

## **Механічна поведінка та електрична провідність двооксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію та церію**

М. М. Бричевський, Є. М. Бродніковський, Є. Г. Прищепа,  
М. І. Даниленко, Ю. М. Комиса\*, О. О. Пасенко\*\*,  
В. Г. Верещак\*\*, О. Д. Васильєв

\*Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкина

\*\*Український хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

*Досліджено будову, механічну поведінку та електричну провідність цирконієво-керамічного електроліту, який стабілізований 10% (мол.)  $Sc_2O_3$  та 1% (мол.)  $CeO_2$ . Нанорозмірний порошок був виготовлений співсадженням з водного розчину та порівнювався з аналогічними порошками промислових виробників: DKKK (Японія) та Praxair (США). Дослідження електричної провідності в інтервалі температур 600—900 °С показало, що кераміка з порошку, виготовленого авторами, має найвищу провідність.*

Двооксид цирконію, стабілізований оксидами скандію та церію ( $10Sc1CeSZ$ ), характеризується не лише високою провідністю, а й довготривалою стабільністю [1]. Він є перспективним щодо застосування в якості кисеньпровідного електроліту в твердооксидних паливних комірках (ТОПК) замість двооксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію. Найвищу провідність має двооксид цирконію, стабілізований 10% (мол.)  $Sc_2O_3$  [1, 2]. Однак спостерігається падіння електричної провідності при старінні системи  $ScSZ$  за умови, що вміст  $Sc_2O_3$  менший 10% (мол.) та фазове перетворення з кубічної в тетрагональну фазу зі зміною об'єму 0,15%. Для запобігання цього явища, як правило, додають невелику кількість (1% (мол.)) оксидів церію, алюмінію або титану [3].

### **Матеріали та методика дослідження**

Технологія співсадження порошку з водного розчину була розроблена Українським державним хіміко-технологічним університетом (УДХТУ) та Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ). Пілотна партія порошку  $10Sc1CeSZ$  (у подальшому — порошок ІПМ) виготовлена на Вільногірському гірничометалургійному комбінаті. Були проведені порівняльні дослідження порошку ІПМ та порошоків, які виготовлені фірмами “Praxair” (США) та “Daichi Kigenso Kagaku Kogyo” (DKKK) (Японія). Морфологію порошку досліджували методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, JEM 1200FX, JEOL, Японія), фазовий склад — за допомогою дифракції рентгенівських променів (ДРП, ДРОН, РФ). Поверхні руйнування вивчали, застосовуючи скануючий електронний мікроскоп (СЕМ, Superprobe 733, JEOL).

Для виготовлення кераміки використовували лабораторну піч (VMK 1600, Linn High Therm, Німеччина). Керамічні балочки розміром 4x4x40 мм компактували при різному тиску (20—100 МПа) методом холодного

© М. М. Бричевський, Є. М. Бродніковський, Є. Г. Прищепа,  
М. І. Даниленко, Ю. М. Комиса, О. О. Пасенко, В. Г. Верещак,  
О. Д. Васильєв, 2008

ізостатичного пресування (ХП) та спікали при температурі 1550 °С протягом 1,5 год. Дископодібні зразки діаметром 15 мм і товщиною 2 мм компактували методом одновісного пресування (ОП, 30 МПа) та спікали при різних температурах (1250—1550 °С). Швидкість нагріву складала 200 град/год, ізотермічна витримка — 1,5 год.

Зразки, спресовані ізостатично, відполіровували алмазним абразивом для подальшого випробування на трьохточковий згин. Після цього зразки надірали алмазним лезом товщиною 150 мкм для дослідження на тріщиностійкість. Двовісний згин для неполірованих дископодібних зразків був застосований як простий та швидкий метод визначення максимальної міцності. Аналіз структури та механізму руйнування проводили, використовуючи знімки, зроблені в скануючому електронному мікроскопі (Superprobe 733, JEOL). Провідність у повітрі керамічних зразків вимірювали на Solatron 1260 для частот 6 МГц — 0,1 Гц в інтервалі температур 250—850 °С. Для створення контактів на кожному електроді використовували платинову пасту, яка була відпалена при температурі 900 °С протягом 1 год.

