

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*В.П. Брусенцов, В.В. Куранов, А.В. Брусенцов*

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

Описана простая методика определения газопроницаемости твердых материалов. Проведены исследования газопроницаемости по водороду некоторых конструкционных материалов, применяемых при изготовлении ТОТЭ, в интервале температур 20—1000 °С. Предложен критерий отбраковки материалов по коэффициенту водопроницаемости.

Одна из основных проблем, встречающихся при разработке различных конструкций ТОТЭ, это надежная газовая герметизация топливной и окислительной полостей для предотвращения смешивания окислителя и топлива, которое приводит, с одной стороны, к простому их химическому взаимодействию и возникновению градиентов температур, с другой — к разрушению электродных покрытий. Так, например, электролит для выполнения своего функционального назначения должен иметь достаточно высокую кислородно-ионную проводимость [1] и в то же время малую, в идеале "нулевую", кислородо- и водородопроницаемость. Другие же материалы, используемые для разделения и направления газовых потоков в ТОТЭ и генераторах на их основе (материалы сепараторов, герметиков и других конструкционных керамик), должны иметь также достаточно малую кислородо- и водородопроницаемость.

Знание характеристик газопроницаемости особенно важно и в процессе технологической обработки того или иного материала ТОТЭ, и на стадии контроля качества. С этой целью необходимы достаточно обоснованные критерии оценки годности того или иного материала.

Можно составить оценку требований к величинам газопроницаемости материалов ТОТЭ.

Значение величины кислородно-ионной проводимости электролита YSZ, соответствующее одному амперу электрического тока за секунду, эквивалентно прохождению 0,058 см<sup>3</sup> кислорода за это же время [2]. Исходя из этого, можно принять, что величина диффузионного потока, не участвующего в токообразующей реакции кислорода, должна быть по крайней мере на 2 порядка (менее 1 %) ниже кислородно-ионной проводимости. Учитывая, что плотность тока, получаемого с поверхности диоксид-циркониевого несущего электролита, в современных ТОТЭ составляет 0,6 А/см<sup>2</sup>, величина диффузионного потока, соответственно, должна быть менее  $3,5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/с по кислороду. Для применяемого у нас электролита толщиной 0,05 см, работающего с перепадом давления по обе

стороны электролита не более 0,06 атм, такой поток газа будет соответствовать коэффициенту газопроницаемости для диоксида циркония не более  $3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с·атм. Учитывая, что относительные поверхности материалов герметиков и сепараторов, разделяющие газовые полости, значительно меньше поверхности электролита, а толщина зачастую больше, можно принять и для этих материалов максимальное значение коэффициента газопроницаемости не более  $3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с·атм, однако, в зависимости от конфигурации используемых материалов, эта величина может быть увеличена.

Известно, что наибольшую проницаемость из рабочих газов ТЭ имеет водород, как обладающий наиболее низкой молекулярной массой и вязкостью. В то же время водород в большинстве случаев является эталонным газом для сравнения газопроницаемости различных материалов. С этой точки зрения, важной характеристикой материалов ТОТЭ (электролитов, конструкционной керамики, сепараторов, стеклогерметиков и т. п.) является коэффициент проницаемости именно по водороду, определенный в диапазоне температур от комнатной до рабочей (~1000 °С).

## 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Традиционными материалами, применяемыми в ТОТЭ, являются следующие: электролит — YSZ, анод — Ni-кермет, катод — МЛС, разделительная пластина или сепаратор — ХЛС (La<sub>0,84</sub>Sr<sub>0,16</sub>CrO<sub>3</sub>). В качестве конструкционной керамики может использоваться Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для герметизации в РФЯЦ — ВНИИТФ были разработаны две композиции окислов металлов 2, 3 и 4 групп, из которых были выплавлены образцы с условными названиями:

состав "В": SiO<sub>2</sub>—BaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaO и

состав "С": SiO<sub>2</sub>—BaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Именно эти материалы (за исключением высокопористых электродных покрытий Ni-кермет и МЛС) попадают в сферу исследования газопроницаемости.

Для определения зависимости газопроницаемости водорода через исследуемые материалы от температуры и давления были изготовлены образцы в виде дисков диаметром ~30 мм. Толщина образцов: YSZ — 1,4 мм; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,4 мм; ХЛС — 2,4 мм; стеклоприпой — 2,5 мм. Рабочее сечение всех образцов, ограниченное герметизирующим диаметром приспособления, составляло 3,8 см<sup>2</sup>.

