

Формирование микроструктуры керамики ZrO_2 , допированной Sc_2O_3 , в зависимости от температуры спекания и концентрации допанта

И. Л. Дерягина, В. Р. Хрустов, А. В. Никонов, А. В. Спирин,
С. Н. Паранин, В. В. Иванов

Исследованы фазово-структурные превращения при спекании керамик твердых растворов $ZrO_2 + xSc_2O_3$ ($6,5 < x < 11$ мол.%). Керамики с размером зерна в субмикронной области были получены с использованием нанопорошков и магнитно-импульсного компактирования. Методами дилатометрического, рентгеновского анализа и атомно-силовой микроскопии было показано, что повышение концентрации Sc_2O_3 от 6,5 до 11 мол. % сопровождается возрастанием температуры спекания, увеличением среднего размера зерна от 120 до 800 нм, соответственно. В области концентрации Sc_2O_3 около 7 мол. % существует граница, при переходе через которую свойства керамики меняются немонотонно: скачкообразно увеличиваются средний размер зерна и электропроводность. Обнаружена зависимость свойств керамики от используемой для испарения нанопорошков мишени — из смеси оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 или твердого раствора $ZrO_2 - Sc_2O_3$ соответствующего состава. Применение последних обеспечивает пониженные температуры спекания при повышенной скорости усадки, снижение среднего размера зерна и повышение электропроводности.

Ключевые слова: керамика, нанопорошки, твердый раствор $ZrO_2 + xSc_2O_3$, микроструктура, размер зерна, фазовый переход, атомно-силовая микроскопия, спекание, электропроводность.

The results of research of phase-structural transformations during sintering of ceramic solid solutions $ZrO_2 + xSc_2O_3$ ($6,5 < x < 11$ mol.%) are presented. Ceramics with the grain size in submicron region were produced with the use of nanopowders and magnetic-pulse compaction. With the use of dilatometry, x-ray analysis and atomic-force microscopy it was shown, that increase of the Sc_2O_3 content from 6,5 to 11 mol. % accompanied by a change in sintering temperature and increase of average grain size from 120 up to 800 nm, respectively. At a concentration of Sc_2O_3 about 7 mol.% there is a border, in the transition through which the properties of ceramics change not monotonically: abruptly increases the average grain size and conductivity. Significant differences in the properties of ceramic materials, received from nanopowders, evaporated from the target made from mixture of two oxides or solid solution of $ZrO_2 + Sc_2O_3$ appropriate composition was found. The application of the the last-mentioned ones provides a decreased temperature of sintering at high speed shrinkage. The average grain size in such ceramics significantly less, and the electrical conductivity is higher.

Keywords: ceramics, nanopowders, solid solution of $ZrO_2 + xSc_2O_3$, microstructure, grain size, phase transition, atomic force microscopy, sintering, electrical conductivity.

Введение

Одно из направлений использования керамики на основе ZrO_2 — в качестве электролита твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Материал электролита ТОТЭ, должен обладать высокой проводимостью ионов кислорода ($\sigma_{ок}$) и низкой электронной проводимостью ($\sigma_{эл}$) ($\sigma_{ок} \gg \sigma_{эл}$), быть

химически стабильным, механически прочным, газонепроницаемым и при этом не должен быть дорогостоящим. Таким материалом является ZrO_2 , который существует в нескольких полиморфных модификациях. Кубическая модификация ZrO_2 , имеющая ионную проводимость, является самой высокотемпературной. Для стабилизации в широком диапазоне температур кубической модификации в

состав керамики вводят оксиды щелочноземельных или редкоземельных металлов. Самой распространенной из стабилизирующих добавок является оксид иттрия. В то же время максимальную проводимость из всего ряда твердых растворов оксид циркония — стабилизирующий оксид имеют керамические электролиты системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$. Поэтому при использовании в качестве стабилизирующей добавки в циркониевой керамике вместо Y_2O_3 оксида скандия, ионная проводимость электролита повышается в несколько раз. Однако большое количество структурных модификаций и нестабильность твердого раствора $ZrO_2 - Sc_2O_3$ затрудняют широкое применение этой керамики в электрохимических устройствах. До сих пор нет единого мнения [1] о границах существования фаз и причинах деградации проводящих свойств циркониевой керамики, допированной оксидом скандия, которые связывают с появлением ромбоэдрической β -фазы $Sc_2Zr_7O_{17}$ [2, 3], или с фазовым переходом из кубической фазы в тетрагональную [4]. Результаты разных авторов часто противоречат друг другу, но все они демонстрируют зависимость фазового состава и проводящих свойств керамики $ZrO_2 - xSc_2O_3$ не только от концентрации оксида скандия, но и от способа получения керамики, температуры спекания, скорости охлаждения и т.д. [1].

Механические свойства керамики на основе ZrO_2 определяются не только химическим составом, но и ее микроструктурой [1, 5]. С размером зерна керамики связывают прочностные характеристики, кинетику полиморфного превращения и скорость старения керамики при эксплуатации в области высоких температур [5]. Для повышения прочностных характеристик необходимо получение керамики с субмикронным (0,2 – 0,5 мкм) размером зерен.

