

ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА ГАДОЛИНИЯ

*В.П. Буланов, Г.В. Студеникин, Г.В. Лукашенко, Т.В. Мохонь, В.В. Кулаев,
И.Г. Лукашенко, А.П. Ткаченко, Д.И. Шестаков, Н.Г. Лантева, Л.А. Гарина*

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

Показана возможность твердофазного синтеза электролита состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Установлено, что этот материал имеет кубическую структуру на основе решетки CeO_2 . Размер частиц порошков составил до 5 мкм.

Условия формования заготовок электролитов и спекания установлены по результатам дробного факторного эксперимента по матрице планирования. При удельном давлении прессования 300 МПа и температуре спекания 1500—1550 °С плотность исходного электролита составила 7,05—7,08 г/см³, прочность при четырехточечном изгибе — 87,0 МПа, электропроводность — 5,75 См/см.

Одним из направлений развития ТОТЭ является поиск материала электролита, который по отношению к традиционному YSZ имел бы такие же электрические характеристики, но более низкую рабочую температуру. Это позволило бы решить многие материаловедческие проблемы и значительно повысило бы ресурс работы ТОТЭ. Предметом данных исследований явился электролит $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\alpha}$.

В системе CeO_2 — Gd_2O_3 существует два типа твердых растворов, постепенно переходящих один в другой в зависимости от содержания компонентов.

В пределах от чистого CeO_2 до ~40 мол. % Gd_2O_3 наблюдаются твердые растворы типа флюорита, от 40 до 100 мол. % Gd_2O_3 — кубические твердые растворы типа Ti_2O_3 [1, 2].

Для получения электролита состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ в литературе описаны как химические методы (совместное осаждение гидроокисей, карбонатов, оксалатов и др.), так и керамическая технология (синтез в твердой фазе) [2—7].

В статье приведены результаты исследований CGO, полученного твердофазным синтезом.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Синтез материала CGO

При синтезе по керамической технологии в качестве исходных компонентов использовались оксид церия CeO_2 марки ЦеО–Ж ТУ 48–4–523–90 и оксид гадолиния Gd_2O_3 марки ГдО–Д ТУ 48–4–524–90.

Исходя из стехиометрической формулы соединения, проводился расчет навесок компонентов, который показал, что для получения соединения данного состава потребуется, масс. %: CeO_2 89,5; Gd_2O_3 10,5. Для учета потерь, связанных с гигроскопичностью порошков, исходные оксиды предварительно прокаливались при температуре (700 ± 50) °С до постоянной массы.

Процесс синтеза включал следующие операции:

- взятие в соответствии со стехиометрическим составом навесок порошкообразных оксидов церия и гадолиния;

- механическое перемешивание порошков в планетарной мельнице "Pulverisette-7" при скорости 2000 об/мин, в течение 1 ч с последующим просеиванием композиции через сито с размером ячеек 90 мкм;
 - термообработку полученной порошкообразной композиции в течение 3 часов в атмосфере воздуха при температуре 1000 °С (1 стадия синтеза) и 1200 °С (2 стадия синтеза) с последующим измельчением спеков в фарфоровой ступке и просеиванием через сито с размером ячеек 90 мкм.
- Синтез вели в алундовых тиглях в атмосфере воздуха.

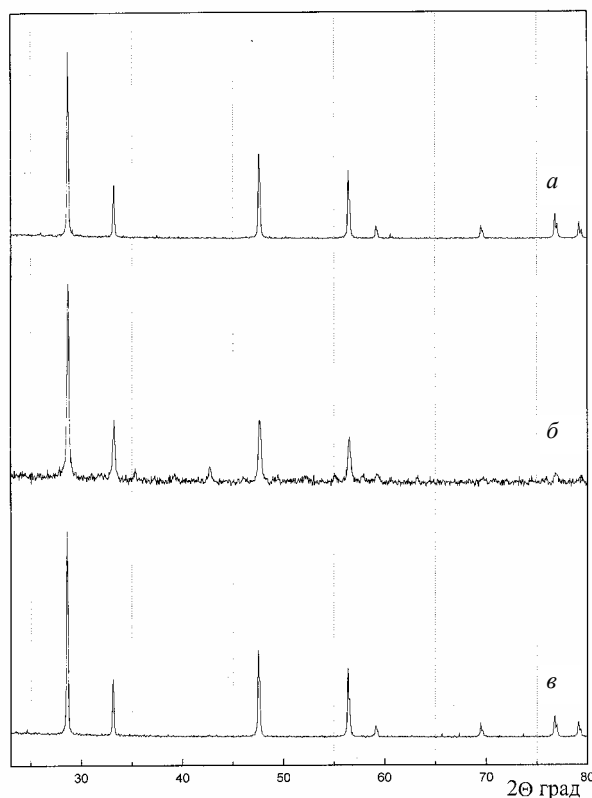


Рис. 1. Дифрактограммы исходных веществ и синтезированного твердофазным способом CGO:

a — CeO₂; *б* — Gd₂O₃; *в* — Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}

