

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАСТИНЧАТОЙ ФОРМЫ

*В.П. Брусенцов, В.В. Куранов, А.В. Брусенцов, Е.А. Куранова,
Ю.Н. Клещев, Д.И. Шестаков, Н.В. Ерошенкова*

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

При испытании планарных единичных топливных элементов на основе церат-бариевой керамики, легированной неодимом, были зафиксированы случаи их разрушения. Целью данной работы явилось выявление возможных причин разрушения топливных элементов.

Показано, что коэффициенты линейного температурного расширения материалов, используемых в данных ТЭ, зависят не только от температурного диапазона эксплуатации, но и от ряда других факторов. Обнаружено, что материал электролита имеет различные значения в разных газовых средах — окислительной и восстановительной. Определено, что при восстановлении анодного покрытия из NiO-кэрмета этот материал претерпевает значительную усадку. Определены некоторые физико-механические свойства электролита.

Проведена оценка уровня механических напряжений в планарных профилированных топливных элементах на этапах выхода на рабочий режим и собственно в рабочем режиме. Показано, что предельная температура эксплуатации без разрушения топливных элементов данной конструкции с электролитом на основе церат-бариевой керамики составляет около 600 °С.

Планарная (плоская) форма является одним из направлений конструктивного исполнения ТЭ. В этом направлении проведены исследования возможности создания планарного ТЭ на протонпроводящем электролите, в качестве которого была использована церат-бариевая керамика, легированная неодимом [1]. При этом рассматривались различные конструкции единичных ТЭ, в частности, три конструктивных варианта исследованных планарных ТЭ: I — дисковый, II — дисковый профилированный и III — прямоугольный с паяным буртом (рис. 1).

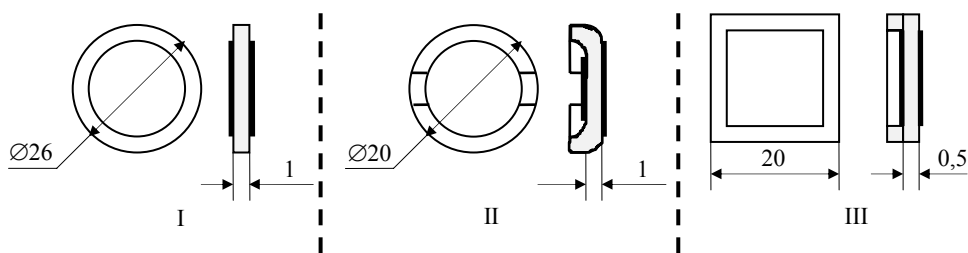


Рис. 1. Эскизы образцов топливных элементов:

I — дисковый; II — дисковый профилированный; III — прямоугольный с паяным буртом

Всего было испытано 22 единичных ТЭ, из которых в процессе испытаний разрушились 7 ТЭ (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний планарных ТЭ с различными электродными парами

№ п/п	Электродные покрытия (анод—катод)	Вариант конструктивного исполнения ТЭ	Испытано, шт.	Разрушено, шт.
1	Pt—Pt	дисковый	6	0
2	(Ni + BCN)—Pt	дисковый	3	0
3	Pt—MLS	дисковый	1	0
4	Pt—CoLS	дисковый	2	1
5	(Ni + BCN)—MLS	дисковый	1	1
6	(Ni + BCN)—CoLS	дисковый профилированный	7	3
7	Pt—CoLS	дисковый профилированный	1	1
8	(Ni + BCN)—MLS	прямоугольный с паяным буртом	1	1

Из всех испытанных элементов разрушились ТЭ с электродными парами Pt—CoLS, (Ni + BCN)—CoLS и (Ni + BCN)—MLS. Характер разрушения заключался в образовании трещины, разделяющей элемент приблизительно на две равные части. Можно с уверенностью сказать, что разлом образцов произошел при температуре ниже 500 °С (определение момента разлома ТЭ в процессе нагрева в рамках проведенной работы оценивалось по значению ЭДС). Характерным фактором являлось возникновение трещин при наличии водорода на аноде. ТЭ, которые не разрушались при первом испытании, как правило, сохраняли прочность и в повторных циклах испытаний.

