

УДК 669.295

**ЛЕГКІ ІНТЕРКОНЕКТИ ДЛЯ СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНИХ
(550...650°C) ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК**

О. П. ОСТАШ¹, Т. О. ПРИХНА², В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, О. С. КУПРИН³,
М. В. КАРПЕЦЬ², В. Б. СВЕРДУН², Б. Д. ВАСИЛІВ¹, Т. Б. СЕРБЕНЮК²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ;

³ Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України

Досліджено жаростійкість і електропровідність зразків зі сталі Crofer 22 APU, яку традиційно використовують для виготовлення інтерконектів твердооксидних паливних комірок (ТОПК), та композита на основі MAX фази Ti_2AlC , а також вакуумно-дугового покриття системи Ti–Al–C, нанесеного на тонкий (0,5 mm) лист титану марки VT1-0, у вихідному стані та після тривалої (1000 h) витримки у повітрі при 600°C. Вивчено еволюцію фазового складу композита і покриття за тривалої експозиції в окиснювальному середовищі і пов'язану з нею зміну їх жаростійкості й електропровідності. Констатовано, що тонкі (0,5 mm) титанові інтерконекти з таким покриттям є ефективною альтернативою виготовленим зі сталі типу Crofer, що дає можливість уникнути негативного впливу хрому на роботоздатність ТОПК і суттєво (~ 50%) знизити вагу їх батарей.

Ключові слова: Ti–Al–C матеріали, вакуумно-дугове покриття, фазовий склад, жаростійкість, електропровідність.

The oxidation resistance and electrical conductivity of Crofer 22 APU steel traditionally used for the production of solid oxide fuel cell (SOFC) interconnects, and a bulk composite based on MAX phase Ti_2AlC , and Ti–Al–C vacuum arc-plasma coating on a thin (0.5 mm) VT1-0 titanium sheet in the initial state and after a long-term (1000 h) exposure in air at 600°C have been studied. The evolution of the phase composition of the composite and Ti–Al–C coating under long-term exposure in an oxidizing environment and related with it oxidation resistance and electrical conductivity has been studied. It is stated that thin (0.5 mm) titanium interconnects with Ti–Al–C coating are an effective alternative to those made of Crofer steel, which allows us to avoid the negative chromium effect on the SOFC efficiency and also significantly (by ~ 50%) reduce the weight of the SOFC batteries.

Keywords: Ti–Al–C materials, vacuum arc-plasma coating, phase composition, oxidation resistance, electrical conductivity.

Вступ. Матеріали для інтерконектів (з'єднувальних елементів) твердооксидних паливних комірок (ТОПК) багатofункціональні, оскільки інтерконекти з'єднують елементарні паливні комірки в батареї, визначаючи їх загальну вагу; забезпечують подачу високотемпературного (600...800°C) відновлювального середовища (водневого або вуглеводневого) до анода та окиснювального (повітря) до катода; служать провідниками електричного струму, який генерують ТОПК. Тому такі матеріали повинні мати [1–3]: високу електричну і термічну провідність; опірність негативному впливу високотемпературних водень- або кисень-вмісних технологічних середовищ; тривалу жаростійкість (oxidation resistance);

Контактна особа: О. П. ОСТАШ, e-mail: fmidep17@gmail.com

коефіцієнт термічного розширення, співмірний з властивими значеннями для анода і катода; міцність і опір повзучості за робочих температур; добру механічну оброблюваність; низьку густину (особливо для батарей ТОПК автомобільного, аерокосмічного і військового призначення). На сьогодні інтерконекти ТОПК традиційно виготовляють з листів (товщиною 0,3...0,5 mm) зі сталей типу Crofer, які містять 20...24% Cr [3]. Проте відомо, що внаслідок дифузії хрому з інтерконекту до катода погіршуються його функціональні властивості. Через оксидування втрачається поверхнева електропровідність таких інтерконектів. Тому необхідно створити на їх поверхні спеціальні покриття [4]. Крім цього, через велику густину сталей типу Crofer ($\sim 8 \text{ g/cm}^3$) батареї ТОПК мають значну вагу.

