

А. О. Макудера

*(Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна)*

Надструктура $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ в системі $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$

Вступ

Матеріали на основі системи $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ перспективні для застосування як конструкційні та функціональні. Оксид цирконію, стабілізований оксидом скандію (ScSZ), має високу іонну провідність, найбільшу серед усіх матеріалів на основі ZrO_2 [1]. Саме тому кераміку ScSZ рекомендовано як твердий електроліт за помірних температур у твердооксидних паливних елементах SOFC [2] та IT-SOFC [3], газових сенсорах, кисневих мембранах та в іншому електрохімічному обладнанні [1]. Іонна провідність матеріалів цієї системи зменшується після високотемпературної обробки. Матеріали на основі системи $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ мають також низьку теплопровідність та покращені структурні властивості порівняно з іншими керамічними матеріалами [4]. Фазові рівноваги значною мірою залежать від розміру фазових складових [5].

Існує багато робіт з дослідження системи $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ і побудови її діаграми стану, проте їх дані суперечливі і тому вона потребує детального уточнення [6; 7; 8]. Результати вивчення діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ вперше наведено в роботі [7]. Важливою є наявність у системі трьох проміжних фаз (β , γ , δ) в області з високим вмістом ZrO_2 . Температурні та концентраційні інтервали існування цих фаз у різних авторів відрізняються один від одного, але найбільш надійною ми вважаємо фазову діаграму (рис. 1), наведену авторами [8].

Метою дослідження було уточнення ширини областей гомогенності на основі Sc_2O_3 та ZrO_2 , а також температурного інтервалу існування δ -фази $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$.

Методики експериментального дослідження

Зразки одержували хімічним та керамічним методом. Вихідними речовинами для приготування зразків хімічним методом були Sc_2O_3 99,9 (ТУ 95.148-77) та $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки Ч (Донецький завод хімреактивів). Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до 0,00005 г необхідні кількості речовин

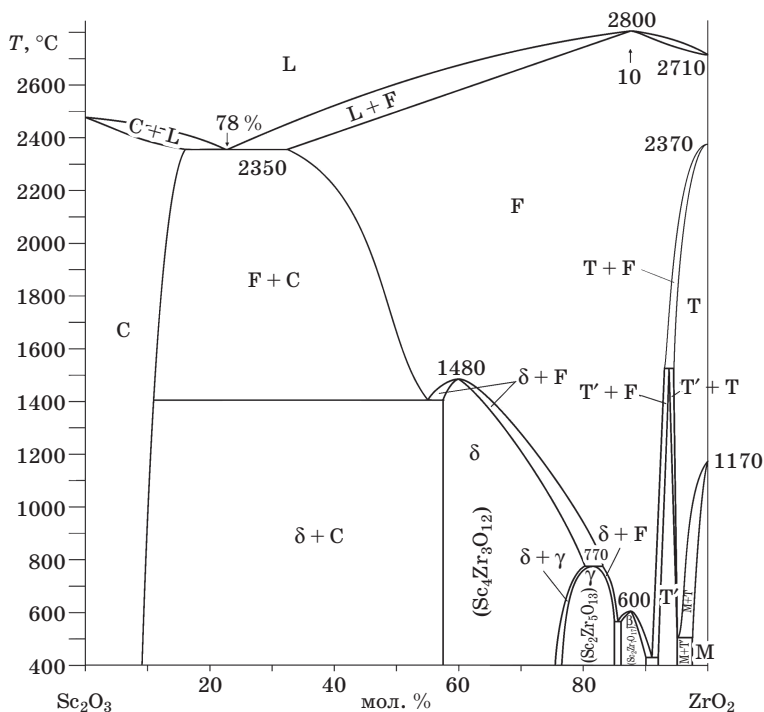


Рис. 1. Діаграма стану системи $ZrO_2-Sc_2O_3$ [8]

розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, висушували і пресували в таблетки діаметром і висотою 5 мм. Одержані таблетки випалювали у повітрі за $900^\circ C$ з метою видалення органічних речовин і часткового реагування компонентів суміші один з одним.

Зразки були відпалені за температур 1300 та $1550^\circ C$ протягом 375 та 170 год відповідно. Відпалені зразки досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА).

Результати досліджень

Діаграму стану системи $ZrO_2-Sc_2O_3$ з уточненими областями гомогенності на основі ZrO_2 та Sc_2O_3 , а також верхньою температурною межею стабільності δ -фази наведено на рис. 2.

Для визначення границь областей δ - і F-твердих розчинів, а також температурного інтервалу стабільності δ -фази ($Sc_4Zr_3O_{12}$) використовували дані РФА. Хімічний та фазовий склади зразків наведено в таблиці.

На рис. 3 наведено дифрактограму фази $Sc_4Zr_3O_{12}$.

