

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237863**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412224**

(22) Data zgłoszenia: **04.05.2015**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/02 (2016.01)**

**H01M 8/0217 (2016.01)**

**H01M 8/10 (2016.01)**

**C23C 18/02 (2006.01)**

(54)

**Sposób polepszenia odporności korozyjnej układu warstwowego  
ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.11.2016 BUP 23/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**14.06.2021 WUP 12/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ BRYLEWSKI, Kraków, PL  
ANDRZEJ KRUK, Myślenice, PL  
ALEKSANDER GIL, Chrzanów, PL  
MIECZYSLAW REKAS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Elżbieta Postolek**

**PL 237863 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób polepszenia odporności korozyjnej z jednoczesnym zwiększeniem przewodnictwa elektrycznego układu warstwowego ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna, znajdującego zastosowanie w interkonektorach do średnitemperaturowych ogniw paliwowych ze stałotlenkowym elektrolitem typu IT-SOFC (Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell).

W celu zwiększenia odporności na korozję wysokotemperaturową stopów żelaza wprowadza się do nich chrom oraz aluminium w takich ilościach, aby w wyniku utleniania utworzyła się na ich powierzchni warstwa tlenku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zwana zgorzeliną ochronną. Stopy żelaza o wysokiej zawartości chromu są w podwyższonej temperaturze odporne na działanie atmosfery utleniającej, ale można jeszcze bardziej polepszyć ich odporność korozyjną poprzez wprowadzenie dodatków stopowych, takich jak: itr, lantan, cer i inne jako materiał wsadowy lub przez modyfikację wierzchniej warstwy materiału np. na drodze implantacji jonowej.

Ogniwo paliwowe to urządzenie elektrochemiczne, w którym energia chemiczna, uwalniana podczas reakcji utleniania gazowego paliwa, jest bezpośrednio przekształcana w energię elektryczną oraz ciepło. Dzięki pominięciu pośrednich etapów konwersji energii, jakimi są: zamiana energii chemicznej w ciepłą, zamiana energii cieplnej w mechaniczną oraz zamiana energii mechanicznej w elektryczną, możliwe jest osiąganie wysokiej sprawności energetycznej tych urządzeń, sięgającej 70%. Pojedyncza cела ogniwa paliwowego typu IT-SOFC składa się z elektrolitu tlenkowego oraz dwóch elektrod: katody i anody. Cele te łączy się szeregowo w stosy, liczące od kilkudziesięciu do kilkuset pojedynczych ogniw, dzięki czemu uzyskuje się jednostkę posiadającą zwielokrotnione napięcie oraz moc. W stosie ogniw IT-SOFC o układzie planarnym, poszczególne cele oddzielone są tzw. interkonektorami, czyli bipolarnymi płytami, które posiadają po obu stronach kanały umożliwiające dopływ reagentów oraz odprowadzają prąd elektryczny, a także pełnią także rolę elementów nośnych ogniwa paliwowego. Materiał na interkonektory musi posiadać wysoką odporność na korozję, niską powierzchniową rezystancję elektryczną ASR (Area Specific Resistance), odpowiednio dopasowany do ceramicznych elementów ogniwa współczynnik rozszerzalności cieplnej, a przy tym powinien być dostatecznie tani.

W przypadku ogniw typu IT-SOFC, pracujących w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej około  $700^\circ\text{C}$ , jako materiał interkonektorowy stosuje się wysokochromowe stale ferrytyczne FSS (Ferritic Stainless Steel). Podczas utleniania wysokochromowej stali ferrytycznej, zawierającej do 25% wagowych chromu, na jej powierzchni powstaje ochronna zgorzelina zbudowana głównie z tlenku chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Istotnym problemem, jaki pojawia się w przypadku interkonektorów wykonanych z tychże stali, jest stopniowy wzrost ich powierzchniowej rezystancji elektrycznej. Wynika on z ciągłego narastania zgorzeliny, a czasami dodatkowo z utraty przez nią kontaktu z podłożem z powodu zbyt słabej przyczepności fazy tlenkowej do fazy metalicznej. Wysoka powierzchniowa rezystancja sprawia, że natężenie prądu elektrycznego płynącego od katody do interkonektora znacząco zmniejsza się, a to przekłada się na spadek mocy całej jednostki. Jednym ze skutecznych sposobów obniżenia ASR interkonektora, wykonanego z wysokochromowej stali ferrytycznej, jest naniesienie na jego powierzchnię powłoki tlenkowej na bazie związków o strukturze perowskitu lub spinelu.

