

بررسی ویژگی‌های درزگیرهای شیشه-سرامیک متعلق به سیستم BaO- B₂O₃-SiO₂ مورد کاربرد در پیل‌های سوختی اکسید جامد

لیلا رضازاده^{۱*}، زهره همنبرد^۲، سعید باغشاهی^۳، احمد نوزاد گلی کند^۴

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استادیار، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده لیزر و اپتیک، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، دانشکده مواد، قزوین، ایران

۴- دانشیار، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد، تهران، ایران

I.rezazadeh@srbiau.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۴/۰۲)

چکیده

در این پژوهش قابلیت استفاده از شیشه‌های متعلق به سه مثلث ترکیبی متفاوت از سیستم BaO-B₂O₃-SiO₂ با نسبت مولی B₂O₃/SiO₂ ثابت و فواصل نسبت مولی یکسان BaO/SiO₂ در پیل‌های سوختی اکسید جامد، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج DTA نشانگر تبلور شیشه‌ها در فاصله دمایی ۸۰۰-۹۵۰ °C بود. آنالیز پراش اشعه X نشان داد که فاز اصلی متبلور در ترکیبات Ba32 و Ba37، BaSi₂O₅ بود. ترکیب Ba37 نیز در نهایت به صورت فاز Ba₂Si₃O₈ متبلور گردید. بررسی همزمان رفتار زینتر و تبلور به کمک میکروسکوپ حرارتی نشان داد که برخلاف ترکیبات دیگر، ترکیب Ba37 بعد از اتمام زینتر، متبلور می‌شود. همه شیشه‌ها، آلیاژ AISI430 را در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ °C تر کردند. تأخیر در تبلور و ساختار بازتر ترکیب Ba37 منجر به تغییر فرم آن در دماهای پایین‌تر شد.

کلمات کلیدی:

پیل سوختی اکسید جامد، مواد درزگیر، شیشه-سرامیک.

۱- مقدمه

می‌کند [۱]. از نقطه نظر طراحی دو نوع اصلی که در تکنولوژی ساخت پیل سوختی اکسید جامد متداول شده است طرح لوله‌ای و صفحه‌ای می‌باشد. در بین انواع پیل‌های سوختی اکسید جامد، نوع صفحه‌ای آن دارای دانسیته انرژی بالاتر (بزرگتر از ۴۰۰ mW/cm²)، قیمت پایین‌تر و قابلیت اتوماتیک شدن می‌باشد. تحت شرایط عادی کاربردی، یک سلول واحد کمتر از یک ولت پتانسیل الکتریکی ایجاد می‌کند. بنابراین در کاربردهای

نیاز به تبدیل انرژی با کارایی بالا و تمیز چالشی مهم در اقتصاد و تکنولوژی امروز است. در حال حاضر، پیل سوختی اکسید جامد کارآمدترین وسیله جهت تبدیل شیمیایی انواع سوخت‌ها به انرژی الکتریکی به دلیل دمای کاری بالای آن (محدوده ۸۰۰-۱۰۰۰ °C) می‌باشد. پیل سوختی ماشین نوینی است که انرژی شیمیایی سوخت را از طریق انجام جداگانه دو نیم واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون و احیاء مستقیماً به جریان برق تبدیل

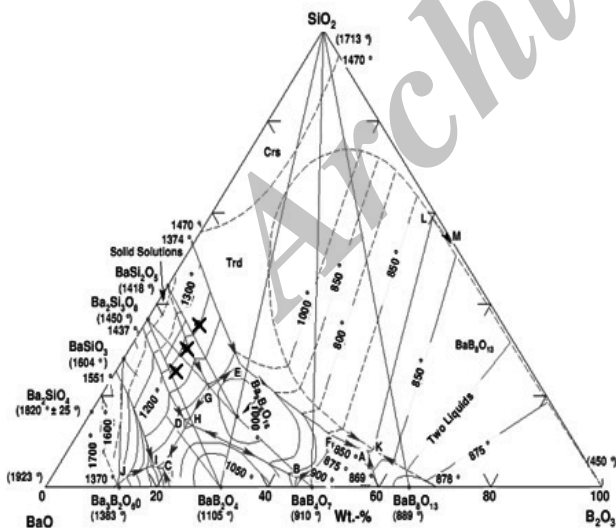
دما بالای هگزااسلزمین ($BaAl_2Si_2O_8$) متبلور می‌گردد. وقتی که شیشه‌ها برای مدت زمان‌های طولانی (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت) حرارت داده می‌شوند فاز هگزااسلزمین که دارای ضریب انبساط نسبتاً بالایی ($\approx 8 \times 10^{-6} / ^\circ C$) است شروع به تبدیل به سلزمین مونوکلینیک با ضریب انبساط پایین ($\approx 2/29 \times 10^{-6} / ^\circ C$) می‌نماید. اگر تبدیل مذکور سریع باشد وجود فاز مذکور نامطلوب خواهد بود. بنابراین به‌نظر می‌رسد علیرغم توجهات زیادی که به سیستم مذکور وجود دارد فاز اصلی متبلور شده پایداری طولانی مدت ندارد [۱۳-۱۵]. با توجه به نقش آلومینا در تشکیل فاز سلزمین و پیشگیری از مشکلات احتمالی ناشی از تبدیلات فازی سلزمین، در ترکیبات بررسی شده آلومینا حذف شد. از طرف دیگر یکی از نیازمندی‌های ترکیبات شیشه‌های آب بند SOFC برخورداری از کمترین مقدار بور به‌منظور به حداقل رساندن مقادیر تبخیر احتمالی بور در دماهای کاری بالا همچون $800^\circ C$ می‌باشد [۱۶]. به این منظور در پژوهش حاضر سعی شده است مقادیر بور در کمترین مقدار ممکن نگه داشته شود و رفتار تبلور، زینتر شدن و جریان‌یابی ترکیبات متعلق به سیستم $BaO-B_2O_3-SiO_2$ با دیدگاه کاربرد به‌عنوان درزگیر در پیل‌های سوختی اکسید جامد بررسی شده است. تعداد بسیار محدودی درزگیر شیشه و شیشه - سرامیک متعلق به این دسته از ترکیبات بررسی شده است [۱۷-۲۰]. Geasee و همکارانش تحقیقاتی بر روی رفتار انبساط حرارتی، خواص ترشوندگی و اتصال شیشه‌های بوروسیلیکات باریم کلسیم انجام داده‌اند [۱۷]. آنها برای این منظور اثر افزودنی‌هایی مثل ZnO و SrO را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که شیشه - سرامیک‌های غنی از باریم اتصال خوبی را هم با آلیاژ و هم با صفحه سرامیکی برقرار می‌نمایند. مهمترین فاکتورهای مؤثر در برقراری چنین اتصال ویسکوزیته مناسب، کشش سطحی پایین و سرعت تبلور پایین می‌باشد. Peng و همکارش به‌منظور بررسی اثر ترکیب شیشه روی پایداری حرارتی ترکیبات شیشه درزگیر متعلق به سیستم $BaO-B_2O_3-SiO_2$ ، سه ترکیب طراحی نمودند [۲۰]. نتیجه پژوهش آنها نشان داد که کاهش مقدار اکسید باریم پایداری حرارتی شیشه‌های به-

