

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ТОТЭ ИЗ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОПОРОШКА

В.Ф. Чухарев, В.В. Кулаев, И.Г. Лукашенко, А.Д. Закутнев, А.П. Ткаченко

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

Приведены результаты исследования электрических характеристик образцов ТОТЭ с электролитом из керамики YSZ, изготовленных по разным технологиям с применением исходного нанопорошка. Максимальный уровень плотности мощности (до 560 мВт/см²) достигнут на ТОТЭ с электролитом из керамики YSZ, изготовленной из нанопорошка, полученного методом лазерного испарения с применением магнитно-импульсного компактирования. При снижении температуры испытания до 800 °С уровень плотности мощности ТОТЭ составил 290 мВт/см², что соответствует уровню плотности мощности на ТОТЭ с электролитом из микропорошка YSZ при температуре 950 °С.

Изучению нанопорошков с характерным структурным размером менее 100 нм в последнее время уделяется большое внимание. Использование порошков с размером зерен до 100 нм дает возможность достичь высоких показателей прочности, твердости и проявления структурной сверхпластичности в хрупких материалах.

Большой интерес вызывает исследование электрических характеристик твердых электролитов на основе нанопорошков YSZ.

Кубическая фаза в электролитах на основе нанопорошков начинает образовываться уже при температуре 1100 °С, что позволяет расширить технологические варианты изготовления ТОТЭ. Уменьшение зерна в твердых электролитах приводит к появлению процессов массопереноса при меньших температурах.

Доведение до практического применения данных электролитов в электрохимических установках в настоящее время сдерживается не только из-за недостаточности проведенных исследований их функциональных свойств, но и из-за отсутствия промышленных технологий изготовления деталей с необходимыми функциональными свойствами.

Целью данной работы являлось изучение электрических характеристик образцов ТОТЭ с электролитом на основе керамики YSZ, изготовленной с применением нанопорошка.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе определялись электрические характеристики образцов ТОТЭ, имеющих форму круглой пластины диаметром 26 мм. Испытания производились в специально сконструированном приспособлении (рис. 1).

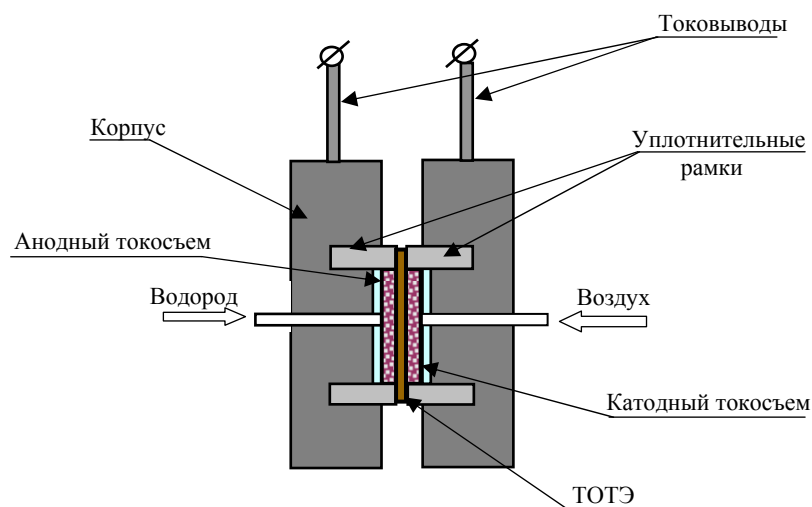


Рис. 1. Схема размещения образца ТОТЭ в испытательном приспособлении

Электрическая изоляция электродов от корпуса и герметизация газовых полостей производилась рамками из муллитокремнеземистого картона. Коммутация электродов и токовыводов осуществлялась с помощью газопроницаемых многоточечных токосъемов. Приспособление с установленным в нем образцом помещалось в рабочее пространство электронагревательной печи. Температуру измеряли термопреобразователем типа ХА (хромель — алюмель). Скорость нагрева до рабочей температуры не превышал 300 °С/ч. При нагреве в анодное пространство подавался аргон. При достижении рабочей температуры аргон замещался на водород. В процессе испытания в катодное пространство подавался воздух.