### Результати та їх обговорення

Проведено дослідження структурних відмінностей вказаних порошків. X-променевий аналіз виявив (рис. 1), що твердий розчин цирконію, який стабілізований двооксидом скандію та оксидом церію, має структуру флюориту для всіх досліджених порошків. Помічена відмінність в ширині дифракційних піків досліджених порошків може бути пояснена, перш за все, відмінностями в розмірі вихідних частинок. Дослідження в просвічуючому електронному мікроскопі підтвердили дане припущення — розмір частинок склав 100—200, 100—300, 20—50 нм відповідно для порошків DKKK, Прахаіг, ПМ (рис. 2). Було встановлено, що частинки порошку Прахаіг створюють жорсткі зв'язані агломерати, що, ймовірно, є перепорою для якісного спікання. Агломерати порошку DKKK є не такими жорсткими, результатом чого є добре спікання та ущільнення кераміки з даного порошку. Порошок ПМ по ступіню з'єднання первинних частинок займає проміжне положення між порошками Прахаіг та DKKK. За наявності домішок найчистішим порошком є порошок DKKK, в якому вміст домішок становить тисячні долі відсотка.

Аналіз поверхонь руйнування зразків кераміки Прахаіг, попередньо сформованих методом ОП та спечених в інтервалі температур 1250—1550 °С, показав, що зростання температури спікання приводить до зміни мікро-механізму руйнування. Зафіксовано перехід з міжзеренного руйнування при температурі спікання 1350 °С в відкольне при 1450 °С та зворотній перехід при 1550 °С. Двовісна міцність сягає свого максимального значення

220 МПа при температурі спікання 1450 °С (рис. 3).

На рис. 4, а приведено залежність міцності при згині кераміки DKKK від тиску ХП. Помітно, що тиск пре-

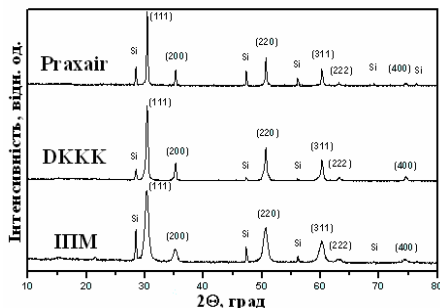


Рис. 1. Рентгенограми порошків  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ , що виготовлені різними виробниками.

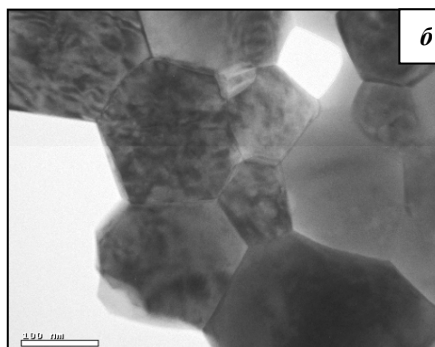
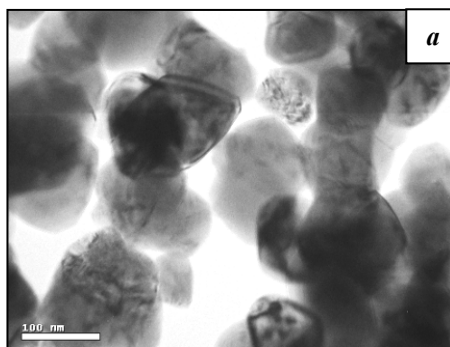
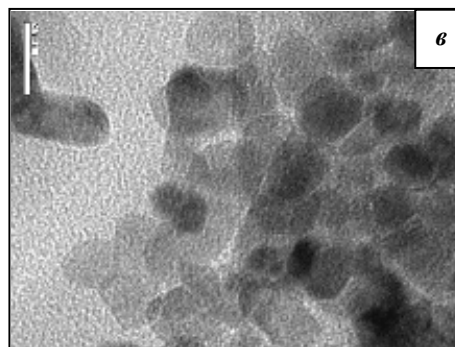


Рис. 2. Мікрофотографії 10Sc1CeSZ порошоків: DKKK (а), Прахаіг (б) та ППМ (в) (JEM 1200FX, JEOL, Японія).