عملی پیل‌های سوختی به صورت منفرد کار نمی‌کنند بلکه تعداد زیادی از سلول‌های واحد نسبتاً کوچک به یکدیگر متصل شده‌اند تا جریان الکتریسیته لازم را فراهم کنند. سری این سلول‌های واحد به نام توده^۱ پیل شناخته می‌شوند. در یک توده، یک جزء متراکم هادی جریان با نام اتصال‌کننده داخلی آند یک سلول را به کاتد سلول بعدی متصل می‌کند. برای اطمینان از عدم نشی و جدایش کامل گازهای واکنشگر و سوخت، به مواد درزگیر مناسب دما بالا در قسمتهای مختلف احتیاج است [۲، ۳].

در بین اولین و هنوز هم مهمترین درزگیرهایی که در اتصال اجزاء پیل‌های سوختی اکسید جامد به کار برده شده‌اند شیشه‌های دما بالا و شیشه - سرامیک‌ها قرار دارند. شیشه - سرامیک‌ها موادی هستند که از طریق تبلور کنترل شده مذاب شیشه تهیه می‌شوند. مواد مذکور پایداری قابل قبولی در اتمسفرهای احیایی و اکسیدی توده پیل سوختی دارند، عموماً ارزان هستند، می‌توانند به صورت پودر پخش شده به صورت خمیر یا ورقه ریخته‌گری نواری بر روی سطوح درزگیری اعمال شوند، رفتار ترکندگی خوبی در برابر سطوح الکترولیت زیر کونیای تثبیت شده و اتصال - دهنده فلزی نشان می‌دهند، از نظر الکتریکی عایق‌اند و می‌توانند طوری طراحی شوند که ضریب انبساط سازگاری با اجزاء مجاور خود داشته باشند. [۴].

تا به امروز بهترین نتایج بر پایه ترکیبات سیلیکاتی همراه با اصلاح‌کننده‌های مختلف به منظور افزایش ضریب انبساط حرارتی، بهبود چسبندگی و استحکام اتصال گزارش شده است. ترکیبات بررسی شده برای این منظور بر پایه سیستم‌های سیلیکات فلزات قلیایی، سیلیکات فلزات قلیایی خاکی، آلومینوسیلیکات، بوروسیلیکات و بوروآلومینوسیلیکات می‌باشند [۵-۷]. درحالی‌که شیشه‌های سیلیکات قلیایی در مجاورت دیگر اجزاء SOFC بسیار اکتیو هستند [۸]، شیشه‌های آلومینوسیلیکات قلیایی خاکی نتایج رضایت بخشی را برای این کاربرد نشان داده‌اند [۹-۱۲]. عمده ترکیبات دلخواه، شیشه - سرامیک‌های دارای باریم (که ضریب انبساط بالایی دارند) هستند. اما در اغلب شیشه‌های بر پایه $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ بعد از عملیات حرارتی در دمای $750-800^\circ C$ فاز

شد. مذاب سریعاً در آب مقطر سرد و فریت شیشه‌ای بدست آمد. شیشه حاصل توسط فست میل آسیاب شد. توزیع اندازه ذرات بدست آمده توسط دستگاه لیزری اندازه‌گیری توزیع ذرات (Fritsch Particle Size Analysette 22)، اندازه-گیری شد. جهت تعیین رفتار تبلور از دستگاه آنالیز حرارتی DTA (Thermo balance LINSEIS L81) استفاده شد. ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های شیشه-سرامیک، الکترولیت YSZ زینترشده و آلیاژ اتصال‌دهنده فلزی AISI430 در محدوده دمایی ۲۵-۸۰۰°C، توسط دستگاه دیلاتومتری (Misura 3.32 optical flex dilatometer, Italia) اندازه‌گیری شد. ابعاد نمونه‌های آماده‌سازی شده برای این آزمایش ۵۰×۵×۴mm بود. اندازه‌گیری دانسیته بالک نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس (ASTM.C474-88) انجام گرفت. برای اندازه‌گیری دانسیته پودر از روش پیکنومتر (ASTM.C329-75) استفاده شد. برای شناسایی و بررسی تشکیل فاز یا فازهای بلورین احتمالی پس از عملیات حرارتی نیز از دستگاه پراشگر پرتو ایکس (Philips PW 1800, Netherlands) استفاده شد.



شکل (۱): موقعیت ترکیبات مورد بررسی در دیاگرام سه‌تایی BaO-B₂O₃-SiO₂.

دست‌آمده را بهبود بخشید. Sung-En Lin و همکارانش نیز ضریب انبساط، فازهای بلوری و رفتار ترمو شیمیایی سری از شیشه‌های متعلق به سیستم مورد بحث را بررسی نمودند [۱۹]. فقط یکی از ترکیبات بررسی شده زیرپایه فلزی را در دمای ۱۰۰۰°C تر نمود.

۲- فعالیت‌های تجربی

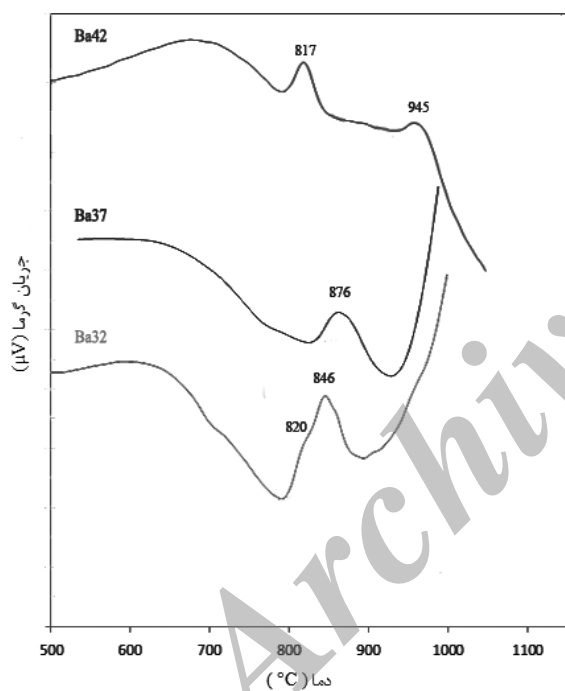
مواد اولیه مصرف‌شده در این پژوهش عبارت بودند از: BaCO₃ (1714 Merck)، H₃BO₃ (100162 Merck) و سیلیس همدان اسید شویی شده با خلوص بیش از ۹۹ درصد ($d < 45 \mu m$). جدول (۱) آنالیز اکسیدی ترکیبات بررسی شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. در این جدول کدگذاری ترکیبات براساس نوع و درصد مولی تقریبی اکسید قلیایی خاکی است. ترکیبات براساس دیاگرام سه‌تایی BaO-B₂O₃-SiO₂، متعلق به سه مثلث سه‌تایی متفاوت با نسبت مولی B₂O₃/SiO₂ ثابت و فواصل نسبت مولی BaO/SiO₂ یکسان انتخاب شدند. شکل (۱) دیاگرام سه‌تایی BaO-B₂O₃-SiO₂ و موقعیت ترکیبات در آن را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد این نقاط از قابلیت تبلور فازهای سیلیکات باریم دارای ضریب انبساط حرارتی بالا همچون BaSiO₃، BaSi₂O₅ و Ba₂Si₃O₈ (با ضریب انبساط در محدوده ۱۰^{-۶} ۱/°C*۱۴-۱۰) برخوردارند.