РФА исходных веществ CeO₂, Gd₂O₃ и синтезированного твердофазным способом по приведенному режиму CGO показывает:

- CeO₂ имеет кубическую сингонию с параметрами решетки $a = 5,409 \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки $V = 158,4 \text{ \AA}^3$, по карте 34–394 JCPDS параметры решетки составляют $a = 5,4114 \text{ \AA}$ и $V = 158,4 \text{ \AA}^3$;
- Gd₂O₃ также имеет кубическую сингонию с $a = 10,814 \text{ \AA}$, по карте 10–797 JCPDS $a = 10,813 \text{ \AA}$;
- параметры синтезированного вещества составляют $a = 5,4093 \text{ \AA}$ и $V = 158,3 \text{ \AA}^3$, что, учитывая возможные погрешности, практически соответствует параметрам исходного CeO₂ (рис. 1).

Количественное содержание гадолиния, определенное методом МРСА по сечению и поверхности спеченных образцов, составляет ~ 9,5 масс. %, что близко к вводимому при синтезах.

Измеренная пикнометрическая плотность порошков составляет 6,8—7,0 г/см³, средний размер частиц, полученных твердофазным синтезом — до 5 мкм.

1.2. Технология изготовления образцов электролита CGO

Технологию изготовления обрабатывали на дисках диаметром 28 мм и толщиной 2,7 мм.

В качестве исследуемых параметров были выбраны:

- качество приготовления композиции;
- плотность исходной заготовки;
- температурные режимы спекания;
- время спекания.

При использовании метода формования заготовки без применения технологической связки не удалось обеспечить желаемую плотность исходной заготовки, в связи с чем при приготовлении всех композиций применялась технологическая связка из парафина и воска (ПАВ) в количествах 94 масс. % и 6 масс. % соответственно. Было установлено, что минимальное содержание связки в композиции, обеспечивающее требуемые свойства шликера составляет 6 масс. %. Ввиду небольших навесок композиции, они готовились вручную, постепенно при перемешивании вводился в расплав связки (водяная баня, температура 80—85 °С) наполнитель, и состав тщательно перетирался. Охлажденный состав дважды пропусклся через сито с размером ячеек 90 мкм.

Исходные заготовки прессовались в прессформе компрессионного типа.

С предварительно обезжиренными рабочими поверхностями навеска состава подбиралась таким образом, чтобы высота исходной заготовки составляла $(3 \pm 0,1)$ мм.

Исходные заготовки подвергались утильному обжигу для удаления связки. Обжиг дисков проводился в засыпке из Al_2O_3 при подъеме температуры до 1000 °С по отработанному режиму. Нарушений целостности дисков, образования трещин, в том числе внутренних, не происходило. Спекание проводилось в печах "Термокерамика" с автоматическим регулированием подъема, выдержки и снижения температуры.

Для оптимизации процессов выбора режимов формования и спекания был применен метод дробного факторного эксперимента. В качестве переменных факторов были приняты температура спекания, удельное давление прессования исходной заготовки и время спекания. В качестве параметров оптимизации были выбраны плотность исходной заготовки, плотность спеченного образца и внешний вид спеченного образца.

В каждом эксперименте использовалось не менее 3 образцов. Режим охлаждения образцов после спекания был постоянный: снижение температуры печи до 900 °С со скоростью 100 °С/ч, затем охлаждение вместе с печью до температуры 30—40 °С ~5 часов.

Диски, отпрессованные при удельном давлении 400 МПа, как правило, имели отдельные микротрещины, расположенные одна над другой перпендикулярно приложению усилия прессования (рис. 2).

Давление прессования 200 МПа и температура спекания 1500 °С позволили получить материал плотностью менее 7,0 г/см³ (рис. 3). Заметного влияния длительности выдержки при температуре спекания не отмечено, влияние температуры сказывается более резко, проявляясь в цветовой неоднородности поверхности дисков, что определяется структурной неоднородностью по сечению. На рис. 3 хорошо видны "уплотнения", вызывающие эту неоднородность. Природа их не вполне ясна ввиду того, что по содержанию гадолиния, определенного методом МРСА, "уплотнения" и окружающие их участки практически не отличаются, максимальная разница составляет всего 0,3 %.

