

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ La–Mn–Cu–O НА СТАЛИ-ИНТЕРКОННЕКТОРЕ 08X17T ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2017 г. **М.В. Ананьев, А.А. Солодянкин, В.А. Еремин, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук, А.В. Фетисов, А.А. Черник, В.В. Яскельчик, Т.Н. Останина, Ю.П. Зайков**

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 01.08.17 г., доработана 29.09.17 г., подписана в печать 06.10.17 г.

Разработан новый метод формирования защитного покрытия на нержавеющей стали марки 08X17T, используемой для изготовления интерконнекторов твердооксидных топливных элементов. Он основан на электрокристаллизации металлов из неводных растворов электролитов на поверхности интерконнектора из нержавеющей стали с последующей термической обработкой. Химический состав электролита подбирался из расчета получения на поверхности оксидного слоя состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$. В результате на поверхности нержавеющей стали-интерконнектора сформировался сплошной оксидный слой, защищающий сталь от высокотемпературного окисления, ведущего к деградации функциональных свойств интерконнектора. Полученные покрытия исследованы методами рентгенофазового анализа в геометрии скользящего пучка, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии с поверхности и в поперечном сечении. Анализ элементного и фазового составов покрытия показал, что основными его компонентами являются соединения со структурой перовскита и шпинели. В контакте с катодным материалом на основе манганата лантана–стронция защитное покрытие показало заметное ухудшение проникновения хрома из стали в результате диффузионного обжига по сравнению с образцом без покрытия. Соединение интерконнектора с покрытием не показывает заметной деградации в течение не менее 500 ч при температуре 850 °С в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: сталь-интерконнектор, защитное покрытие, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), электрокристаллизация, рентгеноспектральный анализ, деградация.

Ананьев М.В. – докт. хим. наук, зав. лабораторией твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20), доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: wedney@yandex.ru.

Солодянкин А.А. – лаборант лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, студент кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: mindfy@mail.ru.

Еремин В.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотрудник кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: v-eremin@list.ru.

Фарленков А.С. – инженер лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотрудник кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: a.farlenkov@yandex.ru.

Ходимчук А.В. – ст. лаборант лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, инженер кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: annlocked@gmail.com

Фетисов А.В. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: fetisovav@mail.ru.

Черник А.А. – канд. хим. наук, зав. кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ (Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а). E-mail: alexachernik@belstu.by.

Яскельчик В.В. – аспирант той же кафедры БГТУ. E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Останина Т.Н. — докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН, проф., зав. кафедрой ТЭХП УрФУ.
E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Для цитирования: Ананьев М.В., Солодянкин А.А., Еремин В.А., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Фетисов А.В., Черник А.А., Яскевич В.В., Останина Т.Н., Зайков Ю.П. Защитные покрытия La–Mn–Cu–O на стали-интерконнекторе 08X17T для твердооксидных топливных элементов, полученные методом электрокристаллизации из неводных растворов электролитов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 70–80.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-70-80.

Ananyev M.V., Solodyankin A.A., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Fetisov A.V., Chernik A.A., Yaskelchik V.V., Ostanina T.N., Zaykov Yu.P.

La–Mn–Cu–O protective coatings on 08Kh17T interconnector steel for solid oxide fuel cells obtained by electrochemical crystallization from non-aqueous electrolyte solutions

A novel method was developed to form a protective layer on 08KhG17T stainless steel used to make interconnectors for solid oxide fuel cells. The method was based on the electrocrystallization of metals from non-aqueous electrolyte solutions on the stainless-steel interconnector surface with subsequent thermal treatment. Chemical composition of electrolyte was selected so that the surface is coated with an oxide protective layer of the following composition: $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$. As a result, a uniform oxide layer was formed on the stainless steel interconnector surface to protect stainless steel against high-temperature oxidation resulting in degraded functional properties of the interconnector. The coatings formed were characterized by means of grazing incidence X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy from the surface and in the cross section. Elemental and phase composition analyses have shown that the main components of the protective coatings are compounds with perovskite and spinel structures. The protective coating in contact with cathode material based on lanthanum strontium manganite have shown significantly lowered chromium penetration from steel as a result of diffusion annealing in comparison with the sample without the protective coating. Interconnector bonding to the protective coating has shown no noticeable degradation during at least 500 h at 850 °C in ambient air.

Keywords: interconnector steel, protective coating, solid oxide fuel cells (SOFC), electrocrystallization, X-ray spectral analysis, degradation.

Ananyev M.V. — Dr. Sci. (Chem.), Head of Solid oxide fuel cells (SOFC) laboratory, Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IHTE UrB RAS) (620137, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy str., 22/Academicheskaya str., 20), Associate professor, Department of the electrochemical engineering technology, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: wedney@yandex.ru.

Solodyankin A.A. — Laboratory assistant, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Master student, UrFU. E-mail: mindfy@mail.ru.

Eremin V.A. — Junior researcher, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Junior researcher, UrFU. E-mail: v-eremin@list.ru.

Farlenkov A.S. — Engineer, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Junior researcher, UrFU. E-mail: a.farlenkov@yandex.ru.

Khodimchuk A.V. — Senior laboratory assistant, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Engineer, UrFU.
E-mail: annlocked@gmail.com

Fetisov A.V. — Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, Laboratory of statics and kinetics of the processes, Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IMET UrB RAS) (620016, Russia, Yekaterinburg, Amundsena str., 101).
E-mail: fetisovav@mail.ru.

Chernik A.A. — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Department of chemistry, technology of the electrochemical engineering and materials for the electronics (CTEEME), Belarusian State Technological University (BSTU) (Belarus Republic, 220006, Minsk, Sverdlova str., 13a). E-mail: alexachernik@belstu.by.

