

УДК 539.43: 620.17: 621.762

## МІЦНІСТЬ І ВИТРИВАЛІСТЬ ПОРОШКОВИХ СПЛАВІВ BT1-0 і Fe–18Cr–14Ni У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВОДНІ

*А. Д. ІВАСИШИН, В. Я. ПОДГУРСЬКА*

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

Встановлено, що електропровідність порошкових сплавів BT1-0 та Fe–18Cr–14Ni, яка становить  $6,3 \dots 8,8 \cdot 10^5$  S/m, в 3–5 разів вища, ніж широкоживаних анодних матеріалів YSZ–Ni для твердооксидних паливних комірок (ТОПК). Показано, що негативний вплив високої температури на механічні характеристики досліджуваних матеріалів є значно більший порівняно з впливом водню. Встановлено, що гранична міцності і витривалості матеріалу Fe–18Cr–14Ni у високотемпературному водні вищі, ніж у BT1-0, і близькі до гранично допустимого значення міцності (100 МПа) ТОПК з анодом-підкладкою.

**Ключові слова:** *твердооксидна паливна комірка, анод, висока температура, водень, електропровідність, міцність.*

Твердооксидна паливна комірка (ТОПК) – перспективне і екологічно чисте джерело енергії. Її робота полягає у прямому перетворенні хімічної енергії в електричну, що забезпечує високу ефективність (коефіцієнт корисної дії більше 40%) [1]. На особливу увагу заслуговують ТОПК, в яких тонкі шари електроліту і катода нанесені на товсту анод-підкладку. Такі ТОПК можуть працювати за температур нижче 800°C, що дає змогу знизити вартість комірки завдяки використанню дешевших матеріалів для виготовлення її конструктивних елементів.

Найпоширенішим матеріалом анода-підкладки є цирконій-ітрієва кераміка, модифікована оксидом нікелю (YSZ–NiO), яка після відновлення (YSZ–Ni) володіє задовільною електричною та іонною провідністю і високою каталітичною активністю [2]. Проте їй притаманні низка недоліків, зокрема чутливість до сірки і схильність до закупорювання пор осаждением вуглецем під час використання гідровуглецевих видів палива, що призводить до зниження продуктивності паливної комірки [3–5]. Крім цього, значна кількість Ni в масивній анод-підкладці підвищує вартість ТОПК. Одним зі шляхів усунення вказаних недоліків є використання замість нікелю дешевших каталітично активних металів: Mn, Fe, Co, Cu та ін. [6, 7]. За останні роки значну увагу приділяють комбінованим анодам, в яких на порувату металеву підкладку наносять тонкий функціональний шар анода [8–10]. Основні вимоги до матеріалу підкладки такі: висока електрична провідність, задовільна міцність у високотемпературному водневовмісному середовищі, стійкість до сірковмісних розчинів і низька вартість.

Залізо мало поступається за каталітичною активністю нікелю [6], через що його часто використовують замість Ni в анодах ТОПК [11]. В поєднанні з хромом залізо володіє високою стійкістю до впливу корозійно-активних речовин і електричною провідністю. Сплав Fe–Cr, виготовлений методом порошкової металургії, розглядається як перспективний матеріал газопроникного шару анода ТОПК [12]. Титан теж може бути використаний для виготовлення підкладки [13]. Як і Fe, він володіє високою електричною провідністю і є дешевший за Ni. Таким чи-

---

*Контактна особа:* В. Я. ПОДГУРСЬКА, e-mail: podhurska@imp.lviv.ua

ном, поруваті матеріали на основі Ti і Fe можуть бути перспективними для виготовлення підкладок анода ТОПК.

Мета роботи – дослідити вплив водню і високої температури на міцність і витривалість порошкових сплавів VT1-0 і Fe-18Cr-14Ni.

**Матеріали і методика випробувань.** Зразки зі сплавів VT1-0 і Fe-18 wt.% Cr-14 wt.% Ni виготовлені методом порошкової металургії. Розміри структурних елементів матеріалу VT1-0 зафіксовано в широкому діапазоні: поряд з дрібними гранулами (30...100 μm) в окремих місцях присутні гранули більших розмірів (150...220 μm) (рис. 1a). У матеріалі Fe-18Cr-14Ni спостерігають менший розкид розмірів гранул (150...250 μm) (рис. 1b).