При испытании измеряли:

U_0 — напряжение разомкнутой цепи, В;

η — суммарную поляризацию электродов (определяли осциллографическим способом), В.

В работе использовались условные обозначения:

$S_{\text{раб}}$ — рабочая площадь электродов, см²;

j_{max} — максимальная плотность тока ТОТЭ, $j = I_{\text{max}} / S_{\text{раб}}$, А/см²;

$P_{\text{уд}}$ — удельная мощность ТОТЭ, $P_{\text{уд}} = P_{\text{max}} / S_{\text{раб}}$, Вт/см²;

η_{pmax} — расчетная величина поляризационных потерь ТОТЭ для режима максимальной мощности;

I_{max} , P_{max} , η_{pmax} — рассчитаны по результатам измерений ВАХ.

Образцы электролита в поперечном сечении пластин изучались на полированных микрошлифах в режиме растровой электронной микроскопии на микронзонде JAMP-30 с анализирующей системой AN10 000.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Образцы и результаты их исследований

Исследование электрохимических характеристик производилось на образцах ТОТЭ (рис. 2).

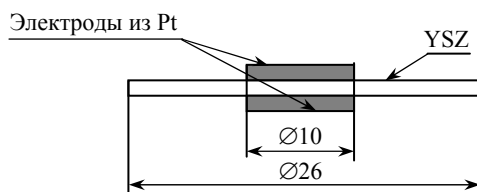


Рис. 2. Конструкция образца ТОТЭ

Несущей основой образца ТОТЭ являлся диск из YSZ, имеющий толщину 0,5–0,8 мм. На наружные поверхности диска из YSZ методом распыления наносился слой пористой платины, который припекался в окислительной атмосфере при температуре 1100 °С в течение 30 минут. Удельная масса пористой платины составляла 0,1–0,15 мг/см². Для снижения поляризационных потерь электроды — анод и катод — активировались оксидами церия и празеодима.

Использовались образцы ТОТЭ, электролиты которых были изготовлены различными способами (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика образцов ТОТЭ

Способ изготовления исходного порошка YSZ	Способ компактирования	Режим спекания твердого электролита	Толщина твердого электролита, мм	Характеристика ТОТЭ		
				$\eta_{уд}$, СМ/СМ	J_{max} , А/СМ ²	$P_{уд}$, МВт/СМ ²
Лазерное испарение	Магнитно-импульсное	$T = 1360$ °С; в течение 45 мин	0,50–0,55	0,111–0,132	1,05	550
Смесь микро- и нанопорошка, полученного хим. способом	Компрессионное прессование	$T = 1375$ °С; в течение 60 мин	0,55	0,097–0,100	0,95	500
Смесь микро- и нанопорошка, полученного лазерным испарением	Компрессионное прессование	$T = 1375$ °С; в течение 60 мин	0,72–0,73	0,042–0,066	0,30	160

Примечание. Экспериментальные данные приведены по результатам трех испытаний усредненно.