Yaskelchik V.V. — Postgraduate student, Department of CTEEME, BSTU. E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Ostanina T.N. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Zaykov Yu.P. — Dr. Sci. (Chem.), Science manager of IHTE UB RAS, Head of Department of the electrochemical engineering technology, UrFU. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Citation: Ananyev M.V., Solodyankin A.A., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Fetisov A.V., Chernik A.A., Yaskelchik V.V., Ostanina T.N., Zaykov Yu.P. Zashchitnye pokrytiya La–Mn–Cu–O na stali-interkonnektore 08Kh17T dlya tverdooksidnykh toplivnykh elementov, poluchennyye metodom elektrokristallizatsii iz nevodnykh rastvorov elektrolitov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 70–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-70-80.

Введение

Уменьшение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с 1000 °C до 700–900 °C позволяет применять в качестве мате-

риала интерконнектора жаропрочные высокохромистые стали, обладающие более низкой стоимостью, повышенной проводимостью и простотой

изготовления в сравнении с использовавшимся ранее хромитом лантана LaCrO_3 . Последний также неустойчив в восстановительных атмосферах по сравнению с жаропрочными сталями.

Высокохромистые жаропрочные стали обладают объемно-центрированной кубической структурой, вследствие чего их термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) обычно находится в диапазоне $(11\div 14)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, близком к значениям ТКЛР керамических материалов (в частности, ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3). Химический состав и величины ТКЛР некоторых марок высокохромистых жаропрочных сталей представлены в табл. 1.

Одной из причин деградации ТОТЭ является несовместимость материала интерконнектора с функциональными материалами ячейки, что приводит к нежелательным процессам, протекающим на границе раздела фаз.

Высокая коррозионная стойкость высокохромистых сталей связана, в первую очередь, с образованием на их поверхности тонкой сплошной оксидной пленки Cr_2O_3 . Однако в процессе работы ТОТЭ эта пленка, обладающая низкой электропроводностью, непрерывно растет, что приводит к увеличению удельного сопротивления стали, которому также могут способствовать различные дефекты и пустоты в стали и выделения примесей, ухудшающие адгезию между сталью и окалиной, вследствие чего уменьшается фактическая площадь контакта между ними. В сталях, содержащих кремний, увеличение удельного сопротивления возможно из-за образования непроводящего слоя диоксида кремния SiO_2 [1].

При высоких температурах, при которых функционируют ТОТЭ, хром, входящий в состав стали, реагирует с молекулами воды или кислорода, образуя летучие оксиды и гидроксиды, которые мигрируют через катод, диссоциируют и осаждаются на границе раздела катод—электролит в виде Cr_2O_3 и других низкопроводящих малоактивных соеди-

нений. Например, при использовании в качестве материала катода ячейки ТОТЭ манганита лантана-стронция (LSM) происходит формирование хромата стронция SrCrO_4 [1]. В целом образующиеся соединения хрома резко ухудшают электрохимическую активность катодов и производительность ячейки. Снижение коррозионной стойкости интерконнектора в катодном пространстве возможно из-за образования на его поверхности воды, которое происходит при окислении водорода, растворенного в стали при больших температурах кислородом воздуха [3, 4].

Увеличить срок службы ТОТЭ можно путем нанесения на поверхность стали-интерконнектора электропроводящего защитного покрытия. Компоненты покрытия должны связывать хром в менее летучие соединения, снижать скорость образования оксидов, улучшать адгезию между образующимися оксидами и сталью-интерконнектором, поддерживая при этом достаточную электропроводность. Необходимым условием также является соответствие между значениями ТКЛР покрытия и других материалов топливной ячейки.

В настоящее время известны защитные покрытия на основе оксидов реакционноспособных элементов и соединений со структурой шпинели и перовскита [5—10]. Шпинелевые и перовскитные покрытия обладают высокой электропроводностью и способностью адсорбировать Cr, мигрирующий к поверхности стали. На данный момент наиболее популярными защитными шпинелевыми покрытиями являются марганец-кобальтовые шпинели $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Co}_{2-\delta}\text{O}_4$ и перовскиты на основе манганита лантана LaMnO_3 [7].

Покрытия наносят различными методами, такими как плазменное или термическое напыление, пакетная цементация, трафаретная печать, радиочастотное магнетронное распыление, гальваническое осаждение, химическое осаждение металлоорганических соединений из газовой

Таблица 1
Химический состав и ТКЛР высокохромистых жаропрочных сталей

Марка стали	Содержание, мас. %												ТКЛР, K^{-1} (20–600 °C)	Лит. источник
	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La	Ni		
Crofer 22 APU	20–24	Осн.	<0,03	0,3–0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,02	<0,05	0,03–0,2	0,04–0,2	–	$11,4\cdot 10^{-6}$	[1]
08X17T	16–18	Осн.	<0,08	<0,8	<0,8	<0,3	–	<0,025	<0,04	<0,8	–	<0,6	$11,1\cdot 10^{-6}$	[2]
15X25T	24–27	Осн.	<0,15	<0,8	<1,0	<0,3	–	<0,025	<0,04	0,5–0,9	–	<0,6	$11,5\cdot 10^{-6}$	[2]

Таблица 2
Состав и способы нанесения защитных покрытий

Химический состав	Способ нанесения	Толщина, мкм	Марка стали	Лит. источник
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Трафаретная печать	20–30	Crofer 22 APU	[11]
$\text{CuMn}_{1,8}\text{O}_4$	Электрофоретическое осаждение	15	Crofer 22 APU	[12]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Трафаретная печать	4–5	Crofer 22 APU	[13]
LaCrO_3	Золь-гель	0,4	STS 444	[14]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	Плазменное напыление	70–90	STS 444	[15]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ MnCr_2O_4	Импульсное лазерное осаждение	0,5	Crofer 22 APU	[16]
LaCrO_3	Радиочастотное магнетронное распыление	0,2	SS 446	[17]
MnCo_2O_4 $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	Гальваническое осаждение	40	UNS 430	[18]
La_2O_3 Nd_2O_3 Y_2O_3	Осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы	0,1–0,2	Crofer 22 APU AL 453 Haynes 230	[19]
Mn_3O_4 MnFe_2O_4	Пакетная цементация	30	AISI 430	[20]

фазы [11–20]. В табл. 2 представлены некоторые примеры покрытий и методы их нанесения.

