

Я. П. ГОХШТЕЙН, А. А. САФОНОВ

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА  
ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОДЫ МГД ГЕНЕРАТОРА  
ИЗ КЕРАМИКИ  $ZrO_2 - Y_2O_3$**

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 27 II 1970)

Известно, что при пропускании через огнеупорные электроды  $ZrO_2 - Y_2O_3$  постоянного тока возникает электролиз, приводящий к превращению части двуокиси циркония в черный циркон и к дестабилизации керамики (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Электроды дают глубокие трещины и выходят из строя (<sup>3</sup>). В связи с тем, что черный циркон наслаивается на токовыводе-катоде и сам становится электродом, целесообразно критическую плотность тока определять по сечению образца, перпендикулярному линиям тока. Было показано (<sup>3</sup>), что при работе образцов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в атмосфере воздуха существует определенный критический уровень тока, выше которого наступает механическое разрушение образца. Критический уровень тока совпадает с задержкой на кривых ток — потенциал. В статье (<sup>4</sup>), посвященной причинам порчирования стабилизированной двуокиси циркония, приводится ориентировочная формула для расчета критической плотности тока, однако она не проверена на опыте и, кроме того, содержит величины, нуждающиеся в экспериментальном определении, — термическая энергия активации и др.

В задачу настоящей работы входило изучить влияние температуры на критическую плотность тока, при которой разрушения еще не наступает. Для изучения зависимости критической плотности тока от температуры были изготовлены образцы состава 85 вес. %  $ZrO_2 - 15$  вес. %  $Y_2O_3$  и 75 вес. %  $ZrO_2 - 25$  вес. %  $Y_2O_3$  по технологии, описанной в (<sup>5</sup>). Пористая структура спеченных композиций исследовалась методом ртутной порометрии. Было найдено, что кажущаяся пористость спеченных композиций 25—28%, плотность 4,28—4,32 г/см<sup>3</sup>.

Распределение пор в образцах по размерам эквивалентных радиусов таково: от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  см 2,5%;  $10^{-4}$  см 5,5%; от  $9 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-5}$  см 7,2%; от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-5}$  см 65,3% от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  см 19,5%.

Образцы были в форме цилиндров диаметром 0,75 см и длиной 1,2—1,3 см. Токовыводы — платиновые диски, впрессованные в образец на расстоянии 2 мм от торцов. На удалении 1—2 мм от токовыводов в образцы впрессовывались платиновые зонды для расчета: омического падения  $\varphi_r$  на образце, потенциалов токовывода-катода  $\varphi_k$  и токовывода анода  $\varphi_a$  относительно зонда. Напряжение, приложенное к токовыводам образца, составляет  $\varphi_r + \varphi_a - \varphi_k$ . Расстояние между электродами определялось методом дефектоскопии.

Испытания проводились в атмосфере воздуха в силитовой печи: задавался ток, измерялся потенциал электрода-токовывода относительно зонда. На рис. 1 представлены кривые плотность тока по сечению образца — потенциал катода, полученные при 1373° (1), 1473° (2), 1573° (3), 1673° K (4). На каждой из кривых три участка: подъем тока по мере сдвига потенциала от нуля, площадка предельного тока при потенциалах между —0,5 и —1,8 в и новый подъем тока.



При малых потенциалах  $\phi$  молекулы  $O_2$ , поступающие из окружающей среды, восстанавливаются до анионов,  $\frac{1}{2}O_2 + 2e + \square_{O^{2-}} \rightarrow O^{2-}$  ( $\square_{O^{2-}}$  — вакансии анионов кислорода). С увеличением отрицательного  $\phi$  скорость восстановления и ток растут до тех пор, пока узким местом процесса не становится доставка кислорода к катоду. Площадь на кривых — предельный ток диффузии кислорода. Следующий за площадкой новый подъем тока вызван тем, что  $\phi$  достигает значений, при которых начинается восстановление  $Zr^{4+}$  до черного циркона. Благодаря электронной проводимости это соединение само служит электродом, что обеспечивает продвижение зоны черного циркона в глубь образца. Расширение зоны происходит неравномерно во времени на участке второго подъема. Это выражается в изломах на кривой. С увеличением температуры процессы диффузии и разряда ускоряются — ток становится больше при всех  $\phi$  из исследованного интервала.

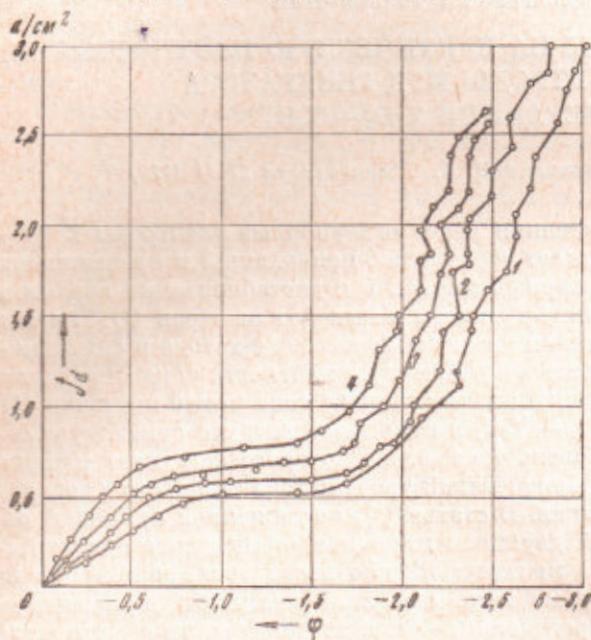


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для образца 85%  $ZrO_2$  — 15%  $Y_2O_3$ , полученные на воздухе при разных температурах