сування негативно впливає на міцність кераміки DKKK. Міцність значно знижується від 150 МПа при тиску пресування 20 МПа до 40 МПа при тиску пресування 100 МПа. Відмітимо, що дана тенденція не спостерігається у кераміках ППМ та Прахаіг, для яких міцність складає відповідно 150—170 та 90—110 МПа для застосованих тисків пресування. Зафіксовано, що попередній тиск ХП впливає на розмір зерен та пор кераміки DKKK. Зміна тиску попереднього пресування від 20 до 80 МПа призводить до росту розміру зерен з 3—7 до 7—25 мкм, тоді як щільність знижується (з 5,59 до 5,48 г/см<sup>3</sup>). Крім того, змінюються також розмір та морфологія пор, які розташовані головним чином між зернами. При тиску пресування 20 МПа пори в основному мають сферичну форму та діаметр 0,5—2 мкм. Зі зростанням тиску їхній розмір катастрофічно збільшується, вони набувають гострокутної форми (рис. 4, б). Цим можна пояснити різке зменшення міцності кераміки з порошку DKKK. Вона стає нижче 50 МПа при тиску пресування 100 МПа (див. рис. 3). Проте адгезія між зернами є досить значною, про що свідчить відкольний механізм руйнування. При цьому тріщиностійкість кераміки DKKK складає 0,7—1,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Кераміка DKKK, що отримана ОП, демонструє максимальну двовісну міцність приблизно 375 МПа при температурі спікання 1350 °С (рис. 5, а). Зростання температури спікання призводить до суттєвого зниження міцності до 150—180 МПа, проте вона є вищою в 4—5 разів, ніж у ХП кераміки (рис. 4, а).

Дослідження поверхонь руйнування кераміки DKKK показало, що спікання розпочинається при досить низьких температурах, а саме, при 1250 °С.

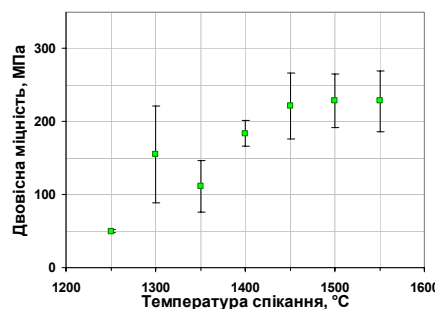


Рис. 3. Залежність двовісної міцності ОП кераміки Прахаіг від температури спікання.

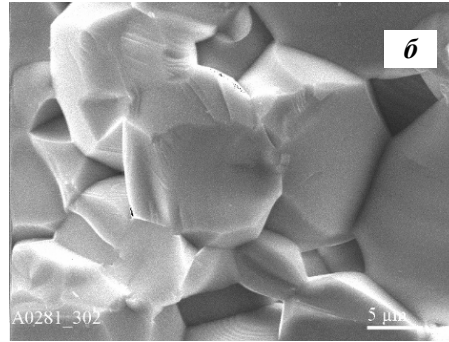
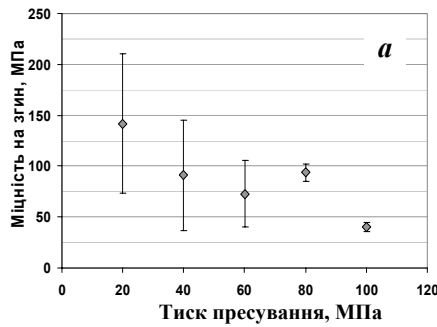


Рис. 4. Залежність міцності при згині від тиску пресування (а) та поверхня руйнування (СЕМ) (б) ХІП кераміки ДККК, спресованої при 80 МПа та спеченої при 1500 °С.

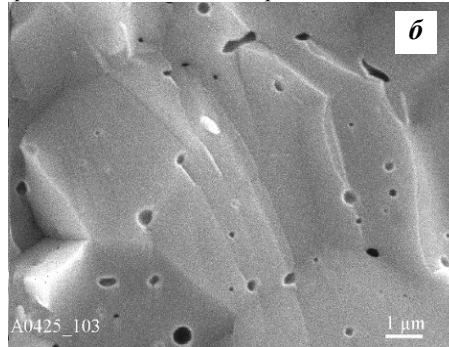
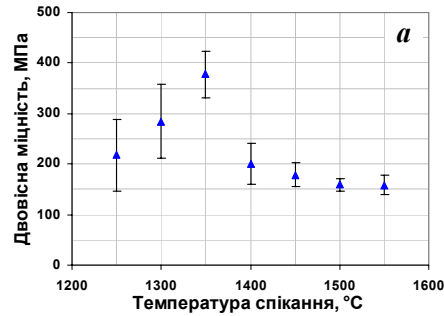


Рис. 5. Залежність двовісної міцності ОП кераміки ДККК від температури спікання (а) та поверхня руйнування (СЕМ) (б) зразку, спеченого при 1550 °С.

