

# СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*В.В. Куранов, С.П. Дровосеков, И.В. Попов*

Российский федеральный ядерный центр —  
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Приведен обзор зарубежных и отечественных источников по составам и характеристикам материалов, используемых для герметизации ТОТЭ, а также сведения по технологии их изготовления и использования при сборке стека. На основании этих сведений сформулированы основные требования к стеклогерметикам, разрабатываемым для этих целей.

Проблема герметизации ТЭ является одной из наиболее сложных из числа проблем, связанных с изготовлением стека планарных ТОТЭ. Это связано с высокой рабочей температурой (~1000 °С) и, следовательно, с жесткими требованиями по совместимости по КЛТР соединяемых материалов. Кроме того, материал герметика должен быть стоек в кислородной и водородосодержащей средах, химически инертен по отношению к соединяемым материалам, вязок и т. д.

Настоящий обзор составлен на основе двух категорий публикаций. Первая категория — доклады на научно-технических конференциях по топливным элементам, вторая — патентная и техническая литература.

При использовании способа соединения электролитной и связующей пластин при помощи герметика [1] сборка стека производится при комнатной температуре. При нагреве до температуры расплавления герметика образуется герметичное соединение. После охлаждения герметик упрочняется, и в сборке из-за различий КЛТР возникают механические напряжения. Оценка величины напряжений была проведена при использовании простой модели двух пластин, соединенных друг с другом по периметру с помощью герметика. При этом напряжения, возникающие в электродах, не учитывались. Расчетами было показано, что в электролите реализуются высокие напряжения растяжения, а в связующей пластине — низкие напряжения сжатия. Для снижения уровня напряжений растяжения в электролите были исследованы "мягкие" стекловидные герметики на основе кварца, которые уменьшают напряжения, возникающие в сборке, благодаря вязкому течению при охлаждении. С использованием "мягких" герметизирующих материалов были выполнены ячейки, которые выдержали 3000 часов эксплуатации без каких-либо течей. Различие КЛТР соединяемых материалов для получения надежной герметичной ячейки не должно превышать  $0,3 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ . Состав и способ изготовления "мягкого" герметика не приведены.

При внешнем способе расположения коллектора для планарных ТОТЭ существуют два очевидных преимущества по сравнению с внутренним располо-

жением — большая площадь электрически активной части ячейки и возможность расположения герметика снаружи. По этим причинам конструкция с наружным расположением коллектора развивается приоритетно [2]. В этом варианте конструктивного исполнения стека топливо и воздух поступают в коллектор по металлическим трубам, присоединенным к керамическим патрубкам в коллекторе (принцип соединения керамики с металлом описал Т. Науг [3]). Коллектор изготовлен из окиси циркония, стабилизированной  $Y_2O_3$ . Во-первых, это гарантирует идеальное соответствие КЛТР внутренней сборки (ячейки) и коллектора, во-вторых, YSZ коммерчески доступен. Единичные пластины соединены друг с другом стекло-керамическим герметиком, наносимым на них в виде пасты. В процессе пайки коллектор закреплен в фиксирующем приспособлении, чтобы избежать смещения пластин. Температура пайки составляет от 1200 до 1280 °С в зависимости от используемого герметика. Никакой дополнительной механической нагрузки к сборке при пайке не прикладывалось. Так как коллектор должен сохранять конструктивную прочность при условиях эксплуатации модуля (1000 °С), то для обеспечения точного соответствия КЛТР и устранения механических напряжений при термоциклах авторами [2] был использован специальный состав стекло-керамики, основанный на  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и окислах щелочных металлов. Сравнение КЛТР двух стеклокерамик (условные названия FA 7/16 и FA 7/6) и YSZ показало, что КЛТР стеклокерамики FA 7/16 идеально совпадает с КЛТР YSZ. Для соединения коллекторов с ячейками были использованы те же "мягкие" герметики, что и для соединения ячейки. Эти стекла основаны на кварце, точка их перехода в стекловидное состояние ниже 1000 °С. Герметики применяются в виде пасты, во время пайки модуль фиксируется на керамической опорной плите. Пайка проводится так же, без приложения сборочных усилий. Точка плавления стеклянных герметиков лежит между эксплуатационной температурой ячейки и температурой пайки коллектора. При эксплуатации в рабочих условиях паяные коллекторы сохраняли герметичность более 6000 часов. Сборки с коллекторами эксплуатировались без течей более 3000 часов. Составы материалов FA 7/16, FA 7/6 и "мягких" герметиков не уточняются.

Отсутствие сведений по рецептурам разработанных или примененных исследователями стеклогерметиков — характерная черта большинства работ, посвященных этой теме. С этой точки зрения показательны материалы семинаров по топливным элементам (Fuel Cell Seminar). Лишь иногда приводятся сведения о системах, используемых для изготовления стеклогерметиков.

Так на семинаре в г. Туссоне (США, шт. Аризона) сообщалось о развитии планарных ТОТЭ в Дорнье [4]. При этом отмечалось, что основное внимание уделяется совершенствованию технологии сборки и герметизации стека с целью увеличения количества ячеек в сборке и соединения компонентов увеличенных размеров. О применяемых герметиках данных не приводится.

