

# ВЫБОР БОРАТ–ЛАНТАНОВОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА ГАДОЛИНИЯ

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

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

Проведен выбор герметика для ТОТЭ с электролитом на основе CGO. Для исследования была выбрана часть пятикомпонентной системы, ограниченной содержанием ингредиентов, моль %: SrO 30—40; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30—50; SiO<sub>2</sub> 0—70. Данная система была разработана американскими специалистами. По результатам проведенных исследований наиболее удовлетворительные данные получены для герметика № 4. Его химический состав, моль % : SrO 40, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30, SiO<sub>2</sub> 10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.

Широкое применение в конструкциях ТОТЭ получил электролит YSZ, работающий в диапазоне температур 900—1000 °С. Такой температурный режим работы вместе с наличием окислительной среды ставит множество материаловедческих проблем и в том числе приводит к необходимости использования в батареях ТОТЭ дорогостоящих жаростойких материалов. Поэтому снижение рабочих температур ТОТЭ является одной из актуальных задач. К числу перспективных способов снижения рабочей температуры можно отнести применения других электролитов, в частности, протонпроводящие электролиты. Однако замена электролита влечет за собой необходимость решения вопросов герметизации конструктивных элементов ТОТЭ, связанных с выбором герметиков.

Требования к герметикам для ТЭ [1, 2], можно обобщить следующим образом:

- газонепроницаемость для водорода и химическая стойкость в окислительной среде и водяном паре;
- различие КЛТР соединяемых материалов не более  $0,2 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ ;
- вязкое состояние при рабочей температуре;
- ограниченное химическое взаимодействие с соединяемыми материалами;
- хорошая смачивающая способность при пайке;
- долговременная стабильность при рабочей температуре.

В рамках данной работы проводился выбор герметика для ТОТЭ с электролитом на основе CGO.

## 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований была выбрана часть пятикомпонентной системы, ограниченной содержанием ингредиентов, моль %: SrO 30—40; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30—50; SiO<sub>2</sub> 0—70. Сама система была разработана и выбрана

для исследований американскими специалистами из Аргоннской национальной лаборатории [3].

Сырьем для плавки герметиков являлись порошки химически чистых соединений с размером частиц не более 50 мкм:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Плавка составов массой 25—30 г проводилась в платиновых тиглях на воздухе при температурах 1450—1550 °С с выдержкой в течение 1,5—2 часов. После формирования дисков толщиной 2,5—2,8 мм из них вырезались алмазным инструментом образцы.

На первом этапе работ были выплавлены 11 составов с крайними значениями ингредиентов (табл. 1), для которых определялись по дилатометрической кривой, полученной на кварцевом дилатометре, величины КЛТР и температуры начала деформации под нагрузкой ( $T_d$ ).

Таблица 1

Химический состав герметиков

№ плавки	Содержание, моль %				
	SrO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	30	30	10	20	10
2	40	30	0	20	10
3	40	30	10	20	0
4	40	30	10	10	10
5	30	50	0	10	10
6	30	50	0	20	0
7	30	50	10	10	0
8	30	50	10	0	10
9	40	50	0	0	10
10	40	50	0	10	0
11	40	50	10	0	0

Методом ДТА определялось значение температуры стеклования ( $T_g$ ) (табл. 2).

На основании полученных данных были выбраны 3 состава (герметиков) для дальнейших исследований:

- определения вязкости герметиков в диапазоне 500—1000 °С;
- исследования зоны взаимодействия герметиков с подложкой из церата гадолиния;
- исследования фазовой стабильности при нагреве до 800 °С;
- термоциклирования паяных образцов из церата гадолиния и определения их герметичности;
- исследования химической стабильности герметиков при 800 °С в атмосфере влажных газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и воздуха.