Альтернативою цим сталям є композити на основі МАХ фаз титану, густина яких $4,1...4,3 \text{ g/cm}^3$ [5–8], особливо для середньотемпературних ($550...650^\circ\text{C}$) ТОПК [9, 10]. Тут перевагу має МАХ фаза Ti_2AlC порівняно з МАХ фазою Ti_3AlC_2 . Жаростійкість останньої при 600°C аномально знижується внаслідок утворення оксиду TiO_2 типу анатаз [9, 11]. Вища жаростійкість МАХ фази Ti_2AlC , імовірно, пов'язана зі здатністю кисню проникати в її кристалічну ґратку, утворюючи твердий розчин типу $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{1-x}\text{O}_x)$ і гальмуючи при цьому формування оксидів титану і алюмінію в приповерхневих шарах [9, 12]. Проте, як і сталі типу Crofer, під час тривалої витримки у повітрі при 600°C ці матеріали втрачають електропровідність [8].

Ефективнішими можуть бути інтерконекти, виготовлені з тонких (0,2...0,5 mm) титанових листів з покриттями на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C [13]. Тут особливо зацікавлює ще маловивчена фаза Ti_3AlC , яка формується в об'ємних і плівкових матеріалах цієї системи [14, 15]. Вона має електропровідну антиперовскітну кристалічну структуру [16], якій властиві високі електричні характеристики [17]. Але поведінка таких структур в умовах довготривалого впливу окиснювального середовища при 600°C не вивчена.

Мета цього дослідження – вивчити вплив фазового складу на тривалу жаростійкість і поверхневу електропровідність об'ємного матеріалу і покриття системи Ti-Al-C порівняно зі сталлю типу Crofer 22 APU.

Матеріал і методика. Порошки TiH_2 , TiC і Al спікали при 1350°C , 30 min у вакуумі і пресували при 1350°C , 30 МПа, 30 min у повітрі та отримали композит такого складу (wt.%): 95 Ti_2AlC ; 5 TiC . Досліджували зразки розміром $4 \times 4 \times 35 \text{ mm}$, вирізані зі спеченої щільної (поруватість $< 1\%$) заготовки діаметром 60 mm і висотою 40 mm композита системи Ti-Al-C . Такі ж зразки виготовляли зі сталі типу Crofer 22 APU (wt.%): 22,1 Cr; 0,03 C; 0,62 Mn; 0,45 Si; 0,3 Cu; 0,12 Ti; 0,1 La.

Покриття товщиною 6 μm наносили вакуумно-дуговим способом [18] на тонку пластину розміром $0,5 \times 25 \times 50 \text{ mm}$ з титану марки VT1-0 (wt.%): $\text{Ti}-0,3\text{Fe}-0,1\text{Si}-0,07\text{C}$. Використовували мішень діаметром 60 mm, отриману таким самим способом, як і спечений композит, але за підвищеного вмісту Al (близького до стехіометрії $\text{Ti}_2\text{Al}_{1,6}\text{C}$), щоб компенсувати втрати від його випаровування під час нанесення покриття. Фазовий склад матеріалу мішені такий (wt.%): 78 Ti_2AlC ; 17 Ti_3AlC_2 ; 15 Al_2O_3 .

Фазовий склад матеріалів визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Japan) методом Rietveld, використовуючи CuK_α -випромінювання перпендикулярно до поверхні зразка і фокусування способом Bragg-Brentano в діапазоні кутів $2\theta = 8...90^\circ$ з кроком $0,05^\circ$, а також PowderCell2.4 програмне забезпечення для аналізу дифрактограм.

Випробовували матеріал на жаростійкість у чотири стадії, кожна з яких передбачала нагрів полірованого зразка до 600°C у повітрі, витримку 250 h і охолодження до кімнатної температури. Приріст маси зразка Δm фіксували на аналі-

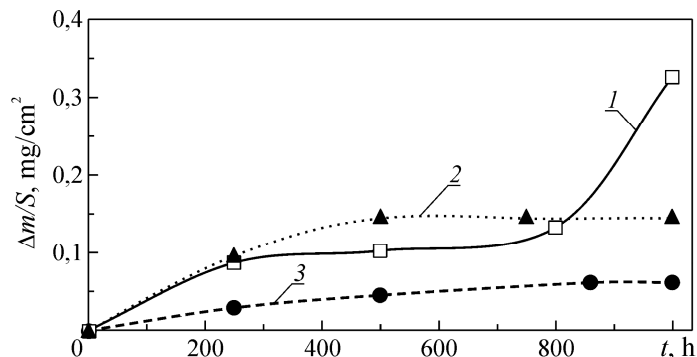
тичній вазі марки Radwag-AS після кожної стадії з похибкою $\pm 0,1$ mg. Опір окисненню матеріалу (жаростійкість) оцінювали за співвідношенням $\Delta m/S$, де S – початкова площа поверхні зразка.