Благодаря простоте оборудования, возможности контроля толщины получаемого покрытия путем варьирования плотности тока или времени осаждения, электроосаждение является одним из самых перспективных способов нанесения покрытия на стали-интерконнекторы как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Целью данной работы являлась разработка химического состава и технологии нанесения электропроводящего защитного покрытия на высокохромистую жаростойкую сталь марки 08X17T с оценкой перспектив его применения для защиты стали-интерконнектора в твердооксидных топливных элементах.

Экспериментальная часть

Защитное покрытие наносили оригинальным методом [21]. Ввиду того, что присутствие нескольких катионов влияет на их электроосаждение, состав электролита подбирали таким образом, чтобы на поверхности стали получить целевой состав покрытия.

Раствор электролита готовили путем растворения расчетных навесок LaCl_3 (Ч), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(ЧДА) и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) в диметилсульфоксиде (ДМСО) (Ч).

Использование органического растворителя обусловлено невозможностью осаждения лантана из водных растворов ввиду его электроотрицательного потенциала. Выбор ДМСО в качестве растворителя основан на том, что он имеет широкий диапазон рабочих температур, достаточно высокие диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 48,9$) и устойчивость к разложению при восстановлении металлов. Использование хлоридов металлов для поставки ионов осаждаемых металлов в раствор электролита объясняется их наилучшей растворимостью в ДМСО.

Слой защитного покрытия наносили на образцы стали 08X17T, представляющие собой пластины размером 8×8 мм. Образцы были последовательно очищены в ацетоне и изопропиловом спирте с применением ультразвука в течение 20 мин. На очищенную пластину, исполняющую роль катода, наносили покрытие электроосаждением при плотности тока $0,007 \text{ A/cm}^2$ в течение 30 с при температуре 20–25 °С. В качестве нерастворимых анодов были использованы платиновые пластины.

После нанесения покрытия образец промывали в изопропиловом спирте и подвергали предварительному обжигу при 600 °С в воздушной атмос-

фере. На втором этапе термообработку проводили при 1100 °С в воздушной атмосфере с целью образования на поверхности стали оксидных соединений, связывающих Cr_2O_3 в нелетучие соединения.

Циклические вольтамперограммы в разработанном электролите для нанесения покрытия снимали с помощью потенциостата-гальваностата P20X («Elins», Россия). Для снятия поляризационных кривых использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку. Рабочим электродом являлась стальная пластинка (сталь 08X17T), вспомогательным — служила платиновая пластинка, электродом сравнения был хлоридсеребряный электрод ($E_{\text{х.с.э.}} = 0,202 \text{ В}$). Перед началом измерений рабочий электрод травили в HCl , промывали в дистиллированной воде и тщательно сушили. Площадь рабочего электрода составляла $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, а вспомогательного — $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В качестве фонового электролита применяли 1 г/л KClO_4 .

Исследование микроструктуры и сплошности получаемых покрытий, а также оценку эффективности связывания хрома компонентами покрытия в контакте с катодным материалом проводили с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN Mira 3 LMU («TESCAN», Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа («Oxford Instruments», Великобритания) с использованием обратнорассеянных электронов.

Для определения толщины получаемых покрытий и изучения зоны контакта интерконнектор—катод были изготовлены поперечные шлифы образцов сталей с нанесенным покрытием. Образцы стали, залитые в цилиндрическую форму эпоксидной смолой, после отверждения подвергали шлифованию абразивными кругами различной зернистости с последующим полированием войлочными кругами с алмазной пастой. Процесс заливки осуществляли в условиях вакуума во избежание образования в структуре шлифа пузырьков воздуха.

Шлифование и полирование проводили при сонаправленном движении обрабатываемого образца и круга с помощью шлифовально-полировального станка MetPrep 4 («Allied», США).

Рентгенофазовый анализ поверхности стали с покрытием проводили в геометрии скользящего пучка (угол наклона рентгеновского пучка составлял 4°) с помощью дифрактометра D/MAX-2200VL/PC («Rigaku», Япония) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с шагом $\Delta 2\theta \approx 0,02^\circ$ с угловой скоро-

стью сканирования $4^\circ/\text{мин}$ при комнатной температуре в воздушной атмосфере.

Химический состав поверхностного слоя образцов стали 08X17T с покрытием без термообработки и после нее при 2 различных температурах (600 °С и 1100 °С) изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра на основе вакуумной системы Multiprobe Compact и анализатора энергии EA-125 («Omicron», Германия). Глубина анализа составляла порядка 10 нм. Энергетическая шкала спектрометра была отградуирована с использованием линий $\text{Au } 4f_{7/2}$, $\text{Ag } 3d_{5/2}$ и $\text{Cu } 2p_{3/2}$. Позиции пиков были скорректированы с учетом «зарядки» образцов при воздействии излучения с использованием углеродной линии с наименьшей энергией $\text{C } 1s$ (285,0 эВ).

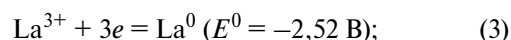
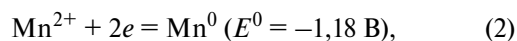
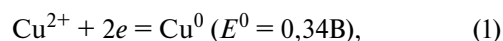
Измерение сопротивления образцов стали с покрытием проводили 4-зондовым методом с помощью цифрового мультиметра Agilent Keysight 34401A («Keysight Technologies», США). В качестве токоотъемников использовали платиновую проволоку. Для улучшения фиксации в местах контакта проволоки и стали наносили платиновую пасту с последующим обжигом при 1100 °С. Разброс полученных данных связан с ошибкой прибора, возникающей ввиду регистрации сопротивлений небольшой величины.

Результаты и их обсуждение

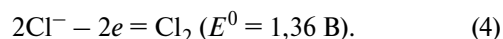
Электроосаждение металлов

При пропускании электрического тока через электролит для нанесения покрытия предположительно протекают следующие электродные процессы [22]:

— на катоде



— на аноде



Значения стандартных потенциалов (E^0) для полуреакций (1)—(4) приведены для водных растворов.

