

Вплив температури спікання на структуру та міцність кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$

М. М. Бричевський, О. Д. Васильєв, Є. М. Бродніковський,
С. О. Фірстов, А. В. Самелюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: m.brychevskyi@gmail.com

Проаналізовано вплив температури спікання на структуру і механічну поведінку електролітної кераміки, виготовленої з порошків кубічного двооксиду цирконію складу $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ трьох різних типів, які відрізняються як за складом та розподілом домішок, так і за властивостями первинних частинок та їхніх агломератів. Показано, що процеси консолідації порошків та вдосконалення структури кераміки при її спіканні є термоактивованими. Винайдено співвідношення, які встановлюють залежності міцності від розмірів зерен та субзерен, поруватості, якості внутрішніх меж поділу та температури спікання. Визначено уявні енергії активації процесів, які визначають ущільнення/поруватість, ріст зерен, стан внутрішніх меж поділу та зміцнення/знеміцнення при відкальному і міжзеренному руйнуванні.

Ключові слова: уявна енергія активації ущільнення/росту зерна, міцність, розмір зерна, поруватість, якість меж поділу, температура спікання, мікромеханізм руйнування.

Вступ

Механічні властивості кераміки, зокрема міцність, демонструють зазвичай складні залежності від її структури, яка утворюється під час спікання порошків. Важливість цих залежностей ґрунтується на провідній ролі механічної поведінки серед властивостей кераміки при її використанні. Незалежно від застосування кераміки через її визначні і зачасти унікальні (електричні, магнітні, оптичні тощо) властивості, саме запобігання механічному пошкодженню майже завжди є важливою, якщо не критичною, вимогою. Хоч інколи і вважається, що для кераміки, наприклад електроліту керамічної паливної комірки (КПК), керівними є її електричні властивості, а саме йонна провідність. Проте варто не забувати — для використання електролітного матеріалу він повинен мати хоч якісь механічні властивості, щоб “триматися купи”. До того ж у випадку застосування схеми пласкої КПК з електролітом, на якому тримається вся комірка, механічні властивості такої кераміки стають визначальними.

Еволюція структури кераміки при її спіканні, а отже і хід залежності міцності від температури спікання, значною мірою залежить від тонкої будови порошку, з якого вона зроблена, або ж, інакше, від типу вихідного порошку [1—4]. При цьому ці залежності є або зростаючими монотонно, майже лінійно, або ж складнішими, які можуть бути описані навіть декількома функціями з екстремумами зі значним падінням міцності.

Зазвичай вважається, що основною структурною властивістю спеченого матеріалу, залежною від температури спікання, яка є головною

© М. М. Бричевський, О. Д. Васильєв, Є. М. Бродніковський,
С. О. Фірстов, А. В. Самелюк, 2013

рушійною силою ущільнення кераміки та формування її структури, є поруватість. Режим або температуру спікання визначають за результатами дилатометричних досліджень за умови, що матеріал досягає принаймні 95% від своєї теоретичної щільності.

Для міцності та інших властивостей кераміки, які визначають механічну поведінку матеріалу, існує також і залежність від розміру структурних складових. При цьому слід зазначити, що, як правило, враховується лише розмір зерна. Нагадаймо, що поруватість та розмір структурної складової протилежним чином впливають на міцність кераміки. Проте з ростом температури спікання цей вплив, як правило, не розділяється і всі зміни відносять на рахунок поруватості.

Проблема визначення аналітичних залежностей міцності матеріалу від його структурних параметрів має тривалу історію. Так, для аналізу впливу поруватості P на міцність σ найбільш розповсюдженими і відомими ще з 50-х років ХХ століття є ступенева залежність, вперше запропонована М. Бальшиним [5],

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

та експоненційна за Є. Ришкевичем [6]

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP}, \quad (2)$$

де m — цілий показник, а b — безрозмірний коефіцієнт, які відмінні для різних матеріалів. В роботах [7, 8] наголошується, що поруватість є винятково впливовим фактором цілого ряду механічних і електричних властивостей, що дозволило авторам нехтувати впливом інших структурних параметрів.

Наявні в літературі дослідження впливу розміру зерна d на міцність σ [9, 10] базуються головним чином на адаптації до цього явища теорії Гриффітса [11]. Як відомо, теорія розроблена автором для "безструктурного" матеріалу — скла з припущенням, що розмір дефекту, який ініціює руйнування, в структурованому полікристалевому матеріалі корелює з розміром зерна. У цьому випадку

$$\sigma \propto d^{-1/2}. \quad (3)$$

Кнудсен [10] узагальнив, що

$$\sigma \propto d^{-a}, \quad (4)$$

і запропонував об'єднану залежність, яка одночасно описує впливи розміру зерна і поруватості. Виходячи з наявних даних, він визначив, що

$$\sigma = \sigma_0 k d^{-a} e^{-bP}, \quad (5)$$

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

Необхідно також нагадати, що Карніглія [12] вперше запропонував застосувати для опису залежності міцності кераміки від розміру структурної складової (зерна) вираз, схожий на раніше застосований [13, 14] для опису залежності межі текучості сталей від розміру зерна:

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}. \quad (6)$$

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

Для кінцевої стадії спікання некомпактованого нанорозмірного порошку в роботі [15] запропоновано використовувати такий вид залежності розміру зерна від температури спікання T_s :

$$d^n = d_0^n + k \cdot \exp(-U_{gg}/RT_s), \quad (7)$$

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

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

$$\frac{\Delta l/l}{T_s} = \exp(-\frac{mE_a}{RT_s}), \quad (8)$$

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

Проте інший надзвичайно важливий аспект впливу, а саме якість границь між структурними складовими, практично зовсім не розглядається, бо вважається, що вона не піддається розрахунку. До того ж зерна полікристалевої кераміки не є ідеальними розорієнтованими монокристаллами та мають власну будову. Крім можливих включень, як це має місце в кераміках частково стабілізованого діоксиду цирконію, наприклад в Mg—PSZ, зерна головним чином складаються з субзерен, структура і вплив яких зазвичай вивчаються лише в металевих матеріалах. Якісно цей вплив можна оцінити, аналізуючи мікромеханізм руйнування кераміки. Так, при відкольному мікромеханізмі руйнування міцність границі σ_g є, очевидно, більшою за міцність тіла зерна σ_b , тобто $\sigma_g > \sigma_b$; при міжзеренному руйнуванні — $\sigma_g < \sigma_b$; при змішаному — $\sigma_g \sim \sigma_b$.

Відомо, що структурні складові залежать від температури спікання T_s . Звідси залежність міцності кераміки σ від температури її спікання можна записати як функцію структурних складових, перш за все, поруватості P , розміру зерна d та деякої властивості γ , яка описує якість границь між структурними складовими і залежить від кількості та впорядкованості домішок на них [9]. У загальному вигляді це можна представити як

$$\sigma(T_s) = f\{d(T_s), P(T_s), \gamma(T_s)\}. \quad (9)$$

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}}. \quad (10)$$

Метою даної роботи є з'ясування впливу поруватості, розмірів зерен та субзерен і якості внутрішніх меж поділу між ними, які встановлюються в одновісно пресованих зразках, виготовлених з порошків різних типів за різних температур спікання, на міцність електролітної кераміки 1Ce10ScSZ. Вважаючи процеси консолідації порошків та вдосконалення структури кераміки при її спіканні як термоактивовані, винайти аналітичні

залежності, які встановляють співвідношення між структурними параметрами кераміки, її міцністю та температурою спікання.

Матеріали та методи дослідження

Для виготовлення кераміки використовували порошки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ (1,0% (мол.) CeO_2 , 10% (мол.) Sc_2O_3 , 89% (мол.) ZrO_2) трьох типів. А саме розроблений В. Верещаком і виготовлений на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (УКР) [16] та комерційні порошки Daichi Kigenso Kagaku Kogyo (DKKK, Японія) і Praxair (США). Зазначимо, що вони відрізняються як за типом і кількістю домішок, так і за властивостями агломератів та розмірами первинних частинок (табл. 1). Порошок DKKK є найчистішим, вміст домішок у ньому не перевищує тисячних долів відсотка. В порошках УКР та Praxair вміст домішок є на порядок більшим, він становить соті долі відсотка. У порошок УКР основними домішками є оксиди кремнію (~0,05%) та алюмінію (~0,025%); у порошок Praxair — оксиди кремнію (~0,05%) та титану (<0,14%). Домішки K, Na, Ca, Fe присутні в обох порошках. Властивості порошоків докладно описані в роботах [3, 17].

Комплексне дослідження властивостей порошоків дозволило зробити висновок, що за своїми структурними особливостями і поведінкою при пресуванні та спіканні вони можуть бути якісно віднесені до різних типів.

Тип I — нанорозмірний у своїй основі з великою кількістю первинних частинок в його напівжорстких чи напів'яких агломератах, з сильним зв'язком між первинними частинками, поверхня яких збіднена на скандій та кремній, і невеликою внутрішньоагломератною пористістю (саме таким є порошок УКР).

Тип II — м'який практично неагломерований порошок з первинними частинками, поверхня яких збагачена скандієм та алюмінієм. Типом II є порошок, вироблений DKKK.

Тип III — порошок, пласкі агломерати якого по суті своїй є досить міцними і жорсткими шматками добре спеченої плівкової кераміки з невеликою кількістю зерен, слабким зв'язком між первинними частинками/зернами, поверхня яких збагачена на кремній, титан та скандій. Типом III є порошок, вироблений Praxair.

Зразки кераміки діаметром 15 мм і товщиною 2 мм були скомпактовані одноосісним пресуванням при тискові ~30 МПа і спечені в інтервалі 1250—1550 °C зі швидкістю нагріву 200 град/год та з ізотермічною витримкою 1,5 год у повітряній печі VMK 1600, Linn High Therm (Німеччина) без додавання будь-яких домішок, які сприяють спіканню.

Т а б л и ц я 1. Властивості порошоків $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$

Порошок	Тип	Розмір частинок, нм	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Розмір агломератів, мкм	Якісна оцінка механічних властивостей агломератів
УКР	I	11 ± 2	48 ± 5	$2,3 \pm 0,2$	Напівжорсткі
DKKK	II	73 ± 20	12 ± 2	$1,5 \pm 0,4$	М'які
Praxair	III	64 ± 15	5 ± 1	$1,3 \pm 0,3$	Жорсткі

Пористість зразків вимірювали методом гідростатичного зважування. Фазовий склад порошоків та виготовленої кераміки досліджували за допомогою дифракції X-променів на приладі DRON-4 (РФ). Міцність зразків визначали при випробуваннях на двовісний згин при кімнатній температурі на машині НІКІМП 1231 У10 (РФ). Мікромеханізми руйнування зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ, Superprobe-733, JEOL). Розмір зерен вимірювали методом косих зрізів.

