

УДК 620.17 + 621.762.002.3

М. І. Луговий¹, В. М. Слюняєв¹, Є. М. Бродніковський¹, М. Бричевський¹,
М. П. Бродніковський¹, О. Д. Васильєв¹, Р. Штейнбергер-Вількенс²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, Київ

² Дослідницький центр Юліха, Німеччина

КЕРАМІЧНІ ПАЛИВНІ КОМІРКИ ДЛЯ КОСМІЧНИХ АПАРАТІВ

Розглядаються технологічні засади виробництва плоских твердооксидних паливних комірок з несучим анодом на базі оксиду цирконію з добавками оксиду скандію, що має підвищену електропровідність. Наведено результати дослідження мікро-розтріскування цього електроліту, напиленого електроннопроменевим способом. Актуальність таких досліджень полягає в тому, що механічна цілісність електроліту є передумовою надійності твердооксидних паливних комірок і використання їх у космічних апаратах. Розглянуто також механізми деградації компонентів паливної комірки шляхом послаблення міжзерених границь через сегрегацію домішок під час експлуатації.

ВСТУП

Паливні комірки трансформують хімічну енергію палива безпосередньо в електричну та теплову енергію, причому електрохімічний процес окислення характеризується вищим коефіцієнтом корисної дії та меншою екологічною шкідливістю, ніж у звичайних умовах спалювання. Паливні комірки — це практично невичерпні «батарейки», до яких постійно підводяться паливо та повітря [36].

Зусилля вчених та розробників зараз сконцентровані на технологічних рішеннях щодо застосування паливних комірок на автомобільному транспорті, в авіації та космонавтиці. При цьому авіаційна та космічні галузі висувають підвищені вимоги до їхньої механічної стабільності та надійності. Незважаючи на це, можна очікувати навіть вищої ефективності застосування паливних комірок в авіації та космонавтиці завдяки тому, що водяну пару від вихлопних газів можна використати для поповнення запасу води. Вимоги до зниження атмосферних викидів в авіації безперервно зростають, що пояснює значну зацікавленість в технології паливних комірок таких всесвітньо відомих виробників літаків, як «Боїнг» та «Аеробус Індастріз». Останнім часом

значно підвищився інтерес до використання паливних комірок в космічних технологіях [32].

З початку 1960-х років розробка технології твердооксидних паливних комірок (ТОПК) головним чином орієнтувалась на їхнє застосування у потужних (понад 100 кВт) енергетичних системах з високою робочою температурою (1273 К). Висока температура була необхідна для збільшення іонної провідності електроліту, що дозволяло підвищити ефективність ТОПК. Проте високі експлуатаційні температури суттєво обмежували вибір матеріалів для паливних комірок через сильну термічну деградацію [28]. Це, у свою чергу, обмежувало вихідну потужність паливних комірок через переважне використання керамічних матеріалів з достатньою корозійною стійкістю, але з низькою електричною провідністю.

Таке обмеження обумовило необхідність розробки ТОПК з нижчою робочою температурою 923–1123 К. Це стало можливим завдяки нанесенню надтонких шарів електроліту на анодному (катодному) субстраті [34]. Зниження експлуатаційної температури паливної комірки дозволяє, в свою чергу, знайти дешевші матеріали для компонентів ТОПК, а також відкриває можливості для пошуку нових галузей їхнього застосування [15].

Традиційними матеріалами для високотемпературних ТОПК є перовскіт $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)

© М. І. ЛУГОВИЙ, В. М. СЛЮНЯЄВ, Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ,
М. БРИЧЕВСЬКИЙ, М. П. БРОДНІКОВСЬКИЙ,
О. Д. ВАСИЛЬЄВ, Р. ШТЕЙНБЕРГЕР-ВІЛЬКЕНС, 2009

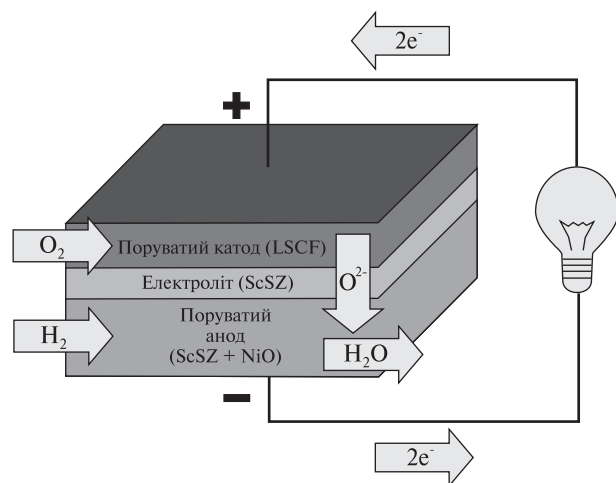


Рис. 1. Плaska твердооксидна паливна комірka на базi ScSZ i LSCF

як матеріал катода, ZrO_2 , стабілізований домішкою 8 мол. % Y_2O_3 (YSZ), для використання в якості електроліту, а також кермет Ni-YSZ для виготовлення анода. Параметр x для LSM-катода дорівнює 0.15–0.25, тоді як співвідношення $NiO/YSZ = 1:1$ є типовим при виготовленні анодів, причому відбувається реакція відновлення NiO *in situ*, в результаті якої утворюються частки нікелю, розсереджені в пористій матриці YSZ. Анод і катод мають пористість 25–40 %. Як правило, паливні комірki збираються у батареї, що розділяються так званими інтерконекторами, які служать для акумуляції вихідного напруження, для перешкоджання прямої взаємодії окислювача та палива, а також забезпечують структурну цілісність батареї [28]. За останні 10–15 років прогрес в розробці ТОПК на базі YSZ з тонкими шарами електроліту, а також досягнення в технології виробництва компонентів дали можливість суттєво підвищити вихідну потужність лабораторних планарних паливних комірок з 0.25 Вт/см^2 при 1273 К (у 1989 р.) до 2 Вт/см^2 при 1073 К [32].

