

Винахід належить до галузі водневої енергетики, а саме стосується способу виготовлення конструктивних елементів, які з'єднують елементарні твердооксидні паливні комірки (анод-твердий електроліт-катод) у блоки, а також служать для подачі високотемпературного газового середовища до катода (повітря) і анода (водню або вуглеводнів) та струмовідводу.

Твердооксидні паливні комірки (ТОПК) це ефективні (коефіцієнт корисної дії для деяких їх типів сягає 70-75 %), екологічно чисті джерела електричної енергії, робота яких базується на прямому перетворенні енергії хімічної реакції в електричну. Цей процес зазвичай протікає за температури 700-800 °С, але для підвищення ефективності ТОПК необхідно знизити їх робочу температуру до 550-600 °С. З'єднувальні елементи (інтерконекти) є важливим компонентом ТОПК, оскільки визначають 80 % ваги і 40 % вартості блоків ТОПК [1].

Виходячи з конструктивних і функціональних особливостей з'єднувальних елементів ТОПК, вони повинні задовольняти комплексу фізико-механічних характеристик [2], серед яких ключовими є:

- коефіцієнт термічного розширення, співмірний з керамічними компонентами ТОПК (анодом, електролітом і катодом);
- високі жаростійкість і поверхнева електропровідність в окисненому стані за тривалого впливу катодного (кисню повітря) та анодного (суміш водню і водяної пари) середовищ ТОПК;
- низька питома вага для зменшення маси блоків ТОПК.

За відомого способу виготовлення з'єднувальних елементів ТОПК використовують листи товщиною 0,2-0,5 мм із жаростійкої сталі типу Crofer [3]. Їх недоліком є вищий (до $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) коефіцієнт термічного розширення порівняно з керамічними компонентами ($(9-10) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), а також висока питома вага ($\sim 8 \text{ г/см}^3$), що зумовлює значну вагу блоків ТОПК.

Найбільш близьким до запропонованого способу виготовлення з'єднувальних елементів ТОПК є відомий [4], коли їх виготовляють з тонкого (товщиною 0,3 мм) катаного листа з титанового сплаву BT 1-0, на який шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення з мішені на основі MAX фази Ti_3AlC_2 наносять покриття товщиною 5 мкм з фазовим складом: 40 мас% Ti_3AlC_2 і 60 % TiC. Такі з'єднувальні елементи мають необхідний ($9,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) коефіцієнт термічного розширення; високу жаростійкість і поверхневу електропровідність за довготривалої витримки при 600 °С у повітрі (катодна сторона ТОПК); дозволяють знизити вагу блоків ТОПК майже у 2 рази, оскільки густина титанового матеріалу $4,5 \text{ г/см}^3$ проти $\sim 8 \text{ г/см}^3$ у сталі типу Crofer. Проте за довготривалої витримки при 600 °С в суміші водню і водяної пари (анодна сторона ТОПК) такі з'єднувальні елементи знижують свою жаростійкість і втрачають поверхневу електропровідність, що пов'язано з інтенсифікацією процесу гідридоутворення в титанових сплавах [5]. Крім цього, міцність титанової основи зі сплаву BT 1-0 при 600 °С стає нижчою за допустиму (100 МПа).

Таким чином, відомі способи виготовлення з'єднувальних елементів не можуть забезпечити повною мірою надійну і довготривалу роботу ТОПК полегшеного типу, які, зокрема, потрібні для аерокосмічного і автомобільного транспорту, а також портативних джерел електроенергії спеціального призначення.

В основу винаходу поставлено задачу виготовлення тонкостінних з'єднувальних елементів з підвищеними міцністю та жаростійкістю і поверхневою електропровідністю в анодному робочому середовищі (суміші водню і водяної пари) середньотемпературних (600 °С) полегшених ТОПК.

Поставлена задача вирішується тим, що з'єднувальні елементи ТОПК виготовляють з тонкого (товщиною 0,3 мм) катаного листа з титанового сплаву OT4-1, на який шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення з мішені, виготовленої зі сплаву Ti - 36 мас. % Al - 1 мас. % Gd, наносять в середовищі азоту покриття з фазовим складом: 100 % нітрид c - (Ti , Al, Gd)N з кристалічною ґраткою типу NaCl. Такі з'єднувальні елементи легкі (питома вага $\sim 4,5 \text{ г/см}^3$), мають підвищену міцність (границі плинності і міцності сплаву OT4-1 при 600 °С вищі порівняно зі сплавом BT 1-0), а їх жаростійкість і електропровідність в окисненому стані після довготривалої витримки при 600 °С як у повітрі, так і у суміші водню та водяної пари високі. Це зумовлено позитивним впливом гадолінію (Gd), який виділяється на межах зерен титанових сплавів [6] і може гальмувати дифузію іонів водню і гідроксиду заміщення вздовж меж зерен і, як наслідок, гідридоутворення в матеріалі покриття [5].

