

06

Свойства наноструктурированного оксида, образующегося при окислении циркониевого проводника сверхкритической водой

© А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет (НГУ)
E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2013 г.

Исследован синтез ZrO_2 при окислении циркониевого проводника сверхкритической водой при $P = 25$ МПа, $T = 500$ и 525°C . Установлено, что в результате окисления образуется неоднородный наноструктурированный слой ZrO_2 . Определены скорость окисления $\langle Zr \rangle$, пористость и морфология оксида, средний размер и структура кристаллических зерен. Методом импульсного нагрева электрическим током частично окисленного проводника определена теплопроводность синтезированного слоя ZrO_2 в сверхкритической воде и в азоте. Низкие значения теплопроводности (около $0.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) соответствуют слоистой структуре пористого материала со слоями, параллельными поверхности окисляемого металла.

Оксид циркония (ZrO_2) — широко используемый материал с привлекательными электрофизическими и теплофизическими свойствами. Керамики на основе ZrO_2 применяются, например, в качестве термостойких и упрочняющих покрытий и огнеупорных материалов, мембран твердооксидных топливных элементов, сенсоров кислорода, носителей катализаторов [1,2]. Использование керамики на основе ZrO_2 часто обусловлено ее высоким коэффициентом теплового расширения и низкой теплопроводностью.

Теплофизические свойства керамики из ZrO_2 зависят от способа ее получения и могут изменяться в широких пределах, в первую очередь, благодаря пористости, а также микроструктуре (морфологии) материала — размеру и расположению кристаллитов и пор, их связности. Перспективным является переход к наноструктурированным материа-

лам, состоящим из зерен нанометрового размера (нанокристаллитов). В зависимости от способа получения таких материалов может быть реализован широкий спектр морфологических, фазовых и структурных состояний, улучшающих физико-химические свойства материала. Например, с уменьшением размера зерен становятся термодинамически стабильными высокотемпературные фазы ZrO_2 [3], что может обеспечить устойчивость термозащитных наноструктурированных покрытий даже без стабилизирующих добавок. Изменение фононного спектра и повышение объемной доли межзеренной компоненты в наноструктурированной керамике резко уменьшают ее теплопроводность по сравнению с объемной фазой, что позволяет формировать термостойкие покрытия с рекордными характеристиками [4,5].

Малый размер нанокристаллитов характерен для гидротермальных методов синтеза [6]. При этом в качестве прекурсоров обычно используют соли или гидроксиды металлов, что создает экологические проблемы. Мы обнаружили процесс, обеспечивающий реализацию экологически чистых гидротермальных способов синтеза наночастиц оксидов — окисление металлов сверхкритической водой (СКВ) [7,8]. В данной работе окислялся циркониевый проводник (ЦП) чистотой 99.2%, который был гальванически развязан от корпуса цилиндрического реактора. Это позволило пропускать через ЦП электрический ток и *in situ* контролировать скорость окисления по изменению сопротивления ЦП, а также омическим нагревом управлять окислением. В работе получены новые данные о кинетике окисления и свойствах синтезируемого оксида циркония.

Схема эксперимента описана в [9]. ЦП размещался вдоль оси горизонтально расположенного реактора, длина и внутренний диаметр которого составляли соответственно 380 и 22 mm. Реактор нагревался внешними омическими нагревателями. Длина и диаметр ЦП составляли 325 и 0.98 mm соответственно. Держатели ЦП, изготовленные из нержавеющей стали, обеспечивали тепловую развязку и электрический контакт между ЦП и тоководами, а также демпфировали различия в тепловом расширении корпуса реактора и ЦП. Сопротивление ЦП определяли по падению напряжения при пропускании стабилизированного тока (0.5–1 А). Ток и напряжение, а также температуру реактора и давление в нем регистрировали с помощью АЦП с частотой опроса 10 kHz.

При комнатной температуре вакуумированный реактор с ЦП заполнили с помощью плунжерного насоса водой до рабочего давления $p = 25.00 \pm 0.05$ МПа, которое при нагреве поддерживали постоянным за счет сброса избытка воды. Предварительно в режиме ступенчатого нагрева реактора были проведены тарировочные измерения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ ЦП в воде и для сравнения в аргоне при том же давлении (25 МПа). Относительная погрешность измерения $R(T)$ оказалась менее 0.01%. При комнатной температуре измеренная величина R совпала с рассчитанной по справочным данным [10] с точностью 0.6%, а при увеличении температуры наблюдалось систематическое отставание измеренных величин $R(T)$ от справочных, что объясняется увеличением теплоотовода по держателям ЦП и уменьшением средней температуры ЦП по сравнению с температурой реактора T .