جدول (۱): آنالیز اکسیدی ترکیبات بررسی شده (برحسب درصد مولی).

اکسید	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب
Ba 32	۳۲/۸۹	۱۴/۹۱	۵۲/۲	
Ba 37	۳۷/۸۹	۱۳/۸	۴۸/۳۱	
Ba 42	۴۲/۲	۱۲/۸۴	۴۴/۹۶	

مواد اولیه هر آمیز پس از توزین و اختلاط درون بوتله زیرکونی درپوش‌دار، با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۱۴۳۰°C و ۲ ساعت ماندگاری در دمای نهایی ذوب

شکل (۳) گرمانگاشت DTA ترکیبات مورد بررسی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ترکیب Ba32 دارای دو پیک گرمزای هم‌پوشانی شده در حدود دمای 820°C و 846°C می‌باشد. پیک تبلور Ba37 نیز در حدود دمای 876°C واقع است. ترکیب Ba42 دارای دو پیک گرمزا با ارتفاع متفاوت می‌باشد: اولی پیک تیز در حدود دمای 817°C و دومی پیک نسبتاً پهن در حدود دمای 945°C . آنالیز فازی انجام شده در دماهای پیک تبلور نشان داد که پیک‌های ظاهر شده مربوط به تبلور فازهای باریم سیلیکاتی متفاوت می‌باشند.



شکل (۳): گرمانگاشت DTA شیشه‌های Ba32، Ba37 و Ba42 با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

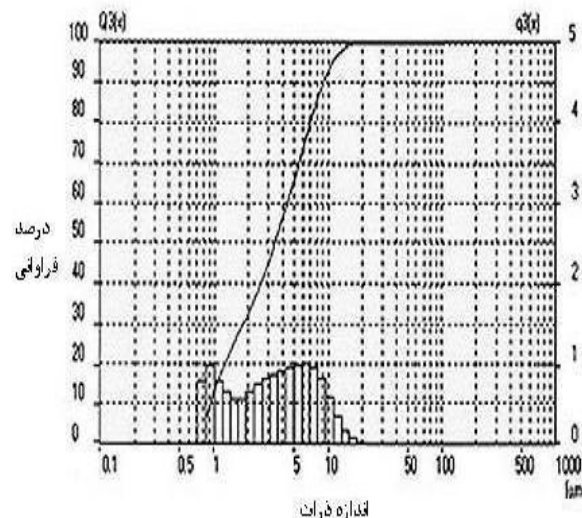
به منظور تعیین فازهای تبلور یافته در حین سیکل نهایی آب-بندی (شکل (۴))، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده مطابق با سیکل نهایی مورد بررسی قرار گرفتند (شکل (۵)). مقایسه الگوهای پراش نشان می‌دهد که در نهایت در کنار فاز ناشناخته، فاز اصلی متبلور در شیشه‌های Ba32 و Ba37، ترکیب سیلیکات باریمی BaSi_2O_5 (BS2) می‌باشد.

نحوه پیشرفت فرایند زینتر و نمودار زینتر نیز از طریق ثبت تغییرات ارتفاع نمونه استوانه‌ای پرس شده به قطر سطح مقطع 2 mm و ارتفاع 3 mm از پودر شیشه قرار گرفته بر روی زیر لایه فلزی، توسط میکروسکوپ حرارتی دما بالا تا دمای 1200°C ، با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در اتمسفر هوا ارزیابی شد. رفتار تغییر فرم و جریان‌یابی ترکیبات نیز از طریق ثبت تغییرات شکل نمونه توسط دوربین و از طریق پنجره نوری موجود در کوره ثبت شد. ریزساختار شیشه-سرامیک بالک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA/TScan مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های شیشه-سرامیک بالک به مدت ۴۵ ثانیه در محلول $10\% \text{ HF}$ اچ شیمیایی شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار حرارتی، تغییرات فازی و تبلور

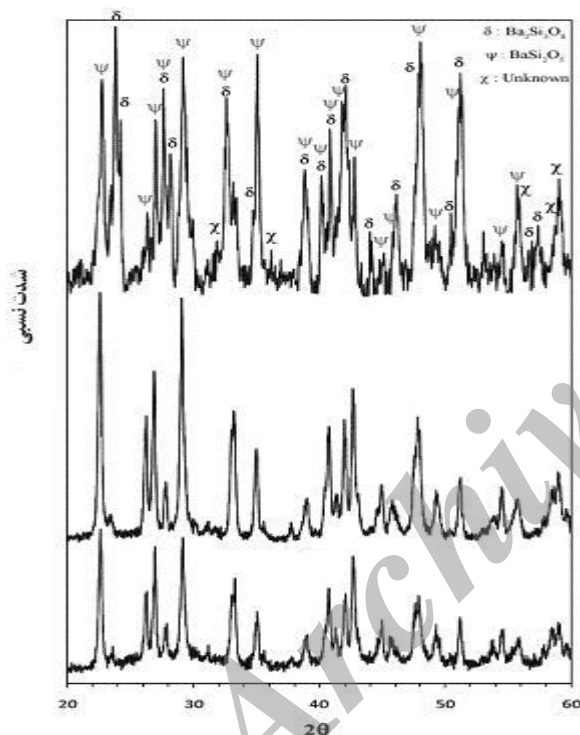
شکل (۲) به‌طور نمونه توزیع اندازه ذرات فریت ترکیب Ba32 را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار مشخص است تمامی ذرات تشکیل‌دهنده کوچک‌تر از $20\text{ }\mu\text{m}$ میکرون و متوسط اندازه ذرات (d_{50}) در حدود $3/5\text{ }\mu\text{m}$ میکرون می‌باشد. مطابق با نظر Wang و همکارانش متوسط اندازه ذرات پودرها در مقدار بهینه برای کاربرد به‌منظور آب‌بندی SOFC قرارداد [۲۱].



