

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦИРКОНИЕВОГО НАНОПОРОШКА НА ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ

*Г.В. Студеникин, Т.В. Мохонь, Г.В. Лукашенко,
Э.А. Суворова, Д.И. Шестаков, А.В. Брусенцов, В.В. Кулаев*

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Исследованы и представлены результаты влияния добавок нанопорошка YSZ на температуру спекания циркониевой керамики. Показано, что добавка такого порошка в количестве 20 масс. % приводит к снижению температуры спекания на ~200 °С при сохранении электропроводности, газоплотности и прочности при четырехточечном изгибе.

В качестве материала твердого электролита в ТОТЭ преимущественно используется YSZ.

Основным методом получения изделий из YSZ является высокотемпературное спекание заготовок, полученных шликерным литьем либо прессованием или прокаткой шликера с термопластичной связкой после ее отжига. Температура спекания циркониевой керамики определяется способом получения YSZ и для стабилизированного диоксида циркония производства Чепецкого металлургического комбината (ЧМК) составляет 1550—1600 °С. Снижение температуры спекания YSZ является актуальным вопросом, поскольку позволяет не только снизить затраты электроэнергии, повысить рабочий ресурс оборудования и удешевить производство твердых электролитов, но и совместить часть операций при изготовлении единичного топливного элемента (ТЭ).

В частности, при снижении температуры спекания на 180—200 °С можно объединить операции спекания электролита и припекания к нему одного из электродных покрытий. Это явилось бы заметным шагом в совершенствовании технологии изготовления топливных элементов [1—5].

Температура спекания в значительной мере зависит от дисперсности исходного порошка. При этом, чем меньше размер частиц, тем больше их поверхностная энергия, обеспечивающая снижение температуры спекания [1—6]. Синтез порошков, размер частиц которых находится на уровне микрон (в дальнейшем — микропорошки), сегодня не представляет значительной сложности и уже вышел за рамки лабораторных исследований. Температура спекания порошков YSZ, имеющих размер частиц порядка нескольких нанометров (в дальнейшем — нанопорошки), скомпактированных специальными методами, составляет 1100 °С [7, 8]. Однако получить компакты на уровне плотности 0,4—0,6 от теоретической плотности YSZ традиционными методами керамической технологии не представляется возможным.

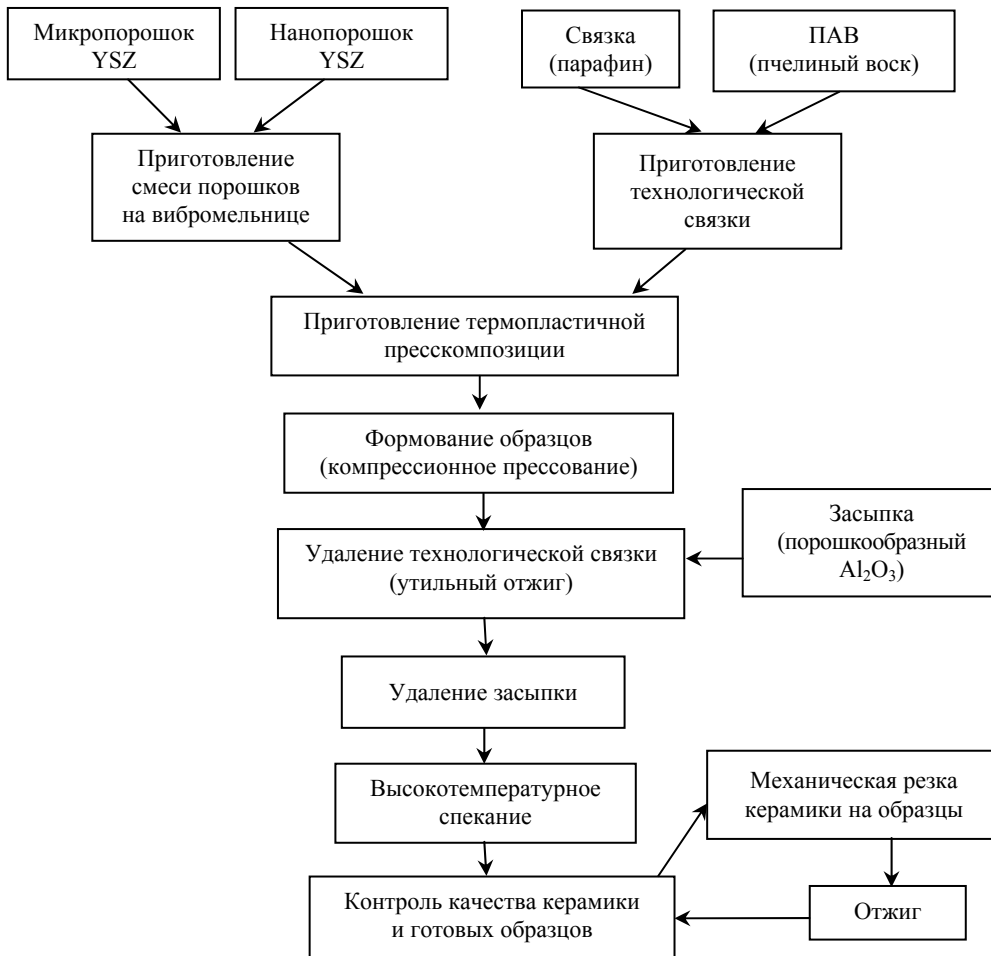
Цель настоящего исследования — определение возможности снижения температуры спекания микропорошка YSZ при разбавлении его нанопорошком и использования традиционных методов приготовления шликера для формования заготовок.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование возможного снижения температуры спекания YSZ велось с использованием следующих материалов:

- микропорошок YSZ с удельной поверхностью 6,8 м²/г, полученный по керамической технологии на ЧМК;
- нанопорошки YSZ с удельной поверхностью 65—70 м²/г, полученные методом лазерного испарения (партии 2—10) в ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург.

Образцы—диски диаметром 26 мм и толщиной 2,5 мм изготавливались по технологической схеме (рисунок) из смеси нано- и микропорошков YSZ.



Технологическая схема изготовления образцов YSZ из смеси порошков

Подготовка исходных порошков заключалась в расसेве микропорошка YSZ на грохоте "Analissette-3" на 7 фракций ($\geq 100, 80, 63, 40, 32, 20$ мкм, < 20 мкм) и перемешивании микро- и нанопорошков YSZ на вибромельнице "Pulverisette-7" с шарами из YSZ.

Приготовление композиции велось по нескольким вариантам, с комбинированием ее фракционного состава из порошков в состоянии поставки и предварительно перемешанных.

Критерием пригодности того или иного варианта состава смеси порошков была получаемая насыпная плотность (ρ_v), которую определяли по следующей формуле:

$$\rho_v = \frac{m}{v},$$

где m — масса порошка, насыпанного при встряхивании в измерительный цилиндр, г;
 v — объем измерительного цилиндра, см³.

После перемешивания смеси с различным процентным содержанием нано- и микропорошков с шарами и использованием различных фракционных вариантов состава насыпная плотность изменялась от 1,37 до 1,59 г/см³ (табл. 1). Для промышленных технологий изготовления твердых электролитов из YSZ наиболее приемлем вариант состава, обеспечивающий наибольшую насыпную плотность.

Для дальнейшей работы был выбран следующий вариант приготовления смеси:

- нанопорошок в состоянии поставки;
- микропорошок состава 25 масс. % фракции ≥ 100 мкм и 75 масс. % фракций 80, 63, 40, 32, 20, взятых в равных количествах;
- микропорошок вышеприведенного состава перемешивался на мельнице в течение 15 мин при скорости 2000 об/мин с использованием мелющих тел при массовом соотношении "порошок : шары" = 1 : 4;
- смесь нанопорошка (20 масс. %) и предварительно подготовленного вышеуказанным способом микропорошка (80 масс. %) перемешивалась в течение 30 мин со скоростью 2000 об/мин при том же соотношении порошка и шаров.

Насыпная плотность полученной смеси составила 1,59 г/см³.

Пресскомпозиция готовилась с использованием технологической связки на парафине и пчелином воске, взятом в качестве поверхностно-активного вещества.

Состав технологической связки, масс. %:

- парафин — 94;
- воск пчелиный — 6.

Состав пресс композиции, масс. %:

- технологическая связка — 8;
- смесь порошков YSZ — 92.

Приготовление пресскомпозиции велось при температуре 80—90 °С. Охлажденная композиция перетиралась через сито с размером ячеек 300 мкм.

Навеску прессконпозиции, приготовленной таким образом, помещали в предварительно обезжиренные металлические формы компрессионного типа.

Таблица 1

Варианты приготовления смеси

№	Исходные порошки YSZ	Условия приготовления	Насыпная плотность отдельных порошков, г/см ³	Состав композиции, масс. %	Режимы приготовления композиций	Насыпная плотность композиции, г/см ³
1	Нано–	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,27 1,26	20	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,37 1,37
	Микро–	*	1,24	80		
2	Нано–	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,28 1,27	20	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,45 1,48
	Микро–	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,24 1,32	80		
3	Нано–	*	0,13	20	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,44 1,59
	Микро–	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,24 1,32	80		
4	Нано–	*	0,13	20	2000 об/мин; время: 15 мин 30 мин	1,44 1,46
	Микро–	*	1,24	80		

* Порошок в состоянии поставки.

