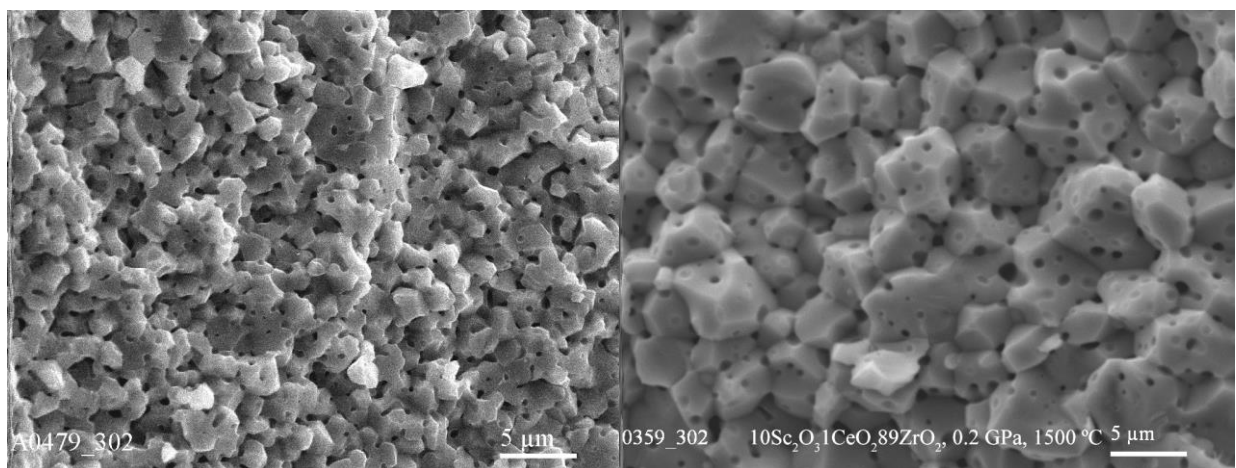
Рис. 3.16 - Поверхні руйнування (СЕМ) кераміки 1Ce10ScSZ типу ІІ, спеченої при температурі 1500 °С з попереднім застосуванням різних тисків (ОП або ХІІ): а – 30 МПа б – 200 МПа, в – 400 МПа, г – 600 МПа, г – 800 МПа, д – 1000 МПа.

Також слід зазначити, що тріщиностійкість ХІІІ кераміки ДККК фактично не залежить від тиску попереднього пресування та складає $0,7...1,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

3.3.3. Структура ХІІІ кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу ІІІ

Значної залежності від тиску попереднього ізостатичного пересування не помічено (табл. 3.4), при чому в порівнянні з результатами для кераміки, спресованої одновісно, міцність знизилась майже вдвічі 120 МПа проти 220 МПа, що, втім, може бути пояснено різними схемами випробування, адже відомо, що схема біаксіального вигину, зазвичай показує на третину вищі результати.

Порівняння структур зламів ХІІІ кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу ІІІ (100-600 МПа) (рис.3.17б-д) та ОП (30 МПа) кераміки (рис. 3.17а), спеченої при 1500 °С, показує, що при зміні схеми пресування з застосуванням більших тисків попереднього пресування спостерігається значне зростання розміру зерна та зміну морфології пор, яка стає подібною до



а

б

Рис. 3.17 - Поверхні руйнування (СЕМ) кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу ІІІ, спеченої при температурі 1500 °С з попереднім застосуванням різних тисків (ОП або ХІІІ): а – 30 МПа б – 200 МПа, в – 300 МПа, г – 400 МПа, г – 500 МПа, д – 600 МПа.

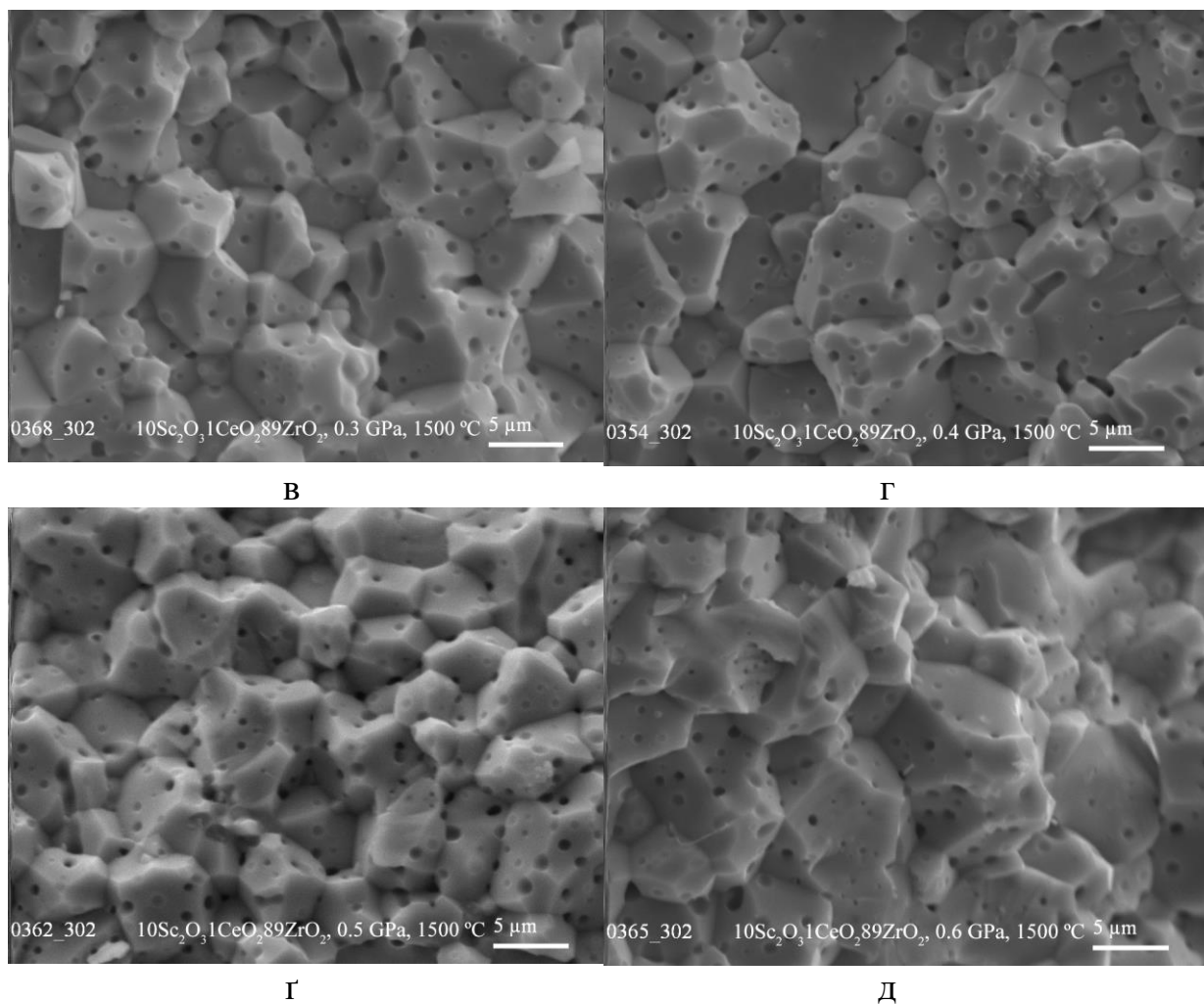


Рис. 3.17 (продовження) - Поверхні руйнування (SEM) кераміки 1Ce10ScSZ типу III, спеченої при температурі 1500 °C з попереднім застосуванням різних тисків (ОП або ХІП): а – 30 МПа б – 200 МПа, в – 300 МПа, г – 400 МПа, г – 500 МПа, д – 600 МПа.

спостереженої для ОП кераміки, спеченої при вищих температурах. Це, імовірно, і є причиною зниження міцності майже у два рази. Щодо тріщиностійкості кераміки P_{рахаіг}, то вона дорівнює практично нулю у всіх випробуваних зразків, а щільність складає 5,4-5,47 г/см³. Грунтуючись на вищезгаданому, можемо стверджувати про зниження температури початку збірної рекристалізації при застосуванні більших тисків попереднього пресування, як і для кераміки типу II, за рахунок збільшення площі початкового контакту між частинками порошку.

Висновки до Розділу 3

Встановлено, що всі досліджені порошки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ є кубічними, проте характеризуються різним набором неосновних домішок та відносяться до різних структурних типів:

УКР - нанорозмірний з великою кількістю первинних частинок в агломераті, сильним зв'язком між первинними частинками і невеликою внутрішньоагломератною пористістю;

ДККК - нанорозмірний з невеликою кількістю первинних частинок в агломераті, слабким зв'язком між первинними частинками та наявністю значної внутрішньоагломератної пористості.

Praxair – нанорозмірний з невеликою кількістю первинних частинок в плоскому агломераті, слабким зв'язком між первинними частинками та відсутністю внутрішньоагломератної пористості;

Виявлено різницю в розподілі стабілізаторів та домішок по первинній частинці, а саме: поверхня УКР порошку збіднена на Sc та Si; поверхня ДККК порошку збагачена на Sc та Al; поверхня порошку Praxair збагачена на Sc та Si.

Кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ (а значить і порошки, з яких вони виготовлені), можна класифікувати з врахуванням зміни їх структурних особливостей зі зростанням кількості теплового впливу, які проявляються при дослідженні поверхонь руйнування. Кераміка типу I з порошку УКР є поруватою, не схильною до швидкої рекристалізації і руйнується виключно відколом. Тип II з порошку ДККК – щільна кераміка, схильна до швидкої рекристалізації і руйнування відколом. Кераміка типу III з порошку Praxair схильна до швидкої рекристалізації і міжзеренного руйнування.

Зміна величин енергії активації відбувається в температурному інтервалі 1300-1400 °C, що співпадає зі зміною переважного мікромеханізму руйнування. Дане явище пов'язане зі зміною переважного механізму дифузії з поверхневого на об'ємний, про що свідчить зростання

в рази уявних енергій активацій ущільнення та росту зерна, результатом чого є перехід від внутрішньоагломератного вдосконалення, де мають вплив первинні міжчастинкові межі, до фінального рекристалізаційного зеренного росту, де розміри структурних складових вже обмежують зеренні межі.

Застосування попереднього ХІІ тиску пресування різним чином впливає на структуру та властивості $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ кераміки різних типів, спечених при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Для кераміки типу І з аґломерованого порошку з “сильними” зв’язками між первинними частинками, при застосуванні тисків ХІІ більше 200 МПа зникає відкрита поруватість. Це свідчить про достатність такого тиску для формування однорідного компакту без значних аркових ефектів, які є причиною високої поруватості в ОП кераміці. Збільшення тиску попереднього пресування з 200 до 1000 МПа зменшує видиму поруватість у зламі, що добре корелює з даними про вплив тиску ХІІ на щільність, яка зростає з $5,26$ до $5,55\text{ г/см}^3$.

Для кераміки типу ІІ з неагломерованого порошку, який має слабкий зв’язок між первинними частинками, виявлено драматичний вплив тиску попереднього пресування на структуру. Збільшення тиску ХІІ призводить до критичного падіння міцності з 150 до 50 МПа , що супроводжується падінням щільності з $5,59$ до $5,48\text{ г/см}^3$.

Для кераміки типу ІІІ з порошку, який має пластинчасте аґломерування з розміром первинних частинки $100\text{-}200\text{ нм}$, застосування більших тисків попереднього пресування призводить до значного зростання розміру зерна з $1\text{-}2$ до $5\text{-}7\text{ мкм}$ та зміни морфології пор зі сферичної у трубчасту. Поруватість при цьому стає подібною до спостереженої для ОП кераміки, яка спечена при вищих температурах. Така зміна морфології веде до зниження міцності більше, ніж у два рази (з 220 до $\sim 100\text{ МПа}$).

Список літератури, використаної в Розділі 3

1. *М.Ю. Бальшин*. Порошковая металлургия, Машгиз, Москва. (1948).
2. *J. Frenkel*. Journal of Physics. 9(5) (1945) 385-391.
3. *В.Я. Пинес*. J. Techn. Physics. 16 (1946) 737-745.
4. *Б. Я. Пинес*. Успехи физичких наук. 4 (1954) 501-559.
5. *О. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy Ie. Brodnikovskiy, V. Vereshchak, S. Firstov, V. Vereschak, G. Akimov, Yu. Komysa, J. Irvine, C.-D. Savaniu, V. Sadykov, I. Kosacki*. Mater. Sci. Nanostructures. 1 (2011). 70-80.
6. *O.Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskiy* // Ed. P. Singh et al. 1 (2006) 315-326.
7. *В.Г. Верещак, К.Н. Носов, А.А. Баскевич, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев*. Вопросы химии и химической технологии. 5 (2007) 80-84.
8. *В.Г. Верещак, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев*. Проблемы химии и химической технологии. 2 (2008) 135-138.
9. *О.Д. Васильев, М.М. Бричевський, В.Г.Верещак, О.О.Пасенко, В.І.Чедрик*. Відновлювана енергетика. 2(12) (2008) 18-30.
10. *М.І. Луговий, В.М. Слюняєв, Є.М. Бродніковський, Д.М. Бродніковський, М.М. Бричевський, О.Д. Васильєв, Р. Штеїнбергер-Вількенс*. Космічна наука і технологія. 2(15) (2009) 5-15.

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЧНА ПОВЕДІНКА 1CE10SCSZ КЕРАМІКИ

Механічні властивості кераміки, зокрема міцність, демонструють зазвичай складні залежності від її структури, яка утворюється під час спікання порошків [1]. Важливість цих залежностей ґрунтується на провідній ролі механічної поведінки серед властивостей кераміки при її використанні. Незалежно від застосування кераміки через її визначні і зачасти унікальні (електричні, магнітні, оптичні тощо) властивості, саме запобігання механічному пошкодженню майже завжди є важливою, якщо не критичною, вимогою [2, 3].

Зазвичай вважається, що основною структурною властивістю спеченого матеріалу, залежною від температури спікання, яка є головною рушійною силою ущільнення кераміки та формування її структури, є поруватість.

Для міцності та інших властивостей кераміки, які визначають механічну поведінку матеріалу, існує також і залежність від середнього розміру складової структури (зерна). При цьому поруватість та розмір складової структури протилежним чином впливають на міцність кераміки. Проте з ростом температури спікання цей вплив, як правило, не розділяється і всі зміни відносять на рахунок поруватості.

Проте інший надзвичайно важливий аспект впливу, а саме якість границь між структурними складовими, практично зовсім не розглядається, бо вважається, що вона не піддається розрахунку. Якісно цей вплив можна оцінити, аналізуючи мікромеханізм руйнування кераміки. Так, при відкольному мікромеханізмі руйнування міцність границі σ_g є, очевидно, більшою за міцність тіла зерна σ_b , тобто $\sigma_g > \sigma_b$; при міжзеренному руйнуванні — $\sigma_g < \sigma_b$; при змішаному — $\sigma_g \sim \sigma_b$ [4,5].

Дослідження залежностей двовісної міцності від температури спікання однобічнокомпактованих порошків 1Ce10ScSZ різних типів, які

спікалися за однакових часів ізотермічних витримок за однаковим швидкостями нагріву- охолодження, показали драматичні відмінності в ході кривих [6].

