

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО КОНДЕНСАТА $ZrO_2-6,5\%Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ И ОСАЖДЕНИЕМ В ВАКУУМЕ, ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Ю.П. Зайцев¹, Б.А. Мовчан², Е.И. Оранская³, Г.Г. Дидикин²,
С.Е. Литвин², С.М. Романенко²

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164 Украина

²Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины
ул. Боженко 11, Киев 03680 МСП, Украина

³Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164 Украина

Изучено влияние температуры прогрева до 1000°С в инертной среде (аргон) на структурные характеристики нанодисперсного конденсата $ZrO_2-6,5\%Y_2O_3$, полученного по технологии электронно-лучевого испарения и осаждения в вакууме. Определены фазовый состав, размер частиц, удельная поверхность, объем и средний радиус пор конденсатов $ZrO_2-6,5\%Y_2O_3$. Установлена динамика агрегации аморфных наноразмерных кристаллитов при нагреве с образованием кубической фазы диоксида циркония.

Введение

В настоящее время широко развивается технология электронно-лучевого испарения и последующего осаждения в вакууме толстых пленок (толщиной от нескольких микрометров до нескольких миллиметров) неорганических соединений [1, 2]. Ее отличительной особенностью является возможность получения в зависимости от условий проведения экспериментов, материалов в различном фазовом состоянии: аморфном (в виде высокодисперсных слабосвязанных наночастиц), полукристаллическом (одновременно присутствуют аморфная и кристаллические фазы) или кристаллическом [3] с дисперсной, пористой и градиентной структурами в широком диапазоне размеров.

Среди «толстых» конденсатов особое место занимает диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия – традиционный объект научных исследований, который уже широко применяется в термоизолирующих покрытиях конструкционных материалов [4], в качестве керамических оксидных электролитов топливных элементов [5, 6], сенсоров кислорода [7, 8]. Он также может использоваться как катализатор [9–11] и носитель каталитических систем [12–16]. «Толстые» конденсаты обладают хорошей адгезией к подложке и могут входить в состав композиционных металл-оксидных систем с циклическим нагревом и охлаждением.

Широкое применение нанопорошков диоксида циркония полученных методом электронно-лучевого испарения и осаждения в вакууме (ЕВ-РВД) при температурах эксплуатации до 1000 °С, затруднено без детального знания закономерностей влияния условий эксплуатации (температуры, состава газовой среды) на их физико-химические свойства (пористость, дисперсность и фазовый состав). И хотя в литературе имеется большое количество публикаций об этом влиянии [7, 17–20], но они неполны, так как, в основном, носят качественный характер и не описывают количественных изменений физико-химических параметров образцов.

Целью работы является исследование влияния температуры прогрева до 1000 °С в атмосфере аргона нанодисперсного аморфного образца диоксида циркония с добавкой оксида иттрия на динамику изменения его структурных характеристик, состояние гидратного покрова и текстуру.

Экспериментальная часть

Конденсат получали прямым электронно-лучевым испарением слитка (прессовки диаметром 49мм) диоксида циркония, стабилизированного 6,5 % оксида иттрия, и осаждением парового потока на стационарную медную водоохлаждаемую подложку в вакуумной электронно-лучевой установке [2]. Подложка размером 490*490*6 мм располагалась на расстоянии 450 мм над испарителем, температура подложки составляла 40–50 °С. Испарение материала осуществляли из медного охлаждаемого кристаллизатора. Скорость конденсации составляла 2,5–3,0 мкм/мин, толщина конденсата 170–210 мкм. Гранулы образца для дальнейших исследований получали измельчением отделенного от подложки конденсата.

Элементный состав и структуру конденсатов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy, а также используя рентгено-флуоресцентный анализатор X'Unique II фирмы Philips.

Исследование тонкой структуры конденсатов выполняли методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu-K_α линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу-Брентано в угловом интервале 10–80 градусов с шагом 0,05. Запись проводили в цифровом виде в формате 2θ (град) -I(интенсивность, с^{-1}) [21].

Структурные характеристики конденсатов определяли из изотерм адсорбции азота, полученных на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 2200e Qvantachrome instruments при температуре жидкого азота. С этой целью образец массой 0,4 г предварительно вакуумировали в течение 12 ч. при температуре 150 °С. Расчет структурных характеристик (удельная поверхность, пористая структура образца, объем микропор и средний радиус пор) проводили по стандартным методикам, прилагаемым к прибору.

Термический анализ конденсатов проводили на дериватографе TGA-7 фирмы Perkin Elmer. Нагрев образца на воздухе осуществляли со скоростью 10 °С/мин в температурном интервале 20–650 °С. Для исследований использовали навески образцов массой 100 мг. При проведении циклических испытаний после нагрева образца его охлаждали и делали 24 - часовую выдержку на воздухе при комнатной температуре.

