

Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.
М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ

Стекловидные материалы находят широкое применение для создания герметичных спаев элементов изделий технического назначения. Одним из основных требований, предъявляемых к таким материалам, является согласование по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) со спаиваемым материалом. При спаивании разнородных материалов, например, металла и керамики, показатели ТКЛР спая должны иметь усредненную величину. Другой важной характеристикой герметиков является температура пайки (температура обжига), при которой формируется вакуумплотное соединение. При разработке стеклогерметиков, как правило, стремятся снизить температуру обжига, поэтому широкое применение получили легкоплавкие стеклоприпой с температурой пайки 380–600 °С, синтезированные на основе системы ZnO–PbO–В₂O₃ [1].

Однако имеется потребность в создании стекловидных материалов, обеспечивающих вакуумплотное соединение в условиях работы при высоких температурах в течение длительного времени. Одним из таких применений является использование стекловидных материалов в качестве герметиков при создании твердооксидных топливных элементов, рабочая температура которых достигает 900 °С. Ключевой проблемой таких элементов является поучение герметичного спая между твердым электролитом и керамическим анодом из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с интерконнектором из жаростойких сплавов, чтобы предотвратить смешивание топлива с окислителем и обеспечить электрическую изоляцию. ТКЛР герметика может составлять до $120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [2].

Высокую температуру применения могут обеспечить стеклокристаллические герметики. При проектировании составов герметиков в первую очередь необходимо обеспечить требуемые термические свойства. Соответственно в стеклокристаллическом материале должны выделяться кристаллические фазы с высоким показателем ТКЛР. В частности, такими фазами являются: силикат бария BaSiO₃ и ортосиликат

бария BaSi_2O_5 ($\alpha = (90-140) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); энстатит MgSiO_3 различных модификаций с ТКЛР от $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $135 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; форстерит Mg_2SiO_4 ($\alpha = 94 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); стронциевый анортит $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\alpha = (80-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$); нефелин NaAlSiO_4 ($\alpha = 115 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [3].

Разработка стеклокристаллических материалов для твердооксидных топливных элементов с выделением в качестве кристаллических фаз силикатов бария и магния ведутся на основе систем $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. Известны также стеклогерметики основе низкокремнеземистой части системы $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$. В качестве основы для получения герметиков могут быть использованы щелочесодержащие стекла системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3, 4].

В результате исследования стекол систем $\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлена возможность получения кристаллизующихся материалов с высоким ТКЛР на основе щелочесодержащих стекол при частичной замене MgO на CaO [5].

В настоящей работе синтез стекол проводился на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Содержание SiO_2 в опытных стеклах составляет 45–50 мол.%, содержание модификаторов MgO и CaO 25–30 мол.% при их различном соотношении. Для регулирования реологических свойств стекол вводились добавки B_2O_3 . Апробировалось также введение добавок TiO_2 в качестве инициатора кристаллизации.

При термической обработке монолитных образцов опытных стекол они проявляют склонность к поверхностной кристаллизации с образованием кристаллической пленки либо кристаллической корки. Поскольку спаи формируются из порошков стекла, наличие высокоразвитой поверхности стимулирует образование центров кристаллизации по всему объему.

По результатам исследования кристаллизационной способности стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра DSC 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsch» установлено наличие выраженного термического эффекта кристаллизации стекол. На рис. 1 представлены наиболее характерные кривые ДСК стекол с содержанием SiO_2 50 мол. % при различном мольном соотношении модификаторов MgO и CaO .

По данным ДСК склонность к кристаллизации возрастает с увеличением содержания оксида кальция, при этом также повышаются температуры начала кристаллизации и максимума экзоэффекта. При высоком содержании оксида магния (до 25 мол.%) интенсивность экзоэффектов снижается. Температура максимума экзоэффекта изменяется от 845 до 882 °С, т.е. ниже рабочей температуры, которая составляет

900–950 °С. На основании этого можно сделать вывод о том, что при рабочей температуре не следует ожидать активной кристаллизации остаточной стеклофазы.