W. Drenckhahn и H.-E. Vollmar сообщают о планарной конструкции ТОТЭ, отличительной особенностью которой является использование металлической связующей пластины [5]. Эта металлическая связующая пластина герметично соединена с электролитом YSZ с использованием герметика, о составе и свойствах которого данных не опубликовано.

В некоторых докладах [6, 7, 10, 12] просто упоминается проблема герметизации и использования стеклогерметиков, состав которых не приводится.

Иногда некоторые исследователи осуществляют герметизацию с помощью расплава стеклокерамических материалов. Так Y. Akiyama с коллегами для изготовления связующей пластины использовал металлический жаростойкий сплав [8]. Окислительный и топливный каналы были герметично разделены стеклами на основе  $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Испытания загерметизированных ячеек показали, что утечка газа в течение 1000 часов пренебрежимо мала. Конкретных составов герметизирующих стекол не приведено.

Иногда результаты исследований не дают положительного результата. Так в американской фирме Allied Signal газовый коллектор был изготовлен из плоских пластин оксида циркония, герметично соединенных цементом или стеклом [9]. При испытаниях электрическое напряжение, полученное на ячейке, оказалось ниже теоретического, что указывало на наличие газовой течи, возможно через герметик. Однако и в этом случае составы и свойства цемента и стекла не приведены.

В Statoil's Research and Development Center одной из основных проблем, на которой были сконцентрированы усилия в 1993—1994 гг., являлась проблема развития герметизирующих материалов [15].

Недостаточная степень герметичности отмечается и при соединении катодной части планарного ТОТЭ с воздушными каналами сепаратора, для соединения которых A. Shirator использовал некий герметизирующий материал [11]. Тем же герметиком были соединены ячейки и коллекторы. При испытаниях обнаружилось течи между ячейками и коллектором. Сообщается о необходимости дальнейших исследований по улучшению газовой герметизации. Состав и свойства герметизирующего материала не приведены.

Многообразие материалов, используемых в ТОТЭ и в батареях ТОТЭ, и их конструктивных исполнений вызывает необходимость постоянного поиска новых герметизирующих составов. Так для снижения рабочей температуры до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  был применен электролит на основе оксида церия с добавками оксида гадолиния. Сепараторная пластина была выполнена из жаростойкого сплава на основе хрома. Герметизация ячеек  $10 \times 10\text{ см}^2$  выполнялась с помощью стеклянной прокладки вдоль внешних кромок корпуса ячейки и вокруг газовых каналов. Состав стекла не приведен [13].

При соединении планарных топливных элементов в батарею часто используется пластина из  $\text{LaCrO}_3$ . Для герметизации Y. Yamauchi использовал керамический материал [14], состав которого не сообщается.

Для соединения мембраны и связующей пластины может быть использован вспомогательный слой, обеспечивающий хороший электрический контакт для последовательного соединения ячеек через активную зону и соответствующую герметизацию кромок. После спекания собранных компонентов получается единый блок, который соединяется с керамическим коллектором с помощью стеклокерамического герметика в следующей термической операции. Ведутся дальнейшие разработки стеклокерамических герметиков. Герметичные сборки из 20 ячеек были изготовлены и испытаны с получением положительных результатов [16]. Состав герметика не приведен.

Подробно рассмотрены проблемы разработки герметиков для ТОТЭ в Аргонской национальной лаборатории (АНЛ) [17]. В конструкциях ТОТЭ планарного типа отдельные ячейки должны быть загерметизированы по кромкам, а сама сборка должна быть загерметизирована с топливным и выпускным коллекторами. Рассматриваемые в этой работе герметики выполняют 2 функции: герметизацию и цементирование (механическую фиксацию соединяемых компонентов). Материалы должны формировать газонепроницаемые швы для ячейки и компонентов сборки (как это делают герметизирующие прокладки), а также фиксировать взаимное положение ячейки и сборки (как это делают цементы) при термоциклах. В работе подробно рассматриваются требования к герметикам. Возможные герметики должны быть совместимы с компонентами ячейки и рабочими газами. Чрезмерное взаимодействие при эксплуатации герметика с компонентами ячейки и рабочими газами, может привести к разрушению ячейки.

Таким образом, герметики должны быть химически стабильны при контакте с рабочими газами и должны формировать плотные, с хорошей адгезией соединения для компонентов ячейки и сборки. Также герметик не должен быть электропроводящим, т.к. он контактирует и с анодом и с катодом, и его электронная проводимость приведет к возникновению нежелательного шунтирующего тока.

Термические свойства герметика должны соответствовать условиям его применения. На кромке ячейки герметик должен быть совместим с КЛТР не менее двух керамик. Например, в катодном отделении герметик должен быть согласован по свойствам с YSZ и  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_{3-x}$ . Жесткие или податливые ("мягкие") герметики подходят в этом случае. В случае герметизации сборки с коллектором необходимо применение герметиков, которые могут выдерживать некоторое несоответствие КЛТР, т. к. в этой сборке соединяются конструктивные методы различных материалов (анод, катод, электролит, связующая пластина и коллектор) и размеры герметизируемых элементов достаточно велики.