ИК-спектры образцов получали на спектрофотометре SPECORD M80 в области 400–4000 см^{-1} в таблетках KBr.

Нагрев образцов первоначальной массой 10 г проводили в кварцевом реакторе, помещенном в трубчатую печь. Через навеску образца постоянно продувался инертный газ (аргон) со скоростью потока 50 мл/мин. Температуру в печи задавали контроллером температуры TZN4S-14S (Корея). Время выхода печи на заданный температурный режим составляло 10 мин. и принималось в расчет. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч., после чего вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке инертного газа. После отбора части первоначального образца, прошедшего нагрев, для исследований оставшуюся массу подвергали дальнейшей термической обработке при другой заданной температуре.

Результаты и обсуждение

Изучение химического состава изученного конденсата показало, что его основной компонент диоксид циркония (около 93 %), сопутствующий ему химический аналог – диоксид гафния (0,475%), а также оксид иттрия (6,5 %), добавляемый в качестве стабилизатора кристаллической фазы. Остальные элементы, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , CuO и Sum-La присутствующие в образце, находятся в следовых количествах (менее 0,01 %).

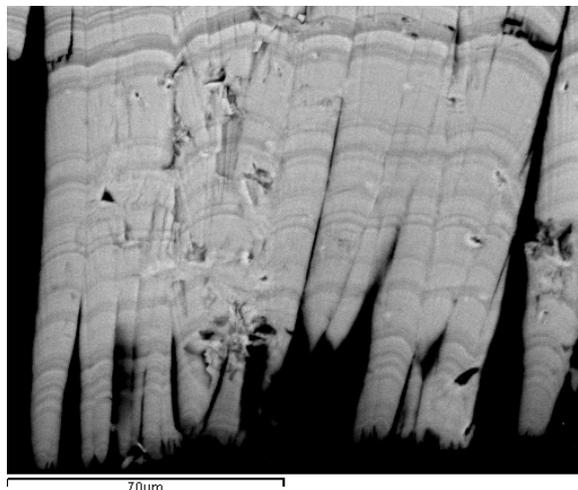


Рис. 1. Снимок поверхности скола конденсата ZrO_2 - 6,5% Y_2O_3 .

На рис. 1 показан полученный методом просвечивающей электронной микроскопии снимок, характерной микроструктуры конденсата диоксида циркония в его поперечном сечении. Наблюдение структуры конденсата в плоскости, перпендикулярной его поверхности показывает, что образец представляет собой частично упорядоченные столбчатые агломераты крупных блоков первичных кристаллитов ZrO_2 , аналогичные столбчатые структуры были получены ранее [22] для подобных систем.

Более детальное исследование первичной структуры исходного конденсата методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2 *a*) показывает, что образец состоит из высокодисперсных хаотично ориентированных кристаллитов размером 3–5 нм.

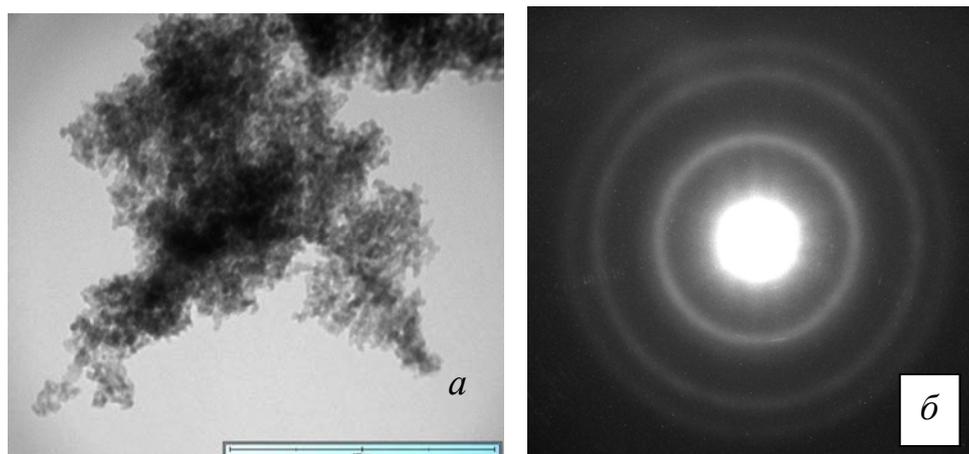


Рис. 2. Структура на просвет конденсата диоксида циркония (*a*) и электронограмма от него в режиме дифракции (*б*).

Из-за малых размеров областей когерентного рассеяния электронограмма, полученная от них в режиме дифракции, имеет сильно размытые кольца, что

подтверждает наноразмерную структуру конденсата (рис. 2 б). Размытость колец на рентгенограммах затрудняет идентификацию фаз, а сильный фон на электронограммах свидетельствует о присутствии аморфной фазы диоксида циркония.