Але до теперішнього часу залишаються невирішеними такі проблеми: значна деградація компонентів (1–2 % на 1000 годин, що обмежує строк експлуатації до 10000 годин); висока ціна отриманої енергії (понад 10000 євро за кіловат); переривчаста експлуатація (термоциклювання та окислення призводять до деградації та руйну-

вання); низька густина енергії при температурах нижче 1023 К. Ці проблеми є наслідком високих температур, підвищеного тиску, необхідного для функціонування, а також властивостей керамічних матеріалів [28, 36].

Використання електролітів з підвищеною іонною провідністю, наприклад оксиду цирконію з добавками оксиду скандію, дає можливість знизити робочу температуру, забезпечуючи при цьому зменшення корозії та деградації. ТОПК з робочими температурами в межах 873–1073 К звичайно позначаються як середньотемпературні ТОПК (СТ-ТОПК). З іншого боку, підвищена провідність також надає потенційну можливість отримання підвищених значень густини енергії при робочих температурах вище 1023 К. Тобто, ці матеріали дозволять не тільки збільшити строк експлуатації ТОПК, а можуть бути використані з метою підвищення компактності допоміжних енергетичних установок на борту космічного апарата [15, 28].

Механічна поведінка компонентів паливної комірки має важливе значення для отримання батарей з підвищеною надійністю. Часто при виготовленні чи експлуатації у складових частинах ТОПК виникають мікротріщини [31, 34], що є небажаним явищем. Тому дослідження умов виникнення мікротріщин є вкрай актуальним.

В даній роботі використовується ZrO_2 з домішками оксиду скандію (ScSZ) як матеріал електроліту і як складова частина аноду, що дозволяє підвищити показники вихідної потужності ТОПК або, альтернативно, знизити експлуатаційну температуру паливної комірки. Схематичне зображення такої пласкої паливної комірки наведено на рис. 1. Однією з переваг матеріалів типу ScSZ є також їх відносно недорогий видобуток у межах України.

Мета роботи — розробка технологічних засад виробництва твердооксидних пласких паливних комірок з несучим анодом, дослідження природи таких явищ, як зародження тріщин і механічне руйнування електроліту, оцінка роботоспроможності ТОПК з урахуванням механізмів деградації компонентів шляхом послаблення границь між зернами через сегрегацію домішок під час експлуатації. Актуальність таких досліджень по-

лягає в тому, що механічна цілісність ТОПК є передумовою її надійності і використання як в авіації, так і в космонавтиці.

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ

Попередні дослідження показали, що порошок 10 мол.% Sc_2O_3 — 1 мол.% CeO_2 — 89 мол.% ZrO_2 (10Sc1CeSZ) виробництва Вільногірського гірнометалургійного комбінату (ВГМК, Україна) має більшу здатність до спікання, ніж порошок фірми ДККК (Японія). Кераміка, виготовлена з порошку ВГМК, досягає максимуму міцності 450 МПа при температурі спікання 1773 К. Тріщиностійкість кераміки ВГМК лежить у межах $1.2\text{--}1.7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у порівнянні з $0.7\text{--}1.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для кераміки ДККК. Знайдено також, що порошок 10Sc1CeSZ виробництва ВГМК має найвищу електропровідність серед вивчених порошоків даного складу в усьому інтервалі робочих температур комірки. Залежність повної електропровідності від парціального тиску кисню для електролітів, виготовлених з різних типів порошоків, показано на рис. 2. Видно, що серед досліджених порошоків найбільшу електропровідність при температурі 973 К має порошок виробництва ВГМК.

Аноди для ТОПК були виготовлені з використанням традиційних технологій. А саме, суміш 40 ваг.% NiO і 10Sc1CeSZ (порошок ВГМК) було розмелено кульками зі спиртом протягом 24 год. Полівініловий спирт був використаний як порутворювач. Зразки у формі дисків виготовлялись одночасним пресуванням з тиском порядку 20 МПа, після чого вони спікались при температурі 1723 К протягом 2 год на повітрі. Попередні дослідження показали, що анодні субстрати відповідають необхідним вимогам щодо міцності (100–150 МПа) та пористості (25–30 %).

Матеріал для катоду $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) був виготовлений з допомогою традиційної твердофазної реакції з порошоків La_2O_3 , SrO, CoO та Fe_2O_3 (всі чистотою 99 %, виробник «Miranda-C»). Стехіометричні склади реагентів піддавали розмелюванню кульками з етиловим спиртом протягом 24 год. Отримані суміші вису-

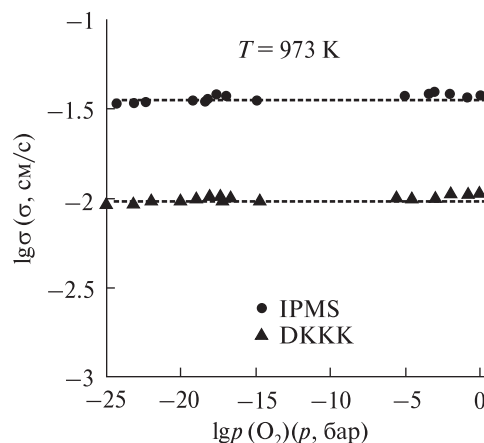


Рис. 2. Залежність повної електропровідності електроліту 10Sc1CeSZ, виготовленого з порошоків різних виробників, від парціального тиску $p(\text{O}_2)$

шували і кальцинували на повітрі при температурі 1173 К протягом 4 год. Фазовий склад речовини визначали методом рентгенографії на дифрактометрі ДРОН-3М у монохроматичному Cu-K_α -випромінюванні. Компактні зразки LSCF отримували одночасним пресуванням порошоків в бруски (тиск 80 МПа) і спіканням при 1473 К протягом 2 год.