Стекланные и стеклокерамические материалы на основе боратов разрабатываются в АНЛ. Бораты выбраны по нескольким причинам: они неэлектропроводны, они обладают желательным сочетанием вязкости и КЛТР в интересующем температурном интервале и могут быть приготовлены составы, не содержащие подвижных катионов, например,  $\text{Na}^+$ . Материалы на основе боратов предпочтительнее кварцевых, т. к. в дополнение к устранению возможности восстановления  $\text{SiO}_2$ , в желательном температурном интервале 800—1000 °C могут быть достигнуты необходимые величины вязкости с одновременным сохранением необходимой прочности. Преимущество использования этих вязких материалов на стеклальной основе по сравнению с жесткими цементами состоит в том, что напряжения, вызванные несоответствием КЛТР компонентов, имеют место только в некотором интервале термоцикла. Температура, при которой напряжения начинают развиваться на поверхности раздела герметик—подложка может быть приблизительно представлена как температура перехода в стеклообразное состояние. Следовательно, желательна небольшая температура перехода в стеклообразное состояние. Вязкость герметика при температуре эксплуатации

ячейки должна быть более  $10^3$  Па · с; при меньшей вязкости стекло легко вытекает. Далее приведены желательные свойства герметиков [17]:

- хорошая адгезия и механическая прочность;
- газовая непроницаемость;
- неэлектропроводность;
- вязкость более  $10^3$  Па · с при рабочей температуре ячейки и менее  $10^7$  Па · с при температуре пайки для достаточного затекания;
- химическая совместимость с компонентами ТОТЭ и газами;
- устойчивость к различиям КЛТР.

В АНЛ были разработаны несколько герметиков на основе боратов со значениями КЛТР  $(8—12) \cdot 10^{-6}$   $1/^\circ\text{C}$ , названные авторами как материал "К" и как материалы 42, 43, 47. Показано, что КЛТР материала "К" практически идеально совпадает с КЛТР YSZ до температуры перехода в вязкое состояние ( $750$   $^\circ\text{C}$ ) [17].

После нагрева до температуры соединения материал "К" образует надежные соединения с образцами из YSZ, NiO/YSZ и La(Sr)MnO<sub>3-x</sub>. Образцы герметик—подложка были дважды термоциклированы от комнатной температуры до  $1000$   $^\circ\text{C}$  для оценки термической совместимости материала "К" с материалом подложки. Расслоения или разрушения не наблюдалось. В процессе пайки происходит некоторая взаимодиффузия катионов между герметиком и подложкой. Обнаружено, что размер зоны взаимодействия существенно зависит от температуры, так при  $800$   $^\circ\text{C}$  он значительно меньше, чем при  $1000$   $^\circ\text{C}$ . Размер зоны взаимодействия также можно изменить, если использовать специальные добавки в состав герметика. Например, ширина зоны взаимодействия на границе герметик/YSZ составляет  $18$  мкм после  $96$  часов при  $1050$   $^\circ\text{C}$ . С использованием неутоняемой добавки ширина зоны взаимодействия уменьшена до  $3$  мкм при тех же условиях. В АНЛ планируется провести исследования при использовании материалов электролита, катода, анода и связующей пластины.

Герметизирующая способность материала "К" была проверена в электрохимической ячейке, состоящей из диска из YSZ с сетчатыми электродами из платины на обеих сторонах. Прокладка из стеклокерамики в форме кольца толщиной  $1$  мм была использована в качестве герметика. Операция герметизации состояла из предварительного спекания кольца при  $800$   $^\circ\text{C}$  и последующего его использования для соединения трубки из YSZ с диском при  $1000$   $^\circ\text{C}$ . Далее изготовленная электрохимическая ячейка была испытана с применением увлажненного гелия с добавлением  $5\%$   $\text{H}_2$  в качестве топлива и инертного печного газа в качестве окислителя. ЭДС ячейки была измерена при  $800$ ,  $900$  и  $1000$   $^\circ\text{C}$ . ЭДС составила  $99\%$  от теоретической. При испытаниях ячейка была термоциклирована между  $400$  и  $1000$   $^\circ\text{C}$  пять раз и между комнатной температурой и  $1000$   $^\circ\text{C}$  один раз. ЭДС после термоциклирования изменилась на  $1—2$  мВ от предыдущих величин.

Электрические свойства материала "К" были определены 4-точечным методом в режиме постоянного тока при различных парциальных давлениях кислорода

в температурном интервале 800—1000 °С. Оказалось, что электрическая проводимость не зависит от парциального давления кислорода в изученном интервале температур. При этом природа отмеченной небольшой проводимости в основном ионная.