Дифрактограмма изученного образца изображена на рис. 3 а. Спектр исходного образца состоит из двух внушительных диффузионных пиков в области 2θ равном 30 и 55 град., что свидетельствует о рентгеноаморфности образца.

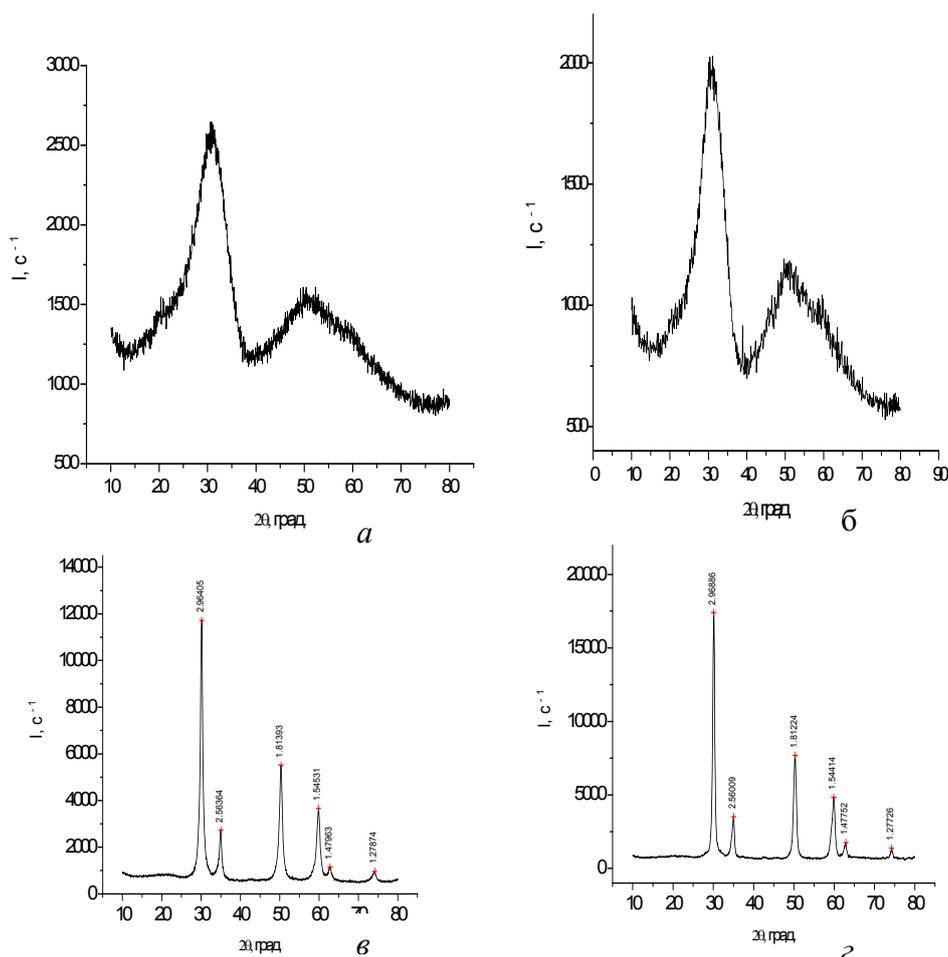


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $ZrO_2 - 5,8\% Y_2O_3$: а – исходный образец и прогретых 1 ч в аргоне: б - 200°C, в - 400°C, г - 800°C.

На рис. 4 приведены данные ИК-спектроскопии поверхности конденсата диоксида циркония после его удаления из вакуумной камеры и контакта с воздухом. Как известно, после выгрузки образца из вакуумной камеры, где происходит синтез, на воздух, наблюдается увеличение его массы, что может быть связано с адсорбцией паров воды на поверхности образца. В ИК-спектре присутствуют полосы с максимумами поглощения 550 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ZrO_2 , 1600 см^{-1} , задающие деформационные колебания адсорбированной воды, и полосы с максимумом 3600 см^{-1} , указывающие на присутствие пленки физически адсорбированной воды. Несимметричный вид этой полосы с точкой перегиба в области 3680 см^{-1} указывает на присутствие в образце гидроксильных групп [10, 23].

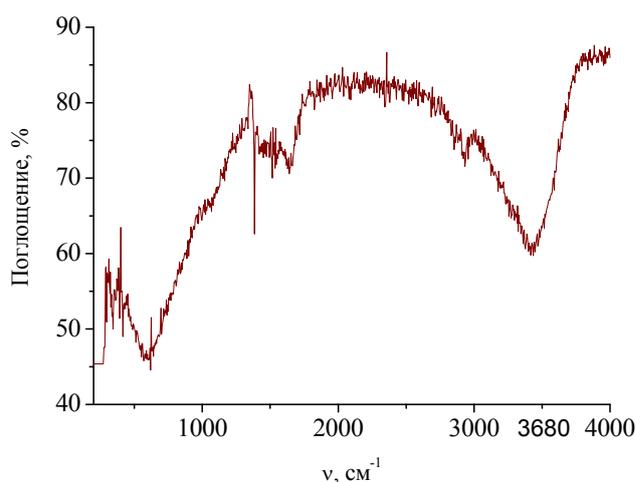


Рис. 4. Данные ИК-спектроскопического исследования поверхности конденсата ZrO_2 -6,5% Y_2O_3 .

