

ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПЛАНАРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Ю.Н. Клещев, Г.В. Студеникин, Т.В. Мохонь,
Г.В. Лукашенко, И.Г. Ефремова*

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

Приведены данные по отработке технологии изготовления пластин твердого электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для планарных топливных элементов. Показаны количественный и качественный состав термопластичного шликера, условия утильного отжига и высокотемпературного спекания, обеспечивающие требуемую плотность YSZ.

Планарные твердооксидные топливные элементы, с точки зрения технологии изготовления, имеют ряд преимуществ по сравнению с трубчатым ТОТЭ. В частности, при использовании планарных ТОТЭ упрощаются операции нанесения электродных покрытий и появляется возможность изготовления в едином цикле спекания твердого электролита с анодным покрытием [1].

Диоксид циркония является основным материалом для изготовления твердых электролитов, применяемых в топливных элементах. Особенностью циркониевой керамики является высокая прочность и химическая стабильность наряду с хорошей электропроводностью [2, 3].

Температура плавления диоксида циркония ~ 2700 °С. До достижения точки плавления диоксид циркония проходит через три кристаллические модификации: моноклинную α , при обычной температуре, тетрагональную β при 1000 — 1250 °С и кубическую γ в интервале температур от ~ 1900 до 2250 — 2700 °С [2, 4].

Все кристаллические формы ZrO_2 при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую по схеме: $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$. При образовании твердого раствора диоксида циркония с соединениями из элементов, радиус ионов которых близок радиусу ионов циркония, например: CaO, MgO, Y_2O_3 и т. д., кристаллы диоксида циркония всегда сохраняют кубическую модификацию и тем самым предотвращают аномальные расширения и усадку, что и предопределило использование YSZ в качестве электролитного материала [4].

В конструкции планарного ТОТЭ твердый электролит является несущим элементом, к которому, наряду с плотностью, прочностью и непроницаемостью для газов, предъявляются высокие требования по равнотолщинности и неплоскостности.

Цель данных исследований состояла в отработке технологий формования и спекания, позволяющих получить газоплотные пластины YSZ размером $50 \times 50 \times 0,4$ мм с неплоскостностью не более 0,2 мм.

1. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАНИЯ ПЛАСТИН ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Анализ литературных данных показывает [5—12], что формование керамических пластин производится либо поливом на движущуюся ленту, либо раскаткой на вальцах специально подобранных масс.

Во всех случаях массы содержат органическое связующее, которое для лучшего распределения в порошке (наполнителе) вводится в виде раствора в органическом растворителе. В качестве связки могут быть использованы: парафин, поливиниловый спирт, различные производные метилцеллюлозы, декстрин и т. д. [5—8]. Применяются и связки, вводимые в виде раствора в органическом растворителе, легко удаляемом при сушке керамической массы, например, растворы каучука в бензине, воска в четыреххлористом углероде и т. п. [13—22]. Количество вводимого связующего определяется видом и размером частиц наполнителя, требованиями к керамическому изделию, условиями обращения с "сырой" пластиной и др., но всегда имеется стремление свести его к минимально допустимому, чтобы повысить плотность упаковки частиц наполнителя в "сырой" пластине. Плотность упаковки частиц повышается при раскатке.

Обеспечение необходимой толщины пластины 0,4—0,5 мм с неплоскостностью не более 0,2 мм требует так же отдать предпочтение методу раскатки как более подходящему для достижения указанной геометрии, несмотря на его более длительный технологический цикл.

В данной работе процесс формования пластин твердого электролита велся, способом вальцевания композиций из порошка YSZ и термопластичной связи. Процесс формования включал следующие технологические операции:

- приготовление раствора связующего;
- введение в раствор связующего наполнителя и гомогенизации массы;
- вальцевание шликера и формование заготовок пластин;
- калибровка заготовок пластин.

