

Вплив температури спікання на механічну поведінку та електричну провідність кераміки, виготовленої з порошків 10Sc1CeSZ

М. М. Бричевський, Є. М. Бродніковський, Є. Г. Прищепа,
О. Д. Васильєв, С. О. Фірстов, А. Л. Смірнова*

* Eastern Connecticut State University, Willimantic, CT, USA

Досліджено вплив температури спікання на механічну поведінку і електричну провідність керамічного електроліту 10Sc1CeSZ. Встановлено, що значний вплив температури спікання на властивості електроліту здійснюється як через ущільнення порошкового матеріалу, так і за рахунок зміни структури кераміки. В залежності від типу порошку та температури спікання для кераміки може бути отримано два типи поведінки провідності з температурою в інтервалі 250—850 °C.

Ключові слова: стабілізований двооксид цирконію, механічна поведінка, температура спікання, електрична провідність.

Вступ

Проблема раціонального використання енергетичних ресурсів не нова, проте, незважаючи на залучення до її вирішення колосальних людських та фінансових ресурсів, однозначного вирішення досі не знайдено. На сьогодні найперспективнішою вважається паливно-комірчана технологія, особливістю якої є безпосереднє перетворення хімічної енергії палива в електричну [1]. Хоч існує декілька різних типів паливних комірок, які різняться за типом провідного йону (електроліту), найбільші надії покладаються на паливно-комірчану технологію із застосуванням твердих оксидних електролітів. Для твердооксидних, або керамічних, паливних комірок (КПК) чи не найважливішим фактором, який обмежує їхню ефективність перетворення, є, власне, йонна провідність електролітного шару між електродами паливної комірки. Як правило, для збільшення провідності електроліту корегують лише його хімічний склад, хоч останнім часом з'явилися роботи по створенню спеціальних структур, які дають значний ріст провідності у порівнянні з керамікою того ж складу [2, 3]. Повідомляється навіть про “колосальну йонну провідність” при кімнатній температурі в спеціально отриманих неупорядкованих ділянках між двома матеріалами з відмінними структурами, яка є на вісім порядків більшою, ніж зазвичай [4].

Однозначного розуміння причин впливу будови електроліту КПК на його провідність поки що немає. Відомо, що зменшення розміру зерна в полікристальному матеріалі електроліту збільшує його провідність головним чином через зростання протяжності меж зерен. Тому можна вважати, що провідність твердих електролітів є структурно-чутливою характеристикою. Отже, важливим є отримання даних щодо впливу будови електроліту на його провідність, результатом чого може бути

© М. М. Бричевський, Є. М. Бродніковський, Є. Г. Прищепа,
О. Д. Васильєв, С. О. Фірстов, А. Л. Смірнова, 2010

створення нових матеріалів з високою йонною провідністю при порівняно низьких температурах.

Двооксид цирконію, стабілізований оксидами скандію та церію (10Sc1CeSZ), характеризується не лише високою провідністю, а й довготривалою стабільністю [5]. Він є перспективним щодо застосування в якості кисеньпровідного електроліту в КПК замість двооксиду цирконію, стабілізованого ітрієм. Робота присвячена вивченню впливу температури спікання, як чинника, який обумовлює структуру, на механічну поведінку та електричну провідність керамічного електроліту 10Sc1CeSZ.

Матеріали та методи дослідження

Для дослідження була використана кераміка, виготовлена з порошків складу 10Sc1CeSZ (10% (мол.) Sc_2O_3 , 1% (мол.) CeO_2 , 89% (мол.) ZrO_2) трьох виробників: розробленого В. Г. Верещаком [6] спільно з авторами і виготовленого на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (УКР) та комерційних порошків Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo (DKKK, Японія) і Прахаїг (США). Зазначимо, що за своїм хімічним складом порошок DKKK є найчистішим. Вміст домішок в ньому не перевищує тисячних доль відсотка. В порошках УКР та Прахаїг вміст домішок складає соті долі відсотка. У порошку УКР основними домішками є оксиди кремнію (~0,05%) та алюмінію (~0,025%); у порошку Прахаїг — оксиди кремнію (~0,05%) та титану (<0,14%). Домішки K, Na, Ca, Fe присутні в обох порошках (детально про властивості порошків див. у роботі [1]).