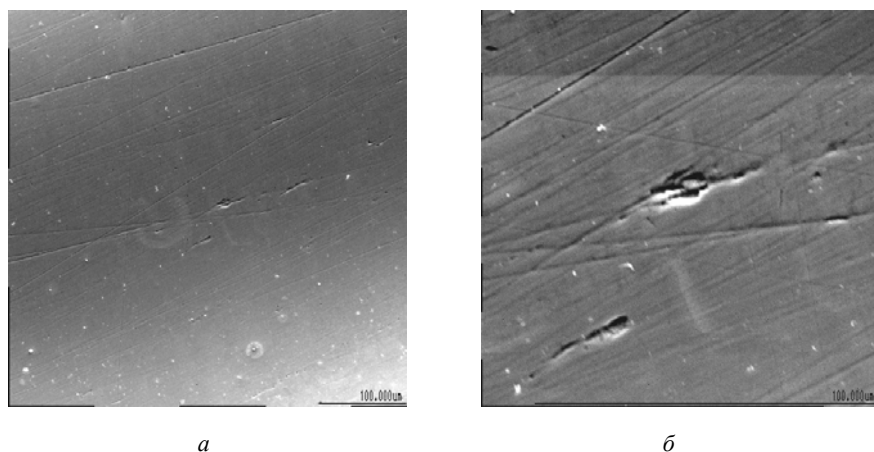
*a**б*

Рис. 3. Поперечное сечение образцов керамики YSZ из нанопорошка, изготовленного лазерным способом, при различных увеличениях:

a — $\times 470$; *б* — $\times 150$

2.2. Обсуждение результатов исследования

Анализ образцов керамики YSZ, полученной из смеси микро- и нанопорошка, показал существенную зависимость качества керамики от способа изготовления нанопорошка.

Наименьшее количество дефектов (поры диаметром 2—5 мкм) имели образцы из нанопорошка, полученного способом лазерного испарения (рис. 3)

В образцах с добавками нанопорошка, полученного лазерным способом, по всему сечению наблюдались протяженные, извилистые, местами сливающиеся полости шириной (1—2) мкм. Прослеживалось чередование их с шагом ~ 100 мкм (рис. 4).

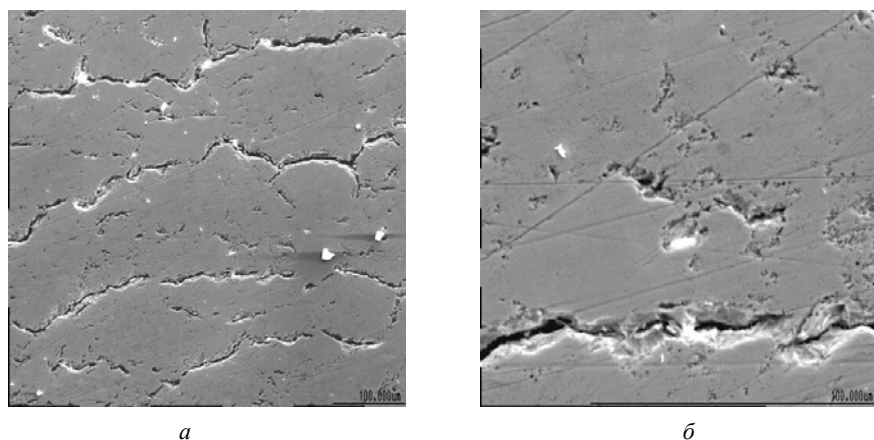
*a**б*

Рис. 4. Поперечное сечение образцов керамики YSZ из смеси микро- и нанопорошка, полученного лазерным испарением, при различных увеличениях:

a — $\times 150$; *б* — $\times 570$

В образцах с добавками нанопорошка, полученного химическим способом, подобные области не обнаружены (см. рис. 5).

Результаты исследований показали, что чем меньше дефектов имел электролит, тем выше были электрические характеристики ТОТЭ на его основе.

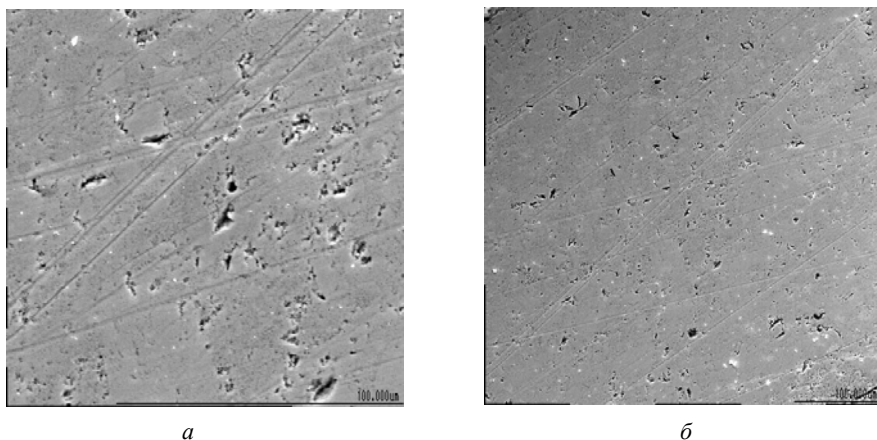


Рис. 5. Поперечное сечение образцов керамики YSZ из смеси микро- и нанопорошка, изготовленного химическим способом, при различных увеличениях:

a — $\times 120$; *б* — $\times 470$

Максимальными удельными электрическими характеристиками обладали образцы ТОТЭ, электролиты которых изготовлены из нанопорошка, полученного методом лазерного испарения и скомпактированные магнитно-импульсным методом. Плотность мощности для этой группы образцов составила $530\text{--}560\text{ мВт/см}^2$ (рис. 6).

Несколько меньшими удельными характеристиками обладали образцы ТОТЭ, электролиты которых изготовлены из смеси микро- и нанопорошка, полученного химическим методом, скомпактированные методом компрессионного прессования. Плотность мощности в этой группе образцов $\sim 500\text{ мВт/см}^2$ (рис. 7).

Наименьшая плотность мощности ($160\text{--}200\text{ мВт/см}^2$) получена на образцах, электролиты которых изготовлены из смеси микро- и нанопорошка, полученного лазерным испарением, скомпактированных методом компрессионного прессования (рис. 8).

На трубчатых ТОТЭ на основе электролита YSZ, полученного из микропорошка по шликерной технологии, достигнута плотность мощности 200 мВт/см^2 при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Такой уровень плотности мощности был получен на ТОТЭ с электролитом YSZ, изготовленным как из нанопорошка, так и из смеси микро- и нанопорошков, уже при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 9, 10, табл. 2).

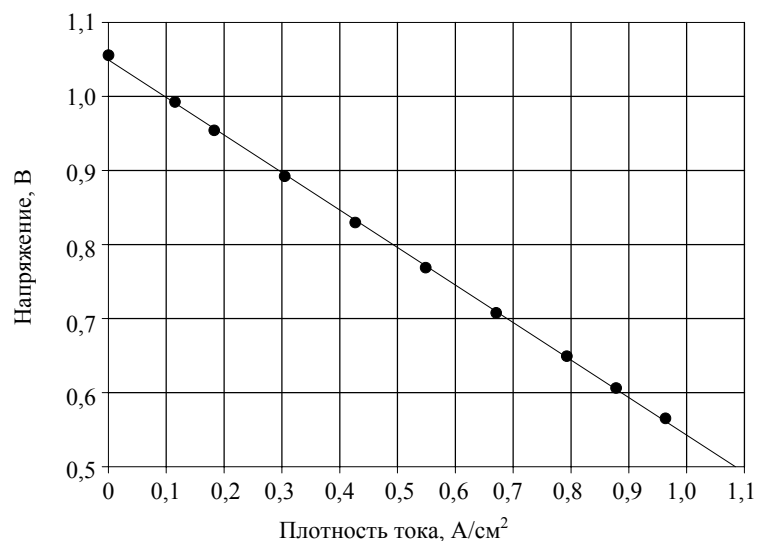
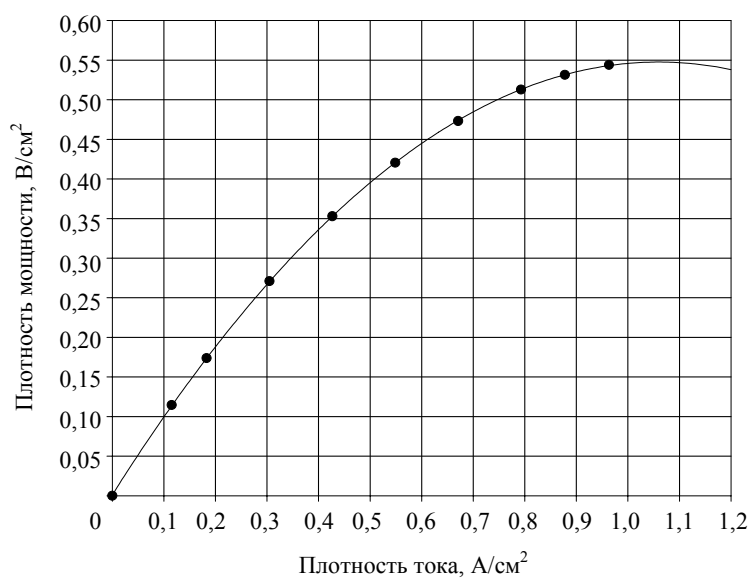
*a**б*