Размер зерна может влиять и на проводимость керамического электролита, поскольку эффективность ТОТЭ определяется величиной сопротивления керамической мембраны и использование керамики с уменьшенным (субмикронным) размером зерна, вполне вероятно, может способствовать снижению сопротивления электролита за счет уменьшения его толщины и возможного повышения проводимости межкристаллитных границ [6].

Для оценки микроструктурных характеристик (средний размер зерна, наличие наноразмерных включений в области тройных стыков и межзеренных границ) керамики с субмикронным размером зерна можно использовать метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [7], который позволяет с максимальной точностью определять размеры мелких (< 0,5 мкм) зерен, визуализировать рельеф поверхности и по взаимодействию острия зонда с поверхностью оценивать фазовую однородность керамики.

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации оксида скандия на микроструктуру керамики $ZrO_2 - xSc_2O_3$ ($6,5 \leq x \leq 11$ мол.%) для установления связи микроструктуры с химическим составом и ионопроводящими свойствами керамик.

Эксперимент

Образцы керамики $ZrO_2 - xSc_2O_3$ были приготовлены из наноразмерных порошков двух типов, полученных в ИЭФ УрО РАН методом лазерного испарения керамической мишени [8]. Основные характеристики образцов приведены в таблице.

Для первого типа нанопорошка использовали мишень из смеси порошков отдельных оксидов циркония и скандия, взятых в необходимой пропорции. Второй тип нанопорошка был получен

Таблица

Характеристика керамики $ZrO_2 - xSc_2O_3$, спеченной при температурах спекания T_I и T_{II} без выдержки при этой температуре

№ п.п.	Тип образца	Концентрация xSc_2O_3 , мол.%	Фазовый состав	Температура спекания, °С		Плотность спеченных образцов, $\rho_{сфр}$, г/см ³	Относительная плотность спеченных образцов, $\rho_{отн}$, %	Средний размер зерна, d , нм
				T_I	T_{II}			
1	1	6,5	65Т + С	1100		5,33	91,8	70
2	1	6,5	—		1200	5,75	99,1	130
3	1	7	55Т + С		1300	5,78	99,6	490
4	1	8	21Т + С	1250		5,63	94,2	270
5	1	8	63Т + С		1300	5,71	98,6	580
6	1	10	С	1250		5,59	94,8	610
7	1	10	17Т + С		1300	5,68	99,5	690
8	2	11	76 β + Т	1105		5,59	94,6	120
9	2	11	79 β + Т		1200	5,67	100	380
10	1	11	87С + β		1300	5,63	99,2	760

Примечания: скорость нагрева 5°С/мин; обозначения кристаллических структур: Т — тетрагональная, С — кубическая, β — ромбоэдрическая ($Sc_2Zr_7O_{17}$).

испарением мишени из порошка твердого раствора $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$. Для исследования были приготовлены порошки с концентрациями 6,5, 7, 8, 10 и 11 мол.% Sc_2O_3 . Концентрацию оксида скандия в нанопорошках определяли атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (ICAP-6300duo Thermoscientific). Порошки характеризовали площадью удельной поверхности порядка $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния — ОКР) d_x составлял 30 нм.

По данным просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) (Jeol JEM 2100), порошки состояли из слабо агрегированных частиц сферической формы, большая часть которых имела размер менее 0,2 мкм (число частиц с размером больше 0,2 мкм не превышало 8 %). По фазовому составу все порошки представляли собой твердый раствор оксидов скандия и циркония кубической структуры (за исключением порошка с 6,5 мол.% Sc_2O_3 , чья кристаллическая структура была тетрагональной).

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки порошков и керамик исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра (D8 Discover, Bruker) в Cu K_α -излучении.

Нанопорошки прессовали в диски диаметром 10 – 15 мм, толщиной 2 – 2,5 мм магнитно-импульсным методом [9] до относительной плотности 58 – 60 %. Плотность компактных образцов определяли взвешиванием в воде. Керамические образцы были получены нагревом прессовок в печи электропрототипирования в воздушной атмосфере со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур, указанных в таблице, без выдержки при достигнутой температуре, с последующим охлаждением образца с печью.

Для исследования микроструктуры каждого типа керамик использовали по две параллели образцов, отличающихся степенью завершенности спекания. Первый — в состоянии, предшествующем завершению усадки (скорость усадки резко уменьшается), второй — в состоянии, когда усадка завершена (скорость усадки равна нулю). Соответственно, плотность образцов была в пределах в первом случае 92 – 95 % и во втором 95 – 100% относительно теоретической. Поэтому для каждого типа керамик были выбраны две температуры спекания образцов: T_I — температура начала усадки и T_{II} — температура завершения усадки твердого раствора (на рис. 1 указаны стрелками).