Измерение газопроницаемости проводилось в приспособлении, представляющем собой две герметизированные полости, разделенные испытываемым материалом. Герметизация образцов в приспособлении производилась при помощи инертной пасты, обеспечивающей газоплотную герметизацию образцов при повышенных температурах. Каждая полость снабжена двумя газоподводящими трубками, через которые осуществлялись продувка системы водородом, наполнение им напорной полости и отвод продиффундировавшего в измерительную полость водорода. Компенсация термического расширения образца и приспособления осуществлялась при помощи пружин с регулируемым усили-

ем прижима, вынесенных за пределы горячей зоны (рис. 1). Приспособление позволяет производить измерения в интервале температур 20—1000 °С при избыточном давлении водорода с одной стороны до 50 мм рт. ст. (0,06 кгс/см<sup>2</sup>).

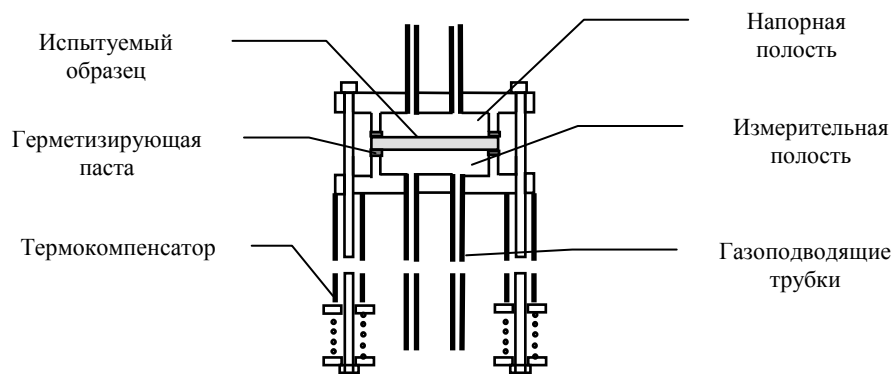


Рис. 1. Приспособление для измерения газопроницаемости материалов

Количество прошедшего через образец водорода измерялось волюмометрическим методом (измерением объема прошедшего газа при постоянном давлении). Продиффундировавший через исследуемый образец водород поступал в капилляр постоянного сечения, и по перемещению капли жидкости в капилляре измерялось количество поступившего газа во времени. Минимальное достоверно измеряемое количество прошедшего через образец водорода составляло  $1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/с. В зависимости от величины измеряемого потока использовались сменные капилляры соответствующего диаметра (рис. 2).

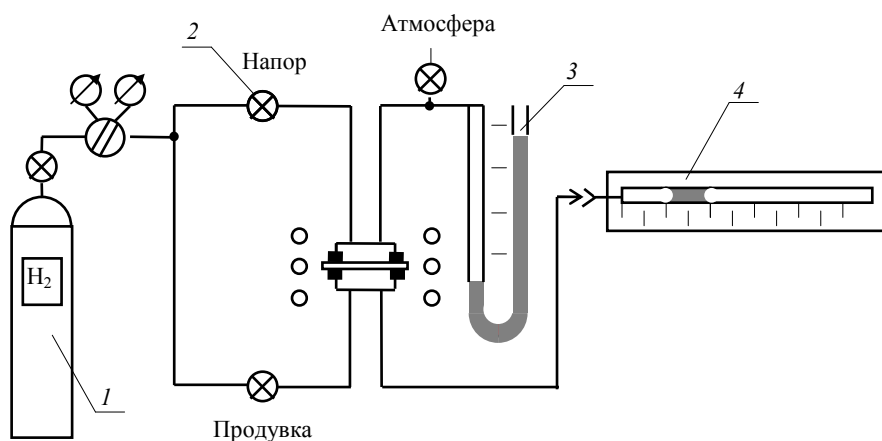


Рис. 2. Схема установки для измерения газопроницаемости:

- 1 — баллон с водородом и редуктором низкого давления;
- 2 — газовый пульт, включающий вентили "напор" и "продувка";
- 3 — U-образный ртутный манометр для измерения избыточного давления в напорной полости;
- 4 — измерительный капилляр

Газопроницаемость материалов определялась при температурах (25, 600, 800, 1000) °С. Измерения проводились после термостатирования образцов при указанных температурах в течении получаса.

