

До спеціалізованої вченої ради
Д 35.226.02 при Фізико-механічному
Інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію ПОДГУРСЬКОЇ ВІКТОРІЇ ЯРОСЛАВІВНИ
“Оптимізація структури та підвищення фізико-механічних властивостей
матеріалів для керамічних паливних комірок”, представлену на здобуття
наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 –
матеріалознавство

Актуальність теми дисертації

Розробка високоефективних та довговічних паливних комірок є одним з найбільш перспективних напрямків альтернативної енергетики. Роботи в даному напрямку активно ведуться в багатьох країнах світу. Найбільш перспективними серед різних типів паливних комірок є твердооксидні, які уже зараз мають найкращі економічні показники. Одним з найбільш поширених є паливні комірки на основі оксиду цирконію. Приймаючи до уваги обмежені ресурси в Україні енергоносіїв на основі вуглеводнів та великі родовища циркону – сировини для отримання оксиду цирконію – слід визнати, що дослідження в напрямку створення високоефективних паливних комірок на основі цирконієвої кераміки є дуже актуальним та перспективним напрямком.

Шляхом до створення високоефективних та стійких до деградації ТОПК є зниження їх температури експлуатації до 550-600 °С та суттєве підвищення їх фізичних та механічних властивостей.

Формування структури елементів паливних комірок таких як аноди-підкладки в основному проходить в процесах відновлення та окислення. До цього часу структурні зміни, які відбуваються при цих процесах вивчені недостатньо. В той же час саме вони визначають основні властивості матеріалів.

Існуючі в теперішній час матеріали для з'єднувальних елементів також значно обмежують ефективність паливних комірок. Найбільш широко в якості матеріалів з'єднувальних елементів застосовуються хромисті феритні сталі Crofer.

Проте вони мають ряд недоліків: недостатню жаростійкість в окислювальному середовищі, досить низьку жароміцність, високу питому щільність. Крім того при високих температурах спостерігається дифузія хрому

зі сталі в матеріал катода, що зумовлює його деградацію. Тому створення матеріалів з вищими характеристиками міцності та жаростійкості та меншою питомою щільністю є актуальним як в науковому, так і в практичному напрямку.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендації, їх достовірність і новизна

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведена з необхідною повнотою та достовірністю на основі як отриманих експериментальних результатів так і існуючих фундаментальних даних. Результати роботи одержані на сучасному обладнанні з застосуванням сучасних методик, включаючи електронну мікроскопію, енергодисперсійну спектроскопію та спектроскопію енергетичних втрат електронів, рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз, вимірювання електропровідності, механічних властивостей, жаростійкості та воднетривкості матеріалів.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків, зроблених в роботі ґрунтується на аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і не викликають заперечень.

Новизна досліджень та отриманих результатів

Результати розглянутої роботи мають наукову новизну, а саме:

- автором вперше встановлено, що застосування циклічної відновлювально-окислювальної обробки (redox-циклування) за оптимальним розробленим режимом (в порівнянні зі звичайним відновленням) приводить до значного подрібнення структури та формування суцільної мережі нікелевої фази, що приводить до значного підвищення міцності та електропровідності керметів YSZ-Ni та
- 10Sc1CeSZ- Ni до 2,6 разів;
- встановлено значний вплив температури redox-циклування на міцність та електропровідність кермету YSZ-NiO. Виявлено, що оптимальна температура обробки становить 600 °С. Підвищення температури до 800 °С приводить до формування структури з мережею мікротріщин, що суттєво погіршую всі властивості матеріалу. Отриманий результат пояснюється зміною механізму

окислення нікелевої фази при підвищенні температури до 800 °С, що сприяє зростанню залишкових напружень II роду;

- вперше встановлено, що плакування порошку кераміки YSZ оксидом нікелю приводить до отримання кераміки YSZ-Ni з рівномірним плівковим розподілом нікелю на поверхні частинок кераміки. В такому матеріалі після redox-циклування значно менший рівень локальних внутрішніх напружень, що в результаті приводить до суттєвого підвищення міцності та електропровідності;

- досліджено новий клас матеріалів з'єднувальних елементів ТОПК на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 . Встановлено, що композит Ti_3AlC_2 , отриманий в щільному стані, додатково легований 3-5% Nb, практично по всім показникам перевищує сталі Grofer, які традиційно використовують в якості з'єднувальних елементів.