Електропровідність матеріалу $\sigma = 1/\rho$, де ρ – питомий електроопір, визначали при 20°C, використовуючи чотириточковий метод [19] і вимірювальну головку типу С2080.1. Для об'ємного матеріалу значення ρ знаходили при $w/\bar{s} = 2,9$ (товщина зразка $w = 4$ mm, середня відстань між точками виміру $\bar{s} = 1,4$ mm); для покриття – при $w/\bar{s} = 0,36$ ($w = 0,506$ mm, $\bar{s} = 1,4$ mm).

Результати та їх обговорення. Ti–Al–C композит. У вихідному стані маємо композит на основі MAX фази Ti_2AlC (табл. 1), якій, як відомо [8, 9], властива висока жаростійкість. Це підтверджують результати, подані на рисунку, які свідчать, що опір окисненню цього композита високий, як і сталі Crofer 22 APU, а після витримки 1000 h за жаростійкістю він її переважає (див. криву 2 проти 1).

Таблиця 1. Вплив тривалої (1000 h) витримки у повітрі при 600°C на фазовий склад композита системи Ti–Al–C

Стан матеріалу	Фазовий склад, wt.% / параметри ґратки (a, b, c), nm		
Вихідний	$95Ti_2AlC$,	$5TiC$
	0,3046 1,3621		0,4303
Після витримки	$87Ti_2AlC$,	$8TiC$, $5Al_2O_3$
	0,3048 1,3637		0,4307 1,2963



Жаростійкість сталі Crofer 22 APU (крива 1), композита на основі MAX фази Ti_2AlC (крива 2) і Ti–Al–C покриття на титановій пластині (крива 3).

Heat-resistance of Crofer 22 APU steel (curve 1), MAX phase Ti_2AlC based composite (curve 2), and Ti–Al–C coating on a Ti-plate (curve 3).

Отриманий результат узгоджується з даними аналізу фазового складу цього композита після витримки у високотемпературному окиснювальному середовищі, згідно з якими він у приповерхневих шарах змінюється мало (табл. 1). Тут зафіксовано незначну (~ 5%) кількість оксиду Al_2O_3 з високою захисною здатністю в окиснювальному середовищі [20]. Проте після такої витримки композит на основі MAX фази Ti_2AlC , як і сталь Crofer 22 APU, втрачає поверхневу електропровідність (табл. 2): за значеннями σ вони стають напівпровідниками, що не задовольняє вимоги до матеріалів для інтерконектів ТОПК.

Таблиця 2. Вплив тривалості (1000 h) витримки у повітрі при 600°C на електропровідність (σ , S/m) досліджуваних матеріалів

Стан матеріалу	Сталь Crofer 22 APU	Композит на основі MAX фази Ti ₂ AlC	Ti-Al-C покриття на титановій пластині
Вихідний	$8,71 \cdot 10^5$	$1,63 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^6$
Після витримки	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^6$

Ti-Al-C покриття. Воно у вихідному стані (табл. 3), на відміну від об'ємного матеріалу (див. табл. 1), містить дві нові фази: Ti₃AlC та Al₂Ti. Наявність фази α -Ti пояснюють тим, що рентгенівські промені спрямовували перпендикулярно до поверхні зразка, і за невеликої товщини покриття (6 μ m) вони досягали титанової пластини. Слід відзначити також, що параметр ґратки для фази TiC відрізняється від її еталонного значення, що може свідчити про формування фази (Ti, Al)C внаслідок проникнення алюмінію в структуру TiC.

Таблиця 3. Вплив тривалості (1000 h) витримки у повітрі при 600°C на фазовий склад Ti-Al-C покриття на титановій пластині

Стан матеріалу	Фазовий склад, wt.% / параметри ґратки (a, b, c), nm					
Вихідний	$\frac{11\alpha\text{-Ti}}{0,2946}$	$\frac{17\text{Ti}_2\text{AlC}}{0,3043}$	$\frac{16\text{Ti}_3\text{AlC}}{0,4157}$	$\frac{19\text{TiC}}{0,4288}$	$\frac{37\text{Al}_2\text{Ti}}{1,2165}$	
	0,4691	1,3624			0,3933	0,4007
Після витримки	$\frac{11\alpha\text{-Ti}}{0,2954}$	$\frac{37\text{Ti}_2\text{AlC}}{0,3046}$	$\frac{15\text{Ti}_3\text{AlC}}{0,4172}$	$\frac{2\text{TiC}}{0,4303}$	$\frac{18\text{TiAl}}{0,4088}$	$\frac{17\text{Ti}_3\text{Al}}{0,5791}$
	0,4678	1,3658				0,4690

За такого вихідного фазового складу покриття демонструє вищу жаростійкість, ніж сталь Crofer 22 APU і об'ємний матеріал на основі MAX фази Ti₂AlC (крива 3 проти кривих 1 і 2 на рисунку). Проте найважливішим є факт, що після тривалої витримки в окиснювальному середовищі при 600°C воно не втрачає електропровідність, яка практично така ж, як і для вихідного стану (табл. 2).