На рис. 1 показаны полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) изображения поперечного разреза ЦП после длительной выдержки в СКВ при $T = 500$ и 525°C . Разрез был сделан на расстоянии 40 мм от конца ЦП, внешний слой оксида при подготовке шлифа был частично удален. Видно, что граница между оксидом и металлом резкая, без заметного интерфейсного слоя. Это указывает на то, что окисление циркония протекает по механизму сопряженных реакций спонтанного образования зародышей новой фазы и их дальнейшего роста.

Поскольку в условиях данной работы электропроводностью оксида по сравнению с металлом можно пренебречь, то уменьшение проводимости ЦП при постоянной температуре СКВ прямо пропорционально уменьшению площади поперечного сечения металлического остатка ЦП. Исходя из этого определялось уменьшение радиуса металлического остатка $\Delta r_M = r_0 - r_M$ в процессе окисления. Временные зависимости температуры реактора T и изменения радиуса Δr_M показаны на рис. 2. Из линейного характера зависимости $\Delta r_M(t)$ следует, что окисление протекало практически с постоянной скоростью, при 500°C равной $0.132 \mu\text{m}/\text{min}$, и при 525°C — $0.167 \mu\text{m}/\text{min}$. То, что экранирование металла ЦП оксидом не повлияло на скорость окисления, указывает на слабое сращивание наночастиц ZrO_2 , возможно, из-за недостаточно высокой разности удельных объемов ZrO_2 и Zr .

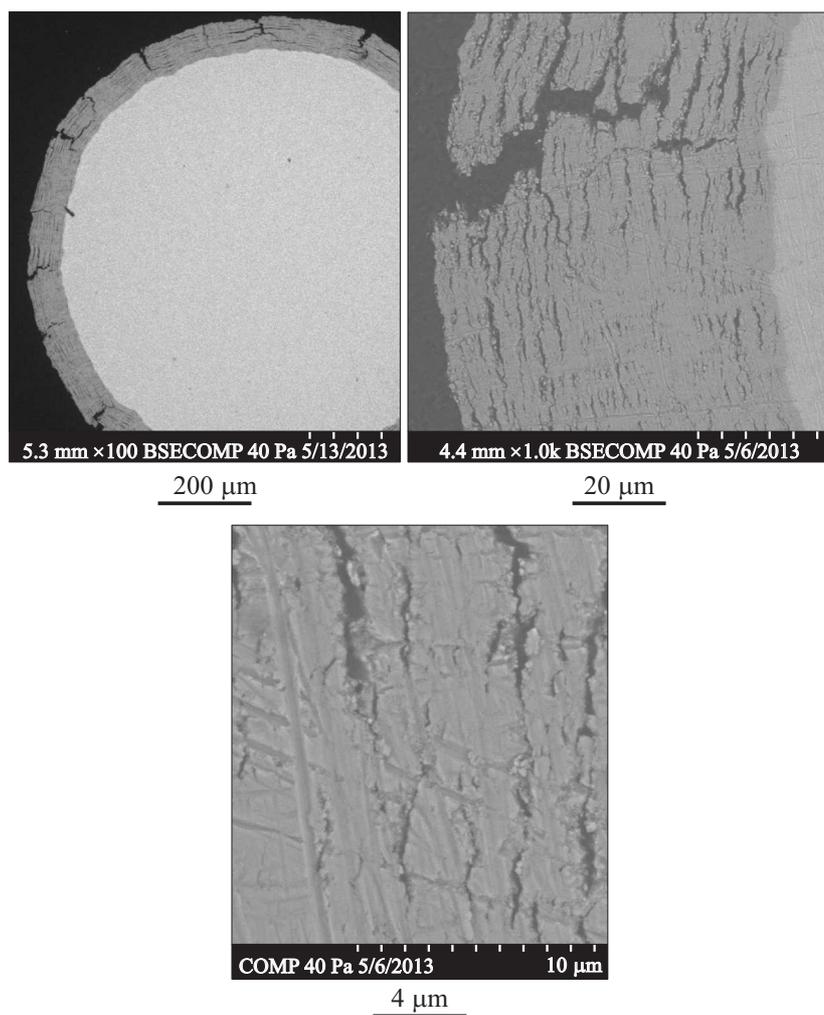


Рис. 1. SEM-фотографии среза окисленного циркониевого проводника.