На зразках розміром $4 \times 4 \times 20$ мм з використанням високочутливого кварцового дилатометра з оптичною системою вимірювання довжини зразка було виконано дослідження теплового розширення поруватого анодного матеріалу з хімічним складом 40 ваг.% NiO — 60 ваг.% ScCeSZ та катодного матеріалу $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF). Шляхом застосування катків діаметром 0.5–0.2 мм можна отримати різні значення оптичного збільшення приладу (4000–10000 \times), що дозволяє з достатньою точністю (0.00025–0.0001 мм) визначати теплове розширення зразків. Нагрівання зразків проводили у повітрі до температури 1223 К зі швидкістю 5–10 К/хв, охолодження — зі швидкістю 5–20 К/хв. Графіки зміни довжини зразків від температури нагріву та охолодження будували з урахуванням розширення кварцу дилатометра і держаків кварцу. Коефіцієнт термічного розширення (к.т.р.) зразка розраховували з виразу $\alpha_{t_2-t_1} = \frac{r(A_2 - A_1)}{Rl(t_2 - t_1)} + \alpha_q$, де l — довжина зразка; r — радіус катка, A_1 і A_2 — відліки довжи-

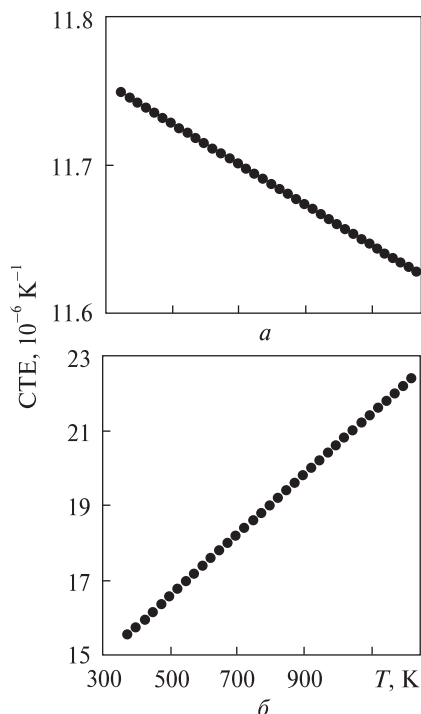


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення матеріалів аноду (а) і катоду LSCF (б)

ни по шкалі для температур t_1 і t_2 відповідно; $R = 1000$ мм — відстань від катка до шкали; α_q — коефіцієнт термічного розширення кварцу.

В рамках проведених досліджень було визначено температурну залежність к.т.р. матеріалу аноду в інтервалі 293–1223 К (рис. 3, а), а також його середнє значення, яке дорівнює $11.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Температурну залежність к.т.р. матеріалу катоду LSCF в інтервалі 293–1223 К зображено на рис. 3, б. Середнє значення к.т.р. матеріалу катоду LSCF дорівнює $18.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. З використанням випробувальної машини марки «Інстрон» було виконано механічні випробування на 4-точковий згин (відстань між зовнішніми та внутрішніми роликками 40 та 20 мм відповідно) зразків пористих анодного та катодного (LSCF) матеріалів. Модулі пружності анодного і катодного матеріалів складають 81 і 14 ГПа відповідно. Ці параметри потрібні для розрахунку термічних напружень в паливній комірці.

Покриття з електроліту отримували на лабораторній електронно-променевій двокамерній установці L-2 НПП ГЕКОНТ (Вінниця, Украї-

на). Наявність тритигельного випарного обладнання в робочій камері та допоміжної (перезавантажувальної) камери дозволяє осаджувати різноманітні покриття (одно- та двошарові) на виробі, при цьому параметри технологічного процесу реєструються автоматичною системою.

З метою оптимізації процесу осадження вивчали вплив різних параметрів на мікроструктуру покриттів, а саме температури субстрату (анода), швидкості осадження покриттів, нерівність поверхні субстрату. Температура анода при осадженні покриття є одним з найважливіших технологічних параметрів процесу нанесення покриття, який визначає структуру покриття. Знайдено, що для формування бездефектної структури у керамічних матеріалах температура зразків повинна бути не нижчою, ніж $0.37T_m$ (T_m — температура плавлення речовини, яка конденсується) [1]. На рис. 4 показана мікроструктура електролітної плівки 10Sc1CeSZ, напильної електронопроменевим способом при температурі 1173 К. Вид збоку (рис. 4, а) демонструє стовбчатую структуру електроліту. Видно, що поверхня розділу анод/покриття не має тріщин розшарування, що вказує на добру адгезію осадженої плівки з невідновленим анодом. Видно також, що електроліт щільний і не містить видимих пор. Пори, які є у матеріалі анода, збільшуються на відстані декількох мікрон від поверхні розділу з плівкою електроліту. Вид зверху (рис. 4, б) показує розмір зерен електроліту в його площині. Знайдено, що температура субстрату суттєво впливає на структуру осаджених покриттів. Так, стовбчатая структура покриттів, осаджених при 1173 К, виявляється більш чітко на мікрозображеннях. Слід зазначити також той факт, що характер руйнування плівки електроліту є міжзеренним.

Швидкість осадження покриття — це найважливіший технологічний параметр, який визначає його структуру і властивості. Високошляйна зона у покритті є ефективним бар'єром на шляху проникнення окислювального середовища до поверхні, яка захищається. При незмінній швидкості обертання зразка у паровому потоці кераміки збільшення швидкості конденсації веде до локальної зміни температури на поверхні

шару, що захищається, і як результат — до зміни умов утворення центрів кристалізації і наступного росту зерен кераміки. Так, збільшення швидкості осадження з 0.33 до 0.66 мкм/хв при температурі 1073 К веде до зростання товщини високощільної зони ScSZ, яка утворюється на границі контакту субстрату з керамікою на початку осадження покриття від 1.3 до 5.0 мкм.

Змінюючи технологічні режими випаровування кераміки у початковий момент формування керамічного шару на субстраті, можна регулювати товщину зазначеної високощільної зони покриття. Так, при швидкісному осадженні кераміки (0.9–1.2 мкм/хв) шляхом відкриття заслінки, яка екранує зразки від потоку пари при виході на робочий режим випаровування можна досягти товщини високощільної зони до 8–10 мкм. Поступовий, протягом 8–10 с, вихід на робочий режим випаровування з відкритою заслонкою дозволяє отримати товщину високощільної зони 3–5 мкм.