شکل (۲): چگونگی توزیع اندازه ذرات ترکیب Ba32 پس از آسیاب.

و میکروسکوپ حرارتی (HSM) در شرایط آزمایش یکسان می‌باشد [۲۲].

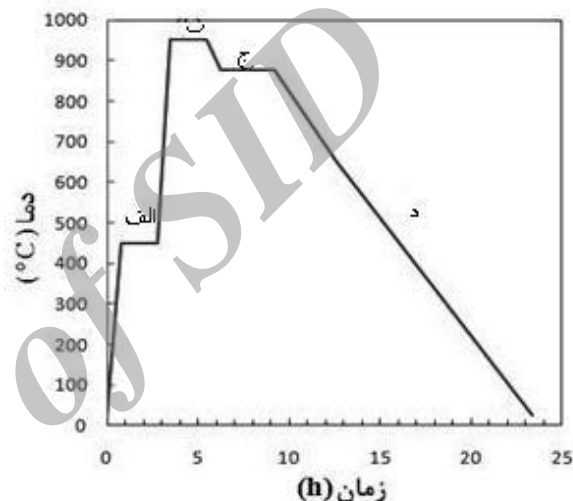
شکل‌های (۶) (الف) تا (ج) به طور شماتیک درصد تغییرات ارتفاع نسبی نمونه‌های استوانه‌ای (H/H°) و جریان گرمای حاصل از بررسی‌های HSM و DTA را به ترتیب برای شیشه‌های BA32، BA37 و BA42 نشان می‌دهد. دماهای مشخصه حاصل از میکروسکوپ حرارتی معمولاً به صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۳]:



شکل (۵): الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیبات Ba32، Ba37 و Ba42. عملیات حرارتی شده مطابق با برنامه پخت نهایی برای آب‌بندی.

دمای شروع انقباض یا سینتر شدن (T_{FS}): دمایی که در آن انقباض خطی شیشه شروع می‌شود و معمولاً به صورت قراردادی دمایی که طول نمونه به ۹۵٪ طول اولیه می‌رسد را در نظر می‌گیرند (Log η = 9.1±0.1).

همانطور که مشاهده می‌شود دو ترکیب مذکور در نهایت دارای فازهای بلوری مشابه می‌باشند. اما به نظر می‌رسد برای ترکیب Ba37، شدت پیک‌های مطابق با BS2 اندکی افزایش یافته است. در نتیجه ترکیب مذکور دارای فاز بلوری بیشتری می‌باشد. ترکیب Ba42 نیز در نهایت در کنار همان فاز ناشناخته دارای فازهای Ba₂Si₃O₈ (B2S3) و BS2 می‌باشد و از بلورینگی بیشتری برخوردار است.

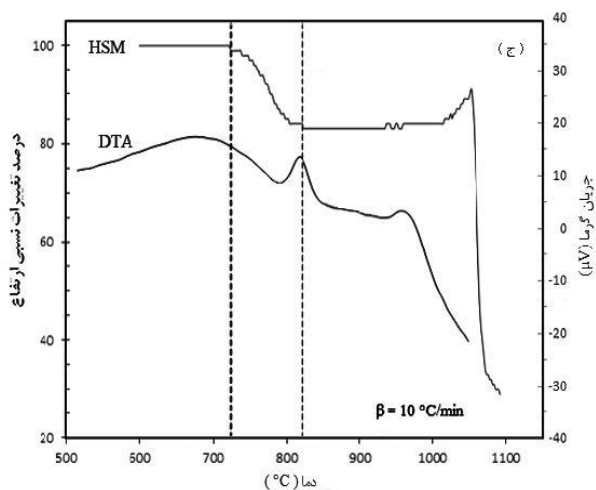


شکل (۴): برنامه عملیات حرارتی نهایی برای اتصال اجزاء (به طور نمونه ترکیب Ba37): (الف): گرمایش تا ۴۵۰ °C به مدت ۲ ساعت، برای خروج چسب و مواد آلی، (ب): گرمایش تا دمای آب‌بندی به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۰°C/min برای ایجاد اتصال بهتر، (ج): گرمایش تا دمای پیک تبلور با سرعت ۳°C/min و نگهداری در دمای مذکور به مدت ۳ ساعت و (د): سرمایش تا دمای محیط با سرعت ۳°C/min.

۲-۳- بررسی ویژگی‌های ترمومکانیکی

۳-۲-۱- بررسی قابلیت زینتر شدن پودر شیشه‌ها

مواد شیشه-سرامیک برای آب‌بندی SOFC معمولاً از طریق زینتر پودر شیشه تولید می‌شوند. به منظور افزایش پایداری شیمیایی و مکانیکی و تنظیم ضریب انبساط شیشه آب‌بند، تبلور مورد نیاز می‌باشد. اما اگر تبلور زودتر از کامل شدن زینتر اتفاق بیافتد، تخلخل برجا می‌ماند. روش تجربی سریع و ساده برای توصیف و مقایسه فرایند زینتر/تبلور ترکیبات شیشه‌ای، ترکیب-نمودن داده‌های حاصل از روش‌های آنالیز حرارتی چون DTA



شکل (۶): مقایسه نمودارهای HSM و DTA در مقیاس یکسان و سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای شیشه‌های (الف): Ba32، (ب): Ba37 و (ج): Ba42.

دمای جریان یابی (T_F): دمایی که نمونه به طور کامل روی سطح جاری می‌شود ($\text{Log } \eta = 3.4 \pm 0.1$).

پارامترهای حرارتی حاصل از اندازه‌گیری‌های HSM و DTA در جدول (۲) ارائه شده است. همچنین پارامتر جدید S_c که توسط Lara و همکارانش برای بیان رقابت بین پدیده زینتر شدن و تبلور به صورت $S_c = T_o - T_{MS}$ تعریف شده است در این جدول آورده شده است [۲۴]. هر چقدر پارامتر S_c بزرگ‌تر باشد کینتیک فرایند زینتر و تبلور مستقل از هم خواهد بود.