На Фіг. 1 наведено залежності границь плинності (штрихові лінії) і міцності (суцільні лінії) за розтягу від температури випробування у повітрі зразків зі сплавів OT4-1 (лінії 1) і BT 1-0 (лінії 2).

На Фіг. 2 наведено рентгенівську дифрактограму покриття, де ідентифіковано кубічну фазу c - (Ti , Al, Gd)N.

На Фіг. 3а наведено залежності зміни приросту маси, приведеної до площі поверхні зразка, а на Фіг. 3б зміни поверхневої електропровідності від часу витримки при 600 °С у повітрі для шаруватого зразка, отриманого запропонованим способом (криві 1), а також шаруватого зразка товщиною 0,3 мм зі сплаву BT 1-0 з нанесеним шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення з мішені на основі MAX фази Ti_3AlC_2 покриттям товщиною 5 мкм і фазовим складом: 40 мас. % Ti_3AlC_2 і 60 мас. % TiC (криві 2) та монолітного зразка товщиною 0,3 мм зі сталі Crofer 22APU (криві 3). На Фіг. 3б показано також межі значень для провідників, напівпровідників та ізоляторів.

На Фіг. 4а наведено залежності зміни приросту маси, приведеної до площі поверхні зразка, а на

Фіг. 4б зміни поверхневої електропровідності від часу витримки при 600 °С у суміші водню і водяної пари для шаруватого зразка, отриманого запропонованим способом (криві 1), а також шаруватого зразка товщиною 0,3 мм зі сплаву ВТ 1-0 з нанесеним шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення з мішені на основі MAX фази Ti_3AlC_2 покриттям товщиною 5 мкм і фазовим складом: 40 мас. % Ti_3AlC і 60 мас. % TiC (криві 2) та монолітного зразка товщиною 0,3 мм зі сталі Crofer 22APU (криві 3). На Фіг. 4б показано також межі значень для провідників, напівпровідників та ізоляторів.

Для пояснення запропонованого винаходу наведено наступні приклади, що стосуються дослідження властивостей з'єднувальних елементів ТОПК, отриманих запропонованим способом з катаного листа товщиною 0,3 мм з титанового сплаву ОТ4-1, на який шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення в середовищі азоту з мішені, виготовленої зі сплаву $Ti - 36$ мас. % $Al - 1$ мас. % Gd , нанесено покриття товщиною 5 мкм і з фазовим складом: 100 % нітрид $c - (Ti, Al, Gd)N$ з кристалічною ґраткою типу $NaCl$.

Приклад 1 базується на результатах випробувань на розтяг при 20-600 °С у повітрі зразків з розмірами робочої частини $25 \times 5 \times 0,3$ мм, вирізаних з листів титанових сплавів ОТ4-1 (мас. %: $Ti-2,4Al-2Mn-0,2Zr-0,2Fe-0,12Si-0,1C$) і ВТ1-0 (мас. %: $Ti-0,26Fe-0,1Si-0,06C$). На підставі діаграм розтягу, отриманих на розривній машині Omni Test (Велика Британія) за швидкості деформації 1 мм/хв визначали температурні залежності границь плинності $\sigma_{0,2}$ і міцності σ_b досліджуваних сплавів, подані на Фіг. 1.

Аналіз цих залежностей показав, що при 600 °С сплав ОТ4-1 має у 2 рази більшу міцність порівняно зі сплавом ВТ1-0 і значно перевищує вимогу щодо мінімальної міцності (100 МПа) для матеріалів ТОПК.

Приклад 2 базується на результатах рентгенофазового аналізу покриття товщиною 5 мкм, нанесеного шляхом вакуумно-дугового плазмового напилення [7] в середовищі азоту з мішені, виготовленої зі сплаву $Ti - 36$ мас. % $Al-1$ мас. % Gd , на пластину товщиною 0,3 мм зі сплаву ОТ4-1. Дослідження покриття проводили на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія) методом Rietveld, використовуючи CuK_α випромінювання. Дифраговане випромінювання реєстрували сцинтиляційним детектором і будували дифрактограму, подану на Фіг. 1.