Результати та їх обговорення

Нагадаємо, що зразки кераміки, виготовленої з порошоків 1Ce10ScSZ різних типів, демонстрували суттєво різну механічну поведінку [1—3]. Зміна міцності зразків σ зі збільшенням температури спікання T_s (рис. 1, *a*) не узгоджується з існуючим розумінням впливу на неї поруватості P (рис. 1, *b*) та розміру зерна d (рис. 2), зростання яких, як правило, мало б її тільки погіршувати.

На рис. 1, *b* наведено дані щодо впливу температури спікання на поруватість кераміки 1Ce10ScSZ, виготовленої з порошоків різних типів. Помітно, що наведені залежності поруватості від температури спікання формально можуть бути апроксимовані експонентами, які проаналізовані далі окремо для керамік різних типів.

Крім суттєвої різниці в ущільненні, досить чітко проявилась і їхня різна схильність до росту зерен у процесі спікання. Залежності середнього розміру зерна від температури спікання зображені на рис. 2. Очевидно, що наведені дані можуть бути описані співвідношеннями типу (7), проте слід відмітити, що досліджений інтервал для усіх типів кераміки 1Ce10ScSZ містить не лише кінцеву стадію спікання, а й стадію внутрішньої консолідації (зонального уособлення). На рис. 2, *b* наведено залежності розміру зерна від температури спікання, перебудовані в координатах рівняння Арреніуса і, відповідно, апроксимовані прямими.

Перетин низько- і високотемпературних частин залежностей відбувається в околі $\sim 1400\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$, що, як не дивно, цілком відповідає аналогічним даним з дослідження впливу температури спікання на розмір зерна в кераміці зовсім іншого хімічного складу, а саме — Y-TZP, в якій тетрагональна структура двооксиду цирконію стабілізована 3% (мас.) Y_2O_3 [18]. В роботі [18] наголошується, що при температурі $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ в Y-TZP відбувається перехід від повільного до швидкого росту зерна. Цей перехід

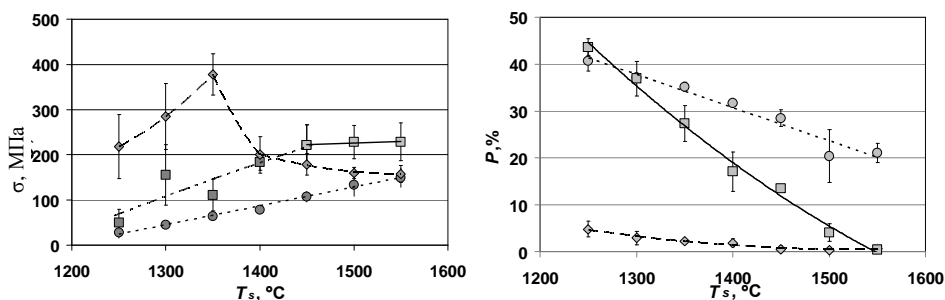


Рис. 1. Залежність міцності при двовісному згині (*a*) та поруватості (*b*) керамік, виготовлених з порошоків 1Ce10ScSZ різних типів, від температури спікання у повітрі: \circ — тип I; \diamond — тип II; \square — тип III.

приводить до збільшення енергії активації з 2,80 до 5,46 еВ (з 280 до 546 кДж/мол). Величини уявних енергій активації росту зерен U_{gg} в кераміці 1Ce10ScSZ наведено в табл. 2.

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

На підставі дослідження зламів та термічно травлених поверхонь шліфів (рис. 3) можна зробити висновок, що коректно виміряти розмір зерна в зразках кераміки I типу неможливо, оскільки у зразках, спечених при температурах до початку кінцевої стадії спікання, зерен, у їх звичайному розумінні, практично не видно. За зерна можна вважати агломерати первинних частинок, форма і структура яких з ростом температури наближається до звичних полігональних утворень. В кераміці I типу полігональні зерна спостерігаються лише в інтервалі $\sim 1450\text{—}1550$ °С, а в II типові — в інтервалі $1300\text{—}1550$ °С. В кераміці III типу зерна можуть бути вимірні практично в усьому дослідженому інтервалі температур спікання. Помітно, що на низькотемпературній стадії ріст зерен є уповільненим, на відміну від кінцевої стадії, де він пришвидшується. Для кераміки III типу, яка у більшості випадків руйнується у міжзеренний спосіб, виявлено, що на низькотемпературній стадії спікання руйнування є міжчастинковим (рис. 3, д), а на кінцевій — типowo міжзеренним (рис. 3, е). У вузькому інтервалі температур ($1400\text{—}1450$ °С) спостерігається відкольне

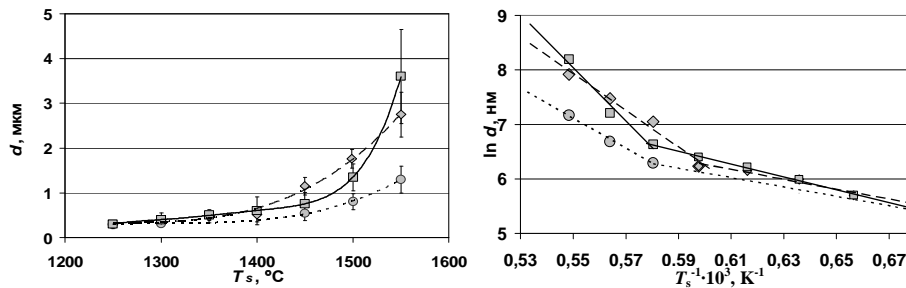


Рис. 2. Залежність середнього розміру зерна керамік, виготовлених з порошків 1Ce10ScSZ різних типів, від температури спікання у повітрі (а) і така ж залежність в координатах рівняння Арреніуса (б): \circ — I тип; \diamond — II тип; \square — III тип.

