

## بررسی نشتی و میانکنش شیمیایی درزگیرهای شیشه-سرامیک متعلق به سیستم BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> با آلیاژ اتصال دهنده AISI430

لیلا رضازاده<sup>۱\*</sup>

۱- استادیار، گروه مکانیک، واحد مرند، دانشگاه آزاد اسلامی، مرند، ایران

\*l\_rezazadeh@marandiau.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۵)

### چکیده

در این پژوهش سرعت نشتی و میانکنش شیمیایی ترکیبات متعلق به سه مثلث ترکیبی متفاوت از سیستم BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> با نسبت مولی B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ثابت و فواصل نسبت مولی یکسان BaO/SiO<sub>2</sub>، با آلیاژ AISI430 به منظور کاربرد در پیل‌های سوختی اکسید جامد، مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار تغییر فرم نمونه‌ها در دمای آب‌بندی در طی زمان نشان داد که تغییر فرم قابل توجهی در ترکیبات در طی زمان ۲ ساعت اتفاق نیفتاد. نشتی نمونه‌های ساندویچی سه لایه الکترولیت/شیشه آب‌بند/آلیاژ اتصال‌دهنده به کمک دستگاه نشتیاب هلیمی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که ترکیب دارای ۳۲ درصد اکسید باریوم (Ba32) نشتی محسوسی نداشت. سرعت نشتی نمونه‌های Ba37 در محدوده قابل قبول برای آب‌بندهای پیل سوختی اکسید جامد (۱۰<sup>-۸</sup>-۱۰<sup>-۷</sup> Pa.m<sup>3</sup>/s) بود. نشتی نمونه‌های Ba42 نیز در محدوده نشتی بسیار زیاد (۱۰<sup>-۴</sup>-۱۰<sup>-۳</sup> Pa.m<sup>3</sup>/s) قرار داشت. در مرحله بعد میانکنش احتمالی بین شیشه و آلیاژ اتصال‌دهنده بعد از عملیات نهایی آب‌بندی و نگهداری در دمای کاری به مدت ۱۰۰ ساعت به کمک تکنیک آنالیز نقطه‌ای و خطی دستگاه SEM بررسی شد. شیشه-سرامیک‌های Ba32 و Ba37 به خوبی به آلیاژ اتصال‌دهنده AISI430 اتصال یافتند و هیچ نوع فاصله یا فضای خالی حتی در لبه‌های اتصال مشاهده نشد. فصل مشترک اتصال هموار و عاری از هرگونه عیب بود و در طی ماندگاری در دمای ۸۰۰ به مدت ۱۰۰ ساعت نیز واکنش تخریب‌کننده‌ای اتفاق نیفتاد. □

### کلمات کلیدی:

مواد درزگیر، شیشه-سرامیک، نشتی، میانکنش شیمیایی، پیل سوختی اکسید جامد.

### ۱- مقدمه

بین انواع پیل‌های سوختی اکسید جامد، نوع صفحه‌ای آن دارای دانسیته انرژی بالاتر (بزرگتر از ۴۰۰ mV/cm<sup>2</sup>)، قیمت پایین‌تر و قابلیت اتوماتیک شدن می‌باشد. عمده‌ترین مشکل این پیل‌ها، نیاز به مواد درزگیر مناسب دما بالا در قسمت‌های مختلف برای

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 [۱]. طرح لوله‌ای و صفحه‌ای متداول‌ترین نوع طراحی هستند که در تکنولوژی ساخت پیل سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در

بین شیشه‌های سیلیکاتی درزگیر حاوی اکسیدهای قلیایی خاکی و اتصال‌دهنده‌های فلزی کروم‌دار می‌تواند منجر به تشکیل کرومات باریم یا استرانسیوم ناخواسته در لبه‌های فصل مشترک شیشه/فلز شود. با توجه به مقدار بالای ضریب انبساط حرارتی فازهای مذکور ( $10^{-6} \times 21-23$ )، تنش کششی باقی‌مانده بالا در حین سرمایش منجر به کاهش چشمگیر استحکام اتصال خواهد شد. بنابراین بررسی دقیق میانکشی‌های شیمیایی فصل مشترک اتصال برای ارزیابی عملکرد صحیح توده پیل ضروری است [۵ و ۸-۱۱].