جدول (۲): پارامترهای حرارتی به دست آمده از DTA و HSM شیشه‌های Ba32، Ba37 و Ba42 در سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

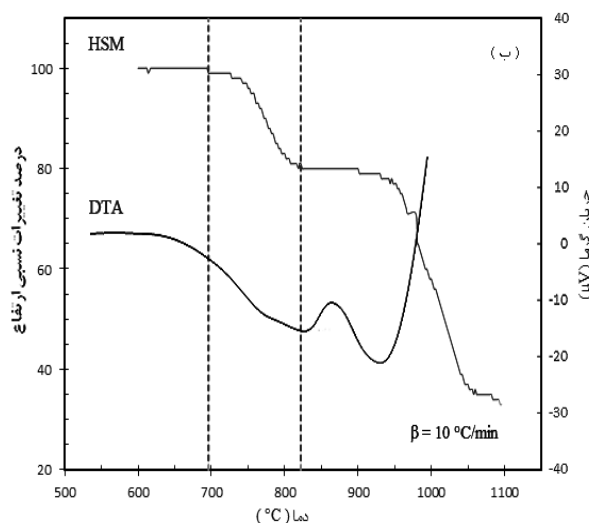
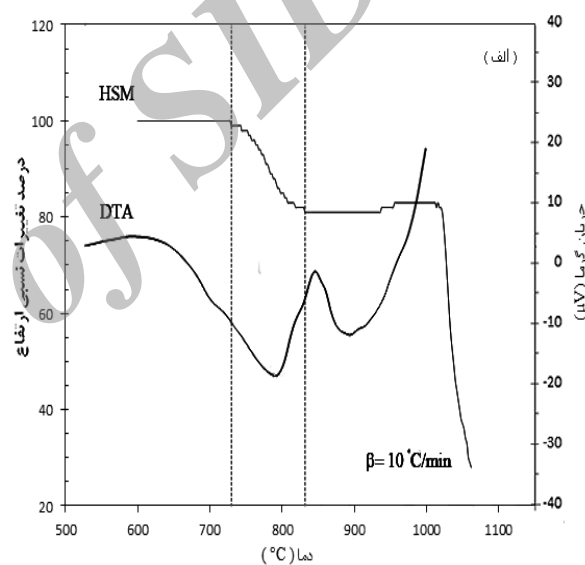
ترکیب	$T_{FS} \pm 2$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{MS} \pm 2$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P2} ($^{\circ}\text{C}$)	S_c ($^{\circ}\text{C}$)
Ba32	۷۳۰	۸۳۲	۷۹۲	۸۲۰	۸۴۵	-۴۰
Ba37	۶۹۶	۸۲۲	۸۳۰	۸۷۶	-	۸
Ba42	۷۲۵	۸۲۲	۷۸۷	۸۱۷	۹۴۵	-۳۵

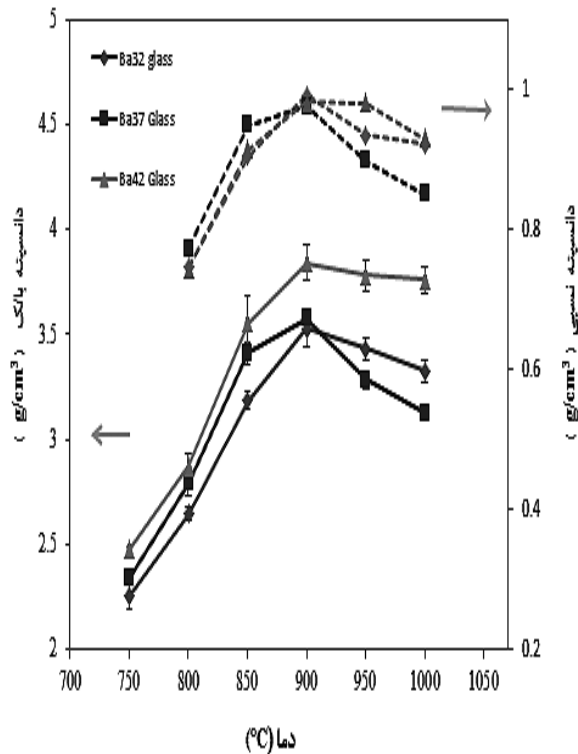
T_{FS} : دمای شروع انقباض، T_{MS} : دمای بیشینه انقباض، T_o : دمای شروع تبلور، T_P : دمای پیک تبلور

دمای بیشینه انقباض (T_{MS}): دمایی که قبل از این که شیشه شروع به نرم شدن نماید، بیشترین انقباض در آن رخ دهد ($\text{Log } \eta = 7.8 \pm 0.1$).

دمای نرم شدن (T_S): دمایی که اولین نشانه‌های نرم شدن در شیشه ظاهر می‌شود و با از بین رفتن گوشه‌های برجسته‌تر (تیزتر) نمونه مشخص می‌شود ($\text{Log } \eta = 6.3 \pm 0.1$).

دمای نیم‌دایره (T_{HB}): دمایی که سطح مقطع عرضی نمونه در میکروسکوپ به صورت نیم‌دایره دیده می‌شود ($\text{Log } \eta = 4.1 \pm 0.1$).





شکل (۷): تغییرات دانسیته بالک و نسبی ترکیبات Ba32، Ba37 و Ba42 بر حسب دما.

همکارانش در بررسی اثر Al_2O_3 بر خواص دی‌الکتریک و رفتار زینتر شیشه‌های عاری از سرب سیستم $BaO-B_2O_3-SiO_2$ با دمای زینتر پایین به این نتیجه رسیدند که در ترکیباتی که تراکم و تبلور به طور همزمان اتفاق می‌افتد، پدیده اورفایر کمتر خواهد بود [۲۵]. در نتیجه شاید بتوان کاهش بیشتر دانسیته نسبی ترکیب Ba37 را به نزدیک بودن دمای تبلور آن به دمای بهینه زینتر و میزان کمتر فاز بلوری در این دما نسبت به بقیه ترکیب‌ها و در نتیجه بیشتر بودن پدیده اورفایر ارتباط داد.

۳-۲-۲- بررسی رفتار جریان یابی

شکل (۸) به طور نمونه تعدادی از تصاویر ثبت شده میکروسکوپ حرارتی در طی گرمایش با سرعت $10^\circ C/min$ را نشان می‌دهد.

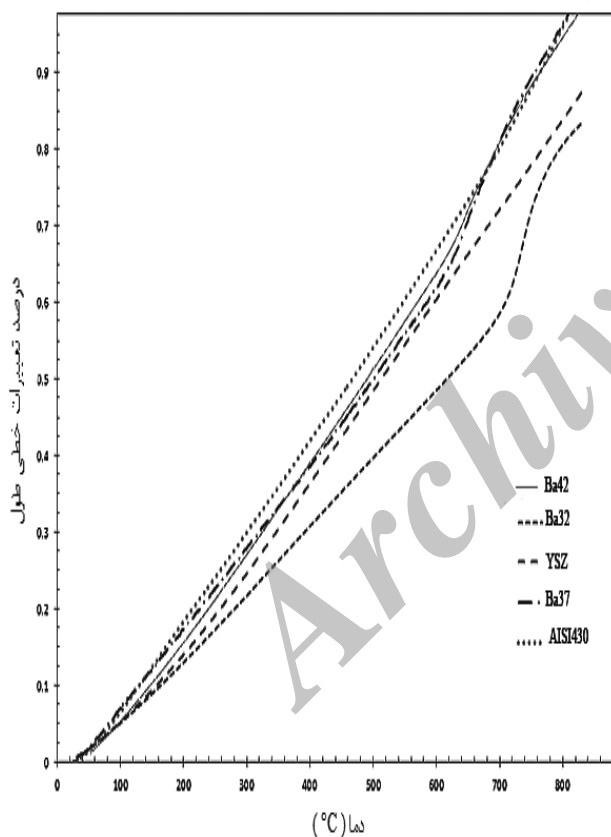
قسمت ابتدایی دیاگرام‌ها زینتر ویسکوز پودرهای شیشه را نشان می‌دهد. هر سه ترکیب رفتار مشابهی را در حین زینتر همراه با انقباض ماکروسکوپی کل ۱۷-۱۸ درصد ارتفاع اولیه نشان می‌دهند. از آنجایی که توزیع اندازه ذرات پودر شیشه‌ها تقریباً مشابه هم می‌باشد رفتار تراکم آن‌ها توسط رفتار ویسکوز شیشه‌های اولیه و تمایل آنها به تبلور کنترل می‌شود.