Аналіз фазового складу покриття після такої витримки свідчить (табл. 3), що порівняно з вихідним станом кількість MAX фази Ti₂AlC зростає, а фаза TiC майже зникає. Імовірно, що проникнення алюмінію в структуру TiC за тривалого високотемпературного впливу посилюється, що призводить до утворення фази Ti₂AlC. При цьому кількість електропровідної фази Ti₃AlC з антиперовскітною структурою [16] залишається незмінною, а інтерметалід Al₂Ti трансформується в електропровідні інтерметалідні сполуки γ -TiAl і α_2 -Ti₃Al (табл. 3). Зазначимо, що γ -алюмінід титану володіє високою жаростійкістю [21]. Потрібно також зауважити, що порівняно з вихідним станом в об'ємному матеріалі і покритті після витримки у повітрі при 600°C помітно зростають параметри ґратки фаз Ti₂AlC і Ti₃AlC (табл. 1 і 3). Це свідчить про можливе проникнення кисню в їх структуру [9, 12] і формування сполук типу Ti-Al-(C, O) та гальмування утворення оксидів титану і алюмінію, особливо в приповерхневих шарах покриття. В результаті маємо покриття з високими жаростійкістю та електропровідністю за довготривалої витримки у високотемпературному (600°C) окиснювальному середовищі.

ВИСНОВКИ

Традиційно використовувана для інтерконектів ТОПК хромиста феритна сталь типу Crofer та композит системи Ti–Al–C на основі MAX фази Ti₂AlC володіють високою жаростійкістю у високотемпературному (600°C) окиснювальному середовищі, проте втрачають поверхневу електропровідність за тривалої (1000 h) витримки у ньому внаслідок формування у приповерхневих шарах непровідних оксидів. Висока жаростійкість та електропровідність за цих умов демонструє покриття системи Ti–Al–C, нанесене вакуумно-дуговим способом на тонку (0,5 mm) пластину з титану марки VT1-0. Це зумовлено формуванням у ньому жаростійких та електропровідних фаз Ti₃AlC (з антиперовскітною кристалічною структурою) та TiAl і Ti₃Al. На цій підставі можна створювати легкі інтерконекти ТОПК як альтернативу використовуваним зі сталі типу Crofer, що дасть можливість суттєво (~ 50%) зменшити вагу батарей ТОПК.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.02/0301.

1. Wincewicz K. C. and Cooper J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. Power Sources. – **140**, № 2. – P. 280–296.
2. Metallic interconnects for SOFC: characterization of their corrosion resistance in hydrogen/water atmosphere and at the operating temperatures of differently coated metallic alloys / P. Piccardo, S. Chevalier, R. Molins, M. Viviani, G. Caboche, A. Barbucci, M. Sennour, R. Amendola // Surf. and Coatings Techn. – 2006. – **201**. – P. 4471–4475.
3. Behaviour of solid oxide fuel cell materials in technological environments / V. Podhurska, B. Vasylyv, A. Ivasyshyn, O. Ostash, O. Vasylyev, T. Prikhna, V. Sverdun, Y. Brodnikovskiy // French-Ukrainian J. Chemistry. – 2018. – **6**, № 1. – P. 115–127.
4. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects / N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey, and W. Chen // J. Power Sources. – 2010. – **195**. – P. 1529–1542.
5. Wang X. H. and Zhon Y. C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review // J. Mater. Sci. Techn. – 2010. – **26**, № 5. – P. 385–416.
6. EU patent EP 2 945 207 A1. MAX phase materials for use in solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells / Ch. Niels, R. Küngas, and T. Blennow. – Nov. 18, 2015.
7. Патент України № 111082. Матеріал для виготовлення з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок / О. П. Остап, Т. О. Прихна, А. Д. Івасишин, В. Я. Подгурська, Т. В. Басюк, О. Д. Васильєв, Є. М. Бродніковський. – Опубл. 25.03.16; Бюл. № 6.
(UA patent 111082. Material for manufacturing of interconnect elements of solid oxide fuel cells / O. P. Ostash, T. O. Prikhna, A. D. Ivasyshyn, V. Y. Podhurska, T. V. Basyuk, O. D. Vasylyev, Y. M. Brodnikovskii. – March 25, 2016; Bulletin № 6.)
8. Патент України № 137888. Матеріал для виготовлення з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок / О. П. Остап, Т. О. Прихна, В. Я. Подгурська, В. Б. Сverdun, Б. Д. Василів. – Опубл. 11.11.19; Бюл. № 21.
(UA patent 137888. Material for manufacturing of interconnect elements of solid oxide fuel cells / O. P. Ostash, T. O. Prikhna, V. Y. Podhurska, V. B. Sverdun, B. D. Vasylyv. – Nov. 11, 2019; Bulletin № 21.)
9. Presence of oxygen in Ti–Al–C MAX phases-based materials and their stability in oxidizing environment at elevated temperatures / T. Prikhna, O. Ostash, V. Sverdun, M. Karpets, T. Zimych, A. Ivasyshin, T. Cabioc'h, P. Chartier, S. Dub, L. Javorska, V. Podgurska, P. Figel, J. Cyboron, V. Moshchil, V. Kovylaev, S. Ponomaryov, V. Romaka, T. Serbenyuk, and A. Starostina // Acta Physica Polonica A. – 2018. – **133**, № 4. – P. 789–793.
10. Oxidation resistance of materials based on Ti₃AlC₂ nanolaminate at 600°C in air / A. Ivasyshyn, O. Ostash, T. Prikhna, V. Podhurska, and T. Basyuk // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – **11**, Article number: 358. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1571-x>
11. Hanaor D. A. H. and Sorrel C. S. Review of the anatase to rutile phase transformation // J. Mater. Sci. – 2011. – **46**. – P. 855–874.

