

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Вятский государственный университет»

На правах рукописи



Крайнова Дарья Андреевна

**АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент кафедры ТЭП
Кузьмин Антон Валериевич

Киров – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1 Твердооксидные топливные элементы	16
1.2 Герметики для ТОТЭ	21
1.3 Герметики на основе стекол.....	25
1.3.1 Коммерческие герметики на основе стекол	50
1.4 Заключение к главе 1	54
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ.....	55
2.1 Препаративные методы	55
2.1.1 Синтез стекол.....	55
2.1.2 Получение стеклополимерных материалов.....	55
2.2 Физико-химические методы анализа	56
2.2.1 Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	56
2.2.2 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	56
2.2.3 Рентгенофазовый анализ	57
2.2.4 Дилатометрия	58
2.2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	59
2.2.6 Оптическая нагревательная микроскопия	59
2.2.7 Растровая электронная микроскопия	59
2.3 Проведение длительных испытаний	60
ГЛАВА 3. СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$	61

3.1 Влияние изменения соотношений модифицирующих и стеклообразующих оксидов на свойства стекол.....	61
3.2 Поведение стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в контакте с функциональными материалами.....	70
3.3 Влияние добавок оксида церия и оксида хрома на свойства стекол	76
3.4 Изучение кинетики кристаллизации стеклогерметика SAN-2	86
3.5 Процессы, протекающие на границах между герметиком SAN-2 и функциональными материалами	89
3.6 Применение стеклогерметика SAN-2	95
3.7 Заключение к главе 3	96
ГЛАВА 4. СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ С НИЗКОЙ СКЛОННОСТЬЮ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	99
4.1 Влияние соотношения оксидов циркония и иттрия на свойства стекол...	99
4.2 Влияние концентрации оксида иттрия на кристаллизацию стекол	107
4.3 Процессы, протекающие на границах между герметиком SZY-3 и функциональными материалами	110
4.4 Применение стеклогерметика SZY-3	122
4.5 Заключение к главе 4	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время одной из наиболее острых экологических проблем, на решение которой направлены усилия мирового сообщества, является загрязнение атмосферы углекислым газом. Чтобы снизить количество вредных выбросов, обусловленных низкоэффективными процессами сжигания углеводородного топлива, мировое сообщество совершает переход от традиционных методов генерации энергии к более экологичным. Одним из наиболее перспективных направлений «альтернативной энергетики» является создание автономных источников прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую при помощи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1].

Высокая эффективность ТОТЭ, позволяющая повысить их КПД до 80%, в том числе за счёт использования выделяющейся в ходе работы теплоты, в совокупности с высокой экологичностью обуславливает проведение непрерывных исследований в области разработки и совершенствования основных функциональных материалов – электролитов, электродов и интерконнекторов. Тем не менее, надежность устройств и их финальная мощность также зависит от герметизирующих материалов, используемых для соединения единичных элементов в батарее. Выбор герметиков определяется видом конструкции, свойствами соединяемых материалов и рабочими условиями ТОТЭ.

Разработка герметизирующих материалов является сложной задачей, поскольку они должны обладать не только термомеханической совместимостью с материалами ТОТЭ при высоких температурах (700-900°C для традиционных конструкций), но и сохранять её в течение всего срока службы. Стекла и стеклокерамики получили широкое распространение как герметизирующие материалы несмотря на то, что они подвержены изменению фазового состава и термических свойств в процессе эксплуатации, а также

могут взаимодействовать с сочленяемыми функциональными материалами. Поэтому, для разработки надежного стеклогерметика нужно рассматривать не только исходные термические свойства стекол, которые включают в себя характеристические температуры и термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), но и изменения, происходящие в стекле в ходе длительной высокотемпературной выдержки. Изменения зависят, как от процессов кристаллизации в самом стекле, так и от реакционной способности соединяемых материалов и их химической совместимости.

Высокотемпературные стёкла, не содержащие в составе оксида бария, обладают рядом преимуществ: их кристаллизация более прогнозируема, а разнообразие образующихся кристаллических фаз невелико. Как следствие, такие стекла менее подвержены изменению свойств в ходе эксплуатации, в отличие от барий-содержащих стекол, процессы кристаллизации которых сложны, а влияние образующихся в ходе кристаллизации фаз на свойства герметика трудно прогнозируемо из-за формирования фаз, имеющих ряд модификаций с различной величиной ТКЛР. Кроме того, не содержащие оксид бария стекла меньше подвержены кристаллизации, поэтому её можно контролировать. Например, введение небольших добавок оксида иттрия может увеличить стабильность соединения за счёт подавления процессов кристаллизации [2–4].

В настоящий момент все представленные на рынке варианты коммерческих герметиков, зарекомендовавших себя при создании энергоустановок на основе ТОТЭ, являются зарубежными, что затрудняет их применение в разрабатываемых в России устройствах. Поэтому, необходимо проводить работы по поиску новых составов стеклогерметиков, удовлетворяющих предъявляемым к таким материалам требованиям, и исследованию их свойств в контакте с отечественными функциональными материалами, чего не было сделано ранее.

Степень разработанности темы исследования. Существует множество работ, направленных на разработку составов герметиков на основе

стекол и стеклокерамик, по результатам которых сформулированы рекомендации для их применения в высокотемпературных электрохимических устройствах. Однако, зачастую, такие материалы не удовлетворяют требованиям по термической совместимости, а поведение герметиков в контакте с сочленяемыми материалами в условиях, моделирующих работу ТОТЭ не исследуется, что не позволяет сделать выводы об их надёжности. Таким образом, реальное соответствие большинства герметизирующих материалов на основе стёкол и стеклокерамик требованиям, предъявляемым к герметикам для ТОТЭ, не доказано.

Цель настоящей работы – установление закономерностей изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол с разной склонностью к кристаллизации в зависимости от химического состава и внешних условий; выявление оптимальных составов для применения в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов.

Для достижения заявленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление влияния соотношений стеклообразующих и модифицирующих оксидов, а также введения оксидов хрома и церия на термические свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ и их химическую стабильность в контакте с металлическим интерконнектором.

2. Исследование процессов кристаллизации в стекле состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) в условиях длительной термообработки и выявление их влияния на величину ТКЛР.

3. Выявление процессов химического взаимодействия и кристаллизации, протекающих на границах соприкосновения стеклогерметика $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) с материалами электролита, анода и интерконнектора в условиях работы ТОТЭ.

4. Установление влияния соотношения Y_2O_3/ZrO_2 на термические свойства и кристаллизацию стекол системы $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-CaO-Na_2O-Y_2O_3$.

5. Выявление процессов кристаллизации и химического взаимодействия в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ стеклогерметика состава $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-6,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-4Y_2O_3$ (мас. %) в условиях работы ТОТЭ.

6. Установление принципиальной возможности применения разработанных стеклогерметиков составов $54,39SiO_2-11,26Al_2O_3-5,02CaO-13,78Na_2O-12,37MgO-1,67K_2O-0,90B_2O_3-0,61Y_2O_3$ и $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-6,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-4Y_2O_3$ для герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для конструкций с несущим электролитом и анодом.

Научная новизна диссертации. Впервые синтезированы стекла составов $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-(10,6-x)ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-xY_2O_3$ ($x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$ мас. %) и стекла системы $SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-Y_2O_3$ с различным соотношением стеклообразующих, модифицирующих оксидов и добавками оксидов хрома и церия.

Выявлены особенности фазообразования в стекле состава $54,39SiO_2-11,26Al_2O_3-5,02CaO-13,78Na_2O-12,37MgO-1,67K_2O-0,90B_2O_3-0,61Y_2O_3$ (мас. %) во время длительной термообработки и установлена зависимость величины ТКЛР от соотношения аморфной и кристаллической фаз.

Для стекол системы $SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-Y_2O_3$ установлено, что состав, содержащий 4 мас. % Y_2O_3 , обладает наименьшей склонностью к кристаллизации в условиях длительной высокотемпературной выдержки.

Для стеклогерметиков с низкой склонностью к кристаллизации впервые продемонстрировано существенное влияние состава газовой фазы на процессы химического взаимодействия и интенсивность фазообразования в области контакта стеклогерметика с металл-содержащими функциональными материалами ТОТЭ.

Продemonстрирована принципиальная возможность коммутации трубчатых ТОТЭ с различной несущей основой с использованием разработанных составов стеклогерметиков.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость заключается в установленных закономерностях изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол в зависимости от химического состава и внешних факторов, в том числе в условиях контакта с различными функциональными материалами ТОТЭ для стеклообразующих систем $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ с разной склонностью к кристаллизации.

Практическая значимость работы определяется достигнутыми результатами, которые будут востребованы при создании трубчатых твердооксидных топливных элементов, как с несущим электролитом YSZ, так и с несущим анодом Ni-YSZ:

- Получены стеклокерамические материалы системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ для применения в высокотемпературных ТОТЭ с несущим электролитом YSZ с использованием Crofer22APU в качестве интерконнектора.
- Получены стеклогерметики системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ для применения в среднетемпературных ТОТЭ на несущем аноде Ni-YSZ с использованием Fe-Ni сплава в качестве интерконнектора.
- Изготовлены лабораторные образцы конструкций из нескольких единичных элементов ТОТЭ с использованием стеклогерметиков составов $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ и $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6,6\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %).

Методология и методы исследования. Стекла получены традиционным методом отливки расплава. Стеклополимерные пленки получены путем смешивания порошка стекла с органическим связующим. Для определения химических составов стекол использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и рентгенофлуоресцентной

спектроскопии. Определение фазового состава стеклокристаллических образцов и подтверждение аморфности стекол проведено с помощью рентгенофазового анализа. Коэффициенты термического расширения стекол и стеклокристаллических материалов определены методом высокотемпературной дилатометрии. Температуры стеклования и кристаллизации полученных стекол определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Поведение стеклогерметиков при нагреве исследовано методом оптической нагревательной микроскопии. Растровая электронная микроскопия использовалась для исследования процессов, происходящих в стеклах и на границе стекло|функциональный материал ТОТЭ в процессе высокотемпературной выдержки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Среди исследованных стёкол с высокой склонностью к кристаллизации оптимальными термическими свойствами и химической стабильностью в контакте с металлическим интерконнектором обладает герметик состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %). Модификация стекла данного состава путём введения в его состав оксидов хрома и церия не приводит к улучшению свойств герметика.

2. В ходе длительной выдержки герметика состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ в контакте с функциональными материалами ТОТЭ (Crofer22APU|SAN-2|YSZ) выявлено, что в окислительной атмосфере происходит диффузия Cr^{3+} сквозь слой стеклогерметика с образованием CrAlO_3 на границе с YSZ спустя 500 ч. В восстановительной атмосфере значительной диффузии элементов из сплава в стеклогерметик не наблюдается.

3. Замещение оксида циркония на оксид иттрия в стёклах системы $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(10,6-x)\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ значительным образом влияет на процессы кристаллизации: составы с $x > 4$ мас.%

демонстрирую большую склонность к кристаллизации, чем составы с $x \leq 4$ мас. %.

4. Величина ТКЛР стекла состава $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6,6\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}4\text{Y}_2\text{O}_3$ остаётся неизменной после 1000 ч выдержки в условиях работы ТОТЭ благодаря сохранению аморфности. Однако, несмотря на отсутствие кристаллизации в объёме, поведение стеклогерметика в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ в значительной степени зависит, как от природы функционального материала, так и от состава газовой фазы.

5. Стеклогерметики составов $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ и $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6,6\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}4\text{Y}_2\text{O}_3$ обладают необходимыми функциональными свойствами и позволяют реализовать технологию герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для вариантов с несущим электролитом и анодом, соответственно.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), спектрометре Lab Center XRF-1800 (Shimadzu, Япония), дифрактометрах XRD 7000 Maxima (Shimadzu), D/MAX2200VL/PC (Rigaku, Япония), ДРОН-3 (Буревестник, Россия), термоанализаторе STA 449 F1 JUPITER (NETZSCH, Германия), оптической дилатометрической платформе ODP 868 (TA Instruments, США), растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях всероссийского и международного уровня, а именно Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2017), Пятой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их

основе" (Суздаль, 2018), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018), 15th International Conference on Inorganic Membranes (Dresden, 2018), XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2019), Шестой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2019), 22nd Conference on Solid State Ionics (PyeongChang, 2019), Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020), Третьей Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (Санкт-Петербург, 2021), Восьмой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2021).

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, приравненных к журналам из списка ВАК, и тезисах докладов 11 российских и международных конференций.

Личный вклад соискателя. Анализ литературных данных, синтез и приготовление образцов, измерения методом оптической нагревательной микроскопии, обработка и анализ экспериментальных данных выполнены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в постановке целей и задач, выборе объектов исследования, дилатометрических исследованиях, интерпретации полученных в ходе исследования результатов и подготовке публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), описания методик исследования

(Глава 2), результатов исследований и их обсуждения (Главы 3, 4), заключения, перечня сокращений и списка цитируемых источников литературы, включающего 159 наименований. Материал изложен на 147 страницах машинописного текста и включает 40 рисунков и 15 таблиц.

Результаты проведенного исследования соответствуют п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п.9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п.12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) и требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней».

Основные публикации по теме диссертационной работы

Статьи

1. **Крайнова Д. А.**, Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, С. Т. Жаркинова, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин, В. А. Еремин, Е. А. Шерстобитова, С. В. Першина, М. В. Дяденко, Xiaoa Zhang, Shengling Jiang // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – №. 8. – С. 1047-1053.

2. Saetova N. S. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells. / N. S. Saetova, **D. A. Krainova**, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkinova, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, N. I. Moskalenko, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko, S. Ghosh // J. Mat. Sci. – 2019. –V. 54. – №. 6. – P. 4532-4545.

3. **Krainova D. A.** Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition / **D. A. Krainova**, N. S. Saetova, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, V. A.

Eremin, M. V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – №. 4. – P. 5193-5200.

4. **Krainova, D. A.** Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / **D. A. Krainova**, N. S. Saetova, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, I. G. Polyakova, A. V. Kuzmin // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – №. 7. – P. 8973-8979.

5. **Крайнова Д. А.** Влияние добавок оксида хрома на стабильность стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, Н. С. СаETOва, А. С. Фарленков, С. А. Беляков, А. В. Кузьмин // *Журнал прикладной химии.* – 2021. – Т. 94. – №. 3. – С. 338-345.

6. **Krainova D. A.** Behaviour of 54.4 SiO₂-13.7 Na₂O-1.7 K₂O-5.0 CaO-12.4 MgO-0.6 Y₂O₃-11.3 Al₂O₃-0.9 B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / D. A. Krainova N. S. Saetova, I. G. Polyakova, A. S. Farlenkov, D. A. Zamyatin, A. V. Kuzmin // *Ceram. Int.* – 2022. – V. 48. – №. 5. – P. 6124-6130.

Тезисы докладов

1. **Крайнова Д. А.** Влияние оксида церия на свойства алюмосиликатных стеклокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, С. Т. Жаркинова, Н. С. СаETOва, А. А. Расковалов, В. А. Еремин, Е. А. Шерстобитова, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин // *Материалы Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование».* Минск, Республика Беларусь. – 2017. – С. 252-254.

2. **Крайнова Д. А.** Стеклогерметики системы SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂-CaO-Na₂O-Y₂O₃ для твердооксидных топливных элементов / **Д. А. Крайнова**, А. Г. Кушпелев, С. Т. Жаркинова, А. А. Расковалов, Н. С. СаETOва, Н. И. Москаленко, А. С. Фарленков, М. В. Дяденко, А. В. Кузьмин // *Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики».* Санкт-Петербург, Россия. – 2017. – С. 93.

3. **Крайнова Д. А.** Новые некристаллизующиеся алюмосиликатные стеклогерметики для высокотемпературных электрохимических устройств / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник трудов Пятой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". Суздаль, Россия. – 2018 – С. 153-155.

4. **Крайнова Д. А.** Свойства алюмосиликатных стелокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва, Россия. – 2018. – С. 471-474.

5. **Крайнова Д. А.** Исследование стеклокерамических герметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. В. Кузьмин, А. А. Расковалов, М. В. Дяденко // Тезисы докладов XVII всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. ан СССР Н. А. Торопова. Санкт-Петербург, Россия. – 2018. – С. 39.

6. Kuzmin A.V. Modification of alumina-silica glass-ceramic materials for solid oxide fuel cell / A.V. Kuzmin, **D. A. Krainova**, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkinova, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, V. A. Eremin, N. I. Moskalenko, E. A. Sherstobitova, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko // Abstracts of 15th International Conference on Inorganic Membranes. Dresden, Germany. – 2018. – P. 254.

7. **Крайнова Д. А.** Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин // Сборник трудов шестой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка, Россия. – 2019. – С. 209-211.

8. **Крайнова Д. А.** Исследование стабильности алюмосиликатных стеклогерметиков при рабочей температуре ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, А. В. Кузьмин // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург, Россия. – 2019. – С. 276.
9. Saetova N. Glass Sealants for Proton Ceramic Fuel Cells / N. Saetova, **D. Krainova**, V. Vorotnikov, A. Kuzmin // 22nd Conference on Solid State Ionics. –PyeongChang, South Korea. – 2019. <http://sigongji.ssi-22.org/abstract/P-TUE-167.pdf>
10. **Крайнова Д. А.** Стеклогерметики для ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом / **Д. А. Крайнова**, Н.С. Саетова, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук, И.Г. Полякова, А.В. Кузьмин // Сборник трудов Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка, Россия. – 2020. – С. 148-149.
11. **Крайнова Д. А.** Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ / **Д. А. Крайнова**, Н. С. Саетова, И. Г. Полякова, А. В. Кузьмин. // Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021. – Санкт-Петербург, Россия. – 2021. – С. 63-64.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Твердооксидные топливные элементы

Необходимость постоянного повышения эффективности получения энергии и стремление получать энергию более чистым путем привели к разработке топливных элементов (ТЭ). Большая эффективность ТЭ в сравнении с другими источниками энергии связана с прямым преобразованием химической энергии топлива в электрическую, благодаря чему их суммарный КПД может достигать 90% [5]. С экологической точки зрения работа ТЭ выгодно отличается низким уровнем выбросов, благодаря отсутствию в ней процессов сжигания. Кроме того, в качестве преимуществ можно выделить возможность автономной работы, низкие требования к чистоте топлива и разнообразие возможных применений.

Для разных задач оптимально применение разных видов топливных элементов. Топливные элементы различаются по типу электролита и рабочей температуре. К низкотемпературным ТЭ относят полимерные электролитные мембраны (60 – 110°C), щелочные топливные элементы (70 – 130°C) и топливные элементы с прямым окислением метанола (70 – 130°C). К средне- и высокотемпературным относят ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом (550 – 650°C) и твердооксидные и топливные элементы (ТОТЭ, 500 – 1000°C) [6]. Благодаря высоким показателям мощности и эффективности (до 2000 кВт и КПД до 72%) разработка и развитие ТОТЭ получили широкое распространение [6]. Кроме того, в качестве топлива для ТОТЭ можно использовать не только водород, но и углеводороды разной чистоты благодаря устойчивости к обычным примесям ископаемого топлива из-за высокой рабочей температуры [7].

Согласно схеме, иллюстрирующей принцип работы ТОТЭ (Рисунок 1.1), электрохимическая ячейка состоит из трех основных функциональных элементов – электролита, катода и анода. Ионы кислорода (O^{2-}) перемещаются

от катода к аноду через электролит под действием градиента химического потенциала кислорода. Для обеспечения непрерывной миграции O^{2-} через электролит, кислород из газовой фазы поступает со стороны катода в кристаллическую решетку электролита, покидает ее со стороны анода и вступает в реакцию с топливом. Катодная реакция восстановления кислорода (преобразования O_2 в O^{2-}) идет с поглощением электронов, которые вместе с H_2O и CO_2 образуются на аноде при взаимодействии водорода или углеводородного топлива с O^{2-} , передаваемым со стороны анода через электролитную мембрану. Электроны, высвобождаемые в реакции окисления топлива, через внешнюю нагрузку перемещаются к катоду для участия в реакции восстановления кислорода, генерируя тем самым электрический ток.

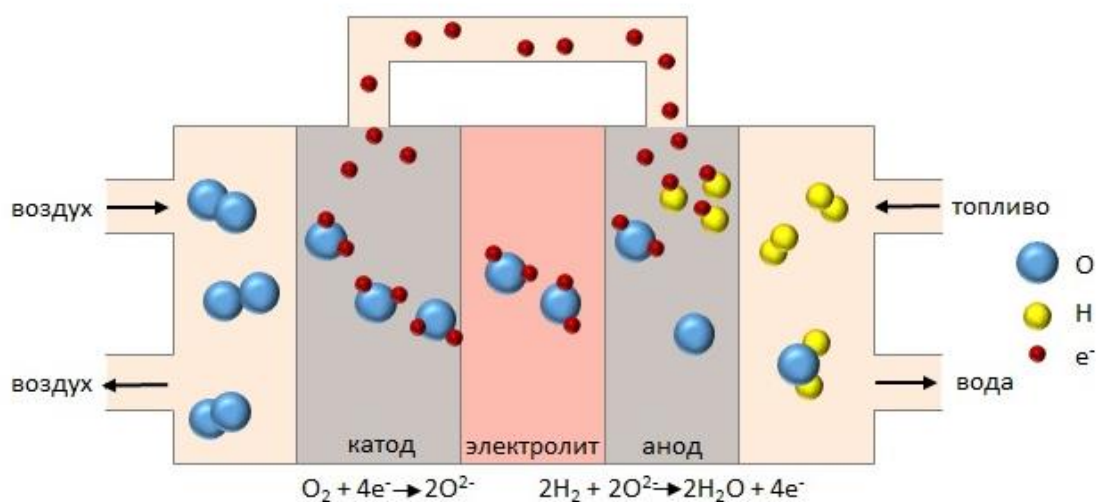


Рисунок 1.1 – Схема работы ТОТЭ

В общем виде конструкция ТОТЭ представляет собой единичные элементы, состоящие из керамических электролита и электродов, которые соединены в стеки через металлические интерконнекторы. Наиболее распространенными являются 2 типа геометрии ТОТЭ: планарная (плоская) и трубчатая, схемы которых представлены на рисунке 1.2. Первый тип конструкции более прост в изготовлении, кроме того, планарные ТОТЭ имеют более низкую стоимость и высокую удельную мощность из-за более коротких путей перемещения электронов, проходящих от анода к катоду [8]. Однако,

требования к термической стабильности материалов такой геометрии довольно жесткие, а для того, чтобы отделить воздушный поток от топливного газа в аноде требуется герметизация больших площадей [7]. Трубчатые ТОТЭ показывают лучшую стабильность при термоциклировании и во время работы, благодаря меньшей площади герметизации. Стабильность и портативность обеспечивают более широкое применение трубчатых ТОТЭ особенно в переносных устройствах [7].

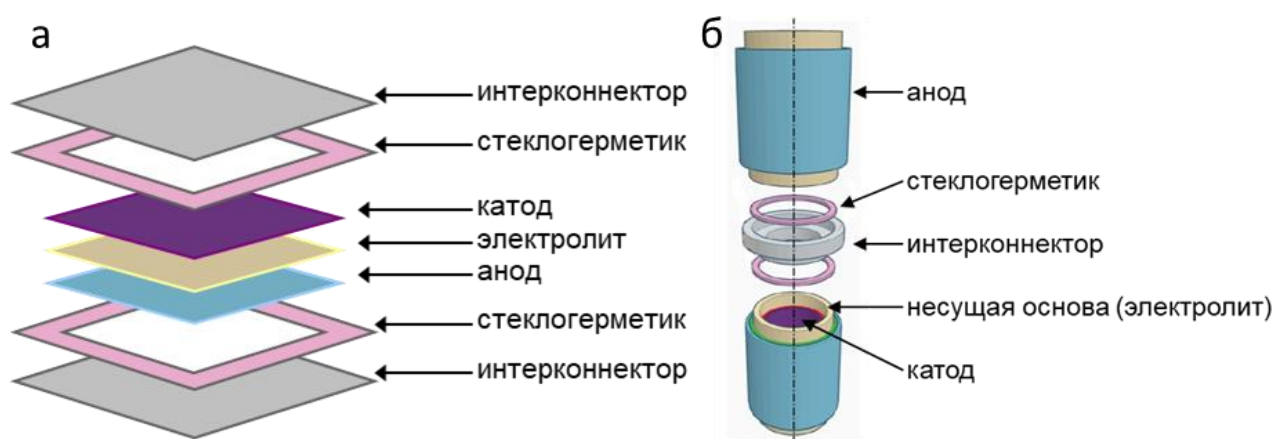


Рисунок 1.2 – Схема планарного (а) и трубчатого [9] (б) ТОТЭ

В настоящее время, множество исследований направлено на повышение эффективности трубчатых ТОТЭ, которое может быть осуществлено как за счёт разработки функциональных материалов (электролита, анода и катода) с улучшенными свойствами, так и изменения несущего слоя. С точки зрения несущей конструкции [10], выделяют ТОТЭ на несущем электролите [11], аноде [12], катоде [13] или интерконнекторе [14]. В таких конструкциях несущий компонент ячейки толще других примерно на 1-5 мм [6], что обеспечивает механическую поддержку ячейки. Повышение производительности, улучшение механической прочности и снижение стоимости ячейки достигается меньшей толщиной других компонентов, которая находится в диапазоне 5-50 мкм [6]. Механическая прочность единичного элемента сильно зависит от согласованности ТКЛР материалов, в

противном случае появляются трещины или поры от избыточного термомеханического напряжения [6].

Большой интерес в настоящее время направлен на конструкции с несущим электролитом и несущим анодом благодаря простоте их изготовления, хорошей механической прочности, газонепроницаемости и стабильности в рабочих условиях. В большинстве случаев в качестве электролита используют керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) или скандия (SSZ). Основным преимуществом такого материала является исключительная стабильность как в окислительной, так и в восстановительной среде. Однако, они обладают хорошей ионной проводимостью только при высоких температурах (порядка 900 – 1000°C), что приводит к снижению мощностных характеристик ТОТЭ при меньших рабочих температурах и большой толщине электролита. Существует тенденция к снижению рабочей температуры таких конструкций для повышения эффективности при меньших температурах, что позволит использование менее дорогих материалов в конструкции (например, интерконнекторов). Многообещающими материалами электролита считаются допированный гадолинием (GDC) или самарием оксид церия (SDC), чья кислородная проводимость примерно в 5 раз выше, чем у YSZ при 700°C [15]. Также повышение эффективности возможно при снижении толщины электролита до 15 мкм и менее [7], что вполне возможно при выборе другого материала в качестве несущей основы.

В качестве несущей основы конструкции с поддерживающей анодной подложкой чаще всего выступают керметы, представляющие собой композитные материалы, состоящие из металла и керамики. Наиболее распространённым являются керметы на основе оксида никеля, который восстанавливается до металлического никеля при работе в среде топлива, и используемых электролитных керамик; наибольшее распространение получил материал на основе композита NiO-YSZ, однако также встречаются такие керметы как NiO-GDC и NiO-SSZ, в зависимости от используемого

электролита. Преимуществом керметов является высокая электропроводность при малых омических потерях. Однако, существенным недостатком таких материалов является высокое тепловое расширение NiO и изменение объема кермета при восстановлении анода во время работы, что повышает возможность растрескивания материалов при начале работы и последующей эксплуатации ТОТЭ. Данные проблемы могут быть решены через контроль толщины и микроструктуры материалов, а также подбора содержания NiO в композите NiO-YSZ [1, 17].

Меньшее распространение получили ТОТЭ на несущем катоде и интерконнекторе. Первая гибридная система с высокой эффективностью с использованием трубчатых единичных элементов с поддерживающей катодной подложкой была разработана компанией Siemens Westinghouse (США) [17]. Катодные материалы обладают хорошей стабильностью при термоциклировании [18], однако, демонстрируют высокое поляризационное сопротивление [7] и могут взаимодействовать с электролитом в процессе спекания [19]. Наиболее распространенным материалом катодов является $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) [18].

Конструкции с поддерживающей металлической подложкой обладают хорошей теплопроводностью, что может положительно сказаться на стойкости к тепловому удару и уменьшить внутренние температурные градиенты [20]. Кроме того, они имеют большую устойчивость к механическим нагрузкам и более низкую стоимость по сравнению с традиционными цельнокерамическими устройствами. Однако из-за высокой температуры спекания электролита (обычно $> 1200^\circ\text{C}$), способной привести к коррозии металлической основы [21], возникает необходимость использования дорогостоящих способов обработки керамических материалов, нанесённых на металлические основы: вакуумное плазменное напыление [22], импульсное лазерное осаждение [14] или высокотемпературное спекание в восстановительной атмосфере [23].

Первым этапом создания ТОТЭ является выбор одной из вышеописанных конструкций, то есть, ее геометрии и несущей основы. Из этого вытекает следующий важный момент – выбор функциональных материалов единичного элемента, т.е. электролита, анода и катода, при котором необходимо учитывать не только индивидуальные характеристики каждого компонента, но и химическую и термическую совместимость выбранных материалов. Токовая коммутация между единичными элементами обеспечивается с помощью интерконнекторов, которые подбираются с учетом материалов и конструкции единичного элемента, рабочих температур и требований к их стабильности при эксплуатации ТОТЭ. Кроме того, для надежной работы интерконнекторы должны иметь высокую электропроводность (минимальное значение $1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), теплопроводность (минимальное значение $5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и термическую совместимость с материалом несущей основы [24].

Заключительным этапом является разработка герметика для создания надежного газоплотного контакта между единичным элементом и интерконнектором. Каждый из материалов имеет свои термические характеристики или стабильность в рабочих условиях в контакте с другими материалами, поэтому на их соединение возлагается не столько прямое соответствие требованиям, сколько соответствие свойствам других материалов в такой степени, которая позволит стабильное выполнение функций герметика на протяжении всего периода эксплуатации. Ввиду многообразия возможных конструкций, постоянной модификации и замены функциональных материалов и соответствующего этому изменения рабочих условий крайне сложно подобрать универсальный материал герметика. Поэтому в каждом случае необходимо проведение обширных исследований для получения подходящего материала.

1.2 Герметики для ТОТЭ

Важным этапом в создании установок ТОТЭ является соединение ячеек в стеки с помощью специальных материалов – герметиков. Такие материалы

должны обеспечивать герметичное соединение единичных элементов, обладая при этом хорошей термической и химической совместимостью с сочленяемыми материалами, высокой стабильностью в условиях агрессивных атмосфер (окислительных и восстановительных) и высоких температур, хорошими изоляционными свойствами для предотвращения короткого замыкания, и, кроме того, содержать минимальное количество летучих и токсичных компонентов [25].

В настоящее время существует несколько типов герметиков, каждый из которых может найти применение в разных конструкциях и условиях. Выделяют 3 основных типа герметизирующих материалов – металлические припои, прокладки на основе слоистых природных материалов и стекла или стеклокерамики. Выбор наиболее подходящего материала зависит от особенностей конструкции и условий работы установки ТОТЭ. Основные преимущества и недостатки каждого типа представлены на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Типы герметизирующих материалов для ТОТЭ

Пайка является достаточно распространенным способом соединения двух разнородных материалов при высоких температурах. В процессе пайки припой (как правило, металл), температура плавления которого значительно ниже температуры плавления соединяемых материалов, нагревается до

состояния расплава, что способствует смачиванию поверхностей и улучшению адгезии [26]. После охлаждения и затвердевания припоя между деталями образуется прочное соединение. Использование припоев обеспечивает хорошую герметичность, высокую механическую прочность контакта и стабильность соединения в условиях работы ТОТЭ [27].

Основной проблемой при использовании припоев в качестве герметизирующих материалов является плохая смачиваемость поверхности керамики металлическим расплавом. В случае применения метода активной пайки проблема смачиваемости может быть решена за счёт использования активных элементов, взаимодействующих с керамикой, например, титана [26,27]. Таким образом, на границе раздела припой/керамика образуется химическая связь, обеспечивающая хорошую адгезию. Однако, чтобы предотвратить преждевременное окисление активных элементов, которое может привести к повреждению катодных материалов, пайку необходимо проводить в инертной или вакуумной среде [28,29]. Кроме того, такие сочленения подвержены окислению в воздушной среде под действием высоких температур [30,31], что может неблагоприятно сказываться на стабильности ТОТЭ.

Чтобы преодолеть недостатки активной пайки, был разработан метод пайки на воздухе, в котором в качестве припоев используются оксиды металлов, растворённые в благородных металлах, что позволяет получить тонкую оксидную пленку на соединяемых поверхностях при нагревании; основа из благородного металла обеспечивает превосходную стойкость к окислению, что дает возможность проводить процесс пайки на воздухе. Среди припоев, рекомендованных для пайки в воздушной атмосфере, материалы системы Ag–CuO являются наиболее перспективными и находят применение в коммерческих устройствах ТОТЭ [32]. В качестве припоев, используемых для герметизации ТОТЭ, также рассматриваются материалы на основе никеля [26,33,34]. Такие сплавы могут использоваться при высоких температурах благодаря хорошим механическим свойствам и высокой коррозионной

стойкости [26]. Однако, сочленение материалов с помощью пайки иногда нежелательно из-за возможной утечки тока, что ограничивает применение данного способа для герметизации электрохимических устройств.

В некоторых конструкциях могут использоваться сжимаемые прокладки на основе природных слоистых материалов – слюд. Такие герметики обладают достаточно высоким сопротивлением, просты в изготовлении и дешевы, но их газоплотность уступает другим типам герметизирующих материалов. Для достижения газонепроницаемости при использовании сжимаемых герметиков необходимо приложение равномерных сжимающих напряжений с помощью дополнительных систем сжатия, что сказывается на объеме установки. Наиболее надёжными сжимаемыми герметиками в настоящее время являются материалы торговой марки Thermiculite, производимые компанией Flexitallic (США), разработавшей состав на основе двух слюд – талькохлорита и химически вспученного вермикулита. Второй компонент заменяет органическое связующее, позволяя формировать прокладки с подходящими свойствами и избегая при этом процессов выгорания, происходящих при нагреве, что в результате снижает газоплотность соединения. В работе [35] Thermiculite 866 сравнивается с двумя другими сжимаемыми прокладками: слюдяной бумагой (Ming Wei Corp., Тайвань) и гибкой слюдяной бумагой (FCM Fuel Cell Materials Co. Ltd., США). Thermiculite 866 признан наиболее подходящим для применения в ТОТЭ благодаря более высокой термохимической и термомеханической устойчивостью. Кроме того, компанией Flexitallic разработан гибридный герметик, представляющий собой сжимаемый герметик на основе слюды и талькохлорита с нанесённым на поверхность тонким слоем стекла. Благодаря такому решению достигается лучшая герметичность, так как стекло заполняет дефекты соединяемых поверхностей и закрывает поры, сквозь которые возможна утечка газа. При использовании герметика Thermiculite 866, покрытого стеклом, скорость утечки на 60-90% меньше по сравнению с образцами без стеклообразного покрытия [36]. В работе [37] в прокладке Thermiculite 866 покрытой слоем

стекла спроектирован канал для выпуска диффундирующих газов за пределы стека, чтобы избежать нежелательной реакции с другими компонентами. Данная конструкция эффективно снижает утечку газа, которая возникает при низком давлении поджима уплотняющей прокладки. В целом, герметизация с помощью сжимаемых прокладок или гибридных герметиков хорошо подходит для ТОТЭ планарной конструкции, механическая прочность которых выше в сравнении с трубчатой конструкцией.

Более универсальными герметиками являются материалы на основе стекол или стеклокерамик, которые в смеси с полимерным связующим могут быть получены в виде пластин или паст, пригодных для нанесения герметика различными способами. Процесс герметизации при использовании этого типа герметиков происходит посредством нагрева до необходимой температуры – температуры склейки, при которой происходит размягчение стеклогерметика, в результате чего достигается плотное жесткое соединение сочленяемых материалов, слабо зависящее от влияния внешних факторов (давление, атмосфера). Такой способ герметизации имеет меньше ограничений и может применяться для герметизации во всех известных конструкциях ТОТЭ. Наибольшую сложность при применении данной технологии представляет разработка подходящего материала, что, в свою очередь, требует предварительных комплексных исследований. Не смотря на то, что составы стёкол, обладающих заданными свойствами могут быть подобраны с использованием специальных программ, таких как SciGLASS или INTERGLAD [38], в настоящее время не существует надёжного способа прогнозирования долговременного поведения стеклогерметиков в контакте с сочленяемыми материалами в условиях работы ТОТЭ.

1.3 Герметики на основе стекол

В качестве высокотемпературных герметиков (стеклоприпоев), как правило, используют силикатные, алюмосиликатные и барий/стронций алюмосиликатные системы, в то время как боросиликатные и фосфатные

системы используются для низко- и среднетемпературных применений. Разработка стеклогерметиков для высокотемпературных применений осложняется тем, что при рабочей температуре таких устройств стекло находится в вязко-текучем (размягчённом) состоянии, что приводит к увеличению реакционной способности таких материалов. Кроме того, в условиях повышенных температур большинство стёкол склонны к кристаллизации, которая оказывает значительное влияние на свойства материала.