در این نمودارها دو نوع رفتار متفاوت قابل مشاهده است. در مورد شیشه Ba37 شروع تبلور بعد از پایان مرحله بیشینه انقباض صورت می‌گیرد و پارامتر S_c برابر مقدار مثبتی است. بنابراین فرایند تبلور و زینتر مستقل از یکدیگر می‌باشند. در دو شیشه دیگر قبل از اینکه بیشینه انقباض به دست آید، T_x اتفاق می‌افتد. بنابراین پارامتر S_c دارای مقدار عددی منفی می‌باشد. در این حالت که فرایند تبلور قبل از تراکم کامل شروع می‌شود، افزایش ویسکوزیته ناشی از تبلور از زینتر بیشتر نمونه جلوگیری می‌نماید. بنابراین به نظر می‌رسد ترکیب پودر متراکم با تخلخل پایین در عین تبلور می‌تواند برای شیشه Ba37 به دست آید. به منظور بررسی بیشتر مکانیزم زینتر، جوانه‌زنی و رشد بلور، دانسیته بالک و نسبی نمونه‌های پودری پرس و زینتر شده با سرعت $10^\circ C/min$ در فاصله دمایی ۷۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۷) ارائه شده است. اگر نمودارها به صورت مستقل از دما بررسی شوند، مشاهده می‌شود با افزایش نسبت BaO/SiO_2 دانسیته بالک نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش در دانسیته به دلیل بالا بودن وزن ملکولی اکسید باریم در مقایسه با SiO_2 می‌باشد و نتیجه دور از انتظاری نبود. تغییرات دانسیته نسبی نسبت به دما نیز نشان می‌دهد که بهینه دمای زینترینگ همه ترکیبات دمای $900^\circ C$ است. بعد از این دما دانسیته نسبی به دلیل پدیده اورفایرینگ کاهش می‌یابد. شدت این کاهش برای ترکیبات مختلف متفاوت می‌باشد به طوری که ترکیب Ba42 از کمترین شیب و ترکیب Ba37 از بیشترین شیب کاهش برخوردار هستند.

بلوری بالاتر و تبلوری که تا دماهای بالاتر ادامه می‌یابد منجر به افزایش ویسکوزیته و تأخیر در جریان یابی ترکیب Ba42 شده است.

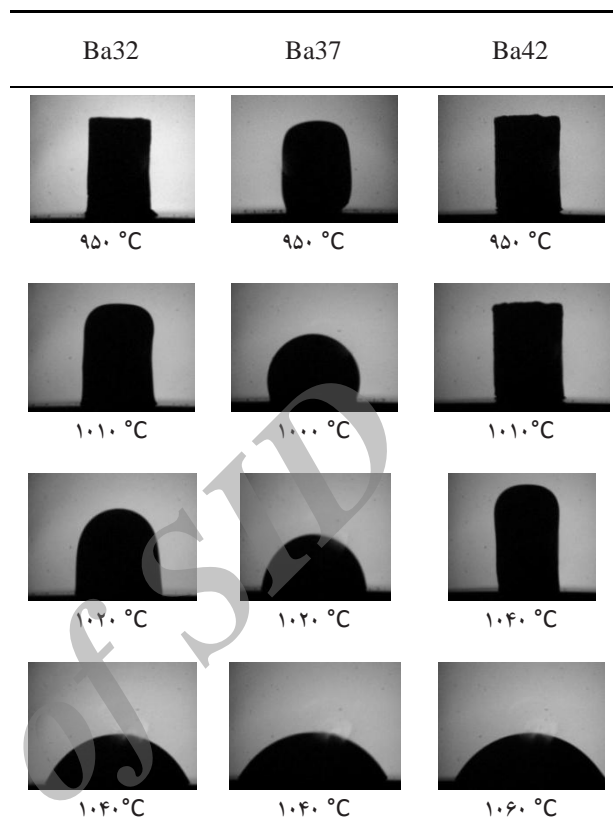
۳-۲-۳- بررسی ضرایب انبساط حرارتی

همانطور که اشاره شد نخستین نیازمندی برای آب‌بند، دارا بودن ضریب انبساط سازگار با اجزاء پیل به‌ویژه ماده اتصال دهنده فلزی می‌باشد. در صورت عدم انطباق ضرایب انبساط، تنش به وجود آمده در شیشه-سرامیک منجر به ترک و در نتیجه نشستی در سیستم در طول سیکل‌های کاری می‌شود.