Зразки кераміки діаметром 15 мм і товщиною 2 мм були скомпактовані одновісним пресуванням при тиску ~30 МПа і спечені при різних температурах в інтервалі 1250—1550 °С зі швидкістю нагріву 200 град/год та ізотермічній витримці 1,5 год у повітряній печі VMK 1600, Linn High Therm (Німеччина).

Для отримання щільної кераміки порошок УКР додатково розмелювали в ацетоні протягом 48 год та відбирали агломерати менше 5 мкм. Таблетки з розмеленого порошку пресували холодним ізостатичним тиском 300 МПа і спікали при 1300 °С на повітрі протягом 6 год.

Поруватість зразків виміряна методом гідростатичного зважування. Фазовий склад порошків та виготовленої кераміки дослідили за допомогою дифракції X-променів на приладі ДРОН-4 (РФ). Міцність зразків визначали методом двовісного згину при кімнатній температурі на випробувальній машині типу INSTRON. Дослідження зламів та поверхонь зразків проводили у скануючому електронному мікроскопі (SEM, Superprobe-733, JEOL). Розміри зерен вимірювали методом косих зрізів. Електричний опір керамічних зразків у повітрі визначали на приладі Solatron 1260 для частот 6 МГц—0,1 Гц в інтервалі температур 250—850 °С. Для створення контактів на кожному електроді застосовували платинову пасту, яку відпалювали при температурі 900 °С протягом 1 год.

Результати та їх обговорення

X-променеви́й аналіз виявив, що твердий розчин двооксиду цирконію, який стабілізований двооксидом скандію та оксидом церію, має структуру флюориту. Причому кубічна структура є притаманною як для вихідних порошків, так і для кераміки. Крім того, як вказувалось раніше, було

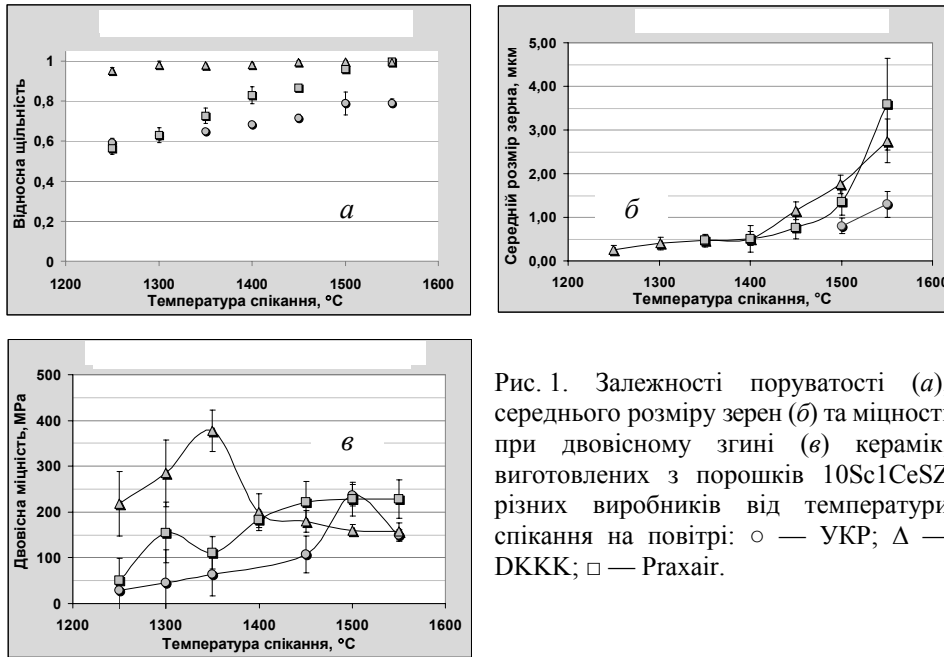


Рис. 1. Залежності поруватості (а), середнього розміру зерен (б) та міцності при двовісному згині (в) керамік, виготовлених з порошків 10Sc1CeSZ різних виробників від температури спікання на повітрі: ○ — УКР; Δ — ДККК; □ — Praxair.

підтверджено, що порошок УКР дійсно є нанорозмірним (20—30 нм), у той час як первинні частинки порошків Praxair та ДККК мають розмір 200—300 нм [1].