Пояснення цього слід шукати перш за все в різниці зміни структурних особливостей під впливом температури, які наведені в розділі 3, тому при аналізі ходу кривих необхідно враховувати одночасну зміну структурних складових з ростом температури спікання [7].

4.1. Аналіз механічної поведінки кераміки 1Ce10ScSZ типу I

Кераміка 1Ce10ScSZ типу I видається найпростішою щодо такого аналізу, оскільки вона не виявляє якихось незвичних особливостей у своїй залежності від температури спікання (рис. 4.1). Проте фрактографічні дослідження вказують на зміну мікромеханізмів руйнування з міжагломератного, або міжчастинкового, на повністю відкольний, що відбувається в спечених при 1400—1450 °C зразках. При цьому відбувається зміна уявних енергій активації міцності, ущільнення та росту

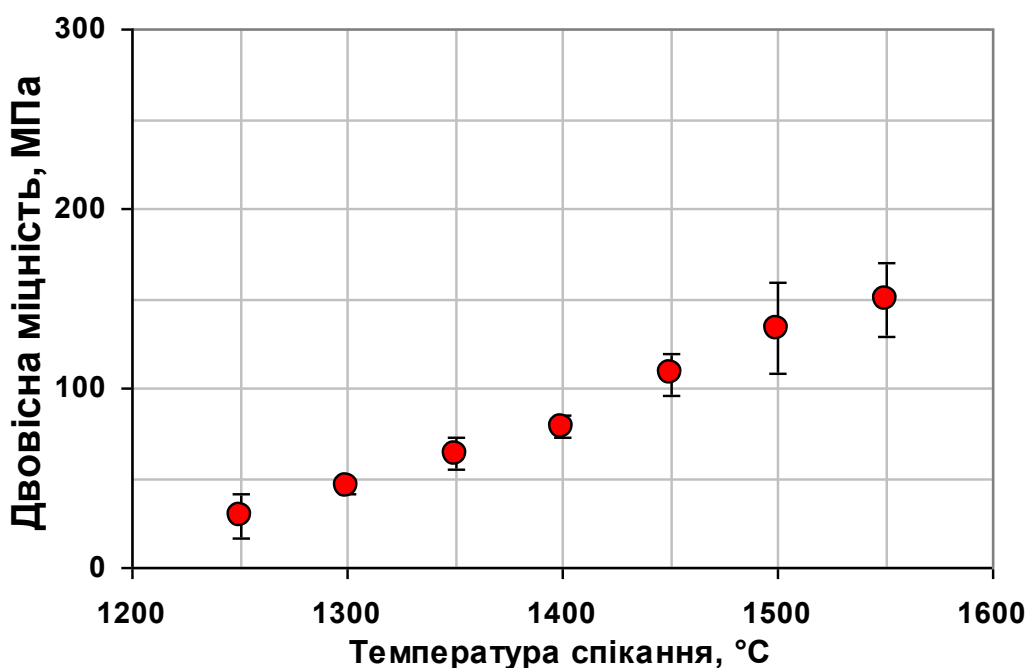


Рис. 4.1 - Залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу I від температури їхнього спікання.

зерна, оскільки в координатах рівняння Арреніуса в околі температур 1400—1450 °С має місце перегин. При чому, різниця в зміні уявних енергій активацій ущільнення і зміцнення є майже однаковою – в два рази. Це свідчить, що для такого типу кераміки, вплив поруватості є визначальним на міцність у порівнянні з впливом розміру зерна та сегрегаційним станом меж зерен, при цьому спостерігається близькість ефективних енергій активації ущільнення (0,78 еВ) і процесів зміцнення (0,87 еВ).

Зміною ж розміру зерна та станом внутрішніх меж поділу на заключній стадії спікання в кераміці I типу можна знехтувати, оскільки розмір зерна зростає найменше у порівнянні з кераміками II і III типів, а зміна стану меж не приводить до зміни мікромеханізму руйнування, про що свідчать фрактографічні дані.

I насправді, аналіз залежності міцності від поруватості кераміки 1Ce10ScSZ типу I (рис 4.2) показує, що вона коректно може бути описана

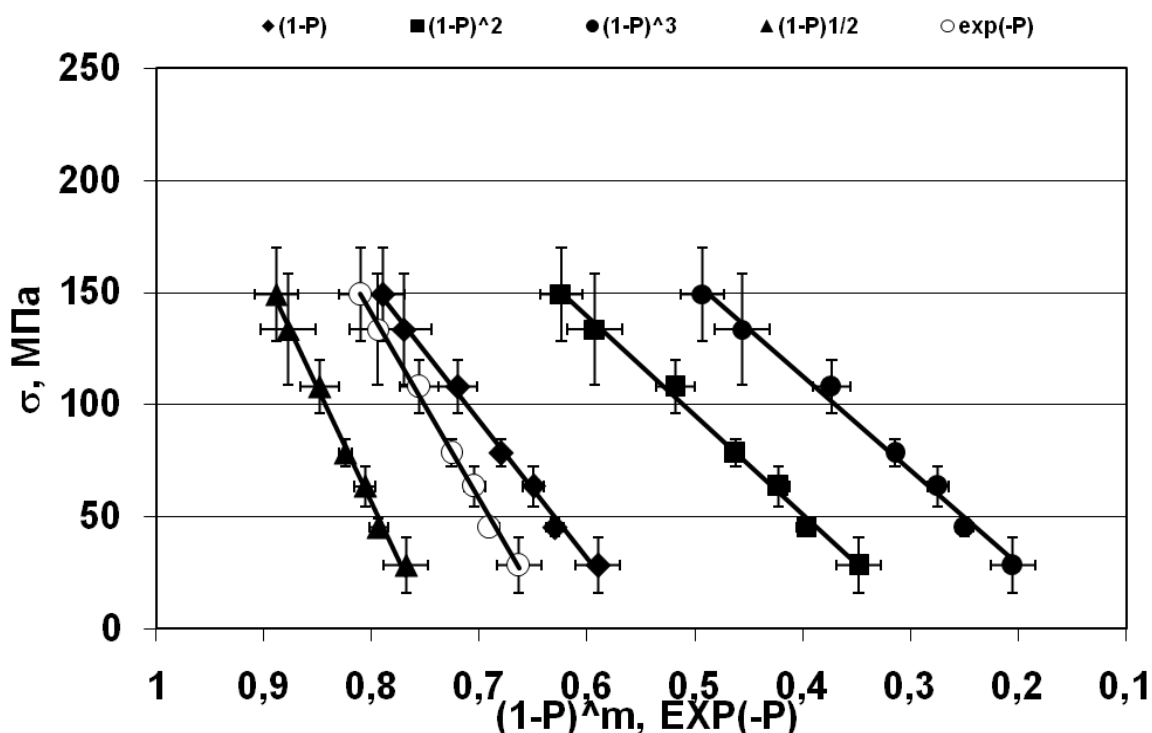


Рис. 4.2 - Вплив поруватості на міцність кераміки 1Ce10ScSZ.

співвідношення типу Ришкевича або Бальшина з різними значеннями степеню.

Для зручності та наочності аналізу, який саме тип залежності відповідає дослідним даним, вони були опрацьовані в координатах $\sigma \sim (1 - P)^m$, де $m = 1/2, 1, 2, 3$, та $\sigma \sim \exp(-P)$. Встановлено, що найкращу достовірність апроксимації експериментальних даних дає функція $\sigma \sim (1 - P)^2$ для якої розрахована σ_0 становить ~ 320 МПа. Це свідчить, що для даного випадку абсолютно переважною є сферична поруватість.

4.2. Аналіз механічної поведінки кераміки 1Ce10ScSZ типу II

Залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу II наведено на рис 4.3.

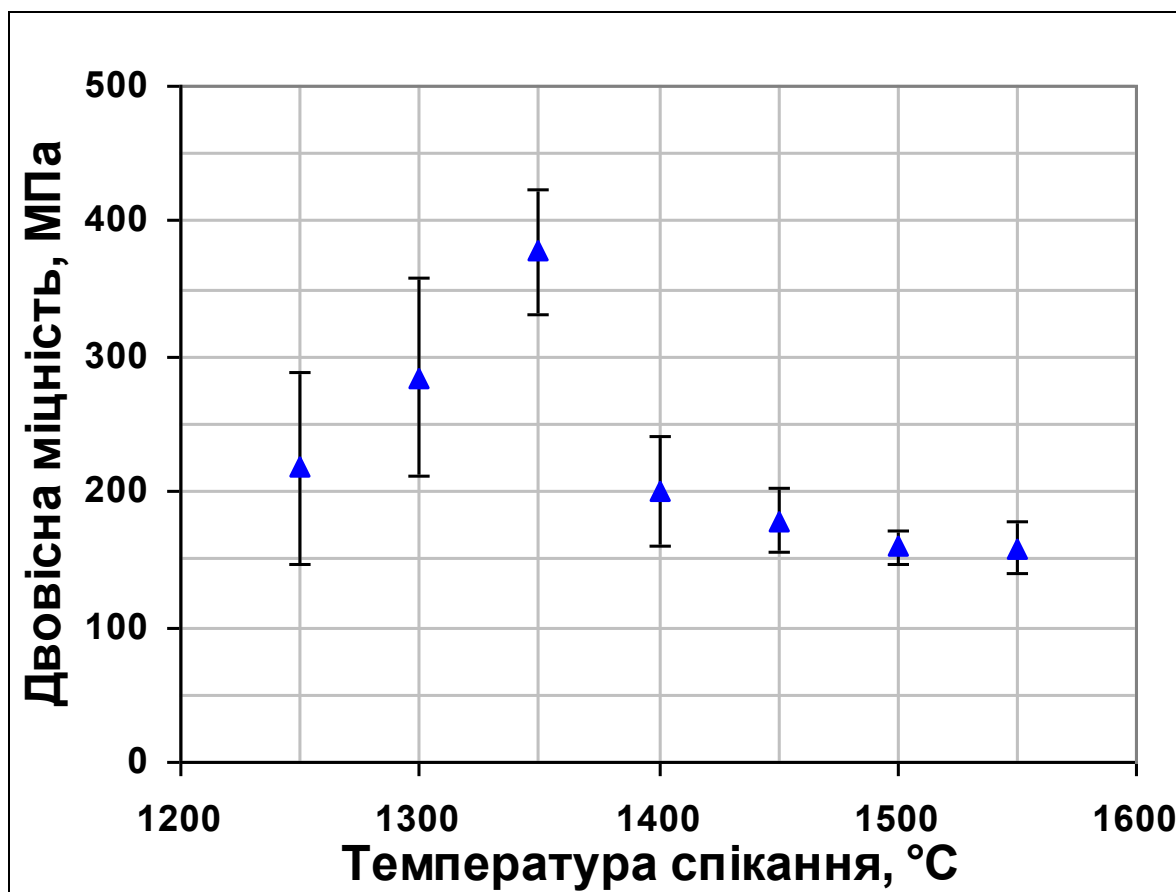


Рис. 4.3 - Залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу II від температури їхнього спікання.

Зміни поруватості і розміру зерна в кераміці типу II з температурою спікання, як вже було показано, можуть бути описані рівняннями Арреніуса з перегинами в околі температур 1350-1400 °С. Ефективні енергії активації ущільнення і росту зерна для температурних інтервалів нижче і вище 1350-1400 °С складають 1,4 та 0,96 і 2,90 еВ відповідно (див. розд. 3).

Очевидно, що залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу II від температури спікання не має простої кореляції зі змінами чи то поруватості, чи розміру зерна. Проте зрозуміло, що саме розмір складової структури та стан меж між ними переважним чином визначають міцність кераміки типу II. Про це свідчить близькість ефективних уявних енергій активації росту зерен (0,96 еВ) і процесів зміцнення (1,17 еВ) на проміжній стадії спікання.

Виходячи з ходу залежності міцності від температури спікання та зміни структури, яка може бути виявлена за допомогою фрактографії, весь досліджений інтервал температур спікання схематично можна розділити за своїми ознаками на три частини (рис. 4.4): 1 — 1250-1350 °С, 2 — 1350-1400 °С та 3 — 1400-1550 °С. Бачимо, що впродовж першої стадії, кераміка суттєво зміцнюється. На третій стадії, коли щільність кераміки сягає майже своєї теоретичної межі при температурах вище 1400 °С, кераміка повільно знеміцнюється. Друга стадія є перехідною, коли міцність спадає з максимального рівня до майже вдвічі меншого, яке й надалі продовжує зменшуватися з ростом температури.

З урахуванням характеру впливу структурних складових на міцність кераміки 1Ce10ScSZ типу II, який підтверджується фрактографічними даними, можна зробити висновок, що на першій стадії (1250—1350 °С) ефективний процес зміцнення визначається процесами, які тим чи іншим чином адитивно впливають на хід залежності. Це, перш за все, ущільнення кераміки і відповідне зменшення її поруватості. По-друге, це повільне зростання розміру фрактографічно видимих структурних складових, зерен.

Проте ці зміни, як бачимо, досить несуттєві, тому вони слабо впливають на хід кривої, до того ж їхні впливи є протилежними.

Визначальним тут є вдосконалення внутрішньої структури зерен, особливо меж їхніх субзерен, розмір яких є близьким до розмірів первинних частинок вихідного порошку, у тому числі і через перерозподіл основних та неосновних домішок. Цей ефект проявляється як так звана

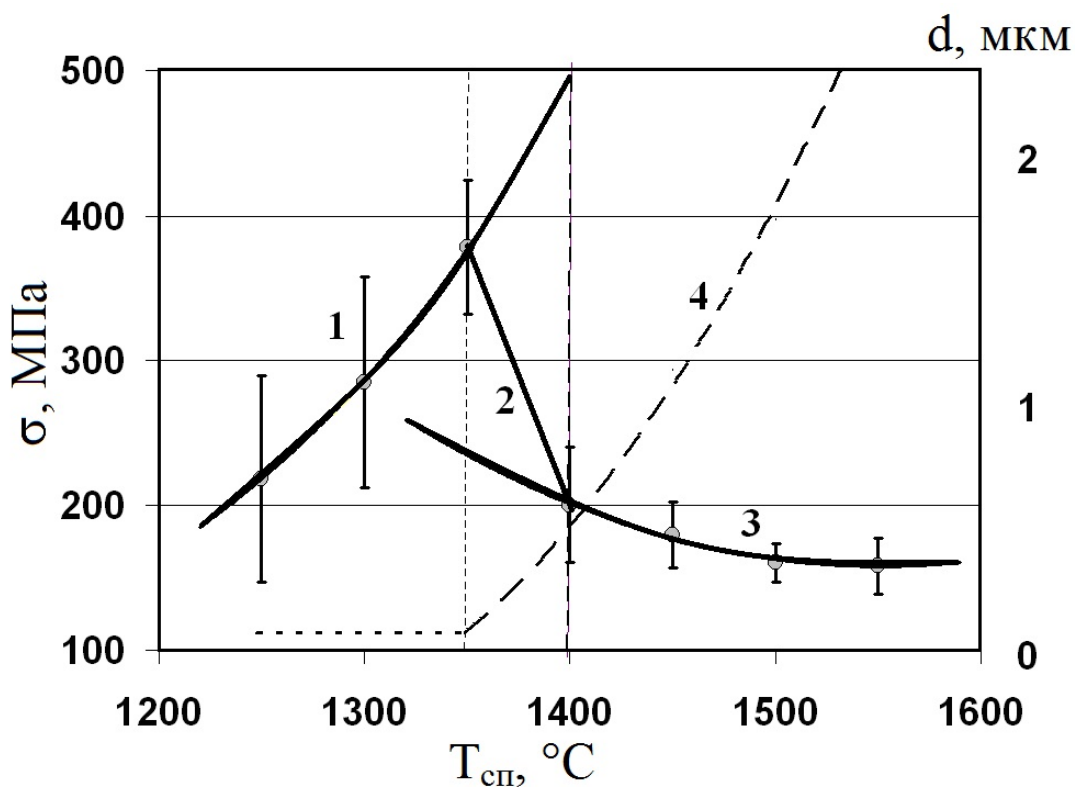


Рис. 4.4 - Схема зміцнення-знеміцнення 1Ce10ScSZ кераміки типу II з ростом температури спікання, що обумовлено відповідними змінами структурного елементу.