Оптимальні умови виготовлення анодно-електролітних напівкомірок були вибрані такими. Плівки електроліту були отримані електронно-променевим осадженням 10Sc1CeSZ на пористий анодний субстрат циліндричної форми діаметром близько 25 мм. Зразки, знежирені спиртом, встановлювались у спеціальний пристрій. За один робочий цикл робилось покриття одразу на чотирьох зразках. Пристрій зі зразками був закріплений спочатку в допоміжній камері горизонтального типу, після досягнення необхідного ступеня вакууму (не гірше 10^{-7} Па) він переміщувався в робочу камеру. Швидкість обертання пристрою зі зразками була 8, 14 або 20 об/хв. Відстань субстратів від площини випаровування була 320 мм. Швидкість осадження плівок становила 0.3 мкм/хв, температура субстрату — 973 і 1173 (± 10) К. Для оцінки можливості деламінації плівки від субстрату її товщину варіювали від 2–3 до 80 мкм.

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ МІКРОРОЗТРИСКУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ, НАНЕСЕНОГО ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ НАПИЛЕННЯМ

Оскільки компоненти ТОПК жорстко з'єднані між собою, різниця між властивостями ма-

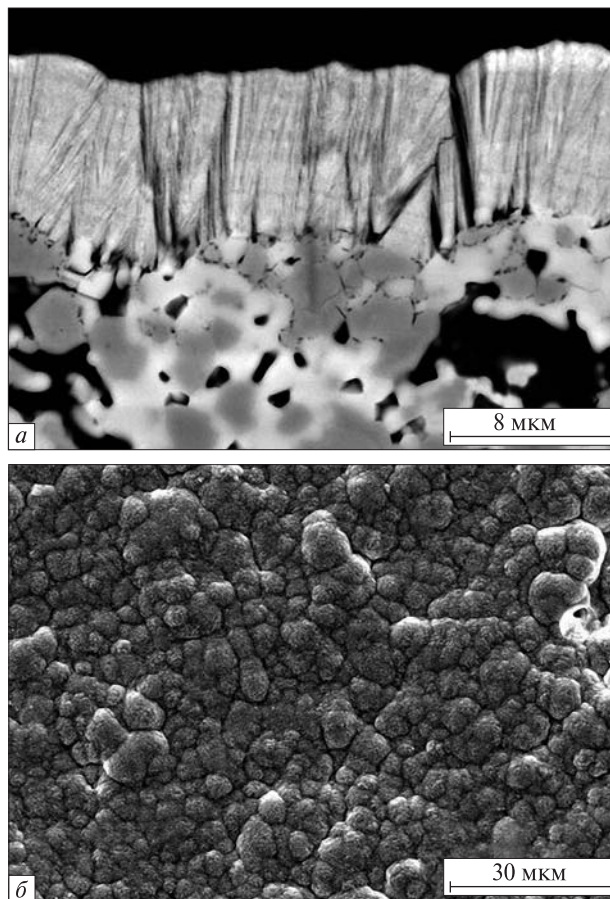


Рис. 4. Мікроструктура електролітної плівки 10Sc1CeSZ, напленої електроннопроменевим способом при температурі 1173 К: *a* — вигляд збоку (міжзеренне руйнування та стовбцева структура електроліту), *б* — вигляд зверху

теріалів обов'язково спричиняє виникнення залишкових напружень, які можуть сприяти руйнуванню, порушуючи справність комірок. Такі напруження можуть виникати при виготовленні ТОПК (наприклад, у процесі спікання паливних комірок чи напівкомірок); це пов'язано головним чином з різницею к.т.р., а також з наявністю термічних градієнтів або градієнтів концентрації дифундуючих речовин [7, 23, 24]. Додаткові напруження можуть виникати також на заключних стадіях виробництва ТОПК, тобто при фіксації комірок в батареї, коли виникають градієнти температури через їхнє охолодження або нагрівання.

Суттєвою особливістю розподілу залишкових напружень в шаруватій структурі є те, що вони

виникають у макроскопічному масштабі. При цьому важливо те, що відносна товщина різних шарів визначає відносні величини напружень розтягу та стиску, тоді як значення деформації несумісності між шарами задає абсолютні значення залишкових напружень. Контроль залишкових напружень та пов'язаних з їхнім виникненням структурних змін вкрай важливі для забезпечення структурної цілісності компонентів шаруватого композиту як при його виготовленні, так і в робочих умовах.

Узагальнюючи моделі механічної поведінки матеріалу з мікротріщинами [9, 12, 26], відмітимо, що всі вони містять в собі наступні положення: інтерпретацію структурного елемента (СЕ); визначення локального критерію руйнування у межах СЕ; врахування перерозподілу напружень через поступове пошкодження; визначення інтегрального критерію руйнування матеріалу. Структурним елементом є окреме зерно, ціле чи розтріскане. Локальний критерій руйнування звичайно базується на статистичному підході Вейбула для крихких зерен або частинок, коли розглядається випадковий розподіл дефектів у зерні (частинці). Є також альтернативний детерміністичний критерій механіки руйнування, коли вважається, що кожне зерно має певний дефект, і критичне напруження руйнування зерна визначається цим дефектом при навантаженні по типу I [12]. Згідно з цим критерієм початковий розмір дефекту розглядається як деяка частка розміру зерна.

Це означає, що більші зерна будуть мати більші початкові дефекти і будуть руйнуватися при менших напруженнях. Відмітимо, що експериментальні дослідження [9, 17] показують, що критичне напруження руйнування частинки залежить не тільки від типу матеріалу, а і від розміру зерна або частинки, що пояснюється наявністю усередині них мікротріщин. Фрактографічні дані пошкоджених композитів підтверджують тенденцію частинок більшого розміру руйнуватися при менших значеннях напруження. Подібний критерій руйнування частинки був використаний в роботі [26]. В роботі [18] експериментально знайдено, що руйнування частинки домінує для більших розмірів зміцню-

вального елемента, а доля частинок, які руйнуються, зростає при збільшенні об'ємного вмісту або середнього розміру зміцнювача. В цьому випадку композити, які мають у своєму складі більший зміцнювальний елемент, акумулюють пошкодження з більшою швидкістю.