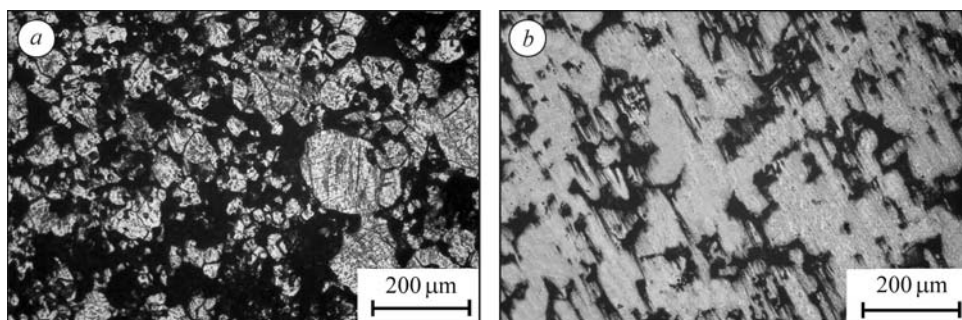


Рис. 1. Мікроструктура порошкових сплавів VT1-0 (a) і Fe-18Cr-14Ni (b).

Fig. 1. Microstructures of VT1-0 (a) and Fe-18Cr-14Ni (b) powder alloys.

Для дослідження електропровідності матеріалів використали чотириточкову схему, за якою два струмопідводи під'єднували до кінців призматичного зразка, розміром 1,8×3×35 mm, а два потенціальні контакти – посередині зразка на віддалі  $L = 8$  mm один від одного. За заданою силою постійного струму  $I$  та визначеною різницею потенціалів  $V$ , згідно із законом Ома, розраховували електричний опір зразка  $R$ . Електропровідність матеріалів визначали за формулою

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot S},$$

де  $\rho$  – питомий опір матеріалу;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка.

Опір руйнуванню за статичного і циклічного навантаження визначали на вищезгаданих зразках за схемою триточкового згину при 20 і 600°C на повітрі і в газоподібному водні. Втомні випробування проводили за частоти циклів навантаження 10 Hz. Випробування у водні здійснювали після витримки матеріалу в середовищі впродовж 3 h.

Структуру досліджували на оптичному мікроскопі ММР-4. Фрактографічний аналіз поверхонь зламів виконували на растровому електронному мікроскопі Zeiss EVO 40XVP.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Електропровідність порошкових сплавів VT1-0 і Fe-18Cr-14Ni, яка становить  $6,3...8,8 \cdot 10^5$  S/m, у 3–5 разів вища порівняно з електропровідністю широкоживаних анодних матеріалів системи YSZ-NiO у відновленому (робочому) стані [14]. Причому в досліджених матеріалах вона залишається незмінною після витримки на повітрі і у водні впродовж 3 h при 600°C, що свідчить про стабільність електричного контакту між гранулами у високотемпературному окиснювально-відновлювальному середовищі. Таким чином, за електропровідністю порошкові сплави VT1-0 і Fe-18Cr-14Ni придатні для виготовлення підкладок ТОПК.

Випробування під статичним навантаженням показали, що на повітрі за кімнатної температури максимальні значення міцності під згином  $\sigma_{bend\ max}$  порошкових сплавів Fe-18Cr-14Ni і VT1-0 є близькі і знаходяться в межах 270...280 МПа (рис. 2). Проте прогин зразка  $\delta_{bend\ max}$ , який відповідає значенню  $\sigma_{bend\ max}$ , для Fe-18Cr-14Ni в 3 рази перевищує  $\delta_{bend\ max}$  для VT1-0. Це обумовлено більшою кількістю систем ковзання у гранецентрованій кубічній гратці аустенітного матеріалу, що сприяє полегшеному руху дислокацій і забезпечує пластичніший ямковий механізм руйнування злиттям пор (рис. 3a) порівняно з гексагональною щільноупакованою граткою титану, який руйнується за крихкішим квазівідколювальним механізмом (рис. 3b).

