

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**

БРИЧЕВСЬКИЙ МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 620.187:620.1

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

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Васильєв Олександр Дмитрович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор
Корсунська Надія Овсїївна
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
провідний науковий співробітник;


доктор фізико-математичних наук
Попов Олексій Юрійович
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет,
доцент кафедри фізики металів.

Захист відбудеться «12-го» грудня 2018 р. о 14-й годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою:
03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3).

Автореферат розісланий «9-го» листопада 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д.26.207.01
кандидат технічних наук,



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 середньо-температурному 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, порошків 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 домішок, 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 (I. 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 ПІМ 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, визначеної властивостями порошків і температурою їхнього ізотермічного спікання, та її впливу на механічну поведінку і киснево-йонну провідність масивних керамічних електролітів 1Ce10ScSZ.

Предмет дослідження: структура та властивості масивних керамічних електролітів 1Ce10ScSZ.

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), Х-променеву 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 Х-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 сформуванню 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 °С. 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 °С 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 °С для хімічно чистої кераміки 1Ce10ScSZ, та обернено пропорційний в низько-температурному та відсутній в високо-температурному інтервалі для технічно чистих керамік 1Ce10ScSZ.

6. Запропоновано методика 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 $\ln x - 1/T_{сп}$. 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 1Ce10ScSZ 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 ХП усі зразки масивних керамік. Дослідження механічної поведінки були виконані спільно з Є.М. Бродніковським та Д.М. Бродніковським. Комплекс електронно-мікроскопічних та X-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 обговорювались 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** до роботи обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено методи, об'єкт та предмет дослідження, а також наукову новизну одержаних результатів та їхню практичну цінність, виокремлено особистий внесок здобувача і наведено інформацію щодо апробації.

У **першому розділі** проаналізовано наявну інформацію, яка стосується досліджуваної тематики. Наведено особливості паливно-комірчаної технології в цілому та КПК технології зокрема. Висвітлено фізико-хімічні особливості матеріалів на основі двоокису цирконію, які можуть бути застосовані як тверді електроліти КПК. Показано, що двоокис цирконію, стабілізований у низькотемпературній кубічній фазі 10-мол. % окису скандію та 1-мол. % окису церію, є перспективним для застосування з огляду на тривалу стабільність його структури та, відповідно, властивостей за робочих умов.

Висвітлено особливості спікання та проаналізовано відомі дані щодо впливу структурних особливостей на механічну та електричну поведінку керамічних систем.

У **другому розділі** описано методи синтезу вихідних порошків, методи створення масивної кераміки з них, а також методологію дослідження її механічної та електричної поведінки.

Для створення модельної кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ з широким діапазоном змін структурних параметрів були використані хімічно та технічно чисті порошки трьох типів формально однакового хімічного складу, які різняться за методами виготовлення, морфологією, кількістю та складом вторинних домішок.

Для виготовлення масивної кераміки було використано дві різні схеми. Однобічне пресування дискових зразків з наступним спіканням в температурному інтервалі $1250\text{-}1550\text{ }^\circ\text{C}$, що становить $0,5\text{-}0,6$ гомологічної температури, з ізотермічною витримкою протягом 1,5 годин в повітряній атмосфері та попереднє холодне ізостатичне пресування балкових зразків тиском $100\text{-}1000\text{ МПа}$ з наступним спіканням при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1,5 годин в повітряній атмосфері.

Приведено опис основних методів досліджень: скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії, X-променевої дифракції, методики визначення поруватості, розмірів елементів структури, міцності при двовісному вигині та при триточковому згині, провідності при імпедантній спектроскопії.

Широкий спектр використаних для досліджень методів забезпечує високу достовірність і відтворюваність результатів. Основні експериментальні результати роботи наведено у розділах 3-5.

Третій розділ присвячено ґрунтовному дослідженню структури вихідних порошків та її впливу на утворення відповідної структури кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ без додавання додаткових модифікаторів при ізотермічних спіканнях в температурному інтервалі $1250\text{-}1550\text{ }^\circ\text{C}$ та при попередньому ХІІ пресуванні тисками $100\text{-}1000\text{ МПа}$ з наступним спіканням при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ з витримками 1,5 год. у повітряній атмосфері.

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 (рис. 1), вмістом та внутрішнім розташуванням основних та неосновних домішок (табл. 1), дозволяє, застосовуючи різні ізотермічні витримки, одержати кераміку різних типів з широкими змінами структури: поруватості (рис. 2, а) та розмірів ефективних складових структури (зерна/субзерна) (рис. 2, б), 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 (рис. 3). 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.

Було побудовано залежності ущільнення, розміру зерна та міцності кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ різних типів від температури ізотермічної витримки (спікання) в координатах рівняння Арреніуса:

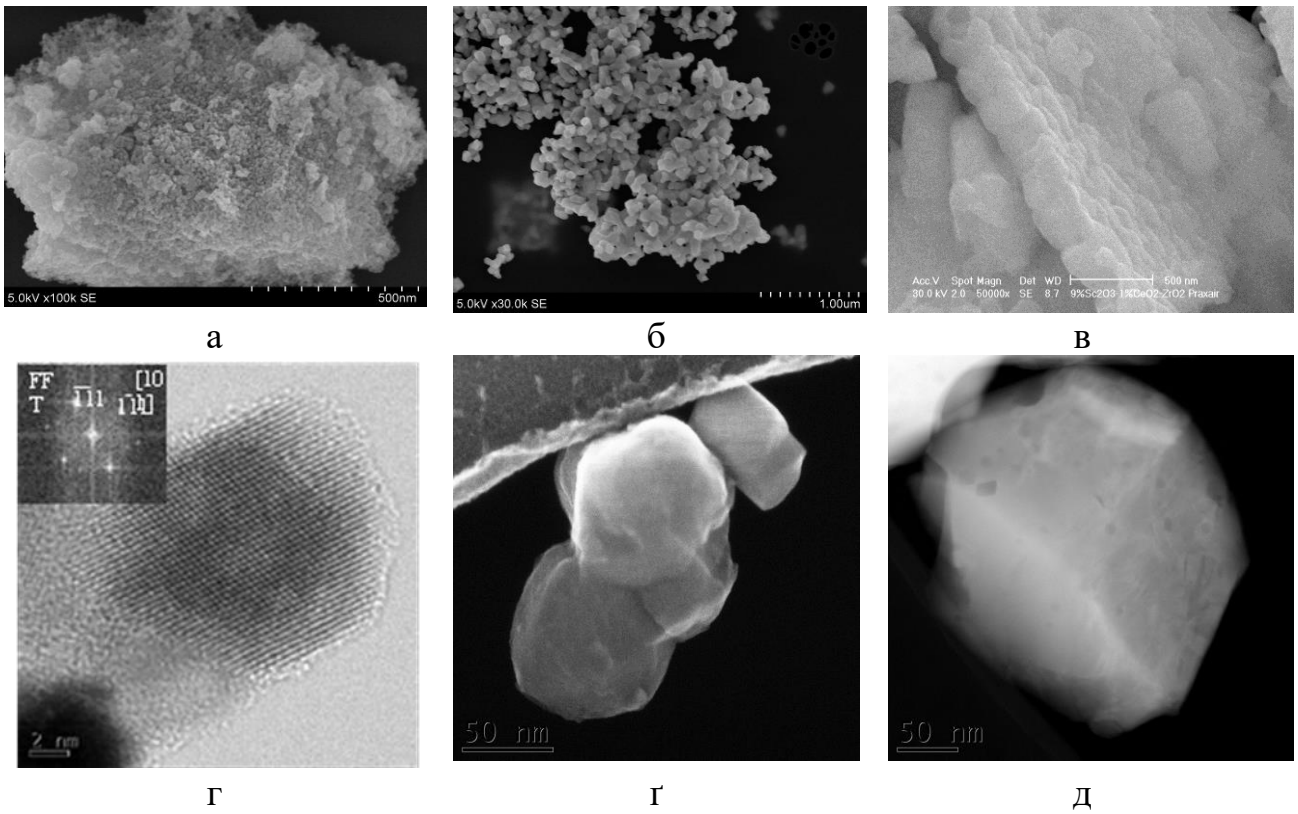


Рис. 1. Зображення агломератів (ТЕМ) та первинних частинок (ВТЕМ) вихідних 1Ce10ScSZ порошків, з яких виготовлено кераміку різних типів (а, г – тип І; б, г – тип ІІ; в, д – тип ІІІ).

$$\chi(T_c) = \chi_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{k \cdot T_{cn}^*}\right), \quad (1)$$

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

Таблиця 1

Властивості вихідних порошків 1Ce10ScSZ

Тип кераміки	Розмір первинних частинок (програма аналізу зображень), нм	Розмір блоків розсіяння (метод Williamson-Hall), нм	Домішки, вагові, ($\geq 0,01$)%	Питома поверхня (ВЕТ), м ² /г	Розмір агломератів, мкм	Виробник (країна)
I	13 ± 2	11 ± 1	SiO ₂ ≤ 0,05 Fe ₂ O ₃ ≤ 0,01 Al ₂ O ₃ ≤ 0,03 TiO ₂ ≤ 0,01 CaO ≤ 0,01 MgO ≤ 0,02	48 ± 5	2,0 ± 0,2	ВДГМК (Україна)
II	83 ± 20	73 ± 8	-	11 ± 2	1,4 ± 0,4	ДККК (Японія)
III	141 ± 60	64 ± 6	SiO ₂ ≤ 0,05 Fe ₂ O ₃ ≤ 0,01 TiO ₂ ≤ 0,02 CaO ≤ 0,01 MgO ≤ 0,01	5 ± 1	1,3 ± 0,3	Praxair (США)

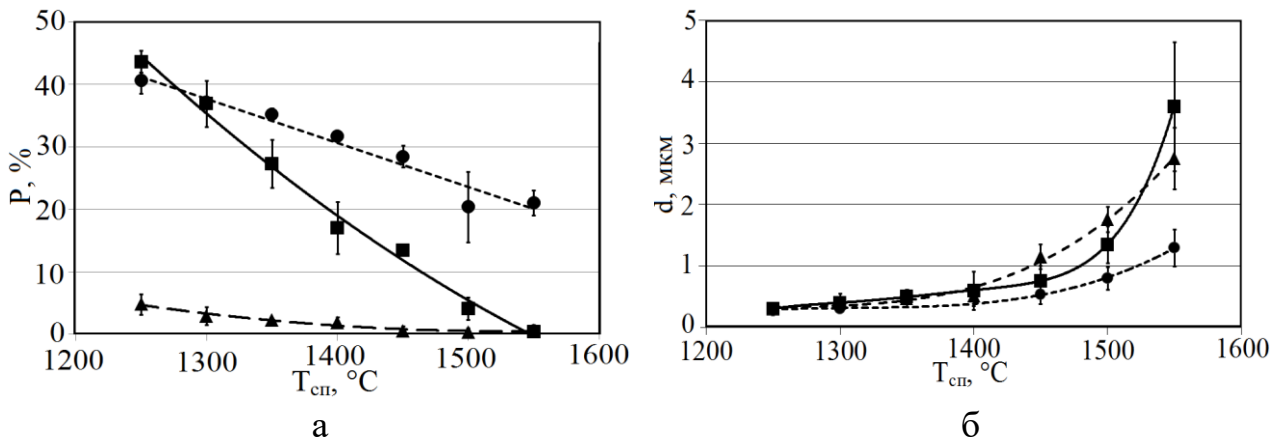


Рис. 2. Залежності поруватості (а), та середнього розміру зерна (б) різних типів 1Ce10ScSZ кераміки (● – I, ▲ – II, ■ – III) від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год.

Знайдено, що зміна величин енергії активації (рис.4 а, б) відбувається в температурному інтервалі 1300-1400 °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. 2), 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 1Ce10ScSZ кераміки різних типів, спечених при 1500 °С.

Для кераміки типу I з агломерованого 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 г/см³.

Для кераміки типу II 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 г/см³.

Для кераміки типу III з порошку, який має пластинчасте агломерування з розміром первинних частинки 100-200 нм, застосування більших тисків попереднього пресування призводить до значного зростання розміру зерна з 1-2 до 5-7 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 ~100 МПа).