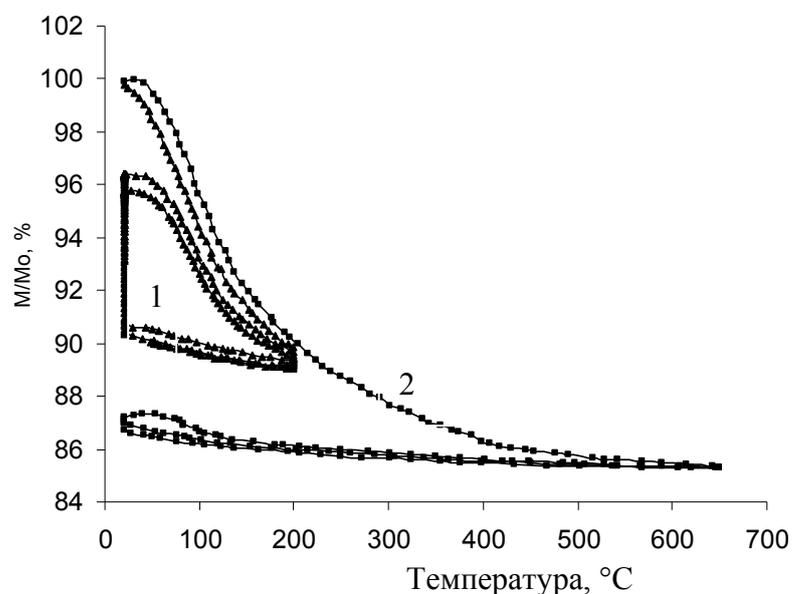


Рис. 5. Зависимость относительного изменения массы конденсатов $ZrO_2 - Y_2O_3$ при нагреве на воздухе со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (M/M_0 - отношение массы образца после нагрева (M) к массе исходного образца M_0): 1 – циклические нагревы до $200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – до $650\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 5 приведены результаты термогравиметрического анализа образца. Видно, что первичный нагрев образца до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается потерей 15% его массы, дальнейшее повышение температуры до $650\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к изменению массы образца.

Проведение циклических нагревов образца показало следующее. При первичном нагреве образца до $200\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшение массы образца составляет 10,5 % (рис. 5). При последующем охлаждении образца и выдержке его на воздухе в течение 24 ч. имеет место восстановление массы образца, очевидно вследствие повторной физической адсорбции воды на поверхности. Во время второго цикла нагрева происходит уменьшение потери массы образца на 3,5 %, что свидетельствует о меньшем содержании воды в образце и может указывать на протекание агрегации кристаллитов ZrO_2 а,

следовательно, и на трансформацию структуры образца при первичном нагреве. Между вторым и третьим циклами нагрева происходит восстановление массы образца (с точностью до 0,5 %) до уровня массы образца перед вторым циклом. Общее количество адсорбированной воды, по расчетам, составляет около 7 % от первичной массы образца.

Нагрев образца до температуры 650°C сопровождается уменьшением его массы на 15 %. Циклические нагревы конденсата до температуры 650 °С (рис. 5 кривая 2) показали, что после нагрева до этой температуры восстановление массы образца происходит только на 1,5 % (после второго цикла) и 1,2 % после третьего и четвертого циклов. Это может указывать на то, что происходит удаление гидроксильных групп с поверхности ZrO_2 и свидетельствует о необратимости процессов превращения структуры образца, протекающих при прогреве до 650 °С.

Таким образом, уменьшение массы образцов при нагревании может быть связано с удалением физически адсорбированной воды (до температуры 150–200°C). При более высоких температурах (до 600 °С) с поверхности образца удаляются гидроксильные группы, что хорошо соответствует литературным данным [23–25].

Ранее [3] было показано, что на кривой ДТА этого образца в области температур 405 – 430 °С наблюдается экзотермический пик с максимумом при температуре 418°C. В соответствии с литературными данными [20] этот пик указывает на протекание при этих температурах структурно-химической перестройки образца вследствие кристаллизации с образованием кубической фазы ZrO_2 , что подтверждается данными рентгенографии.