В связи с этим, разработка стеклогерметиков предполагает обширные исследования как первоначальных свойств стекол, так и их стабильности в рабочих условиях. Это приводит к появлению большого количества работ, направленных на изучение различных составов стекол, которые могут быть использованы в качестве герметиков для высокотемпературных электрохимических устройств, и исследование влияния различных оксидов на свойства материалов (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Компоненты силикатных стеклокерамических герметиков и их влияние на свойства

Оксид	Влияние на свойства стекла	Источник
1	2	3
SiO ₂	Увеличивает вязкость расплава, улучшает механические свойства и термостойкость	[25]
B ₂ O ₃	Снижает температуры стеклования (T_g), размягчения (T_s) и вязкость, улучшает смачивание	
BaO SrO CaO	Снижает T_g и T_s Повышает ТКЛР стеклокерамики	
Na ₂ O K ₂ O	Увеличивает ТКЛР, снижает температуру плавления, термическую и химическую устойчивость	

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
MgO	Улучшает адгезию, снижает T_g и T_s и повышает ТКЛР стеклокерамики	[25]
SrO	Стимулирует кристаллизацию	[39]
	Увеличивает ТКЛР и снижает стабильность стекол системы $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	[40]
SrO	Снижает глубину диффузии хрома из сплава Crofer22APU в стеклогерметик $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ во время продолжительной выдержки (1000 ч) при 850°C при содержании от 9,13 до 19,85 мол.%	[41]
BaO	Повышает ТКЛР стекол $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ при замене оксида бора	[42]
ZnO	Уменьшает ТКЛР $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ стекол и приводит к образованию игольчатых фаз силиката бария-цинка	[43]
	В стеклах $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}$ снижает T_g и приводит к выделению разнообразных силикатов цинка в силикатных стеклах, но ингибирует кристаллизацию силикатов в фосфатных стеклах	[44]
Bi_2O_3	Увеличивает ТКЛР стеклокерамики за счет образования калиций-магниевого силиката в стеклах $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, снижает температуру плавления	[45]
TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3	Стимулирует кристаллизацию	[25]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
ZrO_2	Снижает кристаллизационную способность стекол системы $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ при введении до 8 мол.%, увеличивает температуры стеклования и размягчения	[46]
TiO_2	Снижает склонность к кристаллизации стекла $SrO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ за счет увеличения прочности сетки стекла, уменьшает ТКЛР стекла и стеклокерамики	[47]
	Ускоряет образование Sr-содержащей фазы в стеклах $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$	[48]
Cr_2O_3	Сводит к минимуму истощение Cr в соседних металлических деталях и улучшает сцепление с поверхностью	[49]
Al_2O_3	Улучшает стабильность стекол $BaO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ при выдержке, стабилизирует ТКЛР	[50]
	Улучшает стабильность, увеличивает T_g и уменьшает ТКЛР стекол системы $SiO_2-B_2O_3-BaO-WO_3$	[51]
Nb_2O_5	Снижает летучесть бора и уменьшает взаимодействие герметика с лантан-содержащим катодом за счет перехода групп $[BO_3]$ в группы $[BO_4]$ в составе $26CaO-26SrO-8B_2O_3-5Al_2O_3-35SiO_2-4Nb_2O_5$ (мол.%), снижает электропроводность стекла и стеклокерамики	[52]
Gd_2O_5	Снижает электропроводность стекла и стеклокерамики состава $26CaO-26SrO-8B_2O_3-5Al_2O_3-35SiO_2-4Gd_2O_5$ (мол.%)	[52]

Окончание таблицы 1.1

Gd_2O_5	Способствует образованию CaB_2O_4 и стабилизации бора в стеклах $CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$; Gd_2O_5 уплотняет связи В–О, уменьшая количество летучего бора.	[53]
CeO_2	Снижает разницу между ТКЛР стекла и стеклокерамики системы $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-MgO-K_2O-B_2O_3$	[54]
Nd_2O_3 Gd_2O_3	Повышает T_g , T_c и ТКЛР в стеклах состава $50BaO-(5-x)Al_2O_3-xR_2O_3-30B_2O_3-15SiO_2$ ($x = 0,1,2,3,4,5$; $R = Nd, Gd$)	[55]
La_2O_3 CeO_2	Приводит к уменьшению взаимодействия $CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ герметика с электролитом 8YSZ, уменьшает разницу между ТКЛР стекла и стеклокерамики	[56]
Y_2O_3	Снижает склонность к кристаллизации	[57]
V_2O_5	Уменьшает T_g , T_{soft} , T_{shrink} в стеклах системы $27SiO_2-23SrO-32BaO-4Al_2O_3-10B_2O_3-(4-x)P_2O_5-xV_2O_5$ ($x = 0 - 4$ мол.%)	[58]

Важными первичными свойствами стеклогерметиков являются ТКЛР, характеристические температуры и температура склейки, которые помогают определить термическую совместимость с материалами конструкции и диапазон рабочих температур герметика. Так, чтобы избежать появления сильных механических напряжений на границе, которые могут привести к нарушению целостности соединения, ТКЛР стеклогерметиков должен быть близок к ТКЛР соединяемых материалов. Под характеристическими температурами понимают температуру стеклования, которая должна быть ниже рабочей температуры устройства, и температуру кристаллизации.

Температура склейки должна превышать рабочую температуру топливного элемента, но не превышать максимальные рабочие температуры соединяемых материалов. Для достижения хорошего контакта между соединяемыми материалами угол смачивания должен быть менее 90° . Правильно определённая температура герметизации позволяет добиться газоплотного контакта между сочленяемыми материалами.

Все оксиды в составе стекла можно разделить на три группы в зависимости от их роли. Стеклообразующие оксиды, такие как SiO_2 , B_2O_3 , BaO , P_2O_5 , образуют сетку стекла; модифицирующие оксиды (или модификаторы) не участвуют в формировании сетки стекла, но существенно влияют на его свойства; промежуточные оксиды могут быть стеклообразователями или модификаторами в зависимости от их концентрации [25].

Оксиды-модификаторы влияют одновременно на несколько свойств, поэтому большое количество работ посвящено исследованию влияния таких оксидов на ТКЛР, характеристические температуры, склонность к кристаллизации, химическую стойкость и другие свойства стекол. Влияние CuO на кристаллизацию и термические свойства стеклокерамики $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ описано в [59]. Установлено, что добавка CuO приводит к снижению температур стеклования и кристаллизации. При увеличении концентрации оксида меди часть ионов Zn^{2+} выступает в роли стеклообразователя, что, в свою очередь, затрудняет образование кристаллов оксида кремния. ТКЛР стеклокерамики меняется нелинейно из-за наличия фазовых переходов кристобалита и силиката лития-цинка.

В работе [40] исследовано влияние концентрации оксида стронция на термические свойства и структуру стекол $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Установлено, что ТКЛР стекол существенно увеличивается при повышении содержания SrO . ТКЛР всех исследованных стекол менялся незначительно при обработке при 800°C в течение 1000 ч. При этом стабильность стекол снижается с увеличением концентрации SrO . Также, влияние содержания SrO

на свойства стекол $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и совместимость с интерконнекторами на основе стали SUS430 исследованы в [60]. Более низкое содержание SrO (< 40 мол.%) в составе стекла приводит к более низкой вязкости стекла и незначительным реакциям со сталью. Более высокое содержание SrO (45 мол.%) приводит к окислению поверхности сплава и химическим реакциям на границе материалов, которых можно избежать путем нанесения Mn-Co покрытия на поверхность стали. Влияние добавки оксида стронция на свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ исследовано в [41]. Увеличение содержания SrO с 9,13 до 19,85 мол.% существенно снижает глубину диффузии Cr (из сплава Crofer22APU) в стеклогерметик при выдержке в течение 1000 ч при 850°C . Влияние SrO на структурные превращения в стеклокерамических герметиках на основе диопсида подробно изучено в [61].

Влияние содержания оксида натрия на свойства стеклокерамического герметика на основе базальта исследовано в работе [62]. Герметики получены из смеси порошка базальта ($45,88\text{SiO}_2\text{-}18,2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9,95\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}9,28\text{CaO-}6,62\text{MgO-}4,76\text{Na}_2\text{O-}1,64\text{K}_2\text{O}$) с Na_2CO_3 и стеклом состава $71,53\text{SiO}_2\text{-}1,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8,45\text{CaO-}4,45\text{MgO-}13,37\text{Na}_2\text{O}$. Повышение содержания Na_2O в полученных составах приводит к повышению температур спекания и размягчения. Увеличение содержания оксидов щелочных металлов обычно приводит к снижению вязкости, однако, в данной работе наблюдался обратный результат, что может быть связано с соотношением $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^+$ в составе. Увеличение этого соотношения повышает прочность связей в стекле и приводит к увеличению вязкости. Кроме того, увеличение содержания Na_2O приводит к увеличению ТКЛР и энергии активации кристаллизации.

Влияние соотношения CaO/MgO на свойства стекол системы $\text{CaO-MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ изучено в [63]. Увеличение этого соотношения приводит к увеличению ТКЛР и температуры стеклования. Такое поведение объясняется различием ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Аналогичный эффект наблюдается в работе [9], где ТКЛР исследованных стекол и стеклокерамик

снижается, а химическая устойчивость к сплаву интерконнекторов повышается при увеличении соотношения MgO/CaO .

В работе [64] исследовано поведение стекол системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ с различным соотношением BaO/SiO_2 в контакте с керамикой YSZ и нержавеющей сталью AISI430. Установлено, что увеличение содержания BaO приводит к увеличению температуры размягчения стекла и росту скорости утечки газа через соединение, который может быть вызван обширной кристаллизацией стекла с наибольшим содержанием BaO. Однако, после 100 ч термообработки при 800°C наблюдалась хорошая адгезия стекол к сплаву, а диффузия хрома в герметик была невысокой. Влияние ZnO на свойства и кристаллизацию стекол системы $\text{BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ исследовано в [43]. Установлено, что ZnO снижает ТКЛР и способствует кристаллизации силиката бария-цинка. Влияние соотношения $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ на свойства стекол $\text{BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ изучено в [65]. Согласно полученным данным, оптимальное соотношение оксидов составляет 0,833, что соответствует составу $34\text{BaO--}4,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}9,5\text{B}_2\text{O}_3\text{--}34\text{SiO}_2\text{--}1\text{ZrO}_2\text{--}5\text{La}_2\text{O}_3\text{--}12\text{CaO}$. Данное стекло имеет лучшую адгезию к материалу интерконнектора (Crofer22APU) и керамической пластине.

Исследование стекол системы $19,96\text{BaO--}5,65\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}74,39\text{SiO}_2$ (мол.%) с добавками CaO и V_2O_5 проведено в работе [66]. Установлено, что введение CaO и V_2O_5 увеличивает значения ТКЛР стекол. Электрическое сопротивление стекол уменьшается с увеличением содержания CaO и увеличивается с повышением содержания V_2O_5 . Добавление CaO и V_2O_5 в больших количествах ускоряет кристаллизацию, что ухудшает герметичность соединения и механические свойства стекол в контакте со сплавом Crofer22APU. Состав, содержащий 20 мол.% CaO и 2 мол.% V_2O_5 , позволил получить бездефектное соединение и низкую скорость утечки газа ($<0,015$ см³/мин после 200 часов работы при 800°C) в контакте с подложками YSZ и Crofer22APU. В работе [67] исследованы влияние добавки V_2O_5 на свойства стеклогерметиков состава $(29-x)\text{SiO}_2\text{--}23\text{SrO--}32\text{BaO--}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{P}_2\text{O}_5\text{--}$

$x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 2; 4; 6$ мол.%) и композиты на основе стекла с 15 об.% VB_2 . Добавка V_2O_5 позволяет снизить температуру стеклования, но также приводит к снижению температуры кристаллизации, поэтому содержание V_2O_5 2 мол.% оптимально для проведения склейки до начала кристаллизации состава. Композитный герметик из данного состава и VB_2 хорошо показал себя в контакте со сплавом Crofer22APU.

Модификаторы можно использовать не только для регулирования термических свойств, но и для снижения негативного влияния других элементов на надежность конструкции. Так, в [68] исследовано влияние NiO на летучесть оксида бора в стёклах системы $\text{CaO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Известно, что испарения бора отрицательно влияют на стабильность феррита лантана-стронция-кобальта, который часто используется в качестве катодного материала. Установлено, что оксид никеля подавляет летучесть бора и, как следствие, снижает деградацию катода при использовании B_2O_3 -содержащих стеклогерметиков.

Промежуточные оксиды интересны с точки зрения изучения свойств стеклообразных материалов, поскольку в зависимости от концентрации они могут быть как стеклообразователями, так и модификаторами. Поскольку данные оксиды имеют достаточно высокие температуры плавления, их добавки в исходный состав стекла обычно небольшие. Исследование стеклогерметика системы $\text{SrO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ с различным содержанием ZrO_2 проведено в [46]. Установлено, что из-за введения ZrO_2 происходит уплотнение сетки стекла. Температуры стеклования и размягчения, в свою очередь, возрастают с ростом концентрации ZrO_2 . Уменьшение ТКЛР стеклокерамик (выдержанных при температуре 800°C в течение 500 ч) по сравнению с исходными стеклами связано с образованием фазы CaSiO_3 , которая обладает низким ТКЛР ($9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). С повышением содержания ZrO_2 электропроводность стекол снижается, а электропроводность стеклокерамики, напротив, увеличивается, что связано с ростом содержания фазы $(\text{Ca}_{0,612}\text{Sr}_{0,388})\text{ZrO}_3$. В работе [69] исследовано

влияние содержания ZrO_2 в силикатном стекле на основе полевого шпата $CaO-K_2O-Na_2O-BaO$ на свойства герметика. ТКЛР стекол, содержащих 10 мас.% ZrO_2 , близки к ТКЛР материалов ТОТЭ. Во время высокотемпературной выдержки (700, 750, 800°C в течение 100 ч) не обнаружено образования никаких кристаллов кроме ZrO_2 . Кроме того, герметик демонстрирует низкую скорость утечки газа (менее 10^{-4} см³/мин при температуре 750°C и давлении около 2–10 кПа). Данный состав подходит для применения в качестве герметика для ТОТЭ. В работе [47] рассмотрено поведение стекол $SrO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ в ходе спекания и кристаллизации в зависимости от концентрации TiO_2 (от 1 до 4 мол.%). Введение TiO_2 в диапазоне 1 – 4 мол.% не оказывает существенного влияния на механизм кристаллизации. Однако, добавление TiO_2 приводит к снижению склонности к кристаллизации за счет повышения прочности сетки стекла. ТКЛР как стекол, так и стеклокерамики снижается с увеличением содержания TiO_2 . В работе [50] установлено, что добавка Al_2O_3 улучшает свойства стекол $BaO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$, а именно, стабильность герметика при выдержке. Увеличение содержания Al_2O_3 привело к стабилизации ТКЛР (изменение после выдержки при 800°C в течение 100 ч составило от 10,5 до 10,02 $10^{-6} \cdot K^{-1}$) и предотвращению растрескивания стекла при контакте с материалами ячейки.

В [70] исследованы две серии стекол системы $BaO-ZnO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$, в которых ZnO заменял либо B_2O_3 , либо SiO_2 . T_g уменьшалась с увеличением содержания ZnO в стеклах $ZnO-SiO_2$, но изменения T_g в стеклах $ZnO-B_2O_3$ были незначительными. Обе серии стекол имели относительно высокую плотность из-за присутствия оксидов BaO и La_2O_3 , молярный объем при этом уменьшался с увеличением содержания ZnO , что вместе с данными комбинационного рассеяния света указывает на то, что ZnO действует как модификатор. Термические свойства полученных стекол ниже требуемых для их использования в ТОТЭ, однако электроизоляционные свойства являются подходящими. Наименьшей электропроводностью обладают составы с наименьшим содержанием оксида цинка. Наиболее перспективным для

применения в качестве герметика в ТОТЭ является состав $9,74\text{BaO}-6,39\text{ZnO}-15,84\text{La}_2\text{O}_3-5,04\text{Al}_2\text{O}_3-15,63\text{B}_2\text{O}_3-47,37\text{SiO}_2$ (мол.%).

Поскольку оксиды переходных металлов являются полупроводниками, они редко используются в стеклогерметиках из-за требований к изоляционным свойствам для предотвращения короткого замыкания. Однако имеется несколько работ, в которых изучается влияние таких оксидов на свойства стеклогерметиков. В [45] исследовано влияние Bi_2O_3 на свойства стекол системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания Bi_2O_3 практически не влияет на ТКЛР стекол, но приводит к росту ТКЛР стеклокерамик за счет образования акерманитовой фазы.

В работе [58] исследована серия стекол системы $27\text{SiO}_2-23\text{SrO}-32\text{BaO}-4\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-(4-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0 - 4$ мол.%). В составе стеклогерметика P_2O_5 может быть зародышеобразователем, а V_2O_5 улучшает адгезионные свойства стекол. При добавлении V_2O_5 уменьшаются характеристические температуры (T_g , T_{soft} , T_{shrink}), что приводит к снижению температуры склейки. Введение P_2O_5 и V_2O_5 позволяет получать стеклокерамику с однородной микроструктурой. ТКЛР полученных стеклогерметиков совместим с ТКЛР сплавов интерконнекторов, соединения с которыми показали хорошую газонепроницаемость даже после термоциклирования.

Оксиды редкоземельных металлов часто используются для модификации свойств стеклогерметиков. Следует отметить, что их роль в формировании сетки стекла до сих пор не установлена, поэтому данные оксиды не относят к стеклообразователям или модификаторам. Влияние добавок оксидов редкоземельных металлов на свойства стекол в данный момент широко изучается.

Влияние La_2O_3 и CeO_2 на свойства системы $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ исследовано в [56]. Установлено, что добавление обоих оксидов приводит к уменьшению взаимодействия герметика с электролитом 8YSZ. Также, введение оксидов лантана и церия приводит к уменьшению разницы ТКЛР стеклообразных и стеклокерамических образцов. При этом добавка La_2O_3

улучшает электрическую стабильность в условиях эксплуатации ТОТЭ в отличие от добавки CeO_2 . Следующие исследования посвящены улучшению электрических свойств стекол $\text{SrO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ путем введения в состав HfO_2 [71]. В данной работе HfO_2 существенно снижает электропроводность стеклокерамики (с $9,86 \times 10^{-8} \text{ См/см}^{-1}$ для стекла, не содержащего HfO_2 , до $2,42 \times 10^{-8} \text{ См}^{-1}$ для стекла, содержащего 6 мол.% HfO_2) при температуре 700°C . Данный эффект может быть вызван образованием фаз с низкой электропроводностью. Стеклокерамика с добавками HfO_2 демонстрирует хорошую химическую совместимость с электролитом 8YSZ. Влияние оксидов Nb и Gd на свойства стекол состава $26\text{CaO}-26\text{SrO}-8\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-44\text{M}_x\text{O}_y$ (мол.%) и летучесть бора изучено в работе [52]. Показано, что Nb_2O_5 снижает летучесть бора и взаимодействие герметика с лантан-содержащим катодом за счет перехода групп $[\text{BO}_3]$ в группы $[\text{BO}_4]$. Введение оксидов ниобия и гадолиния также приводит к снижению электропроводности стекол и стеклокерамик. В случае образцов стекол падение электропроводности более выражено при добавке оксида гадолиния, а в случае стеклокерамических образцов наименьшую проводимость имеет образец, содержащий оксид ниобия. ТКЛР стеклокерамики содержащей оксид ниобия значительно ниже ТКЛР исходного состава и состава содержащего оксид гадолиния, что связано с образованием фазы $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, имеющей низкий ТКЛР. Детальное исследование влияния добавки Gd_2O_3 на летучесть бора в стеклах системы $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представлено в [53]. При исследовании влияния Nb_2O_5 на свойства стекол $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [72] установлено, что добавка Nb_2O_5 способствует образованию фазы $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$, что, в свою очередь, положительно влияет на устойчивость к образованию трещин.

Исследование влияния добавок оксидов Ce, Nd, Sm и Gd на свойства системы $23\text{SrO}-23\text{CaO}-5\text{ZnO}-5\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2-4\text{M}_x\text{O}_y$ (моль%) проведено в [73]. Авторы установили, что характеристические температуры (T_g , T_d , T_c) и ТКЛР зависят от ионных радиусов редкоземельных ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} .

Характеристические температуры увеличиваются с уменьшением ионных радиусов, а ТКЛР снижается с увеличением ионных радиусов в стеклах без термообработки. Кристаллизационная способность стекол при термообработке снижается с ростом ионного радиуса (от Се до Gd). Следует отметить, что изменения характеристических температур и ТКЛР незначительны, тогда как степень кристалличности изменяется существенно.

Исследование влияния концентрации редкоземельных элементов на свойства стекол состава $50\text{BaO}-(5-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{R}_2\text{O}_3-30\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; $\text{R} = \text{Nd, Gd}$) проведено в [55]. В стеклокерамиках полученных путем контролируемой кристаллизации стекол присутствовали кристаллические фазы $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Gd_2SiO_5 и $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Добавление Nd_2O_3 и Gd_2O_3 приводит к повышению температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_c) и увеличению коэффициента термического расширения. ТКЛР всех стекол и стеклокерамик лежат в диапазоне $11 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что хорошо согласуется с ТКЛР других компонентов ТОТЭ.

В работе [74] исследовано влияние замещения CaO или SrO на La_2O_3 на свойства стекол системы $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Плотность и мольный объем стекла $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ увеличиваются линейно в зависимости от содержания La_2O_3 . С увеличением содержания La_2O_3 значения T_g и T_c увеличиваются. Коэффициент термического расширения стекол варьируется в пределах $8,5 - 9,3 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. После выдержки при 1050°C в течение 1 часа были обнаружены следующие кристаллические фазы: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7$. Однако, при введении 2,5 мол.% La_2O_3 образуется кристаллическая фаза $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$. В таких кристаллах содержание SiO_2 выше, а Al_2O_3 отсутствует, что может привести к увеличению ТКЛР, поскольку Al_2O_3 имеет более высокий ТКЛР по сравнению с SiO_2 . ТКЛР стеклокерамик варьируется в пределах $9,3-11,3 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Стекла допированные La_2O_3 обладают термическими свойствами подходящими для применения их в качестве стеклогерметиков в ТОТЭ.

В [75] исследовано влияние оксидов самария и гадолиния на изменение микроструктуры и термические свойства стекла с системы $K_2O-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-F$ (+ 0 – 5 мол.% Sm_2O_3 и Gd_2O_3). Путем контролируемой термообработки стекол при $950^\circ C$ в течение 2 ч получены стеклокерамики с кристаллической фазой, содержащей преимущественно фторфлогопитовую слюду ($KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$), норбергит ($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$) и энстатит ($MgSiO_3$). ТКЛР стеклокерамик увеличивается с $10,47 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($50 - 800^\circ C$) до $11,11 - 11,29 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($50 - 800^\circ C$) при введении Sm^{3+} и Gd^{3+} .

Влияние добавок оксидов редкоземельных металлов на свойства стекол системы $BaO/RO-Al_2O_3-R_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ исследовано в [76]. Одновременное добавление La_2O_3 и Nd_2O_3 приводит к переходу гексацельзиана в цельзиан, что нежелательно из-за низкого ТКЛР цельзиана. При этом, добавление только Nd_2O_3 привело к образованию гексацельзиана в качестве основной фазы и препятствовало ее переходу в другие модификации. Это позволило сохранить значение ТКЛР, подходящее для использования стеклогерметика в конструкции на основе керамики YSZ и сплава Crofer22APU. В работе [77] исследовали влияние La на Ba на структуру, ТКЛР и сопротивление стеклокерамик системы $La_2O_3-BaO-SiO_2$. С увеличением соотношения La_2O_3/BaO температуры стеклования, начала кристаллизации и пика кристаллизации возрастали, что указывает на роль редкоземельных ионов La^{3+} в ингибировании кристаллизации стекла. В процессе термообработки ($750 - 1100^\circ C$ в течение 2 ч) в стекле наблюдается кристаллизация силиката бария, следовательно, ионы La^{3+} в основном существуют в остаточной аморфной фазе. С увеличением соотношения La_2O_3/BaO ТКЛР увеличивается с 12,48 до $13,18 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($30 - 1000^\circ C$). В работе [78] исследовано взаимодействие интерконнектора Crofer22APU со стеклокерамикой $50BaO-(5-x)Al_2O_3-xR_2O_3-30B_2O_3-15SiO_2$ ($x = 0,5$; $R = Nd, Gd, Dy, La$) в зависимости от содержания редкоземельных ионов в составе. Плотность стеклокерамик увеличивается при добавлении Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 и La_2O_3 . Самая высокая плотность наблюдалась у стеклокерамики, содержащей Dy_2O_3 . Увеличение плотности

стеклокерамики обусловлено образованием в ней кристаллических фаз с высокой плотностью. При добавлении оксидов редкоземельных металлов также происходит увеличение ТКЛР. В соединениях стеклокерамика|Crofer22APU и Crofer22APU|стеклокерамика|Crofer22APU, которые подвергались выдержке при температуре 700°C в течение 10 часов в атмосфере воздуха, дефектов и продуктов взаимодействия материалов не наблюдалось.

Еще одним способом влияния на свойства стеклогерметиков является их смешивание с керамическими наполнителями, которые могут улучшить механические свойства материала и его стабильность в рабочих условиях ТОТЭ. Так, в [79] исследовано стекло системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, которое содержит кордиерит ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) для улучшения термостабильности, термостойкости и изоляционных свойств. Для повышения герметизирующих свойств, стабильности при термоциклировании и химической совместимости в стекло вводились добавки керамического порошка YSZ (10 – 50 мас.%). Самую низкую скорость утечки газа через материал продемонстрировал стеклогерметик с добавкой 20 мас.% YSZ. Также, данный стеклогерметик показал стабильность фазового состава в течение 300 часов высокотемпературной выдержки и отсутствие дефектов после 10 циклов нагрева/охлаждения. В работе [80] разработаны силикатный стеклогерметик, не содержащий оксид бора, и композитный стеклокерамический герметик с Al_2O_3 , добавленным для улучшения газонепроницаемости. Герметик с добавкой 5 мас.% Al_2O_3 показал хорошую совместимость с NiO-YSZ и SUS430, сниженный ТКЛР и повышенные T_g и T_s по сравнению со стеклом без керамической добавки. Важным моментом является меньшая скорость утечки, которую показал композитный герметик (менее 10^{-4} см³/мин при температуре 750°C в течение 1000 ч). В исследовании [81] в стекло системы BaO-CaO-SiO_2 добавлялись различные наполнители с высокими значениями ТКЛР, такие как Ag, Ni, и др. Композиты с 40 мас.% Ag и 30 мас.% Ni показали самые высокие значения ТКЛР по сравнению с

другими образцами (до $12,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до выдержки и до $10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после длительной выдержки при 800°C в течение 1000 ч). Снижение ТКЛР выдержанных образцов связано с образованием бариевого полевого шпата с низким ТКЛР.

Анализ литературных данных может помочь с выбором подходящего состава стекла или композита по первичным (термическим) свойствам, при этом опираться на результаты испытаний, касающихся кристаллизации или взаимодействия с материалами может быть некорректно ввиду многообразия условий этих испытаний.

Как видно из таблицы 1.1, в некоторых случаях получены противоположные результаты исследований даже в стеклах одной системы. Особенно это касается исследований кристаллизационной способности стекол, например, TiO_2 снижает склонность к кристаллизации стекол $\text{SrO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в [47] и ускоряет рост кристаллической фазы в [48]. Также, в [25] считается, что ZrO_2 стимулирует кристаллизацию, при этом в [46] оксид циркония снижает кристаллизационную способность стекол системы $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ при его введении до 8 мол.%. Кристаллизация стекла при высоких температурах может привести к существенным изменениям таких свойств, как температурный коэффициент линейного расширения, температуры стеклования и размягчения. Значительные изменения ТКЛР герметика в процессе эксплуатации могут привести к возникновению сжимающих ($\text{TKЛР}_{\text{стекло}} > \text{TKЛР}_{\text{материал}}$) или растягивающих ($\text{TKЛР}_{\text{стекло}} < \text{TKЛР}_{\text{материал}}$) напряжений на границе герметик|материал, что, в свою очередь, вызывает растрескивание [25]. Поэтому значительное количество работ посвящено исследованию кристаллизационных процессов, происходящих в стёклах конкретных составов в условиях приближенных к условиям работы ТОТЭ.

Некоторые работы направлены на снижение степени кристалличности стеклогерметиков или замедление процессов кристаллизации с помощью нетрадиционных методов – изменения размеров частиц стекла и введения в

состав керамических добавок. Так, в [82] рассмотрено влияние размера частиц стекла на кинетику кристаллизации алюмосиликатного стеклогерметика. С помощью неизотермического ДТА-анализа установлено, что энергия активации кристаллизации для самого мелкого порошка почти в 2 раза выше, чем для самого крупного. В работе [83] также установлено, что при увеличении размера частиц процесс кристаллизации замедляется. В исследовании [84] наночастицы Al_2O_3 (0, 5, 10, 15, и 20 мас.%) добавлялись в боросиликатное стекло для улучшения свойств композитных стеклогерметиков. Фазовый состав данных композитов стабилен, формирования новых кристаллических фаз после термообработки не наблюдалось. Однако, по мере увеличения содержания наночастиц Al_2O_3 уменьшались значения ТКЛР образцов. В качестве добавок для стеклогерметиков применяют не только керамические порошки YSZ и оксида алюминия, но и стекловолокно. Так, в [85] исследованы стекла состава $56,4\text{BaO}-22,1\text{SiO}_2-8,8\text{CaO}-7,2\text{B}_2\text{O}_3-5,4\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.%) содержащие добавки стекловолокна (5 – 30 мас.%). Основными кристаллическими фазами после спекания составов, содержащих 0 и 30 мас.% добавки, являются гексацельзиан и оксид кремния, а степень кристалличности состава с максимальным содержанием стекловолокна выше, чем составов с другим содержанием. Повышение содержание стекловолокна в материале приводит к увеличению температуры размягчения и уменьшению величины ТКЛР. В то же время изменения ТКЛР образцов после 50 циклов нагрева и охлаждения составляли меньше 5 %, что говорит о хорошей термической устойчивости образцов. В работе [86] для снижения негативного влияния кристаллической фазы на газопроницаемость и прочность соединений в стекла системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ добавляли керамические частицы Al_2O_3 . Было показано, что при добавлении 20 мас.% Al_2O_3 в стеклогерметик характеристики ячейки остаются стабильными в течение шести термических циклов (от 200 до 750°C), что можно интерпретировать как хорошую газонепроницаемость и стабильность

герметика. Тем не менее, подобные методы используются для подавления кристаллизации гораздо реже, чем изменение катионного состава.

В работе [87] проведено сравнительное исследование влияния оксидов щелочноземельных металлов (CaO, SrO, BaO) на кинетику кристаллизации стекла $30AO-40SiO_2-20B_2O_3-10Y_2O_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$). Согласно полученным результатам, наименьшую склонность к кристаллизации имеют Ca-содержащие стекла, которые остаются аморфными после 50-часовой выдержки при $850^\circ C$, в то время как в Ba- и Sr-содержащих стеклах образуются кристаллические фазы Ba_2SiO_4 и $SrSiO_3$, Sr_2SiO_4 соответственно. Энергия активации процесса кристаллизации изменяется в ряду как $Ca > Ba > Sr$. Несмотря на кристаллизацию, разница между ТКЛР исходных стекол и полученных после термообработки стеклокерамик незначительна. В [88] исследовано влияние оксида бария на кристаллизацию стекол системы $(40-x)SrO-xBaO-45SiO_2-10B_2O_3-ZrO_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$ мол. %). В данных стеклах замена оксида стронция на оксид бария способствует подавлению фазового разделения. Самая высокая энергия активации кристаллизации наблюдается в составе, который содержит 40 мас.% оксида стронция и не содержит оксида бария. Наиболее удачным герметиком в серии считается состав с 30 мас.% BaO и 10 мас.% SrO. Однако, BaO способствует объемной кристаллизации, что не подходит для применения в ТОТЭ. В работе [89] кристаллизация стекол $12Al_2O_3-8B_2O_3-40SiO_2-40RO$ ($R = Mg, Ca, Sr$) (мол. %) при нагреве и выдержке при $700^\circ C$ в течение 100 ч исследована с помощью РФА. По результатам количественного анализа, доля аморфной фазы в стекле с оксидом магния спустя 48 ч выдержки выше, чем в остальных составах, также, в нем образуется только одна кристаллическая фаза $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Со временем величина ТКЛР образцов уменьшается из-за выделения фаз с низким ТКЛР. Однако, при испытаниях стекла, содержащего CaO, в контакте со сплавом Crofer22APU данные фазы не приводят к появлению трещин или других дефектов благодаря хорошей вязкости и эффекту самозалечивания. Увеличение содержания Al_2O_3 приводит к снижению степени

кристалличности стекол системы $\text{CaO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [90]. Доля кристаллической фазы после выдержки при 700°C в течение 500 ч уменьшается с 88 до 58% при увеличении содержания Al_2O_3 от 0 до 8 мол. % соответственно. Однако, большее количество аморфной доли способствовало реакции между сплавом Crofer22APU и стеклогерметиками, что может отрицательно сказываться на долговечности конструкции. Влияние замены B_2O_3 на Al_2O_3 на термические свойства и кристаллизационную способность стекол $\text{SiO}_2\text{-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ исследовано в [91]. Согласно полученным данным, замещение снижает кристаллизационную способность стекол и позволяет уменьшить количество кристаллических фаз. Однако, все исследованные стекла обладают низкой адгезией как к сплаву Crofer22APU, так и к керамике YSZ и не могут быть использованы в качестве герметиков.

В некоторых случаях кристаллизация положительно влияет на термическую совместимость герметика и материалов ТОТЭ. Например, кристаллические фазы SrTiO_3 и Sr_2SiO_4 улучшают совместимость ТКЛР стеклогерметика $\text{CaO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и интерконнектора 430SS [48]. В работе [92] исследованы термическое расширение и кристаллизация стеклогерметика системы $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Выявлено, что ТКЛР стекла снижается после термообработки (800°C , 1000 ч), что связано с образованием фаз $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, которые обладают низким ТКЛР. Для регулирования ТКЛР данного материала в стекло добавляли Sr_2SiO_4 в количестве 10 – 40 мас.%. ТКЛР значительно менялся с увеличением содержания наполнителя. Добавление 20 мас. % Sr_2SiO_4 позволило достичь самого высокого значения ТКЛР $11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для спеченного образца, а введение 40 мас. % обеспечило ТКЛР $10,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после отжига. Также, композит содержащий 20 мас.% наполнителя обладал однородной плотной структурой.

Диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и нефелин (NaAlSiO_4) улучшают механическую стабильность исходного стекла [93]. Кроме того, стеклокерамики на основе диопсида считаются потенциальными материалами для герметизации ТЭ благодаря высокой химической стабильности диопсида и его термическому

коэффициенту линейного расширения [94]. Авторы считают, что кристаллизация этой фазы может помочь адаптировать свойства стеклокерамического герметика, приблизив его свойства к подходящим для применения. Также, кристаллизация диопсида на границе стеклогерметик|интерконнектор создает барьер между катионами натрия из стекла и Cr_2O_3 из интерконнектора, препятствуя образованию Na_2CrO_4 [94]. В работе [95] исследовано постепенное влияние замещения Al^{3+} на Cr^{6+} на кристаллизацию и термические свойства стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$. В хром-содержащих стеклах при охлаждении или отжиге образуются такие кристаллические фазы как MgCr_2O_4 и K_3CrF_6 , а также MgF_2 и муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). С увеличением содержания хрома повышается кристалличность и плотность микроструктуры. В стекло состава $39\text{SiO}_2-12\text{MgO}-16\text{Al}_2\text{O}_3-11\text{B}_2\text{O}_3-10\text{K}_2\text{O}-12\text{MgF}_2$ вводили $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (5 мас.%) для улучшения термической стабильности за счет получения мелкозернистой структуры в [96]. В работе [97] исследовано стекло состава $18\text{CaO}-27\text{SrO}-10\text{B}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ ($x = 0, 2, 4$ мол.%), в котором MgO полностью заменен на CaO , с целью получения в материале кристаллической фазы CaSiO_3 , ТКЛР которой близок к ТКЛР электродных материалов ТОТЭ. При этом исследовано влияние TiO_2 на свойства данного стекла, поскольку данный оксид может действовать как стеклообразователь или модификатор, изменяя связность сетки стекла и, влияя тем самым на кристаллические фазы образующиеся после термической обработки. Замена оксида магния на оксид кальция привела к выделению кристаллов CaSiO_3 , Sr_2SiO_4 и $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, что способствовало увеличению спекаемости и ТКЛР, но снижению T_g . ТКЛР состава, который содержит 4 мол.% оксида титана, незначительно менялся в зависимости от времени термообработки, при этом ТКЛР близок к ТКЛР традиционных интерконнекторов. Данный состав является кандидатом для применения в качестве стеклогерметика в ТОТЭ. Введение ZrO_2 позволило получить герметик с высоким ТКЛР, согласующимся с значениями ТКЛР функциональных материалов, что обеспечило термическую стабильность до

10 термических циклов. С помощью контролируемой кристаллизации санборнита (BaSi_2O_5) можно улучшить совместимость ТКЛР герметика и функциональных материалов ТОТЭ [98]. Однако, в стеклах, содержащих Ва, часто образуется несколько кристаллических фаз с высокими и низкими значениями ТКЛР, например, силикаты бария $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ и $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (в интервале температур 100 – 800°C значения ТКЛР $14,5 \times 10^{-6}$ и $13,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно) [99] или одна из модификаций цельзиана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ТКЛР которого $2,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 30 – 1000°C) [100]. В некоторых случаях эти фазы кристаллизуются и сосуществуют в стекле, что может заметно влиять на ТКЛР и вызывать его непрерывное изменение за счет перераспределения соотношения кристаллических фаз в процессе эксплуатации [101].

