

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ СТАЛЬ/МАНГАНИТ

А.С. Литилин, Н.А. Лобовикова, В.В. Севастьянов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Данная работа посвящена отработке технологии получения и изучению свойств пленок из хромита лантана–стронция, используемых в качестве защитных покрытий металлических токопроходов высокотемпературного топливного элемента с несущим пористым катодом. Пленочные покрытия толщиной от 5 до 300 мкм наносились на высокохромистую сталь и нихром методом термолиза металлоорганических соединений в режиме термоудара. Были изучены антикоррозионные свойства полученных покрытий при рабочей температуре 900 °С, а также такие необходимые характеристики, как удельное электросопротивление покрытий и сопротивление границы материалов токопрохода и несущего катода из манганита лантана–стронция.

Одним из основных компонентов высокотемпературного ТОТЭ является токопроход.

Для обеспечения высокой эффективности работы ТЭ необходимо изготовление токопроходов с высокой коррозионной стойкостью в окислительной атмосфере и высокой электропроводностью; из материалов, аналогичных материалам, из которых состоят другие компоненты ТОТЭ. Кроме того, поскольку токопроход наносится на несущий катод, необходимо, чтобы материал токопрохода не взаимодействовал с материалом катода и контактное сопротивление границы токопроход/электрод было минимальным и не менялось во времени.

Таковыми свойствами обладают токопроходы из благородных металлов и их сплавов. В качестве альтернативы благородным металлам предлагаются токопроходы из некоторых высокотемпературных металлических сплавов, например, высокохромистой стали (ВХС). Основной проблемой, касающейся использования токопроходов из ВХС, является несоответствие их КЛТР и КЛТР других компонентов ТЭ, а также окисление и коррозия при длительных температурных нагрузках в рабочих условиях. Для защиты металлических токопроходов из ВХС можно использовать пленочные покрытия. Наиболее перспективным в данных условиях является допированный хромит лантана, т. к. он достаточно устойчив в окислительной атмосфере кислородного пространства, а также является оксидом с исключительно огнеупорными свойствами (точка плавления более 1400 °С).

Целью данной работы было получение газоплотных термостойких покрытий с улучшенными характеристиками (низкими удельным и контактным сопротивлениями) из допированного хромита лантана на токопроходах из ВХС. Пленки получали методом термолиза металлоорганических экстрактов в режиме термоудара. Такой способ нанесения тонких пленок позволяет получать покрытия от 10 до 300 и более мкм. Были проведены исследования электрофизических свойств

пленок (коррозионная стойкость, электропроводность). Т. к. по технологии изготовления ТЭ предполагается, что токопроход наносится на несущий катод, выполненный из манганита лантана–стронция, то для обеспечения бесперебойной работы ТЭ необходимо знать величину сопротивления границ материалов катода и токопрохода. Поэтому были проведены исследования зависимости контактного сопротивления от температуры и времени выдержки в условиях эксперимента.

1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

1.1. Исходные реагенты

В качестве материала для изготовления пористого катода использовался манганит лантана–стронция состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, который представляет собой твердый раствор типа перовскита без свободных оксидов. Содержание основных элементов и примесей (в массовых долях): Sr 15,66 %; La 39,49 %; Mn 23,59 %; Fe 0,17 %; SiO_2 не более 0,5 %. Для изготовления токопроходов использовалась высокохромистая сталь состава: Cr 94 %; Fe 5 %; Y 0,9 %; Zr 0,1 %, а также сплав на основе никеля, содержащий Fe 0,37 %; Mn 0,36 %; Cr 21 %; Al 0,14 %; в качестве материала защитного покрытия токопроходов брали хромит лантана, допированный стронцием в соотношении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$.

1.2. Синтез и изготовление образцов

Для изготовления образцов электродов был синтезирован порошок манганита лантана–стронция методом совместного осаждения компонентов из стехиометрической смеси солей нитратов соответствующих металлов. Готовый продукт представлял собой порошок черного цвета с насыпной плотностью 3 г/см². Электроды припекались при температуре 1100–1200 °С в течение часа.