Аналіз дифрактограми показав, що покриття однофазне: 100 % нітрид $c-(Ti, Al, Gd)N$ з кристалічною ґраткою типу $NaCl$.

Приклад 3 базується на результатах випробувань на жаростійкість та електропровідність у повітрі. Випробування, які складались з чотирьох етапів тривалістю по 250 год, проводили на пластинах розмірами $20 \times 10 \times 0,3$ мм, виготовлених запропонованим і відомим способами. Пластини попередньо зважували на аналітичній вазі Radwag-AS (Польща) з похибкою $\pm 0,1$ мг. На кожному етапі зразки поміщали у піч електроопору, у якій забезпечується вільний доступ повітря у зону нагрівання, і нагрівали до 600 °С, що відповідає умовам експлуатації з'єднувальних елементів на катодній стороні ТОПК. Після витримування впродовж 250 год зразки охолоджували до кімнатної температури разом з піччю і повторно зважували. Потім зразки знову поміщали у піч для проведення наступного етапу випробувань. Загальна тривалість випробування становила 1000 год. Жаростійкість досліджуваних зразків оцінювали за приростом маси на одиницю поверхні зразка $\Delta m/S$ на кожному етапі випробування. Приріст маси Δm визначали за формулою: $\Delta m = m - m_0$, де m - маса зразка на етапі випробування; m_0 - початкова маса зразка. На підставі отриманих результатів будували залежність, представлену на Фіг. 3а. На кожному етапі випробувань після охолодження зразка вимірювали чотириточковим методом його поверхневу електропровідність $\sigma = 1/\rho$, де ρ - питомий електроопір, використовуючи прилад Ossila Four-Point Probe (Велика Британія) з похибкою вимірювання ± 1 %. На підставі отриманих результатів будували залежність, представлену на Фіг. 3б.

Аналіз залежностей, отриманих для запропонованого способу (криві 1), показав, що матеріал такого з'єднувального елемента має високу жаростійкість: $\Delta m/S$ до 0,08 мг/см², а за збільшення часу витримки приріст маси зразка сповільнюється (Фіг. 3а), а також високу поверхневу електропровідність в окисненому стані: $\sigma = 2,5 \cdot 10^5$ См/м, яка не змінюється від часу витримки і відповідає діапазону для провідників (Фіг. 3б).

Для порівняння на Фіг. 3а, б представлено аналогічні залежності для прототипу - шаруватого зразка зі сплаву ВТ 1-0 з покриттям фазового складу: 40 мас. % Ti_3AlC і 60 мас. % TiC (криві 2) та аналога - монолітного зразка зі сталі Crofer 22APU (криві 3). Видно (криві 2 проти кривих 1), що після тривалої (1000 год) витримки в робочому середовищі прототип має нижчу жаростійкість (Фіг. 3а) і співмірну поверхневу електропровідність (Фіг. 3б) порівняно зі зразком, отриманим запропонованим способом. Аналог (криві 3 проти кривих 1) також має нижчу жаростійкість, але незадовільну поверхневу електропровідність (стає напівпровідником).

Приклад 4 базується на результатах випробувань на жаростійкість та електропровідність у суміші водню і водяної пари (анодна сторона ТОПК). Дослідження проводили за методикою, описаною в Прикладі 3, у високотемпературній (600 °С) газовій суміші ($H_2 + 30$ об. % H_2O), використовуючи спеціальну камеру [5] та будували залежності, представлені на Фіг. 4а, б.

Аналіз залежностей, отриманих для запропонованого способу (криві 1), показав, що матеріал такого з'єднувального елемента має високу жаростійкість: $\Delta m/S$ до 0,13 мг/см², а за збільшення часу витримки приріст маси зразка сповільнюється (Фіг. 4а), та високу поверхневу електропровідність в окисненому стані: $\sigma=2,5 \cdot 10^5$ См/м, яка не змінюється від часу витримки і відповідає діапазону для провідників (Фіг. 4б).

