УДК 620.187:620.1

М. С. Глабай, д-р хім. наук С. М. Лакиза,
канд. хім. наук Я. С. Тищенко, М. М. Бричевський,
д-р хім. наук О. В. Дуднік
(Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна)

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO при 1550 °С

Вступ

Матеріали в системі Al_2O_3—ZrO_2—NiO перспективні для створення керамічних паливних комірок [1]. Керамічні паливні комірки (КПК) — одні з найперспективніших енергогенеруючих пристроїв завдяки своїй високій ефективності, екологічності та можливості використання різних видів палива. Необхідність застосування дорогоцінних металів як каталізаторів для КПК повністю відсутня, завдячуючи доволі високій операційній температурі 500—1000 °С, яка забезпечує високу ефективність перетворення хімічної енергії в електричну [2; 3; 4; 5].

Для виготовлення аноду та електроліту для КПК основними матеріалами є сполуки ZrO_2 та NiO. Добавки α-Al_2O_3 підвищують механічні властивості матеріалів на основі ZrO_2. Створення відповідної структури поруватого аноду і щільного електроліту залежить від властивостей вихідних порошків. Фазовий склад матеріалів в умовах експлуатації визначається відповідними діаграмами стану на основі вихідних оксидів [6].

Дослідження фазових рівноваг у системі Al_2O_3—ZrO_2—NiO необхідне для коригування вихідного хімічного складу електроліту та аноду завдяки можливій частковій стабілізації діоксиду цирконію оксидом нікелю впродовж виготовлення та експлуатації КПК. Це є факторами покращення іонної провідності електроліту та збільшення потужності КПК.

Дані літератури з подвійних обмежуючих та системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO досить обмежені [7; 8; 9; 10]. При аналізі діаграм стану обмежуючих подвійних систем встановлено, що найнижчою температурою появи рідини в цих системах є приблизно 1700 °С у системі ZrO_2—NiO. Тому температурою ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO було обрано 1550 °С. На більш високі температури ізотермічних перерізів

накладаються інструментальні обмеження. Використання більш низьких температур недоцільне, оскільки температура спікання композитів цієї системи сягає 1400—1500 °С.

Мета роботи — побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO за 1550 °С.

Експериментальна частина

Вихідними речовинами для виготовлення зразків обрано нітрат цирконію ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) марки Ч (Донецький завод хімреактивів) та порошок NiO марки ХЧ (Свердловський завод хімреактивів).

Зразки одержано хімічним методом: необхідні кількості вихідних речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, осаджували аміачною водою, висушували та відпалювали у повітрі 2 год за 800 °С. З одержаних порошків пресували таблетки діаметром і висотою 5 мм. Для побудови ізотермічного перерізу зразки відпалили у повітрі за 1550 °С 80 год. Використовували піч Nabertherm Gmb H LHT 08/17 (Німеччина).

Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-1.5 (CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр), швидкість сканування складала $\frac{1}{4}$—4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 70°. Інтенсивність ліній оцінено візуально за десятибальною шкалою або в процентах за відносною висотою піків на дифрактограмі. Для розшифровки рентгенограм використано картки X-RayPowderDiffractionFile.

Результати та їх обговорення

Рентгенофазовий аналіз зразків проведено після їх охолодження. Отримані дані наведено у таблиці та подано на рис. 1.

Таблиця

Фазовий склад зразків системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO, за даними РФА після відпалу за 1150°С

Номер зразка	Склад, % (мол.)			Фазовий склад після відпалу за 1550°С
	Al_2O_3	ZrO_2	NiO	
1	70	20	10	M-ZrO_2,T-ZrO_2, α-Al_2O_3, $NiAl_2O_4$
3	20	20	60	NiO, M-ZrO_2, $NiAl_2O_4$
11	42	30	28	M-ZrO_2, $NiAl_2O_4$
14	30	40	30	M-ZrO_2, $NiAl_2O_4$