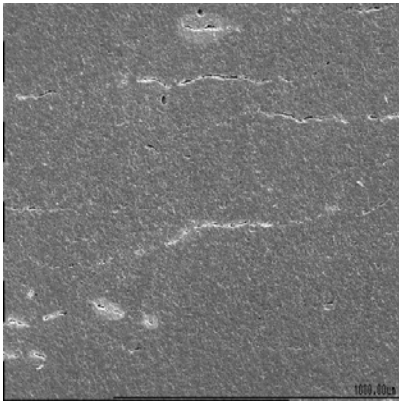


Рис. 2. Структура образца CGO, полученного при $P_{уд} = 400$ МПа, $T_{спек} = 1600$ °С

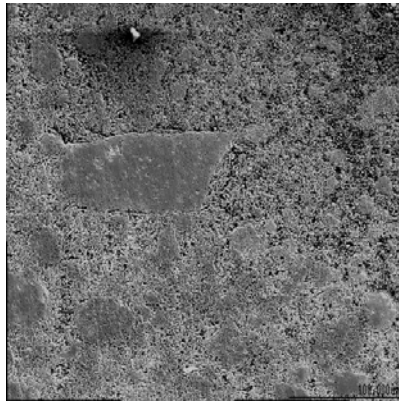
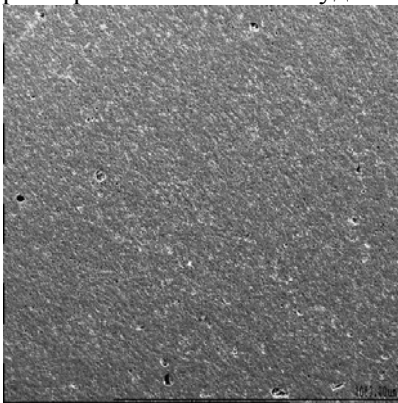
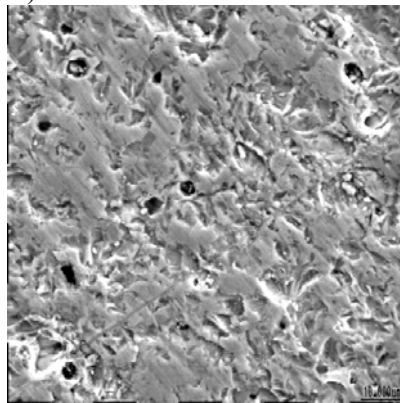


Рис. 3. Структура образца CGO, полученного при $P_{уд} = 200$ МПа, $T_{спек} = 1500$ °С

Лучше результаты получены при удельном давлении прессования 300 МПа и температуре спекания 1550 °С, хотя полностью избежать появления отдельных пор размером 20—30 мкм не удалось (рис. 4).



a



б

Рис. 4. Структура образца CGO, полученного при $P_{уд} = 300$ МПа, $T_{спек} = 1550$ °С. Увеличение: *a* — $\times 40$; *б* — $\times 700$

В процессе отработки технологии изготовления электролита подобраны состав и количество технологической связки для приготовления термопластичного шликера, определены условия введения и равномерного распределения наполнителя. Отработан температурный режим утильного отжига отформованных заготовок изделий.

При отработке технологических режимов формования и спекания CGO применен метод дробного факторного эксперимента, реализация которого позволила выбрать условия получения электролита с плотностью 7,05—7,07 г/см³ и прочностью при четырехточечном изгибе 87,0 МПа. Для получения однородного по структуре материала определяющей стала температура спекания 1550 °С.

1.3. Исследование свойств электролита при различных температурах

1.3.1. Прочность при четырехточечном изгибе

Особенностями механического поведения твердых электролитов является их высокая хрупкость и соответственно малые предельные деформации при разрушении [8, 9]. Методами оценки этих особенностей, чувствительными к изме-

нениям технологии изготовления электролитов, могут служить испытания на растяжение и изгиб.

Испытания на растяжение более предпочтительны, с точки зрения соблюдения условия однородности напряженного состояния [10] и, следовательно, получения более объективных характеристик материалов. В свою очередь, испытания на изгиб проще организовать, особенно при высоких температурах, и они достаточно информативны, если имитация условий работы материала в конструкции реализована при испытании по схеме 4 — точечного изгиба [11, 12].