Диаметр металлического остатка ЦП на рис. 1 равен $874\ \mu\text{m}$, а найденный по увеличению сопротивления R после эксперимента —

2* Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 7

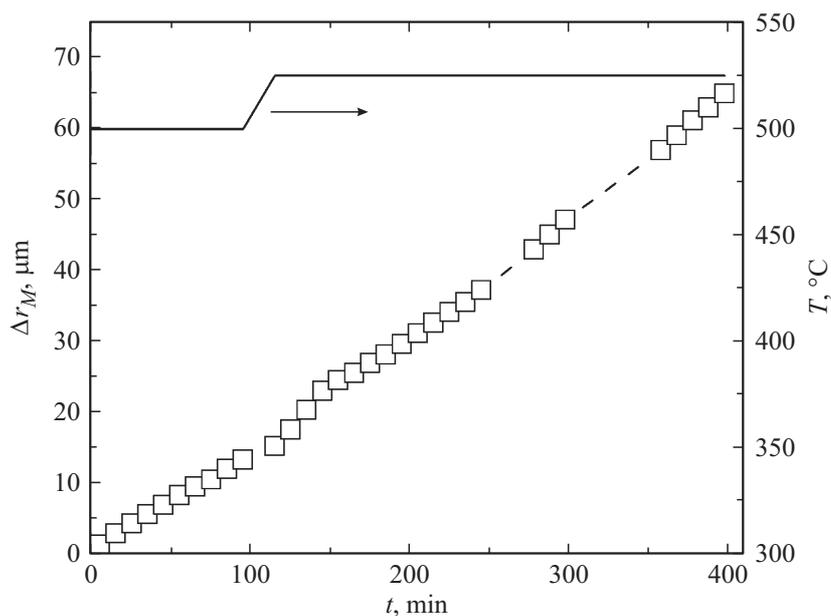


Рис. 2. Толщина Δr_M поверхностного слоя циркония, перешедшего в оксид (точки), и поддерживаемая температура T флюида в реакторе (линия) в зависимости от времени окисления.

858 μm . Различие этих величин является следствием неравномерного окисления ЦП из-за уменьшения температуры от центра к концам ЦП. Средний радиус окисленного ЦП после эксперимента составил $r_{OX} = 568 \mu\text{m}$, т.е. средняя толщина слоя оксида оказалась равна $\delta_{OX} = 568 - (858/2) = 139 \mu\text{m}$. Из этих значений и справочных данных о плотности металлического Zr и моноклинного (см. ниже) ZrO_2 [10] получено, что объемная пористость слоя оксида составляет $\nu \approx 35\%$.

Исследование оксида методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) показало, что он состоит из наноразмерных кристаллитов: максимум функции распределения частиц по линейным размерам соответствует 5 nm, но из-за несимметричности функции средний размер равен 7.9 nm. Рентгенодифракционный анализ обнаружил только моноклинную фазу оксида ZrO_2 .

Малый размер кристаллитов ZrO_2 в синтезированном материале, а также видимая на рис. 1 его слоистая структура со слоями, параллельными поверхности металла, определили его низкую теплопроводность. Коэффициент теплопроводности синтезированного слоя оксида мы оценили с помощью методики [9], которая заключается в следующем. В термостатированном реакторе через ЦП пропускали кратковременный (2–3 min) импульс электрического тока величиной 3.5–6.5 А. Сила тока выбиралась из условия постоянства мощности $Q = 10 \text{ W}$, выделяемой на ЦП. В результате омического нагрева температура металла повышалась, за время $\sim 10 \text{ s}$ достигая стационарного значения T_∞ . Увеличение температуры неокисленного проводника относительно СКВ $\Delta T = T_\infty - T$ определялось эффективным коэффициентом конвективного теплообмена α_{ef} [9]. При частичном окислении ЦП отвод Q во внешнюю среду включал, кроме конвективного, также и кондуктивный теплоотвод через слой оксида. Радиационным теплоотводом из-за низкой температуры можно пренебречь, как и конвекцией в порах оксида из-за их малого размера. Тепловое сопротивление, создаваемое оксидом, приводит к увеличению перепада температур $\Delta T = T_\infty - T$, что позволяет определить теплопроводность оксидного слоя.