Таблица 2

Значения КЛТР, температур  $T_d$  и  $T_g$  для герметиков

Номер герметика	Температура, °С		КЛТР, $\alpha \cdot 10^6, 1/°\text{C}$		Состояние герметика
	$T_g$	$T_d$	20—500 °С	20— $T_d$ °С	
1	580	670	8,5	9,3	стекло
2	280	645	9,6	10,4	стеклокерамика
3	340	620	8,0	9,1	стекло
4	700	620	9,6	11,0	стеклокерамика
5	580	605	8,6	9,6	стеклокерамика
6	590	590	7,1	8,0	стекло
7	610	630	7,7	9,9	стекло
8	620	615	9,6	12,3	стекло
9	690	835	6,5	6,8	стеклокерамика
10	580	570	9,3	11,0	стекло
11	630	635	9,9	10,5	стекло

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для CGO значение КЛТР в диапазоне 20—800 °С составляет  $12,1 \cdot 10^{-6} 1/°\text{C}$ . Наиболее близки к CGO по значению КЛТР герметики № 4, 8, 10 и 11 (условный номер герметика соответствует номеру плавки). Учитывая  $T_g$  и  $T_d$ , которые должны лежать в пределах 500—700 °С [1], для дальнейших исследований были выбраны составы № 4, 8 и 10.

Исследования взаимодействия герметиков с подложкой из CGO проводились на поперечных шлифах с использованием установок "JXA-5A" и "JAMP-30" (Япония). Исследования показали, что в случае использования герметика № 4 церий и гадолиний диффундируют в герметик на глубину 50—60 мкм, стронций и, в меньшей степени, лантан диффундируют из герметика в подложку на глубину до 60 мкм. То есть, общая зона взаимодиффузии составляет 120—135 мкм (рис. 1). В случае герметика № 8 лантан и стронций диффундируют в подложку до 40 мкм. На границе "герметик № 10 — подложка" зона взаимодействия не обнаружена. Однако диффузия стронция в подложку составляет 30—50 мкм.

Измерения вязкости герметиков № 4, 8 и 10 при температуре от 500 до 1000 °С проводились путем измерения скорости прогиба образца [1]. Образцы представляли собой бруски размером  $2,5 \times 2,5 \times 25$  мм.

Согласно графикам зависимости вязкости герметиков от температуры (рис. 2) вязкость герметика № 4 при 800 °С находится на уровне, близком к вязкости герметика, признанного как наиболее приемлемым для ТЭ [1].

