

УДК 666.1.001.5

Студ. А.И. Гончар

Науч. рук. доц. к.т.н. Л.Ф. Папко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – устройства для получения электрической энергии, в которых осуществляется прямое преобразование внутренней энергии топлива в электричество. Электролитом в них является керамический материал, проницаемый для ионов кислорода. На их основе создаются высокоэффективные и экологичные энергетические установки.

Проблема склейки и герметизации топливных элементов является сложной технологической проблемой, решение которой зависит от конструкции ТОТЭ и применяемых материалов. Это связано в первую очередь с высокой рабочей температурой ТОТЭ (600–1000 °С). Разработка стеклогерметиков ведется на основе стеклообразующих систем различного типа [1–3].

Задачей настоящего исследования является разработка стеклогерметиков, которые по технологическим и термомеханическим характеристикам должны обеспечивать прочную герметичную склейку трубчатых ТОТЭ. Температура склеивания элементов может достигать 1050–1100 °С, рабочая температура – 800–950 °С. Стеклогерметик должен обладать термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), согласованным с ТКЛР циркониевой керамики (электролита) и жаростойкого металла (интерконнектора), сохранять стабильность состава и свойств при рабочей температуре в окислительных и восстановительных условиях, исключать химическое взаимодействие с материалом электролита и интерконнектора.

Разработка стеклогерметика ТОТЭ проводилась на основе систем $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании компонентов, мол. %: SiO_2 35–55; Al_2O_3 5–20; RO 15–40, где RO – MgO, MgO+CaO, SrO. В качестве добавок с целью регулирования технологических свойств, в том числе кристаллизационной способности, в количестве не более 5 мол. % вводились B_2O_3 , ZnO, TiO_2 , La_2O_3 .

Синтез стекол проводился в газовой пламенной печи периодического действия при температуре 1400–1450 °С в корундовых тиглях. Стронцийсодержащие расплавы проявили повышенную агрессивность по отношению к огнеупорному материалу.

Кристаллизационная способность стекол оценивалась по результатам градиентной термообработки в интервале температур 650–1100 °С с выдержкой в течение 15–60 мин. Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеют склонность к объемной кристаллизации. Скорость процессов кристаллизации возрастает с ростом содержания модификаторов, что проявляется в расширении температурного интервала кристаллизации. Стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками проявляют склонность к поверхностной кристаллизации.

Для апробации опытных стекол в качестве герметика ТОТЭ суспензия порошка стекла с размером частиц менее 40 мкм наносилась на керамическую подложку. Обжиг образцов проводился в электропечи при температурах 1050 и 1100 °С в течение 20 мин.

На основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ получены стеклокристаллические материалы с плотной структурой. По данным рентгенофазового анализа, проводимого с помощью установки ДРОН-З, основными фазами, выделяющимися в стеклокристаллических материалах, являются геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$, диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и энстатит $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$. В стеклокристаллических материалах на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ выделяется нефелин и диопсид, с повышением содержания CaO и снижением Na_2O – геленит и диопсид. В результате исследования микроструктуры стеклокристаллических материалов, которое проводилось с помощью настольного сканирующего микроскопа с системой химического микроанализа PhenomXL, стеклофаза обогащена оксидом натрия. Низкая вязкость остаточной стеклофазы обеспечивает хорошую растекаемость стеклокристаллического материала по керамической подложке.

При обжиге порошкообразных образцов стекол системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ за счет развитой поверхности раздела обеспечивается объемная кристаллизация. Плотные стеклокристаллические материалы получены при обжиге образцов с пониженным содержанием Al_2O_3 . С повышением содержания данного компонента до 20 мол.% возрастают вязкость и поверхностное натяжение стеклофазы, поэтому в процессе обжига формируется пористая структура стеклокристаллических материалов.

Основной кристаллической фазой стеклокристаллических материалов, полученных на основе стекол системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, является стронциевый алюмосиликат $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{SiO}_8]$. Введение в качестве добавки TiO_2 обуславливает выделение рутила.

Выбор оптимальных составов проводился по показателям ТКЛР стеклокристаллических материалов. Для определения ТКЛР из по-

рошков стекол формовали образцы, которые обжигали при температуре 1050°C в течение 20 мин.

Стеклокристаллические материалы на основе системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имели показатели ТКЛР, составляющие $(72-94) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

ТКЛР стеклокристаллических материалов на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ изменялся в диапазоне $(74-114) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и определялся их фазовым составом, а также соотношением кристаллической и аморфных фаз. При выделении нефелина и энстатита в стеклокристаллических материалах на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показатели ТКЛР составляют $(74-98) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При выделении нефелина и диопсида в материалах на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ достигаются более высокие показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов – $(94-114) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Определены составы стеклокристаллических материалов на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые характеризуются высокими значениями ТКЛР, составляющими $(100-107) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что является условием согласования по термическим свойствам с материалами ТОТЭ. Активная кристаллизация стекол в процессе обжига при формировании спаев обуславливает стабильность термических свойств материала при рабочей температуре.

Таким образом, по результатам исследования стекол систем $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разработаны стеклокристаллические материалы, которые по технологическим и термическим свойствам могут быть использованы в качестве стеклогерметика твердооксидных топливных элементов. Температура формирования спаев на основе порошков стекол составляет 1050°C, ТКЛР стеклогерметиков $(100-107) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gurbinder Kaur. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 408 p.

2. Tulyaganov Dilshat U. Aluminosilikatebaset sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review / Dilshat U. Tulyaganov [and etc.] // Journal of Power Sources. – 2013. – №42. – P.486–502.

3. High-temperature glassy-ceramic sealants $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{MgO}$ and $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ for solid oxide electrochemical devices / Qi1 S. [and etc.]. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 26(2016). – P. 2916–2924.