Важный параметр для герметика, предназначенного для ТОТЭ, — температура, при которой он образует прочные соединения. Изученные герметики формируют прочные соединения при температурах, когда их вязкость составляет примерно  $10^6$  Па · с или менее. Температура соединения важна, если герметизируемые материалы не могут выдерживать чрезмерно высокие температуры. По зависимости вязкости от температуры было определено, что подходящая температура пайки составляет 1000 °С для материала "К" и 675 °С для стекла 43.

Для испытаний на химическую стойкость по отношению к газам, используемым в анодном отделении, бруски  $25 \times 6 \times 6$  мм и порошки материала "К" были выдержаны в потоке увлажненного  $H_2$  и увлажненного  $CO_2$  в течение 2 часов при температуре 1000 °С. Никаких изменений внешнего вида образцов не отмечено. Зарегистрировано изменение веса образцов менее чем на 0,1 %, рентгеновская дифракция не выявила никаких продуктов реакции. Были проведены более длительные испытания для подтверждения этих данных. В заключении авторы отмечают [17], что разработанные ими герметики на основе боратов, формируют прочные и герметичные соединения для материалов ТОТЭ. Материалы неэлектропроводны. Дополнительно установлено, что важные параметры, такие как температура формирования соединения и вязкость, могут быть изменены применительно к конкретной конструкции ТОТЭ. Кроме того, разработанные в АНЛ герметики химически совместимы с компонентами ТОТЭ и рабочими газами, однако необходимы дальнейшие исследования для подтверждения полученных положительных результатов.

Учеными описаны различные способы и материалы для герметизации в конструкции с плоскими пластинами: герметизация давлением, цементирующие, стеклянные и стеклокерамические герметики [18]. Отмечается, что со всеми материалами существуют общие проблемы: распределение напряжений и взаимодействие с другими компонентами ячейки. Составы герметиков не приведены.

Для герметизации ячеек D. Stolten применил стеклокерамический материал, который становится вязким при определенной температуре и в то же время обладает достаточной механической прочностью при эксплуатации [19]. Основные требования, которым удовлетворяет примененный герметик:

- газонепроницаемость для водорода;
- высокое электрическое сопротивление;
- небольшое различие КЛТР с YSZ до температуры перехода в вязкое состояние;
- вязкое поведение или ползучесть при температуре эксплуатации ячейки;
- долговременная стабильность при температуре 1000 °С в течение 50000 часов.

Разработанный герметик основан на алюмосиликатной стеклокерамике. Его КЛТР регулируется содержанием добавок. Кристаллическая фаза составляет примерно 50 % объема. Газонепроницаемость была подтверждена для сборки из 50-ти ячеек в течение 1200 часов. Удельное сопротивление при температуре

1000 °С составляет  $10^5$  Ом · см. Приемлемая ползучесть обнаружена при нагреве выше 800 °С. Начальные исследования показали: желательное проявление ползучести стабильно при температуре 1000 °С в течение 500 часов. При долговременных испытаниях сборки из 50-ти ячеек не наблюдается никакой электрохимической коррозии в течение 1250 часов. Состав алюмосиликатной стеклокерамики не приведен.

Для эксплуатации при повышенных температурах многие исследователи сообщают о составах, основанных на  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , при этом точное соотношение компонентов зависит от пределов изменения вязкости, требуемых для сборки и эксплуатации ячейки. В настоящее время имеется мало достоверной информации о долговременном поведении этих герметиков, особенно при термических циклах [20].

Для планарных ТОТЭ герметизация выполняет, главным образом, две функции [21]. Во-первых, воздушная и топливная камеры должны быть загерметизированы друг от друга и от окружающей атмосферы. Потери топлива должны быть предотвращены из-за вредного влияния их на энергетическую эффективность ТОТЭ, а также из-за локальных повышений температуры вследствие неконтролируемого сгорания топлива. Последнее отрицательно влияет на долговременную электрическую стабильность и механическую целостность. Во-вторых, путем применения герметиков достигается механическая прочность сборки. Однако требования к механическим свойствам герметика противоречивы. С одной стороны, герметик должен быть достаточно прочным и жестким, чтобы сохранять механическую целостность сборок, с которыми необходимо будет работать, должен противостоять перепадам давлений при эксплуатации и т. д. С другой стороны, герметик должен быть достаточно мягким, чтобы снизить механические напряжения, возникающие при изготовлении и эксплуатации ячейки. Напряжения возникают от температурных градиентов в сборке, при нагреве и охлаждении, при изменениях потоков газов, концентрации топлива и т. д. Приводятся следующие требования к герметизирующему материалу:

- газонепроницаемость для  $\text{H}_2$  и химическая стабильность в окислительной среде и при пониженном давлении;
- химическая стабильность по отношению к YSZ и  $\text{LaCrO}_3$ ;
- КЛТР, близкий к YSZ (различие менее  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ );
- хорошие изолирующие свойства (более  $10^4$  Ом · см);
- хорошая смачивающая способность при пайке;
- релаксация напряжений посредством ползучести или вязкого поведения (течения) при температуре 1000 °С.