- 1 – ділянка зміцнення,
- 2 – перехідна ділянка,
- 3 – ділянка знеміцнення,
- 4 – розмір ефективної складової структури.

фрагментація поверхні відколу, що робить її схожою на поверхню відколу зерен, зміцнених частинками інших фаз або ж сильно деформованих [8]. Така фрагментація є результатом розтріскування по внутрішніх межах

поділу, наприклад субзерен, що є найефективнішим механізмом зміцнення крихких матеріалів [9] під дією радіальних розтягуючих напружень в околі концентраторів напружень. До того ж зміцненню сприяє й можливе локальне перетворення кубічного двооксиду цирконію в ромбоєдричний під дією механічних напружень через свою фазову нестабільність [10], яке також діє за механізмами розтріскування та трансформаційного зміцнення [9]. Всі ці особливості і відповідні їм процеси свідчать лише про те, що вони відбуваються в середині виявлених зерен і націлені на вдосконалення меж субзерен і подальше їх розчинення у процесі рекристалізації. Спочатку все це приводить до зміцнення мікроскопічних зерен, а потім і до їхнього знеміцнення при остаточному розчиненні меж субзерен і фактичному перетворенні зерен в розорієнтовані мікроскопічні монокристали. Такий перехід підтверджується фрактальним аналізом термічно- травленої поверхні [11], який, зокрема показав драматичну зміну шороховатості в даному інтервалі температур спікання. Все викладене дає підстави визначити стадію 1 як стадію зміцнення кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ II типу межами субзерен.

Для третьої стадії (1400—1550 °C) притаманними є типовий для кінцевої стадії спікання швидкий ріст вже повністю сформованих полігональних зерен, практично вільних від меж субзерен, мінімальна зміна поруватості та відкольний мікромеханізм руйнування, що дає підстави вважати саме ріст розміру зерен визначальним за зниження міцності на цій стадії.

Для знаходження функції залежності міцності від розміру структурної складової ділянку кривої 3 було інтерпольовано методом найменших квадратів функціями типів:

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-\frac{1}{n}} \quad (4.1),$$

$$\sigma = k \cdot d^{-1/2} \quad (4.2),$$

де $n = 1, 2, 3$.

Встановлено, що найліпшу відповідність демонструє функція

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (4.3),$$

для якої σ_0 складає 104 МПа, а k - 80 Н/м^{3/2} (рис. 4.5).

Зазначимо, що для такої залежності рівень максимальна міцність, яка практично визначена для кераміки типу II в 380 МПа може бути досягнутий при розмірі зерна 87 нм. Це в межах похибки співпадає з розміром первинних частинок порошку типу II - 83 ± 20 нм, який було визначено методами Вільямсона-Холла з даних X-променевого дифракційного та з аналізу зображень електронно-мікроскопічного аналізів порошку [12].

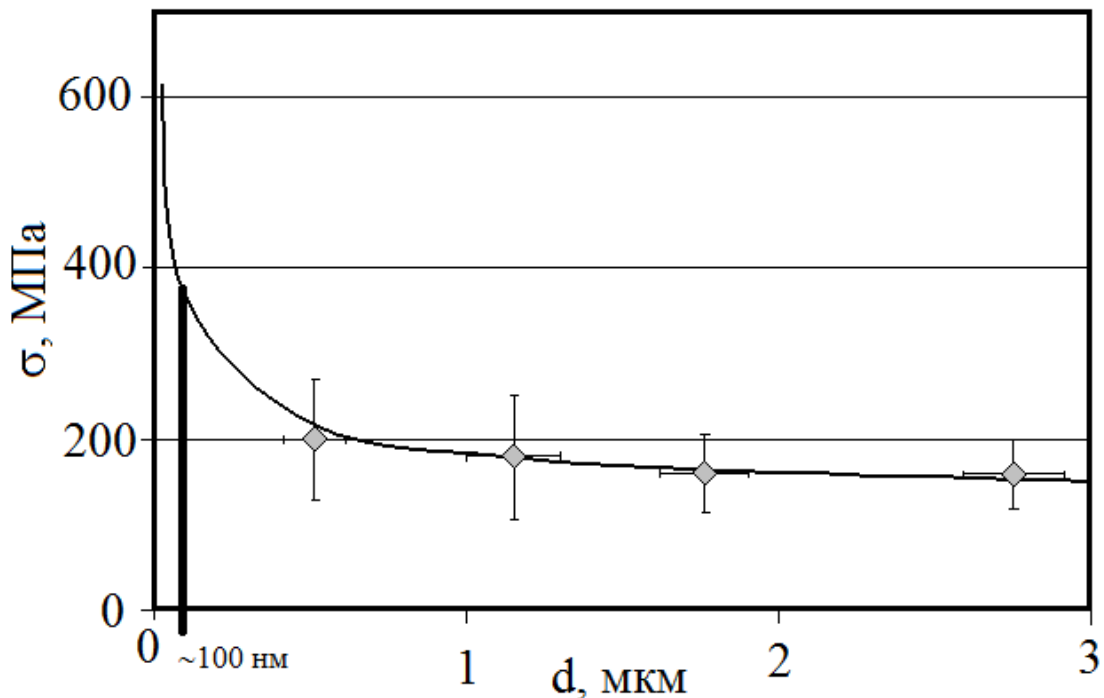


Рис. 4.5 - Залежність міцності від розміру зерна кераміки типу II та крива екстраполяції методом найменших квадратів ділянки її кривої в межах інтервалу температур спікання від 1400 до 1550 °С функцією $\sigma = \sigma_0 + k / \sqrt{d}$.

Це разом з задетектованим розміром фрагментів на площинах відколу в зламах підтверджує, що максимум міцності між першою та

другою стадіями в околі 1375 °С в кераміці типу II забезпечується саме нанорозмірною субзеренною структурою, яка визначається первинними частинками неагломерованого порошку. Зникнення зміцнюючої мережі меж субзерен через її розчинення призводить до стрімкого падіння міцності. Впродовж другої стадії розмір ефективного зміцнюючої складової структури стрибком збільшується з 80 до 500 нм, зменшуючи міцність майже вдвічі.

Дійсно, можна вважати, що для коректного аналітичного опису третього етапу залежності міцності кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу II від температури спікання достатньо знати лише її залежність від розміру структурного елемента. Теж саме можна стверджувати й для кінця першого та другого етапів, проте, на відміну від етапу 3, визначальним тут є не розмір традиційного рекресталізованого зерна, а, власне, розмір субзерна.

Особливо важливим є не стільки розмір, скільки стан меж субзерен, які формуються з первинних частинок порошку. До температури ~ 1375 °С міцність визначається саме вдосконаленням меж субзерен, які за своїми розмірами фактично є первинними частинками порошку. В околі температури 1375 °С міцність сягає свого максимального значення, коли межі субзерен набирають своєї максимальної зміцнюючої сили за рахунок нанорозтріскування чи то під дією напружень в околі тріщини, чи то при перетворенні з кубічного стану в ромбоєдричний, чому може сприяти й збагачення їх скандієм та алюмінієм.

4.3. Аналіз механічної поведінки кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу III

Попри відсутність якихось відмінностей у залежностях поруватості та розміру зерна від температури спікання, залежність міцності (рис. 4.6) виявилась, ще складнішою для математичного опису за наявної кількості даних щодо структури і механічної поведінки, особливо через наявність

подвійної зміни мікромеханізмів руйнування.

Зміни поруватості і розміру зерна в кераміці III типу з температурою спікання, як вже було показано, можуть бути описані рівняннями Арреніуса з перегинами в околі температур 1400—1450 °С. Ефективні енергії активації ущільнення і росту зерна для температурних інтервалів нижче і вище 1350—1400 °С є 1,38 і 3,99 еВ та 1,01 і 2,90 еВ відповідно. Кераміка 1Ce10ScSZ III типу руйнується практично у міжзеренний (міжагломератний чи міжзеренний типовий) спосіб, крім вузької ділянки температур спікання в околі 1400-1450 °С, де вона руйнується відколом.

Залежність міцності цього матеріалу від температури спікання (до температур 1400-1450 °С відповідає міцності кераміки при міжчастинковому руйнуванні, усереднена ефективна енергія активації процесів зміцнення якого становить 1,46 еВ, що корелює з процесами

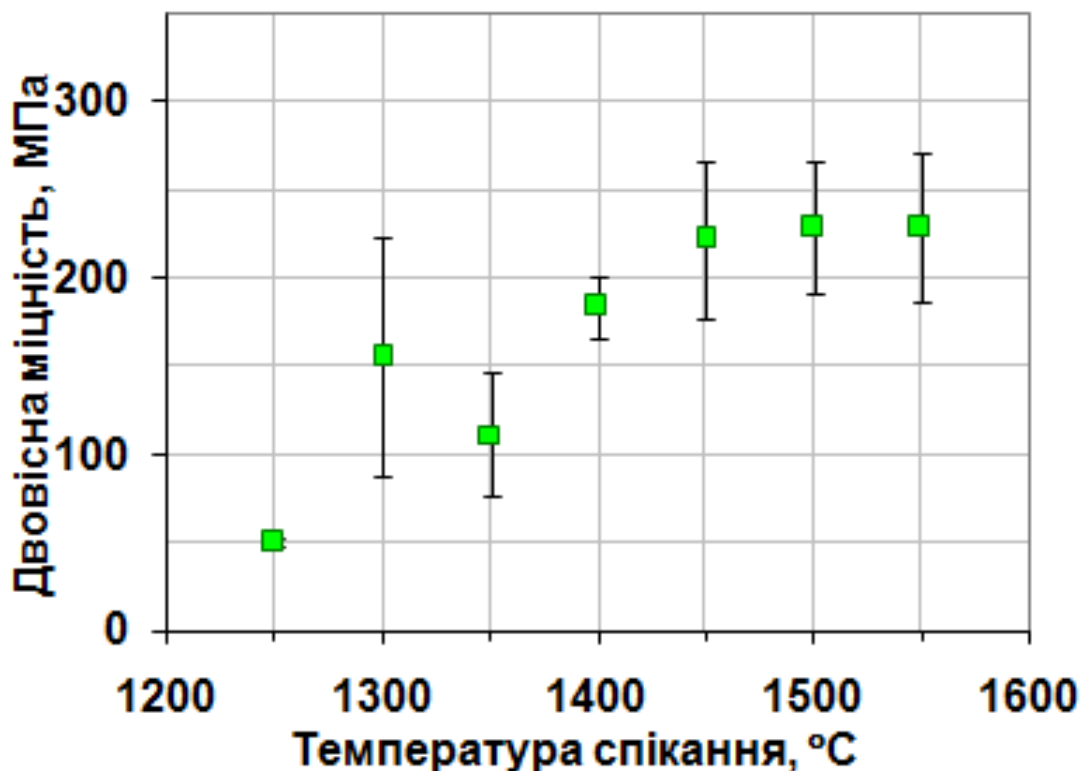


Рис. 4.6 - Залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу III від температури їхнього спікання.

ущільнення (1,38 eV). При температурах 1450 °C і вище руйнування є типово міжзеренним при міцності ~ 230 МПа, яка практично не змінюється при подальшому рості температури спікання, попри значний ріст розміру зерна і зменшення загальної поруватості. За цих обставин визначення ефективної енергії активації процесів зміцнення при спіканні в цьому інтервалі температур за підходами Арреніуса, очевидно, є неможливим через вірогідну компенсацію зміцнення, викликаного зменшенням поруватості, знеміцненням, обумовленим сегрегаціями домішків по межах зерен. Цьому, вірогідно, сприяє й локалізація пор по межах зерен, що обумовлює не тільки шлях проходження тріщини, а й місце саме міжзеренного її зародження.

Наведені дані свідчать, що міцність кераміки III типу у значній мірі визначається сегрегаційним станом меж частинок і зерен, який динамічно змінюється зі зміною температури спікання. Стан меж поділу, вірогідно, є суттєво різним для різних мікромеханізмів руйнування при температурах нижче і вище перехідного інтервалу 1400-1450 °C.

Вище 1450 °C розпочинається прискорення росту видимої складової структури іншого рівня, а саме - зерна. Загальна поруватість зменшується майже до нуля. Тут відбувається, власне, друга зміна мікромеханізму руйнування з відколу вже на типово міжзеренне, що очікувано мало б знизити міцність відповідно до співвідношення типу Холла-Петча, проте цього не відбувається. Міцність кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ типу III, спеченої в цьому інтервалі температур, є досить високою і практично незмінною, незважаючи на значне зменшення загальної поруватості, що само по собі мало б сприяти зміцненню через збільшення "живого" перерізу зразків.

4.4. Математичний опис залежностей міцності кераміки від температури їхнього спікання

Відомо, що структурні складові залежать від температури спікання T_s .

Звідси залежність міцності кераміки σ від температури її спікання можна записати як функцію структурних складових, перш за все, поруватості P , розміру зерна d та деякої властивості γ , яка описує якість границь між структурними складовими і залежить від кількості та впорядкованості домішків на них [2]. У загальному вигляді це можна представити як

$$\sigma(T_s) = f\{d(T_s), P(T_s), \gamma(T_s)\} \quad (4.4).$$

Гриффітс ще раніше запропонував рівняння, яке пов'язує між собою міцність σ та структурні характеристики: модуль пружності E , який є функцією поруватості, поверхневу енергію γ , яка визначається станом границь між зернами/субзернами, та довжину атомно-гострого дефекту c , який корелює з розміром зерна [13]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (4.5).$$

Це дозволяє пропонувати залежності міцності від структурних характеристик, які пов'язані мультиплікативним чином.

Виходячи з наведеного вище комплексного аналізу впливу температури спікання на структуру та механічну поведінку масивних зразків кераміки 1Ce10ScSZ як робочий був взятий узагальнюючий вираз для всіх типів керамік, який пов'язує розмір ефективної складової структури (зерна) d , загальну поруватість P та деякий нормалізуючий коефіцієнт, який визначає стан меж між ефективними складовими структури k_γ , з двовісною міцністю [14]:

$$\sigma(T_{cn}) = \left(\sigma_0 + k_\gamma(T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})} \right) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n \quad (4.6),$$

де σ_0 – міцність хімічно чистого матеріалу з безкінечно великим розміром ефективної складової структури, яка визначаюся з ділянки, де $P \rightarrow 0$, і становить ~ 100 МПа (рис. 4.5), а n – коефіцієнт, який визначається морфологією поруватості і складає для сферичної поруватості 2.