از این دیدگاه ترکیباتی براساس دیاگرام سه‌تایی BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>، متعلق به سه مثلث ترکیبی متفاوت با نسبت مولی B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ثابت (و کمترین مقدار ممکن اکسید بور) و فواصل نسبت مولی BaO/SiO<sub>2</sub> یکسان انتخاب شدند. جزئیات تهیه شیشه، رفتار ترموفیزیکی، تغییرات فازی و ترشوندگی ترکیبات در مقاله قبلی بررسی شده است [۱۲]. در پژوهش حاضر نشی نمونه‌ها و ویژگی‌های اتصال ترکیبات با آلیاز اتصال دهنده (AISI430) مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مصرف‌شده در این پژوهش عبارت بودند از: BaCO<sub>3</sub> (1714 Merck)، H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Merck 100162) و سیلیس همدان اسید شویی شده با خلوص بیش از ۹۹ درصد (>۴۵ d). جدول ۱ آنالیز اکسیدی ترکیبات بررسی شده را نشان می‌دهد.

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

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

اطمینان از عدم نشی و جدایش کامل گازهای واکنشگر و سوخت است [۲-۳].

یک درزگیر مؤثر باید دارای پایداری ترمومکانیکی و شیمیایی مناسب تحت شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد (اتمسفر اکسیدی/احیایی در دمای کاری ۶۰۰-۱۰۰۰ °C برای زمانهای کاری طولانی) باشد. همچنین فصل مشترک محل اتصال باید در برابر انواع گازهای اکسیدی و احیایی نفوذناپذیر بوده (سرعت نشی اتصال  $> 10^{-6} \text{ mbars}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  بر طول متصل شده) و از پایداری شیمیایی طولانی مدت برخوردار باشد. گرانیروی درزگیر و زاویه تماس آن با اجزاء اتصال دهنده نیز در دمای اتصال باید در محدوده مناسبی باشد تا چسبندگی مورد نظر ایجاد شود [۴-۶].

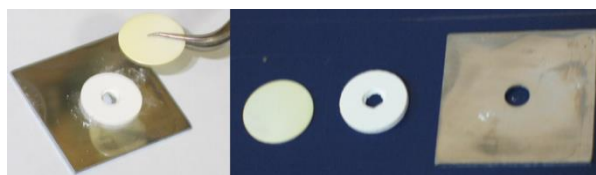
به دلیل خواص مکانیکی خوب و امکان دست‌یافتن به محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی برای کنترل برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مثل گرانیروی، ضریب انبساط حرارتی و ...، شیشه‌های دما بالا و شیشه-سرامیک‌ها انتخاب مناسبی برای درزگیری هستند. شیشه-سرامیک‌ها موادی هستند که از طریق تبلور کنترل‌شده مذاب شیشه تهیه می‌شوند. مواد مذکور پایداری قابل‌قبولی در اتمسفرهای احیایی و اکسیدی توده پیل سوختی دارند، عموماً ارزان هستند، می‌توانند به صورت پودر پخش‌شده، به صورت خمیر یا ورقه ریخته‌گری نواری بر روی سطوح درزگیری اعمال شوند، رفتار ترکندگی خوبی در برابر سطوح الکتروولت زیرکونیای تثبیت‌شده و اتصال‌دهنده فلزی نشان می‌دهند، از نظر الکتریکی عایق‌اند و می‌توانند طوری طراحی شوند که ضریب انبساط سازگاری با اجزاء مجاور خود داشته باشند. [۷]. میانکشی شیمیایی بین درزگیرهای شیشه-سرامیک و دیگر اجزاء پیل به مقدار قابل توجهی پایداری طولانی مدت توده پیل را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این پدیده بین شیشه آب بند و اتصال دهنده فلزی بسیار شدیدتر از سایر اجزای SOFC<sup>۱</sup> است. در نتیجه عمده توجه بر روی فصل مشترک اتصال‌دهنده و شیشه آب‌بند معطوف شده است. میانکشی به ترکیب شیشه و اتصال‌دهنده، اتمسفر کاری و شرایط آب‌بندی بستگی دارد. واکنش

آب مقطر سرد و فریت شیشه‌ای بدست آمد. برای دست یافتن به اندازه ذرات مناسب شیشه حاصل آسیاب شد. به منظور ارزیابی کیفیت اتصال و توانایی آب‌بندی ترکیبات شیشه-سرامیک، نمونه‌های سه لایه از آلیاژ زنگ‌نزن پایه آهنی AISI430 با ضخامت ۱/۲۵ mm که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۲ ارائه شده است، قرص شیشه و قرص پخته‌شده YSZ تهیه شد (شکل ۲).