Измерение газопроницаемости проводилось в следующей последовательности:

- с помощью дозированной подачи газа в капилляр производилась калибровка его объема как функция перемещения капли;
- после достижения и стабилизации температуры измерения обе полости продувались водородом;
- при нулевом избыточном давлении водорода в напорной полости, вентилем "продувка" по измерительному капилляру устанавливалось "нулевое" (меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/с) значение поступления водорода в измерительную схему;
- в напорной полости создавалось определенное избыточное давление по ртутному U-образному манометру;
- проводилось измерение количества прошедшего водорода за определенное время.

Газопроницаемость материалов определялась из выражения, связывающего поток газа с параметрами мембраны и градиентом давления по обе ее стороны.

$$Q = DS \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (1)$$

где  $Q$  — поток газа, см<sup>3</sup>/с;

$D$  — коэффициент газопроницаемости,  $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{с} \cdot \text{атм} \cdot \text{см}^2} = \frac{\text{см}^2}{\text{с} \cdot \text{атм}}$ ;

$S$  — рабочее сечение образца, см<sup>2</sup>;

$\Delta P$  — градиент давления по обе стороны образца, атм;

$l$  — толщина образца, см.

Из выражения (1) следует, что коэффициент газопроницаемости

$$D = Q \frac{l}{S \cdot \Delta P}. \quad (2)$$

Наиболее информативными в отношении природы газопроницаемости через материал являются зависимости  $D = f(\Delta P)$  и  $D = f(T)$ . Для их построения предлагается алгоритм, использованный для обработки экспериментальных данных.

Из соотношения (2) видно, что коэффициент газопроницаемости  $D$  одновременно зависит от взаимосвязанных величин, которыми являются поток газа  $Q$  и перепад давления  $\Delta P$ . Если ввести относительный параметр  $\delta = Q / \Delta P$ , то согласно выражению (2) видно, что зависимость  $D = f(\delta)$  носит линейный характер, и угол наклона этой зависимости к любой оси определяется только геометрическими параметрами образцов — толщиной и сечением. Предварительный регрессионный анализ показал, что линейные зависимости, используемые для аппроксимации экспериментальных результатов измерений  $Q$  и  $\Delta P$  для ХЛС, при всех температурах имеют свободный член, который практически

равен нулю. Это говорит о том, что механизм проницаемости испытанных образцов стабилен, а коэффициент газовой проницаемости для ХЛС в основном определяется не диффузионной, а фазовой составляющей, характерной для пористых материалов. Кроме того, отсутствие свободного члена подтверждает правильность принятой методики установки "нулевого" значения потока при проведении экспериментов.

Поскольку измерение потока при различных температурах проводилось при различных давлениях, для определения температурной зависимости  $D = f(T)$  предлагается следующий алгоритм. Сначала по экспериментальным результатам строятся зависимости  $D = f(\Delta P)$  для различных температур. Причем эти зависимости определяются отдельно для этапа нагрева и для этапа охлаждения образцов. После этого для четырех фиксированных величин перепада давления  $\Delta P$  по данным зависимостям подсчитываются значения потока  $Q$  и соответствующие коэффициенты проницаемости  $D$  при всех исследованных температурах. Последним шагом является определение требуемой зависимости  $D = f(T)$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Представленные на рис. 3 зависимости для ХЛС  $D = f(\Delta P)$  при различных температурах могут быть аппроксимированы линейной функцией следующего вида:  $Q = a_0 + a_1 \Delta P$ . Значения коэффициентов регрессии для этого и последующих соотношений в данной статье не приводятся. Сплошными линиями показаны зависимости, соответствующие этапу нагрева, пунктирными — этапу охлаждения. Это обозначение относится ко всем графикам данного раздела. Для обеспечения сравнимости графиков  $D = f(\Delta P)$  для различных температур использованы одинаковые координатные отрезки.

Подстановка зависимости  $Q = a_0 + a_1 \Delta P$  в уравнение (1) приводит к следующему выражению для определения коэффициента проницаемости  $D$ :

$$D = b_0 + \frac{b_1}{\Delta P}, \quad (3)$$

где  $b_0 = \frac{736a_1 l}{S} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$ ,  $b_1 = \frac{736a_0 l}{S} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{атм})$ .