Электролит CGO имеет прочность при изгибе (при 20 °С) на уровне 87 МПа. Повышение температуры испытаний до 500 и 800 °С приводит к повышению прочности до 96 и 112 МПа соответственно. Испытания при каждой температуре проводились на 5 образцах. Разброс значений прочности примерно одинаков при всех температурах.

Максимальный прогиб образцов во всех случаях имеет значения в пределах от 0,06 до 0,10 мм при значительном разбросе в пределах каждой выборки.

Испытания при 20 °С образцов, полированных с 2 (параллельно приложению нагрузки) и 4 сторон после их разрезки и отожженных после полировки при 1000 °С, показали заметное повышение прочности электролита на 24 и 40 % соответственно, что говорит о влиянии характера обработки поверхности образца на прочность.

1.3.2. Коэффициент линейного термического расширения образцов

КЛТР связан с приращением длины образца при температуре практически линейной зависимостью (таблица, рис. 5).

КЛТР образцов электролита CGO с учетом доверительного интервала при вероятности 95 %

| Состав | КЛТР · 10 ⁶ , 1/ °С | | | |
|--------|--------------------------------|------------|------------|------------|
| | 200 °С | 400 °С | 600 °С | 800 °С |
| CGO | 10,2 ± 0,4 | 11,1 ± 0,5 | 11,4 ± 0,5 | 11,9 ± 0,8 |

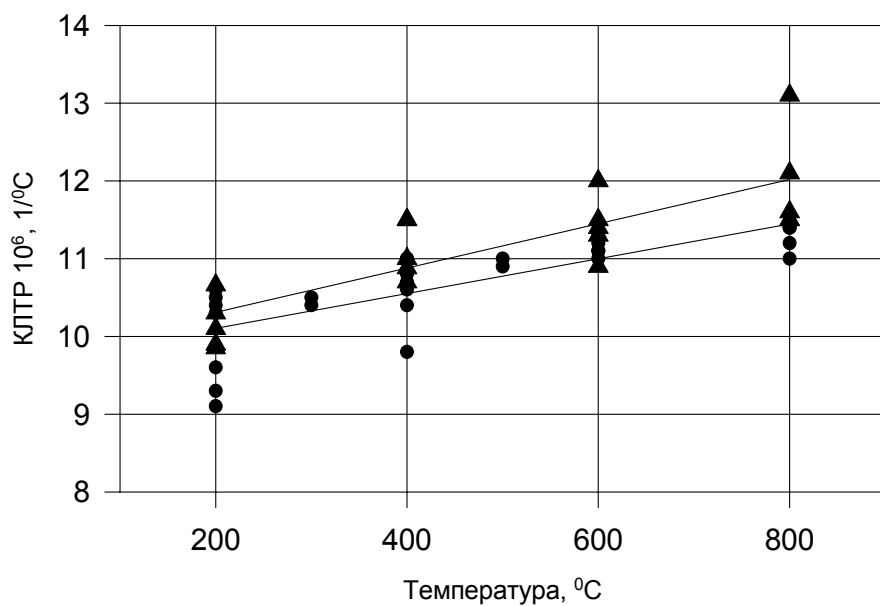


Рис. 5. Зависимость КЛТР электролитов CGO(▲) и CGO + 0,85 % GAO (●) от температуры

1.3.3. Электропроводность электролита

Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом на образцах керамики CGO в атмосфере воздуха при различных температурах (рис. 6), два образца были испытаны в атмосфере водорода, увлажненного при 20 °C.

Удельное значение электропроводности CGO в водороде при 600 °C составляет 0,015 См/см. При температуре выше 700 °C в среде водорода происходит разрушение электролита.