Изучение дифрактограмм образцов, подвергнутых нагреву (рис. 3 б-г соответственно), показало, что образец прогретый при 200 °С, имеет дифрактограмму, аналогичную дифрактограмме исходного образца, т.е. остается рентгеноаморфным. После прогрева при 400 °С (рис. 3 в), на дифрактограмме появляются пики, свидетельствующие о кристаллизации образца – образовании кубической фазы диоксида циркония (JCPDS № 81-1550) со средним размером кристаллитов 10 – 12 нм (размер кристаллитов рассчитан по уравнению Шеррера). Дальнейший прогрев образца при температуре 800°C (рис. 4 г) приводит к увеличению интенсивности и уменьшению полуширины дифракционных пиков, что свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры кубической фазы ZrO_2 . Средний размер кристаллитов при этом увеличивается до 15–17 нм.

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции азота при температуре – 196 °С, измеренные на исходном конденсате и образцах, прогретых при разных температурах. Изотерма исходного образца представляет собой S-образную кривую с четко выраженным гистерезисом, что свидетельствует о преобладающем наличии мезопор в образцах на фоне микропористости. Изотермы прогретых образцов на рис. 6 расположены ниже, чем изотерма исходного образца, что указывает на уменьшение общего объема пор и, в первую очередь, резком уменьшении объема микропор образцов при отжиге. У прогретых образцов при температурах 800 – 1000 °С S-образный характер кривых проявляется при относительных давлениях свыше 0,7, что позволяет сделать вывод о нарастании доли мезопор и макропор.

Рассчитанные из изотерм адсорбции азота параметры пористой структуры образцов приведены в таблице, из которой видно, что исходный образец обладает развитой удельной поверхностью, большим объемом сорбционного пространства и наличием микропористости. Его удельная поверхность и общий объем пор максимальны среди изученных образцов, что может указывать на рыхлость первичной структуры расположения кристаллитов ZrO_2 в этом образце и подтверждает рентгеновские данные об аморфности конденсата.

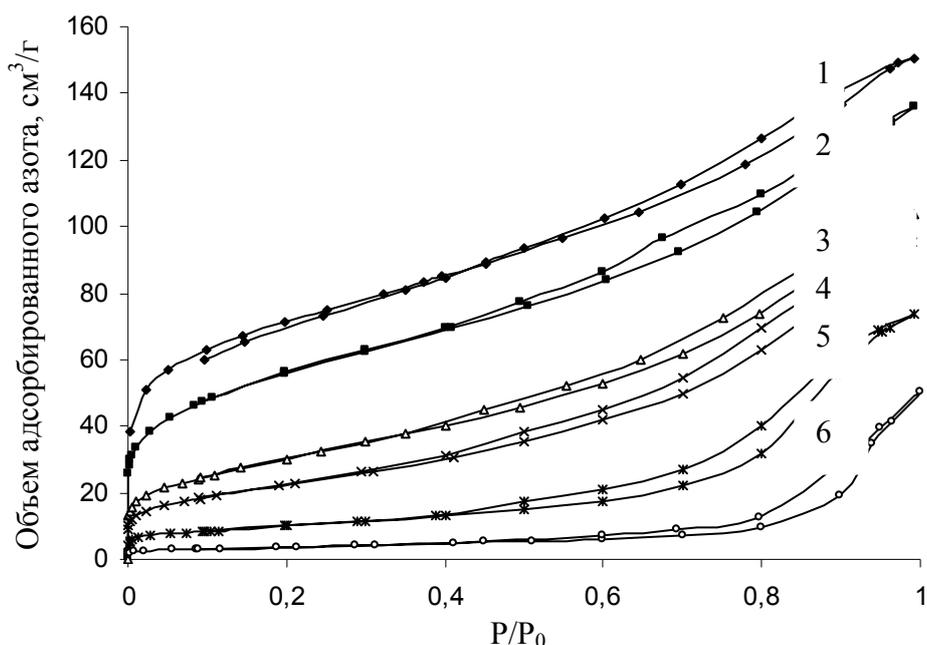


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота $ZrO_2-Y_2O_3$: 1 – исходный образец, 2 – образец, прогретый при температуре 200 °С, 3 – 400 °С, 4 – 600 °С, 5 – 800 °С, 6 – 1000 °С.