Рис. 6. Усредненные вольт-амперная характеристика (*a*) и зависимость плотности мощности от плотности тока (*б*) образцов ТОТЭ из керамики YSZ на основе нанопорошка, полученного методом лазерного испарения с применением МИ-прессования

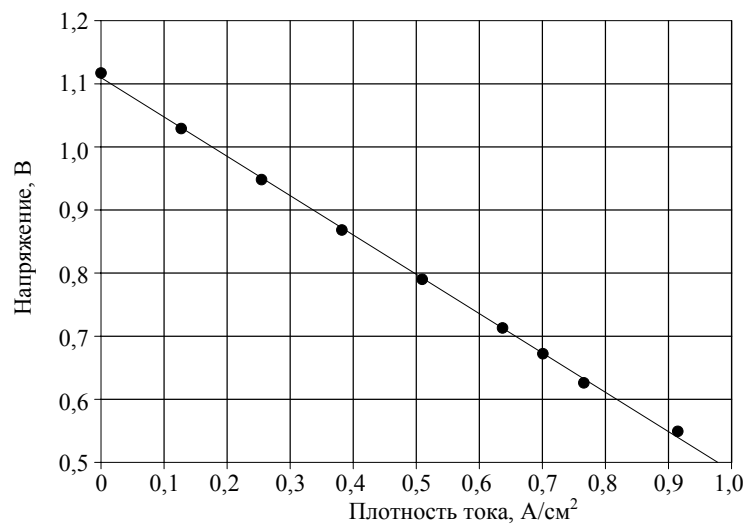
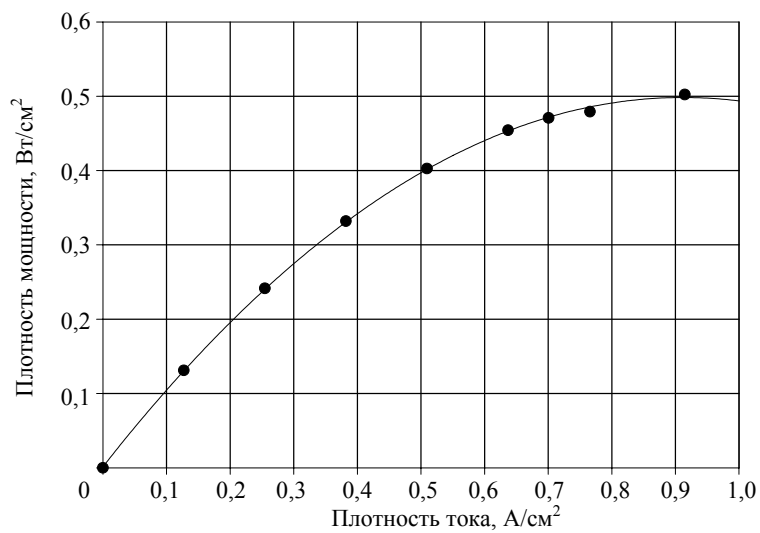
*a**б*

Рис. 7. Усредненные вольт-амперная характеристика (*a*) и зависимость плотности мощности от плотности тока (*б*) образцов ТОТЭ из керамики YSZ на основе смеси микро- и нанопорошка, полученного химическим методом с применением компрессионного прессования