Наиболее сильное влияние кристаллизация оказывает на ТКЛР стекол, от которого в свою очередь зависит совместимость герметика с функциональными материалами во время работы устройства. Чтобы представлять возможные изменения ТКЛР стеклогерметика при переходе в стеклокристаллическое состояние важно знать значения ТКЛР образующихся кристаллических фаз; ТКЛР наиболее часто встречающихся фаз представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – ТКЛР кристаллических фаз

Система	Фаза	ТКЛР, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Ссылка
1	2	3	4
Si–Al–Ba	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (гексацельзиан)	7-8,00	[102]
	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (моноцельзиан)	2,00-3,00	
	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ортоцельзиан)	5,00-7,00	
	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,2	[100]

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4
Si–Ba	BaSiO ₃ (силикат бария)	9,00-13,00	[103]
	BaSiO ₃	16,9	[104]
	Ba ₂ SiO ₄	15,6	[104]
	BaSi ₂ O ₅ (силикат бария)	14,00	[25]
	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	14,5	[99]
	Ba ₂ Si ₃ O ₈	13,2	[99]
Si–Sr	SrSiO ₃	11,2	[105]
	Sr ₂ SiO ₄	12,5	[105]
Si–Al–Sr	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ (гексацельзиан)	8,00-11,00	[102]
	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ (моноцельзиан)	3,00	
	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ (ортоцельзиан)	5,00-8,00	
Mg–Si	MgSiO ₃ (метасиликат магния)	7,00-9,00	[106]
	MgSiO ₃ (энстатит)	9,00-12,00	[25]
	MgSiO ₃ (клиноэнстатит)	7,80-13,50	
	MgSiO ₃ (протоэнстатит)	9,80	
	Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	9,40	[25]
Ca–Si	CaSiO ₃ (волластонит)	4,00-9,00	[25]
	CaSiO ₃	9,4	[46]
	CaSiO ₃	11,2	[107]
	Ca ₂ SiO ₄ (ортосиликат кальция)	10,00-14,00	[25]
Ca–Mg–Si	CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	11,60	[108]
Si–Al–Na	NaAlSiO ₄ (нефелин)	9,00	[106]
		16,00	[109]

Таким образом, зная ТКЛР стекол и образующихся в них кристаллических фаз, а также режим термообработки при котором они образуются, в некоторых случаях можно контролировать величину ТКЛР получаемой стеклокерамики путем изменения соотношения аморфной и кристаллической фаз [98]. В то же время, нельзя исключить образование новых фаз, влияющих на свойства герметика в ходе эксплуатации.

Важнейшим свойством стеклогерметика является долговременная стабильность в условиях эксплуатации. Существует ряд исследований, посвященных изучению поведения отдельных ячеек или стеков при выдержке при рабочей температуре или при термоциклировании. Повышение стабильности стеклогерметика в контакте со сплавом интерконнектора является важной задачей, но чаще всего исследования проводятся в контакте с интерконнектором, на который нанесено защитное покрытие.

Совместимость стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ со сплавом AISI 430 (с покрытием и без него) и электролитом YSZ исследована в [110]. Стекла имеют плохую адгезию к незащищенному сплаву AISI 430 и, напротив, хорошую адгезию в случае использования сплава с покрытием. Соединения AISI 430|стеклогерметик|YSZ подвергались выдержке в атмосфере 97% H_2 – 3% H_2O при 800°C в течение 200 ч. В ходе данной выдержки все стекла взаимодействуют с материалом интерконнектора. Также был исследован композитный герметик (стекло 40 SiO_2 –9 Al_2O_3 –18 CaO –23 Na_2O –10 B_2O_3 с добавлением 10 – 20 мол. % частиц оксида алюминия) и установлено, что взаимодействие сплава и композита значительно меньше, чем в случае стеклогерметика. Стекло системы (53-58) SiO_2 –(16-18) Al_2O_3 –(24-26) CaO –(11-12) Na_2O испытано в условиях термоциклирования и атмосфере 97% H_2 –3% H_2O в контакте с электролитом (YSZ) и предварительно окисленным сплавом Crofer22APU [111]. Установлено, что после термоциклирования (от комнатной температуры до 800°C, 3 цикла) взаимодействие сплава со стеклогерметиком отсутствует, также не наблюдается диффузии хрома и железа в герметик. Затем соединение YSZ|стеклогерметик|Crofer22APU подвергалось выдержке

при температуре 800°C в течение 400 часов. После данной выдержки не наблюдалось микроструктурных изменений, ТКЛР стекла остался таким же, как и до выдержки, а отсутствие взаимодействия с соединяемыми материалами подтверждено методом РЭМ. Данное стекло также было испытано в качестве герметика в реальных условиях эксплуатации ТОТЭ [112]. Установлено, что герметик физически и химически стабилен при выдержке при температуре 800°C в течение 460 ч, в то время как стек ТОТЭ деградировал из-за отравления хромом из интерконнектора. В двойной атмосфере исследована стеклокерамика состава $50,4\text{SiO}_2\text{--}8,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}9,3\text{CaO--}13,0\text{MgO--}10,3\text{Na}_2\text{O--}2,9\text{ZrO}_2\text{--}5,8\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %) [113]. Испытания проводились при температуре 800°C в течение 1100 ч на воздухе с одной стороны и смеси $50\text{N}_2\text{--}50\text{H}_2$ (об. %) – с другой. Для исследования использовалась предварительно окисленная сталь 441 AISI. По результатам испытаний на герметичность стекло создавало плотный контакт со сталью, скорость утечки газа при этом была менее 1 мл/мин. Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) показано, что взаимодействия между сталью и герметиком нет, однако присутствует слой, образование которого, вероятно, связано с диффузией железа из стали и образованием оксида железа во время испытания. Далее стекло, описанное в [113], было исследовано после 3500-часовой выдержки при 800°C на воздухе в контакте со сталью AISI 441 без покрытия и покрытой Mn–Co-шпинелью [114]. Установлено, что в обоих случаях материалы обладают хорошей термомеханической совместимостью, а на границе герметик|сталь отсутствуют трещины. Несмотря на образование тонкого слоя шпинели $(\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ на границе стали с покрытием и герметика, деградация материала и глубокая диффузия хрома в материал герметика отсутствуют. В работе [115] проведено исследование поведения стекла $46,37\text{SiO}_2\text{--}13\text{MgO--}14,34\text{CaO--}9,26\text{Na}_2\text{O--}8,34\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2,92\text{ZrO}_2\text{--}5,76\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %) в контакте со сплавом Crofer22APU (с покрытием и окисленный) и ячейкой, состоящей из NiO-YSZ, YSZ и в некоторых случаях барьерного слоя церия-гадолиния (CGO). Пористость герметика снижена с 31 до 8% за счет

подбора оптимального режима термообработки. Установлено, что в контакте с покрытым сплавом кристаллы Al_2O_3 в стеклокерамике имеют беспорядочную ориентацию, но при использовании предварительно окисленного сплава кристаллизация имеет более ориентированный характер. В обоих случаях диффузии хрома из сплава в герметик не наблюдалось. Также, был испытан полуэлемент ($11 \times 11 \text{ см}^2$), который сохранял стабильность даже после нескольких недель, а газонепроницаемость была достаточно высокой и подходящей для применения в ТОТЭ. В работе [116] исследовано взаимодействие интерконнектора Sanergy HT 441 (AISI 441) с церий-кобальтовым покрытием и стеклокерамического герметика на основе стекла системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ смешанного с 13 мас.% YSZ. Во время длительной выдержки интерконнектора с покрытием на воздухе при 800°C наблюдалось образование окарины из хрома и соединения состава $18\text{Cr}-11\text{Co}-10\text{Mn}$ (мас.%). Покрытие имело тенденцию отслаиваться от основного материала после 10000 ч выдержки, что может неблагоприятно сказаться на характеристиках ячейки и привести к корооткому замыканию. При испытании стеклогерметика в контакте с покрытой сталью на границе материалов герметик|покрытие происходило образование фазы $\text{Co}-\text{Mn}-\text{Fe}$. Также, на границе Sanergy HT 441 и герметика наблюдалось образование трещин в конструкции после 3500 часов выдержки при 700°C и 20 термических циклов. Таким образом, Co-Ce покрытие стали выполняет функцию защиты от окисления и испарения хрома, но имеет слабую адгезию к материалу, что может плохо сказаться на механических свойствах устройства.

Всестороннее исследование долговременных характеристик устройства проведено в [117–119]. Состав герметика был выбран на основе предыдущей работы [120] в системе $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{B}-\text{Si}$. На первом этапе [119] авторы проверили электрохимические характеристики разработанной конструкции ТОТЭ. Незначительная деградация стеклогерметика наблюдалась в анодной части, что связано с неполным покрытием поверхности интерконнектора (нержавеющая сталь AISI441). Основное внимание стабильности

стеклогерметика было уделено во второй части работы [117], где ячейку выдерживали при 800°C в течение 6000 ч, после чего исследовали микроструктуру герметика. Установлено, что герметик более стабилен в атмосфере топлива, чем в атмосфере воздуха. На границе раздела стекло|сталь образования хроматов не обнаружено.

Герметики на основе стекол, содержащих барий, представляются менее надежными, так как склонны к образованию алюмосиликатов бария, имеющих несколько кристаллических модификаций, что создаёт опасность фазовых переходов в процессе работы ТОТЭ [101]. Однако, в составах большинства коммерческих герметиков присутствует барий [121–123], благодаря возможности значительно повысить ТКЛР с помощью введения данного оксида.

1.3.1 Коммерческие герметики на основе стекол

Одним из наиболее известных производителей стеклокерамических герметиков является компания Schott (Германия), которая предлагает герметизирующие материалы на основе стекол системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, разработанные для применения в контакте с Cr-содержащими сталями и сплавами, используемыми в качестве интерконнекторов. В работе [121] исследованы 3 состава системы $(25\text{--}40)\text{SiO}_2\text{--}(5\text{--}15)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}(45\text{--}60)\text{BaO--}(<2)\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(2\text{--}15)\text{MgO}$, ТКЛР которых в интервале температур 20 – 300°C находится в диапазоне от 9,5 до $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Выдержка при 800°C в течение 500 ч приводит к увеличению величины ТКЛР до $11,9\text{--}13,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, во время работы ТОТЭ возможен рост ТКЛР, способствующий появлению дополнительных напряжений в области контакта материалов. Стабильность одного из стекол в контакте со сплавом AISI 441 исследована методом импедансной спектроскопии в [124]. Согласно данным РФА, в ходе эксперимента происходило образование кристаллической фазы $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ и повышение степени кристалличности, в то же время электропроводность

соединения экспоненциально увеличивалась. Авторы связывают увеличение электропроводности с повышением степени кристалличности, поскольку повышение содержания $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ повышает количество носителей заряда. Также, по данным, полученным методом РСМА, можно отметить образование на границе стекло|сплав нежелательного продукта взаимодействия – хромата магния.

Стеклогерметики на основе системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от Saint Gobain (Франция) обладают достаточно высокими ТКЛР в интервале от ~ 11 до $12,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [122], что позволяет использовать их для коммутации ТОТЭ на несущем аноде. Такая величина ТКЛР достигается благодаря контролируемой кристаллизации силикатов и алюмосиликатов бария в герметике в ходе трёхступенчатого отжига [98]. Оптимальной величиной ТКЛР ($11,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) для использования в ТОТЭ обладает стеклокерамик состава $63,1\text{SiO}_2-31,6\text{BaO}-5,4\text{Al}_2\text{O}_3$.

Стекло системы $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (Kerafol, Германия) с небольшими добавками Al_2O_3 исследовано в [123,125,126]. В [123] данное стекло применялось для соединения планарных электрохимических ячеек. В работе [125] описаны основные свойства стеклогерметика; методами ДСК и ТГ определено, что полное выгорание связующего происходит ниже 430°C . В [126] на примере соединения данного стекла с Crofer22APU авторы показали как снизить напряжения в области контакта с помощью оптимизации формы компонентов, что важно для хрупких материалов, таких как стеклогерметики.

Некоторые стеклогерметики линейки, представленной компанией MoSci Corporation (США), подходят для соединения керамик на основе оксида циркония и ферритных сталей марки 4XX (например, AISI431 и SUS441). Производителю удалось добиться минимального расхождения ТКЛР исходного стекла и стеклокристаллического образца для многих составов. Отсутствие значительных изменений ТКЛР при кристаллизации стекла уменьшает вероятность растрескивания герметика и нарушения целостности соединения. Три состава системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RO}$ (RO – оксиды

щелочноземельных металлов или ZnO) исследованы в работе [127]. ТКЛР составов лежит в интервале от $8,2$ до $9,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($40 - 500^\circ\text{C}$). Соединение SS441 и YSZ-NiO|YSZ с одним из составов стекол выдержало 100 термических циклов ($750^\circ\text{C} - \text{КТ}$) в атмосфере воздуха в течение более чем 3300 часов и 103 термических цикла во влажном газе (5% H_2 , 95% N_2 и вода). Соединение SS441 и YSZ со стеклом системы Ba-Ca-Sr-Al-Si-B-O (G73) от Missouri S&T (США) и Mo-Sci Corporation исследовано в работе [128]. Со временем происходит диффузия алюминия из стали в стекло с образованием $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ на границе материалов. Образование кристаллов $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ во время работы ТОТЭ нежелательно, поскольку ТКЛР данной фазы может находиться в пределах от 3 до $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($40 - 500^\circ\text{C}$) для моноклинной и гексагональной модификаций соответственно, что может вызвать дополнительные напряжения на границе материалов и привести к нарушению целостности соединения.

Также, представляет интерес алюмоборосиликатное стекло, содержащее 45 мол. % B_2O_3 и 24 мол. % SiO_2 с ТКЛР $7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($40 - 500^\circ\text{C}$), в объёме которого не обнаружено признаков значительной кристаллизации после ~ 2200 часов выдержки при 650°C , 750°C и 850°C [129]. Низкая склонность к кристаллизации у данного стекла сохранилась в контакте со сталью Al-SS441 и керамическими материалами YSZ и NiO-YSZ после 2280 часов выдержки при 800°C . Однако, во время выдержки происходит диффузия Al^{3+} из стали в стекло, что приводит к формированию фазы $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ на границе материалов. При этом соединения остаются герметичными после 148 термических циклов нагрева – охлаждения (от 800°C до КТ) как на воздухе, так и во влажном газе (5% H_2 и 95% N_2).

Среди разработанных компанией Elan Technology (США) составов наиболее подходящим для использования в ТОТЭ является герметик, созданный для применения в агрессивных условиях при повышенных температурах. ТКЛР данного состава контролируется путём изменения содержания кристаллической фазы. В работе [130] стекло системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--BaO--CaO--MgO}$ модифицировано за счёт использования полищелочного эффекта, изменения соотношения щелочноземельных металлов и добавления Cr_2O_3 . В результате получен состав, который обладает ТКЛР $9,77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, демонстрирует оптимальные термомеханические свойства и высокую химическую устойчивость.

Компанией Nippon Electric Glass (Япония) [131] разработаны стеклокерамики системы $(40\text{--}70)\text{SiO}_2\text{--}(5\text{--}35)\text{MgO--}(5\text{--}35)\text{BaO--}(5\text{--}35)\text{ZnO--}(0\text{--}20)\text{CaO--}(0\text{--}20)\text{SrO--}(0\text{--}5)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}(0\text{--}2)\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(0\text{--}30)\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (мол. %) с ТКЛР после термообработки от $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($30 - 700^\circ\text{C}$). Составы предложены для использования в контакте с керамиками на основе диоксида циркония и сталями марки SUS. Термическая устойчивость герметизирующих материалов обусловлена выделением кристаллических фаз $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{SiO}_2\cdot 2\text{ZnO}\cdot\text{BaO}$.

Стеклогерметики всех представленных производителей содержат BaO, некоторые из них содержат B_2O_3 . Данные оксиды помогают значительно менять ТКЛР и характеристические температуры стекол, однако, являются нежелательными добавками с точки зрения стабильности герметика. При введении оксида бария в материале может образоваться достаточной большой набор кристаллических фаз, некоторые из которых склонны к фазовым переходам и, следовательно, свойства таких герметиков могут изменяться во время эксплуатации ТОТЭ. Кроме того, в литературных данных встречается достаточно мало результатов длительных испытаний на данных стеклах, чтобы убедиться в долгосрочной стабильности их фазового состава. Оксид бора в больших концентрациях является нежелательной добавкой в стеклогерметиках из-за летучести при высоких рабочих температурах устройств [53]. Таким образом, в качестве герметизирующих материалов для ТОТЭ более предпочтительными являются стекла, не содержащие оксиды бария и бора.

1.4 Заключение к главе 1

Стекла и стеклокерамики являются перспективными материалами для применения в качестве герметиков для твердооксидных топливных элементов. Для успешного применения они должны быть термически и химически совместимы с сочленяемыми материалами в течение всего времени работы, сохраняя тем самым целостность соединения и стабильность работы. Создание таких надежных материалов предполагает исследование первичных термических свойств и изменений, происходящих в процессе эксплуатации. В основном изменения свойств стеклогерметиков происходят по двум причинам: выделение кристаллических фаз в стекле и взаимодействие с соединяемыми материалами. Хорошей стабильностью обладают алюмосиликатные стекла с небольшим набором кристаллических фаз либо с низкой склонностью к кристаллизации, исследование которых особенно перспективно.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ

2.1 Препаративные методы

2.1.1 Синтез стекол

Стекла были получены традиционным методом плавления смеси компонентов. Исходные компоненты для синтеза стекол систем $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ представлены оксидами кремния (SiO_2 , ос.ч.), алюминия (Al_2O_3 , ос.ч.), иттрия (Y_2O_3 , ос.ч), церия (CeO_2 , х.ч.), хрома (Cr_2O_3 , ч.д.а.), циркония (ZrO_2 , ос.ч), бора (B_2O_3 , ос.ч.), карбонатами кальция (CaCO_3 , х.ч.), натрия (Na_2CO_3 , х.ч.), калия (K_2CO_3 , ос.ч.), магния (MgCO_3 , ос.ч.). Компоненты смешивались в стехиометрическом соотношении в фарфоровой ступке с последующим прокаливанием смеси при температуре 600°C .

Плавка шихты проводилась в корундовых тиглях, где смесь медленно нагревалась в печи НТ 1800 (Linn High Therm, Германия) с дисилицид-молибденовыми нагревателями до 1500°C , после выдержки в течение 30 минут расплав отливался в стеклоуглеродную форму. После остывания до комнатной температуры проводился отжиг стекол при температуре 600°C , часть стекла перетиралась в фарфоровой ступке с последующим просевом через сито 45 мкм для проведения исследований и получения герметизирующих материалов.

2.1.2 Получение стеклополимерных материалов

Для соединения единичных элементов получены пленки из порошков (размер частиц до 45 мкм) оптимальных составов стекол. Для их создания полимерная добавка ВУК растворялась в диметилформамиде (ДМФА), после чего добавлялся ацетон. В полученный раствор вводился

полибутилметакрилат (ПБМА), затем смесь перемешивалась в колбе на магнитной мешалке до полной однородности. Далее вводились добавки этиленгликоля (ЭГ) и диметилового эфира (ДМЭ), после чего часть полученной смеси выливалась в стеклянную емкость с плоским дном. Оставшаяся часть смешивалась с наполнителем (стеклогерметиком). После полного перемешивания на магнитной мешалке вся смесь выливалась в ту же емкость и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение 3 часов.

2.2 Физико-химические методы анализа

2.2.1 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Определение соответствия полученных составов заданным составам стекол проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии порошков. Для проведения анализа порошки исследуемых материалов переводились в раствор с использованием азотной кислоты. Запись спектров атомной эмиссии проводили на спектрометре OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer), имеющем спектральный диапазон $166 \div 782$ нм, разрешение 0,004 нм при длине волны $\lambda = 193$ нм. Погрешность определения составляла 2-3 отн. % от измеряемой величины.

2.2.2 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Определение соответствия полученных составов заданным составам стекол проводилось методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии объемных образцов на спектрометре последовательного действия Lab Center XRF-1800 (Shimadzu, Япония).

2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава порошкообразных образцов стекол до и после термообработки использован метод рентгенофазового анализа. Качественный анализ проводился на нескольких типах образцов: порошках стекол после синтеза, параллелепипедах, полученных спеканием прессованных образцов, и порошках, нанесенных на подложки различных материалов и прошедших термообработку по режиму склейки. Для проведения качественного анализа использовались дифрактометры D/MAX2200VL/PC (Rigaku, Япония) и ДРОН-3 (Буревесник, Россия) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Фазовый состав образцов определен с помощью базы данных PDF4.

Для получения стеклокристаллических образцов для проведения количественного анализа, спрессованные в таблетки порошки стекол (12 мм в диаметре, ~2 мм в высоту) подвергались термообработке по режиму склейки с последующей выдержкой при температуре 850°C в течение 125, 250, 500 и 1000 ч на платиновой подложке в трубчатой печи. Определение фазового состава порошкообразных образцов, полученных после перетирания прошедших термообработку таблеток, и количественный анализ проводили на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu, Япония) с графитовым монохроматором в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в диапазоне углов рассеяния (2θ) 6–70 град. с шагом 0,02 град, при времени выдержки 1,2 с. Обработка данных проведена с помощью программного обеспечения XRD Crystallinity (Shimadzu, Япония). Метод основан на определении отношения массы кристаллического компонента (X) к массе аморфного компонента по интегральной интенсивности отражения. Формула расчета имеет вид [132]:

$$X = \frac{1}{1 + K \frac{I_a}{I_{cr}}}, \% , \quad (2.1)$$

где K – отношение интенсивностей отражения от кристаллической и аморфной частей при рассеянии рентгеновских лучей на фиксированном количестве материала (каждый тип материала характеризуется определенной величиной K (от 0,01 до 100)); I_a и I_{cr} – интенсивности рассеяния от аморфной и кристаллической частей образца соответственно. Погрешность определения, связанная с ошибкой измерения интенсивности дифракционной линии, не превышала 1%.

2.2.4 Дилатометрия

Исследование термического расширения стекол и стеклокристаллических материалов проведено методом контактной дилатометрии в кварцевой ячейке с использованием измерителя Tesatronic TT-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP (диапазон измерений ± 200 мкм, чувствительность 0,01 мкм). Установка состоит из трубчатой печи с герметичной камерой, оборудованной высокоточным программируемым терморегулятором “Термодат-16”. Процесс записи данных автоматизирован при помощи аналого-цифрового преобразователя Е-24L и персонального компьютера. Дилатометрические измерения выполнены в интервале от комнатной температуры (КТ) до температуры, не превышающей температуры размягчения стекол в атмосфере воздуха при нагреве с постоянной скоростью 2 °/мин. Образцы для измерений представляли собой стекла и прессованные стеклокристаллические образцы, имеющие форму параллелепипеда, длина которых составляла 10-16 мм. Расчеты величины ТКЛР всех образцов проведены в интервале 50 – 500°C через тангенс угла наклона дилатометрических кривых.

2.2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температуры стеклования и кристаллизации полученных стекол определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449 F1 JUPITER (NETZSCH, Германия). Измерения проводились в платиновых тиглях в атмосфере воздуха (скорость продувки – 20 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °/мин; температурный интервал съёмки ДСК от 50 до 1100°C. Анализ спектров ДСК и разделение пиков проводили с помощью пакета программ NETZSCH Proteus. Погрешность измерений составляет ± 5 °C.

2.2.6 Оптическая нагревательная микроскопия

Исследование поведения порошков стекол при нагреве и определение температуры склейки проведены методом высокотемпературной оптической микроскопии (ВТМ) на оптической дилатометрической платформе ODP 868 (TA Instruments, США) в режиме нагревательного микроскопа. Образцы подготовлены ручным прессованием порошков стекол в цилиндры диаметром 2 мм. Измерения проводили в интервале КТ – 1100°C в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 2 °/мин. Полученные данные обработаны с помощью программного обеспечения Misura 4 Thermal Analysis.

2.2.7 Растровая электронная микроскопия

Исследование процессов, происходящих в объеме стекол и на границе стеклогерметик|функциональный материал проводилось методом растровой электронной микроскопии. Образцы для анализа подготовлены путем термообработки исследуемых соединений по режиму склейки с последующей выдержкой при рабочей температуре. Шлифы поперечных сечений получали путем заливки образцов эпоксидной смолой под вакуумом и шлифовкой с

использованием алмазных суспензий на шлифовально-полировальном комплексе MetPrep 4/PH-4 System (Allied, США). Исследования проводили на растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия) в режимах вторичных (SEI) и обратно-рассеянных электронов (BSE). Ускоряющее напряжение составляло от 10 до 20 кВ. Элементный анализ поперечного сечения проводили при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Предел обнаружения для большинства элементов равен $0,05 \div 0,1$ мас. %, точность определения состава $\pm 1 \div 2$ %.

Перед проведением исследований на изучаемые диэлектрические материалы напыляли тонкие (~ 10 нм) медные или золотые покрытия с использованием системы Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания).

2.3 Проведение длительных испытаний

Образцы для исследования процессов, происходящих в контакте с функциональными материалами, подготовлены путем термообработки по режиму склейки, определенному с помощью нагревательного микроскопа, и выдержки при рабочей температуре 850°C в трубчатых печах. Выдержки в окислительной атмосфере проводились на воздухе. Для создания восстановительной атмосферы использовался генератор водорода ЦветХром-6AB (ЦветХром, Россия).

ГЛАВА 3. СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ СИСТЕМЫ



3.1 Влияние изменения соотношений модифицирующих и стеклообразующих оксидов на свойства стекол

В качестве объектов исследования выбраны стеклокерамические герметики системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, исходный состав (SAN-1) ранее описан в литературе [133]. С целью повышения термической и химической совместимости стеклогерметика с функциональными материалами ТОТЭ, в исходном составе SAN-1 менялись соотношения традиционных модифицирующих (CaO/MgO , SAN-2) и стеклообразующих ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, SAN-4, 5, 6), а также соотношение модифицирующих и стеклообразующих оксидов ($\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$, SAN-3).

Заданные составы синтезированы традиционным методом отливки расплава, отождены и после остывания до комнатной температуры измельчены в фарфоровой ступке. По результатам РФА полученных порошков все составы рентгеноаморфны (рисунок 3.1). Рентгенограммы имеют традиционный для силикатных стекол вид, гало всех составов располагается в диапазоне углов $20\text{--}40^\circ$, пиков кристаллических соединений не наблюдается.

Оценка соответствия полученных химических составов стекол заданным проводилась методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), полученные данные сведены в таблице 3.1. Результаты анализов соответствуют заданным составам, разница составляет не более 2-4 мас. %.

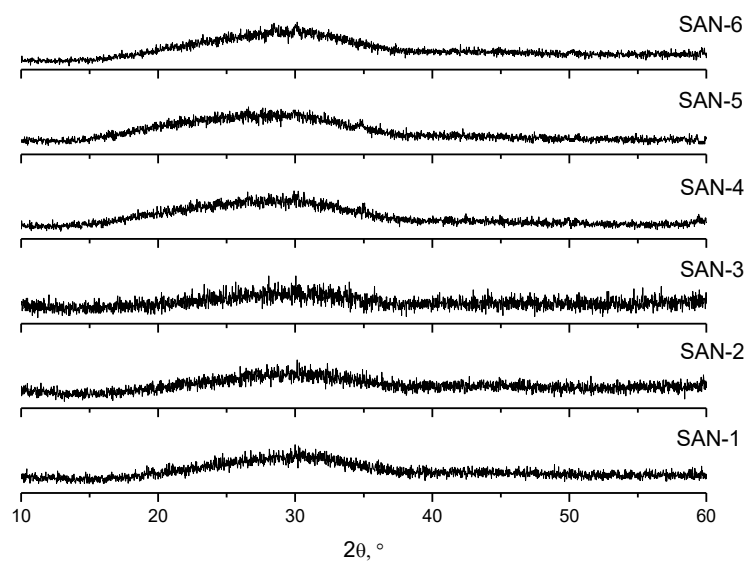


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы стёкол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$

Таблица 3.1 – Заданные химические составы стекол и результаты атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Результаты АЭС выделены жирным шрифтом

Состав	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	B_2O_3	Y_2O_3
SAN-1	54,39	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	0,90	0,61
SAN-1	51,23	11,78	10,12	15,13	5,06	1,66	0,78	1,09
SAN-2	54,39	11,26	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	0,61
SAN-2	55,30	10,73	5,69	13,92	10,79	1,56	0,94	0,64
SAN-3	56,39	11,26	9,02	11,78	8,37	1,67	0,90	0,61
SAN-3	54,86	11,17	10,18	12,80	7,57	1,68	0,89	0,66
SAN-4	53,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	2,00	0,61
SAN-4	52,51	11,61	9,37	13,75	7,85	1,56	2,10	0,6
SAN-5	51,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	4,00	0,61
SAN-5	51,81	11,21	8,89	14,60	7,47	1,60	3,59	0,61
SAN-6	49,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	6,00	0,61
SAN-6	46,67	12,32	9,17	15,30	7,89	1,65	6,20	0,64

Для определения температурного интервала, в котором возможно использование стеклообразных материалов в качестве герметиков, важно знать характеристические температуры потенциальных герметизирующих материалов, а также изучать их поведение в ходе нагрева. Дифференциальная сканирующая калориметрия часто применяется для определения температур стеклования и кристаллизации: перегиб на кривой ДСК отвечает температуре стеклования, а экзотермические пики указывают на протекание процесса кристаллизации (рисунок 3.2). Характеристические температуры стекол, определённые методом ДСК, представлены в таблице 3.2.

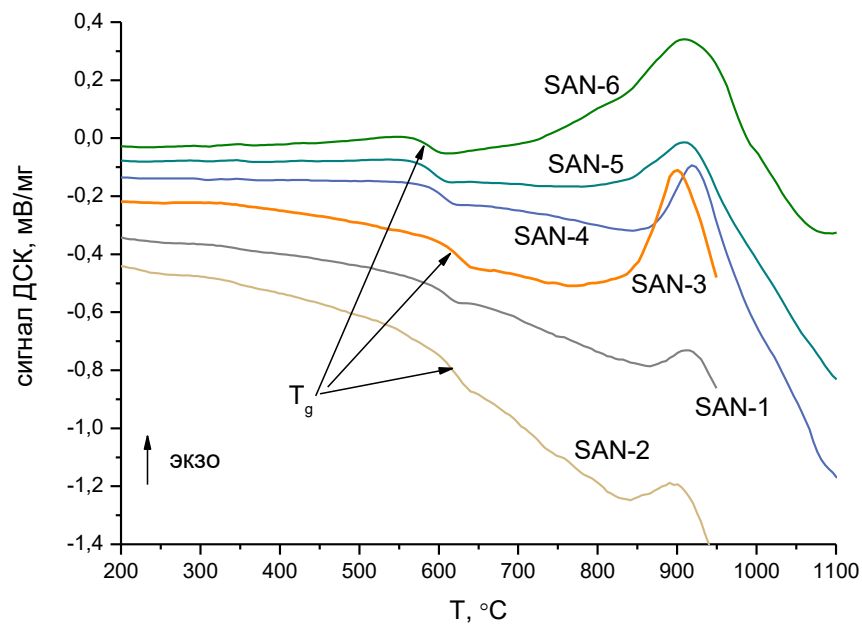


Рисунок 3.2 – Кривые ДСК стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$

Температуры стеклования стёкол системы SAN лежат в диапазоне 587 – 615°C, что ниже рабочей температуры TOTЭ, составляющей 850°C. Увеличение соотношения MgO/CaO не приводит к значительному изменению температуры стеклования, а увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ приводит к небольшому повышению, что соответствует ожиданиям от частичного замещения стеклообразующего оксида (SiO_2) оксидом-модификатором

(Na_2O). Снижение T_g при увеличении соотношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ также ожидаемо, так как оксид бора обладает более низкой температурой плавления по сравнению с оксидом кремния. Температуры кристаллизации снижаются при увеличении соотношений MgO/CaO и $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, но повышаются при увеличении содержания оксида бора.

Таблица 3.2 – Характеристические температуры стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Погрешность определения характеристических температур методом ДСК составляет $\pm 5^\circ\text{C}$

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	
		начало	пик
SAN-1	600	860	915
SAN-2	610	840	895
SAN-3	615	850	890
SAN-4	600	870	920
SAN-5	590	835	910
SAN-6	585	840	910

Исследование процессов, происходящих при нагреве материалов и отражающихся в изменении его формы, можно осуществить с помощью нагревательной оптической микроскопии. Данный метод позволяет проводить *in situ* наблюдение за поведением стекла в процессе нагрева и определять температурные диапазоны протекания таких процессов как спекание (T_{st}), размягчение (T_s), образование сферы (T_{sp}), образование полусферы (T_{hs}) и плавление (T_m) (рисунок 3.3). Фиксация таких температур проводится программой автоматически по изменению объема материала и угла между образцом и подложкой.

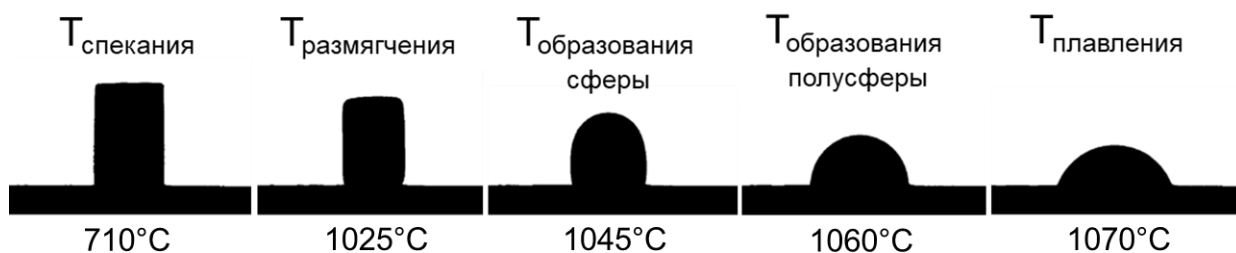


Рисунок 3.3 – Данные ВТМ полученные во время нагрева SAN-2

Использование этого метода позволяет подобрать оптимальную температуру герметизации, в качестве которой, как правило, рассматривается диапазон температур ниже образования полусферы во избежание растекания герметика [134] и выше температуры размягчения для перехода стекла в вязкотекучее состояние. Однако, чем ниже выбранная температура склейки, тем большее время выдержки при этой температуре может понадобиться для получения равномерного газоплотного соединения. Оптимальной температурой выглядит выбранная в работах [113] и [133] температура образования сферы. Для определения режима склейки исследуемых составов получены данные высокотемпературной микроскопии, представленные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Данные ВТМ стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Погрешность определения характеристических температур методом ВТМ составляет $\pm 10^\circ\text{C}$

Состав	Данные высокотемпературной микроскопии, $^\circ\text{C}$				
	T_{st}	T_s	T_{sp}	T_{hs}	T_m
SAN-1	700	1020	1030	1050	1070
SAN-2	710	1025	1050	1060	1070
SAN-3	715	1030	1060	1070	1080
SAN-4	675	790	870	1060	1065
SAN-5	665	750	820	1020	1030
SAN-6	645	720	775	1010	1015

С повышением содержания оксида бора (SAN-4, SAN-5, SAN-6) все температуры значительно снижаются относительно исходного состава SAN-1. Изменение соотношений MgO/CaO и $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ приводит к повышению характеристических температур, в том числе температур стеклования, определенных методом ДСК. Температуры образования сферы находятся в интервале $775 - 1070^\circ\text{C}$, необходимое время выдержки при данной температуре для достижения плотного контакта с материалом подложки, определенное опытным путем, составляет 10 минут. Стоит отметить, что применение стекол с $T_{\text{sp}} < 1000^\circ\text{C}$ в ТОТЭ на несущем электролите на основе диоксида циркония нежелательно, поскольку рабочая температура должна быть ниже температуры склейки на $150 - 200^\circ\text{C}$, чтобы не допустить растекания герметика.

Одной из важнейших характеристик стеклогерметика является ТКЛР, который должен хорошо согласоваться с ТКЛР соединяемых материалов, как правило, керамического электролита ($\sim 9-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) или анода ($\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и металлического интерконнектора ($\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Рабочие температуры рассматриваемых конструкций ТОТЭ находятся в диапазоне $700 - 900^\circ\text{C}$ и могут инициировать кристаллизацию стекла, которая в свою очередь приводит к изменению ТКЛР стеклогерметика.

Поэтому в данной работе измерения ТКЛР проведены не только на исходных аморфных образцах, но и соответствующих стеклокерамиках, полученных спеканием при температуре 950°C . Исследование изменения фазового состава материалов после термообработки проведено методом РФА (рисунок 3.4). На полученных рентгенограммах видно, что все составы частично закристаллизованы, основными выделившимися фазами являются дисиликат кальция магния – диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и алюмосиликат натрия – нефелин ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Интенсивность пиков нефелина возрастает при увеличении содержания оксида бора, в то же время интенсивность пиков диопсида выше в составах SAN-3 и SAN-2, что может говорить о повышенном

содержании NaAlSiO_4 в первом случае и большом содержании $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ во втором.