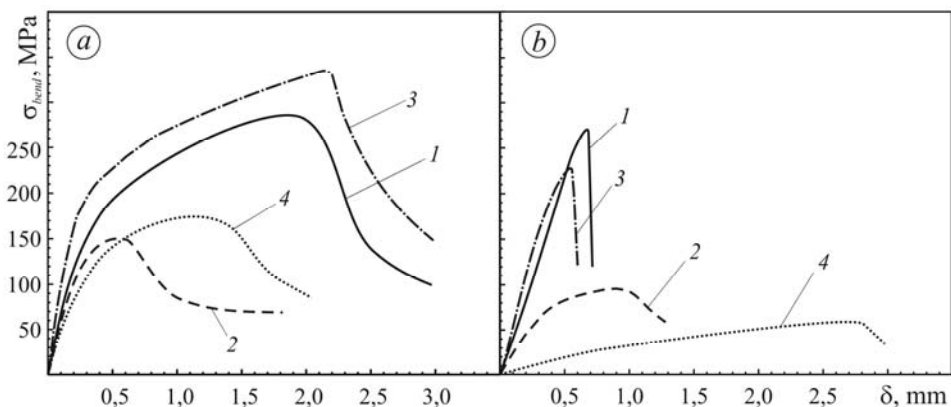


Рис. 2. Діаграми згину матеріалів Fe-18Cr-14Ni (a) і VT1-0 (b):  
1 – повітря, 20°C; 2 – повітря, 600°C; 3 – водень, 20°C; 4 – водень, 600°C.

Fig. 2. Bending stress – strain diagrams of Fe-18Cr-14Ni (a) and VT1-0 (b):  
1 – air, 20°C; 2 – air, 600°C; 3 – hydrogen, 20°C; 4 – hydrogen, 600°C.

У водні при 20°C міцність матеріалу Fe-18Cr-14Ni підвищується до 330 МПа за незначного збільшення  $\delta_{bend\ max}$  (рис. 2a). Подібний вплив водню на характеристики міцності зафіксовано і на інших сталях аустенітного класу, зокрема AISI 316 [15, 16]. Показано, що водень сприяє активації нових систем ковзання [17], в яких під навантаженням відбувається інтенсивне генерування і рух дислокацій. Внаслідок цього збільшується густина дислокацій, що призводить до зниження їх рухливості і підвищення деформувальних напружень. Додаткове зміцнення матеріалу забезпечується формуванням атомами водню атмосфер довікола дислокацій [15].

На відміну від аустенітного матеріалу Fe-18Cr-14Ni у сплаві VT1-0, внаслідок малої розчинності водню у гексагональній щільноупакованій гратці  $\alpha$ -титану, деформування супроводжується утворенням і руйнуванням гідридів [18, 19]. При цьому механізм руйнування змінюється з пластичнішого квазівідколу на повітрі (рис. 3b) на крихкий відкол у водні (рис. 3c). Окрихчення титанового матеріалу у водневому середовищі зумовило зниження його міцності  $\sigma_{bend\ max}$  до 230 МПа (рис. 2b).

З підвищенням температури до 600°C на повітрі руйнування матеріалів полегшується утворенням і розтріскуванням оксидної плівки. В результаті злам стає крихким зі слідами вторинного розтріскування (рис. 3d). Крім цього, за високої порівняно з 20°C температури виникають сприятливі термодинамічні умови для полегшеного руху дислокацій, що призводить до зниження навантаження, необхідного для деформування і подальшого руйнування матеріалів (рис. 2): для Fe-18Cr-14Ni значення  $\sigma_{bend\ max}$  знижується у 2 рази, а для VT1-0 – в 3 рази.