Достаточно подробно описаны характеристики стеклокерамического материала на основе кварца (состав не приведен). Он был приготовлен при смешивании, спекании и перемальвании оксидов. Для придания необходимой формы порошок смешивается с органическими добавками и водой или, в случае ленточного литья, с органическими растворителями. По представленным дилатометрическим зависимостям стеклокерамики, YSZ и  $\text{LaCrO}_3$  видно, что все КЛТР

хорошо согласованы вплоть до температуры 1000 °С, различия составляют не более  $0,2 \cdot 10^{-6}$  1/°С. Свойства стеклокерамики при плавлении были исследованы с помощью микроскопа. Интервал плавления и угол смачивания контролировали и оптимизировали. Оказалось, что смачивание всегда лучше для  $\text{LaCrO}_3$ , чем для YSZ. Отмечается, что для оценки надежности герметика одним из критериев является малый угол смачивания. Показано, что предварительно расплавленный герметик проявляет вязкое течение при повторном нагреве до температуры пайки. Вязкое поведение стеклокерамического материала было изучено при испытаниях на сдвиг с приложением давления. Толщина испытываемой стеклокерамики была 300 мкм, площадь (испытываемая) 600 мм<sup>2</sup>. Ползучесть проявилась при нагреве до 800 °С. При температуре 900 °С и нагрузке на сдвиг 1,2 МПа скорость ползучести составила 2,5 мкм/мин. Вследствие сильного нелинейного поведения материала в этих первичных исследованиях, можно предположить, что механизм ползучести достаточно сложен. Структура рентгеновской дифракции показывает множество кристаллических пиков, соответствующих различным неорганическим фазам. Кроме того, можно наблюдать непрерывный спектр, обусловленный наличием стеклофазы. На основании этих исследований делается вывод о том, что определенное количество стеклофазы желательно для получения ползучести при рабочей температуре. В работе приведены фотографии микрошлифов границ раздела YSZ–герметик,  $\text{LaCrO}_3$ –герметик, доказывающие, что даже после 17000 часов эксплуатации для соединения YSZ–герметик и 3500 часов для соединения  $\text{LaCrO}_3$ –герметик на границах раздела не формируется нежелательных зон взаимодействия. Наблюдается только небольшая зона взаимодействия, сформированная преимущественно при пайке. Она гарантирует хорошую адгезию герметика к соединяемым материалам. В сравнении с YSZ,  $\text{LaCrO}_3$  более реакционно активен со стеклокерамикой. В работе приведены фотографии микрошлифов сечений стеклокерамического герметика, показывающие наличие кристаллов. Микроструктура герметика не изменилась после отжига в течение 5 часов при температуре 1000 °С.

Данная стеклокерамика сохранила герметичность при использовании в сборках из 50 ячеек размером 50 × 50 мм<sup>2</sup> (мощность сборки 70 Вт) в течение 1000 часов. Сборки ТОТЭ размером 100 × 100 мм<sup>2</sup> (мощность сборки более 1 кВт) также герметичны при эксплуатации. Никакой электрохимической коррозии не отмечено. Сборка из 10 ячеек 100 × 100 мм<sup>2</sup> была термоциклирована. После эксплуатации в течение 800 часов она была охлаждена до комнатной температуры, нагрета до рабочей температуры, при этом сохранила герметичность при дальнейшей эксплуатации. Никаких ухудшений электрических характеристик не обнаружено.

Разработанный герметизирующий материал удовлетворяет требованиям для применения в сборках ТОТЭ. КЛТР герметика согласован с КЛТР YSZ и  $\text{LaCrO}_3$ . Ползучесть при температуре 1000 °С удовлетворительна, никаких вредных зон взаимодействия с YSZ и  $\text{LaCrO}_3$  не отмечено, микроструктура герметика после отжига не изменяется [21].



Материалы на основе стекла привлекательны для целей герметизации из-за их пластичности при температуре эксплуатации, но в то же время необходимо, чтобы были выполнены строгие требования к свойствам герметика [22]:

- стабильность в окружающих газах, включая пар, в интервале рабочих температур;
- сопротивление кристаллизации;
- ограниченное химическое взаимодействие с элементами ячейки;
- КЛТР герметика должен соответствовать КЛТР соединяемых элементов или, альтернативно, стеклянный герметик должен иметь прочность ниже, чем соединяемые элементы в сочетании с возможностью залечивать собственные трещины после термоциклирования;
- вязкость и способность смачивать соединяемые элементы;
- изменение вышеперечисленных свойств добавкой нереагирующих компонентов;
- отсутствие негативного влияния на эксплуатационные качества элементов сборки из-за переноса материала при испарении.

В герметике для улучшения его химической стабильности необходимо наличие определенного количества кварца. Применения кварца до настоящего времени избегали. Эксперименты показали, что в герметизирующих материалах, предполагаемых к использованию, в некоторой степени происходит кристаллизация, приводящая к увеличению объема герметика. Кристаллизация поэтому может приводить к отделению элементов сборки друг от друга, приводя к увеличению контактного сопротивления [22].