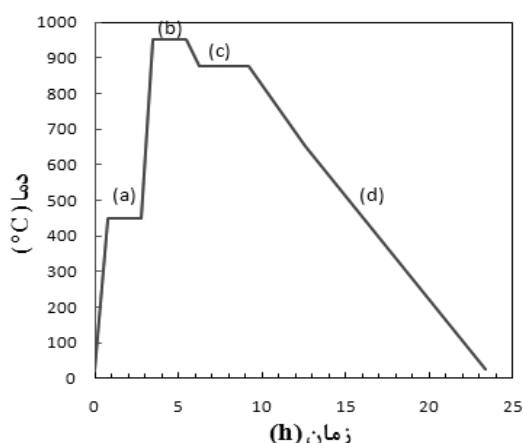
در این جدول کدگذاری ترکیبات براساس نوع و درصد مولی تقریبی اکسید قلیایی خاکی است. ترکیبات براساس دیاکرام سه‌تایی BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>، متعلق به سه مثلث ترکیبی متفاوت با نسبت مولی B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ثابت و فواصل نسبت مولی BaO/SiO<sub>2</sub> یکسان انتخاب شدند. مواد اولیه هر آمیز پس از توزین و اختلاط درون پوته زیرکونی درپوش-دار، با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۱۴۳۰°C و ۲ ساعت ماندگاری در دمای نهایی، ذوب شد. مذاب سریعاً در

جدول (۲): آنالیز شیمیایی آلیاژ اتصال دهنده AISI430.

ترکیب	Fe	Cr	Ni	Co	Si	Mn	Cu	Mo	C
AISI430	<82.07	16.48	0.14	0.12	0.28	0.43	0.055	0.049	0.062



شکل (۱): مراحل آماده‌سازی ساختار ساندویچی سه لایه



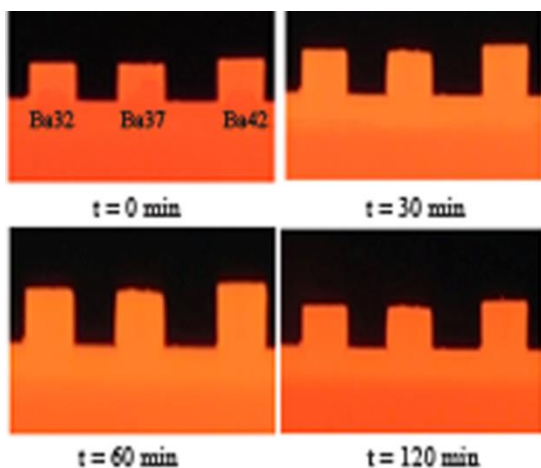
شکل (۲): برنامه عملیات حرارتی نهایی برای اتصال اجزاء (به‌طور نمونه ترکیب Ba37): (a): گرمایش تا ۴۵۰°C به مدت ۲ ساعت، برای خروج چسب و مواد آلی، (b): گرمایش تا دمای آب‌بندی به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۰°C/min برای ایجاد اتصال بهتر، (c): سرمایش تا دمای پیک تبلور با سرعت ۳°C/min و نگهداری در دمای مذکور به مدت ۳ ساعت و (d): سرمایش تا دمای محیط با سرعت ۳°C/min

آلیاژ آهنی به صورت مربع به ابعاد ۳۰×۳۰ mm بریده و در وسط آن سوراخی به قطر تقریبی ۵ mm ایجاد شد. الکترولیت YSZ نیز به صورت قرص‌هایی به قطر ۱۴ mm و ضخامت تقریبی ۰/۵ mm پرس و پخته شدند. هر دو لایه تا حد صیقلی پولیش و توسط التراسونیک در محیط استون تمیز شدند. لایه شیشه نیز به صورت واشر (قطر خارجی ۱۲/۵ mm و سوراخ مرکزی ۳ mm) و به ضخامت تقریبی ۱/۵ mm با فشار ۳۰ MPa پرس و به صورت ساختار ساندویچی ما بین دو لایه دیگر قرار گرفت. نمونه‌های تهیه شده، تحت بار وزنه‌هایی با وزن مشخص مطابق با برنامه پخت (شکل ۲) عملیات حرارتی شدند.

نشتی نمونه‌های تهیه‌شده، توسط دستگاه نشت یاب هلیومی ASM 181t Helium Leakage detector ساخت کشور فرانسه و از طریق مجموعه طراحی‌شده برای این منظور مورد بررسی قرار گرفت.