Т а б л и ц я 2. Уявні енергії активації росту зерна U_{gg} , ущільнення U_c та процесів, які визначають міцність U_s електролітної кераміки, виготовленої з порошків 1Ce10ScSZ різних типів, в температурних інтервалах нижче і вище точок перегину T_0

Тип порошку	U_{gg} , еВ		U_c , еВ		U_s , еВ	
	$<T_0$	$>T_0$	$<T_0$	$>T_0$	$<T_0$	$>T_0$
I	—	2,65	0,35	0,78	1,5	0,87
II	0,96	2,90	1,4	~0	1,17	-0,43
III	1,01	4,21	1,38	3,99	1,46	0

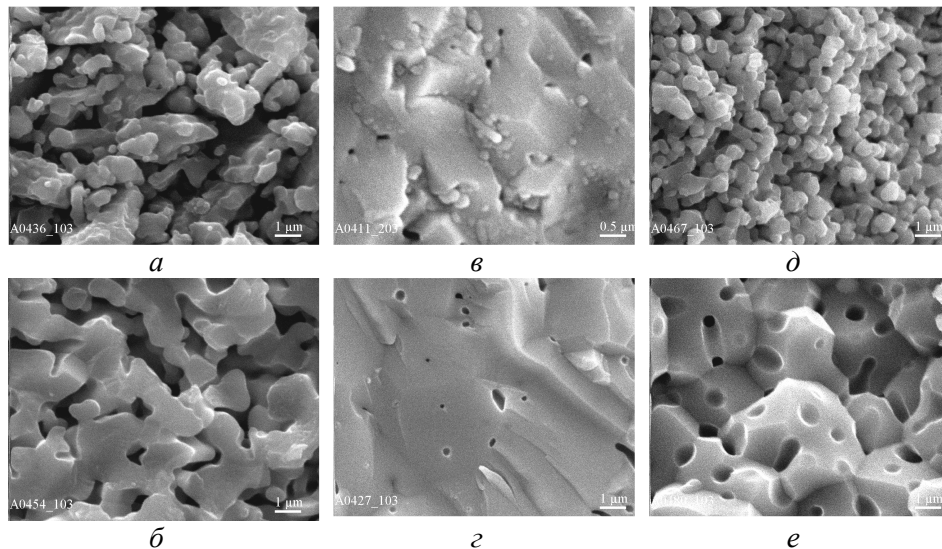


Рис. 3. Поверхні руйнування (SEM) кераміки 1Ce10ScSZ, спеченої з порошків трьох типів при температурах 1350 та 1550 °С: *a, б* — I; *в, з* — II; *д, е* — III.

внутрішньозеренне руйнування [1—3]. Також відмітимо, що на низькотемпературній стадії розмір зерен для цього типу кераміки є майже незмінним.

Дослідження впливу температури спікання на ущільнення показало, що найкраще ущільнюється кераміка II типу. Для неї залишкова поруватість вже при температурі 1250 °С сягає не більше 5% та зменшується до ~1% при температурах, вищих за 1450 °С. До того ж при температурах вище 1400 °С спостерігається суттєве зростання розміру зерен з 0,7 до 2,8 мкм. Кераміка III типу також ущільнюється до високого рівня, проте це відбувається при значно вищих, ніж для II типу, температурах — 1550 °С. Тут також має місце різкий ріст розміру зерен з 1,2 до 3,5 мкм. Кераміка I типу при застосованих температурах спікання ущільнилась лише до 80% від теоретичної щільності, показавши при цьому і найменшу схильність до росту зерна, розмір якого є не більшим за 1,6 мкм при 1550 °С.

На рис. 4, *a* показано зміни поруватості від температури спікання в координатах рівняння типу Арреніуса:

$$P = P_0 \cdot \exp(U_c/kT_s), \quad (11)$$

де U_c — уявна енергія активації ущільнення.

Залежності поруватості від температури спікання, як і залежність розміру зерна, складаються з двох стадій: низько- та високотемпературної, з перегином в околі ~1400—1450 °С. Кожній з них (окрім високотемпературної ділянки для кераміки II типу, де ущільнення не відбувається) притаманна своя уявна енергія активації ущільнення, яка складає 0,35 та 0,78 еВ для кераміки I типу, 1,4 еВ — для кераміки II типу, 1,38 та 3,99 еВ — для кераміки III типу відповідно (табл. 2).