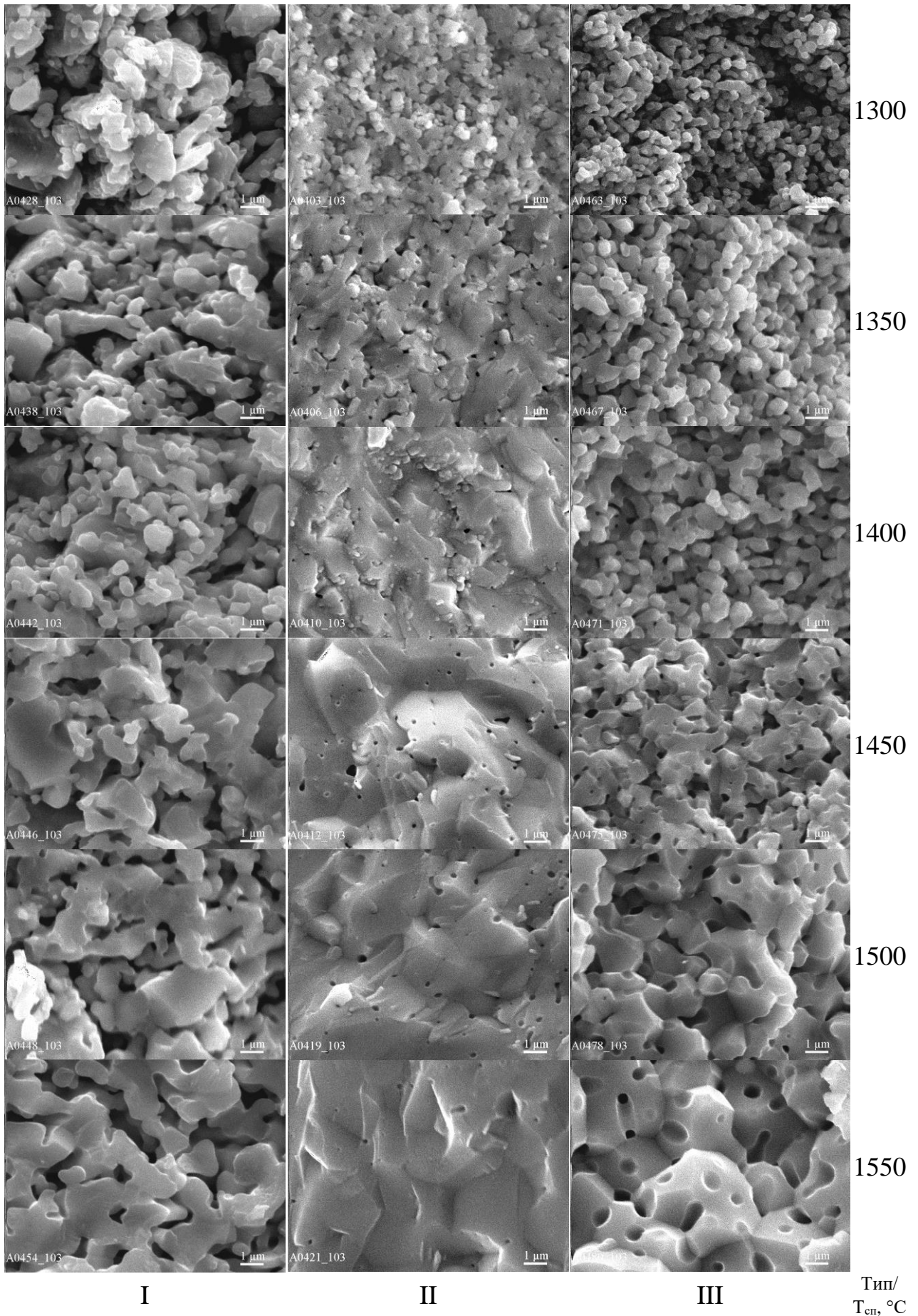


Рис. 3. Поверхні руйнування (СЕМ) кераміки 10Sc1CeSZ різних типів, спечених при різних температурах з витримкою 1,5 год. у повітрі.

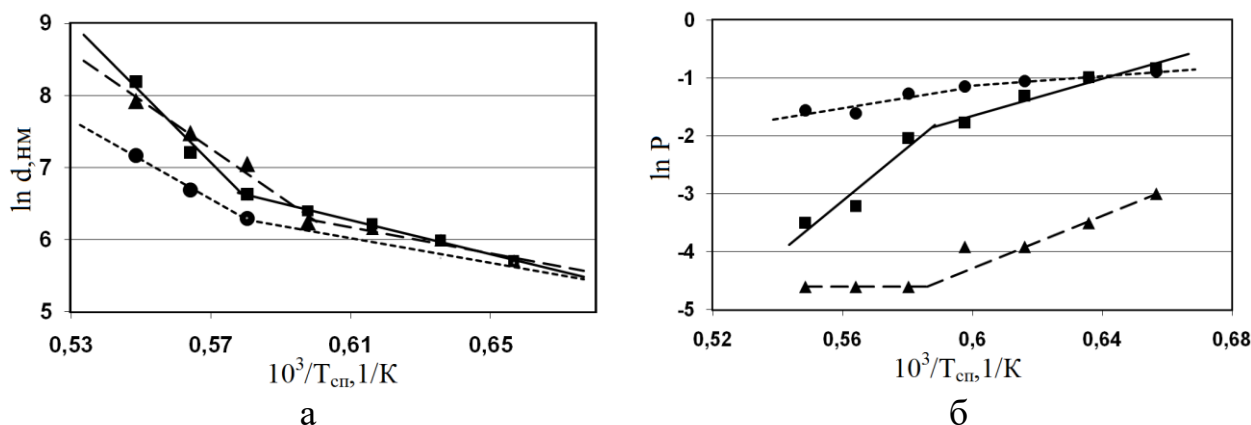


Рис. 4. Залежності середнього розміру зерна (а) та поруватості (б) різних типів 1Ce10ScSZ кераміки (● – I, ▲ – II, ■ – III) від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год.

Таблиця 2

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} , eV		U_c , eV		U_s , eV	
	$<T_o$	$>T_o$	$<T_o$	$>T_o$	$<T_o$	$>T_o$
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	-

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу структури масивних керамік 1Ce10ScSZ різних типів на механічну поведінку.