Znany z polskiego opisu patentowego PL 215 359 B1 sposób polepszenia żaroodporności wysokochromowych stopów żelaza polega na tym, że na powierzchnię stopu nanosi się, poprzez zanurzenie lub natrysk, roztwór azotanu metalu ziemi rzadkiej w alkoholu aż do utworzenia na tejże powierzchni jednolitej warstwy azotanu metalu ziemi rzadkiej o wzorze ogólnym  $\text{Me}_2(\text{NO}_3)_3$ . Przed procesem eksploatacji powierzchnię stopu z taką warstwą wygrzewa się w temperaturze i czasie zapewniającym rozkład termiczny azotanu do postaci tlenku o wzorze ogólnym  $\text{Me}_2\text{O}_3$ .

W publikacji Brylewski T. „Metaliczny interkonektor jako istotny element ogniwa paliwowego ze stałym elektrolitem tlenkowym SOFC” Materiały Ceramiczne, tom 62, nr 3, 2010 str. 415–427, ujawniono, że powłokę spinelową o wzorze  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ , wytworzono na stali Crofer 22 APU metodą sitodruku przez naniesienie pasty, w skład której wchodzi proszek o nominalnym składzie  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  na nośniku organicznym. Otrzymany warstwowy układ ceramika/Crofer 22 APU ze względu na bardzo niski współczynnik dyfuzji tlenu w podsieci tlenowej, niską składową jonową  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  przewodnictwa elektrycznego oraz dobre przewodnictwo elektronowe, stanowi alternatywę dla stosowanych dotychczas materiałów o strukturze perowskitu. Ich słabą stroną jest natomiast niedostateczna stabilność chemiczna, wynikająca z wysokiej reaktywności składników powłoki ze składnikami stali ferrytycznej. Po-

nadto, aby wytworzyć gęstą powłokę spinelową na powierzchni stali metodą sitodruku, trzeba przeprowadzić uciążliwą w wykonaniu obróbkę termiczną, z uwagi na konieczność stosowania, oprócz atmosfery powietrza, także mieszanin Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Istota sposobu polepszenia odporności korozyjnej układu warstwowego ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna na drodze nanoszenia powłoki o strukturze spinelowej i jej obróbki termicznej polega na tym, że na powierzchnię stali wysokochromowej nanosi się obustronnie pastę uzyskaną przez zmieszanie, otrzymanego metodą zol-żel, drobnoziarnistego proszku o wzorze ogólnym  $X_{0,1}Mn_{1,45}Co_{1,45}O_4$  z nośnikiem organicznym, gdzie X oznacza pierwiastek wybrany z grupy zawierającej iterb, samar oraz neodym, otrzymanej poprzez domieszkowanie pierwiastkiem X spinelu o wzorze ogólnym  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ , po czym naniesioną warstwę po wysuszeniu poddaje się obróbce termicznej polegającej na nagrzaniu jej do temperatury 800°C, a następnie wygrzewaniu w tej temperaturze przez czas zapewniający proces spiekania, po którym układ warstwowy schładza się do temperatury otoczenia.

Wytworzona sposobem według wynalazku gęsta warstwa ceramiczna o strukturze spinelu cechuje się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża metalicznego.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w wyniku długoczasowego wygrzewania w warunkach odpowiadających pracy ogniwa paliwowego typu IT-SOFC, pomiędzy powłoką, a wysokochromową stalą ferrytyczną, tworzy się pośrednia warstwa reakcyjna. Warstwę tą stanowi Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przy czym posiada ona szybkość narastania nieporównywalnie mniejszą od zgorzeliny zbudowanej z tego samego tlenku, lecz powstającej na wysokochromowej stali ferrytycznej, na której powierzchnię nie naniesiono warstwy o strukturze spinelu. Pierwiastki ziem rzadkich aktywne segregują do granic międzyciastkowych w Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przez co zmieniają własności transportowe tego tlenku. W rezultacie następuje znaczny spadek powierzchniowej rezystancji elektrycznej w porównaniu do stali bez warstwy ceramicznej.