На рис. 4, *б* наведено залежності міцності від температури спікання в координатах рівняння типу Арреніуса. Як і залежності розміру зерна та поруватості (рис. 2, *б* та 4), кожна з залежностей міцності від температури

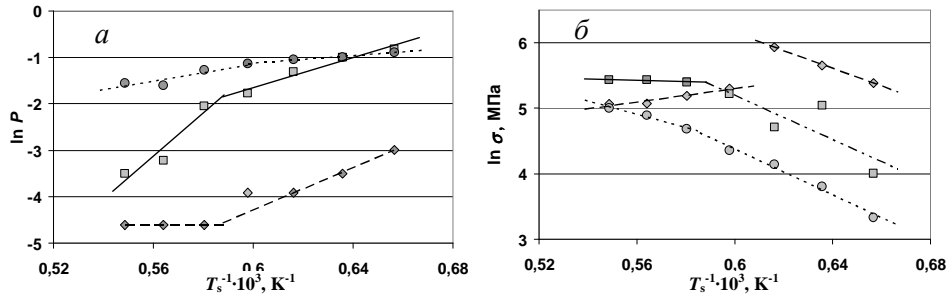


Рис. 4. Залежності поруватості (а) та міцності (б) кераміки 1Ce10ScSZ різних типів від температури спікання в координатах рівняння Арреніуса : \circ — I тип; \diamond — II тип; \square — III тип.

спікання також може бути описана двома експонентами. Точки перегину співпадають з аналогічними для поруватості та розміру зерна. Визначені уявні енергії активації зміцнення/зміцнення U_s для кераміки 1Ce10ScSZ різних типів наведено в табл. 2.

Можна констатувати, що вплив структурних складових на міцність кераміки 1Ce10ScSZ є кардинально різним та залежить від типу вихідного порошку, з якого виготовляється кераміка. Тому проаналізуємо їх для кожного типу кераміки окремо.

Тип I. Ця кераміка видається найпростішою щодо такого аналізу, оскільки вона не виявляє якихось незвичних особливостей у своїй залежності від температури спікання (див. рис. 1). Проте фрактографічні дослідження вказують на зміну мікромеханізмів руйнування з міжагломератного, або міжчастинкового (рис. 3, а), на повністю відкольний (рис. 3, б), що відбувається в спечених при 1400—1450 °C зразках. Аналіз даних міцності в координатах рівняння Арреніуса підтверджує, що, дійсно, в околі температур 1400—1450 °C має місце перегин. Це свідчить про зміну процесів, які визначають міцність при температурах нижче і вище нього (рис. 4, б). Вони мають різні ефективні енергії активації зміцнення, які становлять 1,5 і 0,87 eV відповідно (табл. 2).

Розмір зерна в цій кераміці збільшується найменше у порівнянні з кераміками інших типів, з 0,8 до 1,6 мкм, енергія активації росту зерна на її завершальній стадії становить 2,65 eV (табл. 2).

Залежність міцності кераміки I типу від поруватості може бути описана залежностями (1) або (2). 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 $\sigma = \sigma_0 e^{-P}$, для якої розрахована σ_0 становить 302 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 U_0 , які становлять 0,35 eV для інтервалу температур спікання 1250—1450 °C і 0,78 eV — для інтервалу вище 1450 °C. Тут варто нагадати, що інтервалові 1250—1450 °C відповідає міжагломератний мікромеханізм руйнування,

а при температурах 1450 °С і вище зразки руйнуються у внутрішньозеренний відкольний спосіб. Тобто енергії активації внутрішньо- і міжагломератного ущільнення є суттєво різними. Енергія активації внутрішньоагломератного ущільнення є меншою більш ніж в 2 рази, ніж її потребує міжагломератне.

Зміною ж розміру зерна та станом внутрішніх меж поділу на заключній стадії спікання в кераміці I типу можна знехтувати, оскільки розмір зерна зростає найменше у порівнянні з кераміками II і III типів, а зміна стану меж зерен не приводить до зміни мікромеханізму руйнування, про що свідчать фрактографічні дані. Межі зерен в кераміці 1Ce10ScSZ I типу є надзвичайно міцнішими за тіло, чому, вірогідно, сприяє їхнє збіднення на кремній та скандій.

Виходячи з наведеного, можна стверджувати, що в кераміці, виготовленій з порошку I типу, поруватість є визначальною за своїм впливом на її міцність у порівнянні з впливом розміру зерна та сегрегаційним станом меж зерен, про що й свідчить близькість ефективних енергій активації ущільнення (0,78 eV) і процесів зміцнення (0,87 eV).

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

Очевидно, що залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ II типу від температури спікання не має простої кореляції зі змінами чи то поруватості, чи розміру зерна і є дещо складнішою, ніж у попередньому матеріалі. Втім, все ж можна стверджувати, що саме розмір структурного елемента та якість його меж переважним чином визначають міцність кераміки II типу. Про це свідчить близькість ефективних енергій активації росту зерен та вдосконалення меж субзерен на першій стадії спікання (0,96 eV) і процесів зміцнення (1,17 eV).

Виходячи з ходу залежності міцності від температури спікання (див. рис. 1) 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 першої стадії спікання, яка відбувається в першому інтервалі температур, кераміка суттєво зміцнюється. На третій стадії, коли щільність кераміки сягає майже своєї теоретичної межі при температурах вище 1400 °С, як це не дивно, кераміка повільно знеміцнюється. Друга стадія спікання є перехідною, коли міцність стрибком спадає з максимального рівня до майже вдвічі меншого, яке й надалі продовжує зменшуватися з ростом температури.

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

зростання розміру фрактографічно видимих структурних складових, зерен та субзерен (рис. 3, в, з). Проте ці зміни, як бачимо, досить несуттєві, тому вони слабо впливають на хід кривої, до того ж їхні впливи є протилежними.