Таблица. Характеристики пористой структуры образцов конденсата диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

№ п/п	Время*, сут.	Температура прогрева, °С	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{tot} , см ³ /г	V_{mic} , см ³ /г	$V_{\text{mic}}/V_{\text{tot}}$	S_{ext} , м ² /г	S_{mic} , м ² /г	Средн. радиус пор, нм
1	20		257	0,233	0,048	0,20	147	110	1,81
2	160		207	0.204	0.0332	0, 16	134	74	1,98
3	386		211	0.207	0.0313	0,15	137	74	1,96
4	35	200	202.0	0.211	0.025	0,12	143.6	58.4	2,1
5	35	400	109.6	0.161	0	0	109.6	0	2,9
6	35	600	81.56	0.147	0	0	81.56	0	3,6
7	35	800	36.01	0.114	0	0	36.01	0	6,3
8	35	1000	13,18	0,078	0	0	12,35	0	11,9

*- Время проведения измерения, прошедшее после синтеза образца

При прокаливании образца наблюдается (см. таблицу), практически линейное уменьшение удельной поверхности со 257 м²/г у исходного образца до 13 м²/г у образца после прогрева при 1000 °С (уменьшение на 94,9 %), что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Общий объем пор изменяется в меньшей степени (66,5 % от первоначального), чем удельная поверхность. С увеличением температуры прогрева наблюдается увеличение среднего радиуса пор в образцах с 1,8 нм в образце №1 до 11,9 нм в образце № 8, прогревом при 1000 °С, причем такое увеличение среднего радиуса пор при температурах прогрева от 600 и до 1000°С носит экспоненциальный характер.

Интересно сопоставить изменение удельной поверхности (табл.) и пористого пространства конденсата $ZrO_2 - 6,5 \% Y_2O_3$, в зависимости от температуры прогрева (рис.7). Распределение пор по радиусам, рассчитанное методом ТФП, показывает, что исходный образец представляет собой бипористую структуру с радиусами пор 1,8 – 2,4 нм. Этот образец имеет максимальную удельную поверхность. При температуре прогрева 200 °С в образце наблюдается развитие микроструктуры и возникновение пор с

радиусами 1,3–1,5 нм, которые у исходного образца отсутствуют. Это явление наблюдается на фоне падения удельной поверхности (на 21 %) и общего объема пор образца на (10%). Объяснить это явление можно, сопоставив полученные результаты с данными по старению этого образца (таблица). Практически полное совпадение параметров текстуры образцов (в пределах ошибки эксперимента) свидетельствует о протекании одинаковых процессов, а именно, при прогреве до 200 °С и при старении происходит агрегация первичных кристаллитов ZrO_2 во вторичные образования более плотной структуры, но еще без образования кристаллической фазы. Из дифрактограммы приведенной на рис. 4 б следует, что при прогреве 200 °С образец остается аморфным. Конденсат, состаренный в течение одного года, имеет практически те же параметры структуры, что и после полугодичной выдержки.

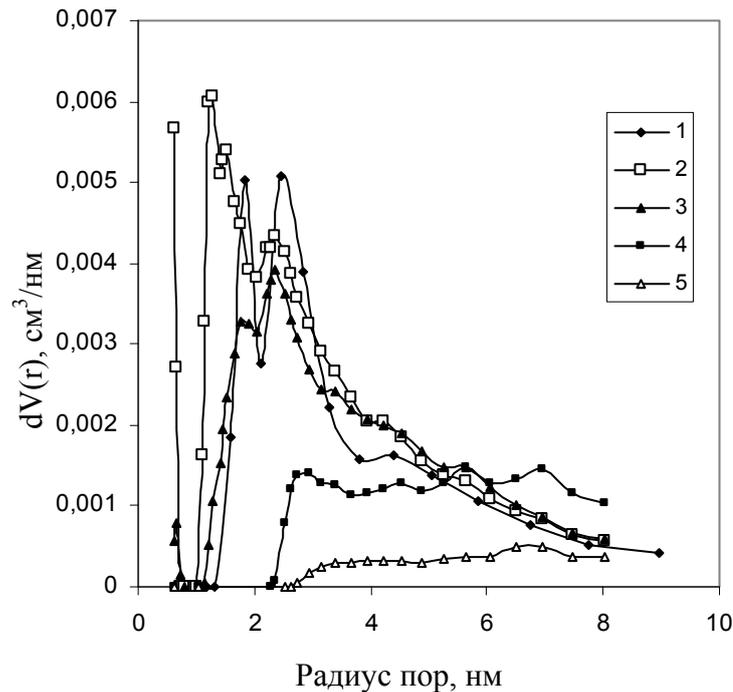


Рис. 7. Распределение пор по радиусам, рассчитанное методом ТФП, образца $ZrO_2 - 6.5 Y_2O_3$ в зависимости от температуры прогрева: 1- исходный образец, 2 – 200 °С, 3 – 400 °С, 4 – 800 °С, 5 – 1000 °С.