На рис. 1 и 2 представлены циклические воль-

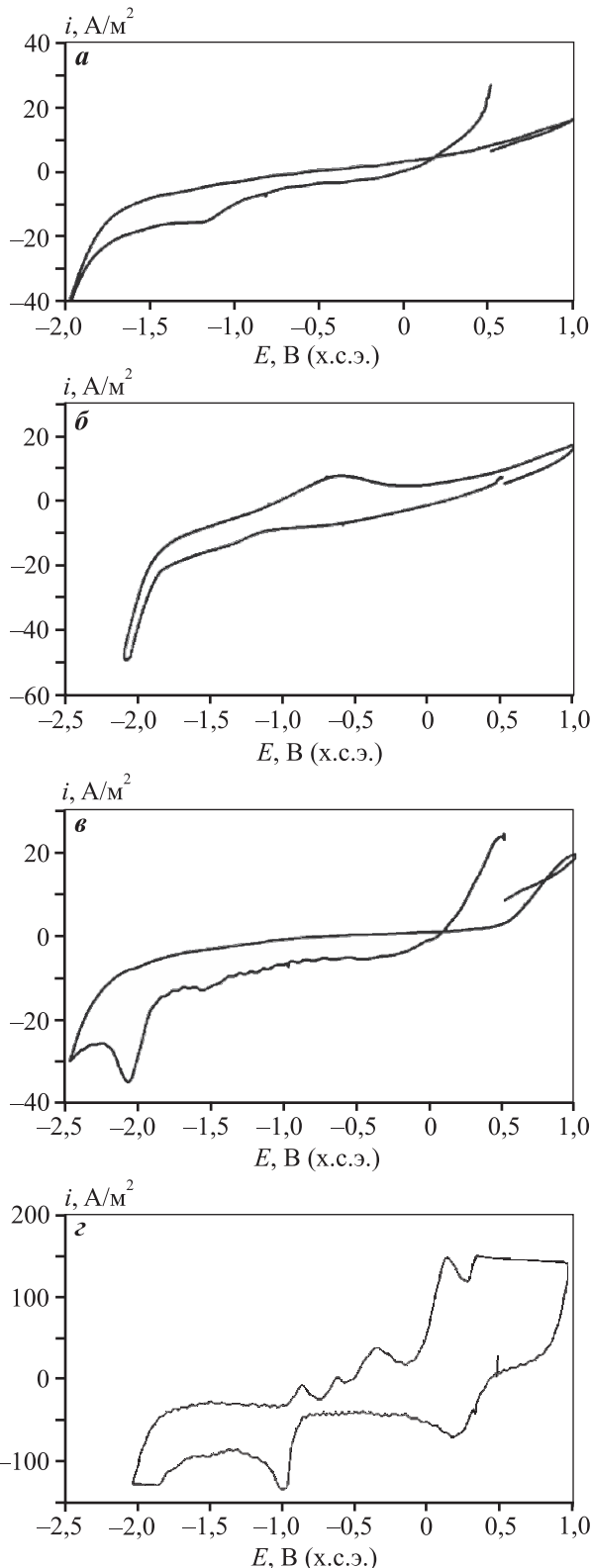


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для исследуемых растворов
a – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 1 г/л KClO_4
б – ДМСО + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л KClO_4
в – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4
г – ДМСО + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4

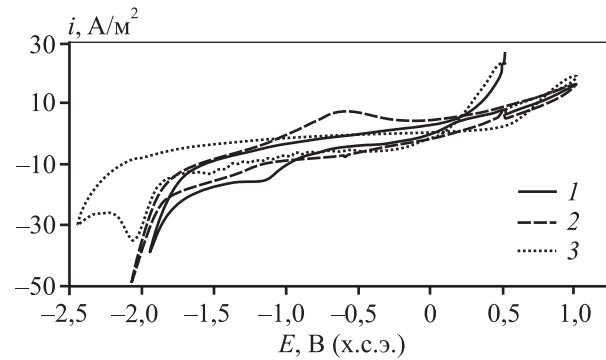


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для изучаемых растворов
1 – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 1 г/л KClO_4 ;
2 – ДМСО + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л KClO_4 ;
3 – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4

тамперограммы, полученные в исследуемых растворах.

На вольтамперограмме электролита (рис. 1, в), соответствующего трем катионам металлов, наблюдаются несколько выраженных пиков. После сравнения с вольтамперограммами электроосаждения на индивидуальных компонентах электролита (рис. 2) можно предположить, что при $E = -1,6$ В (х.с.э.) происходит осаждение латана, а при $E = -2,0$ В (х.с.э.) — марганца. Пики в более положительной области потенциалов могут быть связаны с восстановлением Cu^{2+} до Cu^0 (возможно, через промежуточное восстановление до Cu^+), а также процессами комплексообразования.

Смещение потенциала выделения марганца в более отрицательную область по сравнению с выделением лантана также может быть вызвано процессами комплексообразования. Для более детального описания механизма электрокристаллизации требуются дополнительные исследования, в том числе с привлечением независимых физических и физико-химических методов анализа.

Микроструктура покрытий

На рис. 3 представлены микрофотографии образца стали 08Х17Т с нанесенным покрытием с поверхности и в поперечном сечении.

Несмотря на малую толщину (несколько микрон), покрытия после обжига получаются сплошными и равномерными (рис. 3, а), что является необходимым условием для защиты стали-интерконнектора от испарения соединений хрома. Рис. 3, б демонстрирует хороший контакт между нанесенным покрытием и сталью.