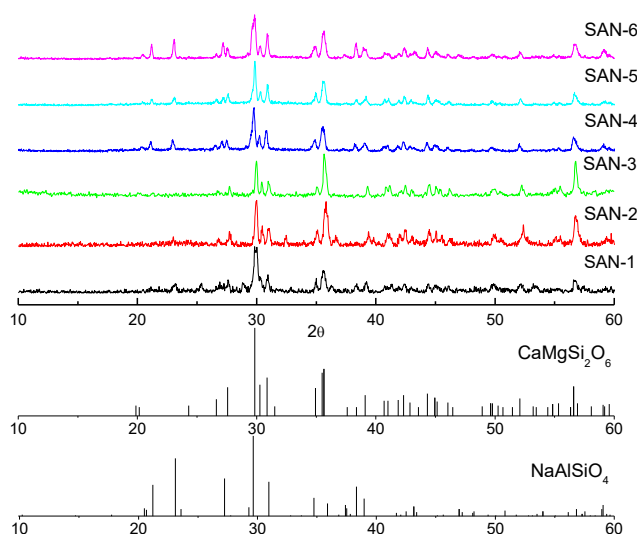


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы спрессованных из измельченного стекла образцов после спекания при 950°C и пики $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (02-0663) и NaAlSiO_4 (76-1858)

Полученные дилатометрические кривые стекол и стеклокерамик и рассчитанные из них ТКЛР представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.4. Минимальными различиями в ходе дилатометрических кривых отличается состав SAN-1.

Согласно данным таблицы 3.4, ТКЛР стеклокристаллических образцов выше, чем исходных аморфных, что может быть связано с более высокими значениями ТКЛР образующихся кристаллических фаз (ТКЛР NaAlSiO_4 [109] и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [108] 16 и $11,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Очевидно, что значение ТКЛР стеклокерамики будет зависеть от соотношения аморфной и кристаллических фаз в полученной стеклокерамике. Замещение оксида кальция оксидом магния приводит к резкому уменьшению ТКЛР, так же, как и замещение оксида кремния на оксид натрия по сравнению с исходным составом (SAN-1), взятым из работы [133].

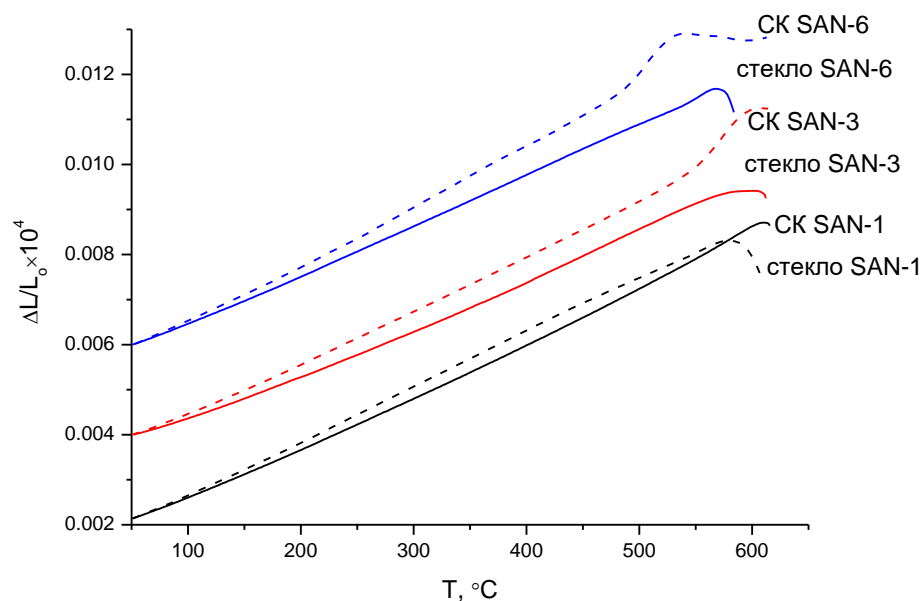


Рисунок 3.5 – Дилатометрические кривые, полученные на аморфных (стекло, сплошная линия) и спрессованных (СК, пунктирная линия) кристаллических образцах

Таблица 3.4 – Температурные коэффициенты линейного расширения, рассчитанные для интервала температур 50 – 500°C, где $\alpha_{\text{стекло}}$ и $\alpha_{\text{СК}}$ – ТКЛР стекла и стеклокерамики соответственно

Состав	$\alpha_{\text{стекло}} \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ (± 0.2)	$\alpha_{\text{СК}} \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ (± 0.2)
SAN-1	10,9	11,7
SAN-2	9,8	10,6
SAN-3	9,6	11,1
SAN-4	10,5	11,7
SAN-5	10,4	11,8
SAN-6	10,6	12,3

Стоит отметить, что соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{O}$ оказывает большее влияние на величину ТКЛР стеклокерамических материалов, чем соотношение

MgO/CaO. В свою очередь, замещение оксида кремния оксидом бора не оказывает значительного влияния на величину ТКЛР стеклообразного материала, но значительно увеличивает ТКЛР стеклокристаллического материала при повышении содержания оксида бора до 6 мас.%, что может быть связано с преобладанием нефелина, интенсивность пиков которого выше в составах с повышенным содержанием оксида бора (рисунок 3.4). ТКЛР полученных стеклокристаллических материалов хорошо согласуются с ТКЛР интерконнектора Crofer22APU и керамики YSZ ($\sim 12,8 \times 10^{-6}$ и $10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно [135]), что позволяет использовать их в качестве герметика.

По дилатометрическим кривым можно определить не только ТКЛР стекол, но и температуры стеклования и размягчения (деформации), которые соответствуют пересечению касательных перегиба (T_g) и верхней точке купола (T_d) кривой. Полученные данные сведены в таблицу 3.5, также для сравнения добавлены температуры стеклования ранее определенные методом ДСК. Температуры стеклования, полученные из дилатометрических кривых, имеют те же тенденции, что и определенные ранее, однако ниже их на $\sim 20 - 50^\circ\text{C}$. Такие отличия между температурами стеклования связаны с разными скоростями нагрева: при измерениях методом ДСК скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, при измерениях методом дилатометрии – $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. По всей видимости, это характерное явление, поскольку стекла вместо определенных температур имеют интервал стеклования, в котором при изменении времени выдержки могут быть снижены некоторые температуры. Такая же ситуация наблюдается при исследованиях методом (ДСК) в работе [63], где повышение скорости нагрева увеличивает как температуры стеклования, так и температуры кристаллизации.

Таблица 3.5 – Температуры стеклования и размягчения, определенные по дилатометрическим кривым. Погрешность определения характеристических температур методами ДСК и дилатометрии составляет $\pm 5^\circ\text{C}$

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$		$T_d, ^\circ\text{C}$	
	ДСК	Дилатометрия	Стекло	СК
1	2	3	4	5
SAN-1	600	545	855	885
SAN-2	610	550	880	865
SAN-3	615	540	880	875
SAN-4	600	570	875	870
SAN-5	590	570	865	845
SAN-6	585	565	840	810

Температуры размягчения образцов после термообработки ниже, чем исходных стекол за исключением состава SAN-1, где происходит повышение T_d в ходе кристаллизации. Температуры размягчения, определенные из дилатометрических кривых, ниже T_s , полученных по данным ВТМ, для SAN-1, SAN-2 и SAN-3, что может быть связано с дополнительной нагрузкой, приложенной к образцу во время дилатометрических измерений. Однако, температуры размягчения стекол с повышенной концентрацией оксида бора выше при определении методом ВТМ.

3.2 Поведение стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в контакте с функциональными материалами

Кристаллизация стекол после нагрева и охлаждения по режиму склейки в образцах YSZ|стекло|Crofer22APU рассмотрена методом РЭМ. Кроме того, метод РСМА был использован для выявления возможного химического взаимодействия между компонентами. Микрофотографии образцов и карты

распределения некоторых элементов представлены на рисунке 3.6. Все стеклогерметики имеют хорошую адгезию как к керамике YSZ, так и к сплаву Crofer22APU. В объеме стекла SAN-1 присутствуют редкие поры, что не должно привести к разгерметизации электрохимической ячейки, поскольку пористость является закрытой. Во всех составах после термообработки по режиму склейки выделяются кристаллические фазы, обогащённые кальцием и магнием, что согласуется с результатами РФА образцов после обжига при 950°C, где одной из основных фаз является диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Распределение кристаллической фазы в составах SAN-1 и SAN-2 менее равномерно, чем в SAN-3 и SAN-6, где по всей видимости стеклогерметик представляет собой смесь только одной кристаллической фазы и стеклофазы. Также, увеличение концентрации MgO в составе SAN-2 приводит к образованию кристаллов силиката магния игольчатой формы. Взаимодействия с керамикой YSZ не наблюдается во всех полученных соединениях.

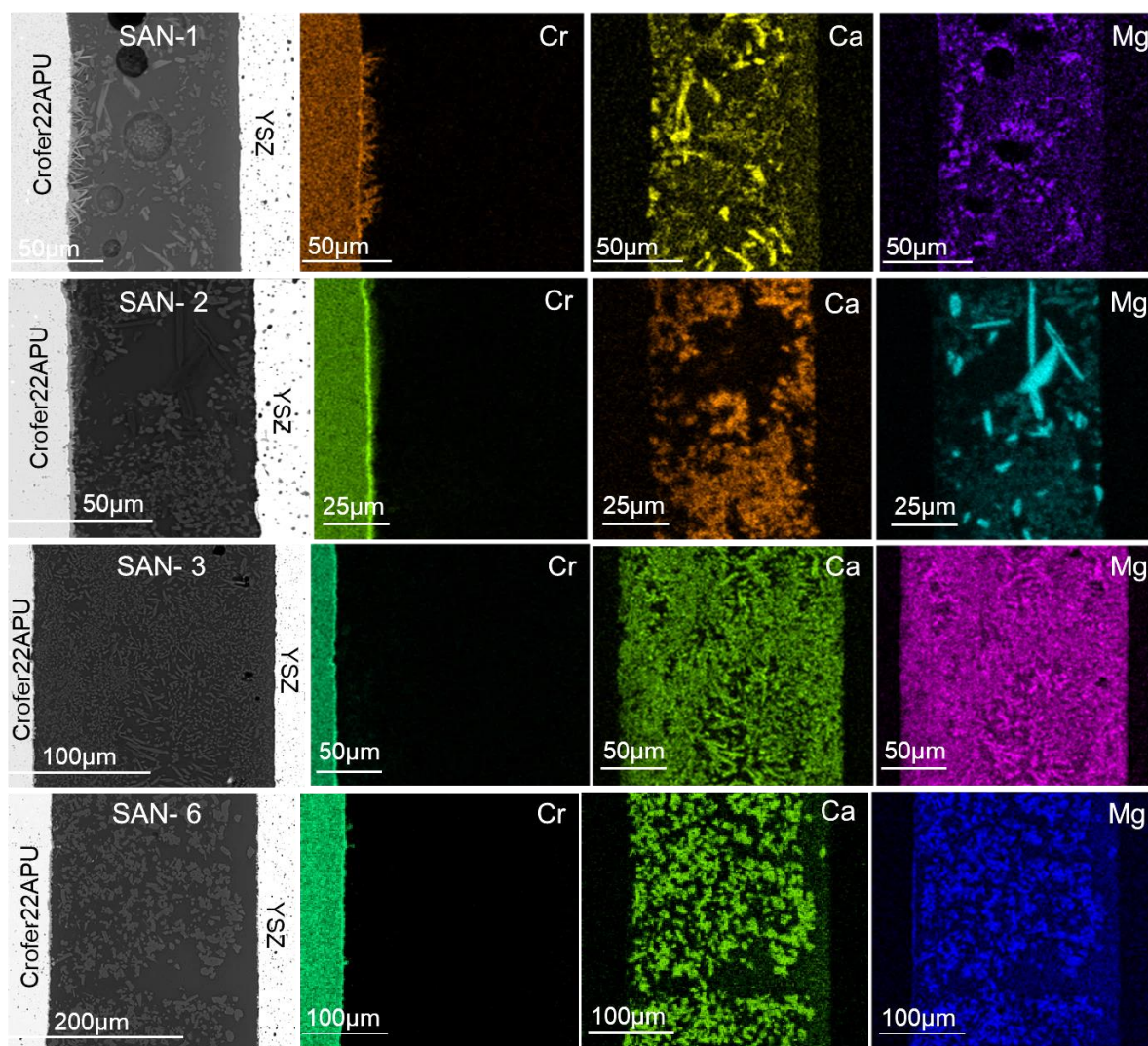


Рисунок 3.6 – Микрофотографии соединения Crofer22APU|стеклогерметик|YSZ после термообработки по режиму склейки

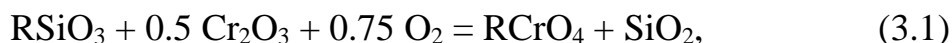
Керамика на основе оксида циркония инертна по отношению к силикатным стеклам, но на границе стеклогерметик|интерконнектор процессы взаимодействия могут протекать достаточно интенсивно. Хром, содержащийся в интерконнекторе, при температурах выше 800°C улетучивается [25], что может привести, как к отравлению электродных материалов, так и образованию окалины (Cr_2O_3) на границе за счёт взаимодействия с немостиковыми атомами кислорода в стеклогерметике. Образование окалины негативно сказывается на электрохимических характеристиках ТОТЭ (сопротивление Cr_2O_3 выше сопротивления интерконнектора), но не имеет отрицательного влияния на долговечность

устройства. Кроме того, нежелательным процессом является диффузия ионов металлов в объем стекла, которая может приводить к образованию хроматов щелочных и щелочноземельных элементов, характеризующихся высоким ТКЛР, что может вызвать появление механических напряжений и, как следствие, нарушение герметичности соединения. В работе [124] авторы наблюдали образование нежелательного слоя хромата магния на границе Crofer22APU|стекло.

Для предотвращения диффузии хрома из интерконнектора в объём герметика используют различные защитные покрытия (как правило, Co-Mn [136] и Cr-Mn [137] шпинели) и алюминирование, что не во всех случаях приводит к желаемому результату. В некоторых случаях формируемый на поверхности сплава защитный слой оксида алюминия склонен к образованию алюминидов с высоким ТКЛР, что приводит к появлению остаточных растягивающих напряжений [138]. Поэтому, помимо применения защитных покрытий, важна разработка состава стеклогерметика, удовлетворяющего требованиям по химической совместимости с соединяемыми материалами: недопустимо неконтролируемое взаимодействие как с материалами интерконнектора и керамики, так и с защитным покрытием.

Следует отметить, что устойчивость модифицированных стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ к сплаву Crofer22APU по сравнению с исходным составом повышена. На границе исходного состава SAN-1 с Crofer22APU наблюдается обогащенный хромом кристаллический слой, формирующийся на поверхности интерконнектора. Небольшой размер кристаллов не позволяет определить их состав методом РСМА; они могут быть как включениями оксида хрома, так и силикатами хрома или хроматами щелочных или щелочноземельных металлов. Увеличение концентрации MgO и уменьшение содержания Na_2O (составы SAN-2 и SAN-3), а также повышение концентрации оксида бора (SAN-6) привело к образованию более тонкого обогащённого хромом слоя на границе стекло|Crofer22APU и отсутствию кристаллов (рисунок 3.6).

Возможность взаимодействия стекла со сплавом можно оценить с помощью термодинамических расчетов. Поскольку наиболее стабильная степень окисления хрома – +3, можно предположить, что на поверхности сплава присутствует Cr_2O_3 . Щелочные и щелочноземельные металлы в силикатных стеклах можно рассматривать как соответствующие силикаты, а в таком случае реакция возможного взаимодействия:



где $\text{R} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}$ или Ca . Для температур выше 298,15 К энтальпию реакции ($\Delta_r H$) (3.1) можно выразить уравнением:

$$\Delta_r H = \sum n_i (\Delta_f H_{298}^\circ)_i + \sum n_i (H^\circ - H_{298}^\circ)_i, \quad (3.2)$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ$ – стандартная энтальпия образования, $H^\circ - H_{298}^\circ$ – приращение энтальпии от 298 К до рассматриваемой температуры, i – индекс вещества в уравнении (3.1) и n_i – соответствующий стехиометрический коэффициент (положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ). В некоторых справочниках приращения энтальпии приводятся в виде таблиц для разных температур, в противном случае приращение можно рассчитать следующим образом:

$$H^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p(T) dt, \quad (3.3)$$

где $C_p(T)$ – изобарная теплоемкость и T – абсолютная температура. Энтропия реакции (3.1) ($\Delta_r S$) равна:

$$\Delta_r S = \sum n_i S_i, \quad (3.4)$$

где S_i – энтропия i -го вещества при желаемой температуре. Энтропия при заданной температуре может быть найдена в справочных данных или рассчитана по формуле:

$$S = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dt, \quad (3.5)$$

где S_{298} – энтропия при 298 К. Среди хроматов Na , K , Mg и Ca в литературе представлена температурная зависимость теплоемкости только CaCrO_4 [139],

поэтому разность свободных энергий Гиббса ($\Delta_r G$) рассчитана при 900 К только для R = Ca в реакции (1):

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S. \quad (3.6)$$

Для SiO_2 , O_2 , и Cr_2O_3 термодинамические данные взяты из справочника Глушко [140]. Температурная зависимость теплоемкости хромата кальция взята из Аппен [141]. Молярная теплоемкость CaSiO_3 в зависимости от температуры была выбрана в виде [142]:

$$C_p = 108.5 + 0.018T - 2.463 \times 10^{-6} T^{-2}, \quad (3.7)$$

Рассчитанная разность энергий Гиббса равна $-5,3$ кДж моль $^{-1}$, что делает реакцию (3.1) термодинамически выгодной для CaO. Данные о температурной зависимости теплоемкости MgCrO_4 отсутствуют, однако, данное соединение разлагается при температурах около 600°C [124], следовательно, с точки зрения термодинамики, вероятность образования силиката магния при высоких температурах больше, чем хромата, в отличие от случая с кальцием, что объясняет большую устойчивость стекла с повышенным содержанием магния к взаимодействию с хромом из стали.

По результатам исследования поведения стекол $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в контакте с керамикой YSZ и сплавом Crofer22APU, а также по термической совместимости с ними (рисунок 3.7) можно отметить, что оптимальными свойствами обладает состав SAN-2.

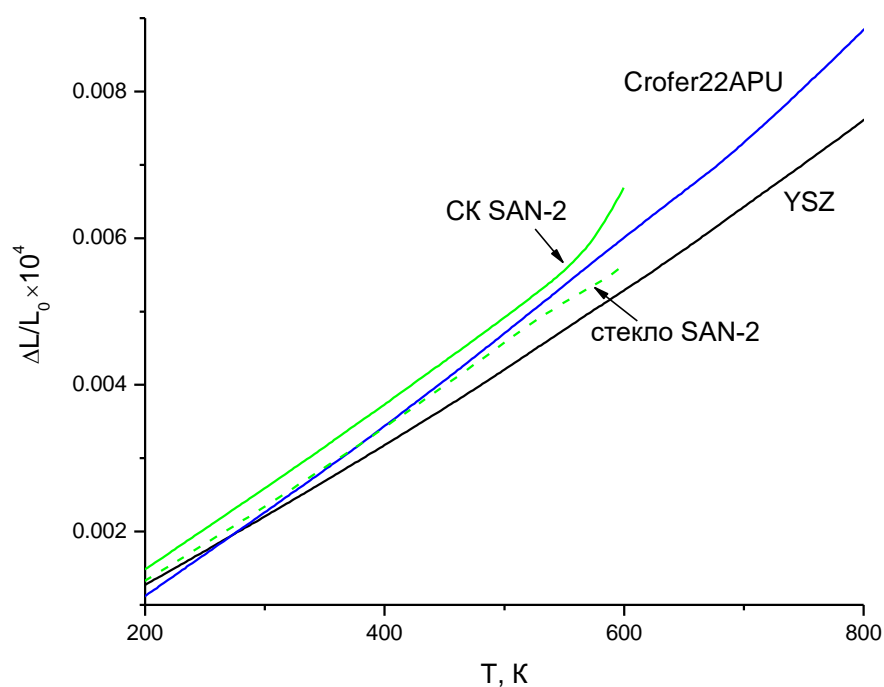


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости термического расширения функциональных материалов TOTЭ и стеклогерметика состава SAN-2

На данном этапе выявлены склонность к кристаллизации, способствующая изменению ТКЛР стеклогерметика состава SAN-2, и диффузия хрома из контактирующего с ним сплава, которые могут оказать негативное влияние при длительных испытаниях в рабочих условиях TOTЭ. Поэтому стоит произвести попытку уменьшить воздействие путем введения других добавок в состав SAN-2.

3.3 Влияние добавок оксида церия и оксида хрома на свойства стекол

Одним из подходов, позволяющих тонко изменять свойства стекол, является введение в состав оксидов, которые традиционно не относятся к группе стеклообразователей или модификаторов. Для решения проблем, сформулированных в конце пункта 3.2, предприняты попытки регулирования ТКЛР путем добавки оксида церия, который обладает большим катионным

радиусом, а для подавления диффузии хрома из сплава в состав вводились небольшие добавки оксида хрома, которые могут уменьшить градиент концентраций ионов хрома между стеклогерметиком и сплавом и замедлить нежелательные процессы.

Для обозначения составов использовались сокращения типа $0,25\text{Cr}_2\text{O}_3$ или $0,61\text{CeO}_2$, где число показывает содержание в стекле оксида хрома или оксида церия соответственно. Синтезированные стекла с добавкой оксида хрома окрашены в зеленый цвет, с оксидом церия – в желтый, интенсивность окрашивания увеличивалась с повышением концентрации оксидов. Увеличение содержания оксида церия до 2 мас.% также увеличивает вязкость расплава. Рентгенофазовый анализ составов после синтеза проведен для подтверждения их аморфности, полученные рентгенограммы представлены на рисунке 3.8. Гало, указывающие на наличие аморфной фазы, находится в диапазоне углов 2θ от 15 до 40° . На рентгенограммах составов, содержащих оксид хрома не наблюдается пиков, относящихся к кристаллическим веществам, но рентгенограммы составов с 1 и 2 мас.% оксида церия содержат пики Al_2O_3 , появление которого может быть связано с неполным растворением оксида алюминия в расплаве стекла.

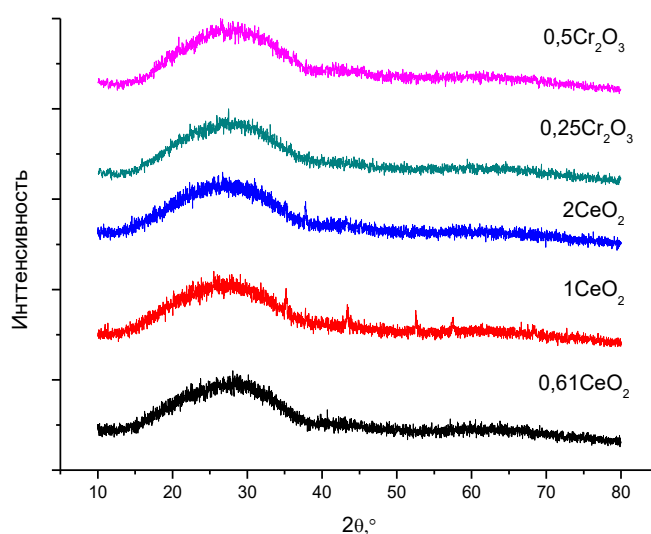


Рисунок 3.8 Рентгенограммы полученных стёкол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ после синтеза

Химический состав полученных стекол определён методами АЭС и РФС, составы сопоставлены с заданными в таблице 3.6. В целом результаты анализов соответствуют заданным составам, однако в составах, содержащих оксид церия наблюдается более высокое содержания оксида алюминия по сравнению с заданным (<3 мас.%).

Таблица 3.6 – Заданные и реальные химические составы стекол $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Составы Cr_2O_3 -содержащих стёкол определены с помощью АЭС, а составы CeO_2 -содержащих стёкол – РФС. Экспериментально определённые составы выделены жирным шрифтом

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	B_2O_3	Y_2O_3	Cr_2O_3	CeO_2
SAN-2	54,39	11,26	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	0,61	–	–
SAN-2	55,54	10,78	5,71	13,98	10,84	1,57	0,94	0,64	–	–
0,25 Cr_2O_3	54,39	11,01	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	0,61	0,25	–
0,25Cr_2O_3	53,14	12,11	5,63	14,07	12,43	0,93	0,88	0,56	0,24	–
0,5 Cr_2O_3	54,39	10,76	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	0,61	0,50	–
0,5Cr_2O_3	51,96	11,62	5,76	14,41	12,37	1,81	0,94	0,54	0,58	–
0,61 CeO_2	54,39	11,26	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	–	–	0,61
0,61CeO_2	51,64	12,97	5,43	14,16	13,04	1,50	0,93	–	–	0,33
1,0 CeO_2	54,39	10,87	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	–	–	1,00
1,0CeO_2	52,86	12,54	5,36	14,15	12,95	1,52	–	–	–	0,62
2,0 CeO_2	54,39	9,87	5,02	13,78	12,37	1,67	0,90	–	–	2,00
2,0CeO_2	53,66	12,72	5,50	13,36	12,00	1,50	–	–	–	1,26

Полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии кривые, а также температуры стеклования и кристаллизации стекол $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 3.9.

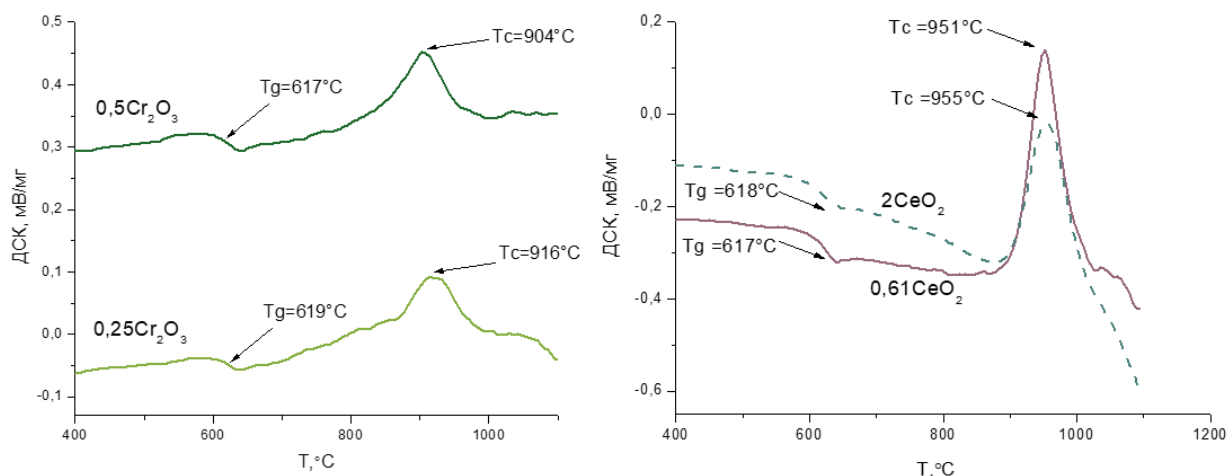


Рисунок 3.9 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии стекол $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Как при введении оксида хрома, так и при введении оксида церия повышаются температуры стеклования и кристаллизации (для SAN-2 $T_g = 610^\circ\text{C}$ и $T_c = 895^\circ\text{C}$). В то же время, дальнейшее увеличение концентрации Cr_2O_3 не влияет на температуру стеклования, но приводит к снижению температуры кристаллизации T_c , так как оксид хрома действует в качестве зародышеобразователя [143]. Влияние оксида церия на температуру кристаллизации более значительно, чем оксида хрома, при максимальном содержании в 2 мас.% CeO_2 T_c увеличивается до 955°C .

Термическое поведение стекол с максимальной концентрацией оксида церия и оксида хрома исследовано с помощью высокотемпературной оптической микроскопии на керамической подложке; полученные температуры представлены в таблице 3.7. Можно отметить, что стекла при нагревании прошли через все ожидаемые стадии, следовательно, в ходе термообработки не происходит значительной кристаллизации. Введение оксида церия привело к увеличению всех температур в среднем на 10°C (в пределах погрешности), а введение оксида хрома напротив способствовало их снижению. В качестве температуры склейки в данном случае принимается температура сферообразования, которая находится в интервале $1025 - 1060^\circ\text{C}$,

что позволяет использовать данные составы в качестве герметиков для ТОТЭ, конструкция которых предполагает использование интерконнекторов на основе ферритных жаростойких сталей и электролитов на основе диоксида циркония.

Таблица 3.7 – Данные BTM стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ на YSZ подложках. Погрешность характеристических температур, определенных методом BTM составляет $\pm 10^\circ\text{C}$

Состав	$T_{st}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{sp}, ^\circ\text{C}$	$T_{hs}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
SAN-2	710	1025	1050	1060	1070
2,0CeO ₂	725	1015	1060	1080	1090
0,5Cr ₂ O ₃	695	990	1025	1050	1075

Дилатометрические кривые стекол и спеченных при температуре 950°C образцов, частично закристаллизованных в процессе спекания, представлены на рисунке 3.10. В ходе измерений образцы нагревались до температуры 600°C , при этом на полученных кривых отсутствует традиционный купол, следовательно, температуры размягчения данных составов в аморфном и закристаллизованном состоянии находятся в области выше 600°C . Видно, что введение оксида церия приводит к значительным различиям в ходе дилатометрических кривых стекла и стеклокерамики, что связано с фазовым составом образца второго типа, однако, дальнейшее увеличение его содержания постепенно уменьшает эти различия.

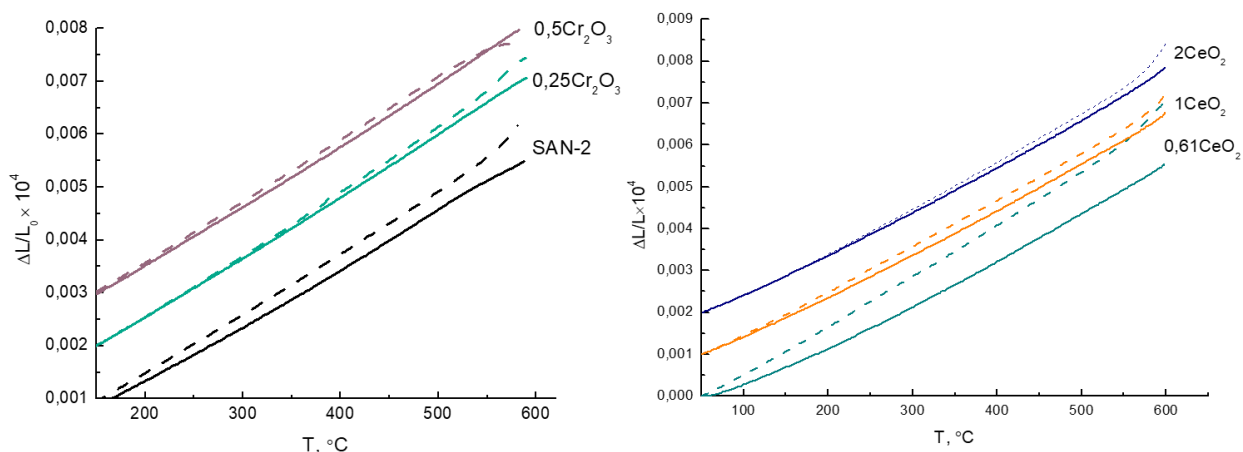


Рисунок 3.10 – Дилатометрические кривые стекол (непрерывная линия) и стеклокерамик (пунктирная линия) системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Рассчитанные из кривых значения ТКЛР представлены в таблице 3.8; полученные значения согласуются с видом кривых и выводами о влиянии оксида церия. Такое поведение коэффициента термического линейного расширения образцов, вероятно, связано с тем, что введение в состав стекла оксида церия приводит к изменению механизма кристаллизации. Так, например, в работе [144] установлено, что введение в состав стекла даже 1 мол.% оксида церия приводит к изменению механизма кристаллизации с двумерного на объёмный. Согласно полученным данным, замещение оксидов иттрия и алюминия на CeO_2 значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и соответствующей стеклокерамики.

Таблица 3.8 – Температурные коэффициенты линейного расширения, рассчитанные для интервала температур 298–673 К

Состав	$\alpha_{\text{стекло}} \times 10^{-6}, \text{K}^{-1} (\pm 0,2)$	$\alpha_{\text{СК}} \times 10^{-6}, \text{K}^{-1} (\pm 0,2)$
1	2	3
SAN-2	9,8	10,6
0,25Cr ₂ O ₃	11,2	11,5

Окончание таблицы 3.8

1	2	3
0,5Cr ₂ O ₃	11,2	11,3
0,61CeO ₂	9,0	11,5
1CeO ₂	9,7	10,6
2CeO ₂	9,9	10,7

Введение оксида хрома значительно повышает как ТКЛР стекол, так и стеклокристаллических образцов; значения ТКЛР находятся в диапазоне 11,2-11,5 $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что достаточно высоко для применения в контакте с традиционными электролитами на основе диоксида циркония. В целом, увеличение ТКЛР Cr₂O₃-содержащих стекол согласуется с представленными в литературе данными. Так, в [145] ТКЛР стекол с добавкой Cr₂O₃ меняется нелинейно и достигает пикового значения при концентрации 2 мол.% (11,0 $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). В работе [143] добавка Cr₂O₃ увеличивает ТКЛР стеклокерамик по сравнению с исходными образцами, но его величина остается почти неизменной после выдержки при температуре 900°C в течение 300 ч. Значительное увеличение ТКЛР при введении оксида хрома ограничивает возможность применения данных стекол для коммутации конструкции на основе керамики YSZ. В условиях длительной работы ТОТЭ возможно нарушение целостности соединения из-за разницы величин коэффициентов термического расширения керамики и стеклогерметика, однако, данные стеклогерметики обладают хорошей термической совместимостью с анодными материалами на основе NiO–YSZ.

Дифрактограммы стеклокристаллических образцов для измерения ТКЛР представлены на рисунке 3.11. Фазовый состав стекол с добавками оксидов хрома и церия представлен в основном нефелином и диопсидом, как и в исходном составе SAN-2. В стеклокристаллическом образце 0,61CeO₂ интенсивность пиков нефелина выше, чем в остальных стеклах серии.

Повышенное содержание натрия алюмосиликатной фазы может вызывать отмеченное ранее увеличение ТКЛР стеклокерамики по сравнению с необработанным стеклом.

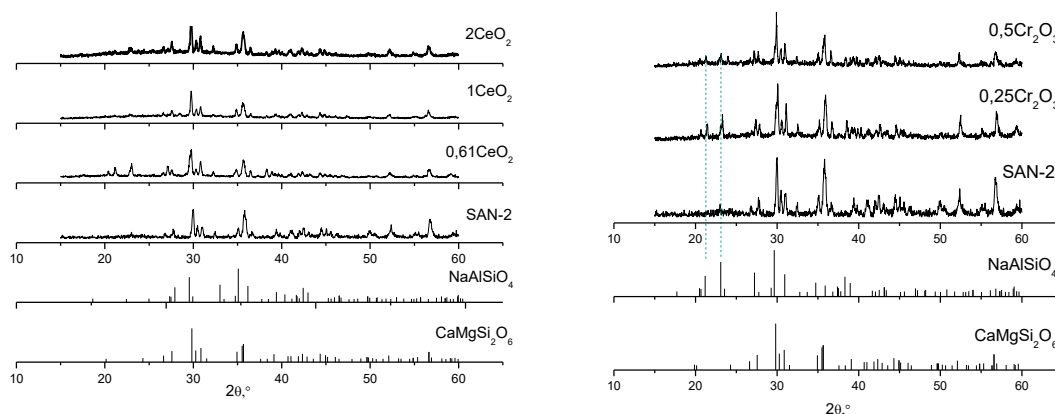


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы стеклокерамических образцов системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ после термообработки при 950°C и пики $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (02-0663) и NaAlSiO_4 (76-1858)

Порошки стекол с добавками оксида церия обработаны по режиму склейки на подложках YSZ. Микрофотографии сломов, снятые в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE), представлены на рисунке 3.12. Исследуемые стекла обладают хорошей адгезией к электролитной керамике. В объеме стекол присутствуют редкие поры, количество которых минимально в составе $0,61\text{CeO}_2$. Процессов взаимодействия материалов или проникновения стекла в поры подложки не наблюдается. По данным РФА в стеклах выделяются те же кристаллические фазы, что и при предыдущих термообработках – диопсид и нефелин, продуктов взаимодействия также не обнаружено.