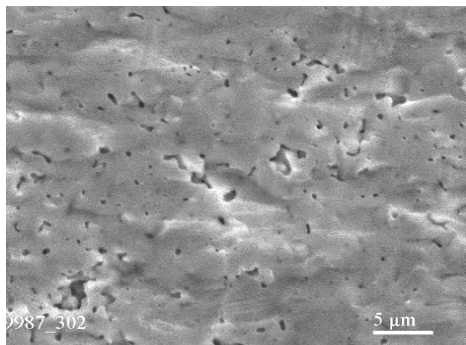


Рис. 6. Поверхня руйнування (СЕМ) ХІП кераміки ІПМ, попередньо спресованої при тиску 80 МПа та спеченої при 1550 °С.

Кераміка ДККК досягає максимальної щільності при 1350 °С. Також помітно, що процес спікання частинок-зерен при цій температурі не завершується, на що вказує наявність мікротріщин. Ця субзеренна структура може бути причиною досить високої двовісної міцності кераміки ДККК, яка спечена в межах цієї температури. При температурі 1450 °С субзеренна структура не спостерігається, а міцність знижується до 150—180 МПа.

При цьому розмір зерен зростає до 3—7 мкм при температурі спікання 1550 °С (рис. 5, б). Відкольний механізм руйнування є доказом високої адгезії між зернами.

Для кераміки ІПМ тиск ХІП в межах 20—100 МПа фактично не впливає на міцність при згині, величина якої складає 150—170 МПа. Механізмом руйнування кераміки ІПМ є внутрішньозеренний відкол, при цьому межі зерен, які є суттєвими перешкодами для тріщин, практично непомітні (рис. 6). Слід відмітити, що в кераміці ІПМ відсутні гострокутні пори, які спостерігаються у кераміці ДККК, це й може бути однією з причин вищої міцності. Тріщиностійкість ХІП кераміки ІПМ сягає 1,2—1,7 МПа·м<sup>1/2</sup>. Це є найкращим результатом серед досліджених в даній роботі керамік.

Кераміка ПММ, отримана одночасним пресуванням, має максимальну міцність 250 МПа при температурі спікання близько до 1500 °С, що є кращим результатом в порівнянні з ХІП керамікою. На рис. 7, а наведено залежність двовісної міцності ОП кераміки ПММ від температури спікання. Аналізуючи поверхні руйнування, встановили, що частинки починають спікатися при температурі не менше 1350 °С, а поєднуються між собою без помітних границь при температурі 1450 °С. При температурі спікання 1550 °С створюється міцний поруватий каркас, причому зерна руйнуються за відкольним механізмом, що свідчить про високу адгезію між частинками та їхніми агломератами (рис. 7, б).

Дослідження ОП кераміки, спеченої в інтервалі температур 1250—1550 °С, показало різницю швидкостей росту зерен для керамік Prgaіг, DKKK та ПММ (рис. 8). Помітно, що для кераміки Prgaіг із підвищенням температури спікання розмір зерен зростає найшвидше, збільшуючись з 0,25 до 4 мкм. Зерно кераміки DKKK зростає з 0,25 до 3 мкм, а кераміка ПММ відзначається найповільнішим ростом розмірів зерна. Розмір зерен кераміки ПММ, спеченої при температурі 1550 °С протягом 1,5 год, сягає лише 1—1,4 мкм, хоча слід зазначити, що вона є найпоруватішою.

Порівняння структур поверхонь руйнування ХІП та ОП керамік 10Sc1CeSZ дозволяє зробити висновок, що не лише поруватість є причиною низької здатності до рекристалізації кераміки ПММ. Дійсно, на рис. 7, б видно, що розмір зерен в досить щільній ХІП кераміці ПММ є меншим, ніж 5 мкм, при температурі спікання 1550 °С. Однак кераміка DKKK, спечена при температурі 1550 °С, чітко демонструє ріст зерна з 3—7 мкм при тиску ХІП 20 Мпа до 7—25 мкм при тиску ХІП 80 МПа.

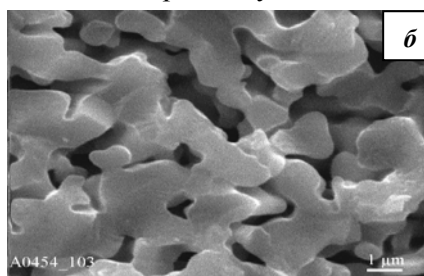
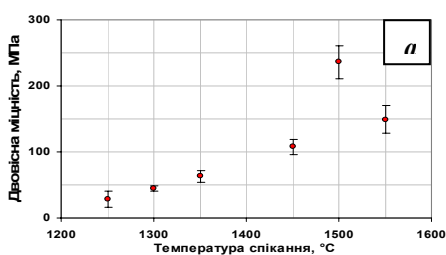


Рис. 7. Залежність двовісної міцності ОП кераміки ПММ від температури спікання (а) та поверхня руйнування (СЕМ) зразку, спеченого при 1550 °С (б).