Причинами возникновения и развития трещин послужили предположительно следующие:

- значительная разница в КЛТР для использованных материалов ТЭ — BCN, CoLS, MLS и (Ni + BCN);
- термомеханические напряжения, сопровождающие восстановление оксида (NiO + BCN);
- изгиб электролита BCN вследствие зависимости КЛТР от окружающего газа и его парциального давления;
- наличие на поверхности и внутри электролита дефектов и концентраторов напряжений;
- низкая прочность электролита как несущего элемента планарного ТЭ;
- температурные и усадочные подвижки в топливной ячейке, повлекшие за собой возникновение статической неуравновешенной нагрузки на ТЭ.

В целом возможна реализация как отдельных факторов, так и их комплексное воздействие на прочность системы анод—BCN—катод.

Для проверки изложенных выше предположений, была проведена серия исследований физических свойств материалов, входящих в состав топливного элемента.

1. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование термического расширения и связанных с ним свойств материалов проводилось в кварцевом дифференциальном dilatометре с изменяемой газовой средой.

Методика испытаний заключалась в определении абсолютной деформации образца в различных газовых средах при температурах, лежащих в диапазоне от 20 до 1000 °С.

Исследование процесса восстановления (NiO + BCN) проводилось путем замены воздуха на водород при двух фиксированных значениях температуры с одновременным измерением удлинения образца. При этом усадка анодного покрытия составила 1,1 % при 500 °С и 11,3 % при 900 °С.

Исследование влияния состава газовой среды на изменение линейных размеров электролита BCN проводилось при смене кислорода на воздух и на увлажненный до 2,5 об. % водород (табл. 2).

Таблица 2

КЛТР (α) материалов ТЭ в различных газовых средах

Материал ТЭ	Газовая среда	$\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$	
		$T = 20\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 20\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$
Электролит BCN	воздух	10,3	11,3
	водород	—	12,1
	кислород	—	10,7
Катодное покрытие MLS	кислород	10,8	11,9
Катодное покрытие CoLS	кислород	16,8	17,8
Анодное покрытие (NiO + BCN)	воздух	15,4	15,9
Анодное покрытие (Ni + BCN)	водород	14,1	12,4

Исследование механических характеристик (прочность и деформация при сжатии) электролита BCN проводилось на испытательной машине фирмы INSTRON (Англия) при различных температурах в среде воздуха (табл. 3).

Таблица 3

Температурная зависимость прочности на сжатие образцов электролитов BСN и YSZ

T, °C	BCN		YSZ	
	S*, МПа	Разрушающая деформация при сжатии, %	S*, МПа	Разрушающая деформация при сжатии, %
20	244	2,3	417	2,1
300	368	0,9	нет данных	нет данных
600	351	3,9	565	3,8
700	316	2,6	535	3,1
800	292	2,9	565	6,2

* S — предел прочности.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что ТЭ претерпевает изменения размеров в зависимости от:

- различия КЛТР составляющих его материалов;
- усадочных явлений при восстановлении никеля в (NiO + BCN);
- смены газовых составов.

Рассмотрим качественную картину появления деформаций и напряжений в ТЭ при воздействии температуры и окружающей среды в трех различных комбинациях (рис. 2).

Схема I — температура комнатная, окружающая среда — воздух.

Схема II — нагрев ТЭ на воздухе до 500 °С. Анодное покрытие (NiO + BCN), электролит BCN и катодное покрытие CoLS расширяются в соответствии с собственными КЛТР. При отсутствии сцепления между электролитом и электродными покрытиями изменения размеров составляющих топливного элемента условно имели бы вид, приведенный на рис. 2, где одновременно указаны относительные приращения размеров. Для покрытий, спеченных с электролитом, произойдет изгиб ТЭ в сторону анодного покрытия.