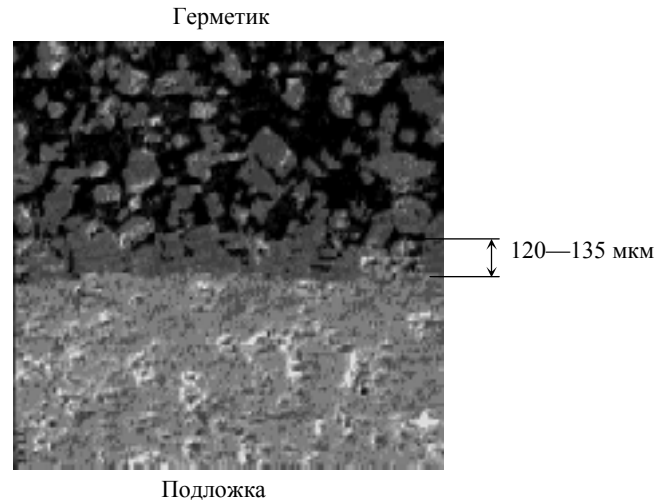


Рис. 1. Поперечный микрошлиф границы герметик № 4 — подложка CGO

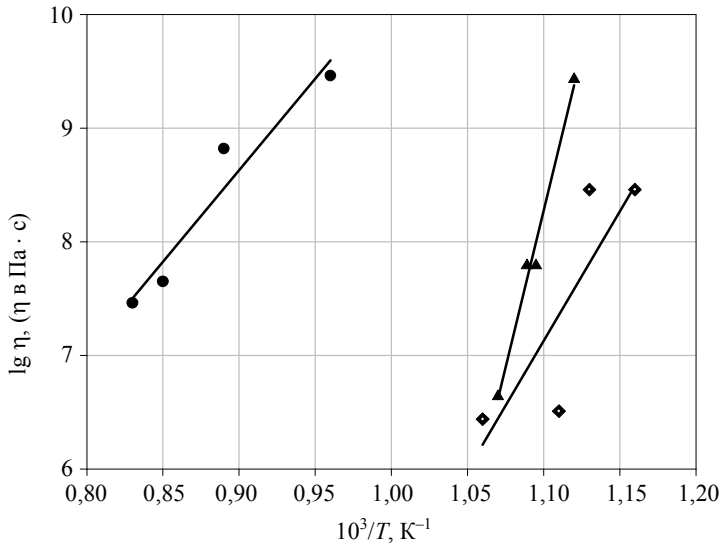


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости герметиков:

◆ — герметик № 10; ▲ — герметик № 8; ● — герметик № 4

Кинетика кристаллизации герметиков в диапазоне температур 500—800 °С и их структура изучались с помощью рентгеновских дифрактометра и ОЖЕ-микронзонда (AUGER MICROPROBE) "JAMP-30" с энергодисперсионным детектором и анализирующей системой AN10.000. Идентификация дифрактограмм выполнена с использованием картотеки JCPDS.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в исходном состоянии герметик № 10 является аморфным, а № 4 и № 8 имеют незначительное количество кристаллической составляющей (не более 5 %).

Штрих–дифрактограммы образцов после нагрева приведены на рис. 3.

Таким образом, кристаллизация герметиков на поверхности происходит при следующих температурах:

№ 4 — 500 °С;

№ 8 — 600—700 °С;

№ 10 — 700—800 °С.

Оценка герметичности соединений, выполненных герметиками № 4, 8 и 10 проводилась по схеме, показанной на рис. 4. Чувствительность данного метода контроля находится на уровне  $\sim 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$ . Соединение деталей из СГО (двух полудисков) проводилось в печи сопротивления при температурах: для № 10 — 1020 °С, для № 4 и № 8 — 1075 °С. Время пайки — 30 мин. Испытания образцов показали, что на соединениях, выполненных герметиком № 4, течей не обнаружено. Соединения с герметиками № 8 и 10 имели дефекты в шве в виде пор. Величина потока гелия через них находится на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$ .

Термоциклирование образцов в диапазоне температур 20—800—20 °С, показало, что соединения с герметиком № 4 выдержали без разрушения 10 термоциклов. Соединения с герметиком № 10 разрушились после 4—5 циклов, а № 8 — 8—9 циклов.

Газопроницаемость соединений с герметиком № 4 по водороду при 800 °С находится на уровне  $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{атм} \cdot \text{с}$ .

Оценку химической стабильности герметиков проводили гравиметрическим способом (по изменению массы исследуемого образца). В качестве рабочих газов были использованы: влажный воздух, водород и  $\text{CO}_2$ . Температура испытаний составляла  $\sim 800$  °С. Время выдержки образцов — 500 часов. В результате исследований химической стабильности получены следующие основные результаты. Герметик № 4 химически устойчив в среде водорода — потеря массы не отмечена. В среде воздуха и  $\text{CO}_2$  зафиксирована небольшая (до 0,15 %) потеря массы образцов. При этом основная часть этой величины приходится на первые 6 часов выдержки. Герметики № 8 и № 10 во всех исследованных средах теряют массу чуть больше — максимальное значение потери составляет 0,5 % для герметика № 8 в среде водорода, что говорит об их меньшей химической стойкости. Но в целом химическую стойкость герметиков № 4, 8 и 10 можно считать удовлетворительной.