В соотношении (3) единицей измерения перепада давления  $\Delta P$  является мм рт. ст.

Согласно экспериментальным данным для всех температур общим диапазоном изменения перепада давления является интервал от 2,4 до 40 мм рт. ст. Для дальнейших расчетов и построения зависимости  $D = f(T)$  принимали следующие уровни перепада давления  $\Delta P$ : 10, 20, 30 и 40 мм рт. ст. (рис. 4).

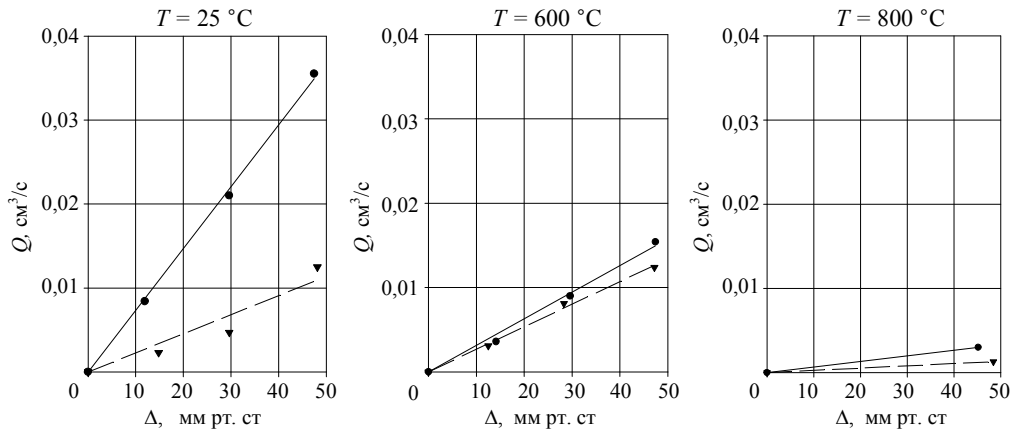


Рис. 3. Зависимость  $Q = f(\Delta P)$  для ХЛС

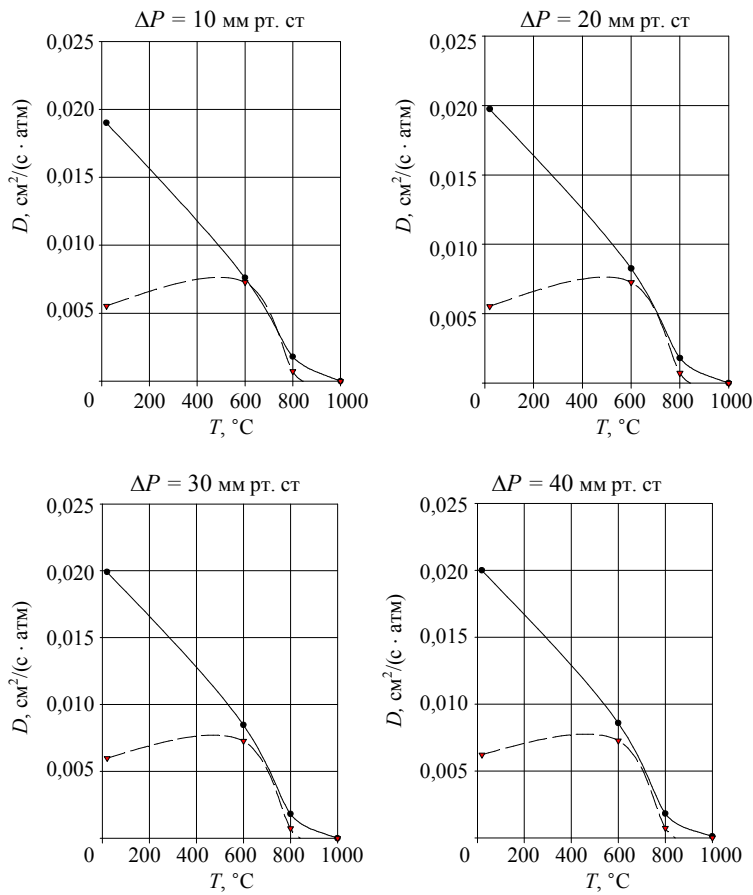


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента проницаемости образцов из ХЛС

Для образцов из  $Al_2O_3$ , после проведения расчетов были получены результаты, представленные в графическом виде на рис. 5 и 6.