Металлоорганическое соединение, используемое для нанесения в качестве защитного пленочного покрытия на токопроход, готовилось следующим образом. Растворы солей карбоксилатов хрома, лантана и стронция смешивались в определенной пропорции (с учетом их концентрации) для получения в результате термоллиза соединения с формулой $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$. Концентрации Cr, La, Sr, в смеси карбоксилатов находились в интервале от 20 до 110 г/кг. Отношение фаз твердого к жидкому в изготовлении тонкой дисперсии находилось в интервале 1/100–15/100 по массе.

Для проведения экспериментов были взяты две партии образцов (по 6 штук) из ВХС в виде пластин одинакового размера (толщиной 0,5 мм и площадью 0,5 см²). Для термической очистки поверхности образцы были отожжены при 600 °С. Массы образцов до и после отжига контролировались взвешиванием на аналитических весах. Затем на эти пластинки, а также на проволоку из сплава на основе никеля наносились пленки из манганита лантана–стронция методом термоллиза металлоорганических экстрактов в режиме термоудара при 450 °С: пластины помещались в зону силитовой печи на 15–20 секунд, с последующим постепенным охлаждением. Процесс повторялся 5–7 раз; после каждого раза образцы взвешивались для определения привеса, чтобы можно было контролировать толщину пленки.

2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерения удельного сопротивления пленочных керамических покрытий на основе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$, нанесенных на пластинки из ВХС, проводились четырехзондовым методом в диапазоне температур 450—1000 °С. Для улучшения контакта и увеличения адгезии между частицами керамики и электродом токосъемы и токоподводы из платины припекались к образцу при 900 °С.

Измерения сопротивления границ материалов, из которых выполнен токопровод и несущий катод, проводились также четырехзондовым методом. Измеряемый образец представлял собой пластинку из ВХС с нанесенными покрытиями из хромита лантана–стронция; затем на них наносились электроды из манганита лантана–стронция. При измерениях на такой ячейке получался большой разброс показаний, связанный с отслоением электрода из-за разности в КЛТР материалов электрода и токопровода. В связи с этим далее проводились измерения на модифицированной ячейке. В качестве основы токопроводов использовалась проволока из сплава на основе никеля. На нее методом термодара наносилось покрытие из $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$. Между двумя такими параллельными проволочками припекался пористый электрод из манганита лантана–стронция.

И, наконец, была использована следующая измерительная ячейка. На внешней поверхности трубки из алунда были закреплены на одинаковом расстоянии друг от друга кольца проволоки из платины и сплава на основе никеля с защитными покрытиями и без него. Пространство между кольцами было покрыто электродным материалом из МЛС. Ток проходил по электродной поверхности вдоль трубки. Между парами соседних колец производились замеры напряжения. Таким образом, по известной величине тока и падения напряжения вдоль поверхности цилиндрического элемента определялось его сопротивление, составной частью которого является сопротивление границ материалов. Такая конструкция позволяет сразу в сравнении определять электрические характеристики токопроводов с разными защитными покрытиями.

Для контроля состава исследуемых пленок защитных покрытий использовался РФА.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования защитных покрытий для токопроводов начиналось с изучения коррозионной стойкости полученных методом термолиза пленок. Для проверки этих свойств образцы в виде пластинок из высокохромистой стали с нанесенным на них покрытием подвергались отжигам на воздухе при температуре 900 °С (суммарное время отжига составило 154 часа). Изменение массы образцов M (%) после каждого отжига рассчитывали по формуле:

$$M = (m_t - m_0) \frac{100}{m_0},$$

где m_0 — масса образца до отжига;

m_t — масса образца после времени отжига t при 900 °С.

Наблюдаемое относительное изменение (увеличение) массы во времени для пластин из ВХС с покрытием и без обусловлено, по-видимому, окислением материалов при температуре 900 °С.

Образцы с покрытием из хромита лантана, допированного стронцием, после 10 часов выдержки прекращали увеличиваться. Увеличение веса составило 0,7 %. Это говорит, по-видимому, об образовании достаточно плотной пленки, которая предотвращает дальнейшее проникновение кислорода к границе с чистым металлом.