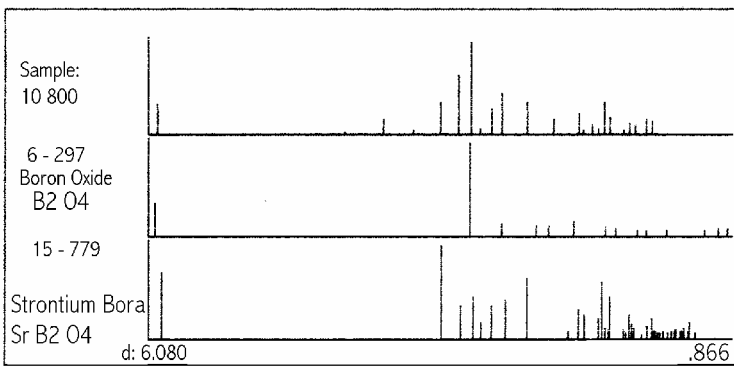
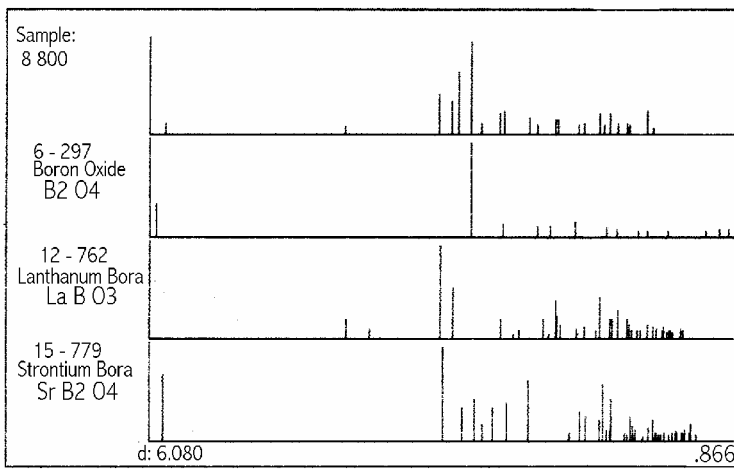
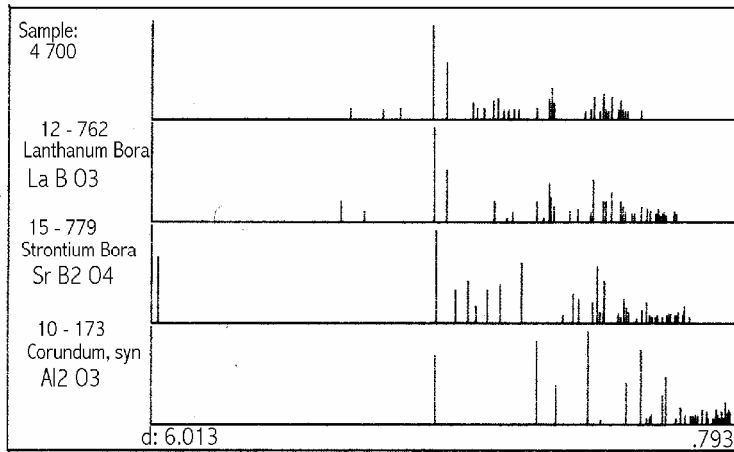


Рис. 3. Штрих-дифрактограммы образцов герметиков после нагрева

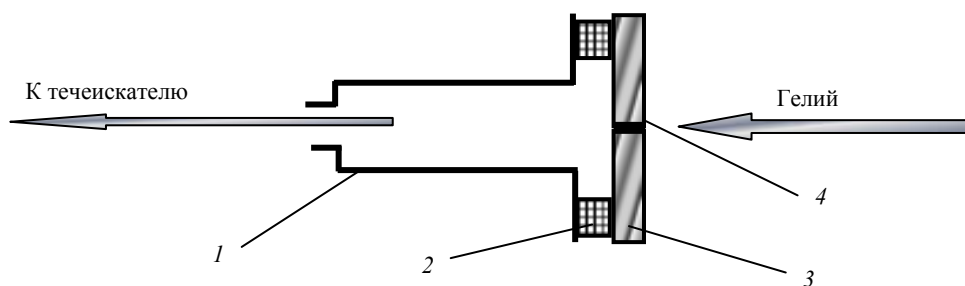


Рис. 4. Схема испытаний на герметичность:

1 — оправка; 2 — резиновое уплотнение; 3 — испытуемый образец; 4 — герметик

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам всех проведенных исследований можно сказать, что наиболее удовлетворительные данные получены для герметика № 4. Его химический состав, моль %: 40 SrO; 30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 SiO<sub>2</sub>; 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Этот герметик представляет собой стеклокерамику, которая имеет следующие характеристики:

- температура начала деформации под нагрузкой  $T_d$  — 620 °С;
- температура стеклования  $T_g$  — 700 °С;
- температура оплавления острой кромки  $T_{опл}$  — 925 °С;
- температура интенсивного растекания  $T_p$  — 1035 °С;
- температура полного растекания  $T_{пр}$  — 1065 °С;
- коэффициент растекания  $K_p$  — 0,094;
- краевой угол смачивания  $\theta$  — 15°;
- КЛТР в диапазоне температур 20—500 °С —  $9,6 \cdot 10^{-6}$  1/°С;
- КЛТР в диапазоне температур 20— $T_d$  °С —  $11,0 \cdot 10^{-6}$  1/°С.

В диапазоне температур 765—935 °С  $\lg \eta$  ( $\eta$  — вязкость в Па · с) изменяется от 9,5 до 7,5.

Отмечается взаимодействие компонентов герметика № 4 с подложкой из церата гадолиния. Максимальная зона взаимодействия составляет 120—135 мкм. Церий и гадолиний диффундируют в герметик на глубину 50—60 мкм, а из герметика в подложку проникает в основном стронций на глубину до 60 мкм.

В исходном состоянии герметик № 4 имеет незначительное количество кристаллической фазы. При температуре 500 °С количество кристаллической фазы значительно увеличивается.

Герметичность паяных соединений образцов из церата гадолиния, выполненных герметиком № 4, находится на уровне  $1 \cdot 10^{-10}$  м<sup>3</sup> · Па/с. При температуре 800 °С расчетное значение коэффициента газопроницаемости по водороду для паяного образца составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/атм · с.

Герметик № 4 химически устойчив в среде водорода — потеря массы за время выдержки образцов в течение 500 часов при температуре 800 °С не отмечена. В среде влажного воздуха и CO<sub>2</sub> при этих же условиях зафиксирована небольшая (до 0,15 %) потеря массы образцов. При этом основная доля этой величины приходится на первые 6 часов выдержки.

Изученная пятикомпонентная оксидная система в определенной степени универсальна. Она представляет интерес для специалистов, занимающихся проблемами высокотемпературной герметизации металлических и керамических материалов, в том числе и не связанных с топливными элементами. Так, герметик № 6 может быть использован при соединении алюмооксидной керамики с металлами: титаном, молибденом, танталом и др. В предварительных опытах по смачиванию керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, титана, тантала и молибдена была зафиксирована исключительная смачивающая способность. В наибольшей степени это проявилось на титане. Оценочные расчеты показали (и это было подтверждено пробными экспериментами), что возможно использование герметика № 6 для соединения деталей из керамики и металла, например, для высокотемпературного герметичного электропрохода. Обращает на себя внимание тот факт, что после пайки герметик № 6 сохраняет свой первоначальный (прозрачный) вид, что указывает на его высокую стойкость к кристаллизации.

### ССЫЛКИ

1. Kueper T.W., Bloom J.D., Krumpelt M. Sealants for Solid Oxid Fuel Cells. An EPRI/GRI Fuel Cell // Workshop on Fuel Cell Technology Research and Development. — April 2–3. — 1996, Tempe, Arizona.
2. Stolten D. Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum. — October 3–7. — 1994. — P. 517.
3. Патент США № 5,453,331,9/26/95.

Работа финансирована Аргоннской национальной лабораторией, Аргонн, США, контракт IPP-ANL-057-RS.