Изготовление образцов велось прямым компрессионным прессованием при удельном давлении 3000 кгс/см².

Удаление технологической связки (утильный отжиг) выполнялось при контролируемом подъеме температуры до 1000 °С с помещением образцов в порошкообразную засыпку из Al₂O₃.

Спекание велось при различных температурах в атмосфере воздуха.

Для определения минимальной температуры спекания и оптимального количества вводимой добавки нанопорошка эксперименты проводились по матрице планирования. Содержание нанопорошка варьировалось от 20 до 50 масс. %, температура спекания — от 1200 до 1550 °С.

В качестве факторов оптимизации были выбраны температура спекания и количество вводимого нанопорошка.

Результаты эксперимента показали, что снизить температуру спекания, по крайней мере до 1375 °С, возможно, но при этом количество вводимого в композицию нанопорошка должно быть менее 35 масс. %.

В дальнейшей серии экспериментов содержание нанопорошка в смеси варьировалось от 4 до 20 масс. % при постоянной температуре спекания 1375 °С. Подъем температуры велся со скоростью 150 °С/ч, выдержка при температуре 1375 °С составила 4 часа. Охлаждение выполнялось со скоростью 90 °С/ч до температуры 900 °С, далее оно происходило со скоростью охлаждения печи (~100 °С/ч).

Для определения электрических и механических характеристик из полученных образцов–дисков механическим путем вырезались образцы в виде брусков размером 3 × 2,5 (2,7) × 25 мм. Образцы отжигались при 600 °С в течение часа. Определялась прочность при четырехточечном изгибе и электропроводность, — четырехзондовым методом в атмосфере воздуха. Газопроницаемость определялась по количеству газа, прошедшего через образец определенного сечения. Лучшие результаты по электропроводности и механическим свойствам получены у композиции с содержанием 20 масс. % нанопорошка (табл. 2).

Таблица 2

Свойства керамики на основе порошков YSZ

№	Соотношение компонентов микро-/нано-, масс. %	Температура спекания, °С	Плотность после утильного отжига при 1000 °С, г/см ³	Плотность После спекания при 1375 °С, г/см ³	Газопроницаемость · 10 ⁷ , м ² /с · атм	Электропроводность, См/см	Прочность при четырехточечном изгибе, МПа
1	80/20	1375	3,39	5,65	4,4	0,0995	99
2	85/15	1375	3,36	5,60	12,0	0,0900	84
3	88/12	1375	3,39	5,56	1,7	0,0893	94
4	96/4	1375	3,37	5,54	0,1	0,0970	87
5	80/20	1550	3,39	5,70	1,0	0,0880	64

Примечание. Данные по плотности получены из 10 параллельных испытаний;
Данные по газопроницаемости, прочности и электропроводности получены из трех параллельных испытаний.

2. ВЫВОДЫ

Таким образом, введение в микропорошок YSZ нанопорошка, полученного методом лазерного испарения, в количестве 20 масс. % позволяет снизить температуру спекания изделий на ~200 °С при сохранении газоплотности электролита. При этом прочность керамики при четырехточечном изгибе составляет 99 МПа, электропроводность электролита находится на уровне 0,1 См/см.

ССЫЛКИ

1. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5—9.
2. Зубов В.И. Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Т. 36. Тонкодисперсные порошки и материалы на их основе. — 1991. — № 2. — С. 135.
3. Андриевский Р.А. Свойства нанокристаллических тугоплавких соединений. // Порошковая металлургия. — 1993. — № 4. — С. 4.
4. Галахов А.В., С.В. Куцев С.В., Крючков В.А. и др. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида. // Огнеупоры. — 1993. — № 2. — С. 57.
5. Лукин Е.С., Черникова З.К., Боровкова Л.Б. Спекание активных порошков // Огнеупоры. — 1978. — № 8. — С. 54.
6. Choneim N.M., Hanna S.V. Спекание и микроструктура компактов из ультрадисперсных порошков оксида иттрия — диоксида циркония // J. Mater. Sci. — 1990. — 25, № 18. — 5192 с.
7. Галахов А.В., Куцев С.В., Крючков В.А., и др. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония // Огнеупоры. — 1993. — № 2. — С. 5.
8. Rhodes W. H. Agglomeration and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1981. — 64, № 1. — P. 19—22.

Работа финансирована Международным научно-техническим центром, проект № 483.