Схема III — нагрев ТЭ с подачей в анодную полость водорода, а в катодную — кислорода. В данном случае анодное покрытие первоначально увеличивает свои размеры в соответствии с КЛТР, а затем, начиная с температуры 330 °С, происходит усадка покрытия за счет восстановления оксида никеля. При температуре 500 °С суммарное удлинение материала покрытия будет иметь отрицательную величину. Следует обратить внимание на то, что процесс восстановления (NiO + BCN) при повышенных температурах идет достаточно быстро, и в этом случае будет правомерным говорить об этом процессе как о термомеханическом ударе при восстановлении. Сам же электролит, без учета воздействий электродных покрытий, вследствие наличия разных газовых сред с двух сторон будет претерпевать напряжение изгиба, направленное в сторону катода.

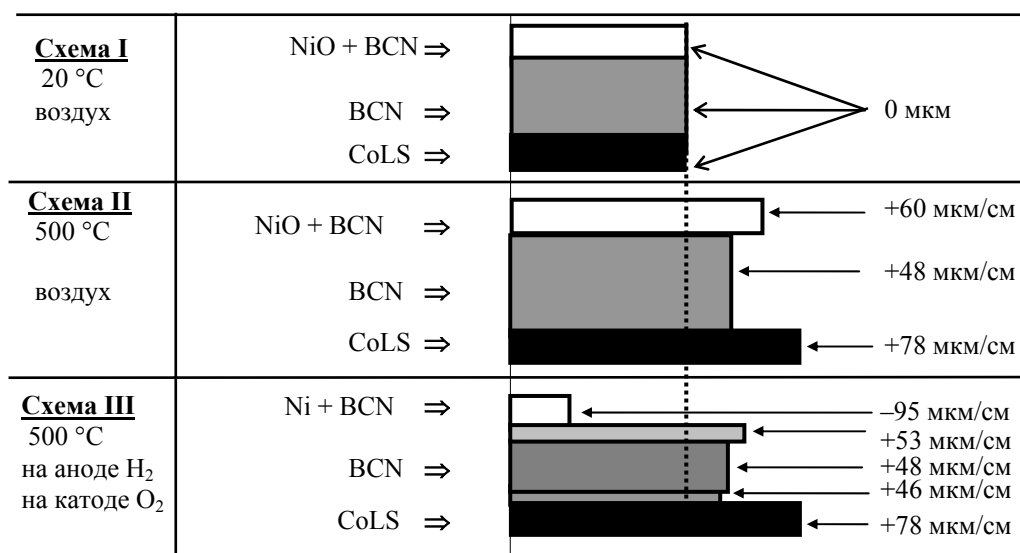


Рис. 2. Деформация составляющих ТЭ в зависимости от температуры и среды

Таким образом, при нагреве планарного ТЭ в нем могут возникать некоторые напряжения изгиба, которые усугубляются при подаче на элемент рабочих газов. В случае восстановления (NiO + BCN) в процессе работы ТЭ, элемент подвергается значительному термомеханическому удару.

3. ПРОЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА BCN

Во всех испытанных конструкциях ТЭ несущим элементом являлся электролит. Поэтому от его прочности в большой степени зависит и прочность конструкции в целом. Как видно из табл. 3, электролит BCN имеет прочность при сжатии при всех температурах значительно ниже прочности электролита YSZ. При этом низкие значения разрушающей деформации говорят о хрупком характере разрушения. Можно предположить, что и другие прочностные характеристики электролита BCN (прочность при растяжении и изгибе) так же будут иметь относительно низкие значения. С повышением температуры прочность при сжатии электролита BCN несколько повышается, что связано, по-видимому, с температурным снятием внутренних напряжений в образцах, полученных при их изготовлении, и "залечиванием" имеющихся дефектов. С ростом температуры возрастает и разрушающая деформация при сжатии.