На этапе охлаждения, при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , величина газопроницаемости для всех образцов составила величину, меньшую чувствительности метода измерения потока. Наиболее вероятной причиной, вызвавшей уменьшения проницаемости образцов, по-видимому, явилось замыкание пор образца при температурах меньших  $400\text{ }^\circ\text{C}$  продуктами гидратации  $Al_2O_3$  (бемит —  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ).

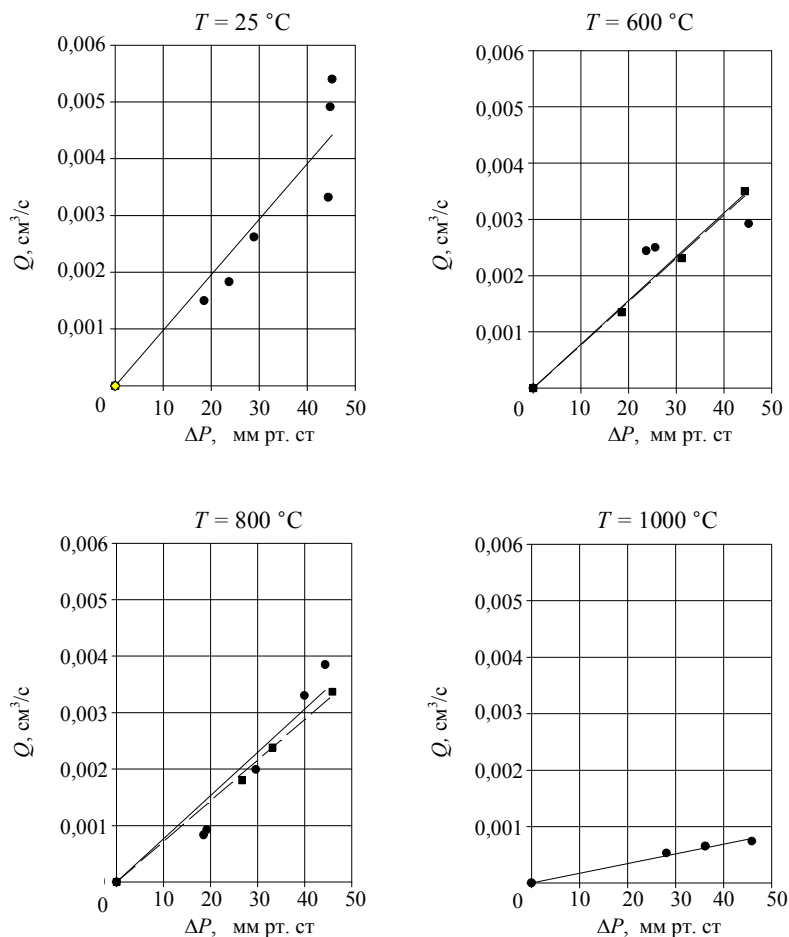


Рис. 5. Зависимости  $Q = f(\Delta P)$  для  $Al_2O_3$

При построении зависимостей  $D = f(T)$ , приведенных на рис. 6 и подсчете значений коэффициентов  $d_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) для непроницаемого образца (при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  на этапе охлаждения) принималось значение  $D = 0$ .