Використавши практично одержані залежності від температури спіка-

ння міцності, середнього розміру зерна та загальної поруватості, можемо вирахувати залежність k_γ від температури спікання за однакових часів витримки (рис. 4.7) для різних типів кераміки.

Для хімічно (тип II) та технічно (тип I і III) чистих керамік 1Ce10ScSZ від температури спікання кераміки за однакових часів витримки спостережена різна поведінка. Так для технічно чистих керамік k_γ лінійно зростає з ростом температури спікання, для хімічно чистої ж стає константою при переході до фінальної стадії спікання.

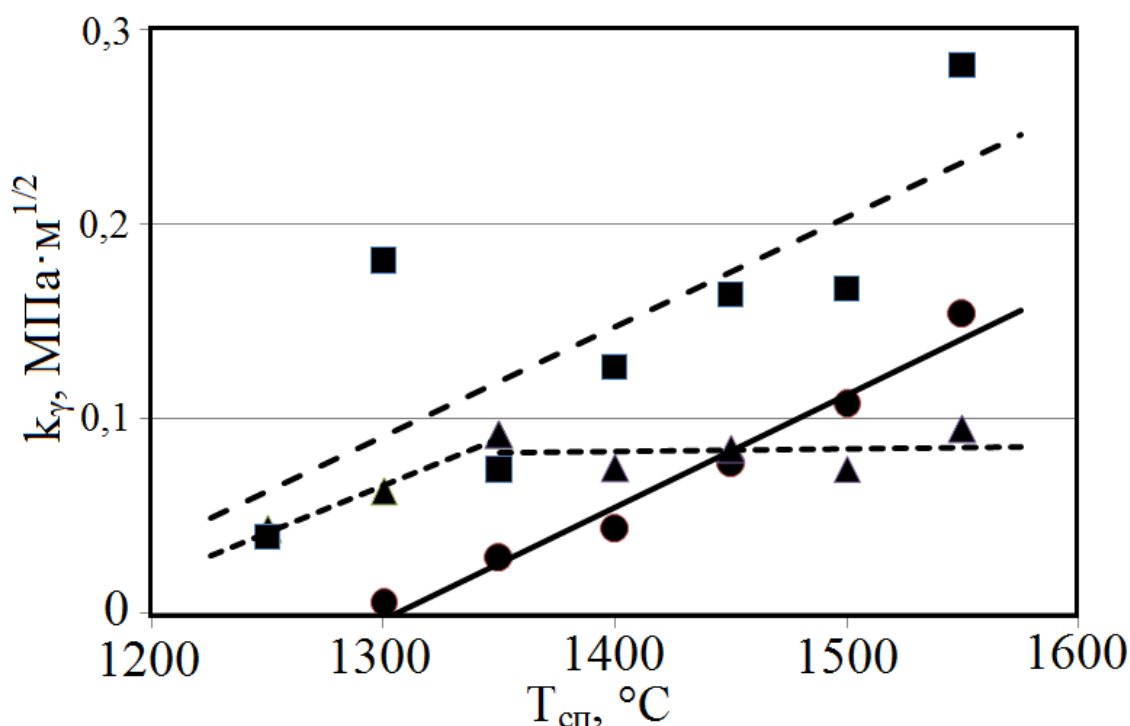


Рис. 4.7 - Залежності коефіцієнту k_γ від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год. 1Ce10ScSZ кераміки різних типів (● – I, ▲ – II, ■ – III).

Висновки до Розділу 4

Для кераміки, виготовленої з порошку тип I у, нанорозмірні (~10 нм) первинні частинки зі збідненою на скандій і кремній поверхнею якого зібрані в напівжорсткі агломерати, міцність визначається переважним чином поруватістю і може бути описана співвідношенням типу Ришкевича або Бальшина.

Для кераміки, виготовленої з неагломерованого м'якого порошку типу II з розміром первинних частинок ~80 нм та поверхнею, збагаченою скандієм та алюмінієм, залежність міцності від температури спікання є складною функцією, яка визначається розбіжним впливом субзерен і зерен, із різною зміцнюючою силою в різних інтервалах температур, в околі ~1375 °C та до і вище неї. До температури ~1375 °C міцність визначається вдосконаленням меж субзерен, які за своїми розмірами є первинними частинками порошку. В околі температури 1375 °C міцність сягає свого максимального значення, коли межі субзерен набирають своєї максимальної зміцнюючої сили за рахунок розтріскування по них та подальшого об'єднання нанотріщин (фрагментація або crack bridging) з досягненням максимальної міцності ~400 МПа. Наступне зникнення меж субзерен під час рекристалізації та переходу до звичайних рекристалізованих зерен веде до стрибкового зменшення міцності до ~150 МПа. В залежності від розміру зерна міцність може бути описана співвідношенням $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$.

Міцність кераміки типу III у значній мірі визначається сегрегаційним станом меж частинок і зерен, який, вірогідно, є суттєво різним для міжчастинкового та суто відкольного мікромеханізмів руйнування при температурах нижче і вище перехідного інтервалу 1400-1450 °C, де спостерігається змішаний відкольноміжзерений механізм руйнування.

Для узагальненого опису механічної поведінки в залежності від одночасної зміни структурних характеристик запропонована

мультиплікаційна

залежність

$\sigma(T_{cn}) = \left(\sigma_0 + k_\gamma (T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})} \right) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n$, яка добре працює для всіх мікромеханізмів руйнування.

З експериментальних даних для різних типів кераміки порашовані коефіцієнти, які визначають стан меж ефективних складових структури. Побудовані їх залежності від температури ізотермічного спікання. Встановлено, що для технічно чистих керамік k_γ лінійно зростає з ростом температури спікання незважаючи на зміни мікромеханізмів руйнування, для хімічно чистої ж стає константою при переході до стадії інтенсивного росту рекристалізованого зерна.

Список літератури, використаної в Розділі 4

1. Бричевський М. М. Механічна поведінка та електрична провідність двооксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію та церію / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепка, М.І. Даниленко, Ю.М. Комиса, О.О. Пасенко, В.Г. Верещак, О.Д. Васильєв // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2008. – Вип. 15. – С. 131-136.

2. Rice R. W. Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics // Treatise on Mater. Science and Technology / Ed. R. K. MacCrone. — New York: Academic Press. — 1977. — **11.**— P. 199—381.

3. Васильєв О. Д. Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі. О.Д. Васильєв, Л.М. Ушкалов, О.Ю. Коваль, М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики за ред.: В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.:КІМ, – 2010. – 496 с.

4. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на механічну поведінку та провідність кераміки, виготовленої з порошків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепка, О.Д. Васильєв, С.О. Фірстов, А.Л. Смірнова // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2010. – Вип. 17. – С. 90-96.

5. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на структуру та механічну поведінку $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ кераміки / М.М. Бричевський, О.Д. Васильєв, Є.М. Бродніковський, С.О. Фірстов, А.В. Самелюк // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2013. – Вип. 19. – С. 169-183.

6. Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M., Brodnikovskiy I., Pryscherpa Y., Vereschak V., Nosov K., Akymov G., Komysa Y., Sadykov V. Zirconia Powders Stabilized with Scandia and Their Ceramics: Part I. Mechanical Behavior // Book of abstracts "Fuel Cells and Energy Storage Systems:

Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies", Cincinnati, USA, 15-19 October, 2006.

7. Vasylyev O. The Structural Optimization of Ceramic Fuel Cells / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Ye. Brodnikovskiy // Universal Journal of Chemistry. – 2016. – 4(2). – pp. 31-54. DOI: 10.13189/ujc.2016.040201

8. Vasilev A. D. Scanning electron fractography of body-centered cubic (bcc) metals // Scanning Electron Microscopy. — 1986. — III. — P. 917—932.

9. Lange F. F. Transformation toughening // J. of Mater. Science. — 1982. — 17, issue 1. — P. 240—246

10. Tataryn T. Twin structure of the $ZrO_2:Sc_2O_3$ crystal / [T. Tataryn, D. Savytskii, C. Paulmann, U. Bismayer] // Radiation Phys. and Chem. — 2009. — 78, issue. 10, Suppl. 1. — P. S101—S104.

11. Suchaneck G. Fractal analysis of surface topography of solid oxide fuel cell materials / G. Suchaneck, A. Ponomareva, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy, O. Vasylyev // Solid State Phenomena, Trans Tech Publications. — 2013. — Vol. 200. — pp. 293-298.

12. Grzonka J. Characterization of Sc_2O_3 & CeO_2 -stabilized ZrO_2 powders via co-precipitation or hydrothermal synthesis / [J. Grzonka, V. Vereshchak, O. Shevchenko] // Microscopy and Microanalysis. — 2013. — 19. — P. 29—32.

13. Griffith A. A. // Trans. Roy. Soc. (London). — 1921. — A221. — P. 163—198.

14. Vasylyev O.D.: From Powder to Power: Ukrainian Way / O.D. Vasylyev, Y.M. Brodnikovskiy, M.M. Brychevskiy, I.O. Polishko, S.E. Ivanchenko, V.G Vereshchak // Science Forecast: Journal of Material and Chemical Engineering. — 2018. — Vol. 1. — Ad. 1. — Art. 1001. — pp. 1-12. <https://scienceforecastoa.com/Articles/SJMCE-V1-E1-1001.pdf>

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КЕРАМІКИ 1CE10SCSZ

Виконані останнім часом дослідження показують, що мікроструктура (увага тут зосереджується практично тільки на розмірі зерна) істотно впливає на електричну провідність керамічних електролітів [1-3]. Нанорозмірні окиси демонструють унікальні електричні властивості, недосяжні звичайним мікрокристалевим матеріалам. Проте не слід забувати, що нанорозмірні електроліти мають надзвичайно високу міжзеренну складову електричної провідності.

Це явище пов'язується, власне, із збільшенням об'єму меж зерен та зміною стехіометрії, що може привести до посилення кінетики реакцій та електричної провідності. Матеріал меж зерен характеризується пониженою щільністю атомів та відхиленням міжатомних відстаней у порівнянні з досконалою ґраткою. Причиною цього є, перш за все, невідповідність між кристалевими ґратками різних орієнтацій по обидва боки від спільної межі. Нанокристалеві системи є далекими від рівноваги. Невідповідності між нанокристаллами не тільки понижують щільність пакування атомів поблизу межі між зернами. Вони також можуть спричинити і деформацію, яка буде поширюватися вглиб кристалу. Відповідні напруження зміщують атоми від їхніх ідеальних положень у кристалі, що призводить до утворення різноманітних атомних структур типу кластерів при спіканні нанорозмірних порошків. Це у свою чергу відбивається на транспорті кисню. Дослідження [4-5] показують, що при температурі 600 °С нанорозмірна двоокис цирконію показує електричну провідність на два порядки вищу, ніж та, що є типовою для мікрокристалевої ZrO_2 . В електролітах на основі двоокису церію спостерігається збільшення електронної провідності, що, вважається, є результатом зменшення ентальпії утворення кисневих вакансій.

Не виключено, що такий сильний ефект збільшення провідності із зменшенням розміру структурних складових може бути результатом і зміни у сегрегаціях домішкових елементів по межах зерен, які, очевидно, будуть меншими через збільшенням ефективної площі внутрішніх меж поділу у випадку нанорозмірного матеріалу.

Наразі важливо зрозуміти співвідношення між будовою електроліту, його мікроструктурою, і електричними властивостями, що зробить розробників здатними керувати будовою електроліту у нанодіапазоні і отримувати провідність на межі можливостей матеріалу [6].

5.1. Температурна залежність провідності кераміки 1Ce10ScSZ

Температурні залежності провідності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів, ізотермічно спечених при різних температурах з врахуванням температури випробування (рис. 5.1) вказують, що провідність керамік помітно залежить від температури спікання і демонструють різну динаміку змін для різних типів кераміки. Відомо, що зростання температури спікання приводить до збільшення не лише щільності кераміки, що, у свою чергу, мало б підвищувати провідність, зміни якої є найменшими в кераміці типу II, а й збільшення середнього розміру зерна в ній, яке є найбільшим в кераміці типу III, що, зазвичай, знижує загальну провідність. Для керамік I-го і II-го типів констатуємо, що до температури вимірювання 600-700 °C залежності провідності від температури спікання є, як видно на рис. 5.1а, б, практично лінійними, та при вищих температурах вони стають виразно немонотонними. В кераміці типу III максимальну провідність при всіх температурах випробування мають зразки, спечені при 1500 °C.

Слід відзначити, що залежності провідності, міцності керамік (див. розд. 4) типу I і III (виготовлених з порошків технічної чистоти) від температури їхнього спікання корелюють між собою. Якщо узагальнити,

то з ростом температури спікання спостерігається ріст провідності. При цьому зі збільшенням температури випробування приводить до