Дилатометрический анализ был выполнен с помощью дилатометра Netzsch DIL402C. По данным дилатометрического анализа (рис. 1) оказалось, что твердый раствор с концентрацией Sc_2O_3 — 6,5 мол.% — характеризуется сравнительно невысокой темпе-

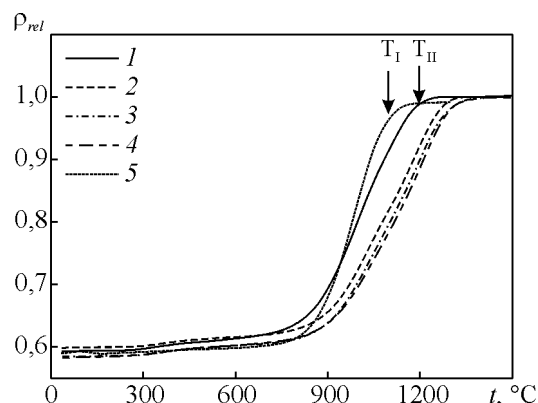


Рис. 1. Усадочные кривые спекания керамики $\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$, на основе наноразмерных порошков типа 1, испаренных из мишеней смеси оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 , x , мол.%,: 1 – 6,5; 2 – 7; 3 – 8; 4 – 10; и типа 2 — испаренных из мишени твердого раствора $\text{ZrO}_2 - 11$ мол.% Sc_2O_3 (5).

ратурой $T_I = 1100^\circ\text{C}$ и $T_{II} = 1200^\circ\text{C}$. Значения температур T_I и T_{II} твердых растворов с 7,0 – 11 мол.% Sc_2O_3 близки (таблица, п. 3 – 7, 10).

Пониженные температуры спекания обнаружены у нанопорошка второго типа (таблица, п. 8 и 9). Этот нанопорошок был получен испарением мишени готового твердого раствора, в отличие от остальных образцов, для которых использовали нанопорошки типа 1, полученные испарением мишеней из смеси оксидов.

Материалографическое исследование структуры керамики проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver P-47 (NT-MDT) на полированных шлифах, предварительно подвергнутых, для выявления микроструктуры, термическому травлению (950°C , 4 ч). Для АСМ исследования применяли полуконтактную методику сканирования в режимах топологии и сдвига фазы Mag*Cos. Сканирование осуществляли зондами марки NSG10 с радиусом закругления острия зонда 6 – 10 нм, силовой константой 11,8 Н/м (среднее значение) и резонансной частотой 240 кГц (среднее значение) (НТМДТ). По изображениям поверхностей шлифов строили гистограммы распределения зерен по размерам и рассчитывали средний размер зерна. Основные характеристики образцов приведены в таблице. В случаях, когда средний размер зерна был менее 0,3 мкм, для более точной оценки размера зерен использовали также анализ кривой профиля сечения поверхности образца.

Размер области АСМ сканирования, по которой проводился статистический расчет среднего размера зерна (d) и среднеквадратичного отклонения (СКО) зерен по размерам, выбирали таким образом, чтобы

при хорошем разрешении границ самых мелких зерен в зону сканирования попадало не менее 200 – 250 зерен. В результате экспериментально были подобраны области АСМ сканирования 1,4 – 1,4 мкм для керамик с зерном $\leq 0,3$ мкм (таблица, п. 1, 3, 4) и 10×10 мкм для керамик с более крупным зерном (таблица, п. 3, 5 – 9).

Результаты и обсуждение

Диапазон исследованных в данной работе концентраций оксида скандия охватывает области диаграммы фазовых равновесий [10, 11] в системе $ZrO_2 - Sc_2O_3$, где равновесными являются твердые растворы с тетрагональной, ромбоэдрической и кубической структурой. Причем, при комнатной температуре, в исследуемом диапазоне концентраций, кубическая структура неравновесна. Поскольку границы существования фаз точно не определены, то можно говорить лишь о вероятном преобладании фазы с тетрагональной структурой в области малых концентраций Sc_2O_3 (6,5 и 7 мол. %), и увеличении доли фазы с ромбоэдрической структурой при увеличении концентрации Sc_2O_3 до 11 мол. %. Так как в наших экспериментах скорость охлаждения образцов не нормировалась, то в используемом диапазоне составов можно было ожидать наличия высокотемпературной фазы с кубической структурой.

Полученные нами образцы керамики согласно данным РФА в основном двухфазны и состоят из смесей фаз с кубической и тетрагональной или ромбоэдрической и тетрагональной структурами (таблица).

На рис. 2а представлена эволюция микроструктуры керамики, содержащей 6,5 мол. % Sc_2O_3 , образцов спеченных при $T_1 = 1100$ °С и $T_{II} = 1200$ °С (таблица, п. 1 и 2, соответственно). В первом случае микроструктура представляет собой плотно упакованные равноосные зерна, около 70 % которых укладывается в диапазон размеров от 0,04 до 0,08 мкм, а максимальный размер зерна не превышает 0,14 мкм. При повышении температуры спекания и относительной плотности керамики с 91,8 до 99,1 % наблюдается коагуляция мелких зерен в более крупные (~0,2 мкм). Одно из таких укрупненных зерен выделено рамкой на общей картине микроструктуры шлифа (рис. 2). Величина среднего размера зерна в этом случае увеличилась от 0,07 до 0,13 мкм (таблица).