4. ОЦЕНКА УРОВНЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛАСТИНЕ

Потеря прочности ТЭ связана с достижением напряжений в электролите своего предельного значения. На величину напряжений оказывает влияние не только уровень разогрева, геометрические параметры пластины и упругие константы материала, но и еще два фактора. Первый — наличие изменяющегося по

толщине пластины КЛТР BCN и электродных материалов, которые отличаются от КЛТР электролита. Второй — возможный неравномерный нагрев пластины вдоль радиуса.

Таким образом, ТЭ можно рассматривать как пластину (круглую или квадратную), состоящую из нескольких слоев с различными КЛТР. При этом в случае нагрева в воздушной среде эта пластина состоит из трех слоев: слой 1 — NiO + BCN; слой 2 — BCN в воздушной среде; слой 3 — CoLS или MLS (см. схему I на рис. 2), а в случае подачи обоих рабочих газов к топливному элементу таких слоев будет пять: слой 1 — Ni + BCN; слой 2 — BCN в водороде; слой 3 — BCN в воздушной среде; слой 4 — BCN в кислороде; слой 5 — CoLS или MLS (см. схему III на рис. 2).

В общем случае температура может изменяться по поверхности пластины, уменьшаясь к ее центру (зона подачи рабочих газов). Характер изменения температуры по поверхности пластины показан на рис. 3. Градиент температуры по толщине пластины отсутствует.

В качестве основной расчетной схемы для определения напряжений в электролите BCN была выбрана биметаллическая (бикерамическая) пластина, находящаяся под действием равномерного по поверхности и по толщине нагрева. Каждый слой составляющий эту бикерамическую пластину имеет свои КЛТР (α_1 и α_2), модуль упругости (E_1 и E_2), коэффициент Пуассона (μ_1 и μ_2) и толщину (δ_1 и δ_2). При этом, определяя напряжения на внешних поверхностях слоев и на поверхности спая бикерамической пластины, можно, используя принцип суперпозиции и рассматривая последовательно пары слоев ТЭ (1—2, 2—3, 3—4 и т. д.), оценить напряжения на различных поверхностях электролита ТЭ.

Для оценки влияния неравномерности нагрева по радиусу электролит рассматривался как эквивалентная пластина, материал которой имеет средние по слоям BCN значения модуля упругости и КЛТР. Такой подход использован при замене биметаллической полосы на однородный стержень [1].

В качестве факторов, вызывающих напряжения, рассматривались наличие материалов с разными КЛТР и неравномерность нагрева поверхности пластины (до 20 %). Возможная реализация дополнительных напряжений вследствие восстановления (NiO + BCN) и концентрации напряжений на поверхности пластины из-за наличия дефектов при проведении расчетов не учитывались.

По результатам проведенных оценок величин максимальных напряжений в электролитной пластине можно сделать лишь предварительные ориентировочные выводы, которые заключаются в следующем:

1. Уровень напряжений, реализуемых в ТЭ в виде диска, достаточно низок (около 100 МПа) во всем диапазоне температур до 1000 °С, поэтому разрушение такого типа ТЭ маловероятно.
2. На величину напряжений практически не оказывает влияния неравномерность нагрева (до 20 %) поверхности пластины.

3. Наиболее напряженными являются конструкции ТЭ, имеющие бурт по краю. Уже при температуре 500 °С в электролите реализуются напряжения, сопоставимые с пределом прочности BCN на сжатие. Нагрев таких элементов до 1000 °С приводит к реализации очень высокого уровня изгибных напряжений (~350 МПа для круглой пластины и ~525 МПа для квадратной), превышающих величину предела прочности на сжатие (см. табл. 3).