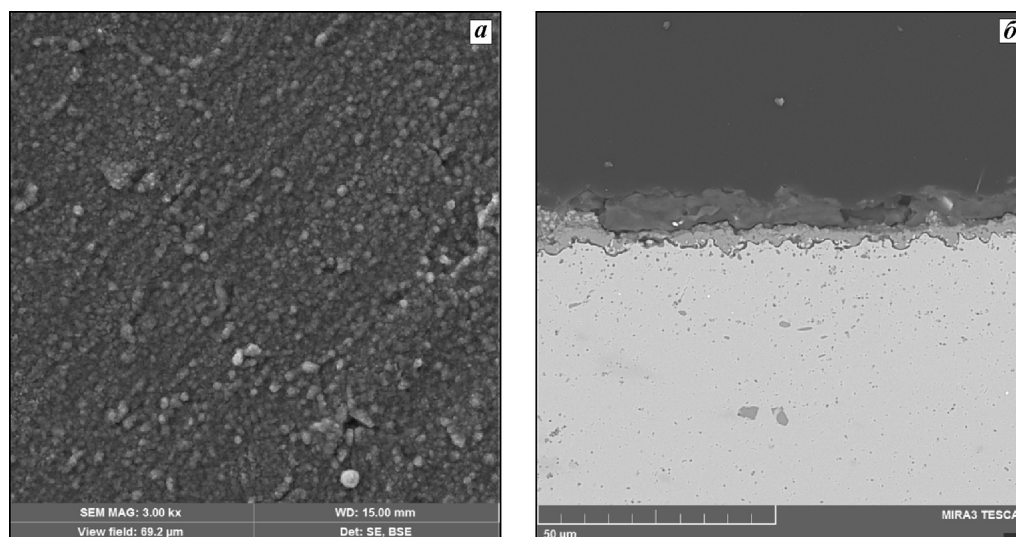


Рис. 3. Микрофотографии образца стали 08X17Т с защитным покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ с поверхности (а) и в поперечном сечении (б) после термообработки при $t = 1100^\circ\text{C}$

Элементный и фазовый составы покрытий

Полученные методом фотоэлектронной спектроскопии обзорный спектр и спектры высокого разрешения для Cr, La, Mn и Cu представлены на рис. 4 и 5.

Из рис. 5 следует, что хром после обжига при $t = 600^\circ\text{C}$ представляет собой простой оксид Cr_2O_3

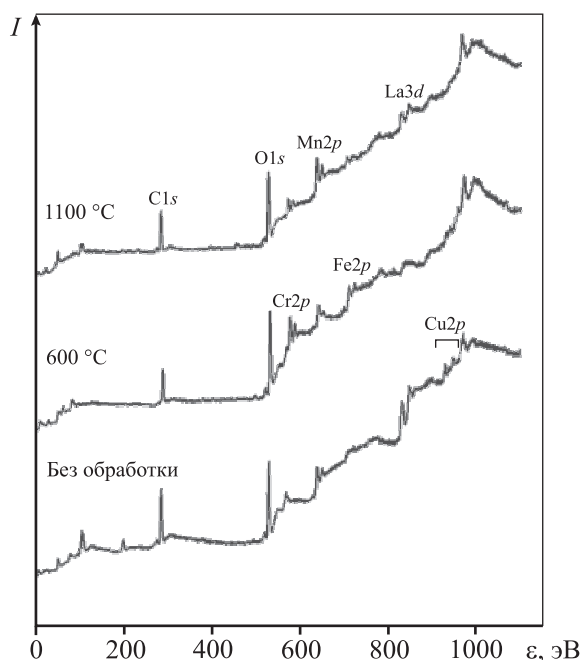


Рис. 4. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности стали 08X17Т с покрытием без термообработки и после таковой при $t = 600$ и 1100°C

(энергия связи уровня Cr $2p_{3/2}$ равна $\epsilon = 576,5$ эВ), который после обжига при 1100°C изменяет свое химическое состояние (величина ϵ уровня Cr $2p_{3/2}$ становится равной $576,1$ эВ, что может быть интерпретировано как понижение валентности до 2^+ и, соответственно, вхождение его в состав многокомпонентного соединения). Исходное состояние марганца и его состояние после термообработки при 600°C соответствовало оксиду Mn_2O_3 (энергия связи уровня Mn $2p_{3/2}$ равна $641,6$ эВ). После обжига при 1100°C значение ϵ уровня Mn $2p_{3/2}$ немного уменьшилось (на $0,2$ эВ), что отвечает небольшому понижению степени окисления марганца и может быть связано с его внедрением в состав многокомпонентного соединения, где Mn обычно находится в состоянии смешанной валентности.

В табл. 3 показано соотношение катионов металлов на поверхности стали 08X17Т с покрытием при различных температурах обжига. После

Таблица 3
Соотношение катионов металлов, относящихся к покрытию, на поверхности стали 08X17Т с защитным покрытием

Элемент	Содержание, ат.%		
	Без термообработки	$t = 600^\circ\text{C}$	$t = 1100^\circ\text{C}$
Cr	0	Cr 15,3	Cr 14,7
La	16,5	La 2,0	La 17,5
Mn	40,2	Mn 59,1	Mn 61,8
Cu	40,5	Cu 14,4	Cu 0