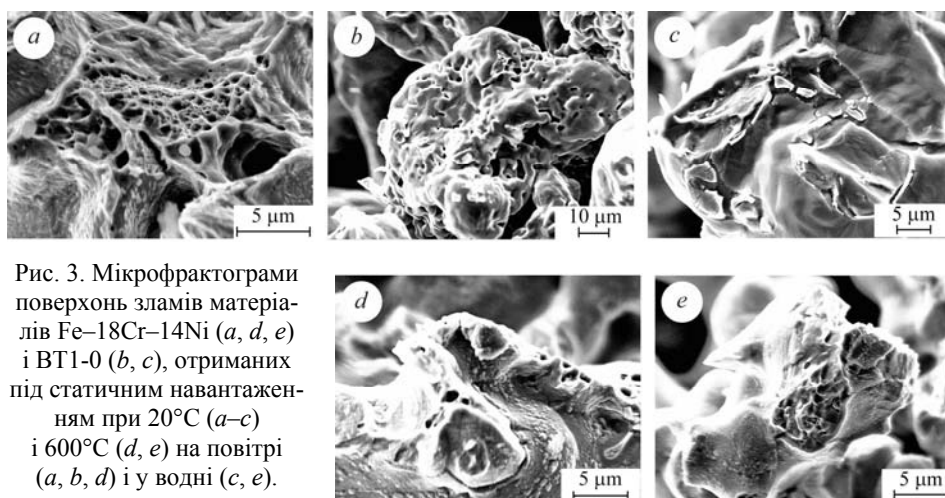


Рис. 3. Мікрофрактограми поверхонь зламів матеріалів Fe-18Cr-14Ni (a, d, e) і VT1-0 (b, c), отриманих під статичним навантаженням при 20°C (a-c) і 600°C (d, e) на повітрі (a, b, d) і у водні (c, e).

Fig. 3. Microfractographies of Fe-18Cr-14Ni (a, d, e) and VT1-0 (b, c) materials, obtained under static loading at 20°C (a-c) and 600°C (d, e) in air (a, b, d) and in hydrogen (c, e).

За високої температури незмінним залишається характер впливу водню на міцність матеріалів: у Fe-18Cr-14Ni водень підвищує  $\sigma_{bend\ max}$  на 17% порівняно з повітрям, а у VT1-0, навпаки, знижує його на 67%. Руйнування матеріалу Fe-18Cr-14Ni у високотемпературному водні протікає за в'язким ямковим механізмом (рис. 3e). На відміну від кімнатної температури, де водень мало змінює прогин зразка, при 600°C він збільшується для Fe-18Cr-14Ni у 2 рази, а для VT1-0 – у 3 рази (рис. 2). Відчутніший вплив водню на характеристики міцності і пластичності за високих температур у матеріалі VT1-0 може бути зумовлений появою пластичнішої  $\beta$ -фази [20].

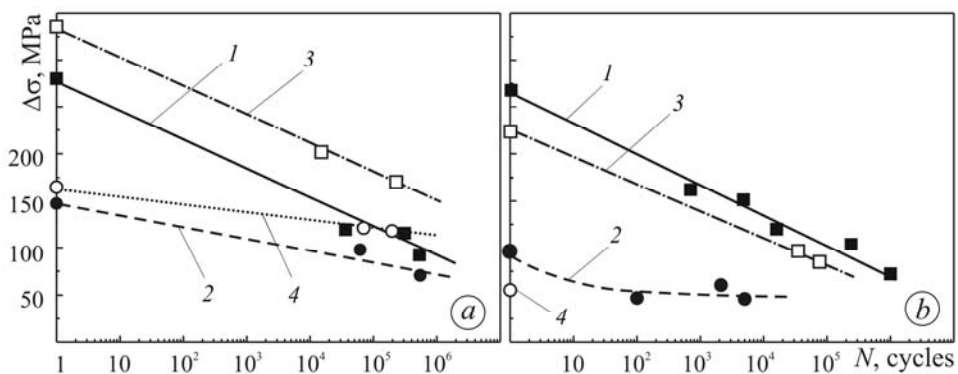


Рис. 4. Витривалість за циклічного згину зразків матеріалів Fe-18Cr-14Ni (a) і VT1-0 (b): 1 – повітря, 20°C; 2 – повітря, 600°C; 3 – водень, 20°C; 4 – водень, 600°C.

Fig. 4. Bending fatigue strength of specimens of Fe-18Cr-14Ni (a) and VT1-0 (b) materials: 1 – air, 20°C; 2 – air, 600°C; 3 – hydrogen, 20°C; 4 – hydrogen, 600°C.

Під циклічним навантаженням водень підвищує границю витривалості (на базі  $N = 10^6$  cycles) матеріалу Fe-18Cr-14Ni за температур 20 і 600°C (рис. 4a) і, навпаки, знижує її у VT1-0 при 20°C (рис. 4b). Беручи до уваги низьку статичну міцність матеріалу на основі титану (див. рис. 2b) в середовищі високотемпературного водню, яка значно менша за гранично допустиме значення міцності для ТОПК з анодом-підкладкою [21], втомні характеристики за цих умов не визначали.