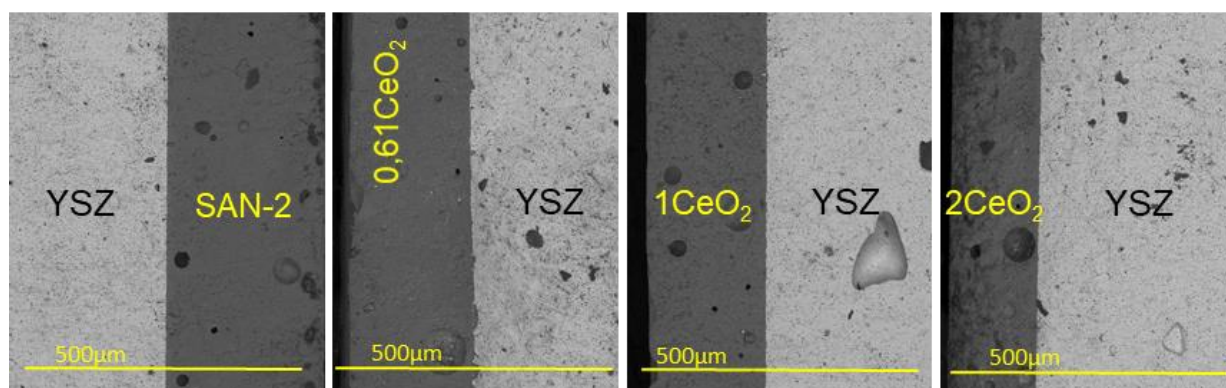


Рисунок 3.12 Микрофотографии слома соединения YSZ|стекло в режиме обратно- рассеянных электронов

Склейки стекол SAN-2, 0,25Cr₂O₃ и 0,5Cr₂O₃ со сплавом Crofer22APU исследованы после термообработки по режиму склейки и последующей выдержки при рабочей температуре 850°C в течении 48 ч методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рисунок 3.13). На границе стекло|Crofer22APU виден тонкий слой оксида хрома, образующийся при высоких температурах [25]. Значительного изменения толщины слоя по мере увеличения содержания оксида хрома в стеклах не наблюдается. Согласно данным РФА, изменения фазового состава при данной термообработке не происходит, выделяются диопсид и нефелин. Образования хром-содержащих фаз не обнаружено ни в объеме стекла, ни на границе стекло|сплав. Также не наблюдается значительной диффузии ионов хрома из материала интерконнектора в объем стекла.

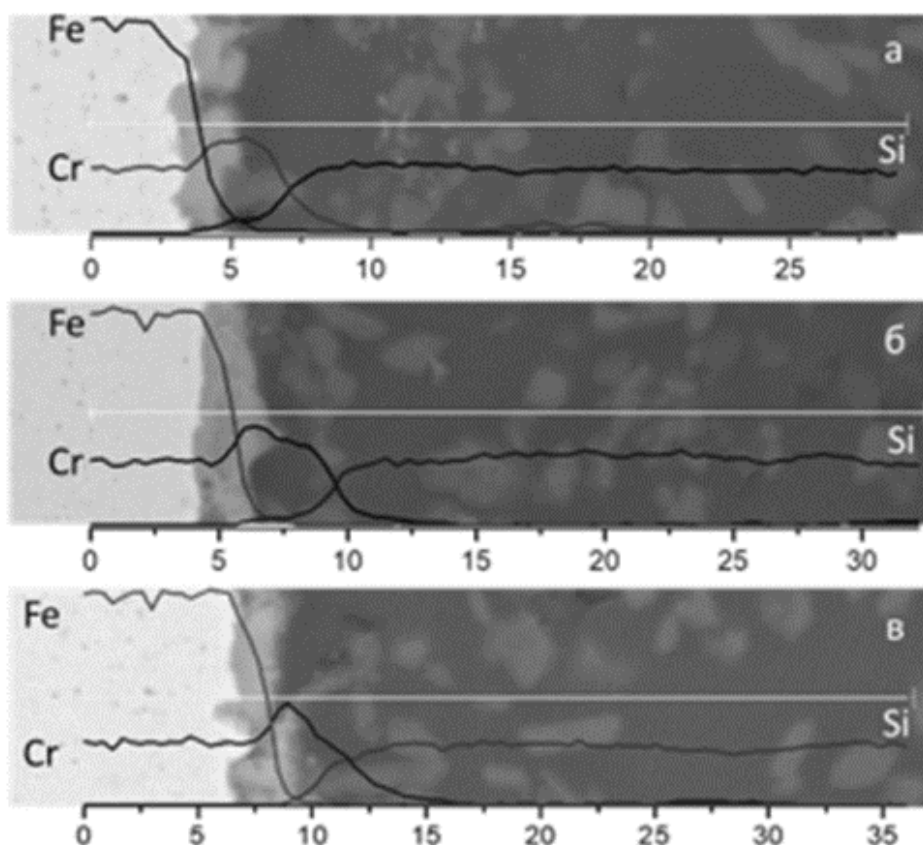


Рисунок 3.13 – Профили распределения элементов на границе сплав|стеклогерметик (SAN-2 – а, $0,25\text{Cr}_2\text{O}_3$ – б, $0,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ – в) после выдержки при температуре 850°C в течение 48 ч

Введение оксидов хрома и церия оказало значительное влияние на величину ТКЛР, незначительно меняя при этом другие свойства. Так, замещение оксидов иттрия и алюминия на CeO_2 значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и стеклокерамики, а введение оксида хрома значительно повышает ТКЛР стекол и стеклокристаллических образцов. ТКЛР полученных герметиков находится в интервале $11,2\text{--}11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Значительное увеличение ТКЛР при введении оксида хрома ограничивает возможность применения данных стекол для коммутации ТОТЭ на несущем электролите, поскольку в условиях длительной работы ТОТЭ возможно нарушение целостности соединения из-за разницы величин ТКЛР керамики и стеклогерметика. В целом, на данном этапе исследований добавки оксидов хрома и церия не оказали решающего положительного влияния на

свойства стеклогерметика, а оптимальными свойствами из стекол всей серии обладает состав SAN-2.

3.4 Изучение кинетики кристаллизации стеклогерметика SAN-2

Поскольку кристаллизация стёкол является неравновесным процессом, зависящим не только от температуры, но и от времени, фазовый состав стёкол подвержен изменению в ходе высокотемпературных выдержек даже если они происходят при температурах ниже температуры кристаллизации, определённой методом ДСК. Кроме того, в разделе 3.2 было показано, что стеклокерамический герметик SAN-2 подвергается кристаллизации в ходе термообработки по режиму склейки, максимальная температура которого выше температуры кристаллизации стекла. Совокупность вышеуказанных факторов, а также тот факт, что кристаллизация в стёклах может значительным образом влиять на их характеристики [25], обуславливает необходимость изучения изменений фазового состава и ТКЛР стеклогерметиков в ходе выдержки при рабочей температуре ТОТЭ. Для проведения исследований, представленных в данном разделе, выдержка стеклогерметика SAN-2 производилась на Pt подложке, чтобы исключить влияние реакционных процессов на процесс кристаллизации и свойства материала.

На рисунке 3.14 представлены рентгенограммы стекол, прошедших выдержку при температуре 850°C в течение 125, 250, 500 и 1000 ч. Преобладающей кристаллической фазой на всех рентгенограммах является нефелин, его рентгенограмма исчерпывает большую часть пиков закристаллизованного стекла. Сопоставляя рентгенограммы, можно отметить, что выделение основных кристаллических фаз происходит в первые 125 часов выдержки, далее, вплоть до 500 ч фазовый состав практически не меняется и кажется равновесным. На рентгенограммах начальных выдержек 125-500 ч отмечены два пика (#), отсутствующие на рентгенограмме 1000 ч. Пик вблизи 25,7° не повторяется на других рентгенограммах и может относиться либо к примеси, либо принадлежать метастабильному соединению, определить

которое невозможно из-за малого количества. Пик на $52,2^\circ$ принадлежит более устойчивому соединению и исчезает только после выдержки в 1000 часов.

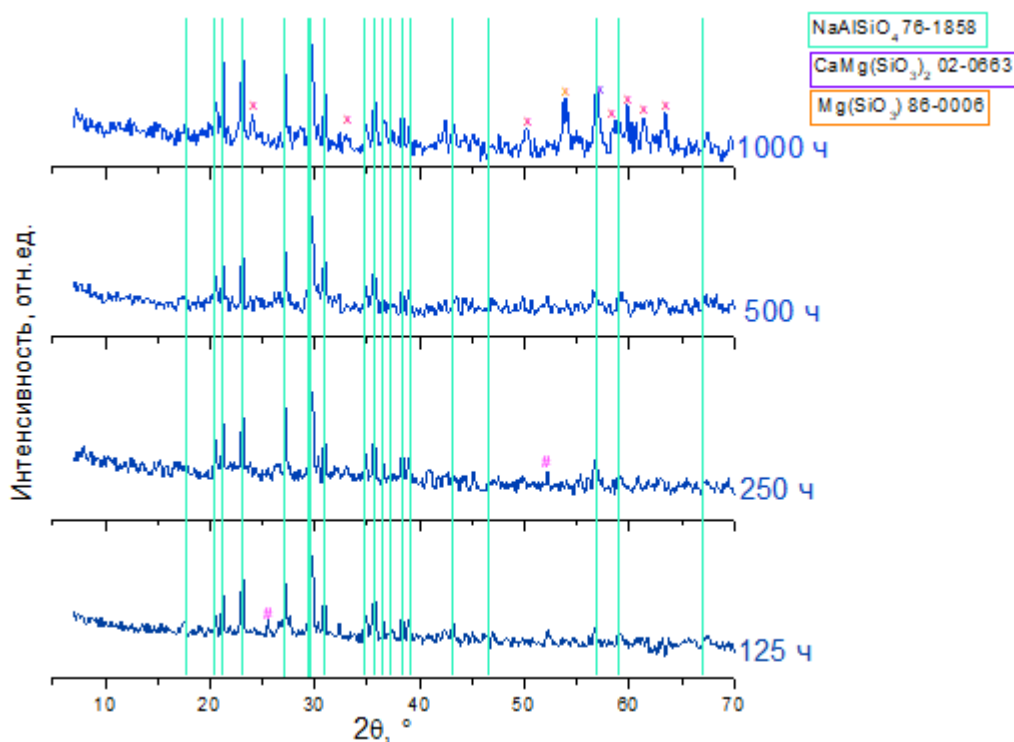


Рисунок 3.14 – Результаты рентгенофазового анализа стекла, прошедшего термообработку в течение различного времени при температуре 850°C

В течение последних 500 часов выдержки в фазовом составе образца происходят изменения – появляется новая группа пиков не идентифицированной фазы (x) на рентгенограмме стекла SAN-2, выдержанного при температуре 850°C в течение 1000 ч. Группа новых пиков имеет своеобразный характер. В области углов, где обычно располагаются наиболее сильные пики рентгенограмм (24 и 29°) располагаются небольшие по интенсивности пики, а группа сильных пиков располагается на дальних углах (50 – 65°), где сильные пики встречаются редко.

Изменение фазового состава стеклогерметика влияет на его характеристики, в частности, на ТКЛР, поэтому необходимо рассматривать связь этих параметров. Для того, чтобы оценить влияние кристаллизации на величину ТКЛР, необходимо рассчитать относительное содержание

кристаллической фазы, используя данные рентгенофазового анализа [89,94,115], а также определить величину ТКЛР образцов, прошедших длительную термообработку. Зависимости степени кристалличности и ТКЛР герметика SAN-2 от времени представлены на рисунке 3.15.

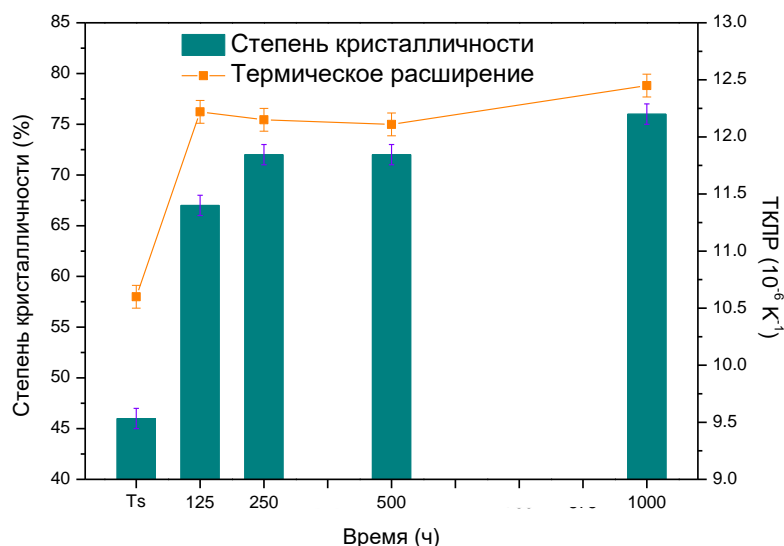


Рисунок 3.15 – Зависимость степени кристалличности и ТКЛР стекла от времени выдержки при температуре 850°C

Видно, что стеклогерметик в значительной степени кристаллизуется уже во время процесса склейки, после чего увеличение доли кристаллической фазы происходит в течение первых 125 часов выдержки; величина ТКЛР по истечению 125 часов выдержки составляет $12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При увеличении продолжительности выдержки значительного роста как степени кристалличности, так и величины ТКЛР не наблюдается, а все наблюдаемые изменения находятся в пределах погрешности. Похожее поведение наблюдается для алюмосиликатного герметика, рассмотренного в работе [94]: при выдержке более 100 ч также образуется несколько кристаллических фаз (диопсид и нефелин), что приводит к повышению ТКЛР по сравнению с исходной характеристикой. В то же время, при увеличении времени выдержки до 500 ч роста доли кристаллической фазы не наблюдалось. В нашем случае

увеличение степени кристалличности происходит с усредненной скоростью 0,05 %/ч в первые 500 ч и 0,008 %/ч в последние 500 ч, из-за чего можно предположить, что за 1000 ч фазовый состав данного стекла стабилизировался, что может быть связано с переходом большей части катионов, формирующих кристаллические фазы, из объема стекляннной матрицы в кристаллическую фазу. Таким образом можно ожидать, что величина ТКЛР останется стабильной при увеличении времени выдержки. Таким образом значение ТКЛР может сохраниться на уровне ТКЛР хром-содержащих интерконнекторов ($\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и анодов NiO–YSZ ($\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что делает герметик SAN-2 перспективным для применения в коммутации ТОТЭ с поддерживающей анодной подложкой.

3.5 Процессы, протекающие на границах между герметиком SAN-2 и функциональными материалами

Рабочие условия ТОТЭ предполагают воздействие высоких (порядка 700 – 900°C) температур. Керамический электролит на основе оксида циркония в таких условиях обычно инертен и не вступает во взаимодействие со стеклогерметиком. В то же время, хром, содержащийся в сплаве интерконнектора, при таких температурах склонен к образованию окалины и диффузии в контактный слой стеклогерметика, может повлиять на свойства материала и на герметичность соединения из-за формирования кристаллических фаз, образованных катионами интерконнектора и герметика. Для наблюдения процессов, которые могут происходить в ходе работе ТОТЭ с использованием стеклогерметика SAN-2, исследованы соединения YSZ|стекло SAN-2|Crofer22APU, прошедшие выдержку в течение 125, 250 и 500 ч в окислительной и восстановительной атмосферах при температуре 850°C.

На рисунке 3.16 приведены микрофотографии границы SAN-2|Crofer22APU, после выдержки в окислительной и восстановительной

атмосферах в течение 500 ч. Уже при склейке в стекле выделяются кристаллические фазы, обогащённые кальцием и магнием, что не противоречит результатам РФА. С выдержкой в обеих атмосферах количество магний-содержащей фазы увеличивается, в то же время, кальций распределен в объеме неравномерно и не доходит до границы материалов, что говорит о выделении нескольких кристаллических фаз. В восстановительной атмосфере также появляется тонкий слой скопления магния на границе со сплавом.

Выдержка в восстановительной атмосфере в течение 500 ч приводит к восстановлению оксидов металлов из сплава и образованию неравномерного слоя, содержащего хром, железо и марганец, и диффузии катионов металлов в слой стеклогерметика. Однако, в объеме стекла и на границах материалов не наблюдается продуктов взаимодействия металлов из сплава с другими элементами. В окислительной атмосфере после склейки и при дальнейшей выдержке образуется постепенно растущая окалина оксида хрома, при этом выдержка в течение 500 ч приводит к диффузии ионов Cr^{3+} из сплава через слой герметика (~ 180 мкм). Таким образом, ионы Al^{3+} из стекла и Cr^{3+} из сплава образуют вблизи электролита алюминат хрома (CrAlO_3). Схема данного процесса и элементный анализ образовавшегося на границе соединения представлены на рисунке 3.17.

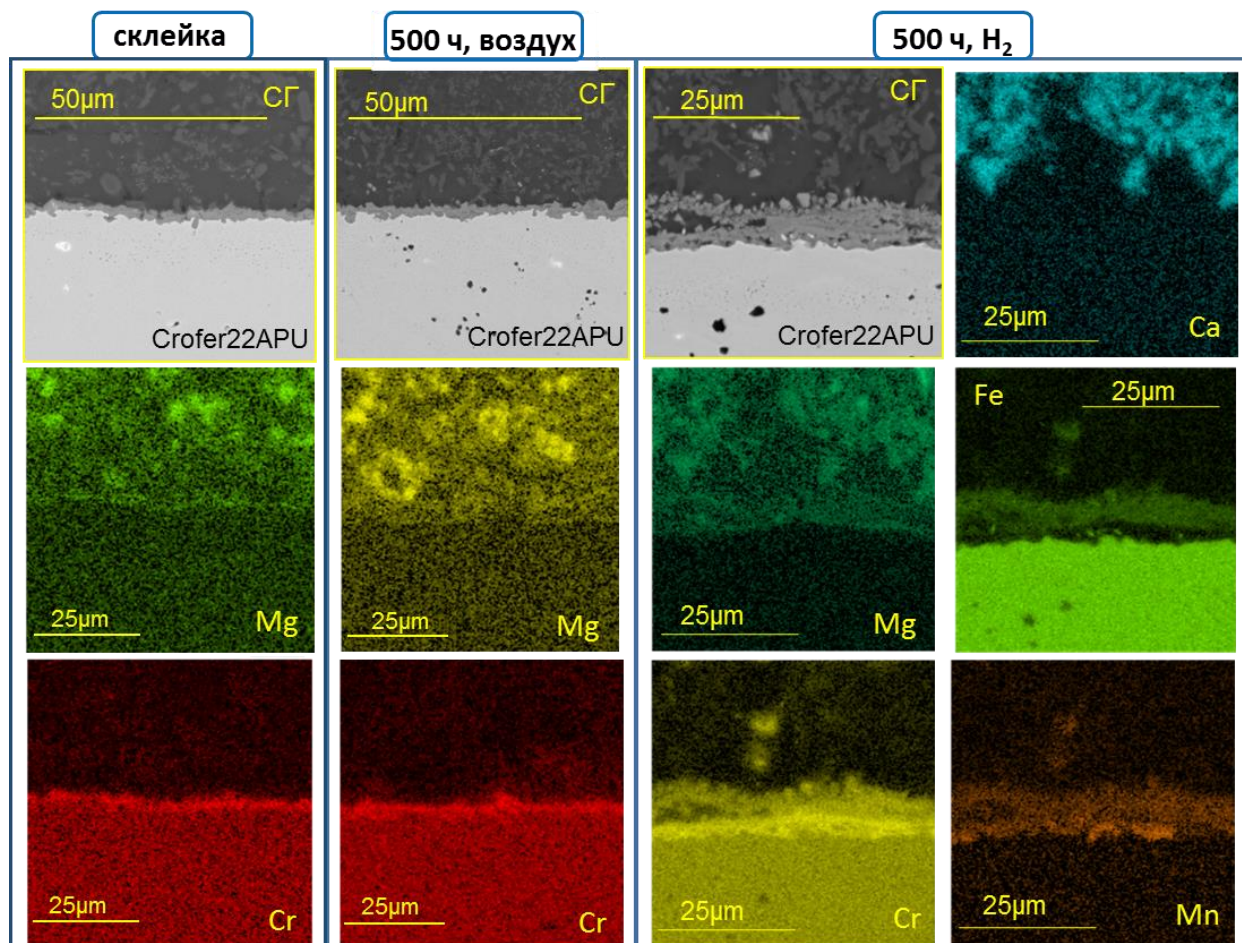


Рисунок 3.16 – Соединение стекло SAN-2|Crofer22APU после температуры склейки и выдержки в течение 500 ч при температуре 850°C в окислительной и восстановительной атмосферах

Согласно литературным данным, реакции между стеклогерметиком и ионами материалов интерконнекторов обычно происходят на границе стеклогерметик|интерконнектор [146–148] или трехфазной границе стеклогерметик|окислительная атмосфера|интерконнектор [149–151]. В нашем случае наблюдается образование CrAlO_3 ближе к границе герметик|YSZ, что довольно необычно. С одной стороны, диффузия хрома через слой герметика ограничена и представляется маловероятным, что хром диффундировал на расстояние ~200 мкм. С другой стороны, исследуемые сечения были получены таким образом, чтобы объём склейки не контактировал с атмосферой печи. При этом пористость керамики YSZ не является открытой, что проверено

испытаниями на газонепроницаемость, поэтому проникновение ионов хрома из газовой фазы через поры электролита ещё более маловероятно. Чтобы выяснить, диффундирует ли хром через объем стекла или проникает из газовой фазы, исследовано распределение хрома в стеклогерметике с помощью спектра РСМА (рисунок 3.17б). При проникновении Cr^{3+} через поры керамики, его присутствие должно быть отмечено в объеме YSZ, а при диффузии через объем стекла можно было бы ожидать повышенного содержания Cr в стекле. Однако, в керамике YSZ хром отсутствует, а по объему стекла он распределен неравномерно. Исходя из этого, диффузия хрома через объем стекла представляется более разумным объяснением образования CrAlO_3 вблизи границы SAN-2 | YSZ.

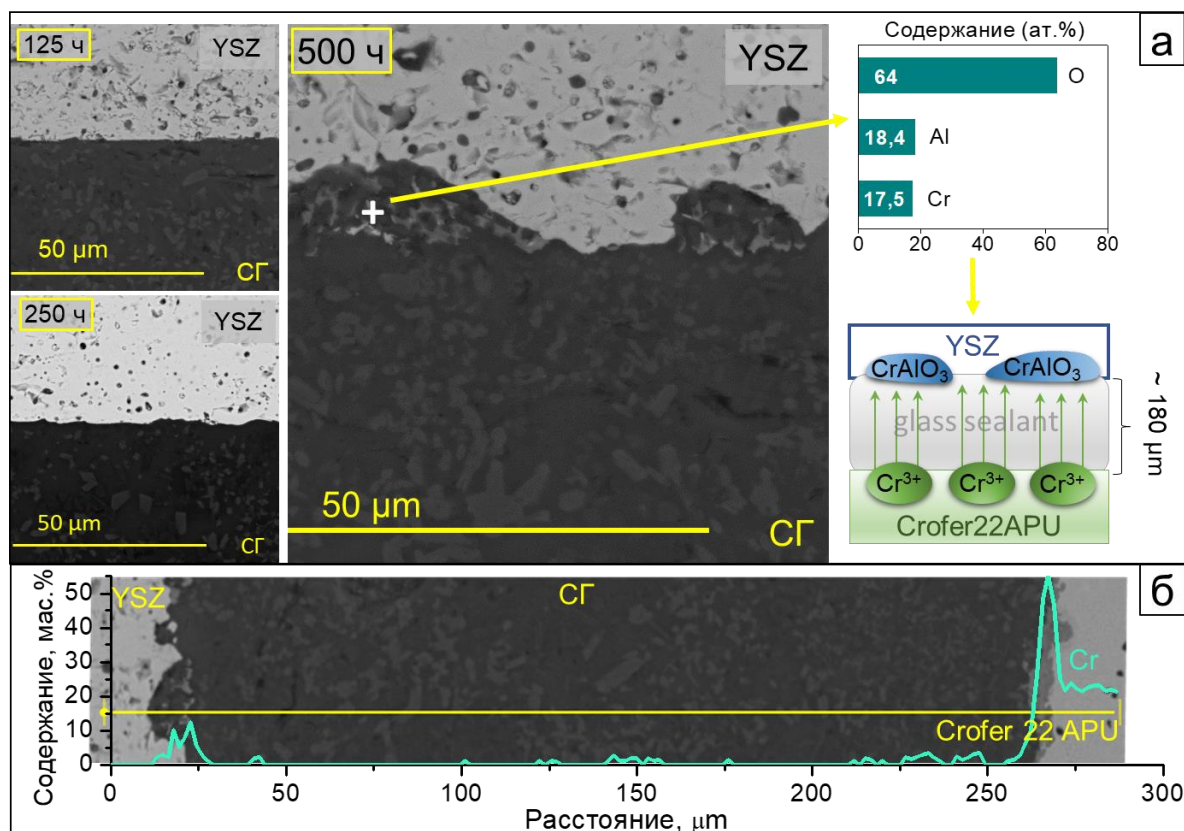


Рисунок 3.17 – Микрофотографии границы YSZ|SAN-2 после выдержки в окислительной атмосфере при 850°C в течение 125, 250 и 500 ч (а) и распределение хрома в соединении (б)

Поскольку ранее было отмечено, что стеклогерметик SAN-2 имеет хорошую термическую совместимость с анодным материалом Ni–YSZ, поведение стеклогерметика в контакте с материалом анода в рабочих условиях представляет интерес для исследования. Соединения SAN-2|NiO(Ni)–YSZ подвергались склейке при 1070°C и последующей выдержке в течение 125, 250 и 500 ч в окислительной и восстановительной атмосферах при температуре 850°C. Исследование полученных соединений осуществлялось методами РФА (рисунок 3.18) и РЭМ (рисунок 3.19).

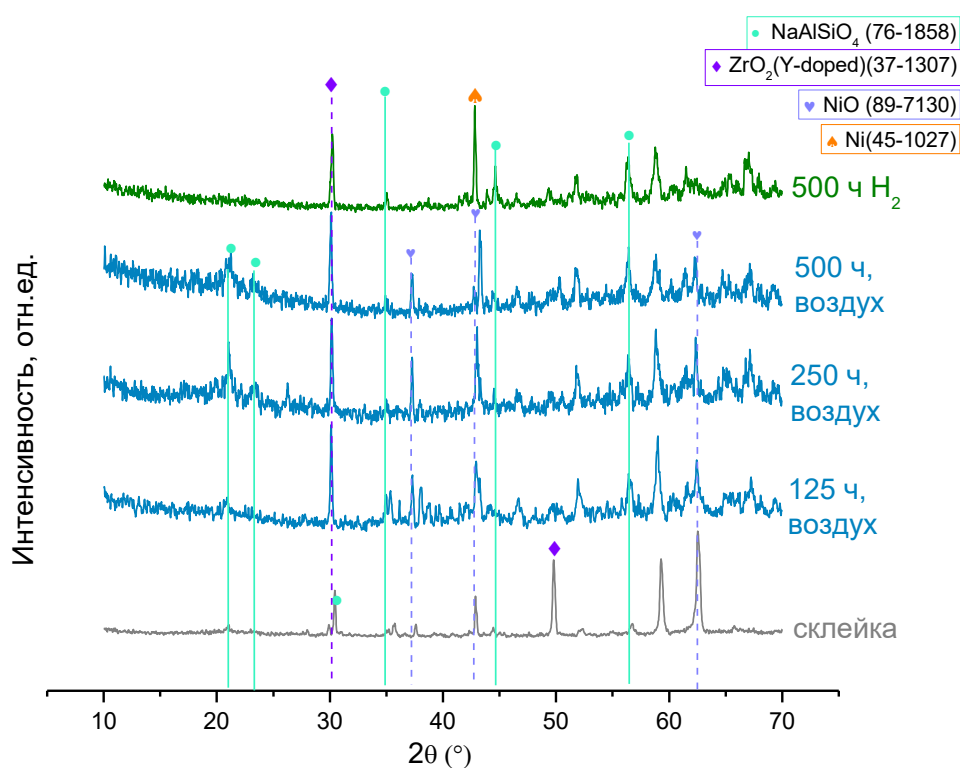


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы стекла SAN-2 после склейки при 1070°C и длительной выдержки в контакте с NiO–YSZ при температуре 850°C в окислительной и восстановительной атмосферах

По данным РФА (рисунок 3.18) фазовый состав стеклогерметика не зависит от условий выдержки: времени и атмосферы. Основная кристаллическая фаза, выделяющаяся при выдержке на NiO–YSZ – нефелин, как и в случае выдержки стеклогерметика на инертной подложке в течение

1000 ч при температуре 850°C (раздел 3.4). Взаимодействия стеклогерметика с анодным материалом NiO–YSZ не наблюдается; по данным РФА, отсутствуют фазы, содержащие элементы двух материалов (стекла и анода). Детальное изучение процессов, происходящих в объеме материалов и на границе SAN-2|NiO(Ni)–YSZ проведено методами РЭМ и РСМА (рисунок 3.19).

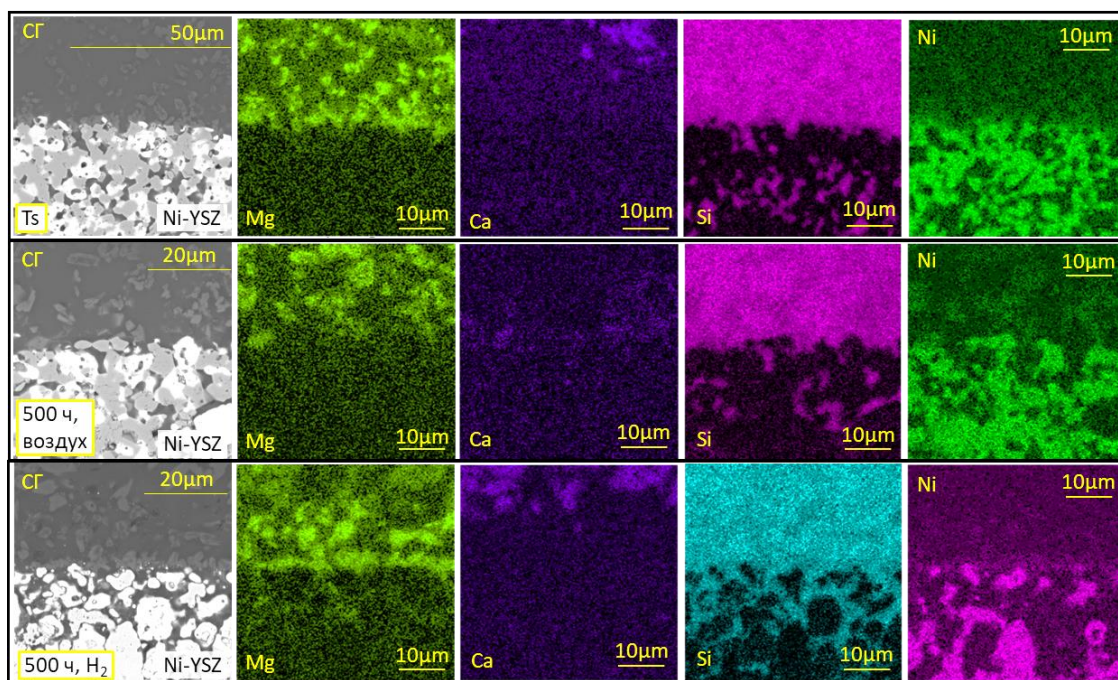


Рисунок 3.19 – Соединения SAN-2| NiO(Ni)–YSZ после склейки (Ts) и выдержки в течение 500 ч при температуре 850°C в окислительной (500 ч, воздух) и восстановительной атмосферах (500 ч, H₂)

Микрофотографии, представленные на рисунке 3.19, также подтверждают стабильность фазового состава стеклогерметика в рабочих условиях в контакте с различными материалами. В данных условиях наблюдается образование тех же фаз, обогащённых кальцием и магнием одновременно, либо только магнием, что согласуется с данными РФА (рисунок 3.14) о присутствии кристаллических фаз диопсида и силиката магния. В то же время наблюдаются различия в количественном соотношении этих фаз в разных атмосферах. Так, кристаллизация активнее происходит в восстановительной среде, что особенно заметно в случае силиката магния,

который сегрегируется на границе с подложкой Ni-YSZ. При термообработке по режиму склейки (рисунок 3.19, T_s) фаза, обогащённая магнием, также образуется на границе, но, по-видимому, перераспределяется по объёму герметика в ходе выдержки в окислительной атмосфере.

При длительной выдержке соединений SAN-2|NiO(Ni)–YSZ в окислительной и восстановительной атмосферах не наблюдается взаимодействия материалов, при этом наблюдается сегрегация никеля на поверхности. На карте распределения никеля видно происходящее при восстановлении анода увеличение пор, вследствие чего происходит более глубокое и обширное проникновение стекла в восстановленный материал, что подтверждается картой распределения кремния. Такое проникновение носит физический характер, но может сказаться на электрохимических характеристиках ячейки, поэтому следует понизить рабочую температуру, что возможно при использовании конструкции на несущем аноде. В данной работе рассмотрено поведение стеклогерметика при температуре, превышающей реальную рабочую температуру ТОТЭ на несущем аноде и даже в этих условиях соединение сохраняет целостность на протяжении всего испытания.

3.6 Применение стеклогерметика SAN-2

Схема соединения единичных трубчатых элементов ТОТЭ представлена на рисунке 3.20а. Единичные ячейки на несущем электролите (1), покрытые электродами (2, 3), соединены между собой интерконнектором (4), представляющим собой ступенчатое кольцо из токопроводящего сплава. Для создания газонепроницаемого соединения и во избежание смешения рабочих газов на интерконнектор с двух сторон надеты кольца из высокотемпературного герметика (5). Также на рисунке 3.20б представлена микрофотография поперечного сечения двух ячеек ТОТЭ, соединённых через интерконнектор Crofer22APU с использованием стеклогерметика SAN-2. Стеклокерамический герметик обеспечивает прочное соединение единичных элементов ТОТЭ как после герметизации, так и в течение 250 ч при рабочей

температуре 850°C. Полученный с использованием герметика SAN-2 стек из трубчатых элементов представлен на рисунке 3.20в.

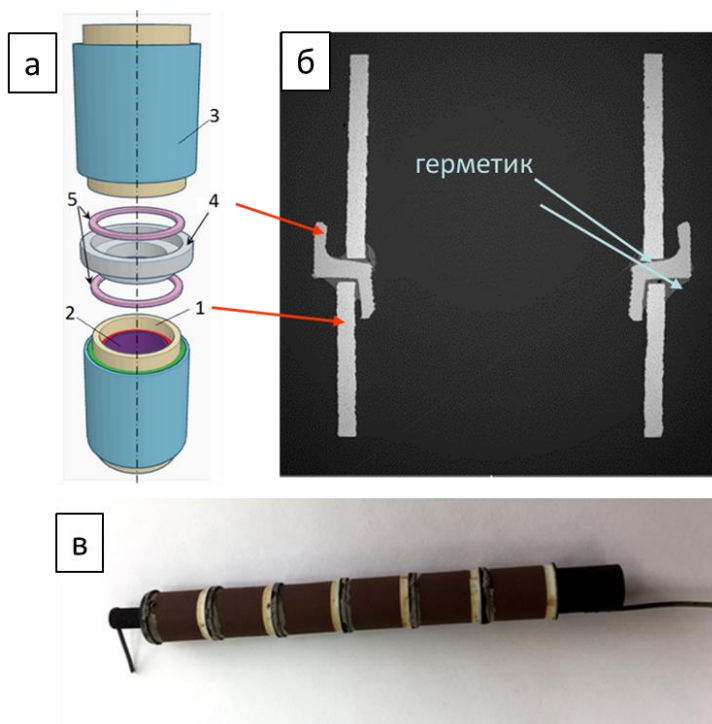


Рисунок 3.20 – Схема соединения трубчатых элементов ТОТЭ (а), микрофотография соединения двух единичных элементов (б) и фотография стека из нескольких единичных элементов (в)

3.7 Заключение к главе 3

В ходе работы получены стеклокерамические герметики системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Исследовано влияние соотношений стеклообразующих $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, модифицирующих CaO/MgO , а также соотношение модифицирующих и стеклообразующих оксидов $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ на термические свойства и поведение в контакте с функциональными материалами. Снижение концентрации оксидов кальция и натрия в стеклах системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ приводит к снижению величины ТКЛР. Увеличение содержания оксида бора снижает температуру склейки и увеличивает ТКЛР стеклокристаллических материалов. Во время термообработки во всех составах образуются диопсид и нефелин, что приводит к увеличению ТКЛР.

Среди исследованных стёкол с высокой склонностью к кристаллизации оптимальными термическими свойствами и химической стабильностью в контакте с металлическим интерконнектором обладает герметик состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %). Модификация стекла данного состава путём введения в его состав оксидов хрома и церия не приводит к улучшению свойств герметика. Введение оксида хрома приводит к снижению характеристических температур и значительному увеличению величины ТКЛР. Введение диоксида церия не оказывает значительного влияния на величину ТКЛР стекла, но оказывает влияние на процессы кристаллизации, происходящие в герметике в процессе термообработки, что может привести к значительному изменению его величины в процессе эксплуатации. Таким образом, указанный выше состав является оптимальным для применения в качестве герметика ТОТЭ.