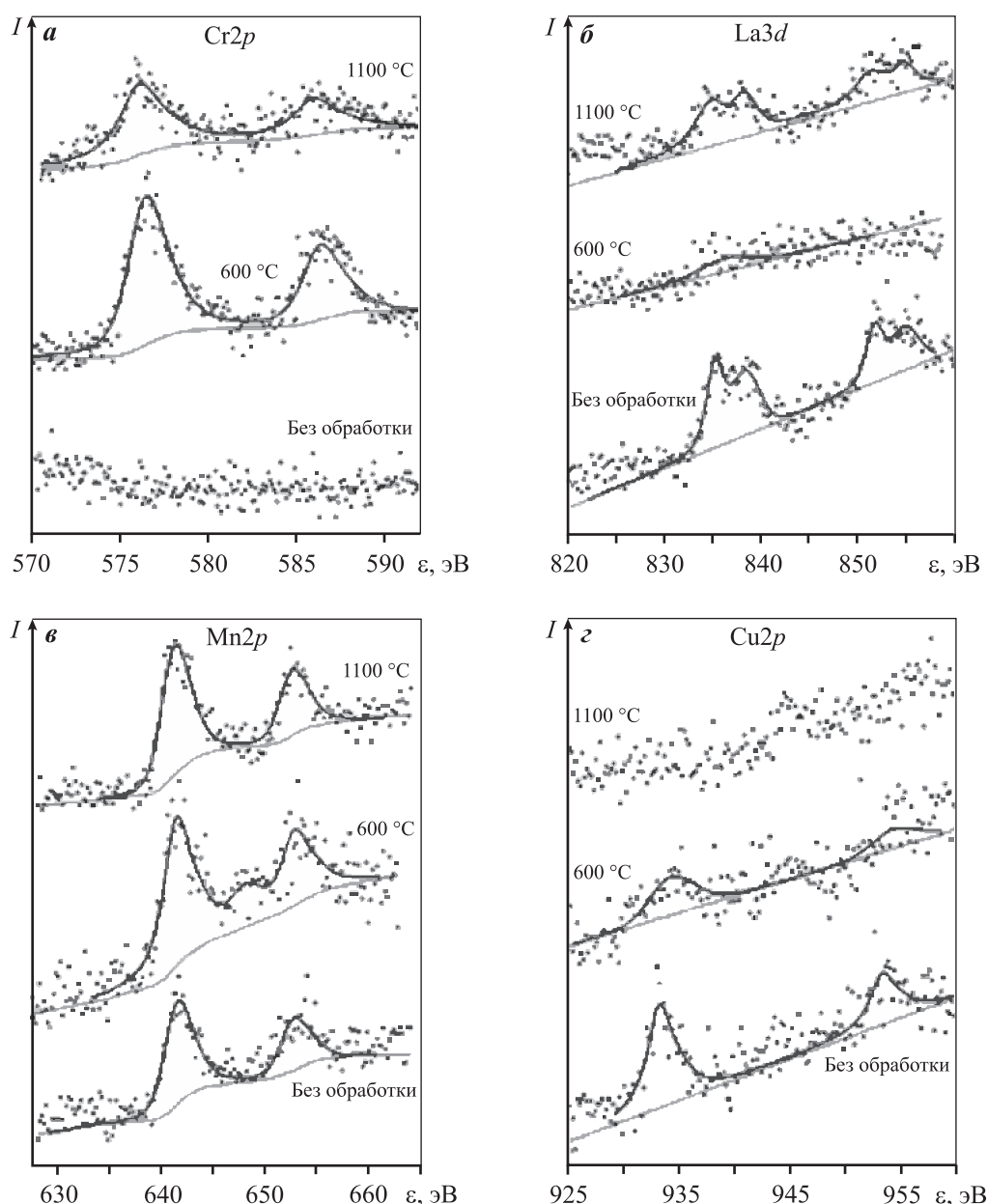


Рис. 5. Спектры высокого разрешения для Cr (а), La (б), Mn (в) и Cu (г) на поверхности стали 08X17Т с покрытием без термообработки и после таковой при $t = 600$ и 1100 °С

термообработки при 600 °С на поверхности стали в основном находятся соединения Mn, а в более глубоких слоях — соединения La. После обжига при 1100 °С количество La на поверхности увеличивается, что скорее всего связано с образованием манганита лантана LaMnO_3 , который наряду с хром-марганцевой шпинелью является основным компонентом защитного покрытия.

На рис. 6 представлена рентгенограмма образца стали 08X17Т с покрытием. Основные пики на рентгенограмме соответствуют манганиту

лантана LaMnO_3 , хром-марганцевой шпинели $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$, оксидам хрома Cr_2O_3 и титана TiO_x . Исходя из этих данных можно утверждать, что на поверхности стали с защитным покрытием после обжига образуются соединения со структурой перовскита и шпинели, снижающие скорость испарения хрома. Наличие TiO_x объясняется тенденцией к формированию в структуре высокохромистых жаропрочных сталей в процессе термообработки приповерхностного пористого оксидного слоя.

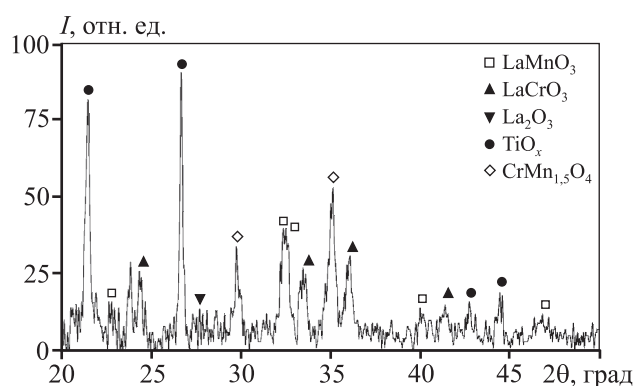


Рис. 6. Рентгенограмма образца стали 08X17T с покрытием

Защитные свойства покрытия

Для оценки защитных свойств формируемых покрытий на примере стали 08X17T были подготовлены 2 образца стали с покрытием и без него в контакте с катодным материалом, в качестве которого служил композит $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ с цирконий-иттриевым электролитом (YSZ). После нанесения катодной пасты на сталь-интерконнектор проводили обжиг при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение 2 ч.

На рис. 7 и 8 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа зоны контакта «сталь — катодный материал» и «сталь с покрытием — катодный материал»