Для порівняння Фіг. 4а, б представлено аналогічні залежності для прототипу - шаруватого зразка зі сплаву ВТ1-0 з покриттям фазового складу: 40 мас. % Ti_3AlC і 60 мас. % TiC (криві 2) та аналога - монолітного зразка зі сталі Crofer 22APU (криві 3). Видно (криві 2 проти кривих 1), що після тривалої (1000 год) витримки в анодному середовищі прототип має більше, ніж на порядок нижчу жаростійкість (Фіг. 4а) і незадовільну поверхневу електропровідність, оскільки стає ізолятором (Фіг. 4б), що не задовольняє вимоги до з'єднувальних елементів ТОПК. Аналог (криві 3 проти кривих 1) незначно поступаючись за жаростійкістю (Фіг. 4а), також має незадовільну поверхневу електропровідність, оскільки стає майже ізолятором (Фіг. 4б).

Таким чином, запропонованим способом можуть бути виготовлені легкі тонкостінні (товщиною - 0,3 мм) з'єднувальні елементи ТОПК, які мають вищу міцність та жаростійкість і електропровідність в окисненому стані після витримки 1000 год. при 600 °С у повітрі (катодна сторона) та суміші водню і водяної пари (анодна сторона) порівняно з виготовленими відомими способами.

Використання запропонованого способу сприятиме забезпеченню стабільної роботи ТОПК внаслідок підвищення поверхневої електропровідності з'єднувальних елементів за довготривалого окиснення в анодному середовищі середньотемпературних (600 °С) ТОПК.

Джерела інформації:

1. Tsuchiya H., Kobayashi O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve // Int. J. Hydrogen Energy.- 2004.- 29. - P. 985-990.

2. Wincewicz K.C., Cooper I.C. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. Power Sources.- 2005.- 140(2). - P. 280-296.

3. High-temperature solid oxide fuel cells fundamentals, design and applications // edited by S.C. Singhal and K. Kendall //Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington Oxford O×51GB, UK, 2003. - 406 p.

4. Патент України на винахід № 121831. Спосіб виготовлення тонкостінних з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок / О.П. Осташ, Т.О. Пріхна, О.С Купрін, В.Я. Подгурська, В.Б. Сverdun, Б.Д. Василів- Заяв. 27.07.2020, Бюл. № 14.

5. Тривала жаростійкість і електропровідність матеріалів у катодному і анодному середовищах паливних комірок / В.Я. Подгурська, Р.В. Чепіль, М.М. Кузьменко, О.П. Осташ // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 2024. - № 5.- С. 31-37.

6. Influence of Gd deposition on the oxidation behavior and electrical properties of a layered system consisting of Crofer 22 APU and $MnCO_2O_4$ spinel / T. Brylewski, S. Molin, M. Marczynski, L. Mazur, K. Domaradzki, O. Kryshchal, A. Gil // International Journal of Hydrogen Energy.- 2021.- 46.- P. 6775-6791.

7. Deposition of TiN-based coating using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage / A.S. Kuprin, S.A. Leonov, V.D. Ovcharenko, E.N. Reshetnyak, V.A. Belous, R.L. Vasilenko, G.N. Tolmachov, V.I. Kovalenko, I.O. Klimenko // Probl. Atom Sci. Technol-2019-123-P. 154-160.