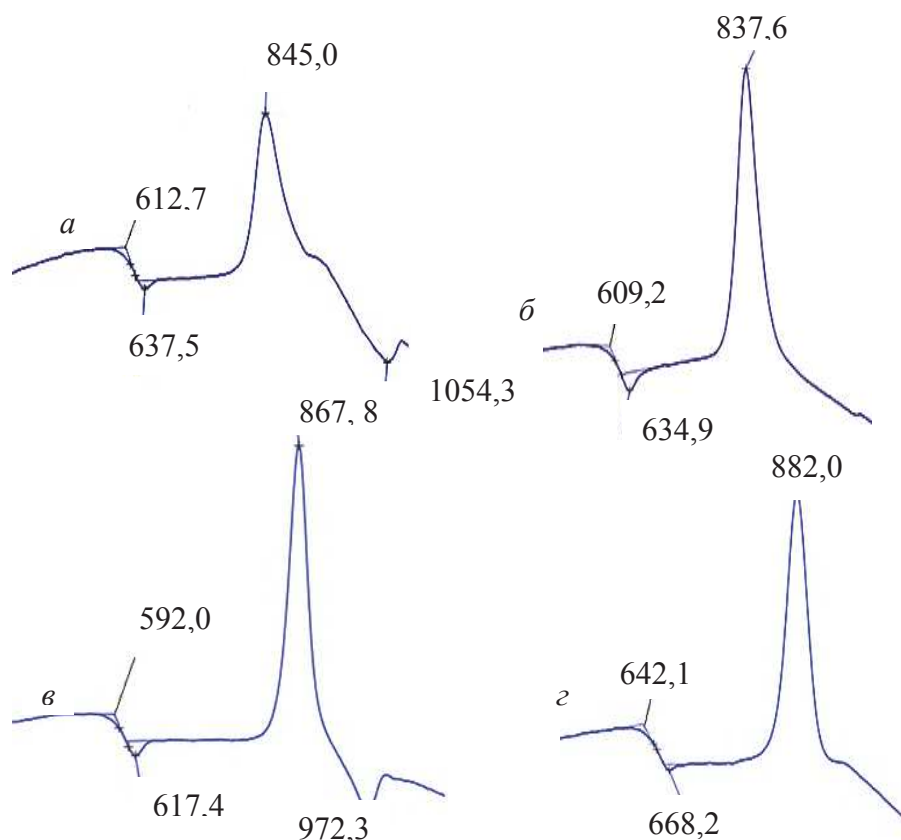


Рисунок 1 – Кривые ДСК стекол при соотношении MgO и CaO, составляющем 5 : 1 (а), 3 : 2 (б), 1 : 1 (в) и 2 : 3 (г)

Формирование стеклокристаллических материалов на основе порошков опытных стекол, наносимых на подложки из циркониевой керамики и стали марки Crofer 22, происходило в процессе обжига при температуре 1070 °С с выдержкой в течение 15 мин. По результатам анализа гранулометрического состава порошков размер частиц порошка изменяется от 4 до 40 мкм, при этом около 50 % составляют частицы размером 10–20 мкм.

Стеклокристаллические материалы плотной структуры с хорошей растекаемостью на подложке получены с использованием образцов стекол, в которых молярное соотношение MgO : CaO составляет не менее 1 : 1, в частности содержание оксида магния не менее 15 мол. %.

Вязкость стеклообразного материала при формировании плотного спая должна составлять 10^3 – 10^4 Па·с. Поскольку при кристаллизации вязкость стекловидных материалов повышается, количество кристаллической фазы ограничивается по объему, а остаточная фазы не должна

быть высоковязкой. Поэтому на основе порошков стекол с повышенным содержанием СаО, отличающихся более высокой склонностью к кристаллизации, не получены плотные стеклокристаллические материалы.

По данным рентгенофазового анализа на фазовый состав ситаллоцементов влияют в первую очередь оксиды группы R₂O. При совместном введении MgO и СаО в качестве кристаллических фаз выделяются диопсид MgCa[Si₂O₆], геленит Ca₂Al[SiAlO₇] и нефелин Na[Si₂Al₂O₈]. С ростом содержания СаО в фазовом составе преобладают геленит и нефелин. В отсутствие оксида кальция выделяются энстатит Mg[SiO₃] и нефелин Na[Si₂Al₂O₈].