Процесс спекания керамики с концентрацией оксида скандия 7 мол. % (таблица, п. 3, рис. 2б) был прерван при том же условии, что и в случае предыдущего образца T_{II} . Заметно, что увеличение концентрации допанта с 6,5 до 7% привело к значи-

тельному увеличению и среднего размера зерна — 0,49 мкм и разброса зерен по размерам — от менее 0,2 до 1,3 мкм. Около 70 % зерен имеют размеры 0,3 – 0,7 мкм. Доля мелких зерен ($< 0,2$ мкм) составляет менее 7 %. Кроме того, огранка зерен стала заметна (рис. 2б).

Повышение концентрации Sc_2O_3 до 8 мол. % сопровождается ростом размера зерна (таблица, п. 4). Формирование достаточно крупных, до 0,9 мкм, полиэдрических зерен (рис. 2в) происходит уже при температуре $T_1 = 1250$ °С, то есть до завершения усадки. Необходимо отметить неоднородный характер микроструктуры керамики этого состава: между крупными (от 0,5 до 0,9 мкм) полиэдрическими зернами находятся прослойки из мелких ($\leq 0,15$ мкм) зерен, которые окружают практически каждое крупное зерно и образуют цепочки, пронизывающие всю структуру керамики (рис. 2в, T_1). Ширина таких «цепочек» не превышает 0,18 мкм. Расчет среднего размера зерна для такой неоднородной структуры не имеет смысла, так как наличие узких прослоек приводит к значительному занижению усредненной величины размера зерна. Следует отметить, что в мелкозернистой компоненте структуры преобладают зерна с размерами до 0,2 мкм, а в крупнозернистой — 0,4 – 0,6 мкм. Соответственно, средний размер зерна составляет около 0,12 мкм для зерен в «цепочках» и 0,42 мкм — в «крупнозернистых» областях.

Переход к следующему «этапу» спекания $T_{II} = 1300$ °С, приводит к исчезновению межзеренных прослоек и формированию микроструктуры, характеризующейся плотно прилегающими друг к другу полиэдрическими зернами (рис. 2в, T_{II}) со средним размером 0,58 мкм (таблица, п. 5). Максимальный размер зерна при этом увеличился до 1,4 мкм.

При концентрации оксида скандия 10 мол. % (таблица, п. 6) керамика, в отличие от состава с 8 мол. % Sc_2O_3 , уже при температуре $T_1 = 1250$ °С, когда усадка еще продолжается, характеризуется микроструктурой с четкой огранкой зерен и хорошо сформированными межзеренными границами. И хотя на отдельных участках межзеренных границ наблюдаются локальные включения мелких наноразмерных ($\leq 0,08$ мкм) зерен, большая часть зерен (77 %) имеет размеры от 0,4 до 0,9 мкм, а средний размер зерна, по сравнению с предыдущими составами, увеличился до 0,61 мкм (рис. 2г, T_1).

Нагрев образца этого состава до температуры завершения усадки $T_{II} = 1300$ °С приводит к дальнейшему росту размера зерен (рис. 2г, T_{II}). Размеры от 0,4 до 1,2 мкм имеют около 85 % зерен. Средний размер зерна возрастает до 0,69 мкм (таблица, п. 7), а максимальный — до 2,2 мкм.