معرض فشار از سوی اجزاء مجاور یا بارهای خارجی نیز قرار دارد و این امر به اتصال بهتر کمک می‌نماید.

با توجه به اینکه زاویه تماس تابعی از دما و زمان می‌باشد [۱۳]، برای ارزیابی تأثیر زمان بر رفتار تغییر فرم ترکیبات و انتخاب زمان مناسب مورد نیاز برای آب‌بندی، نمونه‌های پرس شده از شیشه‌ها در کوره تیویی و با سرعت گرمایش  $950 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  تحت عملیات حرارتی دما ثابت در دمای  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. با در نظر گرفتن حداکثر میزان پایداری آلیاژ اتصال‌دهنده در دمای اتصال و پژوهش‌های انجام گرفته، حداکثر زمان ۲ ساعت برای عملیات دما ثابت استفاده شد. تعدادی از تصاویر تهیه شده با دوربین دیجیتالی از رفتار تغییر شکل نمونه‌ها در داخل کوره تیویی در طی زمان در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان در  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  تغییر شکل محسوسی در نمونه‌ها ظاهر نمی‌شود. از این رو به منظور بهبود اتصال، به هنگام ساخت نمونه‌های سه لایه اعمال فشار از طریق وزنه‌های ۱۰۰ گرمی در نظر گرفته شد.



شکل (۳): تصاویر تهیه شده با دوربین دیجیتالی از رفتار تغییر شکل نمونه‌ها طی ماندگاری در دمای  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

### ۳-۲- بررسی نشتی

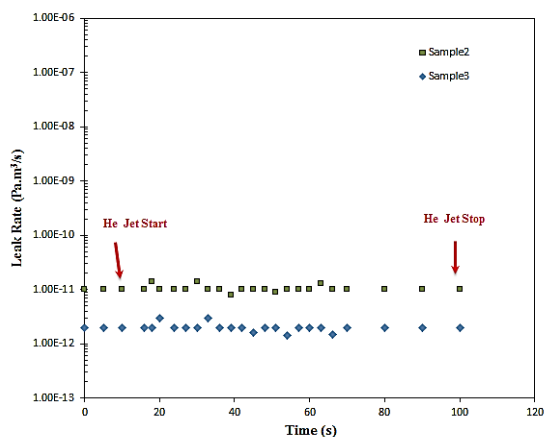
به منظور بررسی کیفی و مقایسه سطح نشتی آب‌بندها، می‌توان از معیار سرعت نشت هلیم در فشار ۱ اتمسفر استفاده کرد. آزمایش مذکور ایده لازم در رابطه با توانایی شیشه‌های

برای این منظور ابتدا نمونه بر روی دهانه ورودی دستگاه قرار گرفته و اطراف آن توسط خمیر مخصوص Episode آب‌بندی شد. سپس محفظه تزریق هلیم بر روی نمونه قرارداده شده و گاز هلیم با فشار ثابت تقریبی ۱ اتمسفر به مدت ۹۰ ثانیه به محفظه تزریق شد. در صورت وجود نشتی، آشکارساز فشار گاز هلیم نشت یافته به محفظه داخلی دستگاه از طریق سوراخ تعبیه شده در آلیاژ را شناسایی خواهد نمود. محدوده اندازه‌گیری سرعت نشتی گاز هلیم Pa  $10^{-1} \times 10^{-2} - 10^{-1} \times 10^{-12}$  بود. ریزساختار اتصال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA/TScan مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز فازی نیز با استفاده از EDX نقطه‌ای و خطی انجام شد.

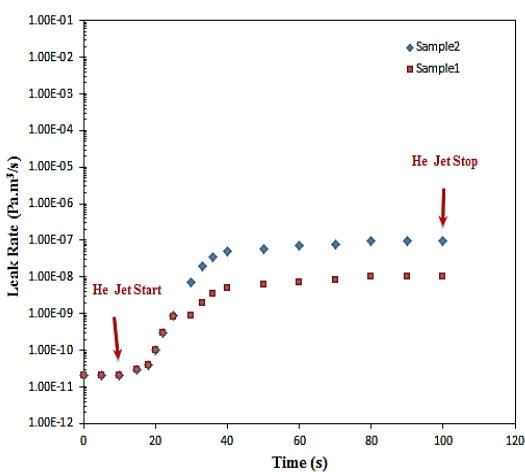
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی تأثیر نگهداری در دمای آب‌بندی بر تغییر فرم ترکیبات