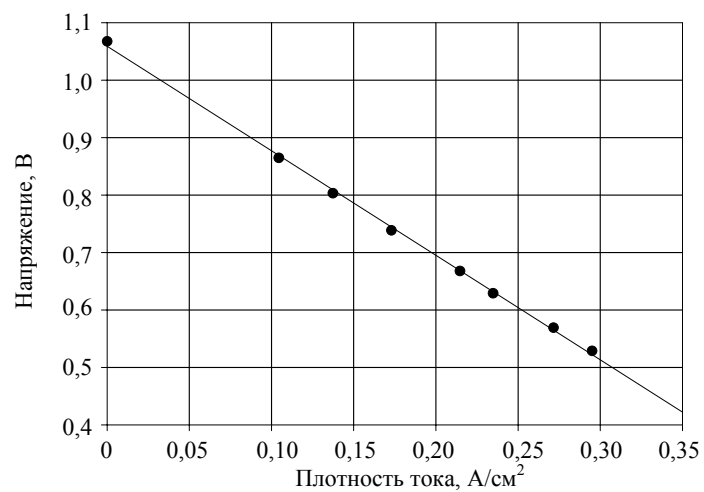
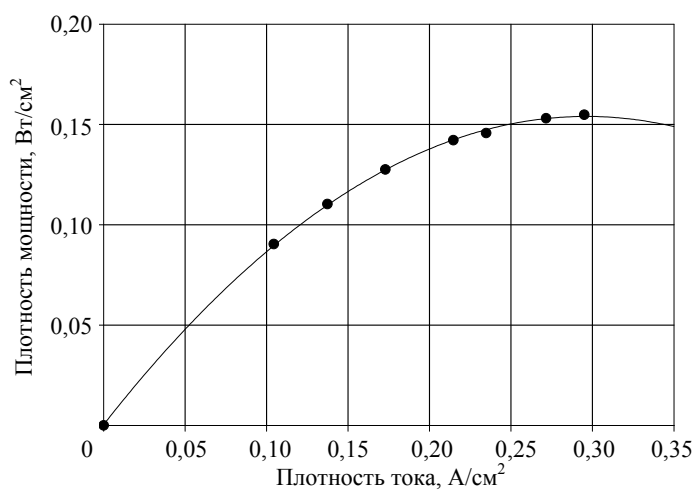
*a**б*

Рис. 8. Усредненные вольт-амперная характеристика (а) и зависимость плотности мощности от плотности тока (б) образцов ТОТЭ из керамики YSZ на основе смеси микро- и нанопорошка, полученного методом лазерного испарения с применением компрессионного прессования

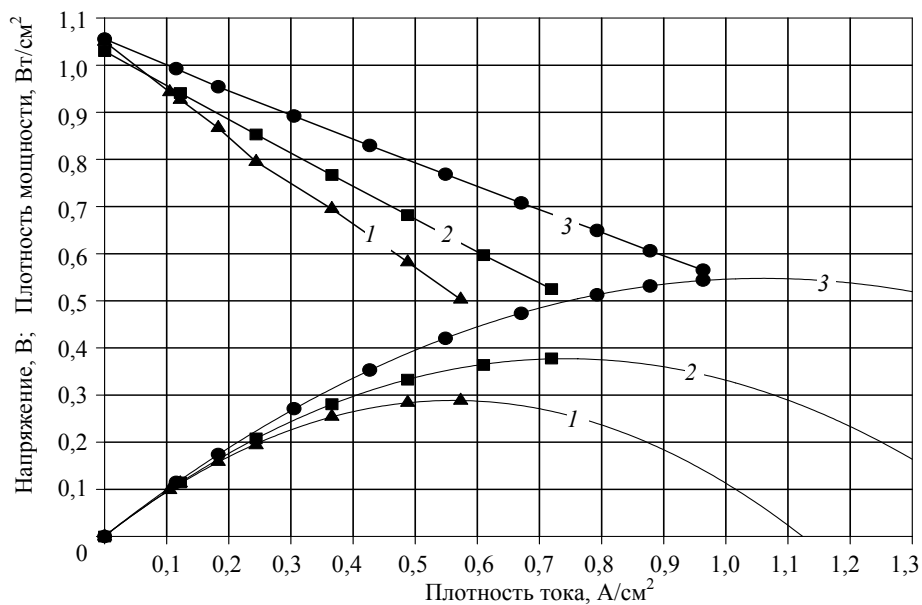


Рис. 9. Вольт–амперная характеристика и зависимость плотности мощности от плотности тока образцов ТОГЭ из керамики YSZ, полученной лазерным испарением, измеренные при температурах: 1 — 800 °С; 2 — 850 °С; 3 — 900 °С