Відомо, що структурні складові (P , d) залежать від температури спікання T_{cn} , тоді залежність міцності кераміки σ від температури її спікання може бути записана як функція структурних складових, перш за все, поруватості P , розміру зерна d та властивості, яка описує стан меж складових структури (первинних частинок, зерен) і залежить, зокрема, від кількості та впорядкованості домішків в них. Такою властивістю може бути, наприклад, поверхнева енергія γ . У загальному вигляді структурна залежність міцності може бути представлено, як $\sigma(T_{cn})=f\{d(T_{cn}), P(T_{cn}), \gamma(T_{cn})\}$. Як правило, вплив внеску, який визначається станом меж, включається до залежності від поруватості. Якісно його 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 – $\sigma_g \sim \sigma_b$.

Встановлено, що хід кривих двовісної міцності від температури спікання (рис. 5) суттєво різняться для різних типів керамік. Така поведінка може бути

пояснення різницями у швидкостях ущільнення, рекристалізації та зміною стану меж. Комплексний вплив цих процесів обумовлює зміну мікромеханізмів руйнування.

Проаналізуємо ці впливи для кожного типу кераміки окремо.

Для кераміки типу I фрактографічні дослідження вказують на зміну мікромеханізмів руйнування з міжагломератного або міжчастинкового на повністю відкольний. Аналіз даних міцності в координатах рівняння Арреніуса підтверджує, що, дійсно, в околі температур 1400—1450 °C має місце перегин, що свідчить про зміну процесів, які визначають міцність при температурах нижче і вище нього. Вони мають різні ефективні енергії активації зміцнення, які становлять 1,5 і 0,87 еВ, відповідно (табл. 2).

Розмір ефективної складової структури зростає найповільніше у порівнянні з кераміками інших типів з 0,8 до 1,6 мкм, енергія активації росту ефективної структурної складової на завершальній стадії складає 2,65 еВ (табл. 2).

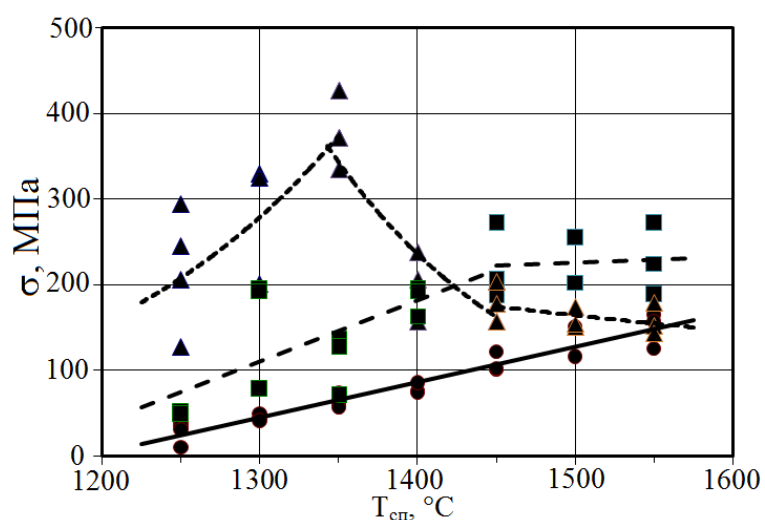


Рис. 5. Залежності двовісної міцності $1Ce_{10}ScSZ$ кераміки різних типів (● – I, ▲ – II, ■ – III) від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год.

Залежність міцності кераміки типу I від поруватості може бути описана залежностями типу Бальшина або Ришкевича. Для визначення, який саме тип відповідає дослідним даним, вони були опрацьовані в координатах $\sigma \sim (1 - P)^m$, де $m = 0,5, 1, 2, 3$, та $\exp(-P)$. Встановлено, що найкращу достовірність апроксимації експериментальних даних дає функція $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-P}$ для якої розрахована σ_0 становить ~ 300 МПа.

Зміна відносної поруватості в кераміці I типу в усьому дослідженому інтервалі температур спікання може бути описана двома експоненційними залежностями, які перетинаються при температурі спікання 1450 °C (рис. 4, а) і мають різні ефективні енергії активації ущільнення, які становлять 0,35 еВ для інтервалу температур спікання 1250—1450 °C і 0,78 еВ — для інтервалу вище 1450 °C.

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

що свідчать фрактографічні дані.

Виходячи з наведеного, можна стверджувати, що в кераміці типу I, поруватість є визначальною за своїм впливом на її міцність у порівнянні з впливом розміру ефективної складової структури та станом меж зерен, про що й свідчить близькість ефективних енергій активації ущільнення (0,78 еВ) і процесів зміцнення (0,87 еВ) на фінальній стадії спікання.

Зміни поруватості і розміру ефективної структурної складової в кераміці типу II з температурою спікання, можуть бути описані рівнянням Арреніусового типу 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 (табл. 2).

Очевидно, що залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу II від температури спікання не має простої кореляції зі змінами чи то поруватості, чи розміру ефективної структурної складової. Проте, найімовірніше, власне розмір ефективної складової структури та стан меж розподілу переважним чином визначають міцність кераміки типу II на фінальній стадії спікання. Про це свідчить близькість ефективних енергій активації росту ефективних складових структури на першій стадії спікання (0,96 еВ) і процесів зміцнення (1,17 еВ).

Виходячи з ходу залежності міцності від температури спікання (рис. 6) та зміни структури, яка може бути виявлена за допомогою фрактографії (рис. 3), весь досліджений інтервал температур спікання можна розділити за своїми ознаками на три частини: 1 — 1250-1350 °С, 2 — 1350-1400 °С та 3 — 1400-1550 °С. Бачимо, що впродовж проміжної стадії спікання, яка відбувається в першому інтервалі температур, кераміка суттєво зміцнюється. На фінальній стадії, коли щільність кераміки сягає майже своєї теоретичної межі при температурах вище 1400 °С, кераміка повільно знеміцнюється. Між ними є перехідний інтервал температур спікання, коли міцність стрибком спадає з максимального рівня до майже вдвічі нижчого.

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 зростання розміру фрактографічно видимих ефективних складових структури (зерен та субзерен). Проте ці зміни, як бачимо, досить несуттєві, тому вони незначним чином впливають на хід кривої, до того ж їхні впливи є протилежними.

Тут визначальним є вдосконалення внутрішньої структури зерен, особливо меж їхніх субзерен, які є наступниками первинних частинок вихідного порошку, у тому числі і через перерозподіл основних та неосновних домішок. Що фрактографічно проявляється у фрагментації в поверхні відколу, що є результатом розтріскування по внутрішніх межах поділу, наприклад субзерен, яке є найефективнішим механізмом зміцнення крихких матеріалів. До того ж зміцненню сприяє й можливе локальне перетворення кубічного двоокису

цирконію в ромбоєдричний під дією механічних напружень через свою фазову нестабільність, яке також діє за механізмами розтріскування та трансформаційного зміцнення.