#### P r z y k ł a d

Na próbkę z wysokochromowej stali ferrytycznej, zawierającej wagowo: 24,55% – chromu, 0,28% manganu, 0,745% krzemu, 0,99% niklu oraz 0,01% tytanu, nałożono obustronnie metodą sitodruku pastę, stosując sito 42 mesh. Pastę przygotowano przez zmieszanie, otrzymanego metodą zol-żel, drobnoziarnistego proszku  $Yb_{0,1}Mn_{1,45}Co_{1,45}O_4$  z nośnikiem organicznym w stosunku wagowym 5:1. Nośnik organiczny stanowił 5% roztwór etylocelulozy w terpeneolu. Naniesioną warstwę wysuszone w temperaturze 78°C przez okres 2 godzin, a następnie poddano obróbce termicznej, którą przeprowadzono w atmosferze powietrza w trzech etapach. W pierwszym etapie próbkę nagrzano z szybkością 1,5°C/min do temperatury 800°C, w którym nastąpiło odparowanie rozcieńczalnika i wypalenie żywicy. W etapie drugim przez okres 15 minut w temperaturze 800°C zachodził właściwy proces spiekania, a w trzecim etapie próbkę schłodzono z szybkością 5°C/min do temperatury otoczenia. Próbkę układu warstwowego ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna z powłoką  $Yb_{0,1}Mn_{1,45}Co_{1,45}O_4$  oraz dla porównania próbki wysokochromowej stali ferrytycznej bez powłoki poddano utlenianiu przez 1000 godzin w powietrzu w temperaturze 800°C. Następnie próbki poddano badaniom metalograficznym, na podstawie których stwierdzono, że zgorzelina powstała na stali bez naniesionej powłoki spinelowej była dwuwarstwowa, przy czym wewnętrzną warstwę stanowił tlenek chromu, natomiast zewnętrzną – cienka warstwa spinelu  $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ . Zgorzelina o grubości około 2,5 μm charakteryzowała się bardzo słabą przyczepnością do podłoża metalicznego. Badania wykazały obecność pośredniej warstwy reakcyjnej na granicy pomiędzy stalowym podłożem, a warstwą spinelu. Grubość tej warstwy nie przekraczała 1 μm. Badania kinetyki utleniania wykazały, że paraboliczna stała szybkości utleniania stali pokrytej powłoką była o rząd wielkości niższa ( $1,8 \times 10^{-14}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s) niż stali bez powłoki ( $1,7 \times 10^{-13}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s), co dowodzi że układ warstwowy ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna posiada wyższą odporność na wysokotemperaturową korozję niż sama stal. Najniższą rezystancję ASR stwierdzono dla układu  $Yb_{0,1}Mn_{1,45}Co_{1,45}O_4$ /wysokochromowa stal ferrytyczna. Jej wartość w temperaturze 800°C wynosi 0,0174 Ω·cm<sup>2</sup> i jest przeszło rząd wielkości niższa niż dla materiału bez powłoki (0,2755 Ω·cm<sup>2</sup>).

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób polepszenia odporności korozyjnej układu warstwowego ceramika/wysokochromowa stal ferrytyczna na drodze nanoszenia powłoki o strukturze spinelowej i jej obróbki termicznej, **znamienny tym**, że na powierzchnię stali wysokochromowej nanosi się obustronnie pastę

uzyskaną przez zmieszanie, otrzymanego metodą zol-żel, drobnoziarnistego proszku o wzorze ogólnym  $X_{0,1}Mn_{1,45}Co_{1,45}O_4$  z nośnikiem organicznym, gdzie X oznacza pierwiastek wybrany z grupy zawierającej iterb, samar oraz neodym, otrzymanej poprzez domieszkowanie pierwiastkiem X spinelu o wzorze ogólnym  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ , po czym naniesioną warstwę po wysuszeniu poddaje się obróbce termicznej polegającej na nagrzaniu jej do temperatury 800°C, a następnie wygrzewaniu w tej temperaturze przez czas zapewniający proces spiekania, po którym układ warstwowy schładza się do temperatury otoczenia.