На нашу думку, визначальним тут є вдосконалення внутрішньої структури зерен, особливо меж їхніх субзерен, у тому числі і через перерозподіл основних та неосновних домішок. Цей ефект проявляється як так звана фрагментація поверхні відколу, що робить її схожою на поверхню відколу зерен, зміцнених частинками інших фаз або ж сильно деформованих [20]. Така фрагментація є результатом розтріскування по внутрішніх межах поділу, наприклад субзерен, що є найефективнішим механізмом зміцнення крихких матеріалів [21] під дією радіальних розтягуючих напружень в околі концентраторів напружень. До того ж зміцненню сприяє й можливе локальне перетворення кубічного двооксиду цирконію в ромбоєдричний під дією механічних напружень через свою фазову нестабільність [22], яке також діє за механізмами розтріскування та трансформаційного зміцнення [21]. Всі ці особливості і відповідні їм процеси свідчать лише про те, що вони відбуваються в середині мікроскопічно виявлених зерен і націлені на вдосконалення меж субзерен і подальше їх розчинення у процесі рекристалізації. Це спочатку приводить до зміцнення мікроскопічних зерен, а потім і до їхнього знеміцнення при остаточному розчиненні меж субзерен і фактичному перетворенні зерен в розорієнтовані мікроскопічні монокристали. Це і є вірогідною причиною повільного росту зерен на цій стадії спікання.

Все викладене дає підстави визначити стадію 1 як стадію зміцнення кераміки 1Ce10ScSZ II типу межами субзерен. Ця частина залежності міцності від температури спікання може бути задовільно апроксимована рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-U_s/kT_s), \quad (12)$$

що зображено пунктирною прямою на рис. 4, б. Ефективна енергія активації зміцнення кераміки II типу в температурному інтервалі спікання 1250—1350 °C становить 1,17 еВ (табл. 2).

Для третьої стадії (1400—1550 °C) притаманними є типовий для кінцевої стадії спікання швидкий ріст вже повністю сформованих полігональних зерен, практично вільних від меж субзерен, мінімальна зміна поруватості та відкольний мікромеханізм руйнування, що дає підстави вважати саме ріст розміру зерен визначальним за зниження міцності на цій стадії. Ефективна енергія активації знеміцнення кераміки II типу на цій стадії спікання є від'ємною і дорівнює |0,43| еВ (табл. 2).

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

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-n}; \quad (13)$$

$$\sigma = kd^{-1/2}, \quad (14)$$

де $n = 1, 2, 3$.

Встановлено, що найліпшу відповідність показує функція

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (15)$$

для якої σ_0 складає 104 МПа, а k — 80 Н/м^{3/2} (рис. 5).

Цікавим є те, що для такої залежності рівень міцності 378 МПа досягається при розмірі зерна 87 нм. Це в межах похибки співпадає з розміром первинних частинок порошку II типу 83 ± 20 нм, який було визначено методами Вільямсона—Холла з даних X-променевого дифракційного та електронно-мікроскопічного аналізів порошку [17].

Саме це разом з задетектованим розміром фрагментів на площинах відколу в зламах (рис. 3, в) підтверджує наше припущення, що максимум міцності між першою та другою стадіями в околі 1375 °С в кераміці II типу забезпечується саме нанорозмірною субзеренною структурою, яка визначається первинними частинками неагломерованого порошку. І саме щезання її зміцнюючої мережі меж субзерен через її розчинення призводить до стрімкого падіння міцності. Впродовж другої стадії розмір ефективного зміцнюючого структурного елемента стрибком збільшується з 80 до 500 нм, зменшуючи міцність майже вдвічі. Дійсно, можна вважати, що для коректного аналітичного опису третього етапу залежності міцності кераміки 1Ce10ScSZ II типу від температури спікання достатньо знати лише її залежність від розміру структурного елемента. Теж саме можна стверджувати й для кінця першого та другого етапів, проте, на відміну від етапу 3, визначальним тут є не розмір традиційного зерна, а розмір його субзерна.

Таким чином, залежність міцності кераміки 1Ce10ScSZ II типу від температури спікання є складною функцією, яка визначається розбіжним впливом структурних складових, внесок яких є різним в різних інтервалах температур, а саме в околі ~1375 °С та до і вище неї, як це додатково до рис. 1 та 4, б зображено схематично на рис. 6.

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

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

Кераміка 1Ce10ScSZ III типу руйнується практично у міжзеренний (міжагломератний чи міжзеренний типовий) спосіб (рис. 3, д, е),

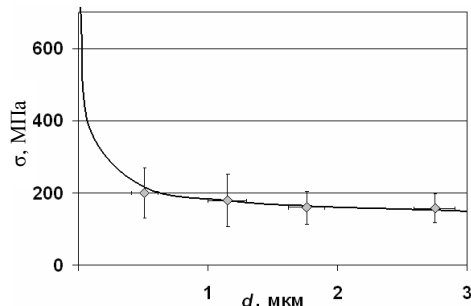


Рис. 5. Залежність міцності від розміру зерна кераміки III типу з екстраполяційною кривою.

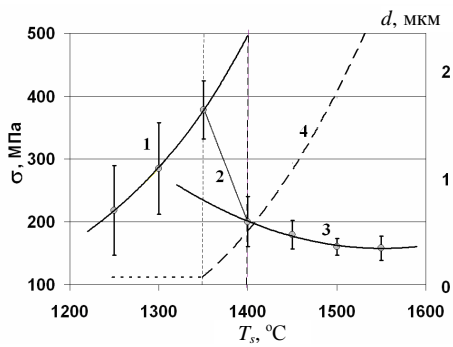


Рис. 6. Схема зміцнення/знеміцнення кераміки 1Ce10ScSZ II типу з ростом температури спікання: 1 — ділянка зміцнення; 2 — перехідна ділянка; 3 — ділянка знеміцнення, 4 — зміна ефективного структурного елемента.