с последующей диффузией в тонком слое твердого электролита к границе электролит — катод. Известно, что  $O_2$  растворяется в керамике с образованием пар анион  $O^{2-}$  — дырка, которые диффундируют с коэффициентом  $D_c = 2 \cdot 10^{-6}$   $cm^2/sec$  при  $T = 1673^\circ K$  (<sup>6</sup>).

Эффективный коэффициент диффузии  $O_2$  в образце за счет движения молекулы  $O_2$  в порах может быть найден по формуле (поток Кнудсена) (<sup>7</sup>)  $D_0 = \frac{1}{3} v \lambda [1 - \exp(-2R/\lambda)]$ , где  $v = 1,60 \sqrt{kT/m}$  — средняя скорость движения молекул ( $m = 2,68 \cdot 10^{-23}$  г — масса молекулы);  $\lambda = (kT/\sqrt{2}) \cdot \pi d^2 P$  — средняя длина свободного пробега молекулы ( $d = 2,9 \cdot 10^{-8}$  см — эффективный диаметр молекулы;  $P$  — давление,  $P = 1$  атм);  $R$  — средний эквивалентный радиус пор. Из приведенного выше распределения  $R = 5 \cdot 10^{-5}$  см.

При первом механизме доставки предельный ток  $j_m = nFD_0 c_0 / l_0$ , где  $n$  — расход электронов в реакции ( $n = 2$ );  $F$  — число Фарадея,  $c_0$  — концентрация  $O_2$  вне образца;  $l_0$  — эффективная толщина диффузионного слоя. Если бы диффузия происходила вдоль цилиндрического образца с поперечным сечением, равным площади катода, и перепадом концентрации между торцами  $s$ , то  $l$  — это такая длина цилиндра, которая обеспечивает тот же ток  $j_m$ , что и в основном образце. Для определения  $l$  были поставлены опыты на моделях с имитацией диффузии переменным током (20—100 кгц) в электролите между электродами, один из которых по форме и

это соединение само служит электродом, что обеспечивает продвижение зоны черного циркона в глубь образца. Расширение зоны происходит неравномерно во времени на участке второго подъема. Это выражается в изломах на кривой. С увеличением температуры процессы диффузии и разряда ускоряются — ток становится больше при всех  $\phi$  из исследованного интервала.

Критический ток — ток площадки — связан с определенным механизмом диффузии. Возможны два механизма доставки  $O_2$  к катоду: 1) диффузия  $O_2$  в порах вплоть до трехфазной границы катод — твердый электролит — газ; 2) диффузия  $O_2$  в порах



расположению воспроизводил катод, а второй — ту часть поверхности образца, через которую внутрь образца поступает кислород из среды. Для сравнения ток пропусклся также через трубку длиной  $l_t$  с торцевыми электродами. При этом

$$l_0 = (S_0/S_t) (\Delta V_0/\Delta V_t) (\Delta I_t/\Delta I_0) l_t,$$

где  $\Delta V$  и  $\Delta I$  — амплитуды напряжения и тока между электродами; индексы: 0 — модель,  $t$  — трубка;  $S_0$  — площадь катода;  $S_t$  — поперечное сечение трубки. В табл. 1 сопоставлены  $D_0$  рассчитанные и  $D_0^*$ , найденные из предельного  $j_m$ .

$D_0^*$  значительно меньше чем  $D_0$  — в 4 раза. Отсюда следует, что первый механизм доставки не основной. Преобладает второй механизм. Для него в случае одномерной диффузии

Таблица 1  
Средняя критическая плотность тока и эффективные коэффициенты диффузии кислорода

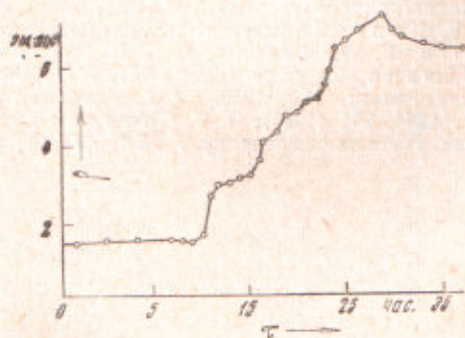
Т-ра, °К	Средн. критич. плотность тока по сечению образца, а/см <sup>2</sup>	Средн. критич. плотность тока на катоде $j_m$ , а/см <sup>2</sup>	$D_0^*$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек
1673	0,85	1,35	1,30	4,32
1573	0,70	1,20	1,14	4,16
1473	0,60	1,07	1,02	3,98
1373	0,52	0,93	0,89	3,82
1273	0,47	0,81	0,78	—

$$\frac{j_m}{nF} = c_0 \frac{D_0}{l_0} \frac{D_1}{l_1} \left| \frac{D_0}{l_0} + \frac{D_1}{l_1} \right|, \quad (1)$$