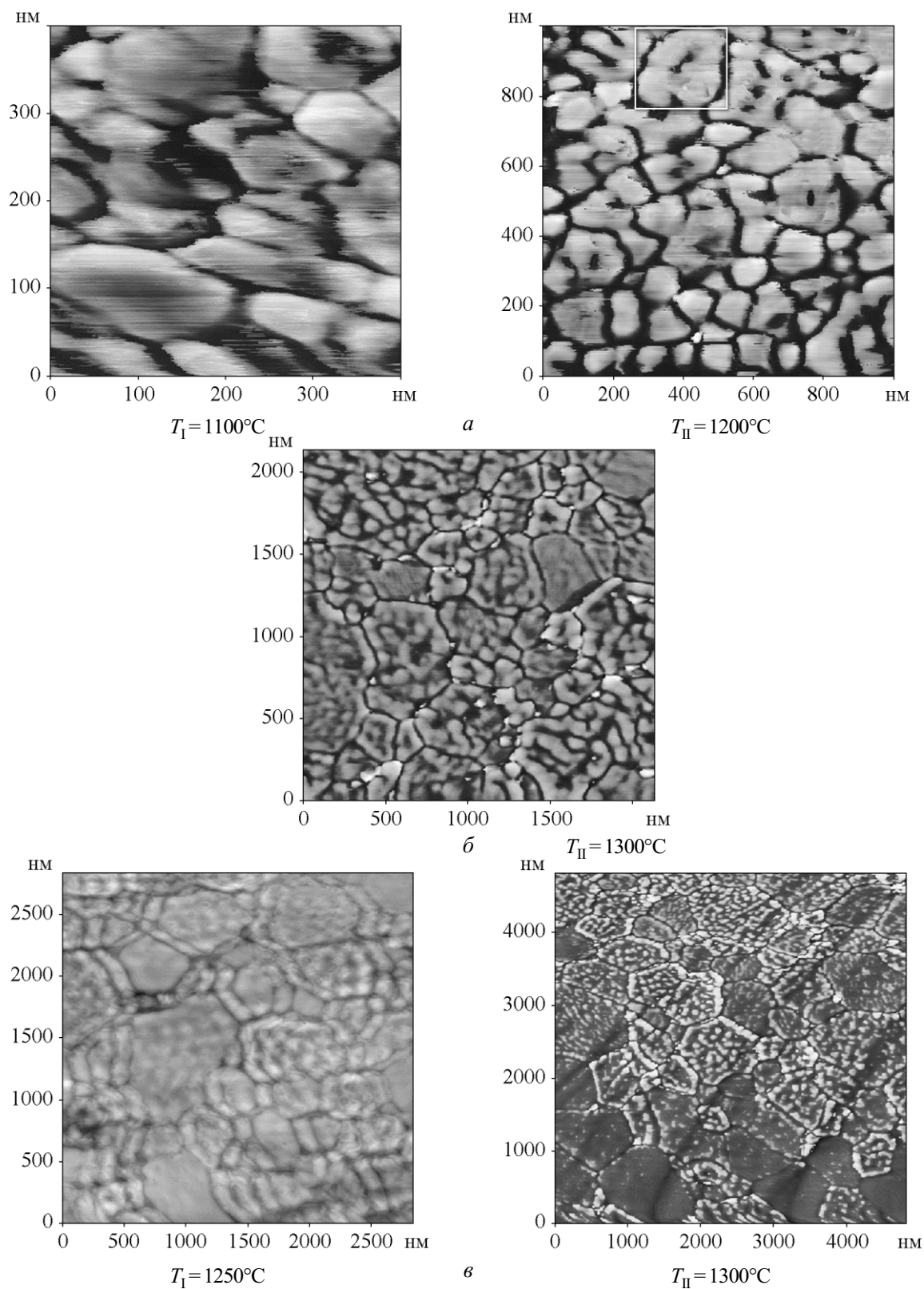


Рис. 2. АСМ керамик $\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$: а – $x = 6,5\%$, б – $x = 7\%$, в – $x = 8\%$, г – $x = 10\%$, д – $x = 11\%$, спеченных при температурах T_I и T_{II} . д – керамика из нанопорошка типа 2, полученного испарением мишени на основе готового твердого раствора.

Продолжение рис. 2.