крім вузької ділянки температур спікання в околі 1400—1450 °С, де вона руйнується відколом.

Попри відсутність якихось особливостей у залежностях поруватості та розміру зерна від температури спікання, залежність міцності виявилась ще більше, ніж у випадку кераміки II типу, заскладною для математичного опису за наявної кількості даних щодо структури і механічної поведінки.

Можна лише констатувати, що залежність міцності цього матеріалу від температури спікання (див. рис. 1, *a* та 4, *b*) до температур 1400—1450 °С відповідає міцності кераміки при міжчастинковому руйнуванні, усереднена ефективна енергія активації процесів зміцнення якого становить 1,46 еВ, що корелює з процесами ущільнення (1,38 еВ) (див. табл. 2). 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 розміру зерна (рис. 1, *b*) і зменшення загальної поруватості (рис. 2, *a*). За цих обставин визначення ефективної енергії активації процесів зміцнення при спіканні в цьому інтервалі температур за підходами Арреніуса, очевидно, є неможливим через вірогідну компенсацію зміцнення, викликаного зменшенням поруватості, знеміцненням, обумовленим сегрегаціями домішків по межах зерен. Цьому, вірогідно, сприяє й локалізація пор по межах зерен (рис. 3, *e*), що обумовлює не тільки шлях проходження тріщини, а й місце саме міжзеренного її зародження.

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

Вище 1450 °С розпочинається прискорення росту видимого структурного елемента іншого рівня, а саме — зерна. Загальна поруватість зменшується майже до нуля. Тут готується друга зміна мікромеханізму руйнування з відколу вже на типово міжзеренне (рис. 3, *e*), що очікувано мало б знизити міцність відповідно до співвідношення Холла—Петча, проте цього не відбувається. Міцність кераміки 1Ce10ScSZ III типу, спеченої в цьому інтервалі температур, є досить високою і практично незмінною, незважаючи на значне зменшення загальної поруватості, що само по собі мало б сприяти зміцненню через збільшення "живого" перерізу зразків.

Висновки

Виявлено дві відмінні поведінки залежності міцності від структурних складових, які переважають нижче і вище температурного інтервалу

~1400—1450 °C. Для цих інтервалів визначено уявні енергії активації, які інколи різняться у рази.

Для кераміки, виготовленої з порошку I типу, нанорозмірні (~10 нм) первинні частинки зі збідненою на скандій і кремній поверхнею якого зібрані в напівм'які-напівжорсткі агломерати, міцність визначається в основному поруватістю і може бути описана співвідношенням Ришкевича типу $\sigma = \sigma_0 e^{-P}$.

Для кераміки, виготовленої з неагломерованого м'якого порошку II типу з розміром первинних частинок ~80 нм та поверхнею, збагаченою скандієм та алюмінієм, залежність міцності від температури спікання є складною функцією, яка визначається розбіжним впливом субзерен і зерен, із різною зміцнюючою силою в різних інтервалах температур, в околі ~1375 °C та до і вище неї. До температури ~1375 °C міцність визначається вдосконаленням меж субзерен, які за своїми розмірами є первинними частинками порошку. В околі температури 1375 °C міцність сягає свого максимального значення, коли межі субзерен набирають своєї максимальної зміцнюючої сили за рахунок розтріскування по них та подальшого об'єднання нанотріщин (фрагментація або crack bridging) з досягненням максимальної міцності ~400 МПа. Наступне зникнення меж субзерен під час рекристалізації та переходу до звичайних рекристалізованих зерен веде до стрибкового зменшення міцності до ~150 МПа. В залежності від розміру зерна міцність може бути описана співвідношенням $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$. Також міцність в залежності від температури спікання може бути задовільно описана експоненційними рівняннями з відповідними уявними енергіями активації. А саме процесів зміцнення в основному через вдосконалення меж субзерен (1,17 eВ при температурах до 1375 °C) та знеміцнення через вдосконалення і ріст зерен (|0,43| eВ — при температурах вище 1375 °C).

Для кераміки, виготовленої з жорсткого агломерованого порошку III типу з первинними частинками розміром ~140 нм, поверхня яких збагачена кремнієм, титаном та скандієм, залежність міцності від температури спікання визначається в основному сегрегаційним станом меж частинок і зерен. Це призводить до схильності до міжчастинкового та міжзеренного руйнувань з конкуренцією між поверхневими енергіями меж зерен та площин відколу тіла зерен. Вплив змін поруватості та розміру зерна практично не відчувається через їхній взаємно компенсуючий вплив. Кількісно знайти уявні енергії активації процесів, які визначають міцність зразків кераміки III типу в усьому дослідженому інтервалі температур спікання, з наявних даних виявилось неможливим.

1. *Vasylyev O.* Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics. Part I. Mechanical behavior. fuel cells and energy storage systems / [O. Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskyi et al.] // *Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies (MS&T.)* — 2006. — 1. — P. 315—326.
2. *Васильєв О. Д.* Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі / [О. Д. Васильєв, Л. М. Ушкалов, М. М. Бричевський та ін.] // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* / За ред. В. Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. — К. : КІМ, 2010. — 496 с.