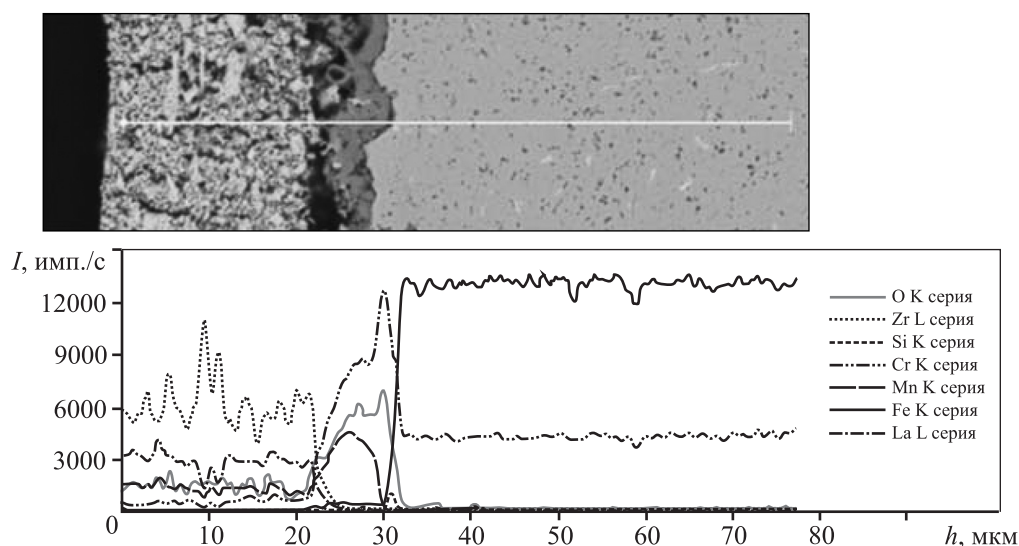


Рис. 7. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта «сталь — катодный материал» (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу)

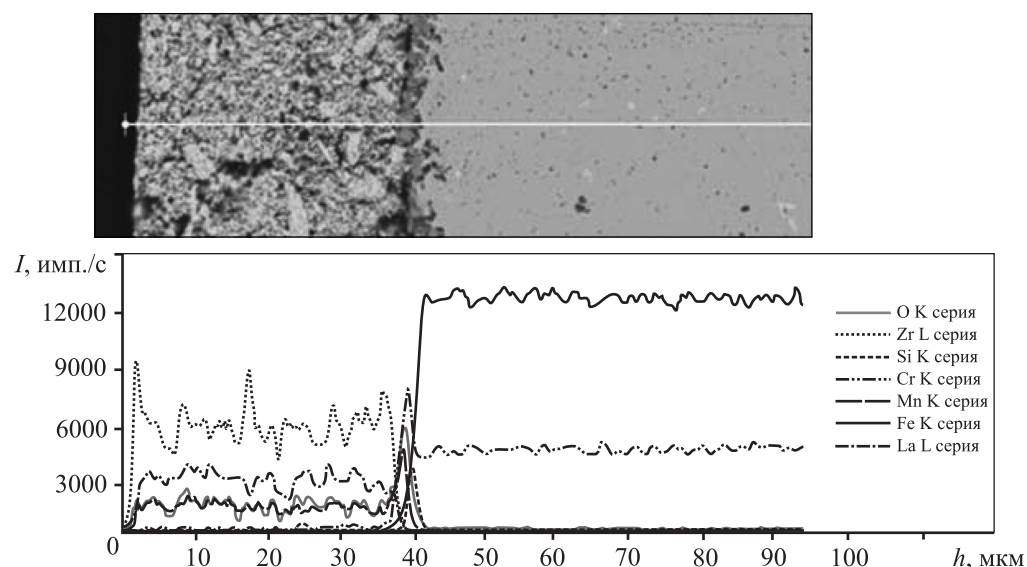


Рис. 8. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта «сталь с покрытием — катодный материал» (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу)

тием — катодный материал» соответственно. Сканирование проводили по линии перпендикулярно границе раздела фаз.

При отсутствии защитного покрытия (см. рис. 7) на границе раздела катод—интерконнектор в результате термообработки при 1100 °С возникает протяженный слой, обогащенный хромом. Его толщина составляет порядка 10 мкм. Хром проникает в материал катода, ухудшая его характеристики и прочность контакта между катодом и интерконнектором.

Слой с повышенным содержанием хрома, образующийся на границе раздела катод—интерконнектор с покрытием (рис. 8), неярко выражен и обладает малой толщиной (около 3 мкм). Это свидетельствует о том, что компоненты покрытия связывают хром в менее летучие соединения.

Электрическое сопротивление контакта сталь—покрытие

Электрическое сопротивление (R), измеряемое с помощью 4-зондового метода, включает в себя сопротивления стали-интерконнектора, покрытия и оксидного слоя, образующегося с ростом температуры. Поскольку у стали оно пренебрежимо мало по сравнению с покрытием и оксидным слоем, по измеренному сопротивлению можно судить о свойствах наносимого покрытия (электропроводность покрытия, толщина и скорость роста формирующегося под ним оксидного слоя).

Испытания по измерению сопротивления, отнесенного к единице поверхности образца стали с покрытием, проводили при $t = 850$ °С, что соответствует средней рабочей температуре ТОТЭ.

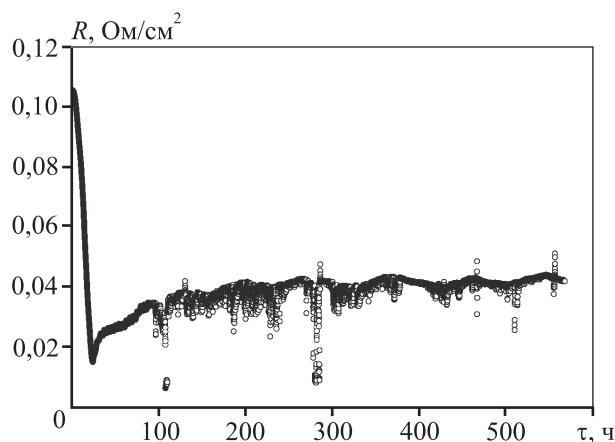


Рис. 9. Зависимость сопротивления, отнесенного к единице поверхности образца стали 08X17T с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, от времени при $t = 850$ °С в воздушной атмосфере

На рис. 9 представлен график зависимости сопротивления образца стали 08X17T с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ при нагревании. В начальный период времени на графике наблюдается резкое падение сопротивления образца с последующим его незначительным увеличением во времени. Падение R в первоначальный момент времени может быть связано с окончательным формированием защитного покрытия на поверхности стали с образованием высокопроводящих фаз. Дальнейший медленный рост R возникает ввиду огрубления микроструктуры покрытия, приводящего к ухудшению электрического контакта.

