

Научная статья

УДК 546.831.4:546.650:546.662:54.31:53.091:53.096:546.06

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ $Gd_2Zr_2O_7$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА

**Владимир Юрьевич Виноградов¹, Ольга Борисовна Щербина²,
Вадим Викторович Ефремов³, Александр Михайлович Калинин⁴**

^{1, 2, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра
Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*v.vinogradov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

³*v.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

⁴*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Аннотация

Исследована возможность применения электроискрового спекания для получения керамик на основе цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с применением механоактивации. Установлено, что применение предварительной механоактивации к гидроксидному прекурсор способствует улучшению механических характеристик керамик.

Ключевые слова:

цирконат гадолиния, керамика, механоактивация, прекурсор, электроискровое спекание

Благодарности:

авторы благодарят Д. В. Дудину и М. А. Есикова (Институт гидродинамики имени М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск) за помощь в получении керамики методом ЭИС.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ–2025–0059.

Для цитирования:

Получение керамики $Gd_2Zr_2O_7$ методом электроискрового спекания с использованием механической активации прекурсора / В. Ю. Виноградов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 73–76. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012.

Original article

PREPARATION OF $Gd_2Zr_2O_7$ CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING USING MECHANICAL ACTIVATION OF A PRECURSOR

Vladimir Yu. Vinogradov¹, Olga B. Scherbina², Vadim V. Efremov³, Alexander M. Kalinkin⁴

^{1, 2, 4}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre*

“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

³*Institute of Industrial Ecology Problems—Subdivision of the Federal Research Centre*

“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹*v.vinogradov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

³*v.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

⁴*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Abstract

The possibility of using spark sintering to obtain ceramics based on gadolinium zirconate $Gd_2Zr_2O_7$ from a hydroxide precursor with the participation of mechanical activation was investigated. It was found that the use of preliminary mechanical activation to the hydroxide precursor contributes to improving the mechanical characteristics of the ceramics.

Keywords:

gadolinium zirconate, ceramics, mechanical activation, precursor, spark plasma sintering

Acknowledgments:

The authors would like to thank D.V. Dudina and M.A. Esikov (Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk) for their assistance in producing ceramics using the SPS method.

Funding:

State assignment on the topic of research No. FMEZ–2025–0059.

For citation:

Preparation of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics by spark plasma sintering using mechanical activation of a precursor / V. Yu. Vinogradov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 73–76. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012.

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln — катион РЗЭ) занимают важное место в современном материаловедении в связи с их уникальными физико-химическими свойствами [1; 2]. Керамики на основе цирконатов РЗЭ, в частности цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, благодаря высокой температуре плавления (2 570 °С [3]), фазовой стабильности, большому коэффициенту термического расширения ($11,09 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) [2], низкой теплопроводности (1,5–2,0 Вт/(м·К) [4]), большой ионной проводимости ($>1 \cdot 10^{-3}$ См/см при 800 °С [5]), хорошей коррозионной устойчивости [2], сопротивлению к спеканию при высоких температурах и стойкостью к дефектам [6], являются перспективными термобарьерными покрытиями (ТБП) нового поколения для лопаток газотурбинных двигателей. Также цирконаты РЗЭ могут стать потенциальными материалами для создания катализаторов, сенсоров, ионных проводников с высокой кислород-ионной проводимостью и др. [1; 7–9]. Для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ с целью получения керамики на его основе применяют твердофазный способ и методы «мокрой химии» [1; 7; 8]. Более эффективным и прогрессивным, с учетом экологических требований, является использование механохимических методов с последующим применением различных способов консолидации полученных порошков, в частности электроискрового спекания (ЭИС). Такое сочетание различных процессов, помимо улучшения параметров синтеза (снижение времени, температуры, количества этапов термической обработки, устранение необходимости утилизации жидкофазных отходов), способствует получению наноразмерных порошков и керамик на их основе с повышенными физико-химическими и физико-механическими характеристиками. В данной работе методом ЭИС получена керамика на основе цирконата гадолиния, синтезированного из гидроксидного прекурсора с применением и без применения механоактивации (МА), а также изучены особенности микроструктуры и механические характеристики таких керамик.