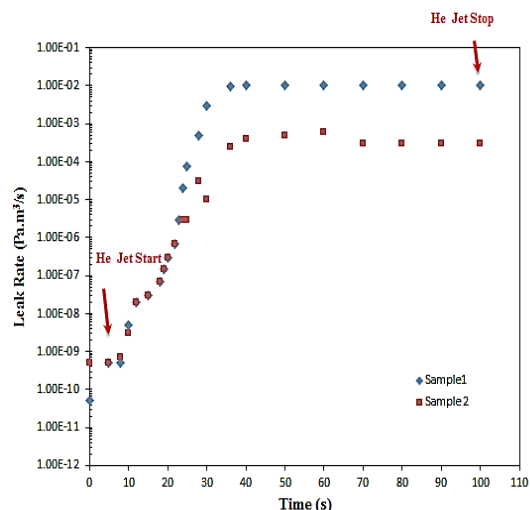
در حالت کلی اعتقاد بر این است که هنگامی که نمونه به شکل نیم‌دایره می‌رسد ترشوندگی زیرلایه شروع می‌شود و اتصال می‌تواند به صورت مؤثری انجام شود. نتایج بررسی‌ها که در پژوهش دیگر منتشر شده است [۱۲] نشان داد که محدوده دمایی آغاز ترشوندگی و دمای آب‌بندی (دمایی که زاویه تماس نزدیک  $45^\circ$  است و گرانیوی ترکیب مناسب است) برای هر سه ترکیب بالاتر از  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  است. بنابراین اگر دما به اندازه کافی بالا باشد همه شیشه‌ها می‌توانند AISI430 را ترنموده و اتصال تشکیل دهند. اما دمای مذکور بالاتر از دمای پایداری آلیاژ اتصال‌دهنده برای مدت طولانی می‌باشد. در نتیجه برای آب‌بندی، بالاترین دمایی که اتصال‌دهنده می‌تواند برای طولانی مدت تحمل نماید ( $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) انتخاب شد. البته باید توجه داشت که گرچه در این دما زاویه ترشوندگی بالاتر از  $90^\circ$  است، احتمال ایجاد تماس مناسب و مطلوب بین شیشه آب‌بند و اجزاء در شرایط عملی وجود دارد چراکه در شرایط واقعی آب‌بند نه تنها در معرض نیروی وزن خود (مشابه شرایط HSM) بلکه در



(الف)



(ب)



(ج)

توسعه یافته در تولید آب بندهای غیر قابل نفوذ بین اجزاء SOFC را فراهم می نماید. شکل های ۴ الف تا ج نمودارهای تغییر نشی گاز هلیم در طی زمان در معرض هلیم قرارگرفتن نمونه ها را به ترتیب برای ترکیبات Ba32, Ba37, و Ba42 نشان می دهند. می توان مشاهده کرد که نمونه های ترکیب Ba32 نشی محسوسی ندارند. سرعت نشی نمونه های Ba37 در محدوده قابل قبول برای آب بندهای پیل سوختی اکسید جامد می باشد. نشی نمونه های Ba42 نیز در محدوده نشی بزرگ دستگاه هم (۳-۱۰-۴-۱۰ Pa.m³/s) قرار دارد. برخی از نمونه های Ba42 بعد از پخت و یا در اثر جابجایی و نیروی وارده، از سطح فلز جدا شدند. McMillan تأثیر فاز شیشه برجامانده از تبلور را بر بسیاری از خواص از جمله تغییر شکل ویسکوز ماده به اثبات رسانده است [۱۴]. در مورد شیشه- سرامیک های آب بند نیز مقدار و ترکیب فاز شیشه برجامانده پس از تبلور می تواند تأثیر به سزایی را در تعیین رفتار جریان یابی شیشه- سرامیک ها و سینتیک واکنش ها در طول میانکنش شیمیایی بین شیشه آب بند و اجزاء پیل بازی نماید. با توجه به نمودارهای دیلاتومتري ترکیبات شیشه- سرامیک تهیه شده مطابق با عملیات حرارتی آب بندی [۱۲] به نظر می رسد ترکیب Ba32 مقدار فاز شیشه بسیار بیشتری نسبت به دو ترکیب Ba37 و Ba42 دارد. نتایج XRD [۱۲] نیز بالابودن بودن میزان فاز بلوری دو ترکیب اخیر را تأیید می کند. بنابراین به نظر می رسد تبلور بالای ترکیب های Ba37 و Ba42 (به خصوص Ba42)، میزان فاز شیشه برجامانده را کاهش، گرانبوی ترکیب در دمای آب بندی را افزایش داده و ترشوندگی آلیاژ را با مشکل مواجه کرده است.