В качестве связующего материала опробовались три вида полимеров: полиизобутилен, полистирол и нитрильный каучук. При использовании полиизобутилена наблюдалась высокая липкость к стали и низкая прочность пластин-полуфабрикатов, приводящая к трудностям формования пластин и расслоению их на валках при толщинах менее 0,6 мм. Нитрильный каучук обладал заметной липкостью к стали, что затрудняло формование пластин.

Предпочтение было отдано полистиролу, при этом были учтены его следующие свойства: хорошая растворимость в негорючих и малотоксичных растворителях, способность к пластикации и т. д. Полистирол растворяется в эфирах, спиртах и хлорированных углеводородах. Из указанных растворителей был выбран хлорсодержащий растворитель — тетрахлорэтан. Для установления оптимального количества связующего в термопластичном шликере был проведен ряд рецептов, указанных в таблице.

Рецептуры термопластичного шликера

№	Компонент	Рецептура			
		1	2	3	4
		Содержание, об. %			
1	Полистирол	40	47	28	40
2	Дибутилфталат	—	—	12	7
3	YSZ	60	53	60	53

Приведенные рецептуры опробованы в общей схеме изготовления "сырых" пластин–полуфабрикатов. В качестве контролируемых параметров приняты: пластичность составов в процессе вальцевания, минимально достигаемая толщина пластины, возможность межоперационного обращения с пластинами. Рецептуры 1 и 4, содержащие 40 об. % связки, не обладают хорошей пластичностью, по краям формируемых пластин образуются протяженные трещины, составы заметно "сухие". Рецепт 2, при хорошей пластичности, несколько жестковат: при прокатке пластин с переходами толщины 0,1 мм приходится прилагать значительные усилия на приводной валок вальцев, что отрицательно сказывается на качестве поверхности пластины (образование волны). Добавка пластификатора при уменьшении содержания полистирола положительно сказывается на процессе прокатки и качестве пластины, но при малых толщинах возникают неудобства при обращении с пластинами из-за невысокой жесткости. Исходя из полученных результатов, рецептура состава была несколько изменена по сравнению с опробованными, а именно: содержание связующего было принято 45,5 об. % при соотношении полистирола : дибутилфталат — 7 : 3 масс. долей.

Раствор связующего готовился с предварительным расчетом навески всех компонентов для получения 10 масс. % раствора связующего. Навеска полистирола была засыпана в требуемый объем растворителя, оставлена на 2—3 часа для набухания, затем доведена до растворения взбалтыванием. В качестве пластификатора использовался дибутилфталат, который добавлялся при встряхивании. Раствор хранился в герметичной емкости (срок хранения раствора определяется скоростью испарения растворителя и может корректироваться его добавлением).

Для требуемого количества состава, включающего 45,5 об. % связующего и 54,5 об. % наполнителя, были рассчитаны навески компонентов. Наполнитель вводился в связующее при перемешивании. Состав переливался в барабан шаровой мельницы, загружались мелящие тела из диоксида циркония, и проводилось перемешивание в течение 2—3 часов. Шликер затем вакуумировался, выливался на подложку (фторопласт, лавсан, полиэтилен) и подвергался сушке. Полученный лист термопластичного шликера разрезался на полосы, которые складывались между собой и вальцевались постепенным уменьшением зазора между валками.

Для вальцевания и прокатки использовались механические вальцы, входящие в комплект лабораторной установки "САМЛ", и ручные лабораторные

вальцы. Периодически лента складывалась вдвое и пропускалась через зазор, равный $\sim 2/3$ толщины вальцуемой ленты.

При достижении толщины ленты, превышающей заданную на 0,4—0,5 мм, прокатка велась с уменьшением зазора между валками на 0,05 мм до получения требуемого размера.

При вальцевании и прокатке необходимо соблюдение следующих условий:

- избегать попадания воздушных пузырьков внутрь пластины;
- не допускать "косой" прокатки пластины;
- исключать попадание посторонних включений в пластины;
- строго регулировать зазор между валками.