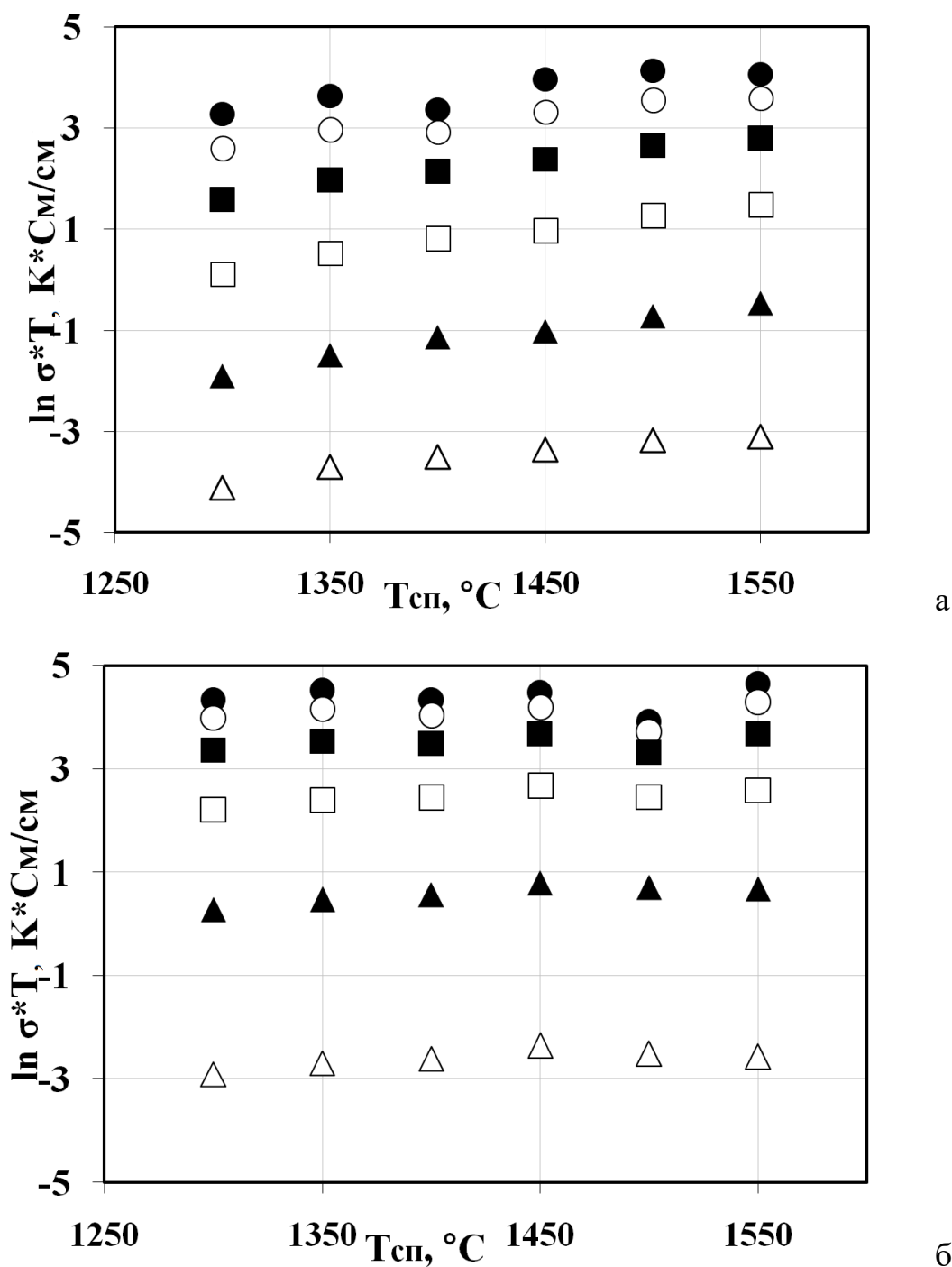
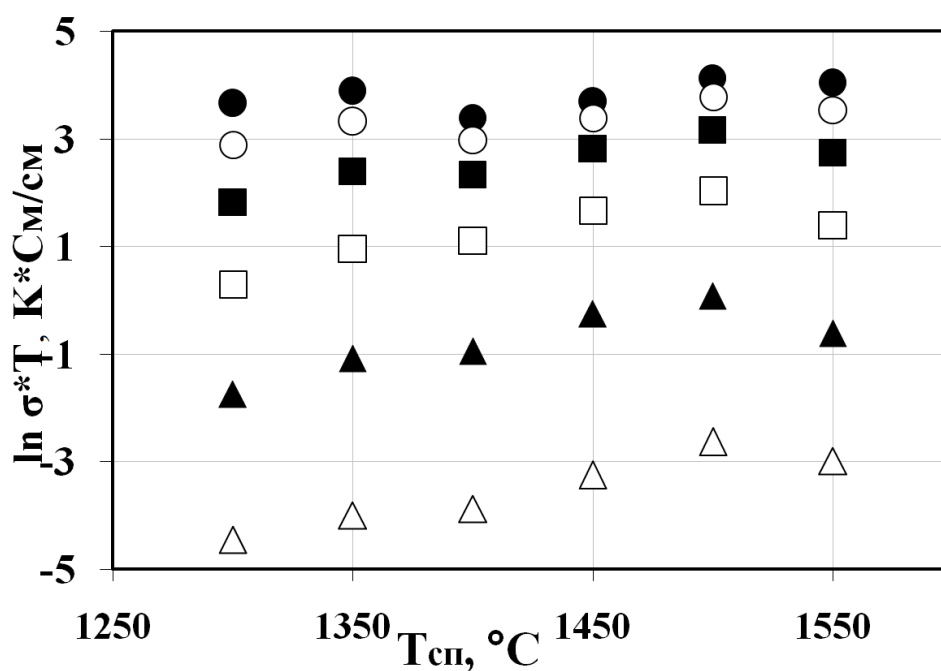


Рис. 5.1 - Залежність провідності від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III) для різних температур вимірювання (Δ – 400 °C, \blacktriangle – 500 °C, \square – 600 °C, \blacksquare – 700 °C, \circ – 800 °C, \bullet – 900 °C).



в

Рис. 5.1 (продовження) - Залежність провідності від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III) для різних температур вимірювання (Δ – 400 °C, \blacktriangle – 500 °C, \square – 600 °C, \blacksquare – 700 °C, \circ – 800 °C, \bullet – 900 °C).

виположення даної залежності. Провідність же кераміки типу II (з порошку хімічної чистоти) практично не залежить від температури спікання. Причиною такої різниці в поведінках, переважним чином, стан межі, який визначається концентрацією неосновних домішок.

Для підтвердження провідної ролі стану меж складових структури був проведений експеримент по створенню щільної кераміки типу I з використанням малої кількості окису кобальту. В результаті такої попередньої активаційної обробки порошку типу I були отримані зразки кераміки зі щільністю більше за 95 % від теоретичної. Провідність для них вимірювали методом імпедансної спектроскопії, що дало можливість окремо оцінити внесок тіла і меж зерен. Результати цих вимірювань наведено на рис. 5.2 у порівнянні з даними, отриманими для зразку з поруватістю $\sim 40\%$, які були обговорені вище. Видно, що

внутрішньозеренна і міжзеренна провідність ущільнених зразків є істотно вищою, майже на два порядки, ніж провідність поруватих зразків. Так зміна не може бути пояснена в рамках відомих залежностей провідності від поруватості матеріалів. Тут має місце, як зміна дифузійних параметрів, які, власне знижують температуру переходу до фінальної стадії спікання, так і модифікація провідності (радикальне збільшення кисневих вакансій) в тілі зерна, а також, імовірна поява електронної складової в міжзеренній провідності.

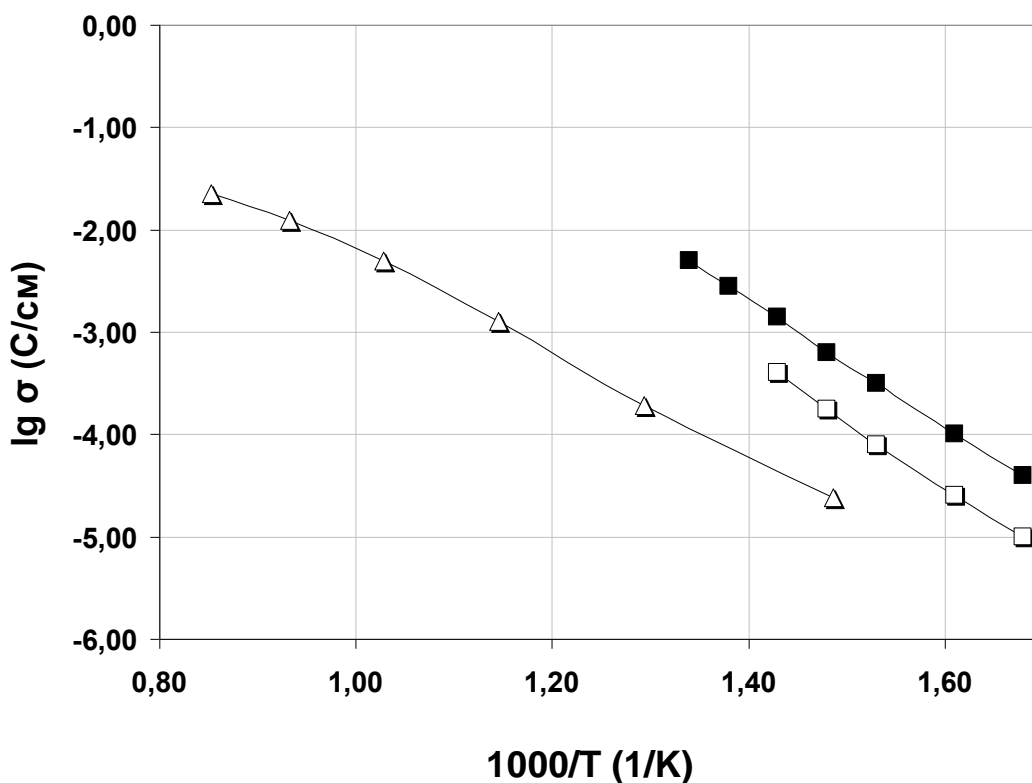


Рис. 5.2 - Температурні залежності провідності кераміки 1Ce 10ScSZ типу I, спеченої при 1300 °C. Δ – загальна провідність 40%-поруваної кераміки; ■ – провідність по межах зерен, □ – провідність по тілу зерен 5%-поруваної кераміки.

5.2. Аналіз температурних залежностей провідності кераміки 1Ce10ScSZ

Киснево - йонна електропровідність в цирконієвій кераміці, як і в інших провідниках 2-го роду, зазвичай, описується рівнянням Арреніуса в логарифмічних координатах по температурі. Воно описує транспорт йонів кисню по вакансіям та по комплексам вакансій кисневої ґратки, та є основним і визначальним в теорії електропровідності цирконієвих електролітів:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \quad (5.1)$$

де σ - йонна провідність, T - температура випробування, σ_0 - перед експоненціальний член, а константа U_1 визначає енергію активації руху йонів в градці. Слід зауважити, що дана формула є інтегральною і не враховує структурні фактори, такі як розмір зерна і поруватість.

Зазвичай енергія активації включає в себе енергію формування та енергію міграції йона по дефектам кристалічної ґратки. З літературних даних відомо, що енергія формування перевищує енергію міграції і складає більшу частину енергії активації. В такому випадку енергія активації може бути описана енергією формування дефекту, тобто, вільного йону. В іншому випадку, коли утворюється дефектний комплекс з йонів кисню, то енергія активації – це енергія дисоціації йонного комплексу.

Аналізуючи експериментальні крива електропровідності керамік 1Ce10ScSZ різних типів (рис. 5.3) можна помітити, розглядаючи в арреніусових координатах, що насправді залежність не є прямою. Щоб проаналізувати поведінку електропровідності, необхідно розбити залежність на дві області – терми, і знайти в кожному з термів всі необхідні константи які визначаються, власне, рівнянням Арреніуса: енергію активації, початкову провідність.

В дво-термальному випадку положення прямих описується за допомогою двох незалежних експонент, таким чином, щоб сумарне

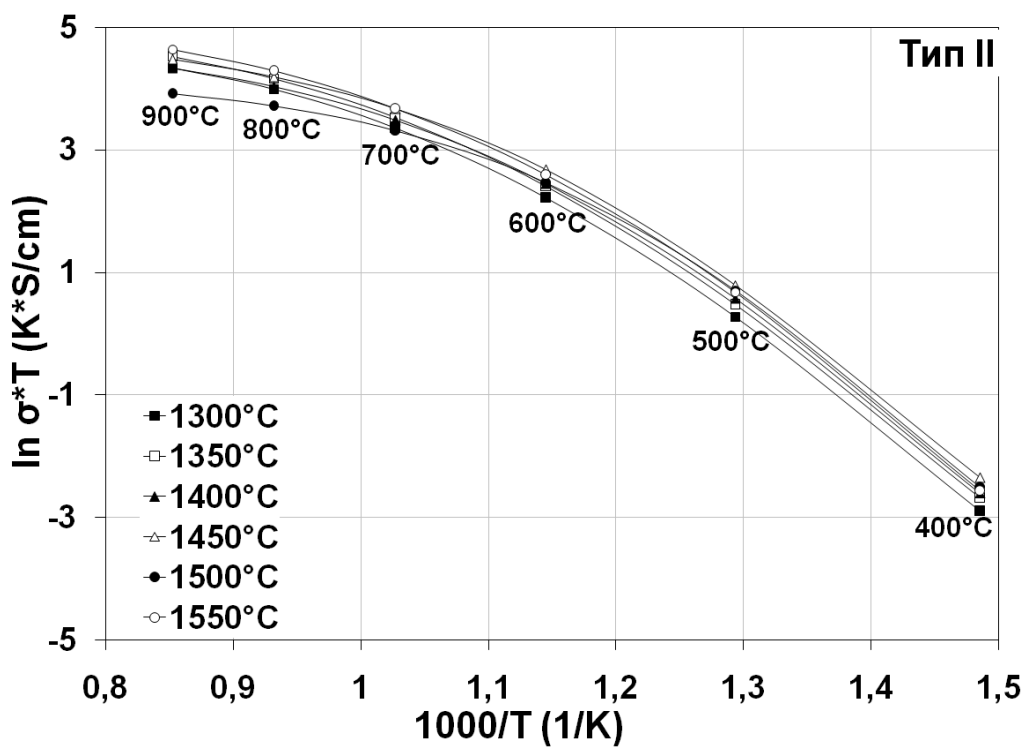
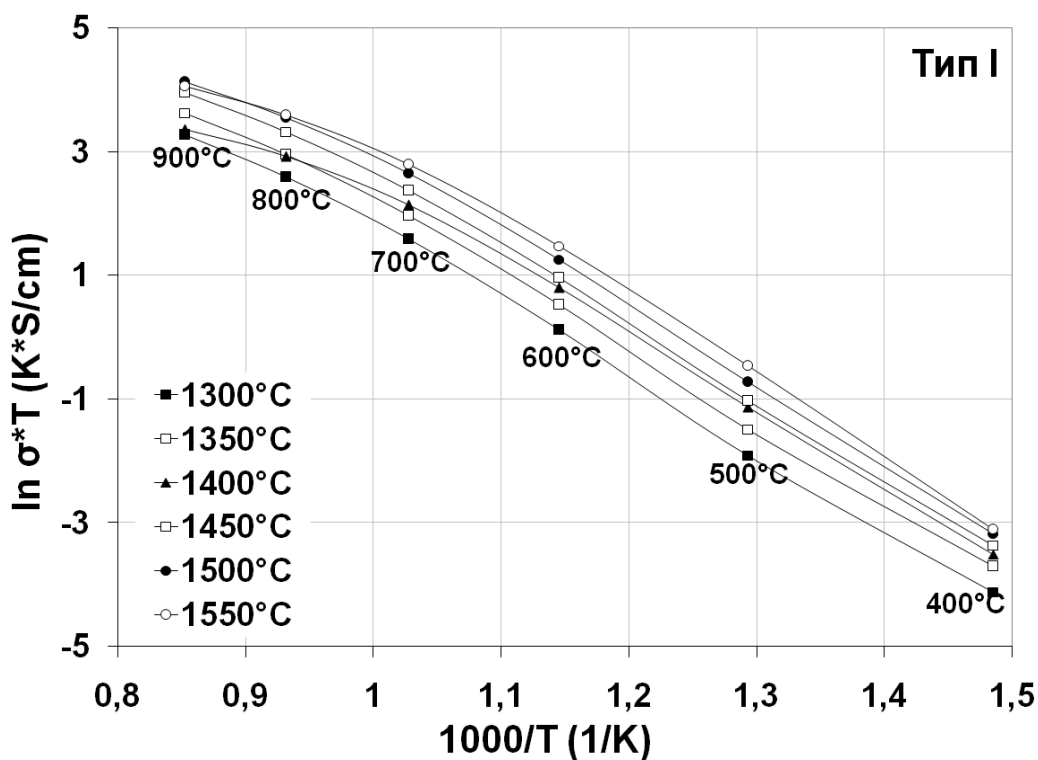


Рис. 5.3 - Температурні залежності провідності кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III), спечених при різних температурах.