Особливості впливу водню на границю витривалості досліджуваних матеріалів зумовлені зменшенням (для Fe–18Cr–14Ni) або збільшенням (для BT1-0) деформації за одиничний цикл за однакової амплітуди навантаження внаслідок зміни статичної міцності матеріалів у водні (див. рис. 2) [22]. Поверхня зламу матеріалу Fe–18Cr–14Ni на повітрі при 20°C менш рельєфна (рис. 5a), що сприяє полегшеному руху макротріщини, тоді як поверхня зламу у водні має дрібнішу структуру, утворену внаслідок частої зміни напрямку руху мікротріщин та інтенсивного мікропластичного течіння (рис. 5b).

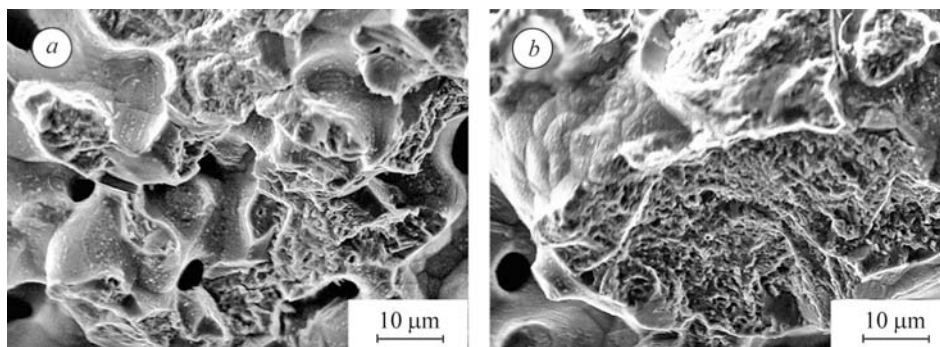


Рис. 5. Мікрофрактограми поверхонь зламів матеріалу Fe–18Cr–14Ni, отриманих під циклічним навантаженням при 20°C на повітрі (a) і у водні (b).

Fig. 5. Microfractographies of Fe–18Cr–14Ni material, obtained under cyclic loading at 20°C in air (a) and in hydrogen (b).

## ВИСНОВКИ

Електропровідність досліджених сплавів становить  $6,3 \dots 8,8 \cdot 10^5$  S/m. Границі міцності матеріалу BT1-0 у водні і на повітрі за температури 20°C знаходяться в межах 230...280 МПа. За температури 600°C значення  $\sigma_{bend\ max}$  знижується на повітрі до 95 МПа, а у водні до 55 МПа. Границя витривалості цього матеріалу знижується до 55...76 МПа за кімнатної температури і до 48 МПа при 600°C.

Міцність матеріалу Fe–18Cr–14Ni під статичним навантаженням вища і становить 280...380 МПа за температури 20°C і 120...170 МПа за температури 600°C і є близька до гранично допустимого значення для ТОПК з анодом-підкладкою. За циклічного навантаження при 20°C вона знижується до 91 МПа на повітрі та 150 МПа у водні, при 600°C – до 70 МПа і 112 МПа, відповідно. Отже, цей матеріал за електропровідністю і міцністю можна розглядати як кандидатний для анода-підкладки ТОПК.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено, что электропроводность порошковых сплавов BT1-0 и Fe–18Cr–14Ni, которая составляет  $6,3 \dots 8,8 \cdot 10^5$  S/m, в 3–5 раз выше, чем широко используемых анодных материалов YSZ–Ni для твердооксидных топливных ячеек (ТОТЯ). Показано, что негативное влияние высокой температуры на механические характеристики исследованных материалов значительно больше сравнительно с влиянием водорода. Установлено, что пределы прочности и усталости материала Fe–18Cr–14Ni в высокотемпературном водороде выше, чем у BT1-0, и близки к гранично допустимому значению прочности (100 МПа) ТОТЯ с анодом-подкладкой.