В даній роботі проведено мікромеханічний аналіз електроліту паливної комірки на базі структурної моделі руйнування мікронеоднорідних матеріалів [13, 21, 22, 25, 27], яка враховує статистичний розподіл структурних параметрів. Невід'ємними частинами моделі є локальний критерій руйнування структурного елемента, порівняно простий розрахунок перерозподілу напружень через мікророзтріскування, а також інтегральний критерій руйнування, який описує локалізацію руйнування.

Критерій густини енергії деформації використовується у моделі як локальний критерій руйнування деякого структурного елемента. Це дозволяє вирішити проблему випадкового дефекту в зерні шляхом постулювання одинарного критичного дефекту з розміром, який залежить від ефективного діаметра зерна. При цьому можна використовувати більш фундаментальні, ніж тріщиностійкість, характеристики зерна, такі як модуль пружності і поверхнева енергія.

В основі спрощеного розрахунку перерозподілу напружень через мікророзтріскування лежить припущення, що локальне напруження в цілому зерні визначається значенням номінальної прикладеної напруги, помноженим на відношення модуля пружності зерна та ефективного модуля пружності пошкодженого композиту. По суті при цьому використовуються положення континуальної механіки пошкоджень (КМП) [19]. В КМП пошкоджуваність розглядається як внутрішня (скалярна або тензорна) змінна стану матеріалу, яка характеризує ефекти мікроскопічного рівня як феноменологічно, так і макроскопічно. В найпростішому випадку одновісної деформації (або ізотропного матеріалу) цей параметр є скаляром, який пов'яже істинне значення макроскопічної напруги з ефективним напруженням [18]. У відповідності до постулату еквівалентності деформації в КМП визначальні рівняння деформації залишаються незмінними

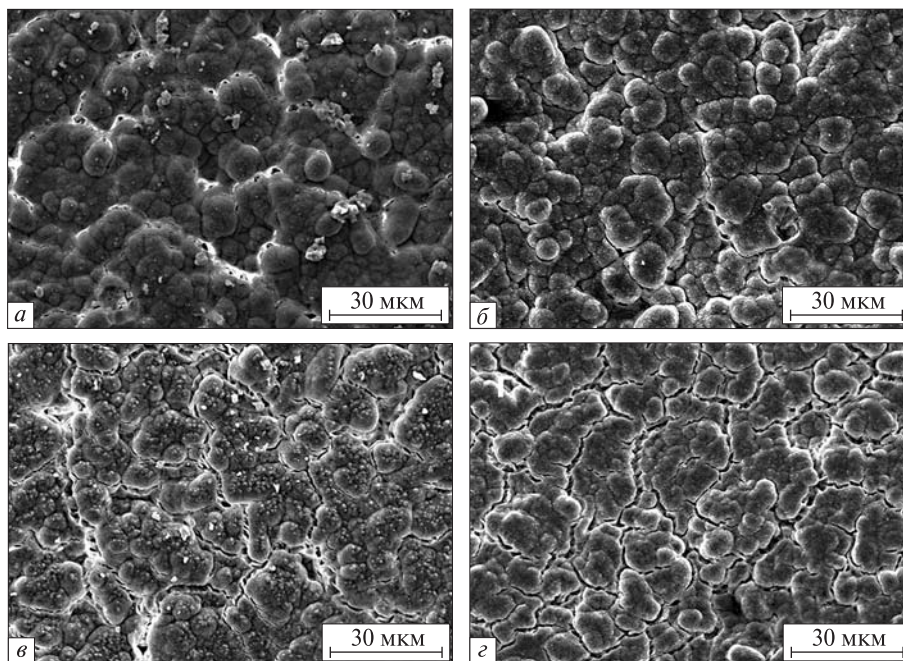


Рис. 5. Мікроструктура електролітної плівки 10Sc1CeSZ після напилення і різних відпалів: *a* — напилення при 1173 К, відпал при 1473 К, *б* — напилення при 873 К, відпал при 1178 К, *в* — напилення при 1023 К, відпал при 1473 К, *г* — напилення при 873 К, відпал при 1473 К

як у пошкодженому, так і в (еквівалентному) непошкодженому матеріалі, з урахуванням того, що звичайне напруження замінюється на його ефективне значення [19].

Ефективний модуль пружності композиту з мікротріщинами може бути знайдений із відомого розв'язку для твердого тіла, що містить багато мікротріщин з випадковим ізотропним розташуванням [3]. Інтегральний критерій руйнування може бути вибраний як такий, що відповідає досягненню максимуму на залежності густини енергії деформації від густини мікротріщин. Він дозволяє зафіксувати момент початку локалізації руйнування у мікроструктурі (перехід від розсіяного пошкодження до локалізованого, коли кожне наступне зерно руйнується тільки у вершині вже існуючої мікротріщини).

Визначення механічних властивостей електроліту, напиленого електронно-променевим методом, є складною науковою задачею. Одним з її можливих рішень є використання відпалів при різних температурах вище температури напи-

лення з подальшим електронно-мікроскопічним дослідженням поверхні електроліту. Кожний такий відпал створює в електроліті рівнобіаксальний напружений стан з певними розтягувальними напруженнями, які залежать від різниці температур відпалу та напилення.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні електроліту (рис. 5) після відпалу дозволяють визначити густину мікротріщин, що створюється під дією відповідних розтягувальних напружень. При поєднанні цих даних з модельними розрахунками з'являється можливість визначити енергію руйнування по межах зерен в електроліті, а також критичні параметри мікророзтріскування. Густина енергії деформації, що відповідає початку мікророзтріскування, та максимальна густина енергії деформації дорівнюють 0.017 та 0.027 МПа відповідно. Напруження, при якому починається мікророзтріскування, максимальне механічне напруження та напруження, що відповідає переходу до локалізованого мікророзтріскування, складають 82,

100 та 95 МПа відповідно. Густини мікротріщин, що відповідають максимальному напруженню та переходу до локалізованого мікророзтріскування, дорівнюють 0.077 та 0.226 відповідно.