Термические свойства стекол и стеклокристаллических материалов определяли dilatометрическим методом с использованием dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch». Показатели ТКЛР стекол в интервале температур 20–400 °С изменяются в пределах от 72,2·10⁻⁷ К⁻¹ до 88,0·10⁻⁷ К⁻¹. Показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов составляют (80,5–107,4)·10⁻⁷ К⁻¹.

Как следует из рис. 2, имеется определенная связь между соотношением модификаторов и показателями термического расширения. Эта связь обусловлена как фазовым составом стеклокристаллических материалов, так и соотношением кристаллических и стекловидных фаз. Повышение кристаллизационной способности стекол с ростом содержания оксида кальция обуславливает более выраженное влияние кристаллических фаз на показатели ТКЛР. Изменение содержания Na₂O и В₂O₃ в составе стекол практически не влияют на показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов в отличие от термических свойств исходных стекол.

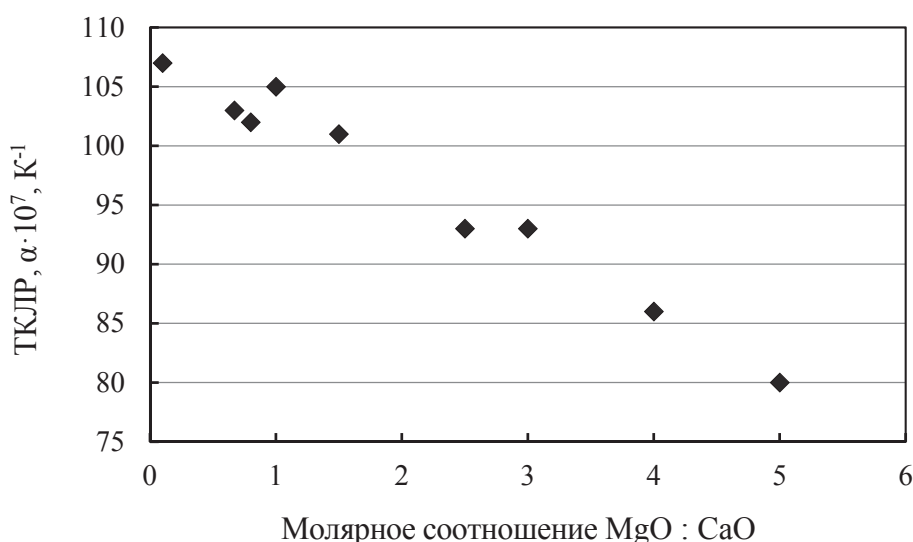


Рисунок 2 – Влияние содержания MgO и СаО на ТКЛР стеклокристаллических материалов

Если ТКЛР герметика будет выше, чем эти показатели для металла, в нем возникнут напряжения растяжения, что может вызвать появление микротрещин в стеклофазе и нарушение герметичности спая. Оптимальные показатели ТКЛР стеклокристаллических материалов достигаются при значениях, составляющих $(95-110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В данном случае этот показатель герметика является промежуточным между ТКЛР керамики и металла. Заданные показатели ТКЛР достигаются при мольном соотношении MgO : CaO, изменяющемся от 2 : 3 до 3 : 2.

Выбор оптимального состава высокотемпературного герметика определяется показателями ТКЛР и качеством формируемого спая. Совокупность этих характеристик оптимальна для стекла, состав которого включает, мол. %: SiO₂ 50,0; CaO 15,0; MgO 15,0; Na₂O 10. Данный материал обеспечивает стабильность термических свойств в процессе длительной термической обработки при температуре 900 °С. После выдержки в течение 24 ч при данной температуре ТКЛР стеклокристаллического материала составил $105,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при исходном показателе, составлявшем $105,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Стабильность свойств стеклогерметика является одним из базовых требований к данному материалу.

Литература

1. Бобкова, Н.М. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-боратных систем / Н.М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2009. – №6. – С.12–15.
2. Wolfram, Höland Glass-ceramic technology / Höland Wolfram, George H. Beall. – Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 2012. – 414 p.
3. Kaur, Gurbinder Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals / Gurbinder Kaur. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 408 p.
4. Novel Glass–Ceramik Composition as Sealant for SOFs / F. Smeacetto [et al.] // J. Am. Soc. – 2014. – №97. – P. 3835–3842.
5. Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов / Л. Ф. Папко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2. – 2018. – №. 2. – С. 94–99.