В качестве герметиков используются стеклокерамики на основе алюмосиликатов, подготовленные спеканием и перемальвацией [23]. Специальное внимание уделяется соответствию свойств материалов, позволяющих выполнить строгие требования, обусловленные высокой температурой эксплуатации и планарной конструкцией. Это особенно касается КЛТР электролита, связующего элемента, герметика и коллекторов, которые согласованы в пределах 2 %. Коллекторы из оксидных керамических материалов соединяются с наборами ячеек с помощью подобных или тех же стеклокерамик, что были использованы для соединения элементов ячейки.

Таким образом, на основе анализа материалов научно-технических конференций [1–23] можно сделать вывод, что проблема герметизации ТОГЭ является актуальной, во многих промышленных фирмах и исследовательских лабораториях Европы, Японии, США продолжаются активные работы по совершенствованию и испытаниям герметизирующих материалов. Ни в одной из работ не приведено конкретных составов герметиков, однако можно сделать вывод, что в основном используются следующие материалы:

- кварцевые стекловидные герметики [1];
- стеклокерамики на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и оксидов щелочных металлов [2];
- стекла на основе  $SiO_2$ — $B_2O_3$  или  $SiO_2$  [8];
- стеклянные или стеклокерамические материалы на основе боратов [17];

- алюмосиликатные стеклокерамики [19, 21];
- стеклокерамики на основе  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [20];
- стеклянный герметик с добавками кварца [23].

В отечественной и зарубежной патентной и технической литературе приводится множество составов стеклянных и стеклокерамических герметиков для соединения различных керамических материалов. Однако информации по конкретным составам герметиков для YSZ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$ , также как и по материалам конференций, практически нет.

Особенностью предлагаемого устройства газопотенциометрических ячеек [24] является то, что закупорка трубочек твердого электролита, а также крепление наружного электрода осуществлены с помощью специального стекла. По КЛТР стекло должно наиболее точно подходить к КЛТР твердого электролита. Кроме того, оно должно хорошо соединяться с металлом электрода, а также со стабилизированным оксидом циркония, иметь по возможности больший предел размягчения и высокую точку плавления. Исследования показали, что стекло, состоящее из  $\text{BaO}$  38—41 %;  $\text{CaO}$  0—2 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6—8 % и  $\text{SiO}_2$  52—55 %, очень хорошо подходит для закупорки трубочек твердого электролита, изготовленного из  $\text{ZrO}_2$  95—96 % и  $\text{CaO}$  4—5 %. Такое стекло медленно плавится при температуре 1200 °С. Для крепления электрода из Pt применяется стекло, состоящее из  $\text{CaO}$  45—46 %,  $\text{BaO}$  или  $\text{SrO}$  9—10 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4—5 % и  $\text{SiO}_2$  40—41 %. Температура плавления такого стекла выше 1300 °С. Для предотвращения возникновения дефектов в паяном шве, с целью согласования КЛТР предлагается добавлять  $\text{BaO}$  для увеличения КЛТР герметика и  $\text{CaO}$  для его уменьшения.

В качестве герметизирующей массы между твердым электролитом из  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $\text{CaO}$ , и трубкой подвода и отвода газа из спеченного корунда использовалась смесь из стекла, изготовленного из системы  $\text{BaCO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , и размельченной двуокиси циркония. Для получения соединения температура в зоне герметизирующей массы должна достигать 1375 °С. Путем замены большей или меньшей части  $\text{BaCO}_3$  на  $\text{CaCO}_3$  можно изменять КЛТР [25].

Предлагается способ газо- и влагонепроницаемого соединения между трубкой из  $\text{ZrO}_2$ , содержащей электролит, и окружающей трубкой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для получения зонда для измерения содержания  $\text{O}_2$  в расплавленном металле [26]. При пайке сначала наносится слой глиноземистого цемента, который сушится и обжигается. На него наносится порошок стекла, состоящий из, вес. % :  $\text{Na}_2\text{O}$  5;  $\text{SiO}_2$  54—60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—7;  $\text{CaO}$  24—27;  $\text{CaF}_2$  10. Порошок стекла расплавляется и затем опять нагревается.

Для герметизации керамических трубок из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используется состав, масс. %:  $\text{CaO}$  32—44;  $\text{BaO}$  13—19;  $\text{MgO}$  до 1 и остальное —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27].

Сообщается о термостойком припоечном материале — микрокристаллическом стекле, содержащем, вес. %:  $\text{CaO}$  5—40;  $\text{MgO}$  9—30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3—30;  $\text{SiO}_2$  35—70;  $\text{BaO}$  до 10 (для уменьшения кристаллизации) [28], для соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  или электрического фарфора с Pt или ее сплавам. Стекло наносится в виде водного шликера или предварительно спеченного материала.

Для пайки керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с ниобием предлагается использовать припой, основанный на системе  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—BaO}$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$  [29]. Эти составы имеют КЛТР, близкий к КЛТР  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Nb. Кроме того, они обладают хорошей смачиваемостью по отношению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Nb. Припой обеспечивает вакуумную плотность спая между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Nb.