Мікророзтріскування електроліту, що обумовлене відпалами, які застосовувались в роботі, відповідало локалізованому мікророзтріскуванню. Було виявлено такі особливості розтріскування на цій стадії. Середній розмір тріщин збільшується зі збільшенням густини мікротріщин і демонструє тенденцію до насичення, стандартне відхилення дорівнює приблизно половині середнього розміру, кількість мікротріщин зростає незначно, залишаючись майже постійною і рівною кількості тріщин у момент досягнення максимальної густини енергії деформації. Із проведеного дослідження також видно, що мінімальне значення середнього розміру мікротріщин досягається у момент, що відповідає максимальній густині енергії деформації.

МЕХАНІЗМИ ДЕГРАДАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

Як і у випадку інших пристроїв, для паливної комірки важливо забезпечити термін працездатності на рівні декількох тисяч годин без втрати ефективності. Ефективність багато в чому залежить від рівня омичних втрат в електроліті ТОПК. Є два шляхи зменшення цих втрат. Один шлях пов'язаний з підвищенням електропровідності матеріалів, наприклад шляхом застосування ScSZ. Разом з тим цей шлях нерідко призводить до втрати довготермінової стабільності та сумісності матеріалів паливної комірки. Інший підхід базується на використанні дуже тонких електролітних мембран на базі диоксиду цирконію товщиною 5–50 мкм. Тонкий електроліт можна використовувати в конструкціях, в яких опірною частиною є порівняно товстий анод. Саме ця комбінація найчастіше використовується останнім часом.

Серед різних можливих форм паливних комірок, пласкі паливні комірки мають найбільшу перспективу для виробництва високопродуктивних, низьковартісних та ефективних електричних генераторів. Разом з тим планарна будова паливної комірки містить в собі небезпеку

втрати механічної стабільності конструкції, бо паливна комірка — це комбінація тонких керамічних шарів. Якщо анод вироблено з композиту Ni-ZrO₂, а електроліт з 8 мол. % стабілізованого ітрієм оксиду цирконію, термонапруження викликають стиснення електроліту при кімнатній температурі і тим самим збільшують його міцність при цій температурі. Залишкові напруження після чотирьох технологічних стадій виготовлення паливних комірок зі зміцненим анодом вимірювались в роботі [11]. Напруження вимірювались на початку виробництва, після спікання, після вирівнювання і після відновлення анода. Метод рентгенівської дифракції показав, що після взаємного спікання різних шарів комірки стиснення електроліту при кімнатній температурі досягало 600 МПа і залишалось практично незмінним упродовж всіх стадій виготовлення комірки. Розтягувальні напруження виникали лише в аноді. У випадку комірок із зміцненим анодом їхній рівень досягав при кімнатній температурі лише 15 МПа. Подібні результати були одержані також з використанням синхротронного опромінення [35]. Такі експерименти дозволяють одержати не тільки середнє значення залишкових напружень але і їхній розподіл в об'ємі. Виявилось, що найбільші залишкові стискні напруження виникають у центрі пластинки електроліту, в кутах вони значно менші через крайові ефекти. Було встановлено, що залишкові напруження не залежать від методу виробництва паливної комірки і породжуються різницею терморозширення електроліту та аноду. Вплив технологічної операції вирівнювання на залишкові напруження був також незначним. Разом з тим в роботі [31] було встановлено, що залишкові напруження в електроліті, нанесеному електронно-променевим методом, суттєво залежать від температури та швидкості процесу. В цьому випадку залишкові термонапруження були менші за технологічні залишкові напруження нанесення електроліту.

В багатьох оксидах, що мають змішану іонно-електронну провідність, додаткові кисневі вакансії виникають в умовах відновлювальних реакцій. Додаткові вакансії викликають розширення оксидів і відповідні напруження, що

можуть розглядатися як хімічно індуктовані напруження. На відміну від термонапружень, хімічні напруження виникають навіть при постійній температурі. Наприклад, типові хімічно-індуктовані деформації складають 0.2–0.4 % при 1273 К для хромітів лантану [8]. Градієнт активності кисню у паливній комірці може призводити до градієнта напружень. Рівень напружень може бути достатньо високим для руйнування керамічних елементів паливної комірки.

Моделювання методом скінченних елементів є ефективним засобом оцінки термонапружень. В роботі [30] термонапруження оцінювались не тільки для стаціонарної стадії роботи комірки, але й для перехідних стадій вмикання і вимикання комірки. Було знайдено, що на стадії вмикання комірки значні температурні градієнти і розтягувальні напруження виникають в комірках з керамічними контактами. В ТОПК з металічними контактами напруження були в десять разів нижчими. Високі температурні градієнти виникають також у тому випадку, коли використовується внутрішній реформінг палива. Моделювання методом скінченних елементів використовувалось в [20] для аналізу можливого руйнування ТОПК. Критерієм руйнування було перевищення одним з головних напружень деякого критичного рівня. Моделювання показало, що для оцінки термонапружень різниця коефіцієнтів терморозширення має більше значення, ніж градієнти температури. З точки зору руйнування було встановлено, що найслабшим місцем конструкції ТОПК є склокерамічний герметик.