Исследование поведения стекла состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) в условиях работы ТОТЭ показало, что величина ТКЛР зависит от количества кристаллической фазы. Во время длительной выдержки SAN-2 при температуре 850°C образуются кристаллические фазы NaAlSiO_4 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, что приводит к повышению ТКЛР стеклокерамики, который достигает $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после 1000 ч выдержки, степень кристалличности при этом составляет 76%. После 500 ч скорость роста кристаллической фазы значительно снижается, поэтому, можно предположить, что, ТКЛР образца, прошедшего выдержку в течение 1000 ч останется стабильным. Таким образом состав термически совместим с материалами анода и интерконнектора.

Соединения герметика состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ с функциональными материалами ТОТЭ (Crofer22APU|SAN-2|YSZ и Ni(NiO)-YSZ|SAN-2) выдержали испытания в течение 500 ч при 850°C в окислительной и восстановительной атмосферах. В ходе длительной выдержки герметика выявлено, что в окислительной атмосфере происходит диффузия Cr^{3+} сквозь

слой стеклогерметика с образованием CrAlO_3 на границе с YSZ спустя 500 ч. В восстановительной атмосфере значительной диффузии элементов из сплава в герметик не наблюдается. Испытания в контакте с материалом анода показали отсутствие взаимодействия и взаимной диффузии элементов. Возможность применения разработанного стеклогерметика показана для трубчатой конструкции ТОТЭ на несущем электролите с использованием сплава Crofer22APU в качестве интерконнектора.

ГЛАВА 4. СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ С НИЗКОЙ СКЛОННОСТЬЮ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

4.1 Влияние соотношения оксидов циркония и иттрия на свойства стекол

Стекла системы $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(10,6-x)\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$ мас. %) с различным соотношением $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ получены традиционным методом плавления смеси компонентов. Составы пронумерованы от SZY-1 до SZY-6, где первый не содержит оксида иттрия, а в последнем его концентрация максимальна (шаг 2 мас.%). На рентгенограммах полученных материалов (рисунок 4.1) наблюдается гало, расположенное в диапазоне углов $2\theta \sim 15\text{--}37^\circ$, которое подтверждает их аморфность. В составах SZY-4, SZY-5 и SZY-6 присутствует пик неидентифицированного кристаллического включения.

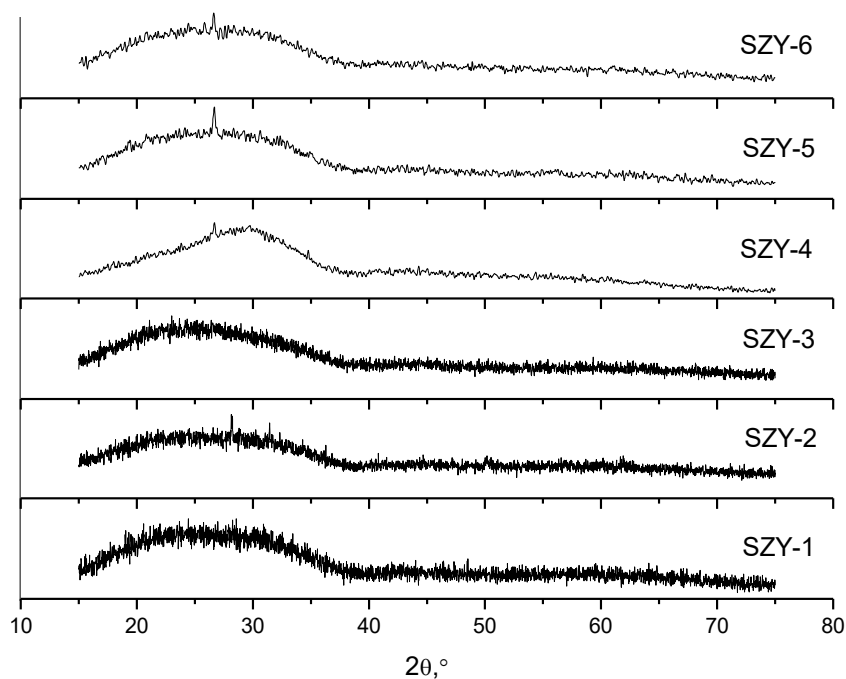


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ после синтеза

Химический состав полученных стекол определен методом АЭС и представлен в таблице 4.1. Полученные составы соответствуют заданным, в первых двух составах наблюдается избыток оксида алюминия, что может быть связано с взаимодействием расплава с материалом тигля.

Таблица 4.1 – Заданные химические составы стекол $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ и результаты анализа атомно-эмиссионной спектроскопией (выделены жирным шрифтом)

Состав №	Содержание оксида, мас.%					
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	ZrO_2	CaO	Y_2O_3
SZY-1	59,6	11,0	15,4	10,6	3,4	-
SZY-1	57,8	13,9	16,5	8,3	3,5	-
SZY-2*	59,6	11,0	15,4	8,6	3,4	2,0
SZY-2	58,9	13,0	16,3	6,9	3,1	1,8
SZY-3	59,6	11,0	15,4	6,6	3,4	4,0
SZY-3	59,8	11,1	15,4	6,3	3,5	3,9
SZY-4	59,6	11,0	15,4	4,6	3,4	6,0
SZY-4	62,7	9,8	14,5	3,9	3,5	5,6
SZY-5	59,6	11,0	15,4	2,6	3,4	8,0
SZY-5	59,8	12,0	15,0	2,4	3,4	7,4
SZY-6	59,6	11,0	15,4	0,6	3,4	10,0
SZY-6	58,1	10,4	16,1	0,6	3,8	11,0

На кривых ДСК составов SZY-2 и SZY-3 (рисунок 4.2) присутствуют перегибы, соответствующие процессу стеклования, по которым невозможно определить конкретную температуру, что может быть связано с высокой скоростью нагрева при измерении. Экзотермические пики, соответствующие процессу кристаллизации, находятся в области температур выше 1000°C ,

причем повышение концентрации оксида иттрия приводит к их смещению в область более высоких температур. На кривых составов SZY-4, SZY-5 и SZY-6 не наблюдается экзотермических пиков вплоть до 1100°C, в связи с чем невозможно определить температуры их кристаллизации.

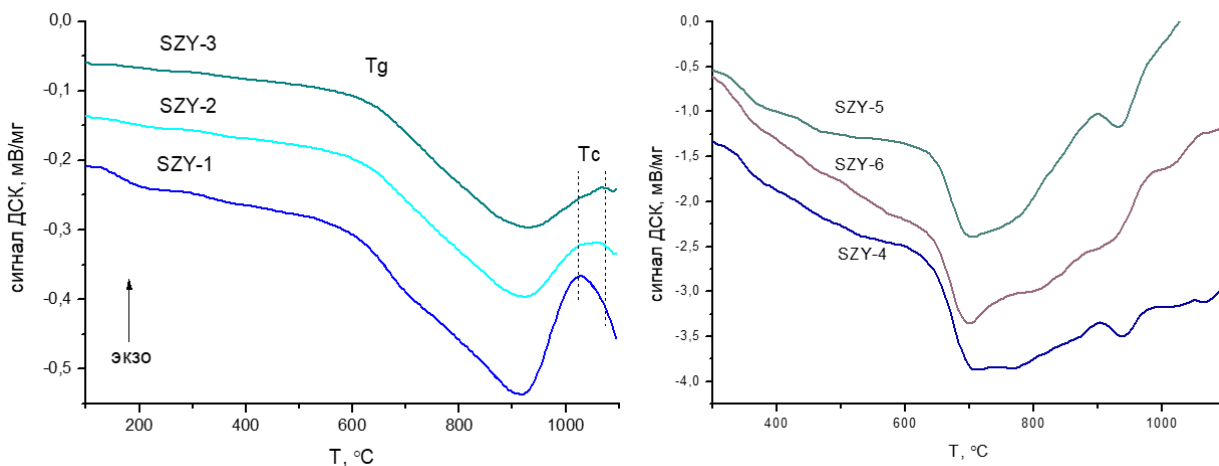


Рисунок 4.2 – ДСК кривые стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$

Определенные методом ДСК характеристические температуры представлены в таблице 4.2. Согласно представленным данным, введение оксида иттрия способствует повышению температуры стеклования. Температуры кристаллизации исследуемых стекол выше рабочей температуры ТОТЭ (850°C), что говорит о низкой склонности к кристаллизации материалов при использовании их в качестве стеклогерметиков. Такие стекла могут сохранять свои первоначальные свойства во время работы устройства и тем самым способствовать надежности соединения.

Таблица 4.2 – Температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_c), стекол $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$. Погрешность характеристических температур, определенных методом ДСК составляет $\pm 5^\circ\text{C}$

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	
		Начало	Пик
SZY-1	615	920	1020
SZY-2	630 – 700	930	1050
SZY-3	610 – 690	930	1075
SZY-4	660	не определено	не определено
SZY-5	655	не определено	не определено
SZY-6	660	не определено	не определено

С помощью высокотемпературной оптической микроскопии исследовано поведение порошков стекол на керамической подложке YSZ. Профили, соответствующие происходящим процессам, и изменение температур в зависимости от содержания оксида иттрия представлены на рисунке 4.3. Введение Y_2O_3 приводит к снижению температур процессов размягчения, образования полусферы, сферообразования и плавления, при этом повышению температуры процесса спекания, который происходит при более высоких температурах при концентрациях Y_2O_3 4 и 6 мас.%. Также можно отметить повышение температур с увеличением содержания Y_2O_3 в интервале 2-6 мас.%, за чем следует их снижение почти до первоначального значения. Важная для определения режима склейки температура сферообразования стекол лежит в интервале $945 - 990^\circ\text{C}$.

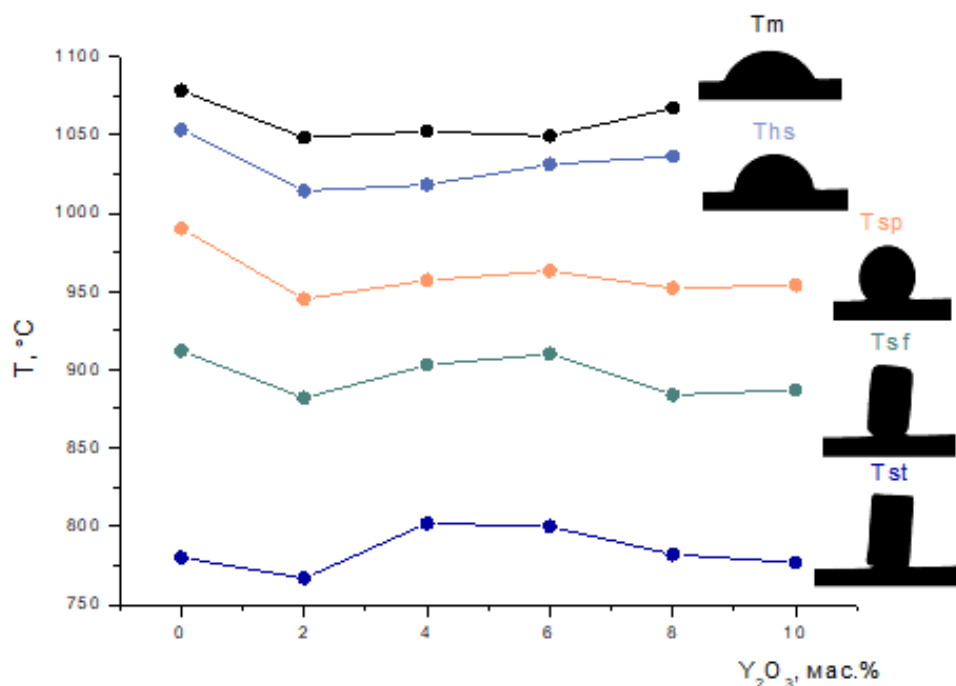


Рисунок 4.3 – Данные высокотемпературной микроскопии стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ (T_{st} – температура спекания, T_{sf} – температура размягчения, T_{sp} – температура образования сферы, T_{hs} – температура образования полусферы, T_m – температура плавления)

Полученные стекла с низкой склонностью к кристаллизации при рабочих температурах исследованы методом дилатометрии в интервале температур КТ – 700°C. Измерения проводили на объемных образцах и спрессованных из порошка стекол, прошедших термообработку при 850°C, полученные кривые представлены на рисунке 4.4. Видно, что ход кривых образцов первого и второго типа примерно одинаков для всех составов вплоть до температуры стеклования, что говорит о малых изменениях в стекле после термообработки. Данный результат подтверждается данными РФА (рисунок 4.5) образцов второго типа.

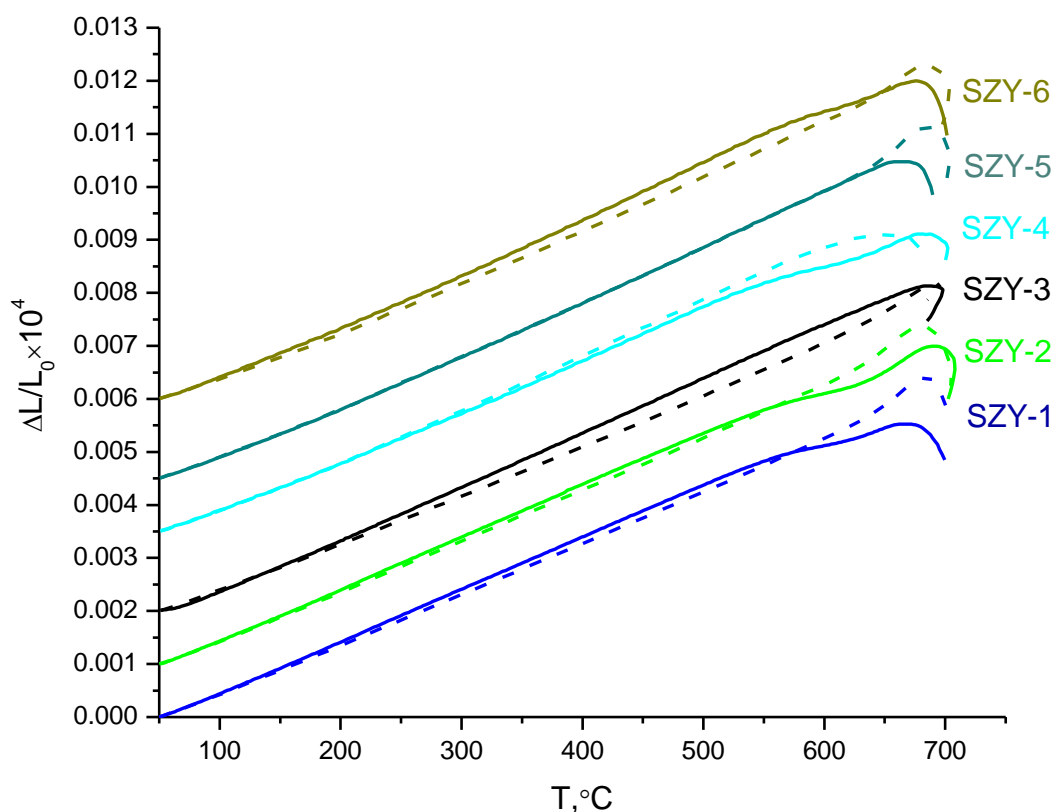


Рисунок 4.4 – Дилатометрические кривые объемных (сплошная линия) и прессованных (пунктирная линия) образцов стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}$



Рентгенограммы прессованных образцов после термообработки подтверждают сохранение аморфной природы материалов. В то же время, единичные пики кристаллических веществ наблюдаются на рентгенограммах составов SZY-1, SZY-2 и SZY-4, пики первых двух рентгенограмм можно предположительно отнести к оксиду циркония, пик последней рентгенограммы не идентифицирован. В целом степень кристалличности на данном этапе достаточно мала и не должна вызывать значительных изменений термических свойств стекол.

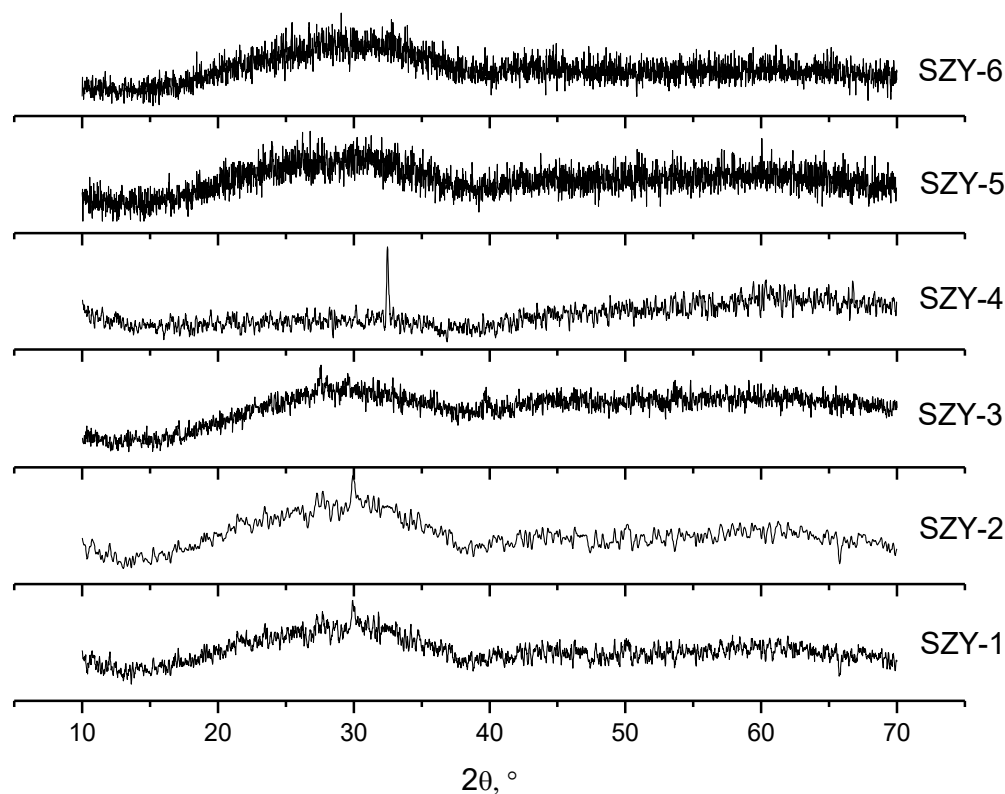


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы спрессованных порошков стекол после спекания при 850°C в течение 10 мин

Значения ТКЛР (таблица 4.3) согласуются с выводами, полученными из вида дилатометрических кривых, поскольку значительной разницы между ТКЛР объемных и спрессованных образцов не наблюдается. Стоит отметить, что введение оксида иттрия не приводит к значительным изменениям ТКЛР стекол. Наблюдается небольшое снижение ТКЛР при добавке 6 мас.% Y_2O_3 (SZY-4) и повышение ТКЛР при добавке 10 мас.% Y_2O_3 (SZY-6). Такое поведение может быть связано с изменением роли оксида иттрия в стекле, происходящим при изменении его концентрации. Можно предположить, что в стеклах, содержащих меньше 6 мас.% оксида он выступает в роли стеклообразователя и не влияет на ТКЛР. При этом, в стеклах, содержащих 6–10 мас.% (1,8 – 3,0 мол.%) Y_2O_3 действует как модификатор и повышает ТКЛР материалов. Изменение роли оксида иттрия от стеклообразователя к

модификатору при повышении его концентрации (до 5 мол.%) наблюдается также в [152].

В то же время ТКЛР прессованных образцов повышается при увеличении содержания оксида иттрия, достигая максимального значения при введении 6 мас.% Y_2O_3 , при этом состав SZY-3 «выпадает» из зависимости и имеет самый низкий ТКЛР в серии прессованных образцов, что может быть связано с различиями в пористости и механических свойствах прессованных образцов.

Таблица 4.3 – ТКЛР и температуры размягчения (T_d) образцов, определенные из дилатометрических кривых объемных и прессованных образцов ТКЛР (α_c и $\alpha_{\text{пресс}}$, 50–500°C)

№	$\alpha_c \times 10^{-6}, K^{-1}$ ($\pm 0,2$)	$\alpha_{\text{пресс}} \times 10^{-6}, K^{-1}$ ($\pm 0,2$)	$T_d, ^\circ C (\pm 5)$	
			стекла	пресс.
1	2	3	4	5
SZY-1	9,8	9,4	670	685
SZY-2	9,8	9,5	700	680
SZY-3	9,8	9,1	695	695
SZY-4	9,5	9,9	690	660
SZY-5	9,8	9,8	670	690
SZY-6	10,0	9,4	690	690

Температуры размягчения, полученные из дилатометрических кривых для образцов двух типов, не показывают линейной зависимости как от содержания оксида иттрия, так и от проведенной при 850°C термообработки. Можно отметить, что термообработка не повлияла на температуры размягчения составов с 4 и 10 мас. % Y_2O_3 , а наиболее сильному изменению подверглась T_d состава SZY-4 (6 мас.% Y_2O_3), на рентгенограмме которого наблюдается интенсивный неидентифицированный пик, который, по всей

видимости, принадлежит более низкотемпературному кристаллическому соединению.

4.2 Влияние концентрации оксида иттрия на кристаллизацию стекол

Как отмечено ранее, стекла данной системы обладают низкой склонностью к кристаллизации в интервале рабочих температур по данным ДСК стекол и РФА спеченных образцов. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа изучена кристаллизация стекол SZY-1, SZY-2 и SZY-3 прошедших термообработку по режиму склейки в контакте с YSZ и Fe–Ni–Co сплавом. Полученные микрофотографии и карты распределения элементов представлены на рисунке 4.6.

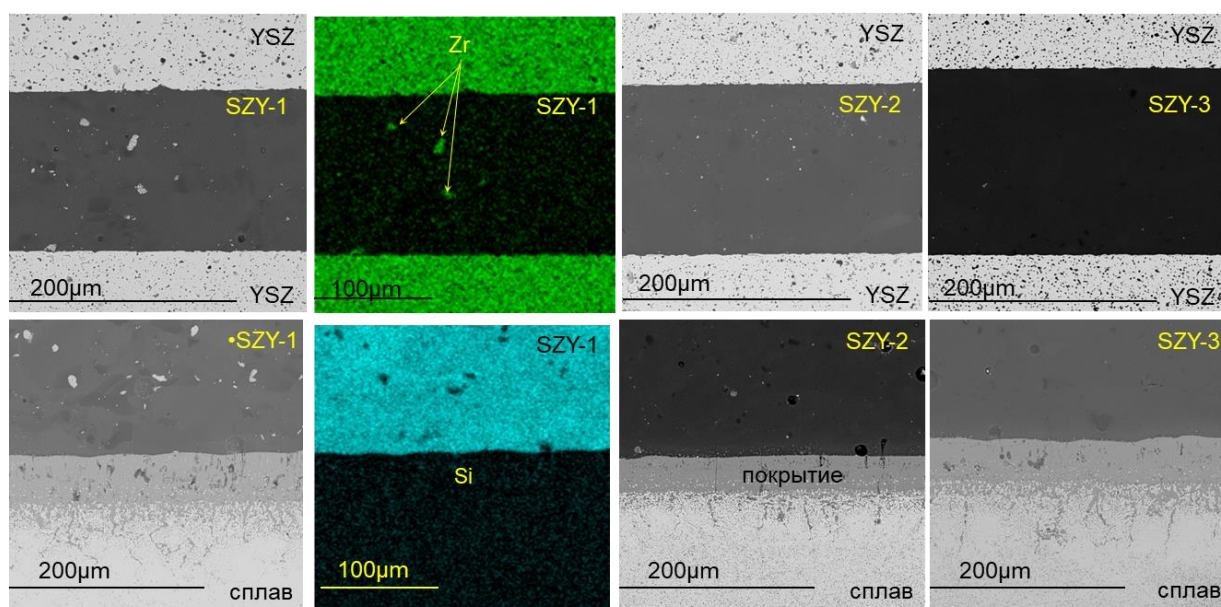


Рисунок 4.6 – Микрофотографии образцов YSZ|стекло|YSZ и Fe–Ni–Co сплав|стекло и карты распределения Zr и Si в объёме герметика SZY-1

Исследуемые стекла демонстрируют хорошую адгезию к подложкам, следы диффузии или взаимодействия на границе с YSZ отсутствуют. Видно, что в объёме герметиков преобладает аморфная фаза, в которой присутствует небольшое количество кристаллических включений, обогащённых цирконием. Количество кристаллов в объёме герметиков мало и не окажет

значительного влияния на свойства материала. Однако, такие кристаллы могут выполнять роль центров кристаллизации, способствуя увеличению содержания кристаллической фазы. Уменьшение содержания оксида циркония и повышение содержания оксида иттрия снижает количество и размер образующихся кристаллических частиц, что может способствовать сохранению аморфности материалов в течение долгого времени. Объем стекла, содержащего 4 мас. % оксида иттрия (SZY-3), наиболее однородный из представленных, не содержит пор и кристаллов. Такое же поведение наблюдается в аналогичных условиях термообработки на подложке из железоникелевого сплава. На границе со сплавом не образуется никаких соединений, подложка не инициирует кристаллизацию стекол. В объеме, как и в предыдущем случае, присутствует небольшое количество кристаллической фазы, которое уменьшается при введении оксида иттрия и увеличении его содержания.

Оксид иттрия имеет двойственную природу и может выступать одновременно как стеклообразователем, так и модификатором [153], что в случае стеклогерметиков положительно сказывается на свойствах стекла. Согласно [2], введение небольших добавок Y_2O_3 (до 6 мол. %) подавляет процесс кристаллизации и повышает характеристические температуры. Аналогичные результаты получены в [154], и авторы связывают изменение свойств материала с положением ионов иттрия в сетке стекла. Рост энергии активации кристаллизации в стеклах $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ при сверхстехиометрической добавке Y_2O_3 (до 6 мол. %) отмечен в работе [155]. Также установлено, что даже небольшая добавка (до 1 мас. %) оксида иттрия позволяет ингибировать образование кристаллических фаз с высоким значением ТКЛР [156]. Ряд исследований, посвященных влиянию Y_2O_3 на кинетику кристаллизации алюмосиликатных стекол, также показал, что добавка Y_2O_3 повышает стабильность их стеклообразного состояния [3,4]. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что Y_2O_3 -содержащие стекла представляют интерес для изучения с точки зрения их

высокой долговременной стабильности и низкой кристаллизационной способности и являются перспективными герметиками, слабо подверженными кристаллизации при эксплуатации.

Исследование влияния замещения оксида циркония оксидом иттрия на кристаллизацию стекол проведено методом РФА. Образцы для исследования получены путем выдержки прессованных таблеток на инертной платиновой подложке в течение 125 ч. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 4.7.

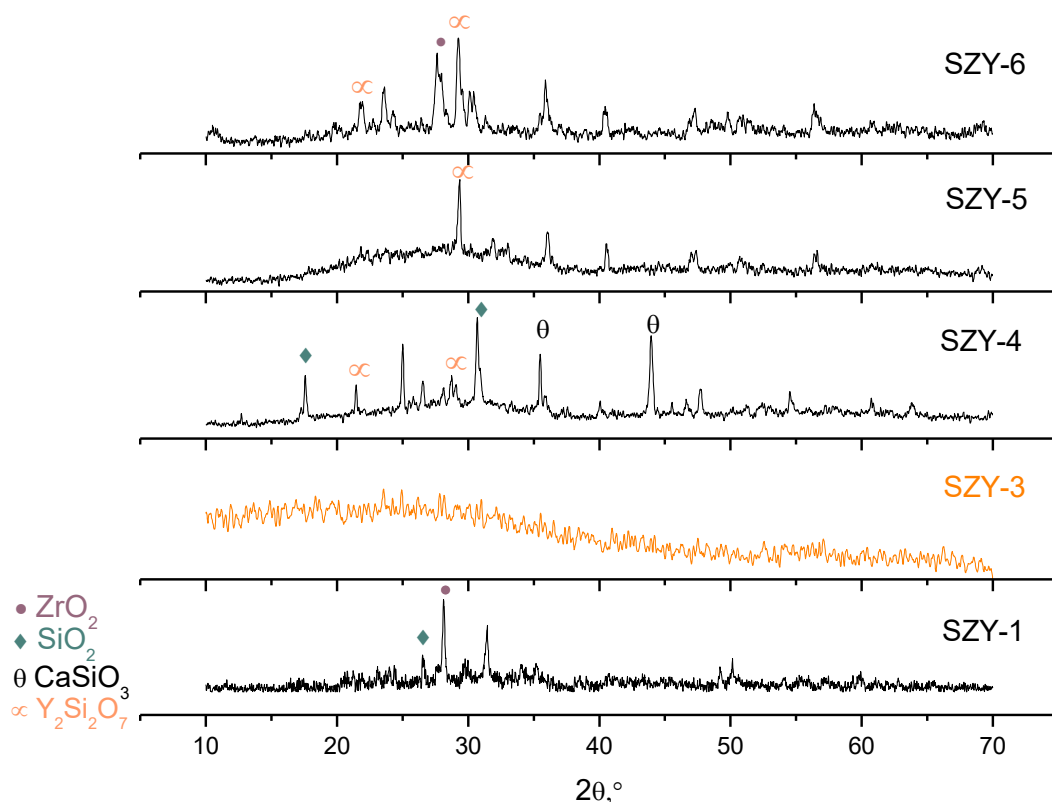


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы стёкол системы $59,6\text{SiO}_2\text{--}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(10,6\text{--}x)\text{ZrO}_2\text{--}3,4\text{CaO--}15,4\text{Na}_2\text{O--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ после выдержки при 850°C в течение 125 ч (17-0385 ZrO_2 , 82-0513 SiO_2 , 88-1922 CaSiO_3 , 45-0042 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)

Выдержка образцов при температуре 850°C приводит к образованию кристаллической фазы во всех составах кроме SZY-3, который остается полностью аморфным. Состав кристаллической фазы меняется в зависимости

от изменения соотношения $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. На рентгенограмме состава, не содержащего оксид иттрия, наблюдаются пики оксидов циркония и кремния; выделение оксида циркония в виде кристаллической фазы было установлено на этапе склейки методом РЭМ (рисунок 4.6). В стеклах содержащих больше 6 мас.% Y_2O_3 образуется силикат иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, более интенсивные пики которого наблюдаются на рентгенограмме состава с максимальным содержанием Y_2O_3 .

Наиболее разнообразный состав кристаллической фазы наблюдается в SZY-4, где одновременно присутствуют силикаты $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и CaSiO_3 и одна из модификаций SiO_2 . Изменение свойств такого стекла предсказать достаточно сложно, поэтому наиболее перспективным составом из стекол системы $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ является SZY-3, который не подвержен кристаллизации в данных условиях.

4.3 Процессы, протекающие на границах между герметиком SZY-3 и функциональными материалами

На первом этапе исследования кристаллизации стекла SZY-3 проведена дополнительная выдержка прессованных образцов при температуре 850°C в течение 250, 500 и 1000 ч на инертной платиновой подложке. По результатам РФА полученных образцов (рисунок 4.8) состав SZY-3 остается аморфным в течение всего времени выдержки.

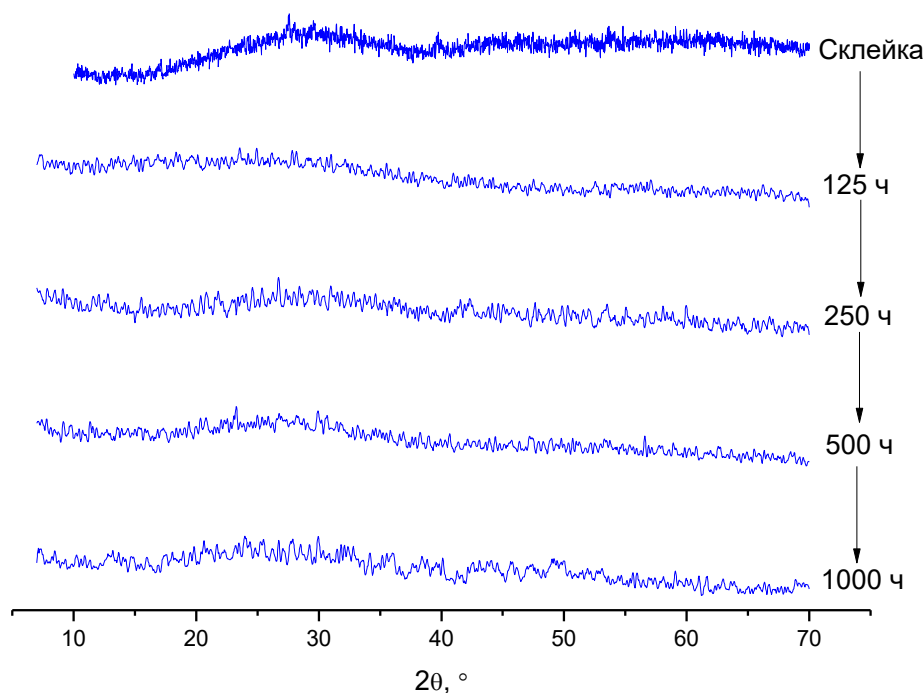


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы стекла SZY-3 после выдержки на платиновой подложке при 850°C

Для подтверждения стабильности свойств стекла проведены дилатометрические измерения образцов, прошедших длительную выдержку. ТКЛР, определенный в интервале температур 50 – 500°C составил $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образца, выдержанного в течение 125 ч, $8,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $8,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образцов, прошедших выдержку в течение 250 ч, 500 ч и 1000 ч соответственно. Таким образом значение ТКЛР состава SZY-3 соответствует первоначальному ТКЛР прессованного образца $9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и, можно ожидать, что его величина останется неизменной при увеличении времени выдержки.

Поведение стекла SZY-3 в контакте с функциональными материалами ТОТЭ при нагревании предварительно изучено методом ВТМ на подложках из NiO-YSZ, Pt и Fe-Ni сплава. Зависимости изменения объема образцов от температуры представлены на рисунке 4.9, полученные методом ВТМ температуры сведены в таблицу 4.4.

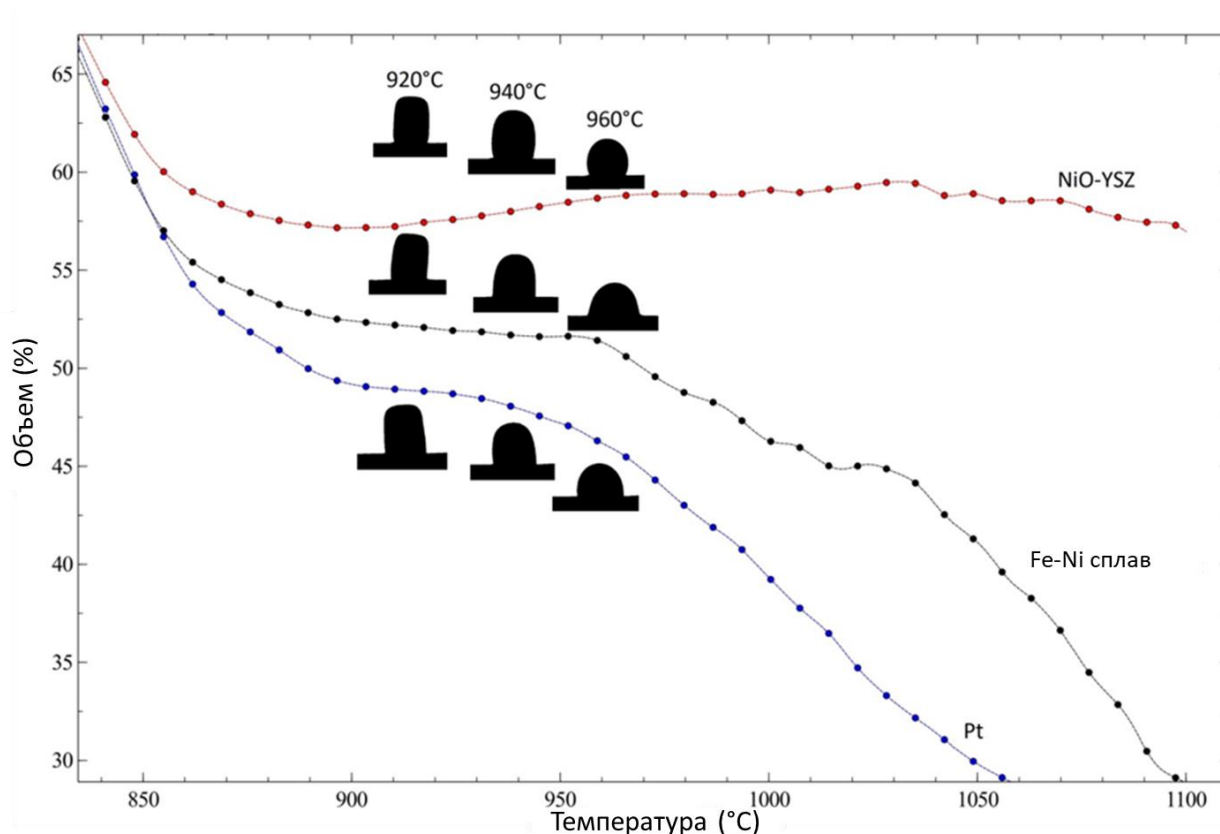


Рисунок 4.9 – Поведение стекла SZY-3 при нагреве на различных подложках

Таблица 4.4 – Данные BTM стекла SZY-3 на разных подложках. Погрешность характеристических температур определенным методом BTM составляет $\pm 10^\circ\text{C}$

Подложка	$T_{st}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{sp}, ^\circ\text{C}$	$T_{hs}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
YSZ	800	905	960	1020	1050
NiO-YSZ	790	895	960	1030	1060
Fe-Ni сплав	790	885	-	970	990
Pt	800	890	-	985	1010

Как видно из данных, приведённых в таблице 4.4, температура спекания порошка (T_{st}) не зависит от материала подложки. Процессы образования полусферы (T_{hs}) и плавления (T_m) на керамических подложках начинаются при более высоких температурах, чем на подложках из сплава и платины. Это

может быть связано с более высокой шероховатостью поверхности сплава по сравнению с шероховатостью керамики, полученной плёночным литьем (tape-casting). Так, согласно [157], качество склейки повышается при увеличении шероховатости поверхности из-за улучшения адгезии, вызванного увеличением площади контакта. Возможно, по этой же причине сферообразование наблюдалось только на гладких керамических подложках (T_{sp}), а в случае сплавов и платиновых подложек процесс размягчения плавно перетекает в образование полусферы (рисунок 4.9). Стоит отметить, что несмотря на достаточно большие различия в T_{hs} ($\sim 50^\circ\text{C}$) стекла на разных поверхностях, кратковременная (10 мин) выдержка при температуре, близкой к T_{sp} на керамических подложках (950°C), позволяет достичь хорошего качества соединения сплава Fe–Ni с анодом NiO-YSZ.