Для пайки металла с керамикой на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере формирующего газа применяется стеклокерамика следующего состава, моль %:  $\text{SiO}_2$  9—26;  $\text{V}_2\text{O}_5$  9—36;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—16;  $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{MgO}$  20—56;  $\text{ZnO} + \text{CdO}$  9—56 [30].

Для изготовления проходной токонесущей детали из металла в керамике из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используется следующий состав, вес. %:  $\text{MnO}$  37;  $\text{SiO}_2$  50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13 [31]. Пайка ведется при температуре 1300 °С в течение 20 мин в увлажненной атмосфере формирующего газа.

Соединение деталей из керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть осуществлено стеклом следующего состава, вес. %:  $\text{CaO}$  35—36;  $\text{MgO}$  0—20;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  45—64 [32].

В некоторых работах присутствуют сообщения о стеклокерамических материалах для пайки, но в них ничего не говорится о соединяемых материалах. Определенные сведения об этих стеклокерамиках, такие как величина КЛТР, температура плавления и т. д., позволяют предположить, что в принципе эти герметики могут быть включены в круг материалов, которые должны быть исследованы с целью оценки их применимости для пайки керамик, используемых в ТОТЭ ( $\text{YSZ}$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Стеклокерамический материал для герметичных спаев с высоким сопротивлением излому имеет следующий состав, масс. %:  $\text{SiO}_2$  55—65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—5;  $\text{Li}_2\text{O}$  6—11;  $\text{BaO}$  25—32;  $\text{CaO}$  0,5—1;  $\text{P}_2\text{O}_5$  1,5—3,5 [33].

Стеклокерамика следующего состава, вес. %:  $\text{SiO}_2$  50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,1;  $\text{MgO}$  8,4;  $\text{CaO}$  33,5 имеет следующие характеристики: точка плавления 1360—1370 °С, КЛТР в незакристаллизованном виде  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , КЛТР после термообработки (кристаллизации) при температуре 1050 °С в течение 40 мин —  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . Прочность этой стеклокерамики на сжатие после кристаллизации увеличивается с 81 МПа до 153 МПа. Отмечено, что при увеличении степени закристаллизованности прочность увеличивается [34].

Стекло, имеющее состав, масс. %:  $\text{MgO}$  5—35;  $\text{CaO}$  0—35;  $\text{ZnO}$  0—25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—10;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0—25;  $\text{P}_2\text{O}_5$  6—10;  $\text{SiO}_2$  25—50, обладает КЛТР в диапазоне  $(8\text{—}12,5) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . Стекло не деформируется при многократном нагреве до 950 °С [35].

Стекло, имеющее состав, мол. %:  $\text{SiO}_2$  10—25;  $\text{V}_2\text{O}_5$  11—35;  $\text{BaO}$  6—25;  $\text{MgO}$  30—60, обладает КЛТР в диапазоне  $(9,4\text{—}13) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . КЛТР закристаллизованного стекла составляет  $11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , температура начала деформации под нагрузкой равна 700 °С [36].

Для стекол марок С113, 216 и 513, изготовленных из системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2 + \text{RO}$ , где  $\text{RO}$  —  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ , приведены следующие данные: КЛТР этих стекол составляет  $(10\text{—}12) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , а удельное объемное сопротивление при температуре 350 °С — не менее  $10^6\text{—}10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  [37].

Для стекла, в состав которого входят следующие компоненты, вес. %:  $\text{SiO}_2$  50,9—60,4;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,5—11,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,5—5,3;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,75—3,00;  $\text{Na}_2\text{O}$  6—15;  $\text{CaO}$  0—1,5;  $\text{ZnO}$  0—7,3;  $\text{BaO}$  0—12,9;  $\text{PbO}$  0—17,5, температура размягчения стекла составляет 596—634 °С, КЛТР изменяется в пределах  $(8,0—11,0) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  [38].

Стекло состава, вес. %:  $\text{SiO}_2$  40—50;  $\text{BaO}$  10—30;  $\text{PbO}$  10—30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5—3;  $\text{K}_2\text{O}$  не более 13;  $\text{NaF}$  не более 25;  $\text{Li}_2\text{O}$  не более 2, имеет температуру плавления 1200—1400 °С, КЛТР его равен  $10—14 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  [39].

Стеклокерамика имеет следующие характеристики: КЛТР  $(9—10) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  в интервале 25—300 °С, прочность на изгиб 17,7—42,2 МПа. В состав стеклокерамики входят кварц и сапфирин, равномерно диспергированный в стеклянной матрице. Содержание кристаллической фазы составляет более 75 %. Кристаллическая фаза получается при кристаллизации стекла состава, вес. %:  $\text{MgO}$  10—16;  $\text{B}_2\text{O}_3$  0,5—3,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20—28;  $\text{SiO}_2$  44—58;  $\text{TiO}_2$  3—9;  $\text{ZrO}_2$  3—7, причем сумма  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  равна 8—13 % [40].