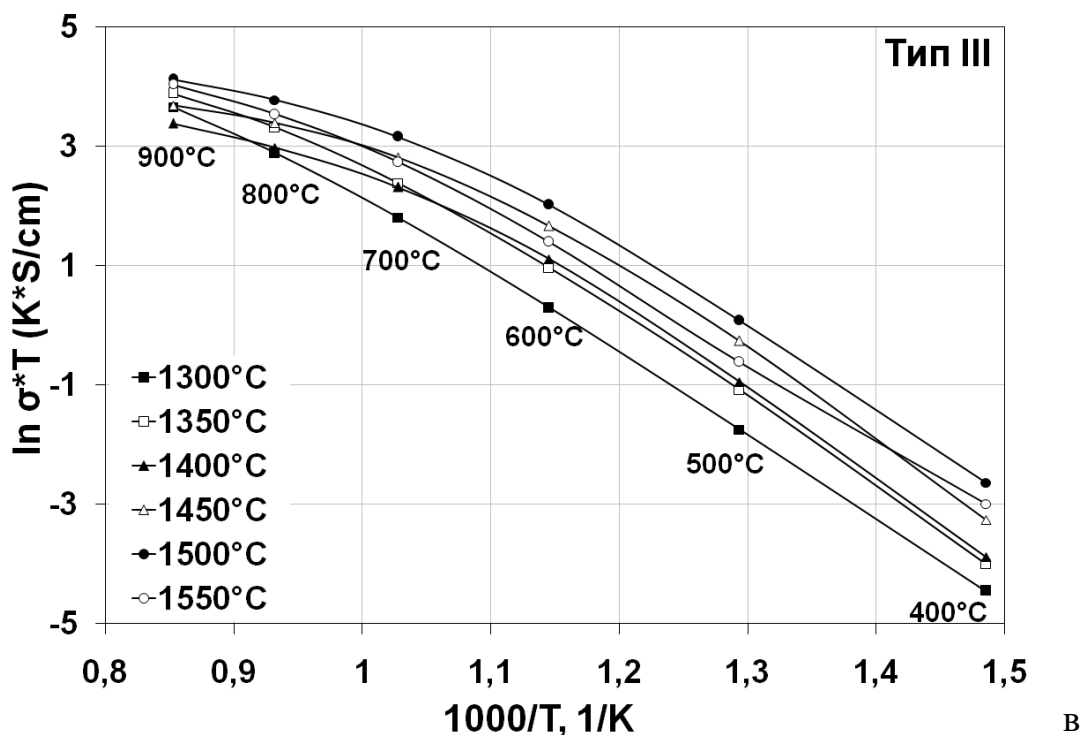


Рис. 5.3 (продовження) - Температурні залежності провідності кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III), спечених при різних температурах.

середньоквадратичне відхилення було мінімальне в двох термах. І тоді знаючи всі коефіцієнти, які описують прямі, дуже просто знайти коефіцієнти в термі. Для визначення мінімального відхилення від експериментальних точок був застосований метод найменших квадратів, який надав змогу знайти всі необхідні константи.

Для знаходження точки перегину слід скористатися рівнянням для перетину двох прямих. Підставляючи в формулу знайдені раніше коефіцієнти, легко обчислюємо координату X та Y для детермінування точки перегину T_k .

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \cdot \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \tag{5.2}$$

$$\sigma_2 = \sigma_{02} \cdot \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right) \tag{5.3}$$

$$T^o_k = \frac{e \cdot (U_1 - U_2)}{k \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{02}}\right)} - 273 \quad (5.4)$$

Таким чином можна визначити та аналітично проаналізувати залежності енергії активації та точки перегину від температури спікання.

Програмно було оброблено та проаналізовано данні щодо вимірювання електропровідності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів. На рис. 5.4 наведено приклад такого розрахунку для кераміки 1Ce10ScSZ, спеченої при 1450 °С, а саме, приведено порівняння залежності киснево-йонної провідності, вказано положення точки перегину T_k ,

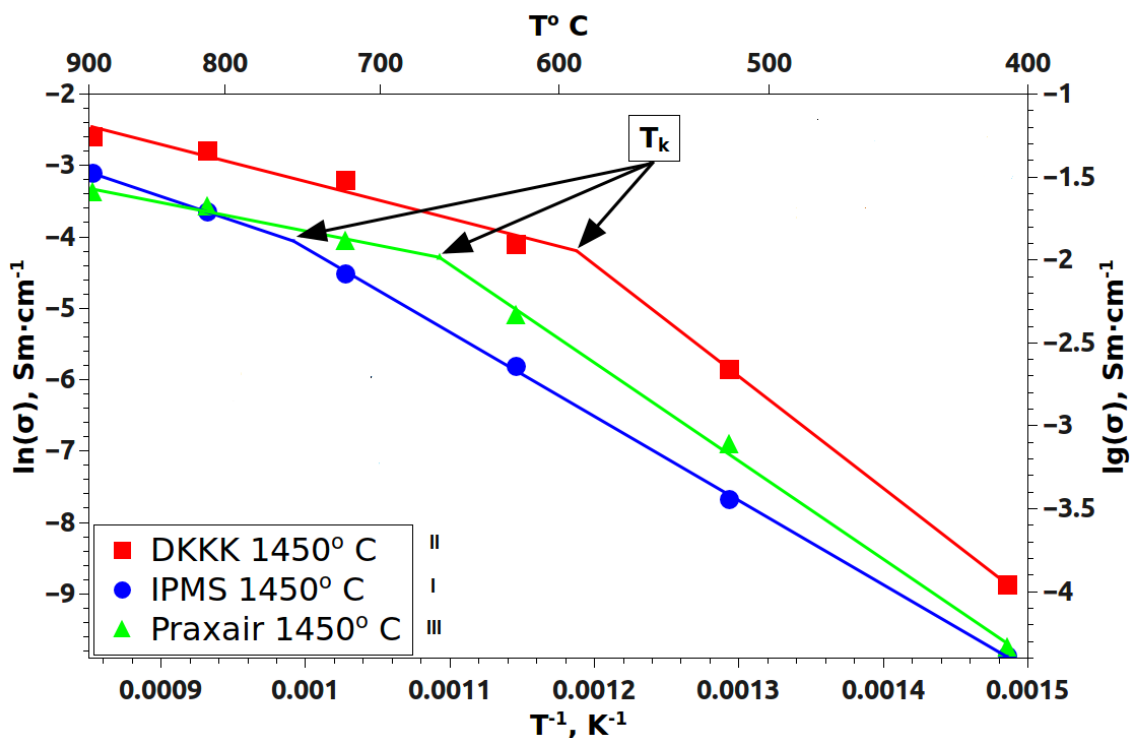


Рис 5.4 - Порівняння залежності киснево-йонної провідності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів при фіксованій температурі спікання 1450 °С.

Розраховані значення температури переходу від низько- до високотемпературної ділянки для різних типів керамік 1Ce10ScSZ, спечених при різних температурах, наведено в табл.5.1. Як бачимо,

температура переходу фактично не залежить від температури спікання, тобто залишається константою для конкретного типу кераміки, її температурне положення коливається в незначних межах. Це означає, що температура переходу між ділянками (температура дисоціації вакансійних комплексів) не залежить від структури (поруватість, розмір зерна). Вона є найнижчою для кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, виготовленої з хімічно чистого порошку. Та має вищі значення для керамік, виготовлених з технічно чистих порошоків, при чому її значення є різним для різних наборів домішок.

Таблиця 5.1

Температура зміни енергії активації провідності для різних типів керамік $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, спечених при різних температурах

$T_{\text{сп}}$	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$		
	Тип I	Тип II	Тип III
1300	803	630	730
1350	797	632	718
1400	784	630	711
1450	790	631	707
1500	781	624	712

Розрахунок енергій активацій провідності керамік $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ різних типів приведено в табл.5.2.

Для кераміки типу II, виготовленої з хімічно чистого порошку, енергії активації провідності обох інтервалів практично не залежить від внутрішньої будови, а саме від зміни ефективного розміру структурної складової, яка змінюється з ростом температури спікання.

Для керамік з технічно чистих порошоків такої однозначності не спостережено. Так для кераміки типу I енергія активації провідності

залишається фактично незмінною в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання для високо-температурного інтервалу. Для кераміки типу III енергія активації провідності залишається фактично незмінною, за винятком температури спікання 1550 °C в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання, яка виположується після 1400 °C, для високотемпературного інтервалу.

Таблиця 5.2

Енергії активації провідності для різних типів керамік 1Ce10ScSZ, спечених при різних температурах

T _{сп}	Тип I		Тип II		Тип III	
	E _н , eV	E _в , eV	E _н , eV	E _в , eV	E _н , eV	E _в , eV
1300	0,44	0,28	0,59	0,23	0,49	0,36
1350	0,44	0,27	0,59	0,24	0,51	0,28
1400	0,43	0,16	0,59	0,21	0,52	0,18
1450	0,44	0,26	0,61	0,22	0,52	0,15
1500	0,45	0,23	0,6	0,14	0,49	0,17
1550	0,48	0,23	0,61	0,23	0,44	0,19

5.3. Дослідження провідності керамік 1Ce10ScSZ різних типів за допомогою імпедансної спектроскопії

Для неруйнівного вивчення мікроструктури матеріалів, зокрема, і електролітів керамічних паливних комірок, застосовують метод імпедансної спектроскопії (IS), який дозволяє виокремити внески складових мікроструктури в загальну електропровідність комірки [7]. Запис значень електропровідності КПК кераміки для змінного струму в комплексних координатах дозволяє розрізнити два типи поляризаційних

процесів: з ідеальним (дебаєвським) відгуком системи і неідеальним (недебаєвським) [8].

З точки зору імпедансної спектроскопії електроліт $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ є значною мірою неоднорідним, при чому ступінь його неоднорідності визначається не лише типом порошку, з якого електроліт виготовляється, а й температурою його спікання.

Проте якщо для керамік, виготовлених з порошків технічної чистоти, електричний опір полікристалевих зразків електроліту визначається тілом зерен і їхніх міжзеренних прошарків, як двома фазами, тобто електричний відгук має два напівкола. То в окремих випадках, для кераміки типу II з порошку хімічної чистоти, матеріал є близьким до однофазного, в якому йонні провідності тіла зерен і їхніх меж є подібними, що приводить до електричного відгуку лише з одним півколом, який характеризує опір міжзеренної фази на частотах піку 50-79 Гц. Залежності опору складових (тіла, меж зерен та контактів) наведено на рис.5.5.

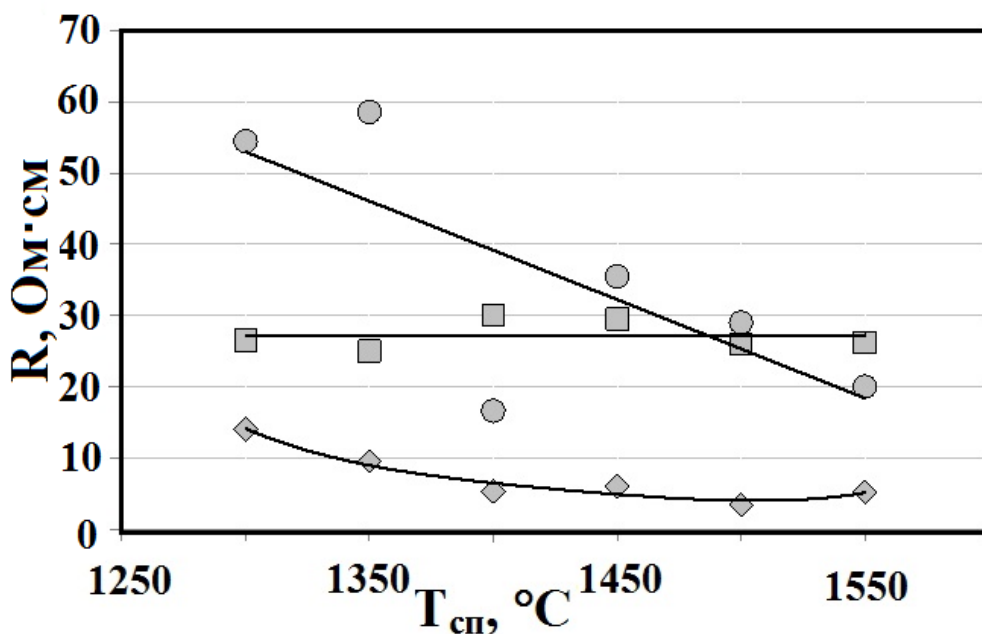
Опір міжзеренної складової становить біля 30 Ом·см в усьому дослідженому інтервалі температур спікання для кераміки типу I і III, і практично не залежить від типу і кількості домішків, та їхнього розподілу по структурі частинок порошку. Опір кераміки $1\text{Ce} 10\text{ScSZ}$ типу II стрибкоподібно зменшується з 30 до 17 Ом·см при зміні типу ефективної структурної складової, яка визначає механічне зміцнення, коли субзеренні границі дисипують, що відбувається в околі температури 1375 °С. При цій температурі ізотермічного спікання змінюються енергії активації термоактивованих процесів і міцність стрибком знижується з ~400 МПа до ~150 МПа [9].

Опір міжзеренної складової в кераміці $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, яка визначається міжзеренною фазою, фактично не корелює з мікромеханізмом руйнування (за значних сегрегацій домішків, може бути як відкольне руйнування тіла зерен, так і крихке міжзеренне руйнування) і не залежить від розміру структурних складових, загальної поруватості і у більшості випадків від

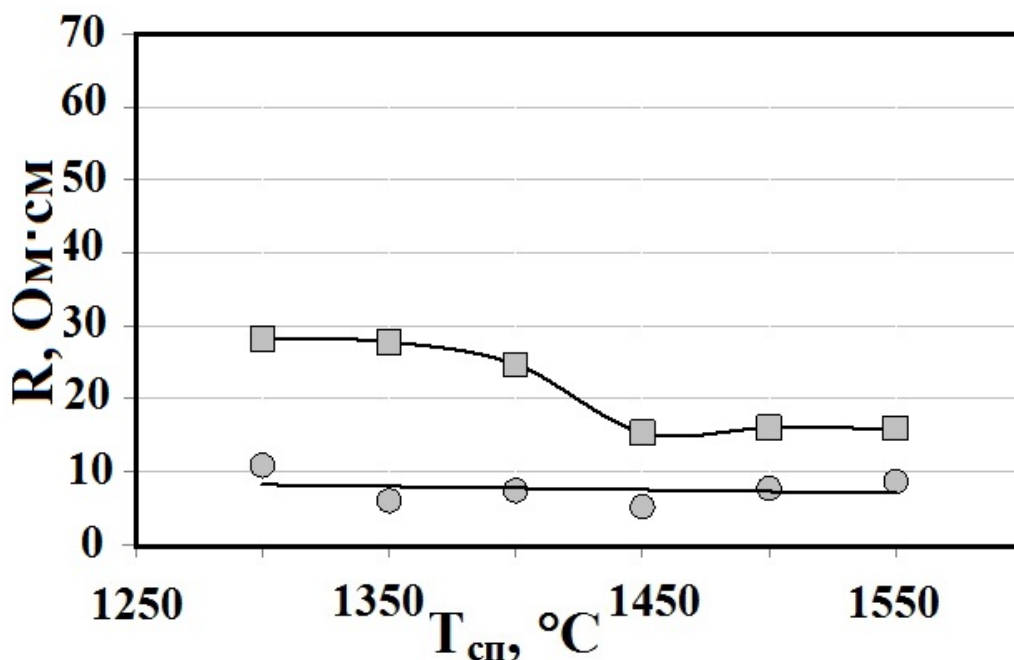
температури спікання.