Повышение температуры прогрева до 400 °С приводит к появлению кубической фазы ZrO_2 . Частичная кристаллизация образца сопровождается сжатием первичных аморфных частиц, уменьшением, практически вдвое, удельной поверхности, исчезновением микропористости и появлением пор с радиусами 0,8 и 1,2 нм, которые отсутствуют у исходного образца. При этом исчезают поры с радиусом 1,8 нм, а объем пор с радиусом 2,4 нм резко уменьшается. По нашему мнению, это может свидетельствовать о том, что в процесс кристаллизации в первую очередь вовлекаются более мелкие частицы ZrO_2 . При дальнейшем повышении температуры прогрева исчезают максимумы для пор радиусом 1,8 нм и уменьшается количество пор радиусом 2,4 нм. При нагреве образца до температуры 800 °С все максимумы на кривых распределения пор исчезают, остаётся незначительная пористая структура с порами радиусом 2,4 нм и более. При этом в образце остается только 14 % от первоначальной удельной поверхности. Это свидетельствует об укрупнении кристаллитов при указанной температуре нагрева, на что дополнительно указывают данные рентгенофазового исследования образцов. Прогрев образца при температуре 1000 °С приводит к дальнейшему формированию кристаллической структуры, что видно по увеличению

среднего радиуса пор ZrO_2 и резкому уменьшению удельной поверхности и общего объема пор образца.

Выводы

1. Методом электронно-лучевого испарения и последующей конденсации паровой фазы в вакууме получен рентгеноаморфный материал с наноразмерной структурой из высокодисперсных хаотично ориентированных кристаллитов размером 3–5 нм. Он обладает удельной поверхностью $257 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор $0,233 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним радиусом пор 1,8 нм.

2. После контакта образца с парами воды, находящимися в воздухе, на его поверхности формируется гидратный покров, состоящий из гидроксильных групп и пленки адсорбированной воды.

3. При хранении образца на воздухе при комнатной температуре происходит процесс самопроизвольного агрегирования первичных наночастиц с уменьшением параметров пористой структуры и удельной поверхности на 20 %.

4. Термическая обработка аморфного образца в интервале температур 200–1000 °С приводит к формированию более равновесной структуры с огрублением её элементов. При температуре около 400 °С происходит кристаллизация с образованием кубической фазы ZrO_2 со средним размером кристаллитов ZrO_2 10–12 нм. После нагрева до температуры 800 °С средний размер кристаллитов возрастает до 15–17 нм. Дальнейшее нагревание образца приводит к трансформации наноразмерной структуры конденсата ZrO_2 – 6,5 % Y_2O_3 в микроразмерную.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины Н.Н. Цыбе и Л.С. Кузнецовой за помощь, оказанную при проведении исследований.

Литература

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме // Актуальные проблемы современного материаловедения. – 2008. – Т. 1. – С. 227–247.
2. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 1103–1126.
3. Зайцев Ю.П., Мовчан Б.А., Дидикин Г.Г., Оранская Е.И. Наноразмерная структура конденсатов ZrO_2 - Y_2O_3 , осажденных из паровой фазы в вакууме // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 15–21.
4. Sohn Y.H., Lee E.Y., Nagaraj B.A., Biederman R.R., Sisson R.D. Jr. Micro structural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades // Surface and Coatings Technol. – 2001. – V. 146–147. – P. 132–139.
5. Butz B., Kruse P., Stormer H., Gerthsen D., Miiller A., Weber A., Ivers-Tiffée E. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3 -doped ZrO_2 // Solid State Ionic. – 2006. – V. 177. – P. 3275–3284.
6. Leng Y.J., Chan S.H., Khor K.A., Jiang S.P., Cheang P. Effect of characteristics of Y_2O_3/ZrO_2 powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells // J. Power Sources. – 2003. – V. 117. – P. 26–34.
7. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В. Волкова Г.К., Глазунова В.А., Токий Н.В., Пилипенко Н.П., Дорошкевич А.С., Носолев И.К.. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 2. – С. 609–632.