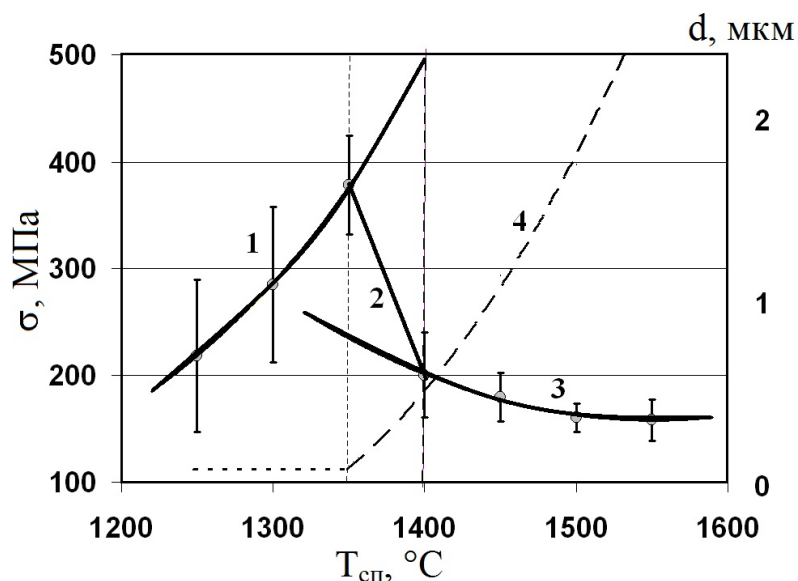


Рис. 6. Схема зміцнення-знеміцнення 1Ce10ScSZ кераміки типу II з ростом температури спікання, що обумовлено відповідними змінами структурного елемента.

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

Все викладене дає підстави визначити стадію 1 зміцнення кераміки 1Ce10ScSZ як інтервал, для якого розміром ефективної складової структури є субзерно. Ця частина залежності міцності від температури спікання може бути задовільно апроксимована рівнянням $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-U_s/kT_s)$, уявна енергія активації зміцнення кераміки типу II в температурному інтервалі спікання 1250—1350 °C становить 1,17 еВ.

Для третьої стадії (1400—1550 °C) притаманними є типовий для кінцевої стадії спікання швидкий ріст вже повністю сформованих зерен, мінімальна зміна поруватості та відкольний мікромеханізм руйнування, що дає підстави вважати саме ріст розміру рекристалізованих зерен визначальним за зниження міцності на цій стадії. Ефективна енергія активації знеміцнення кераміки II типу на цій стадії спікання є від'ємною і дорівнює 0,43 еВ.

Для знаходження функції залежності міцності від розміру ефективної складової структури ділянку 3 (рис. 6) було інтерпольовано методом найменших квадратів функціями типів $\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/n}$ та $\sigma = k \cdot d^{-1/n}$, де $n = 1, 2, 3$.

Встановлено, що найліпшу відповідність показує функція $\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$, для якої σ_0 складає ~ 100 МПа, а $k \sim 80$ Н/м^{3/2} (рис. 7). Для такої залежності рівень міцності 380 МПа досягається 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 електронно-мікроскопічного аналізів вихідного порошку.

Разом з задетектованим за допомогою СЕМ розміром фрагментів на площинах відколу в зламах це підтверджує наше припущення, що максимум міцності між першою та другою стадіями в околі 1375 °C в кераміці типу II забезпечується субзеренною структурою, яка визначається розміром первинних частинок. Впродовж другої стадії розмір зміцнюючої ефективної складової

структури стрибком зростає з 80 до 500 нм, знижуючи міцність майже вдвічі. Дійсно, можна вважати, що для коректного аналітичного опису третього етапу залежності міцності кераміки 1Ce10ScSZ типу II від температури спікання достатньо знати лише її залежність від розміру ефективного розміру зерна. Теж саме можна стверджувати й для кінця першого та другого етапів, проте, на відміну від етапу 3, визначальним тут є не розмір рекристалізованого зерна, а розмір його субзерна.

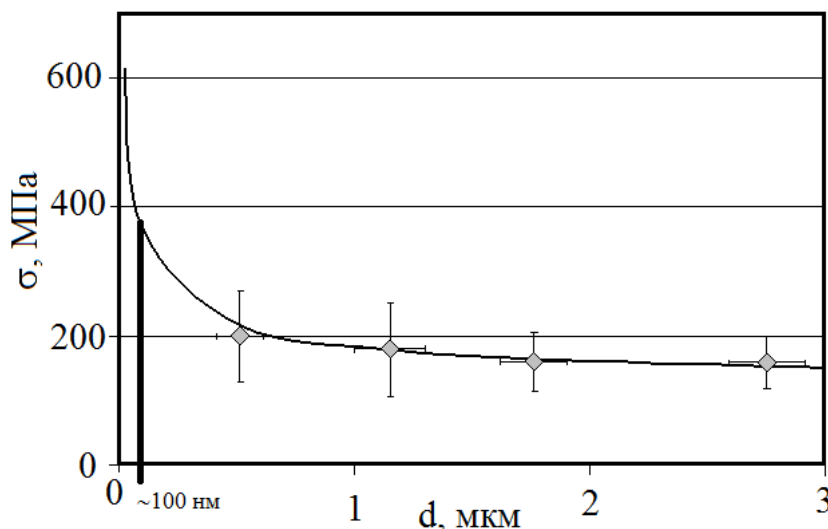


Рис. 7. Залежність міцності від розміру зерна кераміки типу II та крива екстраполяції методом найменших квадратів ділянки її кривої в межах інтервалу температур спікання від 1400 до 1550 °С функцією $\sigma = \sigma_0 + k / \sqrt{d}$.

Зміни поруватості і ефективного розміру зерна в кераміці типу III з температурою спікання, як і для інших типів, можуть бути описані рівняннями Арреніусового вигляду з перегинами в околі температур 1400—1450 °С. Ефективні енергії активації ущільнення і росту ефективного зерна для температурних інтервалів нижче і вище 1350—1400 °С складають 1,38 і 3,99 еВ та 1,01 і 2,90 еВ, відповідно (табл. 2).