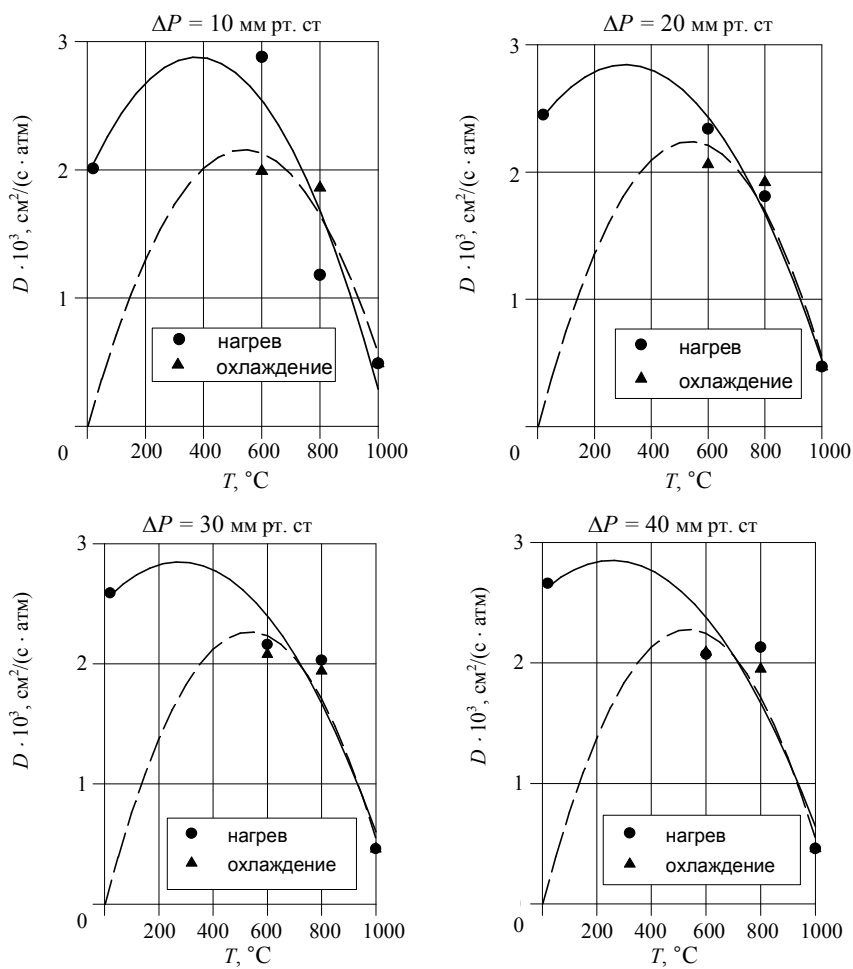
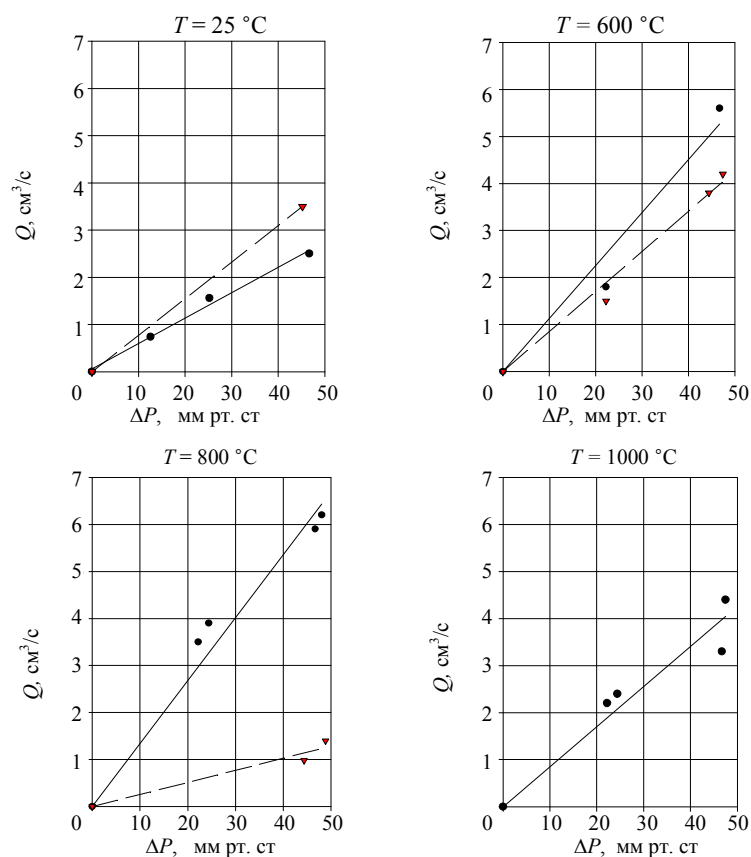


Рис. 6. Температурная зависимость газопроницаемости образцов из  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для образцов из YSZ выполнены аналогичные измерения, определены те же зависимости (рис. 7, 8).

Образцы № 2 и № 3 для некоторых значений температур оказались практически не проницаемыми в пределах чувствительности метода измерений ( $Q \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $D \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Поэтому зависимость  $D = f(T)$  для YSZ определялась по результатам испытаний образца № 1 (рис. 8), как образца, имеющего наиболее полные данные по фактически измеренным параметрам. Кроме того, при построении зависимостей  $D = f(T)$  и определении численных значений коэффициентов  $d_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) из рассмотрения была исключена явно выпадающая точка при  $800^\circ\text{C}$  на этапе охлаждения.