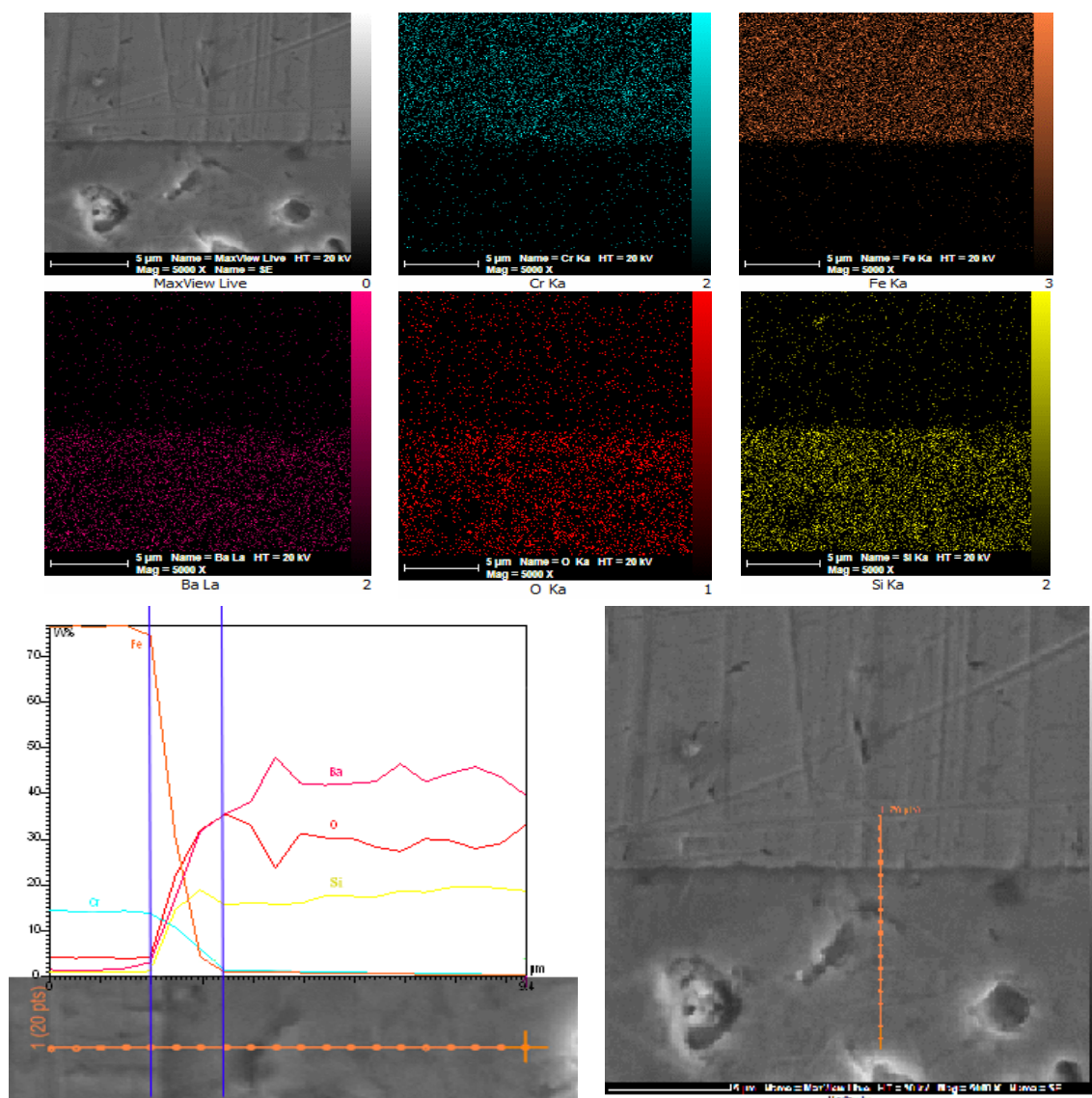
شکل (۴): نمودارهای سرعت نشی بر حسب زمان برای نمونه های سه لایه

