

УДК 666.223.9

М. В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
А. В. Кузьмин, зав. лаб., канд. хим. наук (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург);
Н.М. Поротникова, канд. хим. наук (УрФУ, Екатеринбург)

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой электрохимическую ячейку, которая напрямую преобразует химическую энергию реакции топлива и окислителя в электрическую энергию.

ТОТЭ – это энергосберегающие установки на базе твердооксидных топливных элементов, которые работают на газе либо водороде с получением в ходе химической реакции электроэнергии и выделением тепла утилизируемого для нужд отопления, холодоприготовления или повторного использования на парогенераторных установках.

Проблема герметизации ТЭ является одной из наиболее сложных из числа проблем, связанных с изготовлением стека планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Это связано с высокой рабочей температурой, составляющей порядка 1000 °С, и жесткими требованиями по совместимости по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов.

Целью исследования является разработка составов стеклокристаллических материалов, предназначенных для склейки и герметизации ТОТЭ. Материалы, применяемые в качестве герметика, должны обеспечивать согласование по ТКЛР со спаиваемыми материалами, стабильность свойств при длительной термической нагрузке при температуре до 900 °С, отсутствие химического взаимодействия с материалами ТОТЭ.

В качестве основы для исследования выбраны системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$.

Для получения вакуумплотных спаев используют порошки стекол с достаточно низкой кристаллизационной способностью. В частности, стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в процессе их градиентной термообработки проявляют поверхностную кристаллизацию. Напротив, активная кристаллизация стекол системы $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ приводит к формированию пористой структуры стеклокристаллических материалов.

Показатели ТКЛР имеют важное значение при выборе составов. Герметик должен быть согласован по ТКЛР со спаиваемыми материалами. ТКЛР материала интерконнектора составляет $110 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а ТКЛР керамики значительно меньше – $95 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Соответственно по-

казатели ТКЛР стеклогерметика должны быть промежуточными.

Дилатометрическим методом установлено, что температурный коэффициент линейного расширения стеклокристаллических материалов изменяется в пределах $(57-105) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Высокие показатели ТКЛР, требуемые для получения согласованного с элементами ТОТЭ спая и составляющие порядка $(99-105) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, характерны для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Для герметизации ТОТЭ используют стекла в порошкообразном состоянии с введением связующего. Обжиг порошкообразных образцов стекол осуществлялся на керамической подложке при температуре 1050–1100 °С в течение 30 мин. По результатам формирования стеклогерметиков выбран оптимальный состав стекла, на основе которого получен стеклокристаллический материал, обеспечивающий согласование по ТКЛР с элементами ТОТЭ. По данным рентгенофазового анализа основными кристаллическими фазами материала являются нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Произведен анализ образца стекла оптимального состава методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), по результатам которого установлено, что температура стеклования составляет 605,6 °С, температура размягчения – 633,5 °С, температура максимума кристаллизации – 871,7 °С, а температура плавления – 1133,3 °С. Следует отметить, что температура максимума кристаллизации расположена ниже рабочей температуры топливного элемента, что позволяет сделать вывод об исключении вероятности активной кристаллизации остаточной стеклофазы при указанной температуре.

Как известно, на кристаллизационную способность значительное влияние оказывает дисперсный состав образца. В связи с этим выполнен гранулометрический анализ порошка, используемого для формирования спая. Установлено, что размер частиц изменяется в пределах 0,1–50 мкм, при этом преобладающее количество частиц находится в диапазоне 10–20 мкм.

Для оценки влияния длительной выдержки ситаллоцемента при рабочей температуре проведена его циклическая термообработка продолжительностью 6–18 ч, по результатам которой установлено, что значение ТКЛР ситаллоцемента остается стабильным.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ № 17-58-04116, грант БРФФИ № X17PM-033)