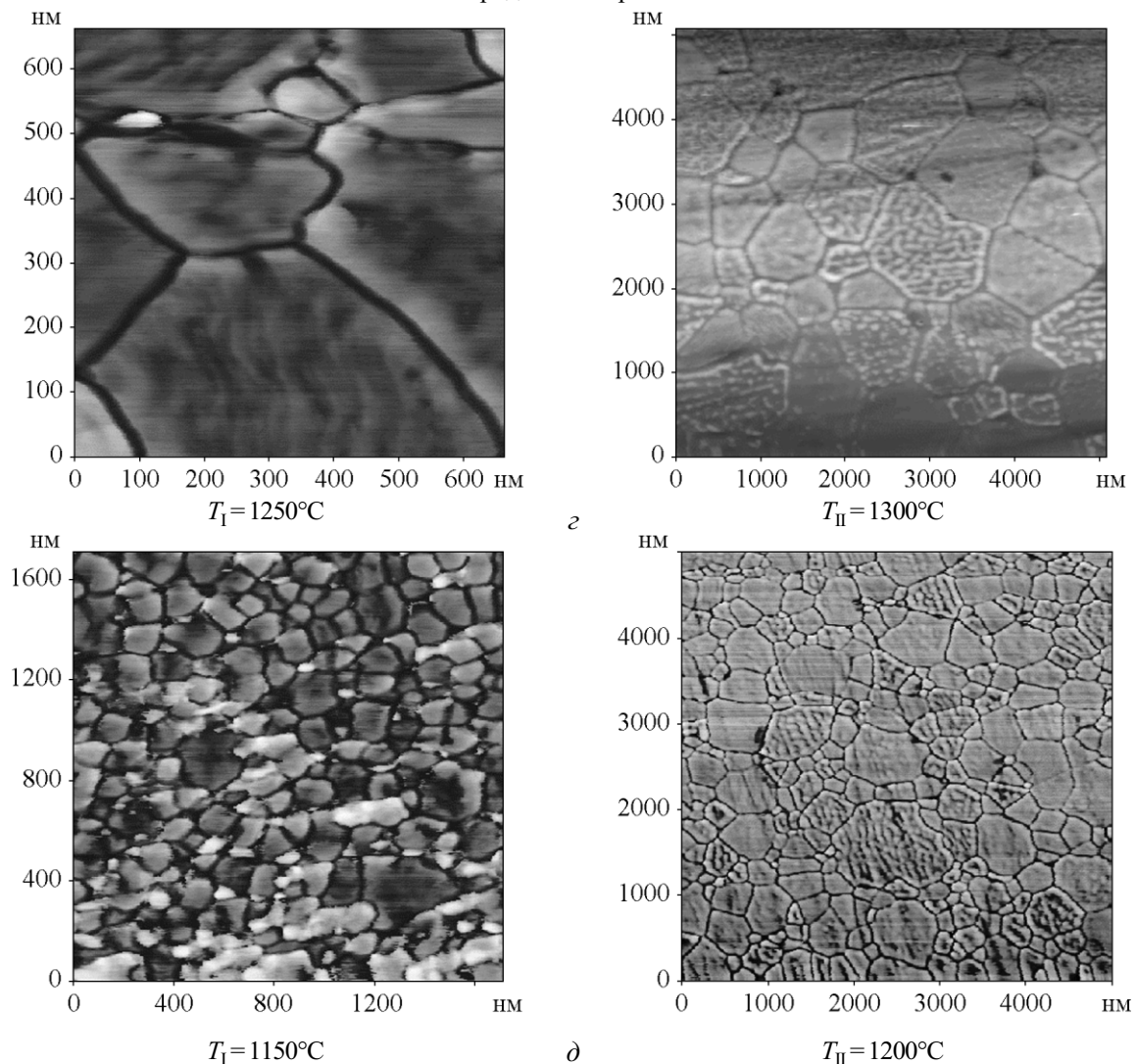


Рис. 2. АСМ керамики $ZrO_2 - xSc_2O_3$: а — $x = 6,5\%$, б — $x = 7\%$, в — $x = 8\%$, г — $x = 10\%$, д — $x = 11\%$, спеченных при температурах T_I и T_{II} . д — керамика из нанопорошка типа 2, полученного испарением мишени на основе готового твердого раствора.

Таким образом, по завершении спекания (при T_{II}) в керамиках $ZrO_2 - xSc_2O_3$ в интервале концентраций $6,5 \leq x \leq 7$ мол.% Sc_2O_3 резко возрастают средний размер зерна (более чем в два раза — рис. 3, кривая 1) и разброс зерен по размерам (рис. 3, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации Sc_2O_3 до 10 мол. % сопровождается более медленным ростом указанных параметров. Следовательно, в процессе спекания именно в интервале концентраций 6,5 – 7 мол.% Sc_2O_3 резко меняется механизм роста зерна.

В соответствии с фазовой диаграммой [10], в указанном интервале концентраций лежит граница между областями существования полиморфных модификаций твердого раствора — тетрагональной,

при меньших концентрациях скандия, и, при больших концентрациях, ромбоэдрической и кубической, при низкой и высокой температуре, соответственно. Рост зерна, естественно, происходит при спекании при высоких температурах, как раз в области, где равновесной, при $x > 7$, является модификация с кубической структурой. С другой стороны, известно, что кубическая структура в твердых растворах на основе ZrO_2 характеризуется быстрым ростом зерна при спекании, тогда как тетрагональная — наоборот медленным [12, 13]. Поэтому зависимости на рис. 3 выявляют границу существования тетрагональной и кубической полиморфных модификаций в температурном диапазоне 1100 – 1300 °С. Очевидно, что

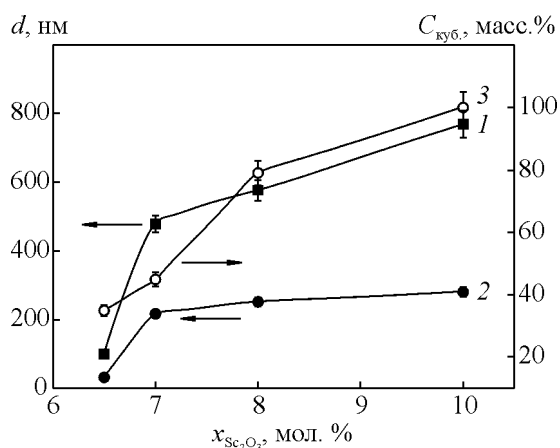


Рис. 3. Зависимость от концентрации Sc_2O_3 : 1 – среднего размера зерна, 2 – СКО распределения зерен по размерам при T_{II} , 3 – доли кубической фазы при T_I в керамике $\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$.

скорость охлаждения образцов керамики в наших экспериментах оказалась недостаточной для сохранения высокотемпературного состава.

Немонотонный характер также имеет зависимость удельного сопротивления керамики от концентрации допанта (рис. 4) Удельное сопротивление керамики с 7 мол.% Sc_2O_3 оказалось значительно выше по сравнению с теми, содержание допанта в которых больше. Минимальное сопротивление зафиксировано для керамики с 8 мол.% Sc_2O_3 . В ряду составов с высокой долей кубической фазы (8 – 11 мол.% Sc_2O_3) по мере роста размера зерна (рис. 3), сопротивление растет (рис. 4), несмотря на увеличение доли кубической фазы.