Залежність міцності від температури спікання до температур 1400—1450 °С відповідає міцності кераміки при міжчастинковому руйнуванні, уявна енергія активації процесів зміцнення якого становить 1,46 еВ, що корелює з процесами ущільнення (1,38 еВ). При температурах 1450 °С і вище руйнування є типово міжзеренним при міцності ~230 МПа, яка практично не змінюється при подальшому рості температури спікання, попри значний ріст ефективного розміру зерна і зменшення загальної поруватості. За цих обставин визначення уявної енергії активації процесів зміцнення очевидно є неможливим через вірогідну компенсацію зміцнення, викликаного зменшенням поруватості, що само по собі мало б сприяти зміцненню через збільшення "живого" перерізу зразків, та знеміцнення, обумовленого зменшенням розміру зерен, що очікувано мало б знизити міцність відповідно до співвідношення типу Холла-Петча.

На основі комплексного аналізу впливу температури спікання на структуру та механічну поведінку масивних зразків кераміки 1Ce10ScSZ запропоновано узагальнюючий вираз для всіх типів керамік, який пов'язує розмір ефективною складовою структури (зерна) d , загальну поруватість P та деякий нормалізуючий

коефіцієнт, який визначає стан меж між ефективними складовими структури k_γ , з двовісною міцністю:

$$\sigma(T_{cn}) = \left(\sigma_0 + k_\gamma(T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})} \right) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n, \quad (2)$$

де σ_0 – міцність хімічно чистого матеріалу з безкінечно великим розміром ефективною складовою структури, яка визначаюся з ділянки, де $P \rightarrow 0$, і становить ~ 100 МПа (рис. 7), 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 спікання кераміки за однакових часів витримки (рис. 8). 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.

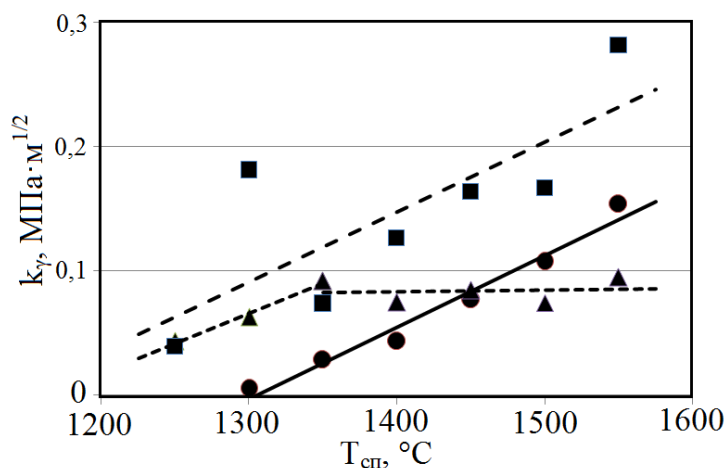


Рис. 8. Залежності коефіцієнту k_γ від температури спікання у повітрі з витримкою 1,5 год. 1Ce10ScSZ кераміки різних типів (● – I, ▲ – II, ■ – III).

У п'ятому розділі розглянута поведінка температурної залежності загальної провідності кераміки 1Ce10ScSZ різних типів (рис. 9).

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 :

$$\sigma_1 = \sigma_{0,1} \cdot \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right), \quad (3)$$

$$\sigma_2 = \sigma_{0,2} \cdot \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right). \quad (4)$$

Температура переходу T_k визначається як:

$$T_k = \frac{U_2 - U_1}{k \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{0,1}}{\sigma_{0,2}}\right)}. \quad (5)$$

Спостережено, що для хімічно чистого 1Ce10ScSZ температура переходу та 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 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 (табл. 3).

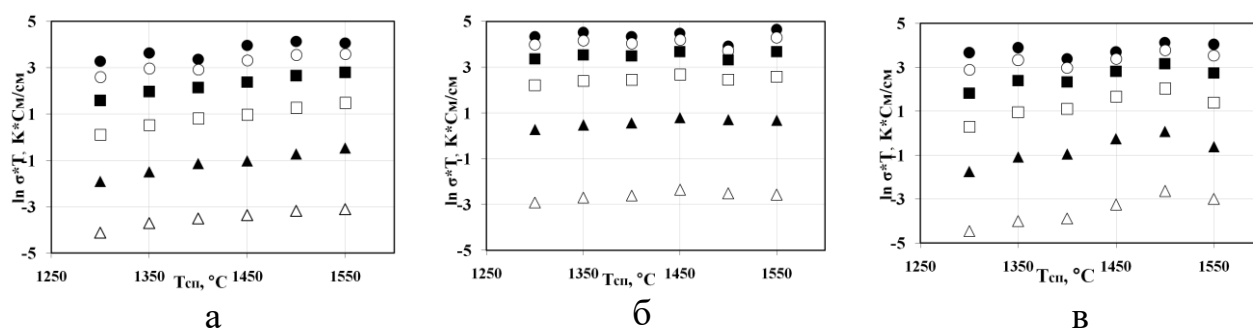


Рис. 9. Залежність провідності від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III) для різних температур вимірювання (Δ – 400 °C, \blacktriangle – 500 °C, \square – 600 °C, \blacksquare – 700 °C, \circ – 800 °C, \bullet – 900 °C).

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

Для кераміки 1Ce10ScSZ з різним ступенем забруднення третіми домішками залежність загальної провідності від поруватості (рис. 10.) має місце в середньо-температурному інтервалі та відсутня при високих температурах виміру (900 °C).