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення.

В науковому плані авторами розвинуті уявлення про формування структури анодів-підкладок при нагріві в різних середовищах при різних умовах. Встановлено вплив повноти відновлення, дисперсності, розподілу та рівня зв'язності нікелевої фази на механізм руйнування та електропровідність матеріалів аноду-підкладки.

Запропоновано новий режим redox-циклування: нагрівання до 600 °С у вакуумі чи інертному середовищі з метою уникнення структурної деградації внаслідок гідридоутворення; відновлення матеріалу у воденьвмісному середовищі за цієї температури; проведення проміжного вакуумування між півциклами відновлення й окиснення для інтенсифікації процесу подрібнення його структури.

Спільно з науковцями ІНМ НАН України для з'єднувальних елементів ТОПК розроблено нові матеріали на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 з низькою густиною (4,1...4,5 г/см³). Порівняно з використовуваними на даний час феритними сталями типу Grofer вони не містять хром, який зумовлює деградацію катода. Це дозволяє підвищити довговічність ТОПК і знизити майже у 2 рази їх вагу.

Показано, що для забезпечення експлуатаційної надійності запуск та охолодження ТОПК необхідно здійснювати в інертному середовищі зі швидкістю 3- 20°С/хв.

Отримані результати досліджень і технологічні рекомендації використано ТОВ "Цирконія України" для виробництва ТОПК з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Подгурської В.Я. опубліковано 33 наукові праці, в тому числі 14 статей у фахових виданнях, 10 статей у науковометричних виданнях, з них 3 статті у виданнях іноземних держав, 7 статей у збірниках конференцій та 7 тез доповідей на конференціях. Автором також отримано 5 патентів.

Представлена дисертаційна робота являє собою закінчене наукове дослідження. Зміст автореферату відображає основні результати, рекомендації та висновки і повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Подгурської В.Я. складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел з 146 найменувань та одного додатку. Повний обсяг дисертації складає 169 сторінок, включно з 15 таблицями та 88 рисунками. При цьому обсяг основного тексту (виключаючи додаток, перелік посилань та ілюстрації і таблиці, що займають окремі сторінки) становить 149 сторінок, що не перевершує верхню межу, яка становить 7 авторських аркушів. Дисертація оформлена на високому рівні, написана гарною літературною мовою і не викликає зауважень з цієї точки зору.

У вступі автор обґрунтовує актуальність та важливість досліджень по створенню матеріалів з оптимальною структурою та необхідними фізико-механічними властивостями для керамічних паливних комірок. Визначена мета та детально сформульовані задачі досліджень, обґрунтована наукова новизна та практичне значення результатів.

У першому розділі роботи автором виконано аналіз значного обсягу літературних даних по матеріалам всіх елементів твердооксидних паливних комірок. Проаналізовані існуючі дані по діоксиду цирконію, як матеріалу електроліту, матеріалам аноду-підкладки, катоду та з'єднувальних елементів. Обговорені можливі шляхи створення матеріалів, що забезпечать зниження робочих температур ТОПК. Це дозволить зменшити темпи деградації властивостей матеріалу та продовжити термін експлуатації.

Детально розглянуті можливості підвищення механічних властивостей та електропровідності матеріалів анодів-підкладок за рахунок циклічного окиснення та відновлення, можливі шляхи збільшення терміну роботи.

На основі проведеного аналізу автор робить висновок, що незважаючи на значний об'єм існуючих досліджень, є перспективними більш широкі і детальні дослідження термічної обробки керамічних матеріалів системи ZrO_2-NiO з метою отримання матеріалів з оптимальним поєднанням фізико-механічних характеристик. Для з'єднувальних елементів ТОПК є перспективним дослідження жаростійкості, воднестійкості та міцності композитів на основі МАХ-фаз титану, які виглядають досить привабливими для такого призначення.