Керамические образцы получали как из исходного, так и из МА-прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$, полученного по методике, описанной в работе [10]. ЭИС проводили на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc., Япония), скорость нагрева ~ 60 °/мин, 5 мин выдержка при давлении в 40 МПа. Микротвердость и модуль Юнга для керамик $Gd_2Zr_2O_7$ определены методом сравнительной склерометрии, микроструктура проанализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex-600 ($CuK\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью $2^\circ (2\theta)$ в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра и электронной базы данных ICDD PDF–4+ 2021 г. ИК-спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках KBr. Механические свойства керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$, приготовленных методом искрового плазменного спекания с предварительной механоактивацией исходных порошков и без нее, исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoScan (FSBI TISNCM, Russia). Микроструктуру керамики керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$ анализировали с использованием сканирующей электронной микроскопии.

В работе впервые проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств керамик цирконата гадолиния, полученных методом ЭИС при 1 300 и 1 550 °С из гидроксидных прекурсоров, синтезированных без и с использованием МА. По данным РФА, все полученные керамики $Gd_2Zr_2O_7$ являются нанокристаллическими и имеют структуру флюорита.

Установлено что применение МА гидроксидного прекурсора позволяет повысить микротвердость, модуль Юнга, а также плотность получаемых керамик до значения, близкого к теоретическому [11].

Список источников

1. Teymourinia H. Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4—Rare Earth Zirconate ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) Ceramic Nanomaterials // Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. 2022. P. 77–103.
2. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10730–10735.
3. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide // *Refract. Ind. Ceram.* 1996. V. 37. P. 83–87.
4. Diaz-Guillen J. A., Dura O. J., Diaz-Guillen M. R., Bauer E., Lopez de la Torre M. A., Fuentes A. F. Thermophysical Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 1145–1150.
5. Diaz-Guillen J. A., Fuentes A. F., Diaz-Guillen M. R., Almanza J. M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A-site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // *J. Power. Sources.* 2009. V. 186. P. 349–352.
6. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24, Iss. 1. P. 1–10.
7. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compounds // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 1197–1209.
8. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 767. P. 1164–1185.
9. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear Waste Disposal—Pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 5949–5971.
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N. Preparation of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor // *Chem. Pap.* 2020. V. 74. P. 1161–1170.
11. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores—a Review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. V. 15, Issue 2. P. 55–143.

References

1. Teymourinia H. Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4—Rare Earth Zirconate ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) Ceramic Nanomaterials. *Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials*, 2022, pp. 77–103.
2. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics. *Ceram. Int.*, 2015, V. 41, pp. 10730–10735.
3. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide. *Refract. Ind. Ceram.*, 1996, V. 37, pp. 83–87.
4. Diaz-Guillen J. A., Dura O. J., Diaz-Guillen M. R., Bauer E., Lopez de la Torre M. A., Fuentes A. F. Thermophysical Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution. *J. Alloys Compd.*, 2015, V. 649, pp. 1145–1150.
5. Diaz-Guillen J. A., Fuentes A. F., Diaz-Guillen M. R., Almanza J. M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A-site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *J. Power. Sources*, 2009, V. 186, pp. 349–352.
6. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, V. 24, Iss. 1, pp. 1–10.
7. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compounds. *Ceram. Int.*, 2016, V. 42, pp. 1197–1209.
8. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications. *J. Alloys Compd.*, 2018, V. 767, pp. 1164–1185.
9. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear Waste Disposal—Pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides. *J. Appl. Phys.*, 2004, V. 95, pp. 5949–5971.
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N. Preparation of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor. *Chem. Pap.*, 2020, V. 74, pp. 1161–1170.
11. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores—a Review. *Prog. Solid State Chem.*, 1983, V. 15, Issue 2, pp. 55–143.

Информация об авторах

В. Ю. Виноградов — инженер-исследователь;

О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

В. В. Ефремов — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе;

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. Yu. Vinogradov — Research Engineer;

O. B. Scherbina — PhD (Engineering), Leading Researcher;

V. V. Efremov — PhD (Engineering), Deputy Director of Scientific Work;

A. M. Kalinkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.