Таблиця 3

Енергії активації провідності та температура їх зміни для різних типів керамік, спечених при різних температурах

$T_{сп}$	Тип I			Тип II			Тип III		
	E_n , eV	E_b , eV	T_k , °C	E_n , eV	E_b , eV	T_k , °C	E_n , eV	E_b , eV	T_k , °C
1300	0,44	0,28	803	0,59	0,23	630	0,49	0,36	730
1350	0,44	0,27	797	0,59	0,24	632	0,51	0,28	718
1400	0,43	0,16	784	0,59	0,21	630	0,52	0,18	711
1450	0,44	0,26	790	0,61	0,22	631	0,52	0,15	707
1500	0,45	0,23	781	0,6	0,14	624	0,49	0,17	712
1550	0,48	0,23	730	0,61	0,23	630	0,44	0,19	770

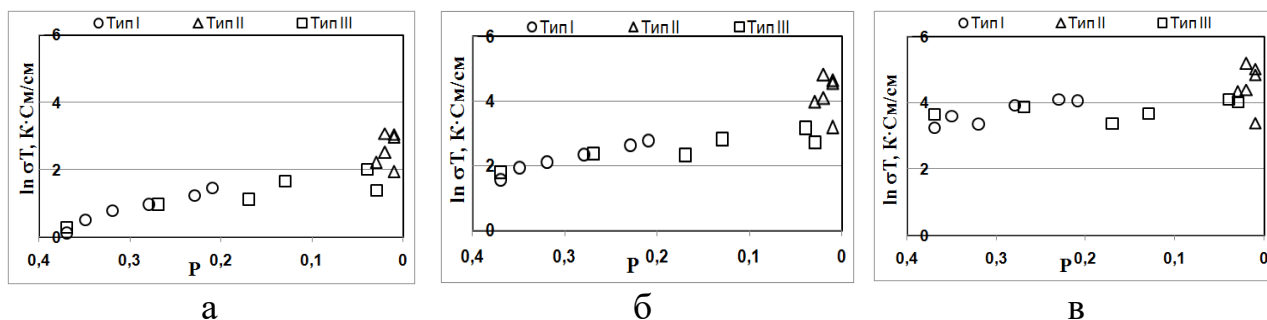


Рис 10. Залежність логарифму провідності, вимірної при різних температурах (а – 600 °С, б – 700 °С, в – 900 °С), від загальної поруватості кераміки 1Ce10ScSZ.

Дослідження ж за допомогою імпедансної спектроскопії з розділенням межових і зерених внесків показало (рис. 11), що питомий опір межої складової фактично не залежить від змін мікромеханізму руйнування, розміру складової структури та загальної поруватості і складає ~30 Ом·см в усьому дослідженому інтервалі для кераміки 1Ce10ScSZ типів I і III. Він змінюється з ~30 до 17 Ом·см при стрибкоподібній зміні розмірів ефективної складової структури, а отже і відносного об'єму меж, в кераміці 1Ce10ScSZ типу II.

При цьому встановлено, що опір зеренної складової в кераміці 1Ce10ScSZ:

- типу I зменшується зі зменшенням поруватості для міжчастинкового механізму руйнування (1300-1450 °С) з 14 до 6 Ом·м і не залежить від еволюції структури при відкольному мікромеханізмі руйнування;
- типу III зменшується з 20 до 5 Ом·м зі зменшенням поруватості для міжчастинкового механізму руйнування (1300-1400 °С), стає нульовим для змішаного мікромеханізму руйнування (1450-1500 °С) і зростає до 13 Ом·м з рекристалізаційним ростом зерна до 3 мкм за міжзеренного мікромеханізму руйнування.
- типу II не детектується, імовірно, через надзвичайно низький рівень домішок.

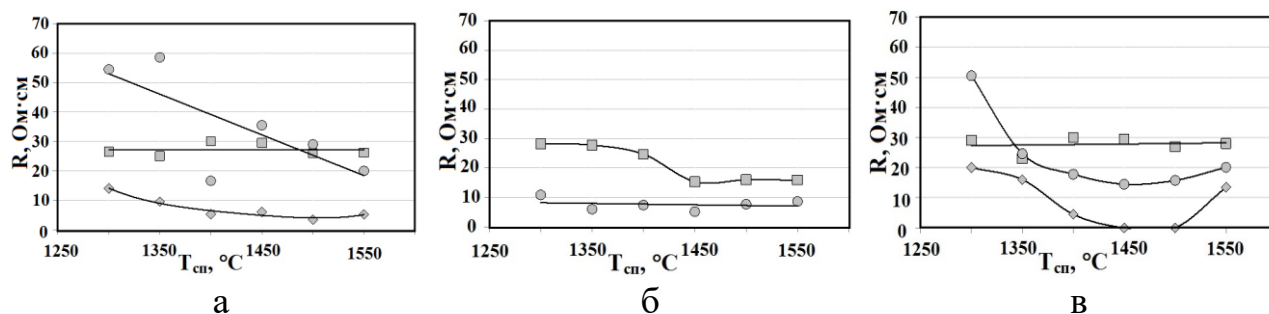


Рис. 11. Залежності опору тіла та меж зерен (\diamond — опір тіла зерна; \square — опір межі; \circ - опір контактів) від температури спікання кераміки 1Ce10ScSZ (а – тип I, б – тип II, в – тип III), виміряні при 600 °С.

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 $400 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1250-1550\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1,5\text{ eV}$ до $3-3,5\text{ eV}$. Ці рівні енергії активації приблизно відповідають енергіям активації самодифузії атомів цирконію у двоокисі цирконію для міжзеренної ($1,5\text{ eV}$) та об'ємної (3 eV) 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 XIII 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 $\ln x - 1/T_{\text{сп}}$.

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. Прищеп, 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 порошоків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ / М.М. Бричевський, Є.М. Бродніковський, Є.Г. Прищеп, 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 1Ce10ScSZ 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. Штейнбергер-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. Васильєв 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.
 16. Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M., Brodnikovskiy I., Pryschera 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.
17. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnykovskiy I., Zyryin A., Vereschak V., Pasenko O., Komysa Yu., Irvine J., Savaniu C., Smirnova A., Kosacki I., Sadykov V., Ivanov V. Mechanical Behavior and Electric Conductivity of Zirconia Electrolytes Stabilized With Scandia and Ceria // Book of abstracts of International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application", Lviv, Ukraine, May 28-31, 2007.
 18. Vasylyev O., Brychevskiy M., Zyryin A., Vereschak V., Irvine J., Savaniu C., Kosacki I., Smirnova A., Sadykov V., Ivanov V. Mechanical Behavior and Electric Conductivity of Scandia Stabilized Zirconia Electrolyte. // 5th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, NY, 18-20 June, 2007.
 19. Brychevskiy M. Structural Dependence of 1Ce10ScSZ Electrolyte Strength // 5th Regional Symposium on Electrochemistry of South-Eastern Europe, Riu Pravets Resort, Bulgaria, 7-11 June, 2015.