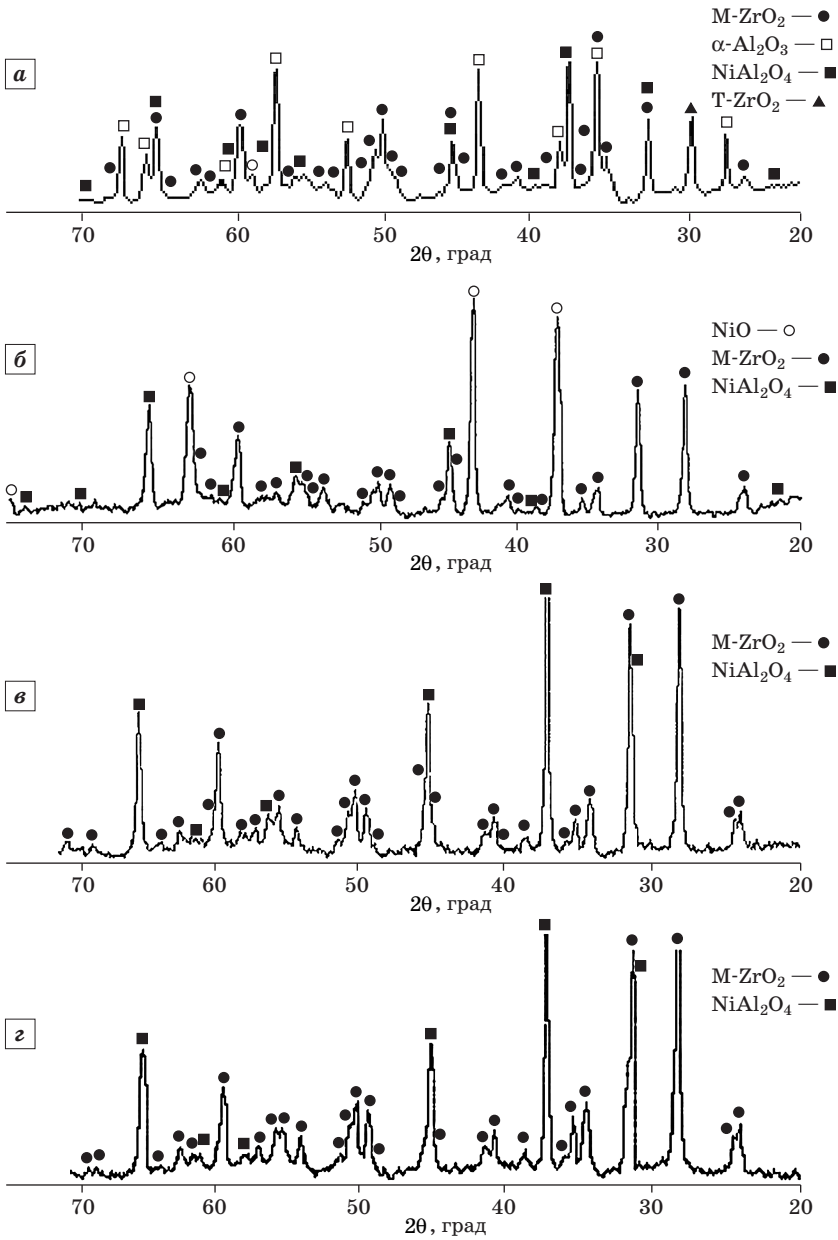

Рис. 1. Рентгенограми зразків, (склад наведено у таблиці):
а — зразок 1; *б* — зразок 3; *в* — зразок 11; *г* — зразок 14

У зразку 1, який вміщує 70 мол. % α-Al_2O_3, по співвідношенню інтенсивностей відповідних рефлексів на рентгенограмі встановлено, що зразок містить чотири фази: M-ZrO_2, T-ZrO_2, α-Al_2O_3 та $NiAl_2O_4$ (NA) (табл., рис. 1, *а*). За температури перерізу фаза ZrO_2 існує лише у вигляді фази T-ZrO_2, яка при охолодженні згідно з діаграмою стану системи Al_2O_3—ZrO_2 повинна перетворюватися у фазу M-ZrO_2. Але у зразку 1 частина фази T-ZrO_2 зберігається і за кімнатної температури, що можна пояснити стискаючою дією у цьому зразку матриці фази α-Al_2O_3 на частинки T-ZrO_2, яка запобігає фазовому перетворенню T-ZrO_2 → M-ZrO_2 у процесі охолодження.

Зразок 3 містить три фази: NiO, M-ZrO_2, $NiAl_2O_4$ (рис. 1, *б*), а зразки 11 та 14 — двофазні: M-ZrO_2, $NiAl_2O_4$ (рис. 1, *в*, *г*). Присутність у зразках 3, 11 та 14 фази M-ZrO_2 свідчить про відсутність стабілізації T-ZrO_2 оксидом нікелю.