В другому розділі роботи приведені дані по матеріалам, що досліджувалися в роботі, описане обладнання і методики проведення експериментів. Для анодів-підкладок досліджувались 2 види кераміки: 10Sc1CeSZ- NiO (оксид цирконію ZrO_2 , стабілізований Sc_2O_3 та CeO_2 з додаванням 40, 50, 65 і 75 мас.% оксиду нікелю NiO); та кераміку 8YSZ-NiO (суміш оксиду цирконію ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 , з додаванням 50 мас.% оксиду нікелю NiO), для з'єднувальних елементів феритна сталь CroferJDA, яка в теперішній час досить широко застосовується в ТОПК, та композит на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 , який є відносно новим матеріалом.

Для дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів (електропровідність, міцність, водневотривкість) був розроблений спеціальний стенд для роботи у високотемпературному газовому середовищі (вакуум, повітря, водень, суміш аргон- водень; $T=20... 900^\circ C$, $p= 1... 2$ атм). Автором розроблені методики та пристрої для визначення міцності, витривалості та електропровідності керамік у газовому середовищі паливної комірки.

У третьому розділі досліджено вплив умов однократного відновлення на структуру та фізико-механічні властивості матеріалів анода-підкладки.

Встановлено неоднозначний вплив складу відновлювального середовища на міцність та електропровідність кераміки. Відновлення кераміки в суміші аргону з воднем ($Ar- 50\% H_2$) не забезпечує повне відновлення оксиду нікелю. В результаті вона запишається непровідною, що не відповідає вимогам до анодних матеріалів ТОПК. Тільки за відновлення у чистому водні, коли утворюється кермет 10Sc1CeSZ-Ni, за вмісту оксиду нікелю у вихідній кераміці понад 50 мас.% отримано мінімально необхідну електропровідність. Підвищення вмісту оксиду нікелю в кераміці приводить до значного зростання електропровідності кермету, але його міцність, навпаки, знижується. Це пов'язано з процесом пороутворення, оскільки молярний об'єм оксиду нікелю більший в 1,7 рази, ніж металевого нікелю. Структурний аналіз матеріалу показав, що на міжфазних та на субзеренних межах нікелю утворюється значна кількість нанопор, що і приводить до суттєвого зниження міцності. Автором розроблена технологія нагріву, витримки та охолодження кераміки в

вакуумі та суміші аргону з воднем, яка дозволила отримати матеріал з необхідною електропровідністю та задовільною міцністю. Запропонована технологія забезпечує відновлення поверхневого шару частинок оксиду нікелю на певну глибину від поверхні. Тонкий шар металевого нікелю не викликає помітних об'ємних змін та в той же час забезпечує достатню електропровідність. Оптимального поєднання міцності та електропровідності кермету можна досягти за вмісту понад 50 мас.% оксиду нікелю у вихідному керамічному матеріалі.

В четвертому розділі роботи представлені результати досліджень впливу циклічної відновлювально-окислювальної обробки на структуру та властивості анодів-підкладок. Запропоновані автором режими циклічної обробки (redox-циклування) порівняно з однократним відновленням в 1,5-3 рази підвищують міцність та електропровідність кераміки. Мікроструктурні дослідження вказали на причину отриманого ефекту. Після циклічної обробки в керамічному каркасі розташована мережа когезивно зв'язаних між собою частинок нікелю, яка забезпечує високу електропровідність матеріалу аноду. Структура має високу стійкість і не схильна до коагуляції при черговому нагріві. Досить висока міцність матеріалу обумовлена змішаним механізмом руйнування – поряд з елементами крихкого сколу керамічної матриці спостерігаються зони в'язкого руйнування нікелевих частинок з ознаками пластичної деформації.

Також встановлено, що позитивний вплив redox-циклування спостерігається тільки при 600 °С, підвищення температури до 800 °С приводить до протилежних результатів – в структурі формується мережа мікротріщин, що різко знижує міцність матеріалу. Причиною може бути зміна механізму окислення – від дифузійного до кінетичного, що приводить до формування шарів оксиду більшої товщини та меншої щільності.

Слід відмітити, що отримані в даному розділі результати мають важливе практичне значення, так як дозволяють застосовувати матеріали анодів-підкладок з меншим вмістом оксиду нікелю та визначають температурну межу безпечної роботи ТОПК при розгерметизації.

У п'ятому розділі приведені результати порівняльних досліджень матеріалів, з'єднувальних елементів - сталей типу Crofer системи Fe-Cr і композитів на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 .

Сталі Crofer є одним з найбільш розроблених матеріалів з'єднувальних елементів, тоді як МАХ-фази досить новий матеріал для вказаного призначення.