На основании анализа приведенных данных можно сформулировать требования к герметику, используемому для герметизации ТОГЭ:

- газонепроницаемость для водорода и химическая стойкость в окислительной среде и водяном паре;
- высокое (не менее  $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) электрическое сопротивление при рабочей температуре ячейки;
- различие КЛТР с материалами соединяемых элементов ячейки не более, чем на  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ;
- вязкое поведение при рабочей температуре для релаксации термических напряжений;
- ограниченное химическое взаимодействие с соединяемыми материалами;
- хорошая смачивающая способность при пайке;
- долговременная стабильность при рабочей температуре, т. е. отсутствие ощутимого взаимодействия с соединяемыми материалами при температуре 1000 °С в течение ~50000 часов;
- возможность изменения вышеперечисленных свойств добавкой не реагирующих компонентов;
- отсутствие негативного влияния на эксплуатационные качества элементов сборки из-за переноса материала при испарении.

### ССЫЛКИ

1. Ippommatsu M. et al. / Abstracts of the Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, November 29. — December 2. — 1992. — P. 249.
2. Spah R.J. et al. / Там же. — P. 257.
3. Haug T. Joining Electrochemical High Temperature Components // Int. Conference on Joining Ceramic, Glass and Metal, Bad Nauheim. — 1989.
4. Erdle E. et al. / Abstracts of the Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, November 29 — December 2. — 1992. — P. 403.
5. Drenckhahn W. and Vollmar H.-E. / Там же. — P. 419.

6. Mogensen M. et al. / Там же. — Р. 399.
7. Kaneko S. et al. / Там же. — Р. 599.
8. Akiyama Y. et al. / Там же. — Р. 603.
9. Minh N.Q. et al. / Там же. — Р. 607.
10. Koide H. et al. Abstracts of the Fuel Cell Seminar, San Diego, California, November 28 — December 1. — 1994. — Р. 33.
11. Shiratori A. et al. / Там же. — Р. 37.
12. Takagi H. et al. / Там же. Р. 392.
13. Huijismans J.P.P. et al. / Там же. — Р. 499.
14. Yamauchi Y. et al. / Там же. — Р. 639.
15. Odegard R. / Там же. — Р. 658.
16. Erdle E.K. / Там же. — Р. 666.
17. Bloom I. et al. / Там же. — Р. 597.
18. Plomp L. and Huijismans J.P.P. Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems, Montreal, Quebec, Canada, July 9—13. — 1995. — Р. 388.
19. Stolten D. et al. / Там же. Р. 500.
20. Steele B.C.H. Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, October 3—7. — 1994. — Р. 375.
21. Stolten D. et al. / Там же. — Р. 5—17.
22. Bagger C. et al. / Там же. — Р. 691.
23. Erdle E.K. / Там же. — Р. 937.
24. Пат. 245687 СССР, МКИ G01 N 27/12. Оpubл. в Б.И. 17.11.69.
25. А.с. 1142783 СССР, МКИ G01 N 27/46. Оpubл. в Б.И. 31.07.79.
26. Заявка 2114542 ФРГ, МКИ С 04 В 37/0. Оpubл. в Б.И. 8.08.74.
27. Пат. 4208605 США, МКИ С 03 С 3/00. Оpubл. в Б.И. 17.06.80.
28. Заявка 1455428 Великобритания, МКИ С 03 С 3/22. Оpubл. в Б.И. 10.11.76.
29. Тахчиев С. и др. Керамические припои для горелок натриевых ламп высокого давления // Стекло и керамика. — 1990. — № 12. — С. 25—26.
30. Пат. 1.251.904 США, МКИ С 03 С 3/08. Оpubл. в Б.И. 31.10.69.
31. Заявка 21595313 Великобритания, МКИ С 03 С 3/04. Оpubл. в Б.И. 3.07.74.
32. Заявка 42 – 69433 Япония, МКИ С 03 С 3/02. Оpubл. в Б.И. 26.09.72.
33. Пат. 4135936 США, МКИ С 03 С 3/22. Оpubл. в Б.И. 23.01.79.
34. Бикбад И.Я. и др. Производство каменного литья из доменного шлака Череповецкого металлургического комбината // Стекло и керамика. — 1995. — № 1—2. — С. 36—40.
35. Пат. 4358541 США, Стекло и керамика. — 1995. — № 5. — С. 5—9.
36. Пат. 4355114 США, Стекло и керамика. — 1995. — № 5. — С. 5—9.
37. Бобкова Н.М. Стеклоэмали в электронной технике // Стекло и керамика. — 1995. — № 5. — С. 5—9.
38. Заявка 48–10606 Япония, МКИ С 03 С 3/04, Оpubл. в Б.И. 05.04.73.
39. Патент 3873329 США, МКИ С 03 С 3/04, Оpubл. в Б.И. 25.03.75.
40. А.с. 1026112 СССР, МКИ С 03 С 3/10.

Работа финансирована Сандийскими национальными лабораториями, США, контракт АQ–3351.