Щодо опору зеренної складової (тіла зерен) кераміки 1Ce10ScSZ:

В кераміці типу I він зменшується зі зменшенням поруватості для міжчастинкового механізму руйнування (1300-1450 °C) складовою з 14 до

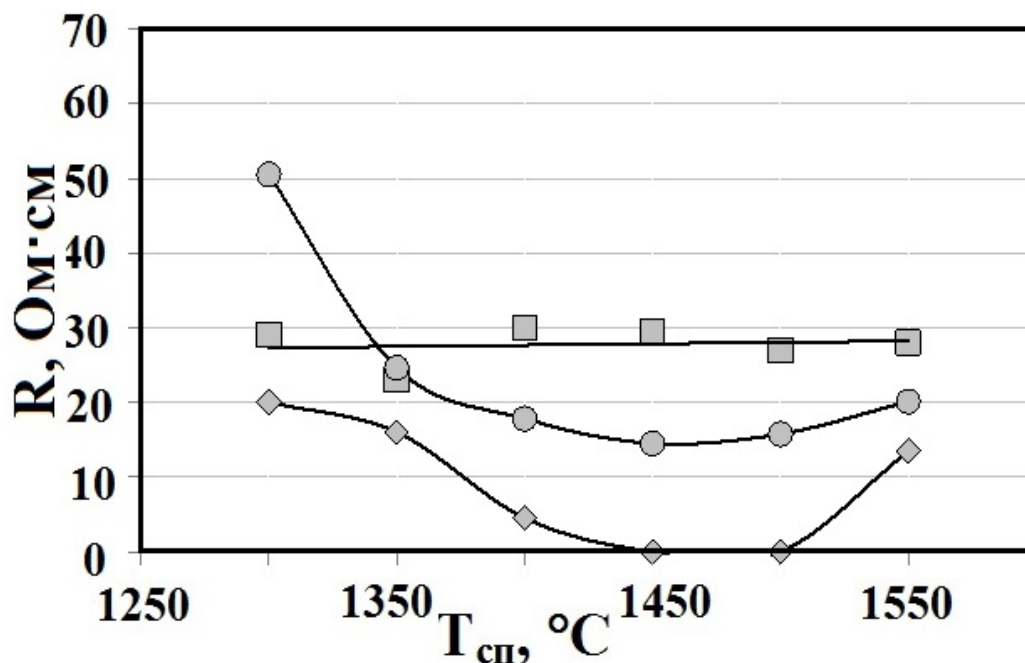


а



б

Рис. 5.5 Залежність опору тіла та меж зерен (\diamond — опір тіла зерна; \square — опір межі; \circ - опір контактів) від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III), виміряні при 600 °C.



в

Рис. 5.5 (продовження) - Залежності опору тіла та меж зерен (\diamond — опір тіла зерна; \square — опір межі; \circ - опір контактів) від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III), виміряні при 600 °С

б Ом·см та не залежить від еволюції структури при відкольному мікромеханізмі руйнування.

В кераміці типу II опір тіла зерна не детектується зовсім, що свідчить про однаковість електрохімічних властивостей тіла зерен і його меж та фактичну однофазність матеріалу.

В кераміці типу III опір зменшується з 20 до 5 Ом·см зі зменшенням поруватості при міжчастинковому механізмі руйнування (1300-1400 °С), стає нульовим при змішаному мікромеханізмі руйнування (1450-1500 °С) і зростає до 13 Ом·см з рекристалізаційним ростом зерна до 3 мкм за типового міжзерненого мікромеханізму руйнування.

5.4. Вплив структурних характеристик на провідність кераміки різних типів

На рис. 5.6 наведені залежності провідності, виміряної при різних

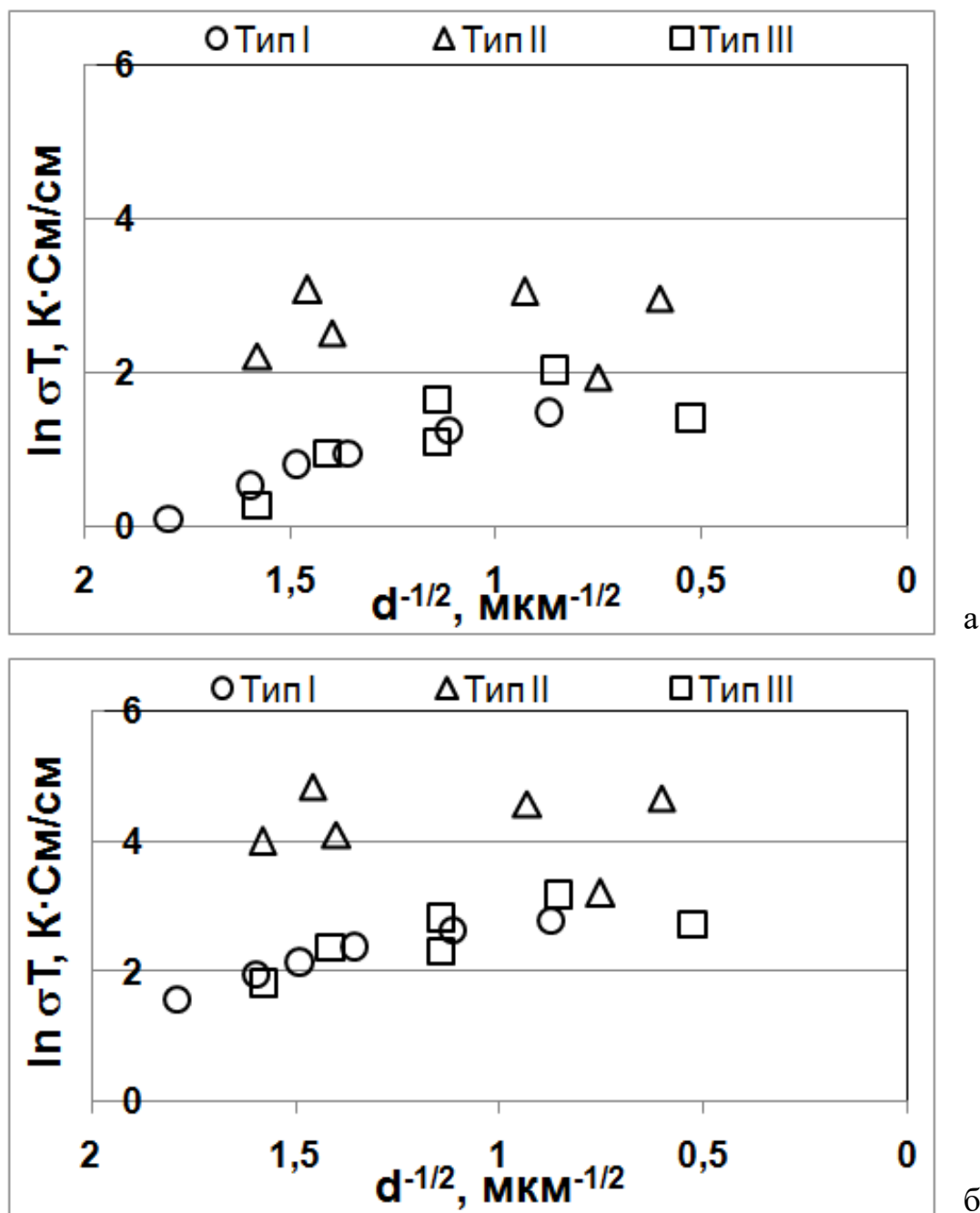


Рис 5.6 - Залежність логарифму провідності, виміряної при різних температурах (а – 600 °С, б – 700 °С, в – 900 °С), від середнього розміру зерна кераміки 1Ce10ScSZ різних типів (○ — I; △ — II; □ — III).

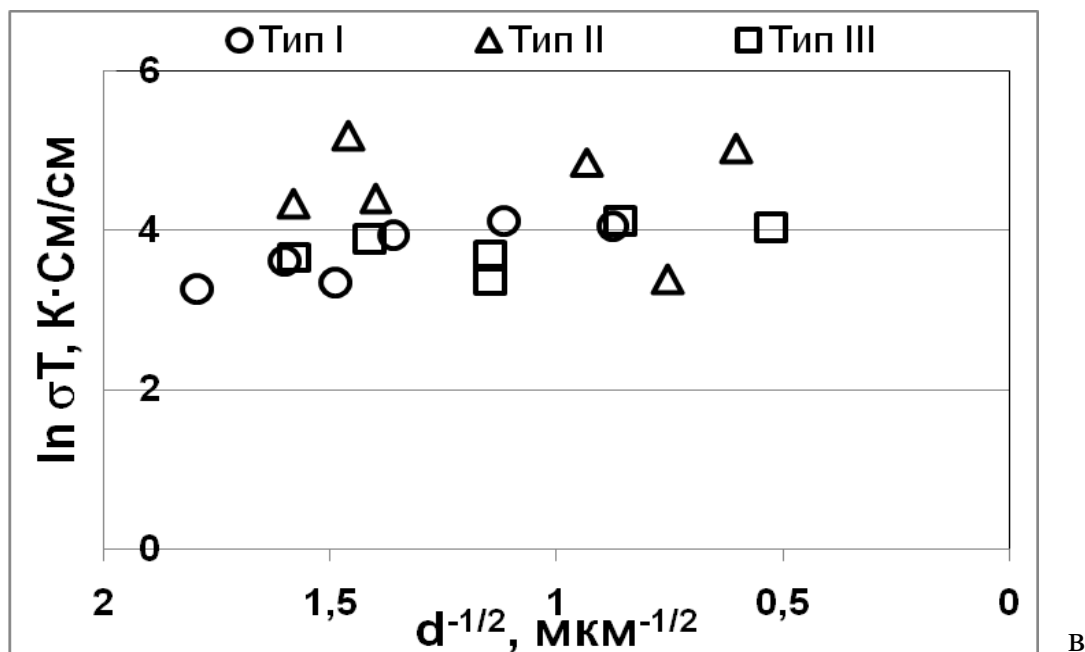


Рис 5.6 (продовження) - Залежність логарифму провідності, виміряної при різних температурах (а – 600 °С, б – 700 °С, в – 900 °С), від середнього розміру зерна кераміки 1Ce10ScSZ різних типів (○ — I; △ — II; □ — III).

температурах, від середнього розміру зерна кераміки 1Ce10ScSZ різних типів.

Як видно, для хімічно чистої кераміки 1Ce10ScSZ типу II вплив розміру структурної складової на нормовану температурою вимірювання киснево-йонну провідність відсутній у всьому дослідженому інтервалі 400-900 °С.

Для технічно чистих керамік 1Ce10ScSZ типу I і III вплив розміру структурної складової на нормовану температурою вимірювання киснево-йонну провідність пропорційний в низько температурному, зменшується з ростом температури вимірювання та, практично відсутній, при 900 °С.

На рис. 5.7 наведені залежності провідності, виміряної при різних температурах, від поруватості кераміки 1Ce10ScSZ різних типів.

Можемо бачити, що для кераміки 1Ce10ScSZ з різним ступенем забруднення третіми домішками залежність загальної провідності від

поруватості має місце в низькотемпературному інтервалі та відсутня при високих температурах виміру (900 °С), що додатково свідчить про різні

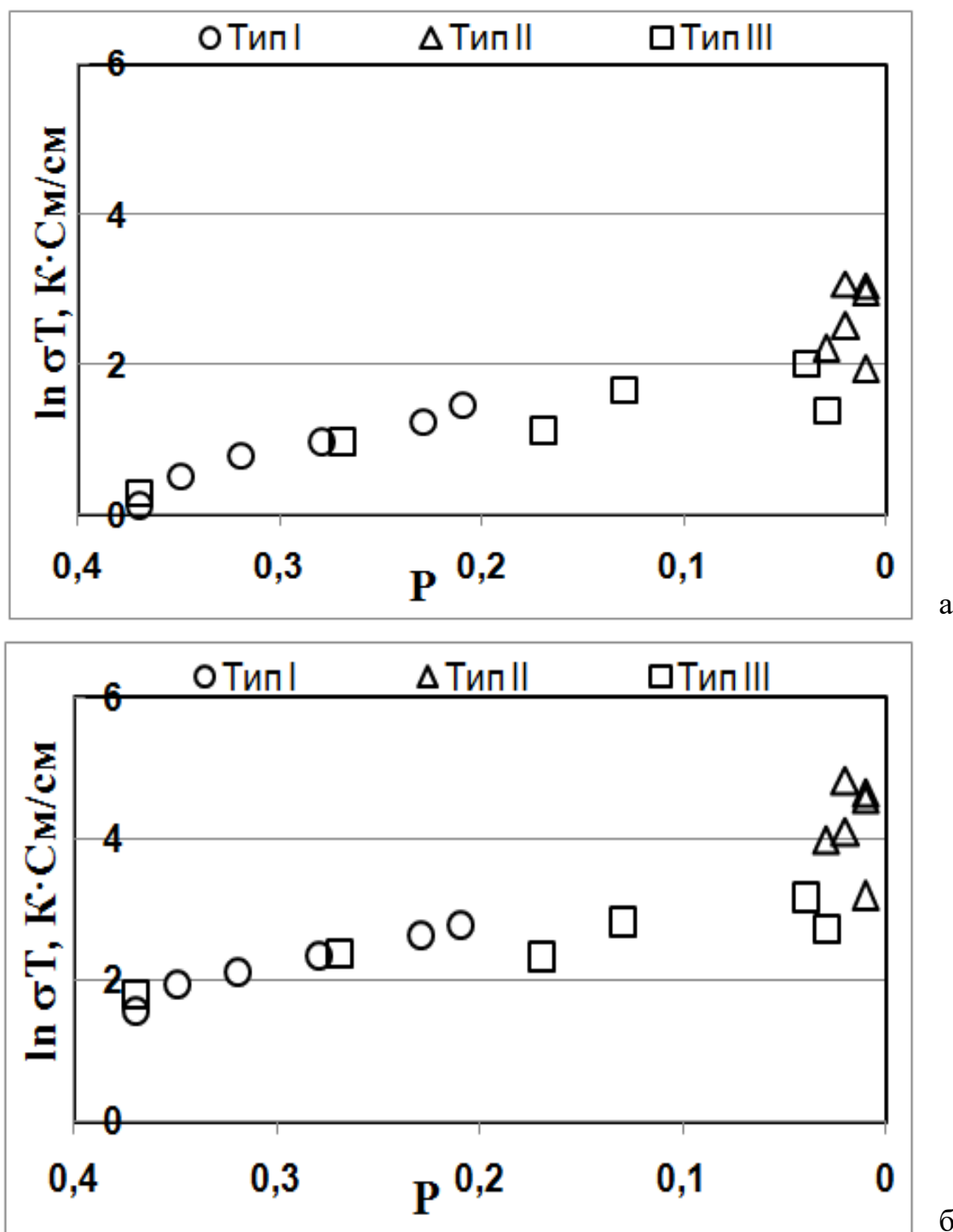


Рис 5.7 - Залежність логарифму провідності, виміряної при різних температурах (а – 600 °С, б – 700 °С, в – 900 °С), від загальної поруватості кераміки 1Ce10ScSZ.