Широко відомим є той факт, що механічні властивості полікристалічних матеріалів, які використовуються як компоненти ПК (міцність, тріщиностійкість, повзучість та ін.), а також їхні електричні властивості (електропровідність, діелектричні втрати, електрохімічна активність) суттєво залежать від хімічного складу та структури поверхонь розділу між структурними елементами. Наприклад, суттєву увагу дослідників останнім часом привертають границі зерен стабілізованого ZrO_2 як найбільш перспективного матеріалу — електроліту ТОПК [10, 14, 16, 33]. Так, знайдено, що електричний опір зерногра-

ничних зон цього матеріалу на 1–2 порядки вищий, ніж електричний опір матриці; показано також, що цей опір суттєво залежить від таких факторів, як розмір зерна, наявність домішкових атомів, температура та атмосфера спікання, а також термічна обробка матеріалу. Отримано також експериментальне підтвердження впливу формування домішкової неоднорідності (зернограничних сегрегацій) на границях зерен ZrO_2 та інших іонних кристалів на їхні механічні властивості [10, 33]. Виходячи з цього, вивчення закономірностей формування домішкової неоднорідності на стадіях як отримання, так і експлуатації матеріалів має важливе наукове і прикладне значення.

В основі сучасних теорій міжзеренної крихкості [2, 5, 6, 29] лежить уявлення про рівноважну сегрегацію. Фактично при цьому робиться припущення про те, що при експлуатації матеріалу в деякому інтервалі низьких температур в ньому зберігається рівень сегрегації, який є рівноважним для температури попереднього відпалу. Однак така постановка задачі є ідеальною. Дійсно, сегрегація формується при підвищених температурах, коли стане можливим дифузійний перерозподіл атомів між елементами структури матеріалу. У той же час найвища схильність матеріалів до міжзеренного руйнування проявляється в умовах їхньої експлуатації при низьких температурах, коли сегрегаційні процеси в основному заморожені. Однак перехідні процеси, які протікають у матеріалі при охолодженні, також впливають на сегрегаційний стан границь зерен. Це особливо важливо також для матеріалів-компонентів ТОПК, які працюють в складних квазіциклічних температурних умовах, коли термодинамічні та кінетичні параметри формування сегрегацій можуть бути суттєвими для визначення ступеня деградації механічних та електричних властивостей таких компонентів і для обумовлення строку експлуатації ТОПК.

В роботі [4] показано, що при достатньо високих швидкостях охолодження від високих температур відпалу T_0 зростання тривалості відпалу веде до підвищення рівня «заморожування» сегрегації; у той же час для низьких швидкостей

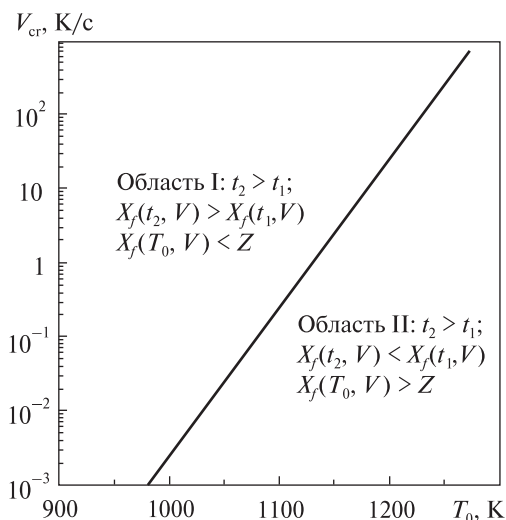


Рис. 6. Залежність критичної швидкості охолодження сплаву від температури відпалу

охолодження характерним є зниження рівня «заморожування» по мірі підвищення тривалості відпалу. Інакше кажучи, для кожної з достатньо високих температур відпалу характерна наявність деякої критичної швидкості охолодження V_{cr} , яка є границею між двома якісно різними типами поведінки сегрегації при зростанні тривалості відпалу. Залежність $V_{cr}(T_0)$ добре описується прямою лінією в координатах $\ln V_{cr} - T_0$ (рис. 6). Вище цієї лінії (в зоні I) зростання тривалості високотемпературного відпалу веде до підвищення рівня «заморожування» сегрегації; нижче цієї лінії (зона II) рівень «заморожування» зменшується зі збільшенням тривалості відпалу. Відмітимо, що значення V_{cr} не залежить від тривалості високотемпературного відпалу; це, в свою чергу, означає, що перехідна швидкість охолодження V_{cr} є границею, яка визначає дві зони сегрегації, в яких значення рівня «заморожування» сегрегації лежить або вище, або нижче рівноважного рівня сегрегації.

Врахування внеску в рівень сегрегації при високотемпературному відпалі двох основних факторів (неможливість досягнення рівноважного рівня в умовах обмеженої по тривалості ізотермічної витримки, а також прирощування сегрегації при охолодженні) дозволяє пояснити немонотонну температурну залежність сегрега-

ції у полікристалі (як перше наближення при моделюванні електроліту ТОПК) і, таким чином, немонотонний температурний хід схильності матеріалу до міжзеренної крихкості. Описаний метод розрахунку дозволяє прогнозувати наявність інтервалів посилення міжзеренної крихкості в електроліті паливної комірки. Одним із способів використання запропонованого підходу може бути побудова розрахункових температурно-часових діаграм крихкості матеріалів.

Ця робота виконувалась за фінансової підтримки Національного космічного агентства України, CNES (Франція) і фонду INTAS в рамках проекту № 06-1000024-8748 «Структурна оптимізація паливних комірок на базі кераміки з диоксиду цирконію стабілізованого оксидом скандію для застосування на космічних апаратах».

1. Мовчан Б. А., Малашенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — Киев: Наук. думка, 1983. — 230 с.
2. Полетика И. М. Межкристаллитная адсорбция примесей и разрушение металлов. — Новосибирск: Наука, 1988. — 126 с.
3. Салганик Р. Л. Механика тел с большим числом трещин // Изв. АН СССР. Мех. твердого тела. — 1973. — № 4. — С. 149–158.
4. Слюняев В. Н., Луговой Н. И., Фирстов С. А. Зернограничная сегрегация в бинарном сплаве при термообработке: немонотонная температурная зависимость и влияние на межзеренную хрупкость // Металлофиз. новейшие технол. — 2007. — 29, № 4. — С. 451–469.
5. Устиновичков Ю. И., Банных О. А. Природа отпускной хрупкости сталей. — М.: Наука, 1984. — 240 с.
6. Утевский Л. М., Гликман Е. Э., Карк Г. С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. — М.: Металлургия, 1987. — 224 с.
7. Atkinson A. Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes // Solid State Ionics. — 1997. — 95. — P. 249–258.
8. Atkinson A., Selcuk A. Mechanical behavior of ceramic oxygen ion-conducting membranes // Solid State Ionics. — 2000. — 134. — P. 59–66.
9. Brockenbrough J. R., Zok F. W. On the role of particle cracking in flow and fracture of metal matrix composites // Acta Metall. Mater. — 1995. — 43, N 1. — P. 11–20.
10. Chevalier J., Olagnon C., Fantozzi G. et al. Creep behaviour of alumina, zirconia and zirconia-toughened alumina // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — 17, N 6. — P. 859–864.