Так як основними вимогами до матеріалів з'єднувальних елементів є жаростійкість, воднетривкість, високотемпературна міцність, питома вага, то

матеріал на основі Ti_3AlC_2 має очевидні переваги – низьку питому вагу та достатню жароміцність. В роботі досліджувались матеріали на основі Ti_3AlC_2 в трьох станах – практично щільному, з пористістю 22% та легованому ніобієм на рівні 3-5%. Як міцність, так і жаростійкість високопористого матеріалу виявилася значно нижчими, ніж у сталі Crofer, що є закономірним – при наявності відкритої наскрізної пористості кисень, проникаючи крізь пори, контактує з матеріалом як зовні, так і в об'ємі зразка. Внаслідок цього приріст маси на одиницю площі стрімко зростає. Для щільного зразка, приріст маси зростає упродовж перших 500 год і стабілізується за наступних 500 год, коли приповерхневі пори “заліковуються” плівкою оксидів Al_2O_3 і TiO_2 . В результаті інтенсивність окислення такого матеріалу у 3 рази більша, ніж сталі Crofer. Однак слід відмітити, що міцність щільного Ti_3AlC_2 при 600 С як на повітрі, так і в водні стрімко зростає і перевищує показники сталі Crofer практично вдвічі.

Додаткове легування ніобієм сприяє різкому (майже у 4 рази) зниженню величини приросту маси вже на початковому етапі окиснення, що зумовлено утворенням щільної поверхневої оксидної плівки. Згідно літературних даних, за малого вмісту ніобію, коли він заміщає іони титану і зменшує кількість вакансій кисню в оксиді TiO_2 , жаростійкість титанових сплавів підвищується. Зі збільшенням його вмісту, коли додатково утворюються оксиди $TiNb_2O_7$ і $AlNbO_4$, вона знижується. Тому вміст ніобію у композиті обмежили до 3...5 мас.%. Відомо також, що вплив ніобію полягає у сповільненні масопереносу в оксиді і його захисна дія ефективніша, ніж блокувальна плівкою Al_2O_3 . Очевидно, саме цей механізм сприяє підвищенню жаростійкості сплаву системи Ti-Al-Nb-C. Жароміцність та воднетривкість при легуванні ніобієм підвищується несуттєво. Виходячи з рівня отриманих характеристик, можна стверджувати, що матеріал на основі MAX-фази Ti_3AlC_2 є перспективним як матеріал з'єднувальних елементів паливних комірок, особливо аерокосмічного призначення.

По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

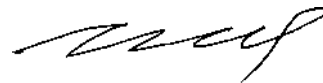
1. В роботі відсутнє обґрунтування, чому дослідження проводили в суміші Ar - 5об.% H_2 .
2. З дисертації не зрозуміла роль операції вакуумування тривалістю 0,5 год при 600°C.

3. Показано, що підвищення жаростійкості композиту на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 досягається легуванням ніобієм. Проте отриманий ефект підвищення жаростійкості тут може бути зумовлений також зростанням вмісту карбиду титан який володіє високою жаростійкістю.
4. В роботі досліджена МАХ-фаза системи $Ti - Al - C$. Проте відомо, що МАХ-фази системи $Ti - Si - C$ можуть мати вищі механічні характеристики за високих температур та мають достатньо високу жаростійкість.
5. В дисертації на стор. 79 зроблено посилання на рис.3.5, лінія 2 замість рис.3.2 а. Крім цього на рисунку 2 автореферату трудно ідентифікувати масштаб збільшення структур.

Загальні висновки стосовно дисертації

Зроблені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Подгурської Вікторії Ярославівни “Оптимізація структури та підвищення фізико-механічних властивостей матеріалів для керамічних паливних комірок”, за обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам п. 9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” щодо кандидатських дисертацій, а її автор Подгурська Вікторія Ярославівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 — матеріалознавство.

Офіційний опонент,
Зав. лабораторії відділу фізико-хімічних
основ технології порошкових матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича НАН України
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник



І.І.ванова

Підпис к. т. н. І.І. Іванової засвідчую:
Вчений секретар Інституту проблем
матеріалознавства ім. І.М.Францевича
НАН України, к.ф.-м.н.



В.В. Картузов