На рис. 3 показан измеренный в процессе окисления $\langle Zr \rangle$ перепад температуры ΔT при выделении на ЦП мощности 10 W в зависимости от текущей толщины оксидного слоя δ_{OX} . Уменьшение ΔT при увеличении δ_{OX} от 0 до $\approx 50 \mu\text{m}$ мы объясняем неравномерностью окисления проводника вследствие теплоотвода по концам: центральная часть ЦП, находясь при более высокой температуре, окисляется интенсивнее, что сопровождается более сильным ростом ее сопротивления. В результате при подаче импульса тока градиент температуры вдоль ЦП становится выше, чем на чистой поверхности. Известно, что при конвективном теплообмене горизонтального цилиндра аксиальные конвективные потоки, индуцируемые даже небольшим осевым градиентом температуры, заметно усиливают теплоотдачу: даже при таком большом отношении длины к диаметру, как в нашем случае, ~ 330 , увеличение коэффициента теплоотдачи по сравнению с бесконечным цилиндром достигает 50–75% [11] (этот эффект мы наблюдали при исследовании конвективного теплообмена в СКВ проводника из вольфрама, более устойчивого к окислению, чем цирконий [9]). Соответственно рост градиента температуры вдоль оси ЦП при неравномерном окислении приводит к усилению теплоотдачи и падению ΔT .

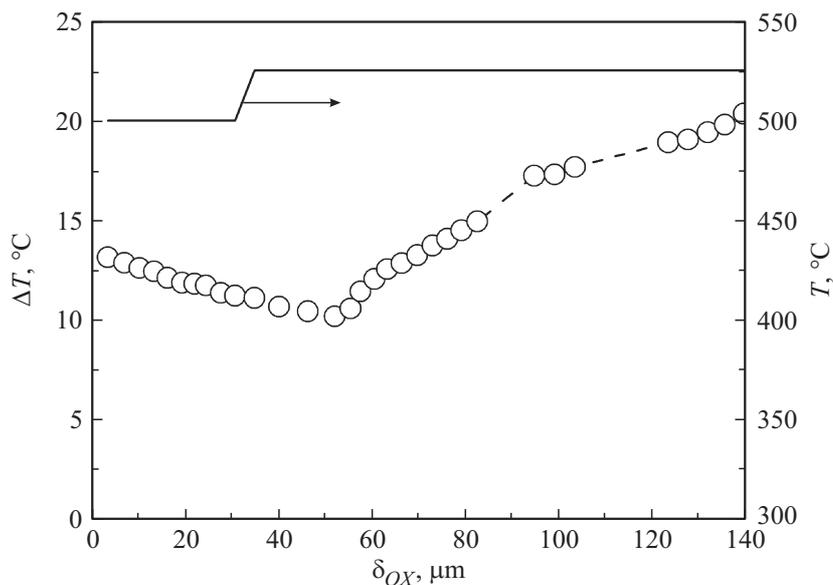


Рис. 3. Перепад температуры ΔT между проводником и флюидом при перегреве проводника импульса током (точки) и поддерживаемая температура T флюида в реакторе (линия) в зависимости от толщины поверхностного слоя ZrO_2 .

На рис. 3 видно, что перегрев ЦП начинает расти только при формировании оксидного слоя толщиной $\delta_{OX} \sim 50 \mu m$, т.е. при такой величине теплового сопротивления вклад аксиального теплопереноса уменьшается и конвективный теплообмен ЦП с СКВ стабилизируется. Если принять, что после этого зависимость числа Нуссельта Nu от чисел Грасгофа Gr и Прандтля Pr выражается соотношением вида $Nu = B(GrPr)^m$ с постоянными коэффициентами B и m , при наших значениях Gr и Pr равными 0.480 и 0.250 соответственно [11], то с изменением r_{OX} и ΔT коэффициент теплоотдачи α_{OX} масштабируется как $\alpha_{OX} \propto Nu/r_{OX} \propto Gr^{0.25}/r_{OX} \propto (\Delta T_{OX} r_{OX}^3)^{0.25}/r_{OX} = (\Delta T_{OX}/r_{OX})^{0.25}$. В этом случае ΔT растет только из-за увеличения теплового сопротивления оксидного слоя. Используя данные рис. 3 при $\delta_{OX} = 90-140 \mu m$, получим для коэффициента теплопроводности оксида