11. Fischer W., Malzbender J., Blass G. et al. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells // J. Power Sources. — 2005. — **150**. — P. 73–77.
12. Ghosh S., Moorthy S. Particle fracture simulation in non-uniform microstructures of metal-matrix composites // Acta Mater. — 1998. — **46**, N 3. — P. 965–982.
13. Gogotsi G., Lugovy M. Local stochastic analysis of microcracking and non-elastic behavior of ceramics // Theor. Appl. Fract. Mec. — 2001. — **36**. — P. 115–123.
14. Guo X. Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: Role of the space-charge layers // Solid State Ionics. — 1995. — **81**. — P. 235–242.
15. Huijismans J. P. P., Van Berkel F. P. F., Christie G. M. Intermediate temperature SOFC — a promise for the 21st century // J. Power Sources. — 1998. — **71**. — P. 107–110.
16. Hwang S.-L., Chen I.-W. Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — **73**, N 11. — P. 3269–3277.
17. Kiser M. T., Zok F. W., Wilkinson D. S. Plastic flow and fracture of particulate metal matrix composite // Acta Mater. — 1996. — **44**, N 9. — P. 3465–3476.
18. Kouzeli M., Weber L., San Marchi C. et al. Influence of damage on the tensile behaviour of pure aluminium reinforced with ≥ 40 vol. pct alumina particles // Acta Mater. — 2001. — **49**. — P. 3699–3709.
19. Lemaitre J. A course on damage mechanics. — Berlin: Springer-Verlag, 1992.
20. Liu C.-K., Chen T.-T., Chyou Y.-P. et al. Thermal stress analysis of a planar SOFC stack // J. Power Sources. — 2007. — **164**. — P. 238–251.
21. Lugovy M., Orlovskaya N., Berroth K. et al. Microstructural engineering of ceramic-matrix layered composites: Effect of grain size dispersion on single-phase ceramic strength // Comp. Sci. Technol. — 1999. — **59**, N 2. — P. 283–289.
22. Lugovy M., Podrezov Y., Slyunyaev V. et al. Fracture resistance and strength of two-phase WC-Ni alloy // Theor. Appl. Fract. Mec. — 1999. — **31**. — P. 85–90.
23. Lugovy M., Slyunyaev V., Orlovskaya N. et al. Apparent fracture toughness in Si₃N₄-based laminates with residual compressive or tensile stresses in surface layers // Acta Mater. — 2005. — **53**. — P. 289–296.
24. Lugovy M., Slyunyaev V., Subbotin V. et al. Crack arrest in Si₃N₄-based layered composites with residual stress // Comp. Sci. Technol. — 2004. — **64**, N 13–14. — P. 1947–1957.
25. Lugovy M., Slyunyaev V., Texeira V. Residual stress relaxation processes in thermal barrier coatings under tension at high temperature // Surf. Coat. Technol. — 2004. — **184**, N 2–3. — P. 331–337.
26. Nan C.-W., Clarke D. R. The influence of particle size and particle fracture on the elastic/plastic deformation of metal matrix composites // Acta Mater. — 1996. — **44**, N 9. — P. 3801–3811.
27. Podrezov Y., Lugovoy N., Slyunyaev V. et al. Statistical failure model of materials with micro-inhomogeneity // Theor. Appl. Fract. Mec. — 1997. — **26**. — P. 35–40.
28. Ralph J. M., Schoeler A. C., Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. — 2001. — **36**. — P. 1161–1172.
29. Seah M. P. Grain boundary segregation // J. Phys. F: Metal Phys. — 1980. — **10**. — P. 1043–1064.
30. Selimovich A., Kemm M., Torrison T. et al. Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells // J. Power Sources. — 2005. — **145**. — P. 463–469.
31. Shao S., Fan Z., Shao J. et al. Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates // Thin Solid Films. — 2003. — **445**. — P. 59–62.
32. Singhal S. C. Review: Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications // Solid State Ionics. — 2002. — **152–153**. — P. 405–410.
33. Tsoga A., Nikolopoulos P. Surface and grain-boundary energies in yttria-stabilized zirconia (YSZ-8 mol%) // J. Mater. Sci. — 1996. — **31**, N 20. — P. 5409–5413.
34. Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C. et al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. — 2000. — **131**. — P. 79–96.
35. Yakabe H., Baba Y., Sakurai T., et al. Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFC // J. Power Sources. — 2004. — **135**. — P. 9–16.
36. Yamamoto O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects // Electrochim. Acta. — 2000. — **45**. — P. 2423–2435.

Надійшла до редакції 20.02.09

M. I. Lugovy, V. M. Slyunyaev, Ye. M. Brodnikovs'kyi, M. Brychevs'kyi, M. P. Brodnikovs'kyi, O. D. Vasyl'iev, R. Steinberger-Wilckens

CERAMIC FUEL CELLS FOR SPACE VEHICLES

The technological aspects of manufacturing planar solid oxide fuel cells (SOFC) with bearing anode on the basis of high conductive scandia-stabilized zirconia are considered. The results of our investigation of electron beam deposited scandia-stabilized zirconia-based electrolyte microcracking are presented. The topicality of such investigation is associated with the fact that electrolyte integrity is the prerequisite to reliability of SOFCs and their application in space vehicles. We discuss the mechanisms of SOFC component degradation via the decrease of their grain boundaries which is induced by impurity under operating conditions.