3. *Vasylyev O.* Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria and scandia stabilized zirconia / [O. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy et al.] // *Mater. Science of Nanostructures*. — 2011. — No. 1. — P. 70—80.
4. *Бродниковський Є. М.* Закономірності формування структури, механічних та електрохімічних властивостей анода Ni—ZrO₂ керамічної паливної комірки: Автореф. ... канд. техн. наук. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України, 2012. — 20 с.
5. *Бальшин М. Ю.* Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. — М. : Металлургия, 1972.
6. *Андрієвський Р. А.* Прочность тугоплавких соединений / Р. А. Андрієвський, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский. — М. : Металлургия, 1974.
7. *Фирстов С. А.* Структура и прочность порошковых материалов / С. А. Фирстов, М. Шлесар. — К. : Наук. думка, 1993.
8. *Скорород В. В.* Физико-механические свойства пористых материалов // *Порошковая металлургия*. — К. : Наук. думка, 1977.
9. *Rice R. W.* Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics // *Treatise on Mater. Science and Technology* / Ed. R. K. MacCrone. — New York: Academic Press. — 1977. — **11**. — P. 199—381.
10. *Knudsen F. P.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1959. — **42(8)**. — P. 376—388.
11. *Griffith A. A.* // *Trans. Roy. Soc. (London)*. — 1921. — **A221**. — P. 163—198.
12. *Carniglia S. C.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1965. — **48(11)**. — P. 580—583.
13. *Hall E. O.* // *Proc. Phys. Soc.* — 1951. — **64**. — P. 747.
14. *Petch N. J.* // *J. Iron Steel Inst.* — 1953. — **174**. — P. 25.
15. *Рагуля А. В.* Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В. В. Скорород. — К. : Наук. думка, 2007.
16. *Верещак В.* Синтез та властивості нанорозмірних ZrO₂—Sc₂O₃ порошків для паливних комірок / [В. Верещак, К. Носов, О. Васильєв та ін.] // *Тези III Української наук.-техн. конф. "Сучасні проблеми технологій неорганічних речовин"*. — Дніпропетровськ, 2006. — С. 131—132.
17. *Grzonka J.* Characterization of Sc₂O₃&CeO₂-stabilized ZrO₂ powders via co-precipitation or hydrothermal synthesis / [J. Grzonka, V. Vereshchak, O. Shevchenko] // *Microscopy and Microanalysis*. — 2013. — **19**. — P. 29—32.
18. *Chaim R.* Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2008. — **486**. — P. 439—446.
19. *Бричевський М. М.* Механічна поведінка та електрична провідність двооксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію та церію / [М. М. Бричевський, Є. М. Бродниковський, Є. Г. Прищепа та ін.] // *Електронна мікроскопія і прочність матеріалів*. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2008. — Вып. 15. — С. 131—136.
20. *Vasilev A. D.* Scanning electron fractography of body-centered cubic (bcc) metals // *Scanning Electron Microscopy*. — 1986. — **III**. — P. 917—932.
21. *Lange F. F.* Transformation toughening // *J. of Mater. Science*. — 1982. — **17**, issue 1. — P. 240—246
22. *Tataryn T.* Twin structure of the ZrO₂:Sc₂O₃ crystal / [T. Tataryn, D. Savvitskii, C. Paulmann, U. Bismayer] // *Radiation Phys. and Chem.* — 2009. — **78**, issue. 10, Suppl. 1. — P. S101—S104.

Влияния температуры спекания на структуру и прочность керамики 1Ce10ScSZ

Н. Н. Бричевский, А. Д. Васильев, Е. Н. Бродниковский,
С. А. Фирстов, А. В. Самелюк

Проанализировано влияние температуры спекания на структуру и механическое поведение электролитной керамики, изготовленной из порошков кубического

диоксида циркония состава $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ трех различных типов, которые отличаются как по составу и распределению примесей, так и по свойствам исходных частичек и их агломератов. Показано, что процессы консолидации порошков и усовершенствования структуры керамики при спекании термоактивированы. Найдены соотношения, которые устанавливают зависимости прочности от размеров зерна и субзерна, пористости, качества внутренних границ раздела и температуры спекания. Определены кажущиеся энергии активации процессов, которые определяют уплотнение/пористость, рост зерен, состояние границ раздела и упрочнение/разупрочнения при разрушении сколом по телу зерна и межзеренном разрушении.

Ключевые слова: кажущаяся энергия активации уплотнения/роста зерна, прочность, размер зерна, пористость, качество границ раздела, температура спекания, микромеханизм разрушения.

Effect of sintering temperature on the structure and strength of ceramics $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$

M. M. Brychevskiy, O. D. Vasylyev, I. M. Brodnikovskiy, S. O. Firstov,
A. V. Sameluk

The influence of sintering temperature on the structure and mechanical behaviour of ceramic electrolyte with cubic zirconia powders $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ of three different types, which differ on composition, distribution of impurities and properties of initial particles and their agglomerates, were made. Consider that the process of consolidation of powders and improve the structure of ceramics by sintering is thermal activity, invented value that set depending on the strength and subgrain/grain size, porosity, quality of grain boundary and sintering temperature. Was founded that activation energy is determined by processes compaction / porosity, grain growth, the state of grain boundary and strengthening / softening with cleavage and intergranular fracture.

Keywords: *apparent activation energy compaction / grain growth, strength, grain size, porosity, quality of grain boundary, sintering temperature, fracture micromechanism.*