ترکیبات: (الف): Ba32, (ب): Ba37, و (ج): Ba42

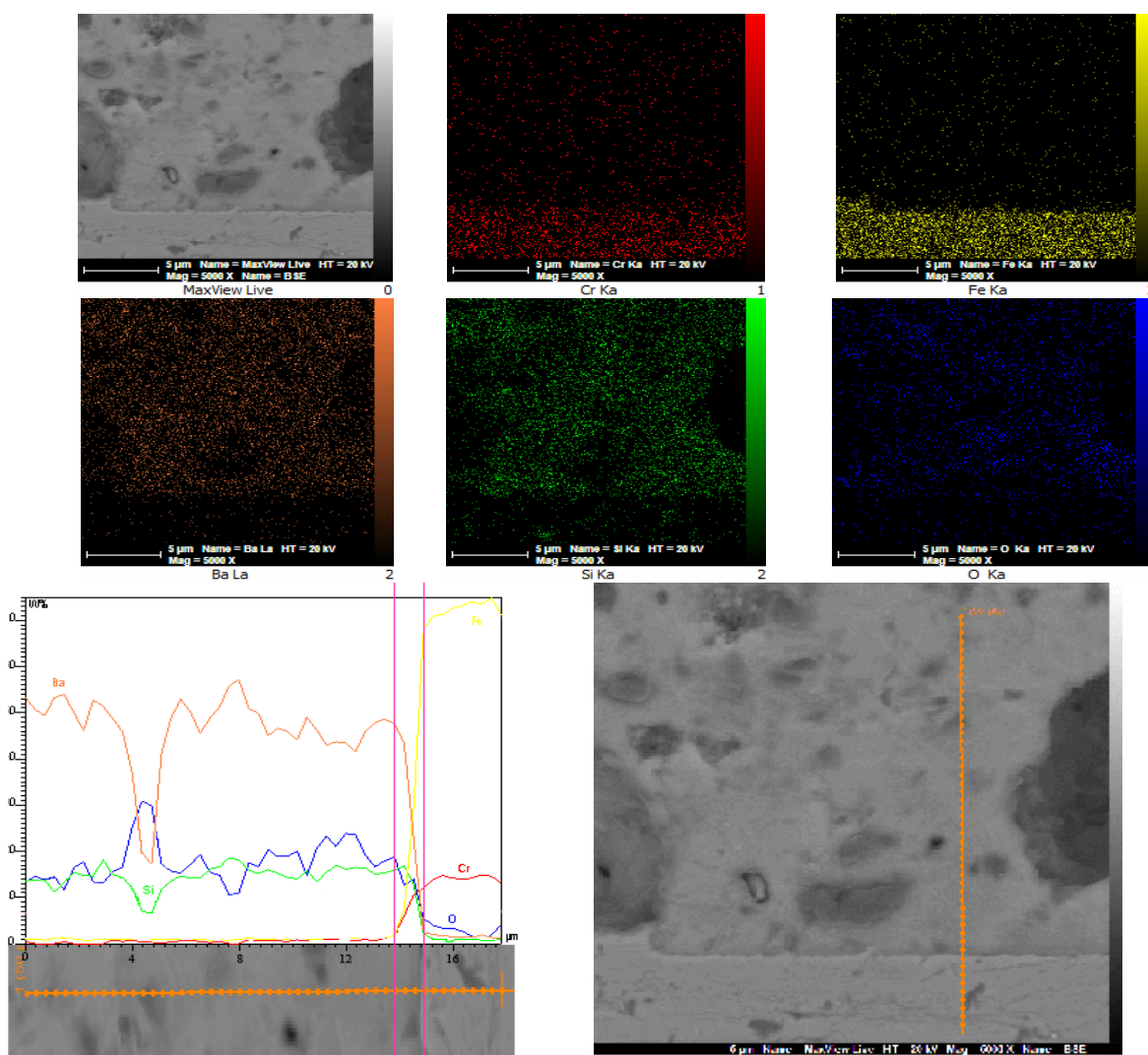
### ۳-۳- بررسی ریزساختار و میانکنش شیمیایی

با توجه به نتایج آزمایش نشتی، برای بررسی فصل مشترک، دو ترکیب Ba32 و Ba37 انتخاب شدند. جفت اتصالی ترکیبات مذکور با آلیاژ AISI430 و YSZ بعد از برنامه عملیات حرارتی اتصال، تبلور و سرمایش تا دمای محیط، از وسط برش و فصل مشترک اتصال توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. اشکال ۵ و ۶ تصاویر

SEM ریزساختار و نقشه عنصری EDS عناصر Si, Ba, Fe, Cr و O در فصل مشترک بین شیشه-سرامیک /آلیاژ AISI430 بعد از عملیات حرارتی نهایی را به ترتیب برای ترکیب های Ba32 و Ba37 نشان می دهد.