Из полученных лент механическим путем с учетом усадок вырезали пластины–полуфабрикаты.

2. ОБЖИГ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН–ЗАГОТОВОК

В технологии изготовления керамических изделий с использованием термопластичных связок чаще всего используют двухстадийный обжиг. При этом удаление связки из заготовок (полуфабрикатов) обычно выполняют в порошкообразном минеральном адсорбенте [5, 8—14].

2.1. Удаление технологической связки

Процесс удаления технологической связки — один из важнейших этапов технологии изготовления керамических изделий.

Удаление технологической связки происходит как путем миграции массы в жидком виде в адсорбент, так и испарением и разложением ее. Рекомендуемое время термообработки малогабаритных изделий (толщиной до 10 мм) при частичном удалении связки составляет 6—14 ч, а при полном 18—22 ч, без учета времени, необходимого для охлаждения полуфабрикатов [11].

Начальный период удаления связки сопровождается двумя противоположными явлениями: с одной стороны, понижением вязкости системы при нагреве изделия и, с другой стороны, повышением вязкости системы и увеличением ее механической прочности, связанными с уменьшением количества связки в отливке. При нагревании полуфабриката технологическая связка расплавляется и под действием разности потенциалов массопереноса контактирующих тел переходит в адсорбент. Мигрирующая из отливки связка сорбируется вначале порами и капиллярами прилегающего к контактной плоскости слоя адсорбента, затем продвигается вглубь последнего и сорбируется развитой поверхностью его глубинных слоев [5, 8—13].

Особенностью утильного отжига пластин–полуфабрикатов YSZ является их склонность к короблению. Причины такого поведения тонких пластин обусловлены как неоднородностью кристаллической структуры спекаемого материала на микроуровне, так и разноплотностью "сырой" пластины на макроуровне. Практически из-за шероховатости поверхности подставки ("огнеприпаса") столкнулись при спекании с таким явлением, как "затрудненная усадка", приводящая

к разрушению пластины. Для получения после утильного отжига качественных пластин необходимо создать оптимальные условия для свободного выхода газа по всей поверхности изделия, для чего отжиг проводить в порошкообразном адсорбенте. В данном случае в качестве адсорбирующего агента использовали порошкообразный оксид алюминия. Пластины–полуфабрикат помещали на тщательно отшлифованную поверхность "огнеприпаса" — пористую пластину из Al_2O_3 .

Выбор режима утильного отжига проводили по данным, полученным в результате дериватографического анализа образцов термопластичного шликера. Полученные результаты позволили назначить следующий температурный режим удаления полистирольной связки:

- подъем от комнатной температуры до 400 °С со скоростью 1 °С/мин;
- подъем от 400 до 600 °С со скоростью 1,5 °С/мин;
- подъем от 600 до 900 °С (1000 °С) со скоростью 2,5 °С/мин.

2.2. Спекание керамических пластин

Процесс спекания керамического материала является последней стадией в технологии производства керамических изделий.

С ростом температуры увеличивается диффузия химических компонентов, при этом движущей силой спекания является снижение поверхностной энергии порошков. В общем случае керамический порошок с более мелкими размерами зерен спекается при более низкой температуре и до более высокой плотности. Однако чем мельче размер зерен керамического порошка, тем больше проявляется его тенденция к агломерации. Спекание зерен в агломерате происходит при более низкой температуре, чем спекание агломератов между собой, в результате чего между такими агломератами остаются поры даже после спекания при очень высоких температурах. Поэтому при производстве керамических материалов для достижения высокой плотности необходим обязательный контроль дисперсности исходного порошка и условий спекания [22].