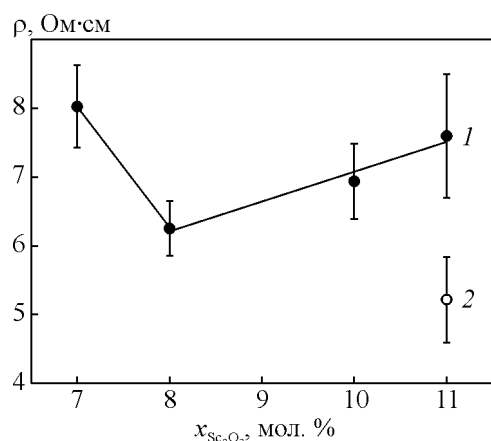


Рис. 4. Зависимость от концентрации Sc_2O_3 проводящих свойств керамики $\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$, полученной из наноразмерных порошков: 1 – типа 1 – испаренных из мишеней: смеси оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 ; 2 – типа 2 – испаренных из мишеней твердого раствора $\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$ при 850°C .

Необходимо выделить керамики $\text{ZrO}_2 - 11 \text{Sc}_2\text{O}_3$ (таблица, п. 8 и 9). Эти составы отличались от остальных процедурой изготовления мишеней для испарения, которые были из готового твердого раствора соответствующего состава. Электросопротивление этой керамики значительно ниже (рис. 4, кривая 2). Также эти керамики, характеризуются отличным от остальных фазовым составом. Основной фазой является твердый раствор с ромбоэдрической структурой, которая является равновесной при нормальных условиях [10]. То есть в указанной керамике структурные изменения при охлаждении протекают со скоростью, значительно большей по сравнению с керамиками, приготовленными из нанопорошков типа 1, испаренных из мишеней смеси оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 . Данные нанопорошки спекаются при пониженной температуре, и их усадка характеризуется большей скоростью (рис. 1, кривая 5). Соответственно, средний размер зерна в такой керамике много меньше чем у образцов близкого состава (таблица, п. 6, 7 и 10), полученных из нанопорошка типа 1.

Эволюция микроструктуры при спекании керамики из нанопорошков типа 2 аналогична предыдущей серии образцов, спеченных из нанопорошка типа 1. На заключительных этапах усадки $T_I = 1105^\circ\text{C}$, пока процесс спекания завершён не полностью, керамика состоит из мелких (0,12 – 0,15 мкм) равноосных зерен близкого размера (рис. 2d). Такая структура характеризуется небольшим СКО. Повышение температуры до 1200°C приводит к коагуляции зерен и образованию структуры (рис. 2d, T_{II}) на основе полиэдрических зерен с заметным разбросом по

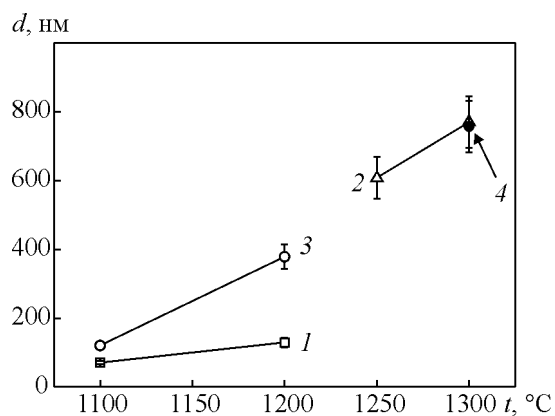


Рис. 5. Изменение среднего размера зерна (d) в процессе спекания керамик ($\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3$) при температуре $T_I - T_{II}$: 1 – $x = 6,5$, нанопорошок типа 1; 2 – $x = 10$, нанопорошок типа 1, 3 – $x = 11$, нанопорошок типа 2. Маркер 4 указывает d при T_{II} для керамики с 11 мол.% Sc_2O_3 , из нанопорошка 1 типа.

размерам (СКО — 0,13 – 0,15 мкм). Структура сформирована крупными зернами (до 0,7 мкм) в окружении мелких (0,2 – 0,3 мкм) (рис. 2д, T_{II}). Размер большинства зерен (более 79%) укладывается в интервал 0,2 – 0,6 мкм.

Тенденция роста среднего размера зерна с ростом температуры спекания одинакова для всех изученных типов керамик, полученных из нанопорошков обоих типов (рис. 5). Зависимость среднего размера зерна от температуры спекания в керамиках с 11 мол.% Sc_2O_3 , полученных из нанопорошков типа 2 (рис. 5, линия 3) может быть логично завершена значением среднего размера зерна в керамике такого же состава, но полученной из нанопорошка типа 1 (таблица, п.10). Соответствующий символ указан стрелкой на рис. 5.

Выводы

Использование наноразмерных порошков при получении керамики твердых растворов $ZrO_2 + Sc_2O_3$ позволяет получать плотную керамику со средним размером зерна не более 0,8 мкм при температурах 1200–1300°C.

В ряду составов $ZrO_2 + xSc_2O_3$, где $6,5 < x < 11$ (мол. %) повышение концентрации скандия сопровождается увеличением среднего размера зерна и СКО. Минимальным средним размером зерна — 0,12 мкм и СКО — 32 нм обладает керамика с 6,5 мол.% оксида скандия.