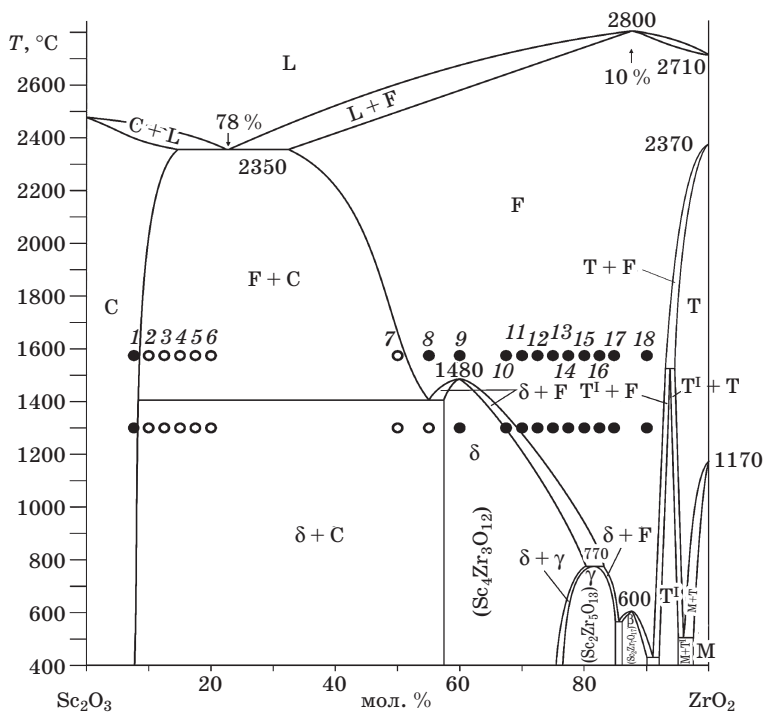


Рис. 2. Уточнена діаграма стану системи $ZrO_2-Sc_2O_3$:

● — однофазні зразки; ○ — двофазні зразки

Таблиця

Хімічний та фазовий склади зразків

№	Склад зразка, мол. %		Фазовий склад 1300 °С
	ZrO_2	Sc_2O_3	
2	10,0	90,0	$\delta+C$
3	12,5	87,5	$\delta+C$
4	15,0	85,0	$\delta+C$
5	17,5	82,5	$\delta+C$
6	20,0	80,0	$\delta+C$
7	50,0	50,0	$\delta+C$
8	55,0	45,0	δ
9	60,0	40,0	δ
10	67,5	32,5	$\delta+F$
11	70,0	30,0	$\delta+F$
12	72,5	27,5	$\delta+F$
13	75,0	25,0	F

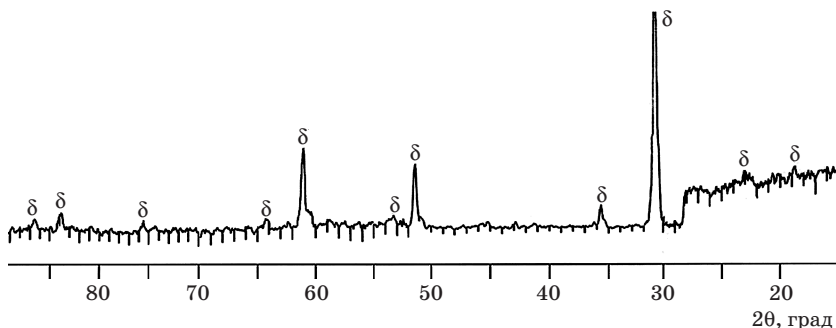


Рис. 3. Дифрактограма надструктури $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$

Висновок

Проведено уточнення границь області твердих розчинів на основі Sc_2O_3 , а також температурного інтервалу існування сполуки-надструктури $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$. Показано, що область гомогенності твердого розчину на основі Sc_2O_3 становить 7 і 8 мол. % за 1300 та 1550 °С, відповідно. Верхня температурна межа існування надструктури $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ відповідає даним роботи [7] — 1480 °С. Область твердого розчину на основі ZrO_2 за 1550 °С сягає 52 мол. % ZrO_2 . Температура евтектоїдного перетворення $F \rightleftharpoons \delta + C$ становить 1400 °С, склад евтектоїдної точки — 55 мол. % ZrO_2 .

Бібліографічний список

1. Abdala P. M. Enhanced ionic transport in fine-grained Scandia-stabilized zirconia ceramics / Paula M. Abdala, Graciela S. Custo, Diego G. Lamas // *J. Power Sources*. — 2010. — № 195. — P. 3402—3406.
2. Degradation on the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia / [C. Yaering, A. Roosen, H. Schich, M. Schnöller] // *J. Solid State Ionics*. — 2005. — Vol. 176. — P. 261—268.
3. Structure and impedance of ZrO_2 doped with Sc_2O_3 and CeO_2 / Zhenwei Wang, Mojie Cheng, Zhonghe Bi [etc] // *Materials Letters*. — 2005. — Vol. 59. — P. 2579—2582.
4. Zakurdaev A. Experimental study of phase transformation and specific heat of ternary zirconia-based oxides using different scanning calorimetry / Andrey Zakurdaev, Xiao Huang // *J. Alloys Compd.* — 2009. — Vol. 488. — P. 469—478.
5. Retention at room temperature of the tetragonal t'' -form in Sc_2O_3 -doped / [P. M. Abdala, D. G. Lamas, M. C. A. Fantini, A. F. Craievich] // *J. Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 495. — P. 561—564.
6. Шевченко А. В. Взаимодействие в системах $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ при высоких температурах / А. В. Шевченко, И. М. Майстер, Л. М. Лопато // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. — 1987. — Т. 23, № 8. — С. 1320—1324.
7. Lefevre J. Fluorite-type structural phase modifications in the systems having a zirconia or hafnia oxide base // *Ann. Chem.* — 1963. — Vol. 8, № 1—2. — P. 117—120.
8. Tzer-Shin Sheu. Phase Relationships in the $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ systems / Tzer-Shin Sheu, Jae Xu, Tseng-Ying Tien // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1993. — Vol. 76, № 8. — P. 2027—2032.

Рецензент канд. техн. наук Шулик І. Г.