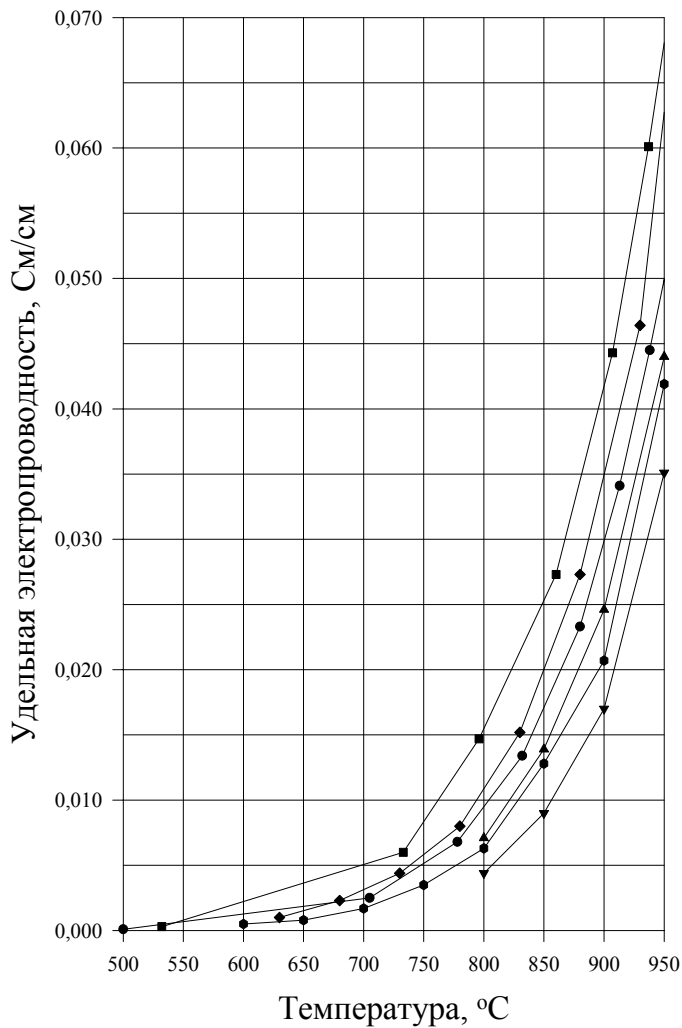


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности образцов CGO от температуры в атмосфере воздуха

2. ВЫВОДЫ

Результаты выполненной работы показали:

1. Синтез порошка электролита $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ можно осуществить твердофазным методом. В результате синтеза образуется твердый раствор на основе решетки CeO_2 , имеющий кубическую сингонию с параметрами решетки, близкими CeO_2 . Исследования порошка показали, что содержание гадолиния в нем соответствует требуемому, пикнометрическая плотность составляет $6,8\text{—}7,0\text{ г/см}^3$, размер частиц — до 5 мкм.
2. Отработка технологии формования заготовок проведена с учетом достижения равномерного распределения электролита в шликере. Режимы спекания установлены по результатам реализации матрицы планирования. В качестве основных параметров оптимизации выбраны плотность, прочностные свойства электролитов при 20 °C и электропроводность.

3. В интервале температур 20—800 °С прочность электролита повышается с 87,0 до 112,0 МПа, КЛТР электролита при одинаковых температурах находится на одном уровне, с повышением температуры от 200 до 800 °С их значения монотонно возрастают с $10,2 \cdot 10^{-6}$ до $11,9 \cdot 10^{-6}$ 1/°С соответственно. Электропроводность электролита СГО в воздушной среде при 800 °С и $8,9 \cdot 10^{-3}$ См/см и $15,0 \cdot 10^{-3}$ См/см в среде водорода. При температуре выше 700 °С в среде водорода происходит разрушение электролита.

ССЫЛКИ

1. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. — Л.: Наука. — 1969. — Т. 1.— 297 с.
2. Лихоманова Н.А., Торопов Ю.С., Третникова М.Г. Исследование возможности получения твердых электролитов на основе $\text{CeO}_2\text{-SrO}$ // Огнеупоры. — 1991. — № 12. — С. 9—11.
3. Снегирев А.И., Зуев М.Г., Пивоваров В.И. Керамика на основе оксидов циркония, иттрия, церия с повышенной электропроводностью // Огнеупоры. — 1992. — № 1. — С. 7—9.
4. Бакунов В.С., Балкевич В.А., Власов А.С. и др. Керамика из высокоупорных окислов. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.
5. Новая керамика / Под ред. П.П. Будникова. — М.: Издательство литературы по строительству, 1969. — 20 с.
6. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будников, Д.Н. Полубояринова. — Издательство литературы по строительству. — М., 1972. — 373 с.
7. Riess J., Braunstein D., Tannhauser D.S. // J. Am. Ceramic Soc. 64, 479 (1981).
8. Гогоци Г.А. Проблема аттестации машиностроительной керамики по показателям ее прочности // Вестник машиностроения. — 1989. — № 8.— С. 27.
9. Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика / Пер. с англ. под ред. А.С. Власова. — М.: Металлургия, 1980. —256 с.
10. Феодосьев В.И. Сопротивление материалов, изд. 5, М.: Физматгиз, 1980.
11. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические и электротехнические. Методы испытаний. — М., 1988. — 40 с.
12. Испытание материалов: Справочник под ред. Х. Блюмендауэра / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1979. — 448 с.

Работа финансирована Аргоннской национальной лабораторией,
г. Аргонн, США, контракт № 971762404.