В случае использования для производства керамики мишени на основе смеси порошков оксидов в области концентрации Sc_2O_3 около 7 мол.% существует граница, при переходе через которую свойства керамики меняются скачкообразно: почти в 5 раз возрастает средний размер зерна и растет электропроводность.

Предыстория приготовления нанопорошков оказывает влияние на спекаемость и свойства получаемых керамик твердых растворов. Применение нанопорошков, приготовленных из мишени твердого раствора $ZrO_2 + 11 Sc_2O_3$, обеспечивает пониженные температуры спекания при повышенной скорости усадки. Средний размер зерна в таких керамиках значительно меньше, а электропроводность — выше, чем в керамиках аналогичного состава, полученных из нанопорошков, испаренных из мишени смеси оксидов.

Оптимальными свойствами (максимальная электропроводность при минимальном среднем размере зерна) обладают керамики, полученные из мишеней на основе и твердого раствора $ZrO_2 + 11Sc_2O_3$.

Авторы выражают благодарность за предоставленные нанопорошки О.М. Саматова и В.В. Платонова, за проведение рентгеновского анализа — А.И. Медведева, атомно-эмиссионного анализа — Н.Г. Молчанову.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-31256.

Литература

1. Hirado M., Kato Y. Transformation of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science*, 1999, v. 34, p. 1399 – 1405.
2. Иноземцев М.В., Перфильев М.В., Горелов В.П. Влияние отжига электролитов на основе ZrO_2 на их электрические и структурные свойства. *Электрохимия*, 1976, т. 12. с. 1231 – 1235.
3. Moghadam F.K., Yamashita T., Sinclair R. and Stivenson D.A. Transmission electron microscopy of annealed $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Sc_2O_3$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1983, v. 66, p. 213 – 217.
4. Yamamoto O., Arachi Y., Nomura K. Extended abstract *Electrochem. Soc.*, Fall Meeting, San Antonio, 1996, v. 96-2, p. 763 – ???.
5. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Неуймин А.Д., Полежаев Ю.М.. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985, 136 с.
6. Иванов В.В., Шкерин С.Н., Липилин А.С., Никонов А.В., Хрустов В.Р., Ремпель Ал. А.. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне. *Электрохимическая энергетика*, 2010, т. 10, № 1, с. 3 – 10.
7. Дерягина И.Л., Хрустов В.Р., Паранин С.Н., Иванов В.В., Бекетов И.В. Фрактографическое исследование методом атомно-силовой микроскопии керамики Al_2O_3 с субмикронной структурой. *Перспективные материалы*, 2011, № 12, , с. 123 – 129.
8. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO_2 -лазером. *Журн. технической физики*, 2002, т. 72, вып. 11, с. 76 – 82.
9. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. *Материаловедение*, 1997, № 5, с. 49 – 55.
10. Ruh R., Garret H. J., Domagala R. F., Patel V. A., The System Zirconia-Scandia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1977, v. 60, no. 9 – 10, Sept. – Oct. p. 399 – 403.
11. Tzer-Shin Sheu, Jae Xu, and Tseng-Ying Tien., Phase Relationships in the $ZrO_2 - Sc_2O_3$ and $ZrO_2 - Ln_2O_3$ Systems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993, v. 76, no. 8, p. 2027 – 2032.

12. Chen I-Wei. Grain boundary kinetics in oxide ceramics with the cubic fluorite crystal structure and its derivatives. *Interface Science*, 2000, v. 8, p. 147 – 156.
13. Ivanov V., Paraniin S.N., Khrustov V.R. Nanostructured ceramics based on aluminum and zirconium oxides produced using magnetic pulsed pressing. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, v. 94, suppl. 1, p. S98 – S106.

Статья поступила в редакцию 17.12.2012 г.

Дерягина Ирина Леонидовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области изучения структуры сверхпроводящих материалов, мелкозернистой керамики средствами электронной и атомно-силовой микроскопии. E-mail: deryagina@mail.ru.

Хрустов Владимир Рудольфович — Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН) (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области получения субмикронных оксидных керамик, спекания, изучения свойств керамик. E-mail: khrustov@ier.uran.ru.

Никонов Алексей Викторович — Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН) (г. Екатеринбург), научный сотрудник. Специалист в области наук о материалах, электрохимии твердого тела, наноструктурных материалов, керамик, изучения электрохимических характеристик твердооксидных ионпроводящих керамик. E-mail: nikonov@ier.uran.ru.

Спирин Алексей Викторович — Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН) (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области импульсных электромагнитных процессов, магнитно-импульсного прессования. E-mail: spirin@ier.uran.ru

Паранин Сергей Николаевич — Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН) (г. Екатеринбург), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области импульсных электромагнитных процессов, магнитно-импульсного прессования. E-mail: paranine@ier.uran.ru.

Иванов Виктор Владимирович — Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН) (г. Екатеринбург), доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией. Специалист в области импульсных электромагнитных процессов, наноматериалов. E-mail: ivanov@ier.uran.ru.