Кераміка, виготовлена з досліджуваних порошків, показала абсолютно різну механічну поведінку. Крім, власне, суттєвої різниці в процесах ущільнення, досить чітко проявилась різна схильність керамік до росту зерен у процесі спікання. На рис. 1, а, б видно помітну різницю в ущільненні та рості зерна в кераміках УКР, Praxair та ДККК. Найкраще ущільнюється кераміка ДККК — вже при температурі спікання 1250 °C рівень залишкової поруватості сягає 5% і падає до ~1% після температури спікання 1450 °C. При цьому після температури спікання 1400 °C спостерігається суттєвий ріст зерен. Кераміка Praxair також ущільнюється до високого рівня, проте це відбувається при високих температурах спікання — 1550 °C, при цьому відбувається різкий ріст розміру зерен. Кераміка УКР при застосованих температурах спікання ущільнилась лише до поруватості 20%, показавши при цьому найменшу схильність до росту зерна.

Проте дані щодо міцності керамік (рис. 1, в), спечених при різних температурах, неповністю узгоджуються з результатами щодо впливу поруватості та розміру зерна, збільшення яких, як правило, погіршує міцність. Це, вірогідно, викликано різницею в процесах двохстадійної консолідації. Наприклад, наявність субзеренних границь, які утворюються внаслідок внутрішньоагрегатної консолідації при температурах спікання 1300—1400 °C, приводить до підвищеної міцності кераміки ДККК. Порівняно низька міцність кераміки Praxair обумовлена її схильністю до міжзеренного руйнування практично при усіх температурах спікання. Міцність кераміки УКР, незважаючи на високий рівень її поруватості, яка є наслідком високого ступеня агломерації порошку, забезпечується якістю міжзеренних границь. Про це свідчить виключно відкольний мікромеханізм руйнування зразків, одержаних при всіх температурах спікання [1].

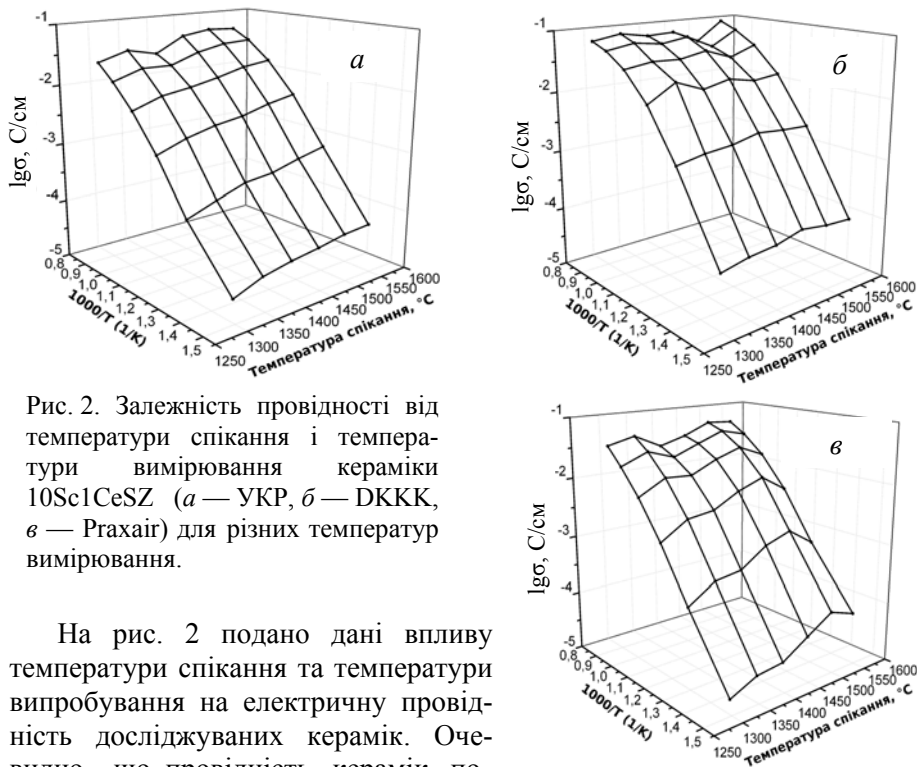


Рис. 2. Залежність провідності від температури спікання і температури вимірювання кераміки 10Sc1CeSZ (*a* — УКР, *б* — DKKK, *в* — Praxair) для різних температур вимірювання.

