

УДК 666.266.6

Студ. Э.Л. Купрацевич

Науч. рук. доц. Папко Л.Ф.

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИТАЛЛОЦЕМЕНТОВ

Ситаллоцементы – стеклокристаллические материалы, которые используются для создания плотных спаев в электронной и вакуумной технике, формирования покрытий различного назначения на стеклянных, керамических и металлических подложках. Температура обжига (спаивания), вязкость, температура кристаллизации и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) являются наиболее важными показателями, определяющими конкретные области применения ситаллоцементов. В настоящее время имеется потребность в материалах для спаивания и герметизации твердооксидных топливных элементов, которые применяются для изготовления высокоэффективных и экологичных энергетических установок [1, 2].

Материалы для герметизации топливных элементов должны обеспечивать согласование по термическим свойствам со спаиваемыми материалами – циркониевой керамикой и жаростойким металлом, что достигается при показателях ТКЛР от $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Рабочая температура элементов достигает 900°C , температура спаивания не должна превышать 1100°C . По результатам исследования стекол ряда стеклообразующих систем установлена возможность разработки высокотемпературный ситаллоцементов на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [2, 3].

Целью настоящей работы является разработка составов ситаллоцементов, предназначенных для получения высокотемпературных спаев с ТКЛР в пределах $(9-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Составы опытных стекол включают, мол. %: SiO_2 50–52, Na_2O 11–14, Al_2O_3 3–7, $\text{MgO}+\text{CaO}$ 25–30 при различном соотношении данных компонентов. В качестве добавок вводились TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 . Варку стекол осуществляли в корундовых тиглях при температуре 1450°C в газовой печи периодического действия при скорости подъема температуры $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Кристаллизационная способность синтезированных стекол определялась по данным термической обработки в электропечи в интервале температур $600-1100^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч. Для монолитных образцов опытных стекол характерна поверхностная кристаллизация.

Термический анализ проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus в интервале температур 20–1100 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. На рисунке 1 приведена характерная термограмма стекла, в составе которого молярное соотношение MgO и CaO составляет 1:1. На термограммах опытных стекол имеются

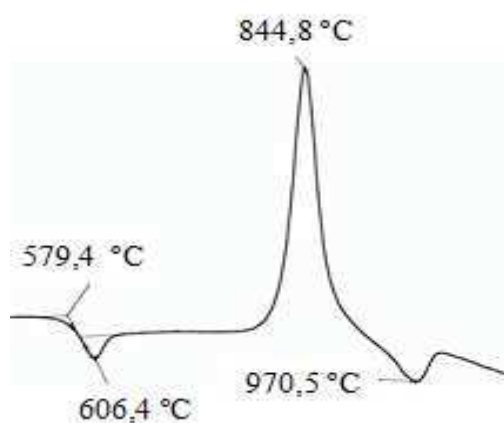


Рисунок 1 – Термограмма стекла системы $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

выраженные экзоэффекты, интенсивность которых возрастает с ростом содержания оксида кальция в их составе. По результатам термического анализа определены показатели температур, которые являются важной характеристикой ситаллоцементов: температуры стеклования T_g , которая должна быть меньше рабочей температуры элемента, температуры размягчения стекла T_s , температуры кристаллизации T_c (таблица).

Использование для получения спаев порошка стекла с размерами зерен менее 40 мкм интенсифицирует процесс кристаллизации и обеспечивает ее объемный характер.

Таблица – Температуры термических эффектов на кривых ДСК

Номер состава	Температура, °С			
	стеклования T_g	начала размягчения T_s	начала кристаллизации	максимума экзоэффекта T_c
1	592,0	617,4	800,0	867,8
2	578,3	604,3	884,3	885,2
3	606,5	634,0	790,0	863,3
4	612,7	637,5	810,0	845,0
5	642,1	668,2	879,0	881,7
6	609,2	634,9	836,2	837,8
7	579,4	606,4	839,4	844,8

Согласно данным рентгенофазового анализа в качестве кристаллических фаз при термической обработке порошков стекол системы $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выделяются диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$.

Дилатометрические кривые стекол и стеклокристаллических материалов снимали на электронном дилатометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» в интервале температур 20–400 °С. Для исследования

ситаллоцементов методом дилатометрии сформованные из порошков стекол образцы обжигали при температуре 1070 °С с выдержкой 15 мин. Показатели ТКЛР опытных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ составляли $(8,4-9,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кристаллизация стекла обуславливает повышение показателей ТКЛР, которые составляют $(9,5-10,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ситаллоцементы ряда составов имеют заданные показатели ТКЛР в интервале значений $(9-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. На рисунке 2 представлены дилатометрические кривые спаиваемых материалов в интервале температур 50–400 °С, которые отвечают условиям их согласования по показателям термического расширения.

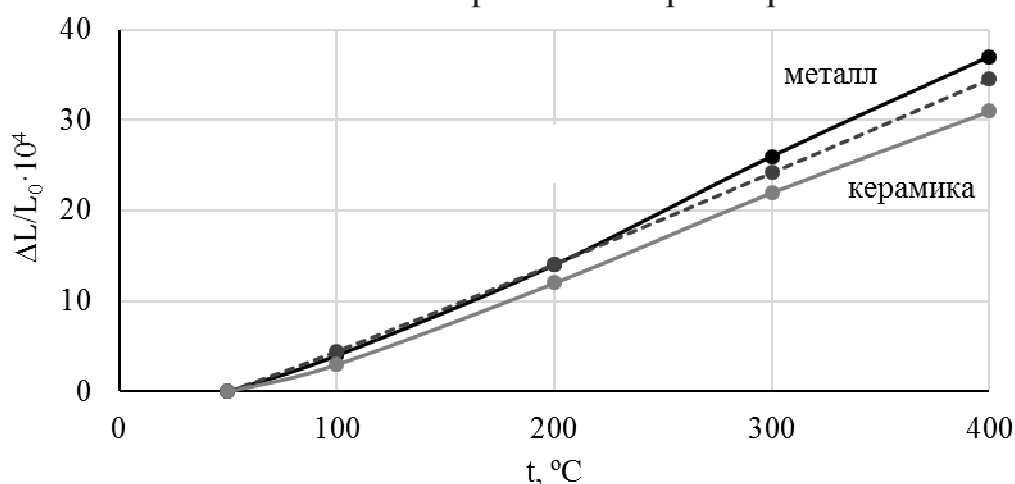


Рисунок 2 – Дилатометрические кривые спаиваемых материалов

В результате проведенных исследований разработаны высокотемпературные ситаллоцементы, обеспечивающие формирование плотного спая при температуре обжига 1070 °С. Характеристики ситаллоцемента оптимального состава: ТКЛР в интервале температур 20–400 °С составляет $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, температура максимума кристаллизации 840 °С, температура размягчения 860 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Höland W. Glass-ceramic technology / W. Höland, H.B. George. – Hoboken, New Jersey, 2012. – 414 p.
2. Gurbinder K. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 408 p.
3. Папко Л. Ф. Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов / Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин, Н. М. Поротникова // Труды БГТУ. Сер. 2. – 2018. – №. 2. – С. 94–99.