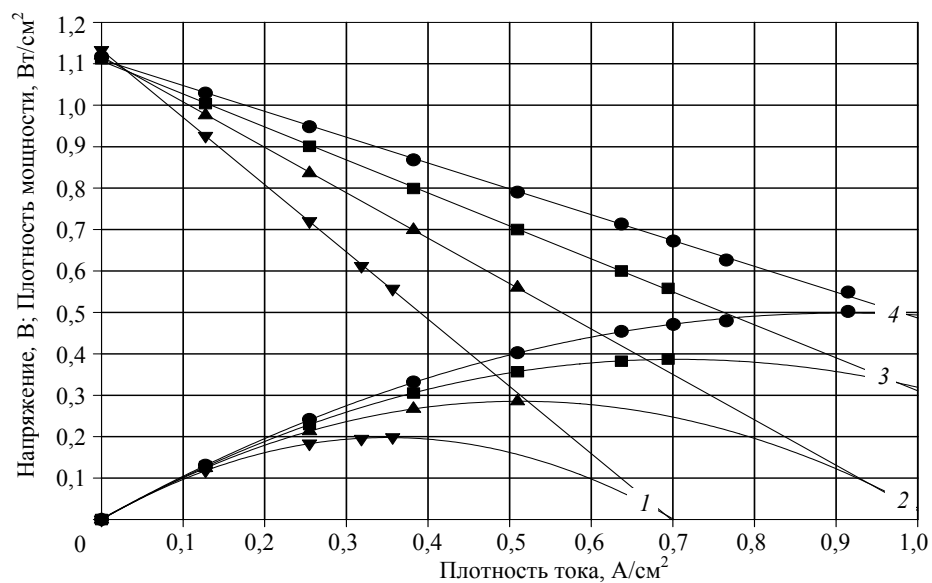


Рис. 10. Вольт–амперная характеристика и зависимость плотности мощности от плотности тока образцов ТОГЭ из керамики YSZ, полученной из смеси микро– и нанопорошков, при температурах: 1 — 800 °С; 2 — 850 °С; 3 — 900 °С; 4 — 950 °С

Таблица 2

Плотность мощности образцов ТОТЭ при различных температурах испытания

Способ изготовления электролита образца ТОТЭ	Плотность мощности, мВт/см ²		
	950 °С	850 °С	800 °С
Из нанопорошка, полученного методом лазерного испарения, скомпактированного магнитно–импульсным методом	550	380	290
Из смеси микро– и нанопорошка, полученного химическим методом, скомпактированной методом компрессионного прессования	500	290	200

3. ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования образцов ТОТЭ, электролиты которых изготовлены с применением нанопорошков YSZ.
2. На образцах ТОТЭ получены плотности мощности от 160 до 560 мВт/см² в зависимости от способа изготовления электролита.
3. Использование в ТОТЭ и ЭУ разработанных нанопорошков YSZ и керамики на их основе позволяет:
 - снизить температуру синтеза керамики YSZ на 100—200 °С, что значительно уменьшит энергозатраты при производстве ТОТЭ и повысит ресурс работы термического оборудования;
 - применить принципиально новые технологии изготовления ТОТЭ, совмещающие припекание анода и катода в едином термическом цикле спекания твердого электролита;
 - в 1,5—2 раза снизить количество ТОТЭ в разрабатываемых ЭУ за счет повышения плотности мощности или при прежнем количестве ТОТЭ снизить рабочую температуру ЭУ до 800 °С.

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