Для исследования процессов, происходящих в контакте с материалом NiO-YSZ, порошок SZY-3, нанесенный на подложку NiO-YSZ, подвергали термообработке по режиму герметизации (в окислительной атмосфере) с последующей выдержкой в течение 250 и 500 ч при 850°C в окислительной и восстановительной атмосферах. На рисунке 4.10 представлены рентгенограммы, полученные с поверхности стекла после выдержки. Пики подложки наблюдаются из-за того, что герметик не покрывает всю поверхность NiO(Ni)-YSZ.

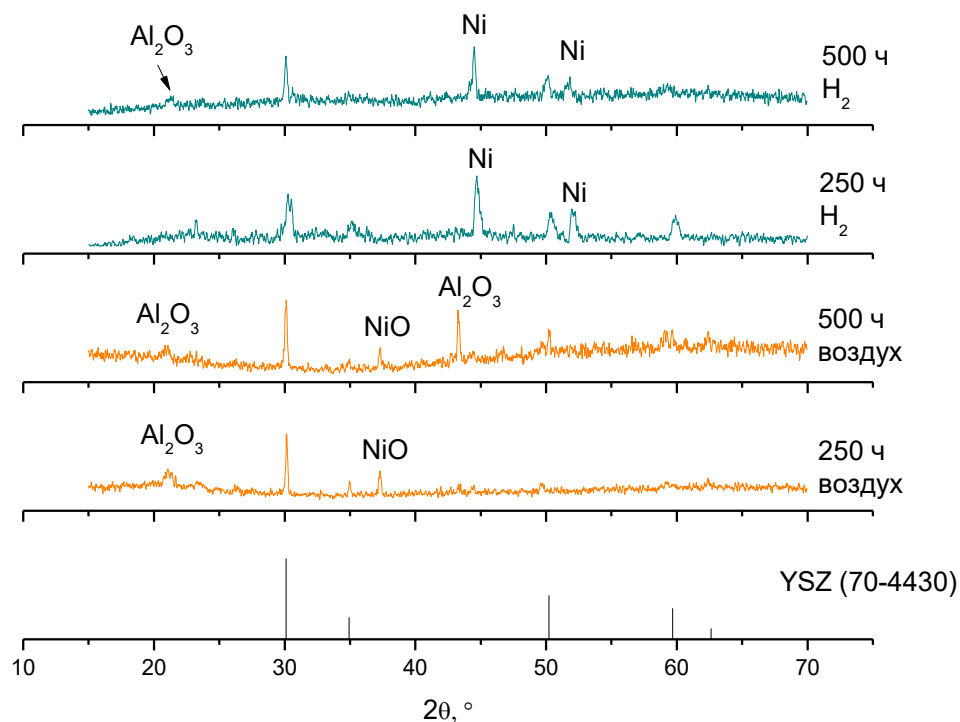


Рисунок 4.10 – Дифрактограммы стекла SZY-3 на подложке NiO–YSZ после выдержки в окислительной и восстановительной атмосферах (89-3080 NiO, 70-0989 Ni, 70-3319 Al_2O_3)

По полученным рентгенограммам видно, что герметик остается преимущественно аморфным, как после выдержки в окислительной, так и после выдержки в восстановительной атмосфере, поскольку большая часть пиков относится к материалу подложки. Наблюдаются небольшие различия в фазовом составе стекла, выдержанного в окислительной и восстановительной атмосферах. Пики оксида алюминия присутствуют на всех рентгенограммах, за исключением полученной с образца после выдержки в восстановительной атмосфере в течение 250 ч. Кроме того, по данным РФА между материалами не наблюдается химического взаимодействия, так как отсутствуют пики соединений, содержащих элементы, входящие в состав SZY-3 и NiO–YSZ одновременно.

Образцы для исследований методами РЭМ и РСМА подготовлены путем описанной ранее термообработки, полученные микрофотографии и карты

распределения элементов представлены на рисунках 4.11 – 4.12. В образце, прошедшем термообработку по режиму склейки без длительной выдержки, не наблюдается никаких кристаллических включений. Дальнейшая выдержка, как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах приводит к образованию небольшого количества кристаллической фазы, обогащённой кальцием. Однако, при выдержке в восстановительной атмосфере фаза образуется значительно позже (в окислительной атмосфере образование фазы наблюдается уже после 250 ч, в восстановительной атмосфере только после 500 ч выдержки), что подтверждает данные РФА о замедлении процессов кристаллизации в восстановительной атмосфере. Кроме того, фазовый состав зависит от атмосферы – в ходе выдержки в окислительной атмосфере у границы с NiO–YSZ наблюдается сегрегация кальция, а выдержка в течение 500 ч приводит к образованию фазы, обогащённой алюминием. После выдержки в восстановительной атмосфере наблюдается образование кристаллов с повышенным содержанием кальция и иттрия.

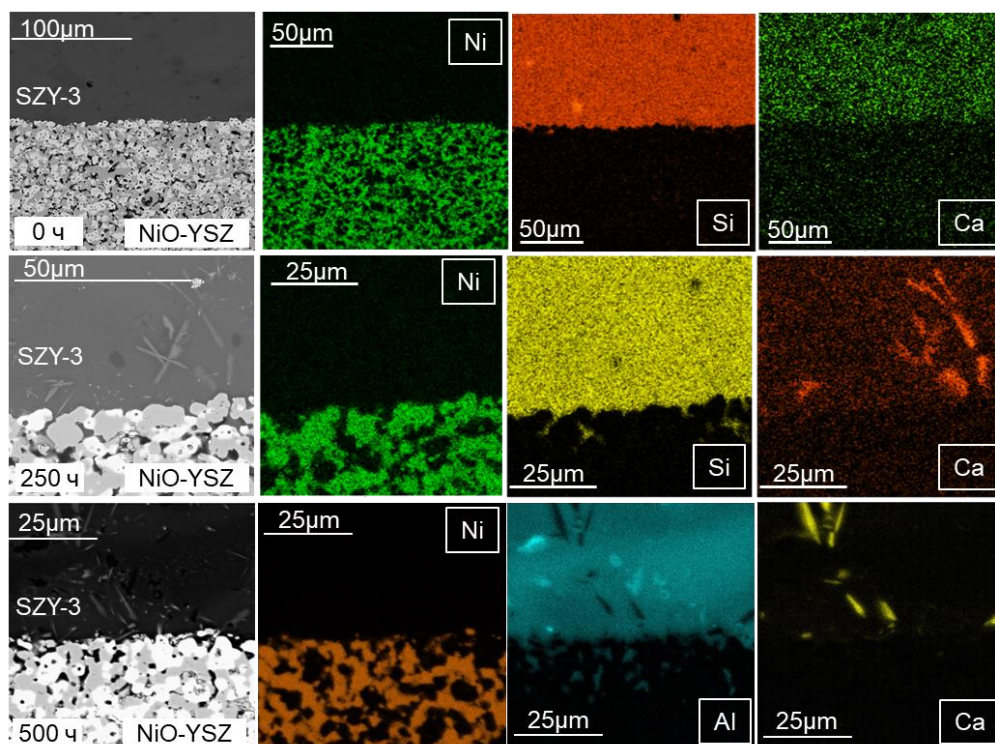


Рисунок 4.11 – Микрофотографии соединения SZY-3/NiO–YSZ и карты распределения элементов до и после выдержки в окислительной атмосфере при температуре 850°C

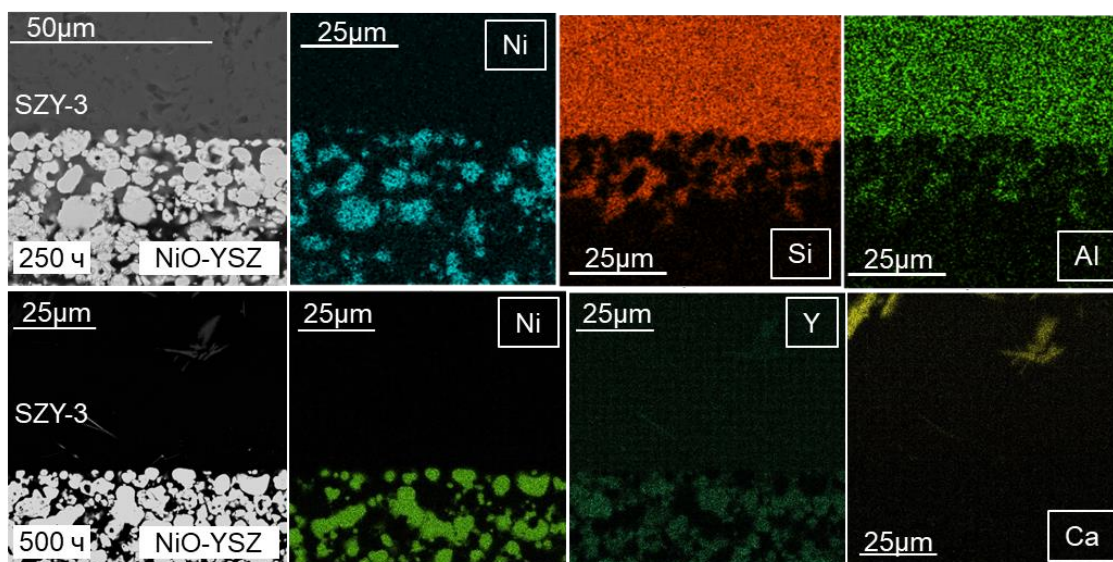


Рисунок 4.12 – Микрофотографии соединения SZY-3/NiO–YSZ и карты распределения элементов после выдержки в восстановительной атмосфере при температуре 850°C

Длительная выдержка в окислительной и восстановительной атмосферах не приводит к образованию продуктов реакции, что согласуется с данными РФА. В то же время происходит проникновение герметика в поры анода, глубина которого увеличивается с увеличением времени выдержки. Глубина проникновения в атмосфере влажного водорода больше, чем на воздухе, поскольку при восстановлении NiO увеличивается пористость кермета.

В качестве альтернативы классическим Cr-содержащим материалам интерконнекторов, был рассмотрен железоникелевый сплав марки 47НД с низкой величиной ТКЛР ($10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [135]). При высоких температурах ионы никеля и железа могут диффундировать в слой герметика, контактирующего со сплавом интерконнектора, что может влиять на свойства стекла и инициировать его кристаллизацию. Поэтому методами РЭМ и РСМА проведено исследование процессов на границе герметик|сплав. Образцы для исследований подготовлены путем термообработки по режиму склейки и последующей выдержки при температуре 850°C в течение 100, 300 и 500 ч в окислительной и восстановительной атмосферах. Полученные

микрофотографии, карты распределения и спектры РСМА представлены на рисунках 4.13 – 4.16.

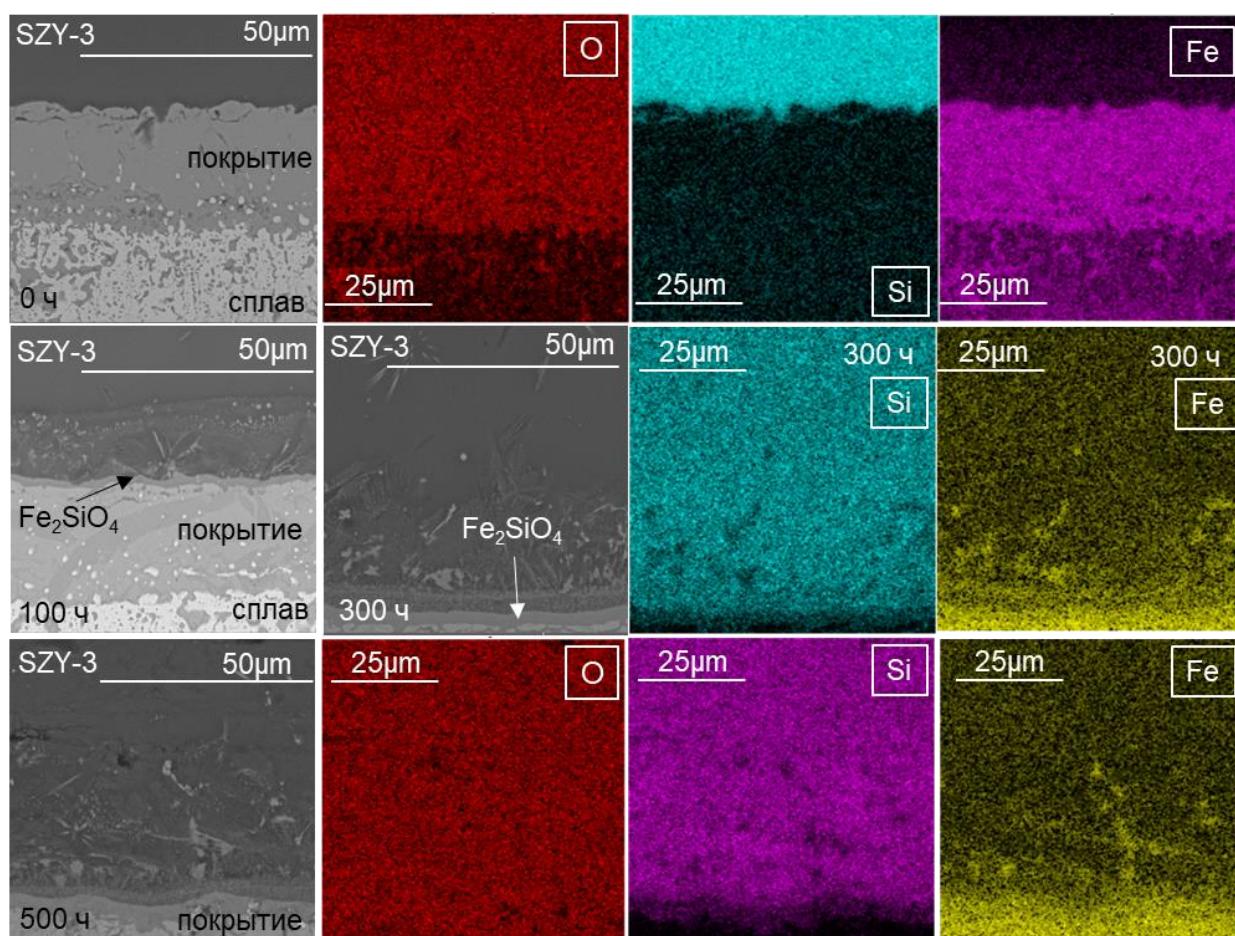


Рисунок 4.13 – Микрофотографии соединения SZY-3|Fe–Ni сплав с покрытием и карты распределения элементов до и после выдержки в окислительной атмосфере при температуре 850°C

После термообработки по режиму склейки следов диффузии ионов металла из сплава в объём герметика не наблюдается, слой стекла остается однородным без каких-либо кристаллических включений. Однако, выдержка в атмосфере воздуха в течение 100 ч приводит к диффузии катионов железа в герметик и образованию слоя Fe_2SiO_4 за счет реакции между ионами Fe^{2+} из Fe_3O_4 с поверхности стали [135] и кристаллами SiO_2 , которые могли образоваться из-за на границе материалов. Реакция может происходить аналогично механизму образования фаялита, представленному в [158].

Соединение Fe_2SiO_4 рассчитано по данным спектров соответствующих точек с границы материалов, полученных после выдержки в течение 100 и 500 ч (рисунок 4.14). ТКЛР соединения составляет $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [159] и достаточно близок к ТКЛР соединяемых материалов; следовательно, его образование не должно увеличивать механические напряжения на границе герметик|сплав при эксплуатации ТОТЭ. Это предположение подтверждается отсутствием трещин в образцах на микрофотографиях. Тем не менее, образовавшийся слой не препятствует диффузии железа в объём герметика, что может отрицательно сказаться на надёжности соединения при более длительных испытаниях. Несмотря на присутствие диффундировавшего железа в объёме стекла, продуктов кристаллизации в герметике не наблюдается в течение всего времени выдержки в окислительной атмосфере.

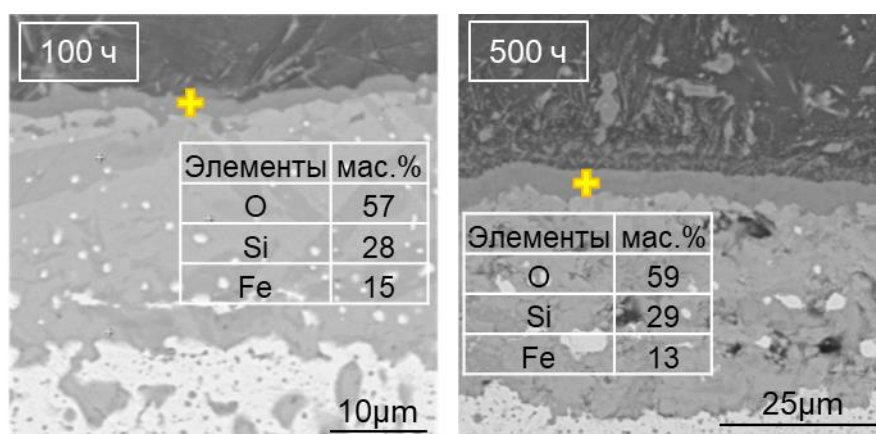


Рисунок 4.14 – Элементный состав продукта реакции на границе SZY-3/Fe–Ni сплав после выдержки в окислительной атмосфере в течение 100 и 500 ч при температуре 850°C

Более интенсивное фазообразование на границе герметик|сплав происходит в восстановительных условиях: уже после выдержки в течение 100 ч образуется слой, состоящий из смеси кристаллических фаз, который растёт со временем и достигает толщины $\sim 65 \text{ мкм}$ после выдержки в течение 300 ч (рисунок 4.15). Согласно данным РСМА, представленным на рисунке 4.16 и в таблице 4.5, в объёме стекла образовались кристаллические фазы,

обогащенные кальцием, алюминием, цирконием и иттрием. Точный фазовый состав определить невозможно из-за малого размера образующихся кристаллов, что приводит к сбору информации об элементном составе не только кристаллического включения, но и его окружения. Вероятно, интенсификация процессов кристаллизации на границе раздела герметик|Fe–Ni сплав связана с восстановлением оксидов, покрывающих поверхность сплава, до металлического состояния.

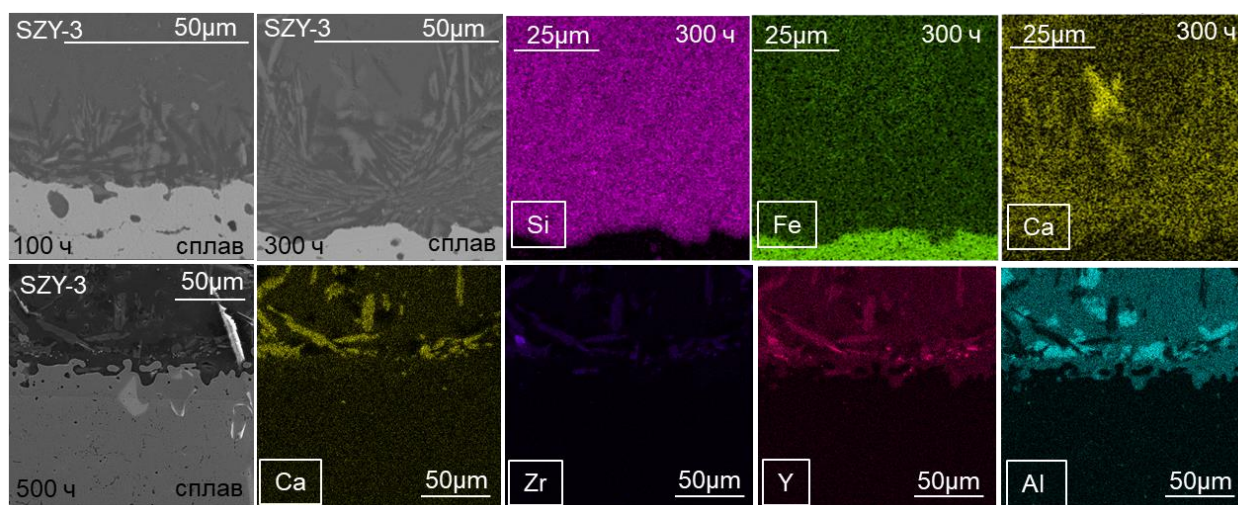


Рисунок 4.15 – Микрофотографии соединения SZY-3|Fe–Ni сплав с покрытием и карты распределения элементов после выдержки в восстановительной атмосфере при температуре 850°C

Выдержка в восстановительной атмосфере в течение 500 ч приводит к выделению кристаллических фаз, образованных теми же элементами (Ca, Zr, Y и Al), однако, это уже нельзя назвать единым слоем, поскольку четко виден набор фаз, не привязанных к границе соединения и друг к другу. Также, на картах распределения элементов видно, что области обогащенные кальцием цирконием и иттрием совпадают, что говорит о возможном образовании твердого раствора замещения, поскольку данные элементы имеют близкий ионный радиус. Данные изменения могут быть связаны с растворением кристаллов и последующим образованием и распределением их по всему объему стеклогерметика.

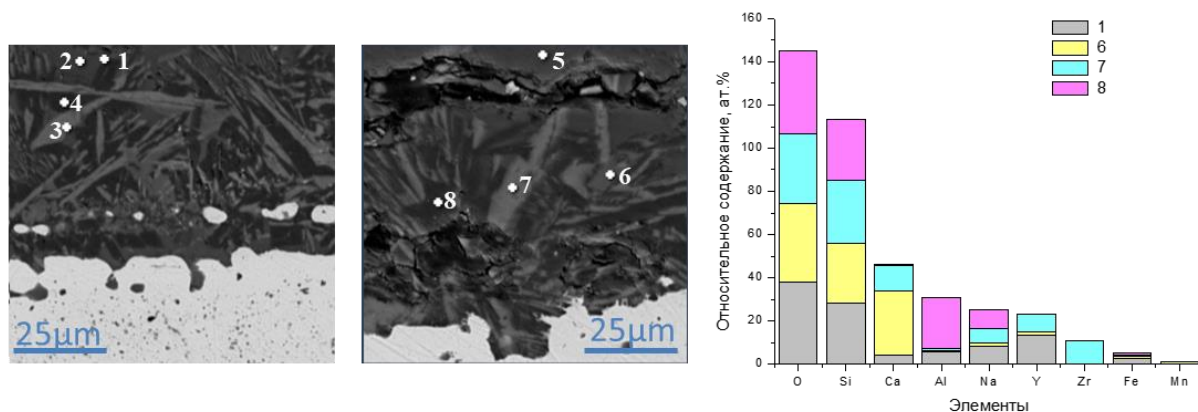


Рисунок 4.16 – Данные спектров РСМА, полученных вблизи границы SZY-3[Fe–Ni сплав после выдержки в H₂ в течение 300 часов

Таблица 4.5 – Состав в точках спектров РСМА, полученных вблизи границы SZY-3[Fe–Ni сплав после выдержки в H₂ в течение 300 часов (ат.%)

№	O	Na	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Y	Zr
1	38,1	8,3	5,7	28,1	4,1	-	2,3	13,3	-
2	36,2	10,8	8,4	37,1	2,1	0,5	4,8	-	-
3	33,2	7,5	1,0	29,4	11,4	0,3	2,3	4,8	10,2
4	40,2	8,2	11,1	38,8	1,3	-	0,4	-	-
5	36,0	10,5	8,1	39,3	1,9	0,8	3,4	-	-
6	36,1	1,6	0,5	27,7	29,9	1,2	1,4	1,5	-
7	32,6	6,6	0,9	29,2	11,6	-	0,5	8,1	10,6
8	38,5	8,4	23,7	28,3	0,4	-	0,7	-	-

По данным таблицы 4.5 также невозможно определить точный состав кристаллических фаз, однако, можно отметить, повышенное содержание кальция в области 6, которое может быть связано с образованием силиката кальция в одной или нескольких модификациях. При этом содержание основных элементов, участвующих в образовании кристаллических фаз (алюминия, иттрия и циркония) в данной области существенно снижено. Присутствие циркония наблюдается только в областях 3 и 7, следовательно,

этот элемент мог полностью перейти из стекла в состав кристаллических фаз. В тех же областях в больших количествах присутствует иттрий и основные элементы стекла за исключением алюминия, а на микрофотографиях отчетливо видны кристаллы. Области 2 и 5 являются самыми отдаленными от границы со сплавом, при этом в них наблюдается наибольшее содержание железа, что говорит о его диффузии в слой стеклогерметика, которая не прослеживается на картах распределения Fe. Также, возможно образование $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ в области 4.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что процессы кристаллизации в стекле чувствительны как к материалу подложки, так и к атмосфере. На границе $\text{NiO}(\text{Ni})\text{--YSZ}|\text{SZY-3}$ наблюдали образование фаз, обогащённых кальцием и алюминием при выдержке в окислительной атмосфере, кальцием и иттрием при выдержке в восстановительной атмосфере; большая часть объема стеклогерметика оставалась при этом аморфной. Выдержка герметика SZY-3 в контакте с Fe–Ni сплавом в атмосфере воздуха приводит к диффузии железа в объём герметика и образованию на границе слоя Fe_2SiO_4 , выделения кристаллических фаз при этом не наблюдается. Однако, интенсивное образование большого количества кристаллических фаз наблюдалось при данного соединения в восстановительной атмосфере. Основной объём стекла при этом остается аморфным и величина ТКЛР такой стеклокерамики может сохраняться в допустимых пределах. В то же время герметик остается полностью аморфным при выдержке на инертной платиновой подложке при 850°C в течение 1000 ч. Это может быть связано как с параметрами подложки (отсутствие диффузии ионов), так и с параметрами стекла: при нанесении герметика на подложку из анода или сплава его толщина составляла $\sim 0,2$ мм, а толщина прессованных таблеток на платиновой подложке составляла ~ 2 мм.

4.4 Применение стеклогерметика SZY-3

С использованием стеклогерметика SZY-3 изготовлены лабораторные образцы по схеме, представленной на рисунке 4.17а, где 1 – электролит, 2 – катод, 3 – анод, 4 – интерконнектор, 5 – стеклогерметик, 6 – проводящий материал.

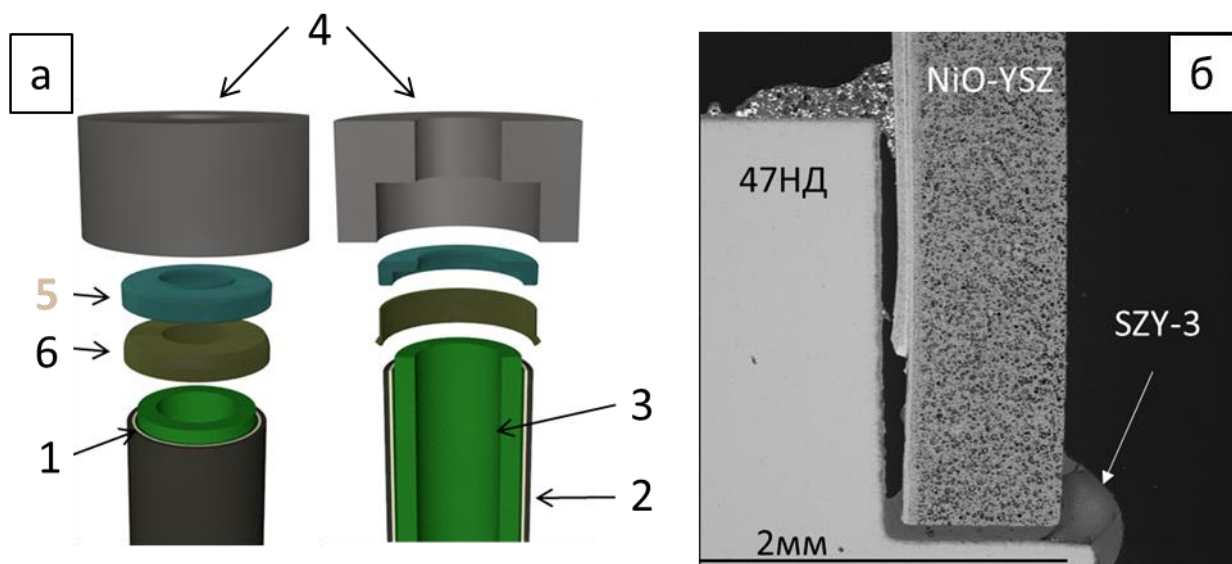


Рисунок 4.17 – Схема соединения ТОТЭ на несущем аноде (а) и микрофотография полученного соединения (б)

В качестве материалов несущей основы и интерконнектора в конструкции использованы анод Ni-YSZ и сплав марки 47НД. На микрофотографии соединения (рисунок 4.17б) видно, что герметик SZY-3 обеспечивает надежное соединение материалов.

4.5 Заключение к главе 4

В ходе работы получены стекла системы $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$ мас. %), рассматриваемые в качестве герметиков для среднетемпературных ТОТЭ на несущем аноде. Замещение оксида циркония оксидом иттрия в стёклах данной системы не оказывает значительного влияния на термическое поведение герметиков,

однако значительным образом влияет на процессы кристаллизации. Методом ДСК определено, что стекла, содержащие до 4 мас.% Y_2O_3 обладают низкой склонностью к кристаллизации при рабочей температуре 850°C. Однако в условиях выдержки при данной температуре в течение 125 ч на инертной платиновой подложке полностью аморфным остается только состав, содержащий 4 мас.% (SZY-3), в остальных составах образуются различные кристаллические фазы. В составе SZY-3 не образуется кристаллических включений и при более длительной выдержке в течение 1000 ч, что подтверждается данными РФА и результатами дилатометрических измерений полученных образцов. Благодаря низкой склонности к кристаллизации, величина ТКЛР стекла остаётся неизменной после 1000 ч выдержки в условиях работы ТОТЭ, что позволит снизить механические напряжения, возникающие при сочленении единичных топливных элементов в батарее. Таким образом, наибольшей стабильностью с точки зрения кристаллизации обладает герметик состава $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-6,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-4Y_2O_3$.

Поведение стеклогерметика SZY-3 в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ (анодом NiO-YSZ и Fe-Ni сплавом интерконнектора) в значительной степени зависит, как от природы функционального материала, так и от состава газовой фазы. Выдержка на инертной платиновой подложке в течение 1000 ч в окислительной атмосфере не привела к кристаллизации стекла. Однако, процессы фазообразования и химического взаимодействия вблизи границ стеклогерметик|анод и стеклогерметик|интерконнектор протекают более интенсивно в окислительной среде, приводя к образованию соединения Fe_2SiO_4 на границе стеклогерметик|интерконнектор и формированию кристаллических фаз, обогащённых Al и Ca, вблизи границы стеклогерметик|анод. При этом выдержка соединения стекло|сплав в восстановительной атмосфере привела к образованию слоя кристаллических фаз, обогащённых Ca, Zr, Y и Al на границе материалов, что не привело к нарушению целостности соединения

после выдержки в течение 500 ч. Возможность применения разработанного стеклогерметика показана для трубчатой конструкции ТОТЭ на несущем аноде с использованием Fe–Ni сплава в качестве интерконнектора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе данных можно выделить следующие результаты и сформулировать основные выводы:

1. Среди исследованных стёкол с высокой склонностью к кристаллизации оптимальными термическими свойствами и химической стабильностью в контакте с металлическим интерконнектором обладает герметик состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %). Модификация стекла данного состава путём введения в его состав оксидов хрома и церия не приводит к улучшению свойств герметика. Введение оксида хрома приводит к снижению характеристических температур и значительному увеличению величины ТКЛР. Введение диоксида церия не оказывает значительного влияния на величину ТКЛР стекла, но оказывает влияние на процессы кристаллизации, происходящие в герметике в процессе термообработки, что может привести к значительному изменению его величины в процессе эксплуатации. Таким образом, указанный выше состав является оптимальным для применения в качестве герметика ТОТЭ.

2. Исследование поведения стекла состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) в условиях работы ТОТЭ показало, что величина ТКЛР зависит от количества кристаллической фазы. Наиболее значительные изменения происходят в течение первых 125 ч выдержки, после чего не происходит значительного увеличения степени кристалличности и ТКЛР соответственно.

3. В ходе длительной выдержки герметика состава $54,39\text{SiO}_2\text{--}11,26\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5,02\text{CaO--}13,78\text{Na}_2\text{O--}12,37\text{MgO--}1,67\text{K}_2\text{O--}0,90\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ в контакте с функциональными материалами ТОТЭ (Crofer22APU|SAN-2|YSZ) выявлено, что в окислительной атмосфере происходит диффузия Cr^{3+} сквозь слой стеклогерметика с образованием CrAlO_3 на границе с YSZ спустя 500 ч. В восстановительной атмосфере значительной диффузии элементов из сплава в

герметик не наблюдается. Испытания в контакте с материалом анода показали отсутствие взаимодействия и взаимной диффузии элементов.

4. Замещение оксида циркония оксидом иттрия в стёклах системы $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-(10,6-x)\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ не оказывает значительного влияния на термическое поведение герметиков, однако значительным образом влияет на процессы кристаллизации. Так, составы с $x > 4$ мас.% демонстрируют большую склонность к кристаллизации, чем составы с $x \leq 4$ мас.%. Наибольшей стабильностью с точки зрения кристаллизации обладает герметик состава $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$.

5. Благодаря низкой склонности к кристаллизации, величина ТКЛР стекла состава $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ остаётся неизменной после 1000 ч выдержки в условиях работы ТОТЭ, что позволит снизить механические напряжения, возникающие при сочленении единичных топливных элементов в батарее. Однако, несмотря на отсутствие объёмной кристаллизации, поведение стеклогерметика в области контакта с функциональными материалами ТОТЭ в значительной степени зависит, как от природы функционального материала, так и от состава газовой фазы. Показано, что процессы фазообразования и химического взаимодействия вблизи границ стеклогерметик|анод и стеклогерметик|интерконнектор протекают более интенсивно в окислительной среде, приводя к образованию соединения Fe_2SiO_4 на границе стеклогерметик|интерконнектор и формированию кристаллических фаз, обогащённых Al и Ca, вблизи границы стеклогерметик|анод.

6. На примере лабораторных образцов показана принципиальная возможность применения разработанных стеклогерметиков составов $54,39\text{SiO}_2-11,26\text{Al}_2\text{O}_3-5,02\text{CaO}-13,78\text{Na}_2\text{O}-12,37\text{MgO}-1,67\text{K}_2\text{O}-0,90\text{B}_2\text{O}_3-0,61\text{Y}_2\text{O}_3$ и $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ для герметизации трубчатых ТОТЭ в батарее для конструкций с несущим электролитом и анодом соответственно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

GDC – оксид церия, допированный оксидом гадолиния;

NiO-YSZ – керамика на основе оксида никеля и YSZ;

SDC – оксид церия, допированный оксидом самария;

T_c – температура кристаллизации;

T_d – дилатометрическая температура размягчения;

T_g – температура стеклования;

T_{hs} – температура образования полусферы;

T_m – температура плавления;

T_{sf} – температура размягчения;

T_{sp} – температура образования сферы;

T_{st} – температура спекания;

YSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия;

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия;

ВТМ – высокотемпературная микроскопия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ПКТЭ – протонно-керамический топливный элемент;

СГ – стеклогерметик;

СК – стеклокерамика;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФС – рентгенофлуоресцентная спектроскопия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ТКЛР – термический коэффициент линейного расширения;

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;

ТЭ – топливный элемент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuterbekov, K.A. Classification of Solid Oxide Fuel Cells / K.A. Kuterbekov, A.V. Nikonov, K.Zh. Bekmyrza, N.B. Pavzderin, A.M. Kabyshev, M.M. Kubenova, G.D. Kabdrakhimova, N. Aidarbekov // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – № 7. – P. 1059.
2. Singh, K. Effect of Y_2O_3 on the crystallization behavior of SiO_2 - MgO - B_2O_3 - Al_2O_3 glasses / K. Singh, N. Gupta, O.P. Pandey // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – № 15. – P. 6426-6432.
3. Seidel, S. The crystallization of MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 glass-ceramics with and without the addition of Y_2O_3 -a combined STEM/XANES study / S. Seidel, Ch. Patzig, Th. Hoche, M. Krause, M. Ebert, Yo. Hu, L. Zuin, A. Gawronski, Ch. Russela // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 67. – P. 62934.
4. Zheng, W. Effect of Y_2O_3 addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses / W. Zheng, J. Cheng, L. Tang, J. Quan, X. Cao // *Thermochimica Acta*. – 2007. – V. 456. – № 1. – P. 69-74.
5. Агарков, Д.А. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и энергоустановки на их основе / Д.А. Агарков, С.И. Бредихин // *Энергоэксперт*. – 2021. – № 3. P. 6–8.
6. Irshad, M. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance. V. 6 / M. Irshad, Kh. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M. K. Ullah, A. Usman // *Applied sciences*. – 2016. – V. 6. – № 3. – P. 75.
7. Li, G. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications / G. Li, Y. Gou, J. Qiao, W. Sun, Zh. Wang, K. Sun // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 477. – P. 228693.
8. Jamil, S.M. Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review / S.M. Jamil, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, J. Jaafar, A.F. Ismail, K. Li // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – № 1. – P. 1-22.