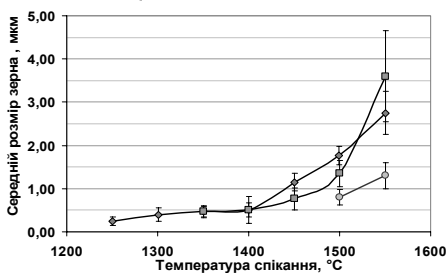


Рис. 8. Залежність розміру зерен ОП керамік ПММ (○), Prgaіг (□) та DKKK (Δ) від температури спікання.

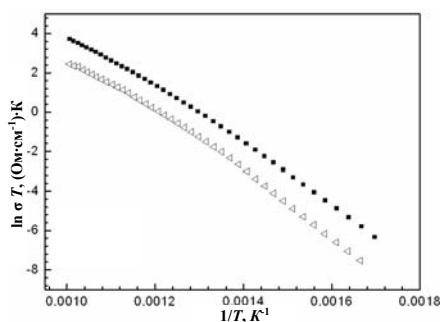


Рис. 9. Температурні залежності загальної провідності (об'ємної + зернограничної) електролітів 10Sc1CeSZ: Δ — DKKK; ■ — ПММ.

Рис. 10. Залежність загальної провідності (об'ємної + зернограничної) електролітів  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  від парційного тиску кисню  $\log P(\text{O}_2)$ : ● — ДККК; ▲ — ППМ.

Очевидно, що причини таких відмінностей в поведінці рекристалізації порошків є значно глибші і зумовлені природою агломератів, розмірами вихідних частинок та розподілом домішок по об'єму частинок.

Електролітна кераміка ППМ в інтервалі температур 600—900 °С продемонструвала найвищу загальну (в об'ємі та по границях) провідність серед досліджених порошків (рис. 9). Проте вона є більш поруватою, ніж кераміка ДККК. Вимірювання загальної провідності (об'ємної + зернограничної) як функції  $\log \sigma_{\text{заг}}$  від парціального тиску кисню  $\log P(\text{O}_2)$  при 700 °С показало, що провідність ППМ електроліту є найвищою (рис. 10). Для загальної провідності спостерігається залежність від температури спікання, яка добре прослідковується на зразках із кераміки Прахаіг. Електроліт, спечений при 1450 °С, має найвищу загальну провідність, що добре корелює зі значеннями двовісної міцності кераміки Прахаіг, спеченої при різних температурах.

### Висновки

Порошок ППМ характеризується найменшим розміром вихідних частинок 20—50 нм, у той час як для ДККК цей розмір складає 100—200 нм, для Прахаіг — 100—300 нм. Х-променеви́й аналіз показав, що всі досліджені порошки мають структуру флюориту.

Дослідження в просвічуючому електронному мікроскопі показали, що порошок ДККК є майже неагломерованим, ППМ — поєднаний у м'які агломерати розміром 2,4 мкм; агломерати порошку Прахаіг є кристалічними і жорсткими розміром ~18 мкм.

Для неагломерованого порошку ДККК, на відміну від інших досліджених, виявлена залежність міцності від тиску попереднього холодного ізостатичного пресування.

Кераміка ППМ найменш схильна до росту зерен з підвищенням температури спікання в порівнянні з кераміками ДККК та Прахаіг, для яких розмір зерна зростає з 0,5 до 2,7—3,5 мкм при збільшенні температури спікання з 1300 до 1550 °С за витримки 1,5 год.

Кераміка ППМ в інтервалі температур 600—900 °С продемонструвала найвищу загальну (в об'ємі та по границях) провідність серед порівнюваних порошків.

1. Lee D.—S., Kim W. S., Choi S. H. et al. Characterization of  $\text{ZrO}_2$  co-doped with  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs // *Solid State Ionics*. — 2005. — **176**. — P. 33—39.
2. Haering C., Roosen A., Schichl H. et al. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia // *Ibid.* — 2005. — **176**. — P. 261—268.
3. Kosacki I. and Anderson H. // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. — New York: Elsevier Science Ltd. — 2001. — **4**. — P. 3609—3617.