После длительного отжига образцы из высокохромистой стали были подвергнуты РФА, которой показал присутствие фазы Cr_2O_3 с вероятностью 88 %. Для образца с покрытием из хромита лантана, допированного стронцием, под воздействием высоких температур сформировались фазы хромита лантана LaCrO_3 с вероятностью 93 %, SrCrO_4 с вероятностью 80 % и Cr_2O_3 с вероятностью 87 %.

Далее измерялось удельное сопротивление пленочных керамических покрытий четырехзондовым методом. В процессе снятия температурной зависимости высокохромистая сталь покрылась тонкой пленкой оксидов основного материала. Полученные величины удельного сопротивления были близки по значениям к справочным данным. Покрытие из хромита лантана–стронция снижает величину удельного сопротивления образцов.

Проведенные при 900 °С измерения сопротивления ячейки, в которое составной частью входит контактное сопротивление, показало, что, по мере усложнения конструкции границ ячейки:

- 1) Pt/(ВХС)/Pt;
- 2) Pt/ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ /(ВХС)/ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ /Pt;
- 3) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ /(ВХС)/ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$,

величина ее удельного сопротивления составляла 7,6; 6,8 и 28,8 Ом · см соответственно.

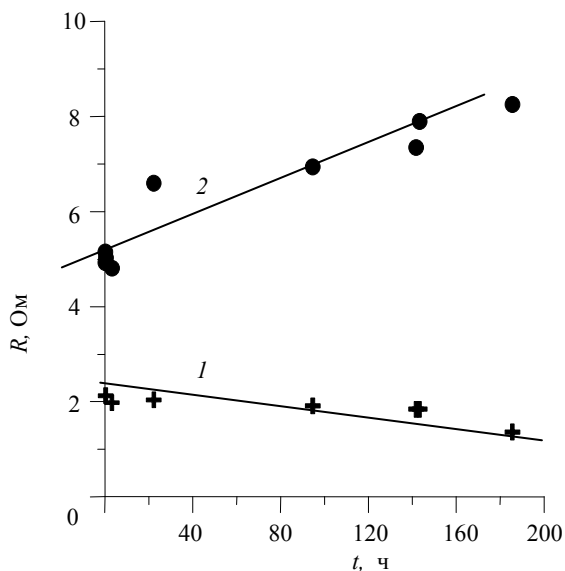
Получить хорошее сцепление электродного материала с материалами токопроводов на таких ячейках не удалось. Для получения более воспроизводимых и сопоставимых результатов была использована усложненная измерительная ячейка, которая включала несколько исследуемых ячеек, находящихся в равных условиях изготовления и последующих измерений. Таким образом были измерены сопротивления ячеек с границами:

- 4) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ / Pt;
- 5) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ /(ВХС);
- 6) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ /(ВХС).

Для ячеек 5) и 6) были исследованы температурные зависимости сопротивления границ при многократных циклах нагрев–охлаждение. Как показали эти исследования, с ростом температуры контактное сопротивление уменьшается.

Однако проведение многократных циклов нагрев–охлаждение приводит к появлению и росту трещин. При каждом повторном цикле трещины укрупняются.

Были также получены зависимости контактного сопротивления ячеек от времени выдержки до 250 часов при температуре 900 °С (рисунок). При такой длительной выдержке количество циклов нагрев–охлаждение было сведено к минимуму. Из рисунка видно, что сопротивление ячейки 5) в течение первых 50 часов значительно увеличивается и далее постепенно происходит его рост, в то время как для ячейки 6) сопротивление слабо уменьшается, и, кроме того, по величине оно примерно в 2 раза ниже такового для ячейки 5).



Зависимость контактного сопротивления от времени выдержки при 900 °С для токопроводов из высокохромистой стали с покрытием из хромита лантана–стронция — 1; и без покрытия — 2

4. ВЫВОДЫ

Нанесение пленок из хромита лантана–стронция на металлические токопроводы из высокохромистой стали и нихрома, контактирующие с электродным материалом манганитом лантана–стронция, приводит не только к снижению контактного сопротивления границы токопровод/электрод, но и к неизменности его во времени при рабочих температурах. Поэтому хромит лантана–стронция, нанесенный термолизом металлоорганических соединений в качестве защитного покрытия металлического токопровода, может быть использован при изготовлении ТЭ и других высокотемпературных электрохимических устройств.