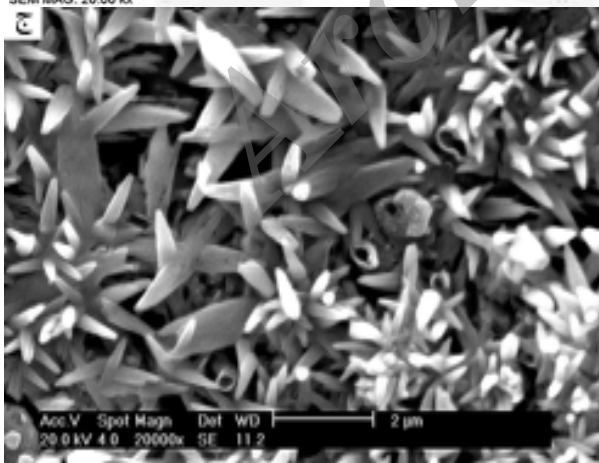
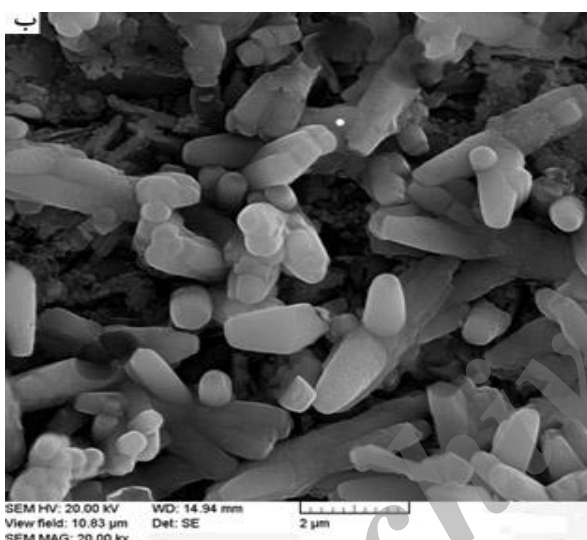
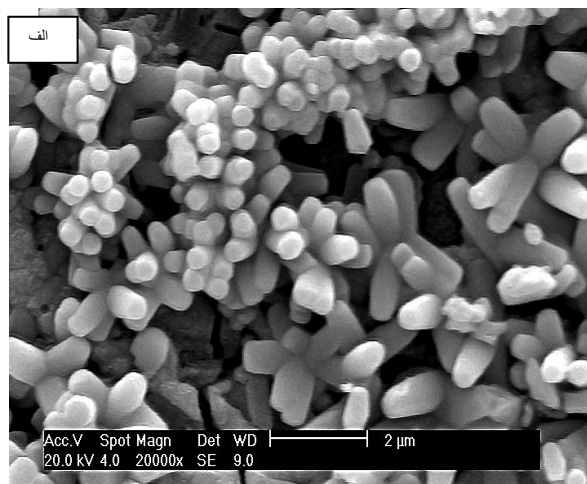
شکل (۹): درصد تغییرات خطی شیشه - سرامیک‌های Ba32، Ba37 و Ba42 بعد از عملیات حرارتی نهایی به‌همراه الکترولیت YSZ و آلیاژ AISI430.

درصد تغییرات خطی ترکیبات شیشه - سرامیک بررسی شده بعد از عملیات حرارتی نهایی برحسب دما در شکل (۹) و ضرایب انبساط حرارتی آن‌ها به همراه اجزاء پیل در جدول (۳) ارائه شده



شکل (۸): نمونه‌ای از تصاویر میکروسکوپ حرارتی شیشه‌های Ba32، Ba37، Ba42 حین گرمایش بر روی زیرلایه فلزی آلیاژ AISI430 با سرعت ۱۰۰°C/min.

در حالت کلی به دلیل تأثیر متقابل پیچیده پدیده‌های تراکم، تبلور و ترشوندگی مقایسه و تفسیر رفتار ترکیبات مختلف کمی مشکل می‌باشد. در این اشکال تثبیت شکل استوانه‌ای شیشه‌های Ba32 و Ba42 تا دماهای بالا کاملاً مشهود است. آشکار است که تغییر فرم در دماهای بالاتر و در یک محدوده دمایی باریک - تر (در حدود ۱۰۴۰-۱۰۱۰ °C برای شیشه Ba32 و ۱۰۶۰-۱۰۴۰ °C برای شیشه Ba42) صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر شیب رفتار تغییر فرم ترکیبات مذکور تند می‌باشد. در مقابل ترکیب Ba37 به آرامی و در محدوده ۹۵۰ °C تا ۱۰۴۰ °C جریان می‌یابد. همانطور که مشاهده می‌شود در اولین مرحله جایگزینی رفتار فلو بهتر می‌شود اما ترکیب Ba42 در مقایسه با شیشه Ba37 در دماهای بالاتری جریان می‌یابد. به نظر می‌رسد میزان فاز



شکل (۱۰): تصاویر تهیه شده توسط SEM از سطوح اچ شده شیشه-سرامیک‌های الف): Ba32، ب): Ba37 و ج): Ba42 حاصل از عملیات حرارتی نهایی در دو بزرگنمایی.

است. همانطور که مشاهده می‌شود ضرایب انبساط حرارتی همه ترکیبات در محدوده مورد نظر ($10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ * ۱۰-۱۳) برای پیل سوختی اکسید جامد و سازگار با ضرایب انبساط الکترولیت YSZ و آلیاژ اتصال دهنده می‌باشند.

جدول (۳): ضرایب انبساط حرارتی شیشه-سرامیک‌های باریم‌دار به همراه اجزاء پیل.

ترکیب	CTE *10 ⁻⁶ (1/°C) (RT-800°C)
Ba32	۱۰/۴۵۱
Ba37	۱۲/۶۲
Ba42	۱۲/۵۸
YSZ	۱۰/۸۸۱
AISI430	۱۲/۵۵۵

۳-۳- بررسی ریز ساختار شیشه-سرامیک‌های بالک

شکل‌های ۱۰(الف) تا (ج) به ترتیب تصاویر SEM سطوح اچ شده شیشه-سرامیک‌های بالک Ba32، Ba37 و Ba42 حاصل از عملیات حرارتی نهایی را نشان می‌دهند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود همه شیشه‌های متبلور شده دارای بلورهای میله‌ای شکل میکرونی ($1-2 \mu\text{m}$) پخش شده در زمینه شیشه‌ای می‌باشند. تصویر نمونه بیش از حد اچ شده (شکل ۱۱) شیشه-سرامیک Ba32 نشان داد که میله‌های مذکور توخالی می‌باشند. آنالیز عنصری EDX نمونه‌ای از میله‌ها ترکیب باریم سیلیکاتی بودن بلورها را تأیید می‌نماید. درصد بالای فاز بلوری و بلورهای درهم قفل شده تأکید می‌نماید که ریزساختارهای حاصل برای کاربرد آب‌بندی مناسب هستند.

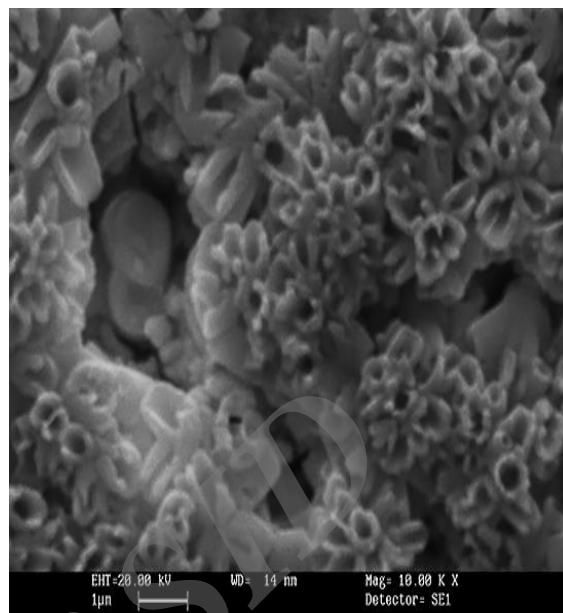
برای کاربرد عملی ویژگی‌های ساختار سه لایه الکترولیت / شیشه آب‌بند / آلیاز اتصال دهنده باید بیشتر بررسی گردد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله بر خود لازم می‌داند که از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران به‌خصوص پژوهشگاه مواد مرکز بناب، کرج و اصفهان به‌خاطر فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش و از مدیریت واحد آزمایشگاه شرکت لعاب ایران به‌دلیل مساعدت لازم جهت انجام آزمایش HSM تشکر کند.