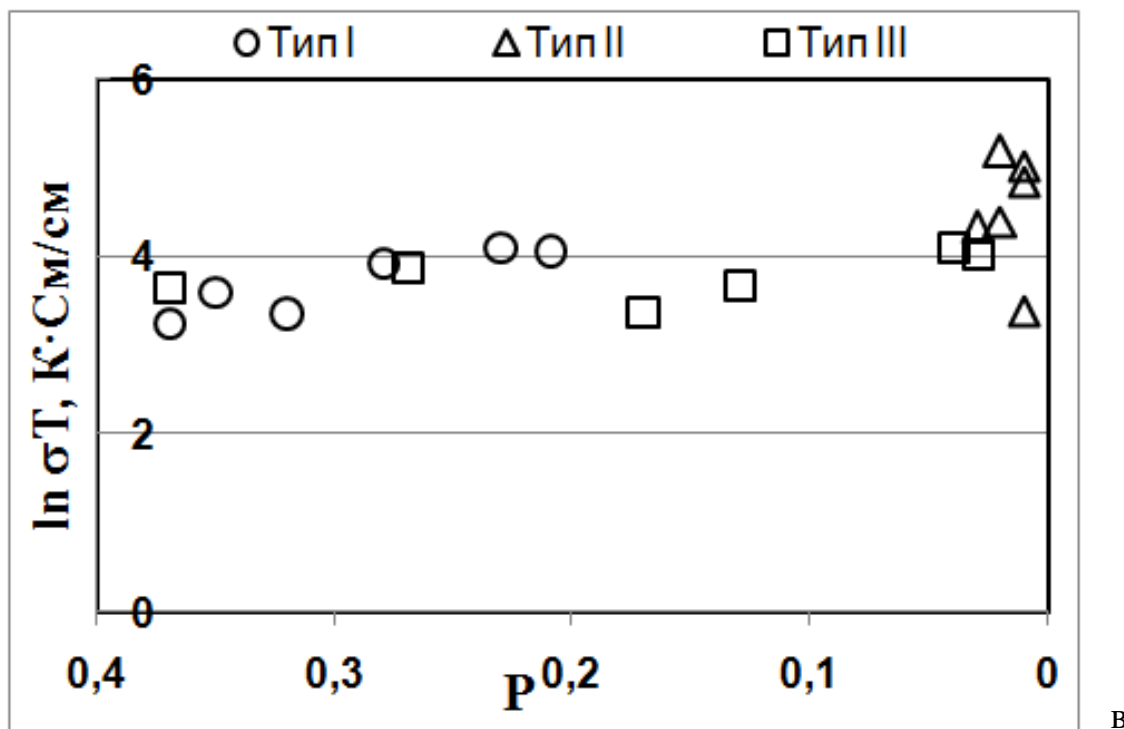


Рис 5.7 (продовження) - Залежність логарифму провідності, виміряної при різних температурах (а – 600 °С, б – 700 °С, в – 900 °С), від загальної поруватості кераміки 1Ce10ScSZ.

механізми провідності для низько- і високотемпературного інтервалу.

Висновки до Розділу 5

Залежності провідності, міцності технічної чистоти керамік 1Ce10ScSZ типу I і III від температури їхнього спікання корелюють між собою. Провідність же хімічно чистої кераміки 1Ce10ScSZ типу II практично не залежить від температури спікання. Причиною такої різниці в поведінках, переважним чином, стан межі, який визначається концентрацією неосновних домішків.

Температура переходу між низько- та високотемпературними інтервалами киснево-йонної провідності не залежить від структури кераміки 1Ce10ScSZ. Вона є найнижчою для кераміки 1Ce10ScSZ,

виготовленої з хімічно чистого порошку, та має вищі значення для керамік, виготовлених з технічно чистих порошоків, при чому її значення є різним для різних наборів домішок.

Для хімічно чистої кераміки типу II енергії активації провідності обох інтервалів практично не залежить від внутрішньої будови.

Для кераміки типу I енергія активації провідності залишається фактично незмінною в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання для високо-температурного інтервалу. Для кераміки типу III енергія активації провідності залишається фактично незмінною, за винятком температури спікання 1550 °C в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання, яка виположується після 1400 °C, для високо-температурного інтервалу.

Опір міжзеренної складової кераміки 1Ce10ScSZ становить біля 30 Ом·см в усьому дослідженому інтервалі температур спікання для кераміки типу I і III, і практично не залежить від типу і кількості домішків, та їхнього розподілу по структурі частинок порошку. Опір кераміки 1Ce 10ScSZ типу II стрибкоподібно зменшується з 30 до 17 Ом·см при зміні типу ефективної структурної складової, яка визначає механічне зміцнення, коли субзеренні границі дисипують, що відбувається в околі температури 1375 °C.

Опір зеренної складової керамік 1Ce10ScSZ технічної чистоти змінюється синбатно зі зміною поруватості при міжчастинковому та інтеркристалітному руйнуванні та зростає при появі міжзеренного руйнування.

Для кераміки 1Ce10ScSZ з різним ступенем забруднення третіми домішками залежність загальної провідності від поруватості має місце в інтервалі температури вимірювання (600-800 °C) та відсутня при високих температурах виміру (900 °C), що додатково свідчить про різні механізми провідності для низько и високотемпературного інтервалу.

Список літератури, використаної в Розділі 5

1. *Goodenough J.* Mixed Ionic Electronic Conduction Perovskites for Advanced Energy System. — Springer. — 2003. — 173. — P. 1—13.
2. *Steel B. C. H.* In T. Takahashi (Ed.) World Scientific. — Singapore, 1989. — P. 402—446.
3. *Peters C.* Grain size effects in nanoscaled electrolyte and cathode thin films for solid oxide fuel cells (SOFC): Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH). Fakultät für Elektrotechnik und Informations Technik. — 2008.
4. *I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson.* Solid State Ionics. — 2000. — Vol. 136-137. — P. 1225-1233.
5. *I. Kosacki, C.M. Rouleau, R.F. Becher, J. Bentley, Douglas H.* Solid State Ionics. — 2005. — Vol. 176. P. 1319-1326.
6. *О.Д. Васильєв, В.Ю. Баклан, М. М. Бричевський, Є.М. Бродніковський.* Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. — 2012. — Вип. 18. — С. 25-41.
7. *F. C. Fonseca, R. Mucillo.* Solid State Ionic. — 2004. — 166 P. 157-165.
8. *M. A. Alim, S. R. Bissel, A. A. Mobasher.* Phys. B. — 2008. — Vol. 403. - P. 3040-3053.
9. *O. Vasylyev, M. Brychevskyi, Y. Brodnykovskyi, I. Brodnykovska, S. Firstov.* Electron Microscopy and Strength of Materials. — 2015. — Vol. 21. — pp. 47-62. DOI: 10.13140/RG.2.1.3295.1449

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі виконано дослідження закономірностей утворення структури матеріалу на основі двоокису цирконію і її впливу на механічну поведінку та загальну електричну провідність:

1. Запропоновано узагальнену аналітичну залежність міцності від структурних складових кераміки, яка в явному вигляді дозволяє виокремити вплив стану меж поділу на міцність кераміки. Запропоновано параметр k_γ , який характеризує стан меж поділу та залежить від температури спікання кераміки. Показано, що для керамік типу I та III він монотонно зростає для обох стадій спікання. Для кераміки типу II його значення залишається незмінним на фінальній стадії спікання. Це пов'язано з тим, що у бездомішкковій кераміці стан меж поділу є однаковим на стадії кінцевого ущільнення, а у інших зразках відбувається зміна цього параметру через зміну концентрації домішок.

2. Підтверджено, що температурна залежність загальної електричної провідності кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ в інтервалі $400 - 900 \text{ C}^\circ$ є двостадійною і може бути описана двома рівняннями Арреніуса. Вперше показано, що перехід між стадіями визначається, головним чином, типом вихідного порошку і, фактично, не залежить від температури спікання. Встановлено, що вплив поруватості та розміру структурної складової має місце у низькотемпературному інтервалі, що пояснюється наявністю суттєвого впливу стану меж поділу між структурними складовими. Для високотемпературного інтервалу залежності від поруватості та розміру структурної складової не виявлено, що може свідчити про зміну механізму йонної провідності.

3. Показано, що питомий опір межевої складової в кераміці типу I і III в кераміці не залежить від змін мікромеханізму руйнування, розміру складової структури та загальної поруватості, а типу II зменшується вдвічі при стрибкоподібній зміні її розмірів ефективної складової структури, а отже і питомого об'єму меж відповідно.

4. Для температурної залежності ущільнення в інтервалі 1250-1550 °С знайдено переходи в одному температурному інтервалі для різних типів кераміки від проміжної (стадії інтенсивного ущільнення) до фінальної стадій спікання, що характеризується зміною енергії активації процесу з величин, менших 1,5 еВ до 3-3,5 еВ. Ці рівні енергії активації приблизно відповідають енергіям активації самодифузії атомів цирконію у двоокисі цирконію для міжзеренної (1,5 еВ) та об'ємної (3 еВ) дифузій. Відносно низькі значення енергії активації ущільнення для кераміки типу I 0,35 та 0,78, можливо, може бути пояснена внеском поверхневої дифузії, та тією обставиною, що на ній не вдалося отримати повного ущільнення.

5. Зміна швидкості росту розмірів складових структури відбувається в тому ж температурному інтервалі, що й переходи між проміжної до фінальної стадії на кривих ущільнення, та визначається переважним типом меж: міжчастинковими межами або субзернами, які є характерними для початкової стадії, та меж рекристалізованих зерен, які є визначальними на заключній стадії спікання. Енергія активації рекристалізації при цьому, фактично, відповідає енергії активації об'ємної самодифузії атомів цирконію у двоокисі цирконію

6. Показано, що в кераміці з порошку технічної чистоти з домішками кремнію та алюмінію (типу I), міцність визначається, переважним чином, поруватістю. В кераміці з порошку хімічної чистоти (типу II) залежність міцності від температури спікання є немонотонною і визначається розбіжним впливом поруватості, розмірів субзерен і зерен, ступінь впливу яких є різною в різних інтервалах температур. В кераміці з порошку технічної чистоти з домішками кремнію та титану (типу III) вона визначається сегрегаційним станом меж зерен і схильністю до міжзеренного руйнування на фінальній стадії спікання.

7. Для кераміки типу II з неагломерованого хімічно чистого порошку $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, який має слабкий зв'язок між первинними частинками, виявлено драматичний вплив тиску попереднього пресування на

структуру. Збільшення тиску ХІІІ призводить до критичного падіння міцності з 150 до 50 МПа, що супроводжується падінням щільності з 5,59 до 5,48 г/см³.

8. Запропоновано методику визначення температури спікання, за якої відбувається перехід до фінальної стадії спікання, з аналізу зміни величин поруватості та розміру зерен від температури спікання. Вона базується на термодинамічних уявленнях, відповідно до яких критичній температурі спікання відповідає точка перетину прямих в координатах Арреніуса $\ln x - 1/T_{сп}$.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бричевський М. М. Механічна поведінка та електрична провідність двооксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію та церію / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепа, М.І. Даниленко, Ю.М. Комиса, О.О. Пасенко, В.Г. Верещак, О.Д. Васильєв // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2008. – Вип. 15. – С. 131-136.
2. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на механічну поведінку та провідність кераміки, виготовленої з порошків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищепа, О.Д. Васильєв, С.О. Фірстов, А.Л. Смірнова // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2010. – Вип. 17. – С. 90-96.
3. Vasylyev O. Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria doped scandia stabilized zirconia / O. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy Ie. Brodnikovskiy, V. Vereshchak, S. Firstov, V. Vereschak, G. Akimov, Yu. Komysa, J. Irvine, C.-D. Savaniu, V. Sadykov, I. Kosacki // Mater. Sci. Nanostructures. – 2011. – №1. – pp. 70-80.
4. Васильєв О. Д. Керамічні паливні комірки: час структурної оптимізації / О.Д. Васильєв, В.Ю. Баклан, М. М. Бричевський, Є.М. Бродніковський // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2012. – Вип. 18. – С. 25-41.
5. Suchaneck G. Fractal analysis of surface topography of solid oxide fuel cell materials / G. Suchaneck, A. Ponomareva, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy, O Vasylyev // Solid State Phenomena, Trans Tech Publications. – 2013. – Vol. 200. – pp. 293-298.
6. Бричевський М.М. Вплив температури спікання на структуру та механічну поведінку $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ кераміки / М.М. Бричевський, О.Д.

Васильєв, Є.М. Бродніковський, С.О. Фірстов, А.В. Самелюк // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2013. – Вип. 19. – С. 169-183.

7. Vasylyev O. The boundaries and their impact on properties of zirconia electrolyte / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Y. Brodnikovskiy, I. Brodnikovska, S. Firstov // *Electron Microscopy and Strength of Materials*. – 2015. – Vol. 21. – pp. 47-62. DOI: 10.13140/RG.2.1.3295.1449

8. Vasylyev O. The Structural Optimization of Ceramic Fuel Cells / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Ye. Brodnikovskiy // *Universal Journal of Chemistry*. – 2016. – 4(2). – pp. 31-54. DOI: 10.13189/ujc.2016.040201

9. Vasylyev O.D.: From Powder to Power: Ukrainian Way / O.D. Vasylyev, Y.M. Brodnikovskiy, M.M. Brychevskiy, I.O. Polishko, S.E. Ivanchenko, V.G Vereshchak // *Science Forecast: Journal of Material and Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 1. – Ad. 1. – Art. 1001. – pp. 1-12. <https://scienceforecastoa.com/Articles/SJMCE-V1-E1-1001.pdf>

10. Васильєв О. Д. Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі. О.Д. Васильєв, Л.М. Ушкалов, О.Ю. Коваль, М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський. // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики за ред.: В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна*. – К.:КІМ, – 2010. – 496 с.

11. Луговий М.І. Керамічні паливні комірки для космічних апаратів / М.І. Луговий, В.М. Слюняєв, Є.М. Бродніковський, Д.М. Бродніковський, М.М. Бричевський, О.Д. Васильєв, Р. Штеїнбергер-Вількенс // *Космічна наука і технологія*. – 2009. – №2(15). – С. 5-15.

12. Vasylyev O. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part 1. Mechanical behavior / O.Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskiy // *In Proc. Conf. "Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies"*. Ed. P. Singh et al. – 2006. – Vol. 1. – pp. 315-326.

13. Верещак В.Г. Синтез нанодисперсных порошков диоксида циркония, стабилизированного скандием / В.Г. Верещак, К.Н. Носов, А.А.

Баскевич, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – С. 80-84.

14. Верещак В.Г. Механические и электрофизические свойства электролитной керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия / В.Г. Верещак, Н.Н. Бричевский, А.Д. Васильев // Проблемы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 135-138.

15. Васильев О. Д. Двоокис цирконію для низькотемпературної паливної комірки. / О.Д. Васильєв, М.М. Бричевський, В.Г.Верещак, О.О.Пасенко, В.І.Чедрик // Відновлювана енергетика. – 2008. – №2(12). – С. 18-30.