*SUMMARY.* It was established that electrical conductivity of BT1-0 and Fe–18Cr–14Ni powder alloys is  $6.3 \dots 8.8 \cdot 10^5$  S/m. This is 3–5 times higher than the electrical conductivity of widely used YSZ–Ni anode materials for solid oxide fuel cell (SOFC). It was shown that the negative influence of high temperature on the mechanical properties of these materials is much higher than the influence of hydrogen. It was established that the ultimate strength and fatigue limits of Fe–18Cr–14Ni at high temperature hydrogen are higher than of BT1-0 and close to the critical admissible value of strength (100 MPa) for SOFC based on anode-substrate.

1. *Fuel Cell Handbook* / By EG&G Technical Services // Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. – 2004. – 428 p.
2. *Wincewicz K. C. and Cooper J. S.* Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // *J. of Power Sources*. – 2005. – **140**. – P. 280–296.
3. *Mallon C. and Kendall K.* Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions // *Ibid.* – 2005. – **145**. – P. 154–160.
4. *Sun C. and Stimming U.* Recent anode advances in solid oxide fuel cells // *Ibid.* – 2007. – **171**. – P. 247–260.
5. *A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC* / T. Kim, G. Liu, M. Boaro et al. // *Ibid.* – 2006. – **155**. – P. 231–238.
6. *Rossmesl J. and Bessler W. G.* Trends in catalytic activity for SOFC anode materials // *Solid State Ionics*. – 2008. – **178**. – P. 1694–1700.
7. *A Co-Fe alloy as alternative anode for solid oxide fuel cell* / Z. G. Lu, J. H. Zhu, Z. H. Bi, and X. C. Lu // *J. of Power Sources*. – 2008. – **180**. – P. 172–175.
8. *Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC* / P. J. Panteix et al. // *Solid State Sciences*. – 2009. – **11**. – P. 444–450.
9. *Kwak B. H., Youn H. K., and Chung J. S.* Ni and metal aluminate mixtures for solid oxide fuel cell anode supports // *J. of Power Sources*. – 2008. – **185**. – P. 633–640.
10. *Park H. C. and Virkar A. V.* Bimetallic (Ni-Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-doped ceria electrolyte // *Ibid.* – 2009. – **186**. – P. 133–137.
11. *Lu X. C., Zhu J. H., and Bi Z. H.* Fe alloying effect on the performance of the Ni anode in hydrogen fuel // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 265–270.
12. *Huang T.-J. and Huang M.-C.* FeCr gas diffusion layer with surface modification for fuel processing in direct-methane solid oxide fuel cells // *J. of Power Sources*. – 2008. – **185**. – P. 1315–1321.
13. *Abdel Rahim M. A. and Hassan H. B.* Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro-oxidation // *Thin Solid Films*. – 2009. – **517**. – P. 3362–3369.
14. *Clemmer R. M. C. and Corbin S. F.* The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 721–730.
15. *Effect of hydrogen on plastic strain localization in single crystals of austenitic stainless steel* / Y. Yagodzinskyy, T. Saukkonen, S. Kilpeläinen et al. // *Scripta Materialia*. – 2010. – **62**. – P. 155–158.
16. *Effect of internal hydrogen on fatigue strength of type 316 stainless steel* / C. Skipper, G. Leisk, A. Saigal et al. // *Proc. Int. Hydrogen Conf.* / Ed. by B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones. – 2008. – P. 139–146.
17. *Nibur K. A., Bahr D. F., and Somerday B. P.* Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel // *Acta Metall.* – 2006. – **54 (10)**. – P. 2677–2684.
18. *Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., and Boellinghaus Th.* Hydrogen embrittlement in hydride- and non hydride-forming systems-microstructural/phase changes and cracking mechanisms // *11<sup>th</sup> Int. Conf. on Fracture (March 20–25)*. – Italy: Turin, 2005. – P. 123–130.
19. *Shin D. S., Robertson I. M., and Birnbaum H. K.* Hydrogen embrittlement of  $\alpha$ -titanium: in situ TEM studies // *Acta Metall.* – 1988. – **36 (1)**. – P. 111–124.
20. *Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А.* Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
21. *Weil K. S. and Koeppe B. J.* Comparative finite element analysis of the stress-strain states in three different bonded solid oxide fuel cell seal designs // *J. of Power Sources*. – 2008. – **180**. – P. 343–353.
22. *Nishikawa H., Oda Y., and Noguchi H.* Effect of internal hydrogen on fatigue strength of commercially pure titanium // *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*. – 2007. – **67 (4)**. – P. 181–189.

Одержано 17.05.2010