На основі отриманих даних побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO за 1550 °C (рис. 2). У перерізі виявлено три області: одна двофазна (NA+T) та дві

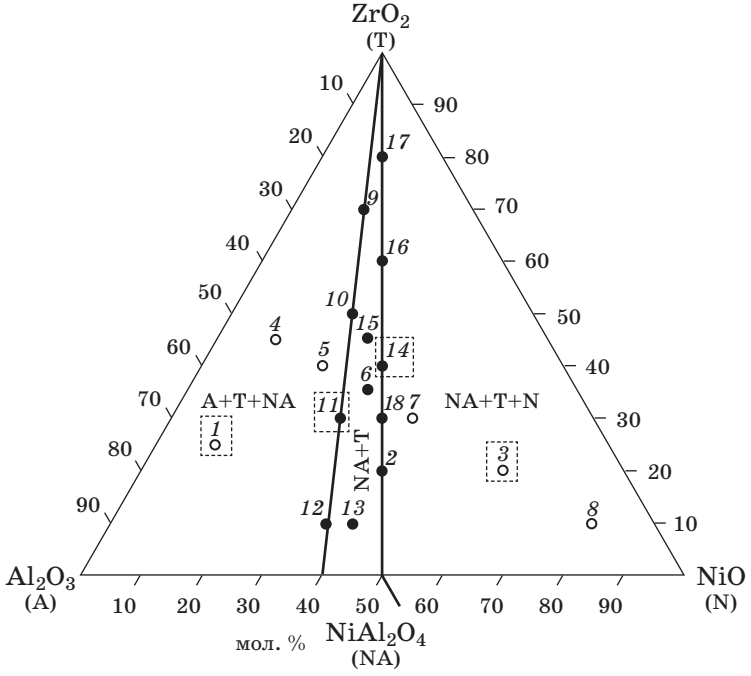

Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO за 1550°C:
● — двофазні зразки, ○ — трифазні зразки

трифазні (A+T+NA та NA+T+N). Ширина двофазної області спирається на ширину області гомогенності фази NA за 1550 °C у подвійній системі Al_2O_3—NiO.

Система Al_2O_3—ZrO_2—NiO триангулюється перерізом NA—T на два вторинних трикутники, в яких очікується знаходження трифазних евтектик з фазовими складами A+T+NA та NA+T+N. На квазібінарному перерізі NA—T-ZrO_2 прогнозується утворення двофазної евтектики, яка є одночасно перевальною (сідловинною) точкою на ліквідусі системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO.

Висновки

Аналіз будови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al_2O_3—ZrO_2—NiO за 1550 °C дозволяє встановити деякі закономірності. Нових фаз та значних областей розчинності в потрійній системі не виявлено. Оксид нікелю не стабілізує фазу T-ZrO_2. За 1550 °C система триангулюється на дві трифазні Al_2O_3+T-ZrO_2+$NiAl_2O_4$ та $NiAl_2O_4$+T-ZrO_2+NiO області, розділені широкою двофазною областю T-ZrO_2+$NiAl_2O_4$. Одержані результати підтверджують дані [7].

Бібліографічний список

1. *Yu J. H.* Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni—YSZ cermet for SOFC anode / J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee // J. Power Sources. — 2007. — Vol. 163, iss. 2. — P. 926—932.

2. *Cowin I.* Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells / P. I. Cowin, C. Petit, R. Lan, J. Irvineand T. Shanwen // Adv. Energy Mater. — 2011. — Vol. 1, No 3. — P. 314—332.

3. *Radovic M.* Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen / M. Radovic, E. Lara-Curzio // Acta Mater. — 2004. — Vol. 52, No 20. — P. 5747—5756.

4. *Gorte R. J.* SOFC anodes for the direct ectrochemical oxidation of hydrocarbons / R. J. Gorte, J. M. Vohs // J. Catal. — 2003. — Vol. 216, iss. 1—2. — P. 477—486.

5. Advanced anodes for high temperature fuel cells / A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte [et al.] // Nat. Mater. — 2004. — Vol. 3, No 1. — P. 17—27.

6. Microstructural design of ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3 materials / E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban [et al.] // Powder Metall. Met. Ceram. — 2011. — Vol. 49, iss. 9—10. — P. 528—536.

7. *Chang W. S.* Phase equilibria of zirconia-dispersed ceramic in NiO—$A1_2O_3$—ZrO_2 system / W. S. Chang, S. Chen, P. Shen // Mater. Sci. Eng., A. — 1991. — Vol. 145. — P. 113—118.

8. Study on NiO excess in preparing $NiAl_2O_4$ / Y. S. Han, J. B. Li, X. S. Ning [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2004. — Vol. 369, iss. 1—2. — P. 241—244.

9. *White J.* The Enhanced Stabilization of the Cubic Phase in Yttria-Stabilized Zirconia with the Addition of Nickel Oxide / J. White, I. E. Reimanis // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, No 7. — P. 2030—2036.

10. *Li C. Y.* Reaction between NiO and Al_2O_3in NiO / γ-Al_2O_3 catalysts probed by positronium atom / C. Y. Li, H. J. Zhang, Z. Q. Chen // Appl. Surf. Sci. — 2013. — Vol. 266. — P. 17—21.

Рецензент канд. техн. наук Шулик І. Г.