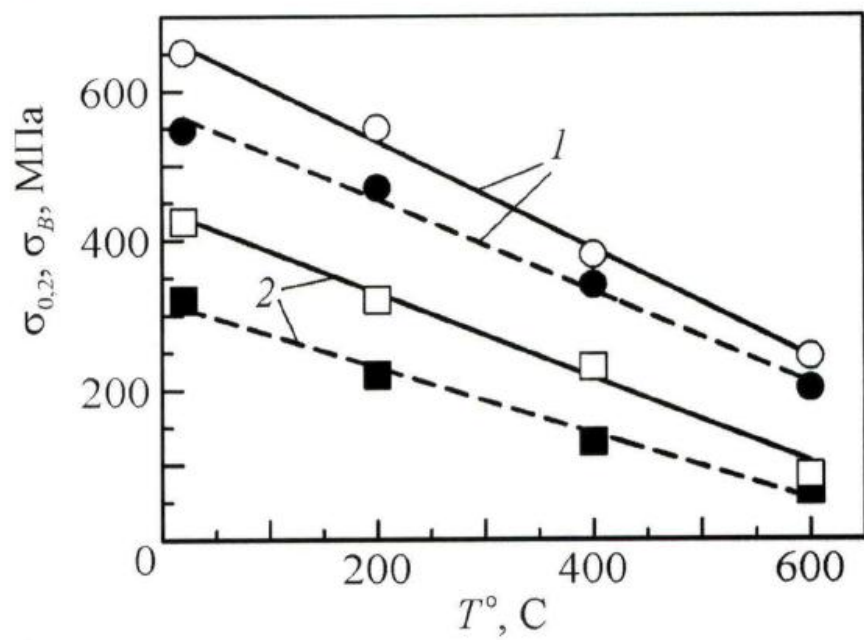


Fig. 1

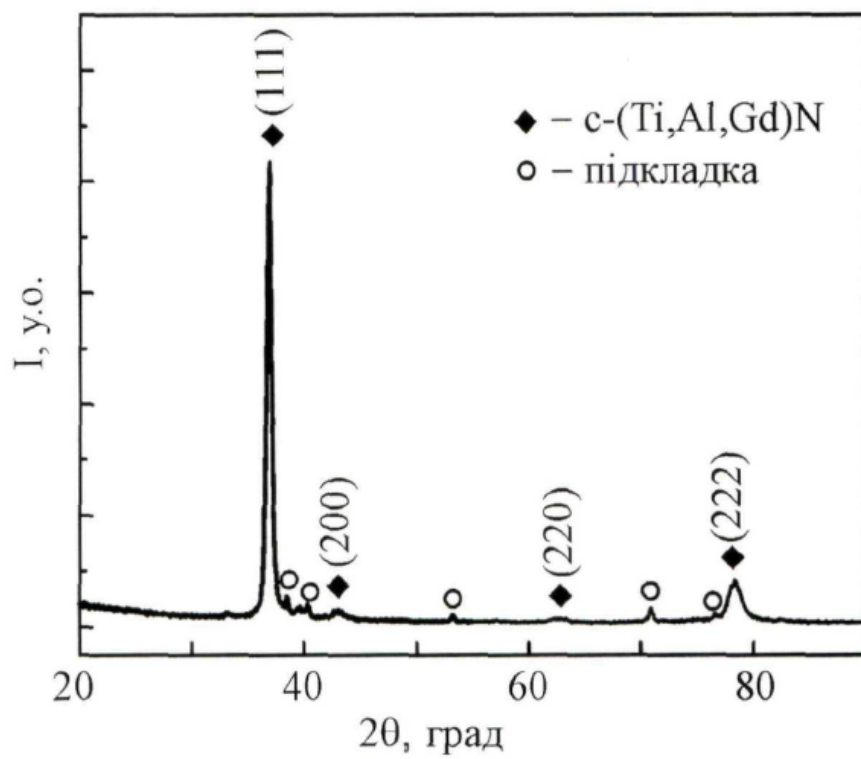