12. *Oxygen incorporation in Ti₂AlC thin films studied by electron energy loss spectroscopy and ab initio calculations* / A. Mockutė, M. Dahlgvist, L. Hultman, P. Persson, J. Rosén // *J. Mater. Sci.* – 2013. – **48**, № 10. – P. 3686–3691.
13. *Патент України № 121831. Спосіб виготовлення тонкостінних з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок* / О. П. Остащ, Т. О. Прихна, О. С. Купрін, В. Я. Подгурська, В. Б. Свердун, Б. Д. Василів. – Опубл. 27.07.20; Бюл. № 14.
(*UA patent 121831. A production method of the thin interconnects for solid oxide fuel cells* / О. P. Ostash, T. O. Prikhna, O. S. Kuprin, V. Y. Podhurska, V. B. Sverdun, B. D. Vasylyv. – July 27, 2020; Bulletin № 14.)
14. *Reaction mechanism for the synthesis of Ti₃AlC₂ through an intermediate carbide of Ti₃AlC from elemental Ti, Al, and C powder mixture* / M. Yoshida, Y. Hoshiyama, J. Ommyoji, and A. Yamaguchi // *J. Ceram. Soc. of Japan.* – 2010. – **118**, № 1. – P. 37–42.
15. *Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering* / O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P. O. A. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, and U. Jansson // *J. Crystal Growth.* – 2006. – **291**. – P. 290–300.
16. *Du Y.-L. Electronic structure and elastic properties of Ti₃AlC from first-principles calculations* // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – **26**, № 11. – P. 117102.1–117102.3.
17. *Youngho Kang and Seungwu Han. Antiperovskite oxides as promising candidates for high-performance ferroelectric photovoltaics: First-principles investigation on Ba₄As₂O and Ba₄Sb₂O* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – **12**, № 39. – P. 43798–43804.
18. *Structure of CrON coatings formed in vacuum arc plasma fluxes* / B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, A. S. Kuprin, G. N. Tolmachova, V. D. Ovcharenko, I. V. Kolodiy, M. Sawczak, A. E. Kochmanska, P. Kochmanski, T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, A. L. Khudoley, S. A. Chizhik // *Surf. Coat. Techn.* – 2017. – **309**. – P. 920–930.
19. *ASTM F 43-99. Test methods for resistivity of semiconductor materials.* – CA, SEMI, 2005.
20. *Mahmood I. A., Jameel W. W., and Khaleel L. A. Improved oxidation resistance for thermal barrier ceramic coating protect* // *Int. J. Res. in Eng. and Techn.* – 2013. – **1**, № 5. – P. 77–86.
21. *TiAl alloys in commercial aircraft engines* / B. P. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki, M. J. Weimer // *Mater. at High Temperatures.* – 2016. – **33**, № 4–5. – P. 549–559.

Одержано 21.01.2021