

УДК 666.968.13

Д.А. Крайнова¹, С.Т. Жаркинова¹, Н.С. Саетова¹, А.А. Расковалов^{1,2},
В.А. Еремин^{1,2}, Е.А. Шерстобитова¹, М.В. Дяденко³, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

³Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ

Технологии, основанные на использовании твердооксидных электролитов, имеют преимущества в отношении традиционных промышленных процессов. В частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как перспективные источники электроэнергии, способные заменить малоэффективные тепловые электростанции, вследствие высокого КПД топливных элементов, их экологической безопасности и низкому уровню шума. При создании таких установок неизбежно встаёт проблема соединения деталей из оксидной керамики между собой. Особенно актуальна эта проблема для ТОТЭ, поскольку катодные и анодные газовые пространства должны быть надёжно изолированы газоплотным соединением. Ситуацию осложняет высокая, порядка 900°C, рабочая температура этих систем. Существует ряд требований, которым должны соответствовать материалы, предназначенные для склеивания элементов ТОТЭ (герметики): химическая устойчивость к окислительной, восстановительной атмосферам; низкая проводимость; хорошая адгезия и механическая прочность; химическая и термическая совместимость с соединяемыми материалами. Высокотемпературные стекла и стеклокерамика являются наиболее распространёнными герметиками, благодаря возможности регулировать их свойства.

В данной работе получены стёкла системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-V}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и исследованы их свойства. Изучено влияние концентрации оксида церия на термические свойства стекол, установлен состав с оптимальным значением ТКЛР, определены температуры склейки. Изучена микроструктура склейки YSZ/стекло.

Все стекла были получены традиционным способом закаливания расплав с использованием ступенчатого режима варки. В качестве исходных реагентов для получения стекла были использованы CaCO_3 (х.ч.), Na_2CO_3 (х.ч.), SiO_2 (водный), K_2CO_3 (ос.ч.), V_2O_5 (ос.ч.), MgO (ос.ч.), Al_2O_3 (ос.ч.), CeO_2 (х.ч.) предварительно прокаленные до постоянной массы. Соотношения компонентов исходного (без оксида церия) состава взяты из работы [1]. Остальные составы получены заменой оксидов иттрия и алюминия на оксид церия (0,61%; 1%; 2%). Для снятия термических напряжений проводили отжиг стекла при температуре 575 °С в течение 20 минут с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Температурные зависимости линейного расширения стекол представлены на рисунке 1.

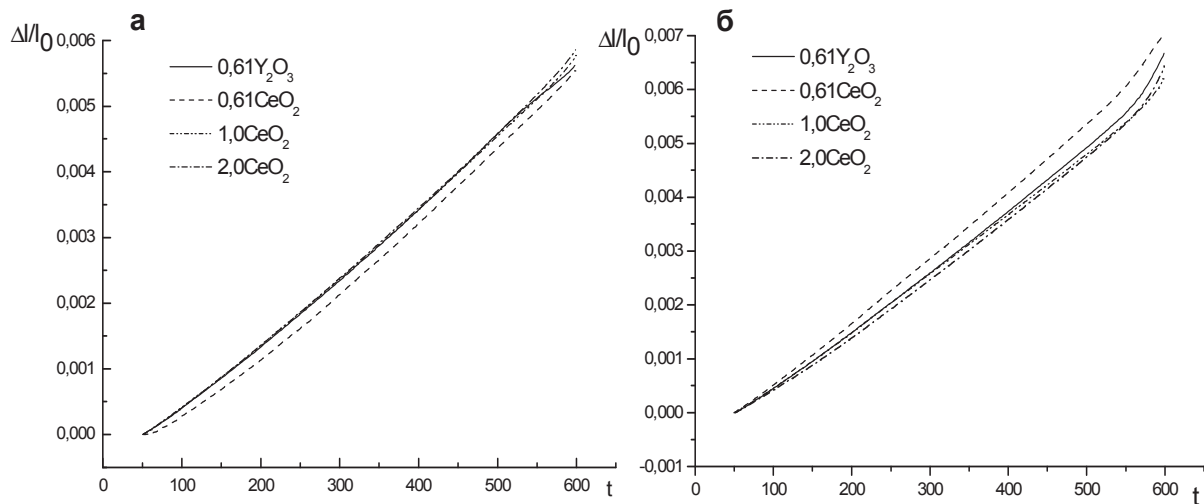


Рисунок 1 – Дилатометрические кривые, полученные на монолитных аморфных (а) и спрессованных кристаллических образцах (б).

Значения ТКЛР, определенные по графическим зависимостям, приведены в таблице 2. Результаты дилатометрических измерений показали, что значения ТКЛР герметиков находятся в допустимых пределах относительно коэффициентов расширения склеиваемых функциональных материалов ТОТЭ: керамики стабилизированного оксида циркония и интерконнекторов из жаропрочных сплавов типа Crofer22APU. Согласно полученным данным, замещение оксидов иттрия и алюминия на CeO_2 значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и стеклокерамики аналогичного состава. Наблюдаемый эффект может быть использован для стабилизации ТКЛР стеклогерметиков и увеличения ресурса работы ТОТЭ.

Таблица 1 – ТКЛР, рассчитанные для интервала температур 298–673 К, где $\alpha_{\text{теор}}$ – ТКЛР стекла, рассчитанный по методике Аппена; $\alpha_{\text{стекло}}$ и $\alpha_{\text{пресс}}$ – ТКЛР стекла и стеклокерамики соответственно, полученные после обработки dilatометрических кривых.

№	$\alpha_{\text{теор}}, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\text{стекло}}, \text{K}^{-1}$,	$\alpha_{\text{пресс}}, \text{K}^{-1}$,
YSZ10	$9,03 \cdot 10^{-6}$		
Crofer22APU	$10,57 \cdot 10^{-6}$		
0,61 Y ₂ O ₃	$9,40 \cdot 10^{-6}$	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$11,00 \cdot 10^{-6}$
0,61 CeO ₂	$9,40 \cdot 10^{-6}$	$9,03 \cdot 10^{-6}$	$11,50 \cdot 10^{-6}$
1 CeO ₂	$9,43 \cdot 10^{-6}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$	$10,59 \cdot 10^{-6}$
2 CeO ₂	$9,50 \cdot 10^{-6}$	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$10,66 \cdot 10^{-6}$

Результаты работы являются важным этапом в создании коммерческой модели энергоустановки на основе ТОТЭ. Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ № 17-58-04116, грант БРФФИ № X17PM-033). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1 Smeacetto F., Miranda A., Chrysanthou A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. N 12. P. 3835–3842.

2 Gurbinder K., Solid oxide fuel cell components. Switzerland: Shpringer International Publishing. 2016. 434 p.

УДК 541.13

Д.С. Харитонов, асп.; М. Делаков, студ.;
В.И. Янушевский, студ.;
И.М. Жарский, канд. хим. наук, проф.;
И.И. Курило, канд. хим. наук, доц.
БГТУ, Minsk
email: kharitonov@belstu.by, kurilo@belstu.by

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АД31 В КИСЛЫХ СРЕДАХ С ДОБАВЛЕНИЕМ МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ

Сплавы алюминия, представляют собой сложные гетерогенные системы, включающие помимо алюминия легирующие добавки, такие, как медь, магний, кремний, железо и др. [1]. Введение легирующих добавок приводит к улучшению механических и функциональных свойств сплавов алюминия, однако значительно снижает коррозионную устойчивость. Известно, что легирующие компоненты в