8. Савина Д.Л., Токий В.В., Константинова Т.Е., Токий Н.В. Явление переноса в приповерхностных слоях диоксида циркония // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии – 2008. – Т. 6, № 3. – С. 725–730.
9. Li Y., He D., Zhu Q., Zhang X., Xu B. Effects of redox properties and acid-base properties on isosynthesis over ZrO₂-based catalysts // J. Catal. – 2004. – V. 221. – P. 584–593.
10. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Partial oxidation of methane by O₂ and N₂O to syngas over yttrium-stabilized ZrO₂ // Catal. Today. – 2006. – V. 112. – P. 82–85.
11. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO₂ in partial oxidation of CH₄ to syngas // Catal. Today. – 2006. – V. 117. – P. 163–167.
12. Пыас М., Икрамуллах Ф. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone catalysed by Y₂O₃/ZrO₂: activation energy // Catal. Commun. – 2004. – V. 5. – P. 1–4.
13. Миронюк Т.В., Орлик С.Н., Стружко В.Л., Казимиров В.П. Каталитические свойства нанофазных сложных оксидных цирконийсодержащих систем в процессе СКВ оксидов азота легкими углеводородами // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 1. – С. 277–290.
14. Гуральский А.В., Косамбетова Г.Р., Мороз Э.М., Гриценко В.И., Стрижак П.Е. Активность медь-церий-циркониевых катализаторов в реакции окисления водорода // Теор. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 240–245.
15. Bellido J.D.A., Tanabe E.Y., Assaf E.M. Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts // Appl. Catal. B. – 2009. – V. 90. – P. 485–488.
16. Bellido J.D.A., Assaf E.M. Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load // J. Power Sources. – 2008. – V. 177. – P. 24–32.
17. Wyrwalski F., Lamonier J.-F., Siffert S., Gengembre L., Aboukais A. Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement // Catal. Today. – 2007. – V. 119. – P. 332–337.
18. Sen D., Patra A.K., Mazumder S., Ramanathan S.. Pore morphology in sintered ZrO₂-8 mol% Y₂O₃ ceramic: a small-angle neutron scattering investigation // J. Alloys and Compounds. – 2002. – V. 340. – P. 236–241.
19. Christel L.-R., Florence A., Celine D., Gaudon M, Rousset A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure // Ceram. Intern. – 2003. – V. 29. – P. 151–158.
20. Bukaemskiy A.A, Barrier D., Modolo, G. Physical properties of 8 mol% Ceria doped yttria stabilised zirconia powder and ceramic and their behaviour during annealing and sintering // J. Europ. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26. – P. 1507–1515
21. Оранская Е.И., Горников Ю.И. Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаб.–1994. –Т. 60, № 1. – С.28.
22. Movchan B.A., Lemkey F.D. Some approaches to producing microporous materials and coatings by EB-PVD // Surf. Coatings Technol. – 2003. – V. 165. – P. 90–100.
23. Raz S., Sasaki K., Maier J., Riess I. Characterization of adsorbed water layers on Y₂O₃-doped ZrO₂ // Solid State Ionics. – 2001. – V. 143. – P. 181–204.
24. Бевз В.В., Биков И.П., Брик О.Б., Глинчук М.Д., Калініченко А.М.. Зв'язок процесів дегідроксилації з перезарядкою йонів хрому у нанорозмірних частинках , легованих ітрієм і хромом // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т. 5, № 2. С. 505–515.
25. Бевз В.В.. Наноразмерные частицы диоксида циркония в условиях температурного воздействия в различных атмосферах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т. 6, № 3. – С. 717–724.

**ТРАНСФОРМАЦІЯ СТРУКТУРИ АМОРФНОГО КОНДЕНСАТУ $ZrO_2-6,5\% Y_2O_3$,
ОТРИМАНОГО ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ВИПАРОВУВАННЯМ І
ОСАДЖЕННЯМ У ВАКУУМІ, ПРИ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБЦІ**

**Ю.П. Зайцев², Б.О. Мовчан¹, О.І. Оранська³, Г.Г. Дідікін¹,
С.Е. Литвин¹, С.М. Романенко¹**

¹*Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України
вул. Боженко 11, Київ 03680 МСП, Україна*

²*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164 Україна*

³*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164 Україна*

Вивчено вплив температури прогріву до $1000^\circ C$ в інертному середовищі (аргон) на структурні характеристики нанодисперсного конденсату $ZrO_2-6,5\%Y_2O_3$, отриманого за допомогою технології електронно-променевого випаровування і осадження в вакуумі (EB-PVD). Досліджено фазовий склад, розмір часток, питому поверхню, об'єм і середній радіус пор конденсатів $ZrO_2 - 6,5\%Y_2O_3$. Показано динаміку агрегації аморфних нанорозмірних кристалітів при нагріванні з утворенням кубічної фази діоксиду цирконію.

**TRANSFORMATION OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS CONDENSATE
 $ZrO_2- 6, 5\% Y_2O_3$, PRODUCED BY EB-PVD, DURING HEAT TREATMENT**

**Yu.P. Zaitsev², B.A. Movchan¹, G.G. Didikin¹, Ye.I. Oranska³,
S.E. Litvin¹, S.M. Romanenko¹**

¹*The E.O. Paton Electric Welding Institute National Academy of Sciences of Ukraine
11, Bozhenko Str., Kyiv, 03680, Ukraine*

²*Institute for Sorption and Endoecology Problems National Academy of Sciences of Ukraine
13, Generala Naumova Str., Kyiv 03164, Ukraine*

³*Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine
17, Generala Naumova Str., Kyiv 03164, Ukraine*

The effect of heating temperature on the structural characteristics of nanosized condensate $ZrO_2 - 6, 5\% Y_2O_3$ was studied. The condensate was obtained using the EB-PVD technology. The upper limit of heating temperature was $1000^\circ C$. The phase composition, particle size, surface area, volume and average pore radius of condensates $ZrO_2 - 6,5\% Y_2O_3$ were studied. The dynamics of aggregation of amorphous nanosized crystallites upon heating to form the cubic phase of ZrO_2 was shown.