АНОТАЦІЯ

Бричевський М.М. Утворення структури, механічна поведінка і киснево-йонна провідність кераміки на основі двоокису цирконію. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей впливу поруватості, розмірів ефективних складових структури та стану межі між ними на механічну поведінку і киснево-йонну провідність цирконієво-керамічних електролітів на прикладі 1Ce10ScSZ.

В роботі проаналізовані особливості формування структури кераміки з вихідних порошків різної морфології та домішкового складу через вплив температури спікання на структуру, а саме на поруватість та розміри ефективних складових структури.

Досліджена зміна механічної поведінки і електричної провідності електролітної кераміки, виготовленої з порошків кубічного двоокису цирконію 1Ce10ScSZ трьох різних типів, які відрізняються як за складом та розподілом домішок, так і властивостями первинних частинок та їхніх агломератів.

На прикладі твердих електролітів 1Ce10ScSZ, запропоновано узагальнену аналітичну залежність міцності від структурних складових, обумовлених властивостями порошків і температурою їхнього спікання, для різних мікромеханізмів руйнування кераміки. Визначено уявні енергії активації змін структурних параметрів і процесів, які відповідають за зміцнення чи знеміцнення. Встановлено, що вони змінюють свої значення в інтервалі температур спікання 1400-1450 °С, що корелює зі зміною переважного мікромеханізму руйнування.

У хімічно чистій кераміці $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ з ростом температури спікання виявлено перехід між межовими комплексами, який приводить до стрибкоподібного падіння міцності та електричного опору.

Встановлено, що для технічно чистої кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ вплив поруватості та розмірів структурних складових на загальну електричну провідність має місце лише в низькотемпературному інтервалі, що пояснюється наявністю суттєвого впливу стану меж поділу між ефективними складовими структури. Для високотемпературного інтервалу залежності від поруватості та розмірів складових структури не виявлено.

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

АННОТАЦІЯ

Бричевський Н.Н. Образование структуры, механическое поведение и кислородно-ионная проводимость керамики на основе диоксида циркония. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена установлению закономерностей влияния пористости, размеров эффективных составляющих структуры и состояния границы между ними на механическое поведение и кислородно-ионную проводимость циркониевого керамических электролитов на примере $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$.

В работе проанализированы особенности формирования структуры керамики из входящих порошков различной морфологии и примесного состава посредством влияния на нее температуры спекания, а именно на пористость и размеры составляющих структуры. Посчитаны мнимые энергии активации уплотнения и роста размера зерна. Исходя из анализа изменения величин пористости и эффективного размера структурной составляющей при росте температуры спекания, предложено методику определения температуры спекания, при которой осуществляется переход к финальной стадии спекания. Она основывается на термодинамических представлениях, соответствующим которым критической температуре спекания соответствует точка пересечения прямых в координатах уравнения Аррениуса $\ln x - 1/T_{\text{сп}}$.

Исследовано изменение механического поведения и электрической проводимости электролитной керамики, изготовленной из порошков кубического диоксида циркония $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ трех различных типов, которые отличаются как по составу и распределением примесей, так и свойствами первичных частиц и их агломератов.

На примере твердых электролитов $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$, предложено обобщенную аналитическую зависимость прочности от структурных составляющих, обусловленную свойствами порошков и температурой их спекания, для

различных микромеханизмов разрушения керамики. Определены мнимые энергии активации изменений структурных параметров и процессов, которые отвечают за упрочнение или разупрочнения. Установлено, что они изменяют свои значения в интервале температур спекания 1400-1450 °С, что коррелирует с изменением преимущественного микромеханизма разрушения.

Для керамики типа II из неагломерированного химически чистого порошка 1Ce10ScSZ, в котором практически отсутствует взаимодействие между первичными частичками, обнаружено критическое влияние давления предварительного холодного изостатического пресования на структуру. Показано, что увеличение давления ХИП приводит к критическому падению прочности с 150 до 50 МПа, что также сопровождается падением плотности с 5,59 до 5,48 г/см³.

Для химически чистой керамики 1Ce10ScSZ с ростом температуры спекания обнаружено переход между пограничными комплексами, который приводит к скачкообразному падению прочности и электрического сопротивления.

Установлено, что для технической чистой керамики 1Ce10ScSZ влияние пористости и размеров структурных составляющих на общую электрическую проводимость имеет место только в низкотемпературном интервале, что объясняется наличием существенного влияния состояния границ раздела между эффективными составляющими структуры. Для высокотемпературного интервала зависимости от пористости и размеров составляющих структуры не обнаружено.

Ключевые слова: керамическая топливная ячейка, диоксид циркония, керамика, структура, эффективный размер зерна, пористость, прочность, кислородно-ионная проводимость, температура спекания, энергия активации спекания.

ABSTRACT

Brychevskiy M.M. Structure formation, mechanical behavior and oxygen-ionic conductivity of zirconia based ceramics. – 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.

The thesis is concerned the structure – properties relationships and finding of principles of the influence of porosity, the size of the effective structural components and the state of their boundary on mechanical behavior and oxygen-conductivity of zirconium ceramic electrolytes in the example of 1Ce10ScSZ.

The influence of sintering temperature on the features of structure formation, mechanical behavior and conductivity of ceramics made of 1Ce10ScSZ zirconia powders of three types, which differ by morphology and composition and distribution of stabilizers and impurities along virgin particles and their agglomerates, was studied.

On the example of solid electrolytes 1Ce10ScSZ the analytical dependence of

the fracture strength on structural parameters (porosity, grain and subgrain sizes, state of boundaries) resulting from the joint action of powder types and sintering temperatures was established for different fracture micromechanisms.

The imaginary activation energies of structure alterations and processes responsible for strengthening or softening of 1Ce10ScSZ ceramics were determined. The activation energies have the inflection points in vicinity of 1400-1450 °C sintering temperature.

In chemically pure ceramics 1Ce10ScSZ was obtained boundary complexes transformation with increasing temperature of sintering, which leads to a jump-like drop in strength and electrical resistance.

In technically pure ceramic 1Ce10ScSZ was found that the influence of porosity and sizes of structural components on the total electrical conductivity take place only in low-temperature interval, which is explained by the availability of significant influence of the boundary state between the effective structure components. In the high-temperature interval, the dependence of the total electrical conductivity of the porosity and size of the constituent structure was not detected.

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

Підписано до друку 1,11,2018 р. Формат 60x90/16
Ум. друк арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Замовлення № 380.

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3