На рис. 2 подано дані впливу температури спікання та температури випробування на електричну провідність досліджуваних керамік. Очевидно, що провідність керамік помітно залежить від температури спікання і від порошоків, з яких вона зроблена. Відомо, що зростання температури спікання приводить до збільшення щільності кераміки. Це, у свою чергу, покращує провідність, зміни якої є найменшими в кераміці DKKK. Крім того, зростання температури спікання сприяє росту зерна, що зазвичай погіршує провідність. Найбільший ріст зерна спостерігався для кераміки з порошку Praxair (рис. 1, *б*). Для керамік УКР та DKKK до температури вимірювання 600—700 °C залежності $\lg \sigma$ від температури спікання є (рис. 2, *a, б*) практично лінійними та при вищих температурах вони стають виразно немонотонними.

Максимальну провідність при всіх температурах випробування має кераміка, виготовлена з порошку Praxair і спечена при 1500 °C. Кожна з кривих залежності провідності від температури спікання складається з двох частин: низько- (1300—400 °C) і високотемпературної (1400—1550 °C). Видно також, що залежності провідності, міцності та зміни мікромеханізму руйнування кераміки Praxair від температури її спікання корелюють між собою. Крива, отримана для температури 400 °C (рис. 2, *в*), вказує на те, що з підвищенням температури спікання збільшується провідність кераміки. Із зростанням температури випробування різниця провідностей ($\lg \sigma$) керамік, спечених при високих та низьких температурах, зменшується. Зміна провідності кераміки, спеченої при 1300 °C, при підвищенні температури випробування з 400 до 900 °C становить $\sim 0,75$, у той час як для спеченої при 1550 °C вона є меншою за 0,25.

Для кераміки Praxair, спеченої при 1400 °C, спостерігали відкольний мікромеханізм руйнування. При інших температурах, нижчих і вищих 1400 °C, зразки руйнувалися тільки міжзеренно [1]. Проте максимальний

рівень провідності та міцності виявлений у кераміки, спеченої при 1500 °С.

Щодо залежності провідності від температури, то кожна з досліджуваних керамік має свій, притаманний лише їй, тип залежності відповідно до модифікованого рівняння Арреніуса $\sigma = AT^n \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right)$

(рис. 2). Дійсно, кераміка з порошку УКР демонструє провідність, температурна залежність якої в усьому дослідженому інтервалі температур має лінійний характер для всіх температур спікання. Виключенням є лише зразки, спечені при 1400 °С (рис. 2, а). Кераміка з порошку ДККК показує інший тип залежності, яка не може бути зображена прямою лінією, а має складатися з декількох прямих (рис. 2, б). Для кераміки з порошку Pгахай притаманна суттєва залежність від температури спікання (рис. 2, в).

Таким чином, виявлений хід температурних залежностей провідності кераміки формально однакового складу 10Sc1CeSZ, але виготовленої різними виробниками за різними технологіями, з різною кількістю домішків, різною здатністю до ущільнення. Це свідчить про залежність провідності не тільки від щільності матеріалу, а й від мікроструктури кераміки.

В результаті попередньої активаційної обробки порошку УКР отримано зразки кераміки зі щільністю більше за 95% від теоретичної. Їхню провідність вимірювали методом імпедансної спектроскопії, що дало можливість окремо оцінити внесок в провідність тіла і меж зерен. Результати цих вимірювань наведено на рис. 3 у порівнянні з даними, отриманими для зразку з поруватістю ~40%. Видно, що внутрішньо- і міжзеренна провідність ущільнених зразків є значно вищою, майже на два порядки, ніж провідність поруватих зразків.

Результати порівняльних випробувань керамік УКР и ДККК наведено на рис. 4, з яких видно, що при максимальному ущільненні кераміка з порошку УКР має майже на порядок величини вищу провідність, ніж кераміка з порошку ДККК.

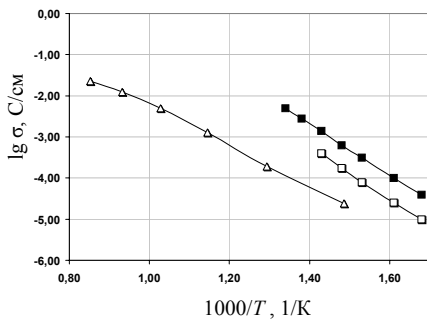


Рис. 3. Температурні залежності провідності поруватої (40 та 5%) кераміки 10Sc1CeSZ з УКР, спеченої при 1300 °С: Δ — загальна провідність 40%-ної поруватої кераміки; \blacksquare — провідність по межах зерен 5%-ної поруватої кераміки; \square — провідність по тілу зерен 5%-ної поруватої кераміки.