Образцы пластины после утильного отжига и тщательной очистки от порошкообразного адсорбента поступали на окончательное спекание. Спекание проводилось на тех же "огнеприпасах" при температуре 1550 °С при следующих температурных режимах:

- нагрев от комнатной температуры до 1550 °С со скоростью 5 °С/мин;
- выдержка при 1550 °С в течение 2 ч;
- охлаждение с 1550 до 900 °С со скоростью 5 °С/мин;
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью ~10 °С/мин.

Плотность полученных пластин составила 5,7—5,8 г/см³ с усадкой по размерам ~20 % и по толщине ~16 %, газопроницаемость ~10⁻¹¹ см²/сек · атм. Электротехнические характеристики при температуре 950 °С составили:

$$P_{\max} = 0,44 \text{ Вт}, \quad J = 89,38 \text{ мА/см}^2, \quad P_{\text{уд}} = 38,9 \text{ МВт/см}^2, \quad \eta = 200 \text{ МВ.}$$

3. ВЫВОДЫ

Представленный выше технологический процесс позволяет получить газоплотные пластины из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, размером $50 \times 50 \times 0,4$ мм, плотностью $5,7\text{—}5,8$ г/см³, при достаточно уровне электрохимических характеристик.

ССЫЛКИ

1. Drenckahn W., Greiner H. Ivers-Tiffée E. Siemens Power Goarnal. — 1994. — № 4. — P 36—38.
2. Тонкая техническая керамика / Под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986.
3. Перфильев М.В. и др. Высокотемпературный электролиз газов. — М.: Наука, 1988. — С. 41—43.
4. Рутман Д.С. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. — М.: Металлургия, 1985.
5. Каллига Г.П. Литье циркониевых огнеупорных изделий. — М.: Металлургия, 1964.
6. Горелов В.П. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2\text{—}Y_2O_3$ в области малых содержаний окиси иттрия // Физическая химия солевых расплавов и твердых электролитов УНЦ АН СССР. — 1978. — 69 с.
7. Добровольский А.Г. Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1983.
8. Попильский Р.Я. и др. Прессование порошковых керамических масс. — М.: Металлургия, 1983.
9. Балкевич В.Л. Техническая керамика. — М.: Издательство литературы по строительству, 1968.
10. Саблина Т.Ю. и др. Спекание в вакууме керамики на основе диоксида циркония // Стекло и керамика. — М.: Стройиздат, 1994. — № 5—6. — С. 27.
11. Слободкин А.С., Ларионов Б.А. Контактный массообмен при термообработке технической керамики // Наука и техника. — Минск, 1969.
12. Грибовский Р.О. Горячее литье керамических изделий. — Л.: Госэнергоиздат, 1961.
13. Грибовский П.О. Керамические твердые схемы. — М.: Энергия, 1971.
14. Масленникова Г.Н. и др. Керамические материалы. — М.: Стройиздат, 1991.
15. Принципы формования и пределы производства при изготовлении тонкой керамической фольги // РЖ Химия. — 1992, (17М81). — Нем.
16. Литье пленки // РЖ Химия. — 1985, (19М47). — Нем.
17. Пат. 4898631, США 12М72П. Получение керамических волокон и плотных лент методом литья // РЖ Химия. — 1992.
18. Заявка № 61–131207 Япония, 4М79П. Процесс получения керамических заготовок в виде волокон или тонких пленок, 28.08.90 // РЖ Химия. — 1993.
19. Пробное получение тонких пластин $ZrO_2\text{—}Al_2O_3$ из суспензии диоксида циркония в золе гидроксида алюминия // РЖ Химия. — 1990, (21М61). — Яп.

20. Процесс получения пленок YSZ шликерным литьем для твердопливных ячеек // РЖ Химия. — 1990, (21М64). — Яп.
21. Получение шликерным литьем прочной многослойной керамики // РЖ Химия. — 1990, (23М86). — Англ.
22. Евульски Януц Р., Осиф Терри Л., Релик Роберт И. Твердоструктурные протонные проводники. Моргантаун, Западная Вирджиния, 1990.