Рис. 7. Зависимости  $Q = f(\Delta P)$  для YSZ

Испытывалось по три образца стеклоприпоев каждого состава, показавших практически одинаковые результаты. Проницаемость стеклоприпоев при  $T = 20\text{ °C}$  связана, вероятнее всего, с дефектами образцов, образованных при их изготовлении.

При повышенных температурах эти дефекты "залечивались", и образец становился непроницаем в пределах чувствительности метода измерений. Поэтому в таблице приведены средние значения измеренных величин только для температуры  $20\text{ °C}$ .

В таблице приведены фактические результаты измерения проницаемости образцов стеклоприпоев составов "В" и "С".

#### Результаты измерения газопроницаемости стеклоприпоев

Температура, °C	Состав "В"			Состав "С"		
	$\Delta P$ , мм рт. ст	$Q \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> /с	$D \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /(с · атм)	$\Delta P$ , мм рт. ст	$Q \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> /с	$D \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /(с · атм)
20	47,4	4,40	4,5	45,9	1,30	1,4
400—1000	непроницаем			непроницаем		
1000—20	непроницаем			непроницаем		

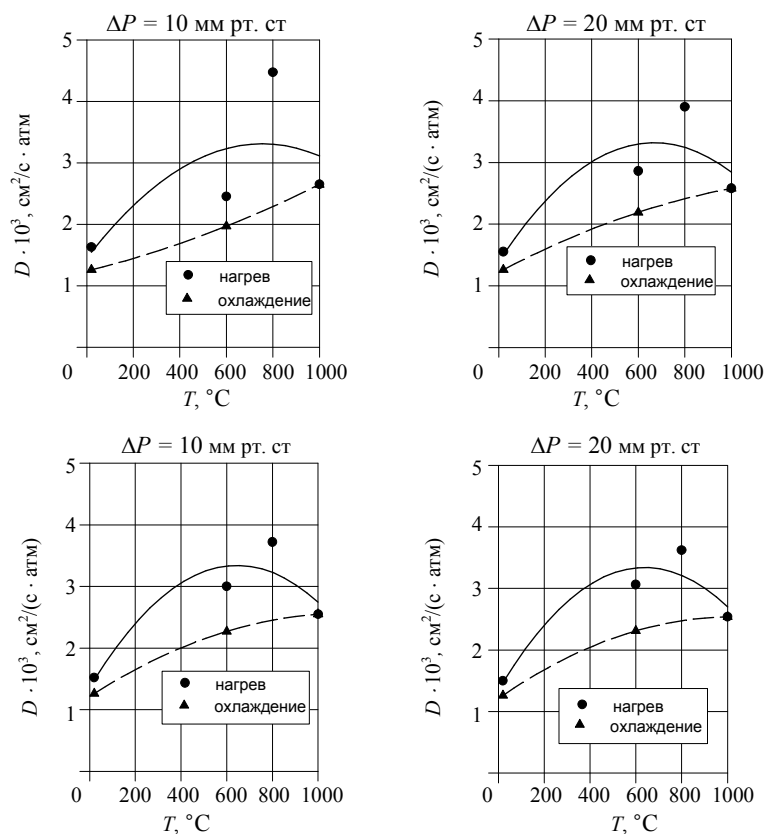


Рис. 8. Температурная зависимость газопроницаемости образца № 1 из YSZ

### 3. ВЫВОДЫ

В работе определен критерий оценки величины газопроницаемости конструкционных материалов ТОТЭ. Согласно ему коэффициент водородопроницаемости материалов герметиков и сепараторов не должен превышать  $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{атм}$ . Предложена простая методика оценки газопроницаемости материалов, используемых при изготовлении ТОТЭ. Определены коэффициенты водородопроницаемости ряда материалов в зависимости от температуры и перепада давления.

### ССЫЛКИ

1. Гильдерман В.К., Пальгубев С.Ф. Высокотемпературная кислородопроницаемость оксидов. Механизм и методы определения. — Екатеринбург, УИФ: Наука, 1995. — 92 с.
2. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. — М: Химия, 1970.