۶- مراجع

- [1] N. Q. Minh, "Ceramic fuel cells", Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, pp. 563-88, 1993.
- [2] P. A. Lessing, "A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cell", Journal of Materials Science, Vol. 42, pp. 3465-76, 2007.
- [3] ل. رضازاده، ز. همنبرد، ا. نوزاد، "اتصال دهنده‌های مورد استفاده در توده پیل سوختی اکسید جامد، انواع و خواص"، دومین همایش ملی انرژی، سوخت و محیط زیست، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، اردیبهشت ۱۳۸۹.
- [4] W. Holand, G. Beall, Glass-Ceramics Technology, OH. Westerville, the American Ceramic Society, 2002.
- [5] W. Stevenson, C. Singhal & P. Singh, "The Secrets of SOFC Success", The Fuel Cell Review, Vol. 2, pp. 15-21, 2005.
- [6] J. W. Fergus, "Sealants for Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Power Sources", Vol. 147, pp. 46-57, 2005.
- [7] K. S. Weil, "The State-of-the-Art in Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells", JOM, August, pp. 37-44, 2006.
- [8] K.D. Meinhardt, U.S. patent, 2002.
- [9] Y-S. Chou, J. W. Stevenson & R. N. Gow, "Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC Part II. Sealing and interfacial microstructure", Journal of Power Sources, Vol. 170, pp. 395-400, 2007.
- [10] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik & W. Scharath, "BAS (BaO . Al₂O₃. SiO₂) glasses for High Temperature



شکل (۱۱): تصویر نمونه بیش از حد اچ شده ترکیب Ba32.

۴- نتیجه‌گیری

تشکیل فاز، ویژگی‌های ترموفیزیکی و رفتار زینترشدن و جریان‌یابی شیشه‌های بوروسیلیکات باریم با جایگزینی سیستماتیک سیلیس با اکسید باریم (با عنوان ترکیبات Ba32، Ba37 و Ba42) به منظور طراحی آب‌بند برای پیل سوختی اکسید جامد، بررسی شد. تبلور فازهای باریم سیلیکات دارای ضریب انبساط بالا مانند BaSi₂O₅ و Ba₂Si₃O₈ منجر به دست یافتن به شیشه-سرامیک‌هایی با ضرایب انبساط در محدوده موردنظر و سازگار با اجزاء دیگر پیل شد. فقط در مورد ترکیب Ba37 فرایند زینتر بر تبلور پیشی گرفت و تأخیر در تبلور به همراه ساختار بازتر منجر به جریان‌یابی ترکیب مذکور در دمای پایین‌تر شد. برخلاف انتظار، با افزایش نسبت BaO/SiO₂ بهبودی در ترکندگی آلیاز حاصل نشد. این پدیده می‌تواند با تبلور شیشه در دمای آب‌بندی و افزایش میزان فاز بلوری و در نتیجه احتمال افزایش ویسکوزیته سیستم در ارتباط باشد. بنابراین به‌نظر می‌رسد ترکیب Ba37 از پتانسیل خوبی برای کاربرد در آب‌بندی پیل‌های سوختی اکسید جامد برخوردار است و

- [18] L. Peng, Q. Zhu, "Thermal cycle stability of BaO-B₂O₃-SiO₂ sealing glass", *Journal of Power Sources*, Vol. 194, pp. 880-5, 2009.
- [19] S-E. Lin, Y-R. Cheng & W. C. J. Wei, "Synthesis and long-term test of borosilicate-based sealing glass for solid oxide fuel cells", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 1975-85, 2011.
- [20] L. Peng, Q. Zhu, "The Development of thermally stable sealing glass in the BaO-B₂O₃-SiO₂ system for planar SOFC applications", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol. 5, pp. 031210-1, 2008.
- [21] R. Wang, Z. Lu, C. Liu, R. Zhu, X. Huang & B. Wei, "Characteristics of a SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-BaCO₃-PbO₂-ZnO glass-ceramic sealant for SOFCs", *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 432, pp. 189-193, 2007.
- [22] S. Cristina, D. A. M. Cristina & L. Cristina, "Sintering behavior of glass-ceramic frits", Vol. 79, pp. 88, 2000.
- [23] H. Khedim, H. Nonnet & F. O. Méar, "Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃) system for Solid Oxide Electrolyzer Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 216, pp. 227-36, 2012.
- [24] C. Lara, M. J. Pascual & A. Durán "Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO₂ (R=Mg,Zn)", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 348, pp. 149-55, 2004.
- [25] E-S. Lim, B-S. Kim, J-H. Lee & J-J. Kim, "Dielectric, thermal and sintering behavior of BaO-B₂O₃-SiO₂ glasses with the addition of Al₂O₃", *J Electroceram*, Vol. 17, pp.359-63, 2006
- Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 1101-41999.
- [11] A. Goel, "Structure, Sintering, and Crystallization Kinetics of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glass-Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, pp. 830-7, 2010.
- [12] G. Kaur, O. P. Pandey & K. Singh, "Interfacial study between high temperature SiO₂-B₂O₃-AO- La₂O₃ (A = Sr, Ba) glass seals and Crofer 22APU for solid oxide fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 6862-74, 2012.
- [13] S. B. Sohn, S. Y. Choi, G. H. Kim & H. S. Song, "Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 87, pp. 254-60, 2004.
- [14] P. Jinhua, S. Kening & Z. Naiqing, "Sealing Glass of Barium-Aluminumsilicate system for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Rare Earth*, Vol. 25, pp. 434-8, 2007.
- [15] K. D. Meinhardt, D. S. Kim, Y. S. Chaou & K. S. Weil, "Synthesis and Properties of Barium Aluminosilicate Solid Oxide Fuel Cell Glass-Ceramic Sealant", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, pp. 188-96, 2008.
- [16] T. Zhang, W. G. Fahrenholtz, S. T. Reis & R. K. Brow, "Borate volatility from SOFC sealing glasses", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 91, pp. 2564-9, 2008.
- [17] P. Geasee, T. Schwickert, U. Diekmann & R. Conradt, "Glasses from the system RO-R₂O₃-SiO₂ as sealants of high chromium steel components in the planar SOFC", in *Ceramic Materials and Components for Engines*, J. G. Heinrich and F. Aldinger (Eds), pp. 57-62, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.

۷- پی نوشت

[1] Stack