причем диффузионный слой состоит из двух слоев — пористого (0) и сплошного (1) с толщинами  $l_0$ ,  $l_1$  и коэффициентами диффузии  $D_0$ ,  $D_1$ . Сравнивая (1) с  $j_m/nF = c_0 D_0^*/l_0$ , находим, что отношение  $D_0/D_0^* \approx 4$

достигается при  $D_1/l_1 \approx 1/3 D_0/l_0$ . Отсюда  $l_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$  см при  $l_0 = 0,3$  см и 1673° К. В (1) допускается, что слой  $l_1$  работает по всей площади катода. Однако часть этой площади закрыта перегородками между порами с толщиной много большей, чем  $l_1$ . Это можно учесть, заменяя в (1)  $D_1$  на  $D_1 \kappa$ , где  $\kappa$  — пористость. Независимо от конкретной геометрии прикатодного пространства из изложенного следует вывод, что после диффузии в порах остаток пути к катоду кислород проходит в твердом электролите. Вторая стадия существенна потому, что она: 1) делает возможным участие кислорода в катодном процессе, управляемом электрическим полем на границе катод/электролит; 2) не в меньшей степени, чем диффузия в порах, ограничивает величину критического тока.

Рис. 2. Изменение эффективного удельного сопротивления образца 85% ZrO<sub>2</sub> — 15% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе электролиза на воздухе при 1673° К и 3 а/см<sup>2</sup>



Критическая плотность тока  $j_m$  зависит от размеров и формы образца через посредство эффективной толщины  $l_0$ . С увеличением размеров образца  $l_0$  увеличивается и  $j_m$  уменьшается. Для рассматриваемых образцов значения  $j_m$  даны в табл. 1, причем учтено, что восстановление  $O_2$  происходит на обеих сторонах диска, служащего катодом. С ростом температуры  $j_m$  увеличивается. Например, для 1873° К экстраполяции дает  $j_m \approx 1,7$  а/см<sup>2</sup>.

Через токовывод-анод ток идет за счет разряда анионов кислорода,  $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e + \square_{O^{2-}}$ . Анионы доставляются к аноду путем миграции в



электрическом поле, а отвод  $O_2$  от анода не регулирует тока в противоположность доставке  $O_2$  к катоду. Поэтому с ростом напряжения на образце зависимость тока от потенциала анода не обнаруживает площадки предельного тока. За критическую плотность тока ответствен именно катод.

При пропускании через огнеупорный электрод из керамики  $ZrO_2 - Y_2O_3$  тока с плотностью, превышающей критическую, внутри керамики в районе токовывода-катада появляются трещины. Они вызваны электролизом, приводящим к дестабилизации кубических твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$ .

На рис. 5 приведена кривая сопротивление — время, полученная в процессе длительного электролиза огнеупорного керамического электрода состава 85%  $ZrO_2 - 15\% Y_2O_3$  с сечением  $0,43 \text{ см}^2$  на воздухе при  $1673^\circ \text{K}$  и  $3 \text{ а/см}^2$ . На оси ординат — эффективное (включающее влияние трещин) удельное сопротивление образца  $\rho$ , измеренное четырехзондовым методом. До появления трещин в образце  $\rho$  постоянно и равно  $1,43 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Это значение согласуется с данными Антони и др. для этой же системы (8). Через 15 час. после начала электролиза  $\rho$  образца начинает возрастать из-за возникновения трещин внутри керамики. Резкое увеличение сопротивления может быть использовано как сигнал о появлении трещин в электродах МГД генератора в процессе их работы.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
15 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. П. Гохштейн, Р. А. Хайкин, Теплофиз. высоких температур, 7, № 5, 1031 (1969). <sup>2</sup> Я. П. Гохштейн, ДАН, 190, № 1, 140 (1970). <sup>3</sup> Я. П. Гохштейн, А. С. Сафонов, Теплофиз. высоких температур, 8, № 2, 398 (1970). <sup>4</sup> R. E. W. Casselton, Symposium on Magneto-hydrodynamic Electrical Power Generation, S. M. 107/12, Warsaw, 1968. <sup>5</sup> F. Hund, Zs. Electrochem. angew. Phys. Chem., 55, № 5, 363 (1951). <sup>6</sup> A. W. Smith, F. W. Meszaras, C. D. Amata, J. Am. Ceram. Soc., 49, 240 (1966); H. P. Ulmann, Zs. phys. Chem., 237, 71 (1968). <sup>7</sup> Катализ, Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955. <sup>8</sup> A. Anthony, D. Yegouchalmi, Phil Trans. Roy. Soc., A261, 504 (1967); Э. Г. Спиридонов, Р. А. Хайкин, А. П. Раввина, Теплофиз. высоких температур, 7, № 4, 798 (1969).