9. Saetova, N.S. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells / N.S. Saetova, D.A. Krainova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, S.T. Zharkina, N.M. Porotnikova, A.S. Farlenkov, N.I. Moskalenko, M.V. Ananyev, M.V. Dyadenko, S. Ghosh // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54. – № 6. – P. 4532-4545.
10. Chelmechsara, M.E. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs / M.E. Chelmechsara, J. Mahmoudimehr // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 32. – P. 15521-15530.
11. Nakayama, S. Characteristics of electrolyte-supported SOFC single cells using hexagonal perovskite $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ceramics / S. Nakayama // *Results in Materials*. – 2022. – V. 16. – P. 100318.
12. Zhao, F. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters / F. Zhao, A. V. Virkar // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V. 141. – № 1. – P. 79-95.
13. Yamaguchi, T. Fabrication and evaluation of cathode-supported small scale SOFCs / T. Yamaguchi, S. Shimizu, T. Suzuki, Yo. Fujishiro, M. Awano // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – № 10-11. – P. 1518-1520.
14. Hui, S. (Rob). Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400-600 °C / S. (Rob) Hui, D. Yang, Z. Wang, S. Yick, C. Decès-Petit, W. Qu, A. Tuck, R. Maric, D. Ghosh // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 167. – № 2. – P. 336-339.
15. Doshi, R. Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C / R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X. Wang, M. Krumpel // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – № 4. – P. 1273.
16. Roehrens, D. Advances beyond traditional SOFC cell designs / D. Roehrens, F. Han, M. Haydn, W. Schafbauer, D. Sebold, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 35. – P. 11538-11542
17. George, R.A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations / R.A. George // *Journal of Power Sources*. – 2000. – V. 86. – № 1. – P. 134-139.

18. Zhang, H. A cathode-supported solid oxide fuel cell prepared by the phase-inversion tape casting and impregnating method / H. Zhang, T. Chen, Z. Huang, G. Hu, J. Zhou, Sh. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – № 43. – P. 18810-18819.
19. Zhang, S. Fabrication of cathode supported solid oxide fuel cell by multi-layer tape casting and co-firing method / S. Zhang, L. Bi, L. Zhang, Ch. Yang, H. Wang, W. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – № 18. – P. 7789-7794.
20. Tucker, M.C. Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes / M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 171. – № 2. – P. 477-482.
21. Blennow, P. Development of Planar Metal Supported SOFC with Novel Cermet Anode / P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, A. Persson, K. Brodersen, A. Srivastava, H. Frandsen, M. Lundberg, S. Ramousse, M. Mogensen // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 25. – № 2. – P. 701-710.
22. Lang, M. Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures / M. Lang, T. Franco, G. Schiller, N. Wagner // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – V. 32. – № 8. – P. 871-874.
23. Tucker, M.C. Stability and robustness of metal-supported SOFCs / M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 175. – № 1. – P. 447-451.
24. Mah, J.C.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques / J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 14. – P. 9219-9229.
25. Kaur, G. *Solid Oxide Fuel Cell Components* / G. Kaur. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 408 p. – ISBN 978-3-319-25596-5.

26. Sheward, G. High-Temperature Brazing in Controlled Atmospheres / G. Sheward. – The Pergamon Materials Engineering Practice Series, 1985. – 122 p. – ISBN 9781483136967.
27. Weil, K.S. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells / K.S. Weil // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2006. V. 58. – P. 37-44.
28. Dalslet, B.T. Defect chemistry and oxygen transport of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{M}_x)_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} = \text{Ca}$ ($x=0.05, 0.1$), Ba ($x=0.1, 0.2$), Sr Part I: Defect chemistry / B.T. Dalslet, M. Sogaard, H.J.M. Bouwmeester, P. V Hendriksen // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – № 20-22. – P. 1173-1182.
29. Choi, M.B. Oxygen nonstoichiometry and chemical expansion of mixed conducting $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / M.B. Choi, D.K. Lim, E.D. Wachsman, S.J. Song // Solid State Ionics. – 2012. – V. 221. – № 6. – P. 22–27.
30. Weil, K.S. Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal / K.S. Weil, J.P. Rice // Scripta Materialia. – 2005. – V. 52. – № 11. – P. 1081-1085.
31. Singh, M. Brazing of stainless steel to Ytria-stabilized Zirconia using gold-based brazes for Solid Oxide Fuel Cell applications / M. Singh, T.P. Shpargel, R. Asthana // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2007. – V. 4. – № 2. – P. 119-133.
32. Le, S. Effective Ag-CuO sealant for planar solid oxide fuel cells / Sh. Le, Zh. Shen, X. Zhu, X. Zhou, Y. Yan, K. Sun, N. Zhang, Y. Yuan, Y. Mao // J. Alloys Compd. 2010. – V. 496. – № 1–2. – P. 96-99.
33. Chung, D.Y. Induction brazing for gas sealing of anode-supported tubular solid oxide fuel cells using the nickel based brazing alloy modified by TiH_2 / D.Y. Chung, Y.H. Heo, S.B. Lee, T.H. Lim, R.H. Song, D.R. Shin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 2. – P. 1890-1896.
34. Lee, S. Interfacial morphologies between NiO-YSZ fuel electrode/316 stainless steel as the interconnect material and B-Ni3 brazing alloy in a solid oxide

- fuel cell system. / S. Lee, K.H. Kang, H.S. Hong, Y. Yun, J.H. Ahn // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 488. – № 1. – P. L1-L5.
35. Nguyen, X.V. Study of sealants for SOFC / X.V. Nguyen, C.T. Chang, G. Bin Jung, Sh.H. Chan, W.T. Lee, Sh.W. Chang, I-Ch. Kao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 46. – P. 21812-21819.
36. Rautanen, M. Glass coated compressible solid oxide fuel cell seals / M. Rautanen, O. Thomann, O. Himanen, J. Tallgren, J. Kiviaho // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 243-248.
37. Kim, S. Enhanced reliability of planar-type solid oxide fuel cell stack incorporating leakage gas induction channels / S. Kim, I. Jang, C. Kim, H. Lee, T. Song, H. Yoon, U. Paik // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – № 20. – P. 11834-11841.
38. Priven, A.I. Glass property databases: Their history, present state, and prospects for further development / A.I. Priven, O. V. Mazurin // *Advanced Materials Research*. – 2008. – V. 39-40. – P. 147-152.
39. Goel, A. Optimization of La_2O_3 -containing diopside based glass-ceramic sealants for fuel cell applications / A. Goel, D.U. Tulyaganov, V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, S. Eriksson, J.M.F. Ferreira // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 189. – № 2. – P. 1032-1043.
40. Wang, X. Stability of $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass sealants in high-temperature air and steam / X. Wang, D. R. Ou, Zh. Zhao, M. Cheng // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 7514-7523.
41. Javed, H. Design and characterization of novel glass-ceramic sealants for solid oxide electrolysis cell (SOEC) applications / H. Javed, A. G. Sabato, K. Herbrig, D. Ferrero, Ch. Walter, M. Salvo, F. Smeacetto // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – V. 15. – № 4. – P. 999-1010.
42. Lee, H.S. Compositional effect of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ternary glass system for reversible oxide cell sealing glass / H.S. Lee, S.H. Kim, S.D. Kim, S.K. Woo, W.J. Chung // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2019. – V. 56. – № 2. – P. 173-177.

43. Laorodphan, N. BaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glass-ceramic SOFCs sealant: Effect of ZnO additive / N. Laorodphan, J. Ayawanna // *Key Engineering Materials*. – 2017. – V. 751 KEM. – P. 455-460.
44. Sułowska, J. Comparative study of zinc addition effect on thermal properties of silicate and phosphate glasses / J. Sułowska, I. Wacławska, M. Szumera // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V. 123. – № 2. – P. 1091–1098.
45. Lawita, P. Influence of Bi₂O₃ on crystalline phase content and thermal properties of akermanite and diopside based glass-ceramic sealant for SOFCs / P. Lawita, A. Theerapapvisetpong, S. Jiemsirilers // *Key Engineering Materials*. – 2017. – V. 751. – P. 483-488.
46. Zhang, Q. Development of the CaO-SrO-ZrO₂-B₂O₃-SiO₂ sealing glasses for solid oxide fuel cell applications: Structure-property correlation / Q. Zhang, H. Yang, F. Zeng, Sh. Wang, D. Tanga, T. Zhang // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 52. – P. 41772-41779.
47. Silva, L.D. Sintering and crystallization of SrO-CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics with different TiO₂ contents / L.D. Silva, A.M. Rodrigues, A.C.M. Rodrigues, M.J. Pascual, A. Durán, A.A. Cabral // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – V. 473. – P. 33-40.
48. Chen, J. Tailoring the sealing properties of TiO₂-CaO-SrO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic seals: Thermal properties, chemical compatibility and electrical property / J. Chen, Q. Zou, F. Zeng, Sh. Wang, D. Tang, H. Yang, T. Zhang // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 241. – P. 578-582.
49. Stolten, D. *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology* / D. Stolten, B. Emons. – Jülich, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. – 1268 p. – ISBN 9783527330126.
50. Huang, Z. Effect of Al₂O₃ addition on the non-isothermal crystallization kinetics and long-term stability of BCABS sealing glass for IT-SOFCs / Z. Huang, L. Luo, L. Liu, L. Wang, L. Cheng, X. Xu, Y. Wu // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2018. – V. 7. – № 4. – P. 380-387.

51. Lee, H. SiO₂–B₂O₃–BaO–WO₃ glasses with varying Al₂O₃ content as a sealing material for reversible solid oxide fuel cells / H. Lee, U.S. Kim, S.D. Kim, S.K. Woo, W.J. Chung // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 11. – P. 18256-18261.
52. Zhang, Q. Effects of Nb₂O₅ and Gd₂O₃ doping on boron volatility and activity between glass seals and lanthanum-containing cathode / Q. Zhang, K. Chen, D. Tang, T. Zhang, S.P. Jiang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – № 4. – P. 1547-1555.
53. Zhang, Q. Effect of Gd₂O₃ doping on structure and boron Volatility of borosilicate glass sealants in solid oxide fuel cells—A study on the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-Δ} (LSCF) cathode / Q. Zhang, S. Tan, M. Ren, H. Yang, D. Tang, K. Chen, T. Zhang, S.P. Jiang // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 383. – P. 34-41.
54. Krainova, D.A. Influence of cerium oxide on properties of glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells / D.A. Krainova, S.T. Zharkinova, N.S. Saetova, A.A. Raskovalov, A.V. Kuz'min, V.A. Eremin, E.A. Sherstobitova, S.V. Pershina, M.V. Dyadenko, X. Zhang, Sh. Jiang // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 90. – № 8. – P. 1278-1284.
55. Salinigopal, M.S. Synthesis and characterization of 50BaO–(5-x) Al₂O₃–xR₂O₃–30B₂O₃–15SiO₂ (R = Nd, Gd) glass-ceramics / M.S. Salinigopal, N. Gopakumar, P.S. Anjana, O.P. Pandey // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – V. 535. – P. 119956.
56. Liu, H. The phase evolution, electrical stability and chemical compatibility of sealing glass-ceramics for solid oxide fuel cell applications: Effect of La₂O₃ or CeO₂ / H. Liu, X. Du, Z. Yu, D. Tanga, T. Zhang // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 21. – P. 17151-17157.
57. Krainova, D.A. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y₂O₃ addition / D.A. Krainova, N.S. Saetova, A. V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, V.A. Eremin, M.V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 4. – P. 5193-5200.

58. Sharma, K. Synergic effect of V_2O_5 and P_2O_5 on the sealing properties of barium-strontium-alumino-silicate glass/glass-ceramics / K. Sharma, G.P. Kothiyal, L. Montagne, F.O. Méar, B. Revel // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 35. – P. 15542-15552.
59. Shen, Z. Effect of CuO addition on crystallization and thermal expansion properties of Li_2O – ZnO – SiO_2 glass-ceramics / Z. Shen, L. Zhu, Y. Zhang, Y. Chen, D. Yang, X. Song // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7099-7105.
60. Wang, X. Sealing performance and chemical compatibility of SrO – La_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 glasses with bare and coated ferritic alloy / X. Wang, D. R. Ou, L. Shang, Zh. Zhao, M. Cheng // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 12. – P. 14168-14174.
61. Reddy, A.A. Influence of strontium oxide on structural transformations in diopside-based glass-ceramics assessed by diverse structural tools / A.A. Reddy, D.U. Tulyaganov, G.C. Mather, S. Rodríguez-López, S. Das, M.J. Pascual, F. Muñoz, R. Siegel, J. Senker, J.M.F. Ferreira *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – № 21. – P. 11482-11492.
62. Ercenk, E. Glass–ceramic sealant with different alkali contents made from natural and waste materials for SOFC / E. Ercenk, T. Yasar, S. Demirkiran, S. Yilmaz // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – № 10. – P. 4015-4031.
63. Kaur, M. Influence of CaO/MgO ratio on the crystallization kinetics and interfacial compatibility with crofer 22APU and YSZ of strontium based alumino-borosilicate glasses for SOFC applications / M. Kaur, G. Kaur, O.P. Pandey, K. Singh, V. Kumar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 25. – P. 16244-16257.
64. Rezazadeh, L. Adhesion and interfacial interactions of BaO – SiO_2 – B_2O_3 -based glass-ceramic seals and AISI430 interconnect for solid oxide fuel cell applications / L. Rezazadeh, Z. Hamnabard, S. Baghshahi, A. Nozad golikand // *Ionics*. – 2016. – V. 22. – № 10. – P. 1899-1908.

65. Liu, C.K. Effects of lanthanum-to-calcium ratio on the thermal and crystalline properties of BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ based glass sealants for solid oxide fuel cells / C.K. Liu, K.F. Lin, R.Y. Lee // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2015. – V. 123. – № 1436. – P. 239-244.
66. Wang, S.F. Physical and sealing properties of BaO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-V₂O₅ glasses for solid oxide fuel cell applications / S.F. Wang, Y.F. Hsu, Y. Le Liao, Y.J. Yang, P. Jasinski // International Journal of Hydrogen energy. – 2022. – V. 47. – № 17. – P. 10044-10055.
67. Sharma, K. Influence of V₂O₅ on a sealing glass and self-healing VB₂-glass composites / K. Sharma, L. Montagne, G.P. Kothiyal, F.O. Méar // Solid State Sciences. – 2021. – V. 119. – P. 106706.
68. Ren, M. Effect of nickel doping on structure and suppressing boron volatility of borosilicate glass sealants in solid oxide fuel cells / M. Ren, P. Yang, J. Xu, Q. Zhang, K. Chen, D. Tang, H. Zhuang, B. Sa, T. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – № 6. – P. 2179-2185.
69. Guo, M. High gas tightness ZrO₂-added silicate glass sealant with low thermal stress for solid oxide fuel cells / M. Guo, X. Zhang, Y. Li, M. Andersson, Z. Yang, S. Peng // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – № 12. – P. 19708-19716.
70. Grema, L.U. Structural and thermophysical behaviour of barium zinc aluminoborosilicate glasses for potential application in SOFCs / L.U. Grema, R.J. Hand // J. Non. Cryst. Solids. – 2021. – V. 572. – P. 121082.
71. Liu, H. Improving the electrical property of CeO₂-containing sealing glass-ceramics for Solid Oxide Fuel Cell applications: Effect of HfO₂ / H. Liu, J. Huang, D. Zhao, H. Yang, T. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – № 3. – P. 917-923.
72. Dong, Z. A robust glass-ceramic sealing material for solid oxide fuel cells: Effect of Ba₃Nb₁₀O₂₈ phase / Zh. Dong, J. Lai, W. Huang, Sh. Pang, H. Zhuang, H. Zhan, D. Tang, K. Chen, T. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – № 4. – P. 1540-1545.

73. Sasmal, N. Influence of Ce, Nd, Sm and Gd oxides on the properties of alkaline-earth borosilicate glass sealant / N. Sasmal, M. Garai, B. Karmakar // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2016. – V. 4. – № 1. – P. 29-38.
74. Luo, Z. Improving sealing properties of CaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ glass and glass-ceramics for solid oxide fuel cells: Effect of La₂O₃ addition / Zh. Luo, W. Lei, H. Liang, W. Xu, X. Liu, Ch. Qin, A. Lu // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 11. – P. 17698-17706.
75. Garai, M. Nanocrystalline microstructure in Sm³⁺ and Gd³⁺ doped K₂O–MgO–Al₂O₃–SiO₂–F glass-ceramic sealant (SOFC) / M. Garai, C.H.V. Rao, B. Karmakar // *Materials Advances*. – 2020. – V. 1. – № 3. – P. 463-468.
76. Kurama, S. Investigation properties of BaO/RO-Al₂O₃-R₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cell / S. Kurama, G. Saydam // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2017. – V. 53. – № 2. – P. 293-298.
77. Yang, Y. The modification and strengthening dual functionality of rare-earth oxide in La₂O₃-BaO-SiO₂ glass for high temperature sealing application / Y. Yang, H. Ren, T. Xie, H. Peng, Sh. Jiang, Y. Zhang, F. He, D. He, H. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 950. – P. 169892.
78. Salinigopal, M.S. Rare earth added barium alumino borosilicate glass-ceramics as sealants in solid oxide fuel cells / M.S. Salinigopal, N. Gopakumar, P.S. Anjana, O.P. Pandey // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – V. 576. – P. 121242.
79. Wang, X. Improvement of thermal cycle stability of YSZ-glass composite seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell / X. Wang, Zh. Kou, H. Wu, Y. Song, X. Zhao, Sh. Xu, Li Li // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – № 22. – P. 36734-36742.
80. Guo, M. Low leakage rate of silicate glass modified with Al₂O₃ for solid oxide fuel cell / M. Guo, Y. Jin, R. Zhang, Z. Yang, S. Peng // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – V. 42. – № 7. – P. 3264-3270.
81. Li, X. Sealing behaviour of glass-based composites for oxygen transport membranes / X. Li, S.M. Groß-Barsnick, Th. Koppitz, S. Baumann, W.A.

- Meulenberg, G. Natour // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42. – № 6. – P. 2879-2891.
82. Sabato, A.G. Crystallization behaviour of glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells / A.G. Sabato, M. Salvo, A. De Miranda, F. Smeacetto // Materials Letters. – 2015. – V. 141. – P. 284-287.
83. Reis, S.T. Crystallization and processing of SOFC sealing glasses / S.T. Reis, M.J. Pascual, R.K. Brow, C.S. Ray, T. Zhang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 3009-3012.
84. Liu, Z. Effects of Al_2O_3 nanoparticles on the properties of glass matrix composites for sealant applications / Z. Liu, Y. Cai, K. Gong, C. Wang, Y. Zhang // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – № 18. – P. 29783-29791.
85. Kermani, P.S. Characterization of a barium–calcium–aluminosilicate glass/fiber glass composite seal for intermediate temperature solid oxide fuel cells / P.S. Kermani, M. Ghatee, J.T.S. Irvine // Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. – 2023. – V. 2. – № 4. – P. 304-314.
86. Li, R. Performance of Al_2O_3 particle reinforced glass-based seals in planar solid oxide fuel cells / R. Li, J. Yang, D. Yan, J. Pu, B. Chi, J. Li // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – № 6. – P. 7504-7510.
87. Kumar, V. Effect of Thermal Treatment on Chemical Interaction Between Yttrium Borosilicate Glass Sealants and YSZ for Planar Solid Oxide Fuel Cells / V. Kumar, G. Kaur, O.P. Pandey, K. Singh, K. Lu // International Journal of Applied Glass Science. – 2014. – V. 5. – № 4. – P. 410-420.
88. Walia, T. BaO Variation Effect on Crystallization Kinetics of $\text{SrO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Glasses / T. Walia, K. Singh // Silicon. – 2023. – V. 15. – № 8. – P. 3737-374.
89. Yan, J. Structure, crystallization, and performances of alkaline-earth boroaluminosilicate sealing glasses for SOFCs / J. Yan, T. Zhang, H. Tao, H. Zhan, Yu. Yue // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – V. 104. – № 6. – P. 2560-2570.
90. Chen, J. Tuning the interfacial reaction between $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sealing glass-ceramics and Cr-containing interconnect: Crystalline structure vs.

glass structure / J. Chen, H. Yang, R. Chadeyron, D. Tang, T. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – V. 34. – № 8. – P. 1989-1996.

91. Arora, A. Thermal, structural and crystallization kinetics of $\text{SiO}_2\text{-BaO- ZnO- B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass samples as a sealant for SOFC / A. Arora, K. Singh, O.P. Pandey // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 22. – P. 14948-14955.

92. Li, X. Crystallization behavior of $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass sealant and adjusting its thermal properties for oxygen transport membrane joining application / X. Li, E. Yazhenskikh, S.M. Groß-Barsnick, S. Baumann, P. Behr, W. Deibert, Th. Koppitz, M. Muller, W.A. Meulenberg, Gh. Natour // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – V. 43. – № 6. – P. 2541-2552.

93. Drewniak, A. Glass-ceramic sealants and steel interconnects: Accelerated interfacial stability and reactivity tests at high temperature / A. Drewniak, D. Koszelow, P. Błaszczak, K. Górnicka, K. Jurak, H. Javed, A.G. Sabato, P. Jasiński, S. Molin, F. Smeacetto // Materials and Design. – 2021. – V. 212. – P. 110259.

94. Sabato, A.G. Effect of electric load and dual atmosphere on the properties of an alkali containing diopside-based glass sealant for solid oxide cells / A.G. Sabato, A. Rost, J. Schilm, M. Kusnezoff, M. Salvo, A. Chrysanthou, F. Smeacetto // Journal of Power Sources. – 2019. – V. 415. – P. 15-24.

95. Garai, M. Cr^{+6} Controlled Nucleation in $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F}$ Glass Sealant (SOFC) / M. Garai, B. Karmakar, S. Roy // Frontiers in Materials. – 2020. – V. 7. – P. 57.

96. Garai, M. Zr^{+4} -controlled nucleation and microstructure in Si-Mg-Al-K-B-F glass-ceramic sealant (solid oxide fuel cell) / M. Garai, B. Karmakar // Materials Today Energy. – 2020. – V. 18. – P. 100535.

97. Rodrigues, K.C. Effect of the substitution of MgO with CaO on the structural and thermal properties of $\text{CaO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass and glass-ceramics containing excess TiO_2 / K.C. Rodrigues, F.C. Serbena, J.F. Schneider, M.J. Pascual, A.A. Cabral // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – № 6. – P. 9992-10002.

98. Reis, S.T. Sanbornite-based glass-ceramic seal for high-temperature applications / S.T. Reis, M.J. Schwartz, M. Zandi, 2016. – Worcester, MA: (US)Saint-Gobain Ceramics & Plastics.
99. Kerstan, M. Thermal expansion of $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, BaZnSiO_4 and the solid solution series $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) studied by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry / M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 188. – P. 84-91.
100. Ghosh, S. Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell / S. Ghosh, P. Kundu, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – V. 28. – № 1. – P. 69-76.
101. Rodríguez-López, S. Sintering/crystallization and viscosity of sealing glass-ceramics / S. Rodríguez-López, M.J. Pascual // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 7. – P. 737.
102. Bansal, N.P. Crystallization and Properties of Sr-Ba Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrices / N.P. Bansal, M.J. Hyatt, C.H. Drummond // *Proceedings of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 1 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2008. – V. 12. – № 7. – P. 1222-1234.
103. Weil, K.S. Rupture testing as a tool for developing planar solid oxide fuel cell seals / K.S. Weil, J.E. Deibler, J.S. Hardy, L.A. Chick, Ch.A. Coyle, D.S. Kim, G.G. Xia // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2004. – V. 13. – P. 316-326.
104. Kerstan, M. Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD) / M. Kerstan, C. Rüssel // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 18. – P. 7578-7584.
105. Thieme C., Rüssel C. Thermal expansion behavior of SrSiO_3 and Sr_2SiO_4 determined by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry / C. Thieme, C. Rüssel // *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – № 16. – P. 5533-5539.

106. Höland, W. Glass-ceramic technology / W. Höland, G.H. Beall. – Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 2019. – 448 p. – ISBN 978-1-119-42370-6.
107. Kerstan, M. Binary, ternary and quaternary silicates of CaO, BaO and ZnO in high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD) / M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel // Mater. Res. Bull. – 2011. – V. 46. – № 12. – P. 2456-2463.
108. Fei, Y. Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of Physical Constants / Y. Fei. – Washinton, USA: The American Geophysical Union, 1995. – 354 p. – ISBN 978-1-118-66819-1.
109. Ota, T. Thermal Expansion of Nepheline-Leucite Ceramic Composites / T. Ota, T. Matsubara, M. Takahashi, Y. Hikichi, H. Suzuki // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1995. – V. 103. – № 1197. – P. 523-524.
110. Smeacetto, F. Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells / F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – № 3. – P. 611-616.
111. Smeacetto, F. Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar solid oxide fuel cells / F. Smeacetto, A. Chrysanthou, M. Salvo, Z. Zhang, M. Ferraris // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 190. – № 2. – P. 402–407.
112. Smeacetto, F. Performance and testing of joined Crofer22APU-glass-ceramic sealant-anode supported cell in SOFC relevant conditions / F. Smeacetto, M. Salvo, P. Leone, M. Santarelli, M. Ferraris // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – № 6. – P. 1048-1052.
113. Sabato, A.G. Glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application: Characterization and performance in dual atmosphere / A.G. Sabato, G. Cempura, D. Montinaro, A. Chrysanthou, M. Salvo, E. Bernardo, M. Secco, F. Smeacetto // Journal of Power Sources. – 2016. – V. 328. – P. 262-270.
114. Sabato, A.G. Interface stability between bare, Mn–Co spinel coated AISI 441 stainless steel and a diopside-based glass-ceramic sealant / A.G. Sabato, A.

Chrysanthou, M. Salvo, G. Cempura, F. Smeacetto // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – № 3. – P. 1824-1834.

115. Ritucci I. et al. A Ba-free sealing glass with a high coefficient of thermal expansion and excellent interface stability optimized for SOFC/SOEC stack applications // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2018. – V. 15. – № 4. – P. 1011-1022.

116. Gross-Barsnick, S.M. Interaction of a Barium-Calcium-Silicate Glass Composite Sealant with Sanergy HT 441 / S.M. Gross-Barsnick, N. Margaritis, U. de Haart, P. Huczowski, W. J. Quadackers // Fuel Cells. – 2019. – V. 19. – № 4. – P. 494-502.

117. Chou, Y.S. Long-term evaluation of solid oxide fuel cell candidate materials in a 3-cell generic short stack fixture, Part II: Sealing glass stability, microstructure and interfacial reactions / Y.S. Chou, J.W. Stevenson, J.P. Choi // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 250. – P. 166-173.

118. Chou, Y.S. Long-term evaluation of solid oxide fuel cell candidate materials in a 3-cell generic stack test fixture, part III: Stability and microstructure of Ce-(Mn,Co)-spinel coating, AISI441 interconnect, alumina coating, cathode and anode / Y.S. Chou, J.W. Stevenson, J.P. Choi // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 257. – P. 444-453.

119. Chou, Y.S. Long-term evaluation of solid oxide fuel cell candidate materials in a 3-cell generic short stack fixture, part I: Test fixture, sealing, and electrochemical performance / Y.S. Chou, J.W. Stevenson, J.P. Choi // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 255. – P. 1-8.

120. Chou, Y.S. Novel Refractory Alkaline Earth Silicate Sealing Glasses for Planar Solid Oxide Fuel Cells / Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – V. 154. – № 7. – P. B644.

121. Gödeke, D. Study on the crystallization behaviour and thermal stability of glass-ceramics used as solid oxide fuel cell-sealing materials / D. Gödeke, U. Dahlmann // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – № 21. – P. 9046-9050.

122. Reis, S.T. Sanbornite-based glass-ceramic seal for high-temperature applications / S.T. Reis, M. Schwartz, M. Zandi, Y. Narendar. – International: The

international patent system. – Worcester, MA: (US)Saint-Gobain Ceramics & Plastics, 2014.

123. Agarkov, D.A. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 302. – P. 133-137.

124. Spotorno, R. Characterization of glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells at operating conditions by electrochemical impedance spectroscopy / R. Spotorno, M. Ostrowska, S. Delsante, U. Dahlmann, P. Piccardo // *Materials*. – 2020. – V. 13. – № 21. – P. 4702.

125. Glauche, A. Product Development for SOFC and SOE Applications / A. Glauche, T. Betz, M. Ise // *ECS Transactions*. – 2019. – V. 35. – № 1. – P. 157-165.

126. Gross-Barsnick, S.-M. Optimization of Tensile Strength Measurements on Glass-Ceramic Sealant Use for SOFC Stacks / S.-M. Gross-Barsnick, C. Babelot, D. Federmann, U. Pabst // *ECS Transactions*. – 2015. – V. 68. – № 1. – P. 2573-2582.

127. Kim, C.W. Viscous Sealing Glass Development for Solid Oxide Fuel Cells / C.W. Kim, J.H. Hsu, C. Townsend, J. Szabo, R. Crouch, R. Baird, R.K. Brow // *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX*. – 2013. – P. 123-132.

128. Hsu, J.H. Interfacial interactions between an alkali-free borosilicate viscous sealing glass and aluminized ferritic stainless steel / J.H. Hsu, C.W. Kim, R.K. Brow // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 250. – P. 236-241.

129. Hsu, J.H. An alkali-free barium borosilicate viscous sealing glass for solid oxide fuel cells / J.H. Hsu, C.W. Kim, R.K. Brow, J. Szabo, R. Crouch, R. Baird // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 270. – P. 14-20.

130. Guo, H. Alkali barium glasses for hermetic compression seals: Compositional effect, processing, and sealing performance / H. Guo, M. Dang, L. Liu, Q. Tong, C. Zhao, K. Carlson, Y. Gong, J.W. Hoffman // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 17. – P. 22589-22595.

131. Takayama, Y. Crystallizable glass composition / Y. Takayama. – USA: United States Patent and Trademark Office, 2015.
132. Chukhchin, D.G. Diffractometric method for determining the degree of crystallinity of materials / D.G. Chukhchin, A.V. Malkov, I.V. Tyshkunova, L.V. Mayer, E.V. Novozhilov // *Crystallography Reports*. – 2016. – V. 61. – № 3. – P. 371–375.
133. Smeacetto, F. Novel glass-ceramic composition as sealant for SOFCs / F. Smeacetto, A. De Miranda, A. Chrysanthou, E. Bernardo, M. Secco, M. Bindi, M. Salvo, A.G. Sabato, M. Ferraris // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – № 12. – P. 3835–3842.
134. Puig, J. Development of barium boron aluminosilicate glass sealants using a sol–gel route for solid oxide fuel cell applications / J. Puig, F. Ansart, P. Lenormand, R. Conradt, S.M. Gross-Barsnick // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – № 2. – P. 979–988.
135. Eremin, V.A. Formation of conductive oxide scale on 33NK and 47Nd interconnector alloys for solid oxide fuel cells / V.A. Eremin, A.A. Solodyankin, S.A. Belyakov, A.V. Khodimchuk, A.S. Farlenkov, D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, A.S. Artamonov, R. Steinberger-Wilckens, M.V. Ananyev // *Energies*. – 2019. – V. 12. – № 24. – P. 4795.
136. Sabato, A.G. Interface stability between bare, Mn–Co spinel coated AISI 441 stainless steel and a diopside-based glass-ceramic sealant / A.G. Sabato, A. Chrysanthou, M. Salvo, G. Cempura, F. Smeacetto // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 3. – P. 1824–1834.
137. Smeacetto, F. Thermal cycling of Crofer22APU-sealant-anode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000 h / F. Smeacetto, A. Chrysanthou, T. Moskalewicz, M. Salvo // *Materials Letters*. – 2013. – V. 111. – P. 143–146.
138. Chou, Y.S. Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass / Y.S. Chou,

- J.W. Stevenson, P. Singh // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 185. – № 2. – P. 1001-1008.
139. Lee, Y.M. Heat capacities of calcium chromate and calcium chromite / Y.M. Lee, C.L. Nassaralla // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 371. – № 1-2. – P. 1-5.
140. Глушко, В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман, Г.А. Бергман., В.Ф. Байбуз. – Москва, СССР: Издательство “Наука”, 1978. – 495 с.
141. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Ленинград, СССР: Химия, 1970. – 352 с.
142. Schmetterer, C. Heat capacity of compounds in the CaO-SiO₂ system – a review / C. Schmetterer, P.J. Masset // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2012. – V. 33. – № 4. – P. 261-275.
143. Goel, A. The effect of Cr₂O₃ addition on crystallization and properties of La₂O₃-containing diopside glass-ceramics / A. Goel, D.U. Tulyaganov, V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, J.M.F. Ferreira // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – № 13. – P. 3065-3076.
144. Wang, J. Crystallization properties of magnesium aluminosilicate glass-ceramics with and without rare-earth oxides / J. Wang, C. Liu, G. Zhang, J. Xie, J. Han, X. Zhao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – V. 419. – P. 1-5.
145. Goswami, M. Effect of Cr₂O₃ on solubility and thermo-physical properties of BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ g / M. Goswami, R. Kumar, A.S. Patil, A.K. Sahu, G.P. Kothiyal // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – V. 1447. – № 1. – P. 609–610.
146. Jin, T. Compatibility between AISI441 alloy interconnect and representative seal glasses in solid oxide fuel/electrolyzer cells / T. Jin, K. Lu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 15. – P. 4853-4864.
147. Singh, K. Glass Sealants and Their Interaction Study with Interconnect Materials / K. Singh // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2012. – V. 71. – № 4. – P. 203-206.

148. Mahapatra, M.K. Effect of atmosphere on interconnect-seal glass interaction for solid oxide fuel/electrolyzer cells / M.K. Mahapatra, K. Lu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – № 3. – P. 875-885.
149. Schilm, J. Glass ceramics sealants for SOFC interconnects based on a high chromium sinter alloy / J. Schilm, A. Rost, M. Kusnezoff, S. Megel, A. Michaelis // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – V. 15. – № 2. – P. 239-254.
150. Peng, L. Thermal cycle stability of BaO–B₂O₃–SiO₂ sealing glass / L. Peng, Q.S. Zhu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 880-885.
151. Zhang, T. Chromate formation at the interface between a solid oxide fuel cell sealing glass and interconnect alloy / T. Zhang, R.K. Brow, W.G. Fahrenholtz, S.T. Reis // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 205. – P. 301-306.
152. Singh, S. Effect of intermediate oxide (Y₂O₃) on thermal, structural and optical properties of lithium borosilicate glasses / S. Singh, G. Kalia, K. Singh // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – V. 1086. – P. 239-245.
153. Kumar, V. Effect of A₂O₃ (A = La, Y, Cr, Al) on thermal and crystallization kinetics of borosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells / V. Kumar, O.P. Pandey, K. Singh // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – № 5. – P. 1621-1628.
154. Mahdy, E.A. Influence of Y₂O₃ on the structure and properties of calcium magnesium aluminosilicate glasses / E.A. Mahdy, S. Ibrahim // *Journal of Molecular Structure*. – 2012. – V. 1027. – P. 81-86.
155. Wang, M. Glass transition and crystallization of ZnO–B₂O₃–SiO₂ glass doped with Y₂O₃ / M. Wang, L. Fang, M. Li, A. Li, X. Zhang, Y. Hu, Zh. Liu, R. Dongol // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 4. – P. 4351-4359.
156. Li, B. Influence of Y₂O₃ Addition on Crystallization, Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ Glass–Ceramic for Ceramic Ball Grid Array Package / B. Li, W. Li, J. Zheng // *Journal of Electronic Materials*. – 2018. – V. 47. – № 1. – P. 766–772.

157. Altan, T. Effect of surface roughness of the metallic interconnects on the bonding strength in solid oxide fuel cells / T. Altan, S. Celik // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – № 60. – P. 35118-35129.
158. Wang, Z. Study on Formation Mechanism of Fayalite (Fe_2SiO_4) by Solid State Reaction in Sintering Process / Zh. Wang, B. Peng, L. Zhang, Z. Zhao, D. Liu, N. Peng, D. Wang, Y. He, Y. Liang, H. Liu // JOM. – 2018. – V. 70. – № 4. – P. 539–546.
159. Takeda, M. Physical properties of iron-oxide scales on Si-containing steels at high temperature / M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, S. Fujimoto // Materials Transactions. – 2009. – V. 50. – № 9. – P. 2242-2246.