$\lambda = 0.20 \pm 0.05 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (погрешность определяется точностью определения угла наклона зависимости ΔT от δ_{ox}). Полученное значение λ выше коэффициента теплопроводности воды при 525°C и 25 MPa , $\lambda_w = 0.099 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, но значительно ниже коэффициента теплопроводности плотного моноклинного ZrO_2 , $\lambda_z \approx 2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [12]. Измерения теплоотдачи чистого и окисленного ЦП были проведены также в атмосфере азота ($T = 105^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ MPa}$) при $\delta_{ox} = 140 \mu\text{m}$, получена величина $\lambda = 0.19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Коэффициент теплопроводности N_2 в этих условиях равен $0.044 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Полученные результаты соответствуют тому, что теплопроводность пористых материалов определяется теплопроводностью составляющих их компонентов λ_i , пористостью ν , а также микроструктурой (размером и расположением твердой компоненты и пор) [13]. При фиксированных значениях λ_i и ν максимальной теплопроводностью обладают материалы с межзеренными границами, параллельными вектору теплового потока; в этом случае коэффициенты теплопроводности компонентов складываются с весом, соответствующим их объемному содержанию („параллельная“ модель пористого материала). В случае слоистых структур с границами раздела, перпендикулярными тепловому потоку, складываются тепловые сопротивления $\propto 1/\lambda_i$, что приводит к минимальной теплопроводности пористого материала („последовательная“ модель). К высокопористым материалам со случайным расположением пор применяют перколяционную ЕМТ-модель [13]. При пористости 35% и приведенных выше теплопроводностях λ_w и λ_z параллельная, последовательная и ЕМТ-модели предсказывают соответственно следующие значения коэффициента теплопроводности нашего оксида циркония: 1.34, 0.26 и 1.06 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Расчеты по этим моделям λ в атмосфере сжатого азота дали соответственно значения 1.32, 0.12 и 1.00 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Теплопроводность синтезированного нами в СКВ ZrO_2 оказалась близка к минимальным величинам, предсказываемым слоистой структурой оксида с параллельными поверхностями металла слоями. Дополнительное снижение теплопроводности возможно также из-за очень малого размера зерна, при котором увеличивается рассеяние тепловых фононов, приводящее к уменьшению их длины свободного пробега [4,5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-05-01071-а) и программы фундаментальных научных исследований ОЭММПУ РАН № 2.4.2.

Список литературы

- [1] Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas-Turbine Engines // Special Issue MRS Bulletin. Oct. 2012. V. 37. N 10.
- [2] Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications // Ceramic Transactions. V. 210 / Ed. D. Jiang, Y. Zeng, M. Singh et al. New Jersey: Jon Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [3] *Chraska T., King A.H., Berndt C.C.* // Materials Science and Engineering. 2000. V. A286. P. 169.
- [4] *Soyez G., Eastman J.A., Thompson L.J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 8. P. 1155.
- [5] *Chernatynskiy A., Clarke D.R., Phillpot S.R.* // Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology / 3rd ed. Ed. W.A. Goddard, D. Brenner, S.E. Lyshevski et al. Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 545.
- [6] *Lester E., Blood P., Denyer J.* et al. // J. Supercritical Fluids. 2006. V. 37. P. 209.
- [7] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 17. С. 1.
- [8] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 20. С. 88.
- [9] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Sokol M.Ya.* // J. Engin. Thermophys. 2013. V. 22. N 3. P. 236.
- [10] CRC Handbook of Chemistry and Physics / 87th ed. Ed. D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007.
- [11] *Геххарт Б., Джалурия Й., Махаджан Р., Саммакия Б.* Свободноконвективные течения, тепло- и массообмен / В 2 кн., кн. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
- [12] *Самсонов Г.В.* и др. Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Metallurgiya, 1978.
- [13] *Hu L.-F., Wang C.-A., Huang Y.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 3242.