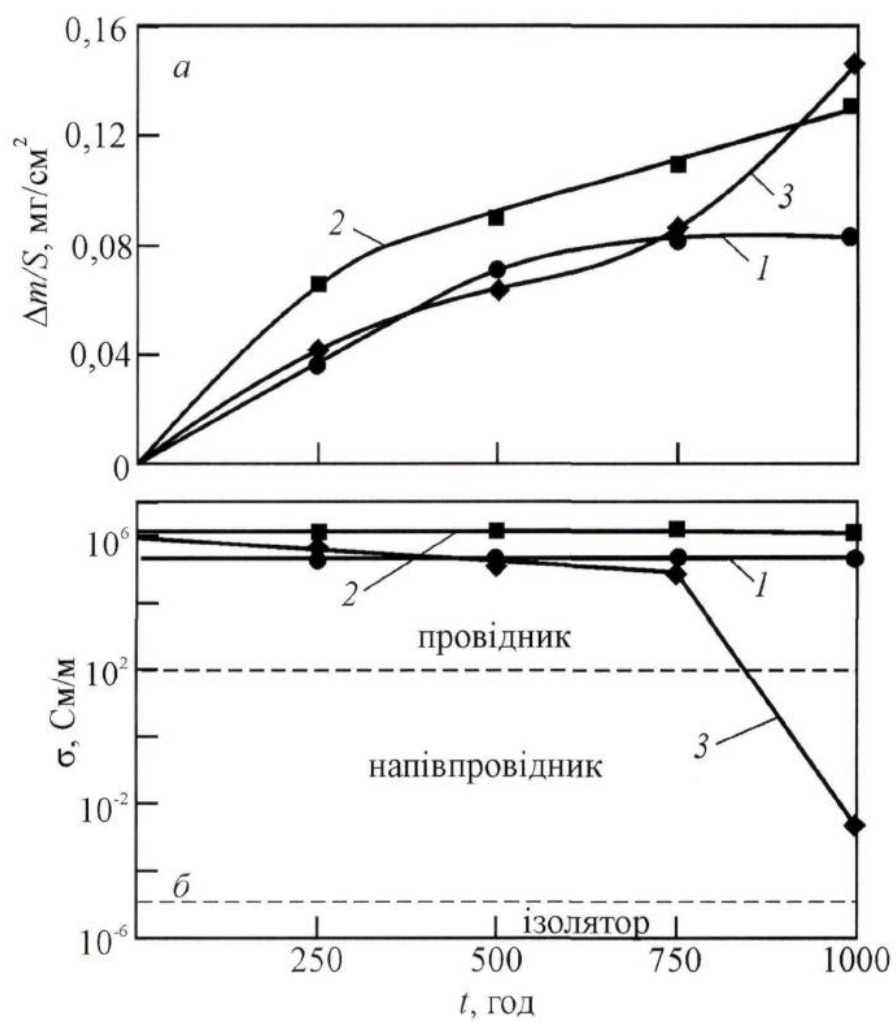
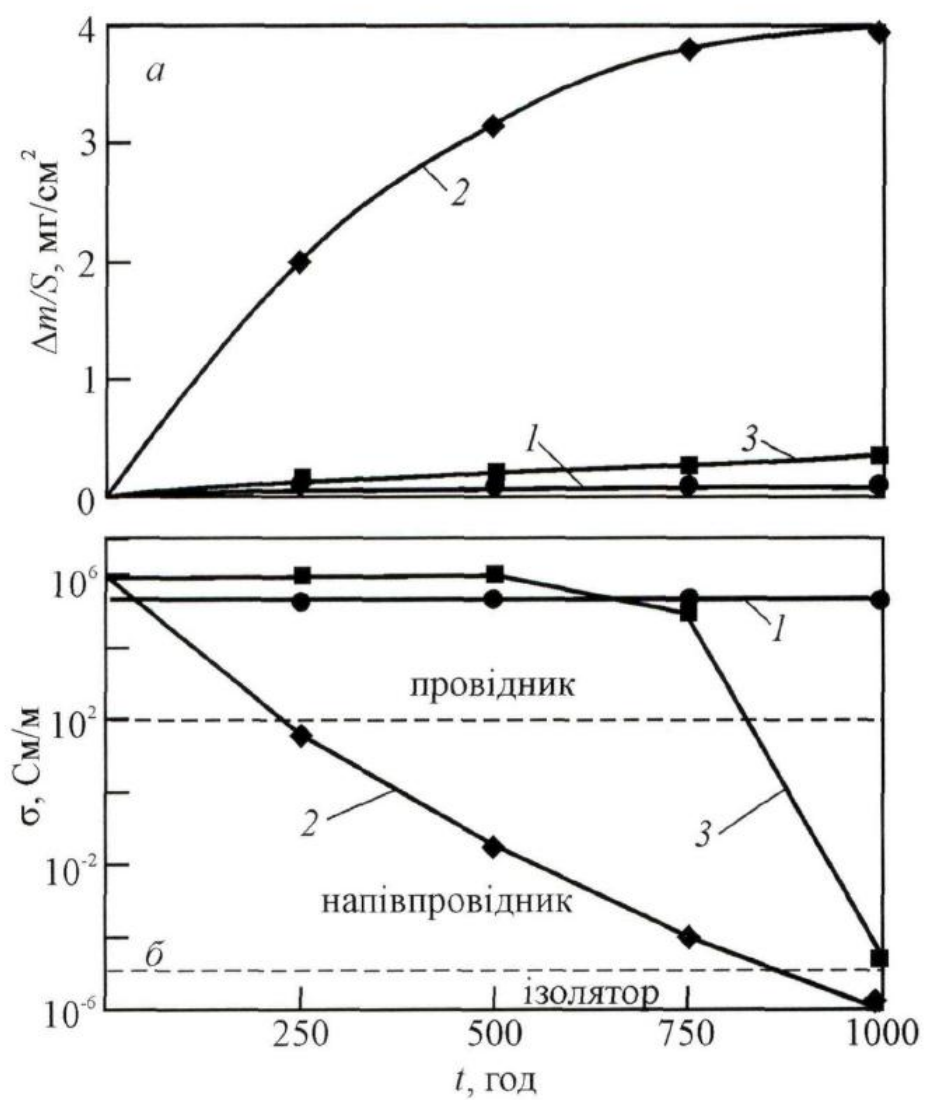


Fig. 2



Фіг. 3



Фиг. 4