Заключение

Таким образом, разработана технология нанесения покрытия на изделия из высокохромистой стали марки 08X17T методом электрокристаллизации из неводных растворов. Отработаны составы электролита для получения покрытия с необходимым соотношением катионов на поверхности, а также режимы термообработки наносимых покрытий с целью формирования на поверхности стали защитного оксидного слоя. Анализ элементного и фазового составов покрытия показал, что основными его компонентами являются соединения со структурой перовскита и шпинели, которые, по-видимому, обеспечивают более высокую электропроводность по сравнению со сталью без покрытия. Продемонстрировано, что наносимое покрытие препятствует испарению хрома в зоне контакта с катодным композиционным материалом. Удельное сопротивление покрытие—интерконнектор в течение более 500 ч практически не изменилось, что доказывает стабильность покрытия при $t = 850$ °С в воздушной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» (№02.G25.31.0198 от 27.04.2016) в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 и при частичной финансовой поддержке в соответствии с актом 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Литература/References

1. Shaigan N., Qu W., Ivey D.G., Chen W. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. *J. Power Sources*. 2010. No. 195. P. 1529—1542.
2. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1997; GOST 5632-72. Stali vysokolegированные i splavy korrozionno-stoikie, zharostoikie i zharoprochnye. Marki [There were high-alloy also alloys corrosion resistant, heat-resistant and heat resisting. Brands]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1997.
3. Gannon P., Amendola R. High-temperature, dual-atmosphere corrosion of solid-oxide fuel cell interconnects. *JOM*. 2012. No. 64. P. 1470—1476.
4. Lin Ch. K., Liu Y. A., Wu S. H., Liu C.K., Lee R.Y. Joint strength of a solid oxide fuel cell glass—ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment. *J. Power Sources*. 2015. No. 280. P. 272—288.
5. Qu W., Jian L., Hill J.M., Ivey D.G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. *J. Power Sources*. 2006. No. 153. P. 114—124.
6. Petric A., Ling H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. No. 90. P. 1515—1520.
7. Magdefrau N.J. Evaluation of solid oxide fuel cell interconnect coatings: Reaction layer microstructure, chemistry and formation mechanisms: Abstr. Dis. of PhD. Storrs: University of Connecticut, 2013.
8. Yang Z., Xia G.G., Maupin G.D., Stevenson J.W. Evaluation of perovskite overlay coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *J. Electrochem. Soc.* 2006. No. 153. P. 1852—1858.
9. Johnson C., Orlovskaya N., Coratolo A., Cross C., Wu J., Gemmen R., Liu X. The effect of coating crystallization and substrate impurities on magnetron sputtered doped LaCrO₃ coatings for metallic solid oxide fuel cell interconnects. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. No. 34. P. 2408—2415.
10. Park B.K., Song R.H., Lee S.B., Lim T.H., Park S.J., Jung W., Lee J.W. Conformal bi-layered perovskite/spinel coating on a metallic wire network for solid oxide fuel cells via an electrodeposition-based route. *J. Power Sources*. 2017. No. 348. P. 40—47.
11. Przybylski K., Brylewski T., Durda E., Gawel R., Kruk A. Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ for IT-SOFC interconnect applications. *J. Therm. Anal. Calorimetr.* 2014. No. 116. P. 825—834.
12. Huang W., Gopalan S., Pal U.B., Basu S.N. Evaluation of electrophoretically deposited CuMn_{1.8}O₄ spinel coatings on Crofer 22 APU for solid oxide fuel cell interconnects. *J. Electrochem. Soc.* 2008. No. 155. P. 1161—1667.
13. Lee S.I., Hong J., Kim H., Son J.W., Lee J.H., Kim B.K., Lee H.W., Yoon K.J. Highly dense Mn-Co spinel coating for protection of metallic interconnect of solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 2014. No. 161. P. 1389—1394.
14. Yoon J.S., Lee J., Hwang H.J., Whang C.M., Moon J.W., Kim D.H. Lanthanum oxide-coated stainless steel for bipolar plates in solid oxide fuel cells (SOFCs). *J. Power Sources*. 2008. No. 181. P. 281—286.
15. Lim D.P., Lim D.S., Oh J.S., Lyo I.W. Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ coating on SOFC metallic interconnector. *Surf. Coat. Technol.* 2005. No. 200. P. 1248—1251.
16. Mikkelsen L., Chen M., Hendriksen P.V., Persson A., Pryds N., Rodrigo K. Deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O₃ and MnCr₂O₄ thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application. *Surf. Coat. Technol.* 2007. No. 202. P. 1262—1266.
17. Johnson C., Gemmen R., Orlovskaya N. Nano-structured self-assembled LaCrO₃ thin film deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless steel interconnect material. *Composites. Pt. B: Engineering*. 2004. No. 35. P. 167—172.
18. Bateni M.R., Wei P., Deng X.H., Petric A. Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects. *Surf. Coat. Technol.* 2007. No. 201. P. 4677—4684.
19. Fontana S., Amendola R., Chevalier S., Piccardo P., Caboché G., Viviani M., Molins R., Sennour M. Metallic interconnects for SOFC: Characterization of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *J. Power Sources*. 2007. No. 171. P. 652—662.
20. Ebrahimifar H., Zandrahimi M. Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel. *Ionics*. 2012. No. 18. P. 615—624.
21. Ананьев М.В., Еремин В.А., Солодянкин А.А., Яскельчик В.В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора: Пат. 2016139988 (РФ). 2016; Anan'ev M.V., Eremin V.A., Solodyankin A.A., Yaskel'chik V.V. Elektrokhimicheskii sposob naneseniya elektroprovodyashchego oksidnogo zashchitnogo pokrytiya interkonnektora [Electrochemical way of drawing an electroconductive oxidic sheeting of an interconnector]: Pat. 2016139988 (RF). 2016.
22. Сухотин А.М. (ред.). Справочник по электрохимии. Л.: Химия. 1981; Sukhotin A.M. (Ed.) Spravochnik po elektrokhimii [Reference book on electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1981.