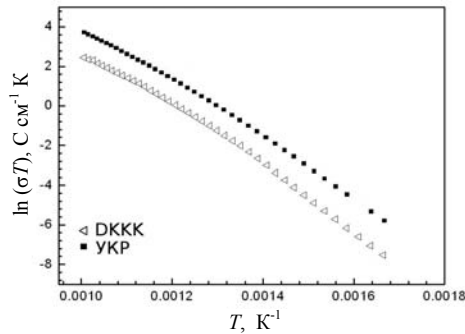


Рис. 4. Залежності загальної провідності від температури щільних керамік УКР (\blacksquare) та ДККК (Δ).

Висновки

Кераміка $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, виготовлена з порошків УКР, DKKK та Прахайр, продемонструвала різну механічну поведінку та різні залежності електричної провідності за рахунок різниці в розмірі первинних частинок, різного рівня домішків та агломерації.

Температура спікання суттєво впливає на механічну поведінку і електричну провідність керамічного електроліту $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ як через ущільнення порошкового матеріалу, так і через зміну розміру зерен.

В залежності від властивостей порошку та температури спікання може бути отримано принаймні два типи кривих провідності від температури в інтервалі $250\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$: залежність, яка може бути описана однією експонентою за рівнянням Арреніуса для термоактивованого процесу, як це було знайдено для кераміки з порошку УКР, та така, для аналітичного описання якої необхідно застосування більш складних залежностей, як це було знайдено для кераміки з порошку DKKK.

1. *Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M. et al.* Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part I. Mechanical behavior // *Fuel Cells and Energy Storage Systems (MS&T)*. — 2006. — 1. — P. 315—326.
2. *Глинчук М. Д., Быков П. И., Хилчер Б.* Особенности ионной проводимости в оксидной нанокерамике // *Физика тв. тела*. — 2006. — 48, вып. 11. — С. 2079—2084.
3. *Kosacki I. and Anderson H.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. — New York: Elsevier Science Ltd. — 2001. — 4. — P. 3609—3617.
4. *ORNL researchers analyze material with 'colossal ionic conductivity'*. http://www.ornl.gov/info/press_releases/get_press_release.cfm?ReleaseNumber=mr20080731-02
5. *Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. et al.* Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs // *Solid State Ionics*. — 2005. — 176. — P. 33—39.
6. *Верецк В., Носов К., Васильев О. та ін.* Синтез та властивості нанорозмірних $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ порошків для паливних комірок // *Тези III Української наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми технологій неорганічних речовин”*. — Дніпропетровськ, 2006. — С. 131—132.

Влияние температуры спекания на механическое поведение и электрическую проводимость керамики, изготовленной из порошков $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$

Н. Н. Бричевский, Е. Н. Бродниковский, Е. Г. Прищепа,
А. Д. Васильев, С. А. Фирстов, А. Л. Смирнова

Исследовано влияние температуры спекания на механическое поведение и электрическую проводимость керамического электролита $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$. Установлено, что существенное влияние температуры спекания на свойства электролита осуществляется как за счет уплотнения материала, так и за счет изменения структуры керамики. В зависимости от типа порошка и температуры спекания для такой керамики может быть получено два типа поведения проводимости от температуры в температурном интервале $250\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: стабилизированный диоксид циркония, механическое поведение, температура спекания, электрическая проводимость.

Influence of sintering temperature on mechanical behavior and electrical conductivity of ceramics 10Sc1CeSZ electrolyte

M. M. Brychevskyi, I. M. Brodnikovskiy, I. G. Pryshchepa,
O. D. Vasylyuv, S. O. Firstov, A. L. Smirnova

Influence of sintering temperature on mechanical behavior and electrical conductivity of ceramics 10Sc1CeSZ electrolyte were study. It was found, that essential effect of sintering temperature on properties realizes across compaction of powder material and microstructure changes. It is possible to realize two types of temperatures behaviors of conductivity in 250—850 °C range, with depends from powder properties and sintering temperature.

Keywords: *stabilized zirconium dioxide, mechanical behavior, sintering temperature, electrical conductivity.*