Схема I: нагрев на воздухе

Слой 1: NiO+BCN $\alpha = 15,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 2: BCN (возд.) $\alpha = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 3: CoLS(O₂) $\alpha = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$

Схема II: нагрев в среде H₂/O₂

Слой 1: Ni+BCN $\alpha = 10,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 2: BCN(H₂) $\alpha = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 3: BCN(возд.) $\alpha = 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 4: BCN(O₂) $\alpha = 10,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$
 Слой 5: CoLS(O₂) $\alpha = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$

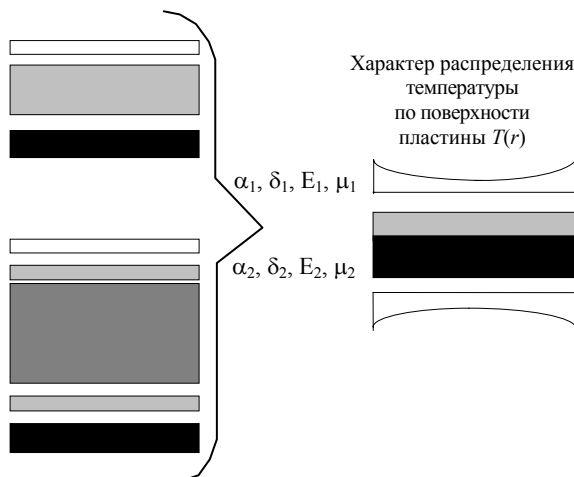


Рис. 3. Расчетная схема для определения напряжений в пластине из BCN

Следует отметить, что роль бурта может сыграть разделительное ребро, помещаемое между электролитными пластинами и припаянное с помощью стеклоприпоя. В случае сохранения стеклоприпоем своей прочности при высокой температуре граничные условия на краю пластины будут близки к заземлению. Следовательно, этот вариант так же создает предпосылки к реализации высоких напряжений в электролитной пластине.

5. ВЫВОДЫ

В ходе исследования причин разрушения топливных элементов на цератбариевом электролите получены следующие основные результаты:

1. Определены значения КЛТР материалов, используемых в ТЭ, во всем температурном диапазоне его эксплуатации (до 1000 °С). Показано, что величины КЛТР контактируемых материалов существенно (до ~60 %) различаются между собой. Обнаружено, что КЛТР электролита BCN зависит от состава окружающей его газовой среды. Так, в водородной среде КЛТР электролита на ~15 % превышает аналогичный показатель для кислорода.
2. Обнаружено, что процесс восстановления (NiO + BCN) до (Ni + BCN) сопровождается усадкой этого покрытия, достигающей ~11 % от первоначальных линейных размеров.

3. Обнаружено, что нахождение электролита BSN в различных газовых средах при повышенной температуре (до 1000 °С) приводит к частичному изменению его молекулярного и фазового составов, носящему не полностью обратимый характер.
4. Определены некоторые физико–механические характеристики электролитов BSN и YSZ в диапазоне температур от 20 до 800 °С. Прочность при сжатии BSN ниже прочности на сжатие YSZ примерно в 1,5 раза во всем исследованном диапазоне температур.
5. Проведены оценочные расчеты напряжений в электролитной пластине для различных вариантов конструкции ТЭ. В электролитной пластине в случае отсутствия бурта разрушение маловероятно. Наличие конструктивного элемента, которым является бурт по краю пластины, резко увеличивает уровень напряжений и повышает вероятность разрушения ТЭ как круглой формы, так и квадратной. При этом по своей величине напряжения сопоставимы с величиной предела прочности на сжатие BSN даже при температурах ниже 1000 °С.
6. Основными причинами разрушения электролита BSN в исследованных конструкциях ТЭ являются:
 - низкая прочность электролита;
 - несогласование по величинам КЛТР контактирующих материалов;
 - усадочные явления анодного покрытия в процессе его восстановления;
 - наличие бурта по краю ТЭ.

ССЫЛКА

1. Тимошенко С.П. Устойчивость стержней, пластин и оболочек. — М.: Наука, 1997. — 808 с.

Работа финансирована Институтом исследования электрической энергии, г. Пало–Альто, США, контракт № WO 8062–10.

Впервые работа представлена на XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, г. Екатеринбург, 1998.