شکل (۵): ریزساختار (SEM) و نقشه عنصری EDS عناصر Si, Ba, Fe, Cr و O در فصل مشترک بین شیشه-سرامیک /آلیاژ AISI430/Ba32 بعد از عملیات حرارتی نهایی



شکل (۶): ریزساختار (SEM) و نقشه عنصری EDS عناصر O و Si, Ba, Fe, Cr در فصل مشترک بین شیشه-سرامیک Ba37/آلیاژ AISI430 بعد از عملیات حرارتی نهایی

شمتایک توسط شکل ۷ به تصویر کشیده شوند [۱۵]. برای ترکیبات مورد بررسی پدیده غالب تبلور است. همزمان با تبلور اجزاء کروم و آهن می‌توانند در شیشه نفوذ کنند. واکنش شیمیایی در فصل مشترک از طریق فرایند نفوذ کنترل می‌شوند. چرا که قبل واکنش باید نفوذ اتفاق بیافتد و سطح مشترک فلز/شیشه اتصال یابد. میانکنش محدوده بین شیشه و آلیاژ زمینه اتصال شیمیایی را فراهم می‌آورد اما میانکنش شدید منجر به افت خواص پیل می‌شود.

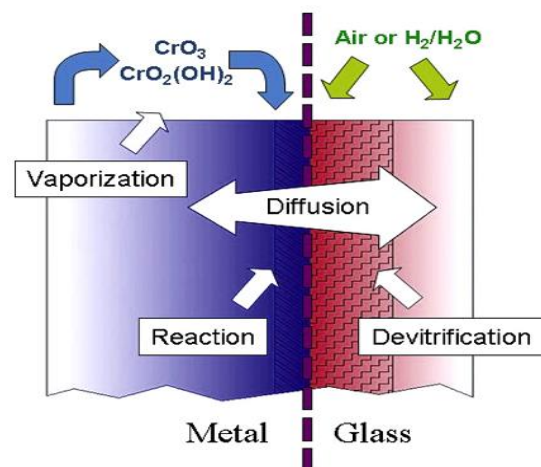
آشکار است که بین فصل مشترک فولاد و شیشه-سرامیک جدایش اتفاق نیفتاده است. همچنین مشاهده می‌شود که منطقه اتصال تغییرات قابل توجهی از نظر مورفولوژیکی نشان نمی‌دهد. هیچ ترک یا تخلخلی وجود ندارد و فصل مشترک‌های بین شیشه-سرامیک و آلیاژ پیوسته و عاری از ترک هستند که نشان دهنده‌ی سازگاری فیزیکی خوب آنها می‌باشد. با توجه به نتایج SEM و XRD مشخص است که در طول عملیات حرارتی نمونه‌های شیشه/آلیاژ حداقل سه پدیده نفوذ، واکنش شیمیایی و تبلور اتفاق می‌افتد. فرایندهای مذکور می‌توانند به‌طور



عاری از هرگونه ترک و حفره و.. است و اتصال فیزیکی بین اجزاء برقرار است. عمق متوسط نفوذ کرم و آهن در شیشه-سرامیک Ba32 برابر ۱/۳ میکرون است. به نظر می‌رسد منطقه میانکنشی به ضخامت تقریبی ۰/۵-۰/۴ میکرون در منطقه فصل مشترک تشکیل شده است.

برای شیشه-سرامیک Ba37 عمق تقریبی مذکور برابر ۲ میکرون است. افزایش غلظت Cr در شیشه-سرامیک در منطقه‌ای به ضخامت تقریبی ۰/۸ در نزدیک فصل مشترک و کاهش تیز و سریع آن در محدوده ۰/۴ میکرون، وجود منطقه باریک غنی از کروم را نزدیک فصل مشترک نشان می‌دهد. میانکنش شیمیایی شیشه‌های دارای اکسید باریم با آلیاژهای کروم‌دار به دفعات گزارش شده است [۱۶]. Gosh و همکارانش [۱۷] در بررسی اثر افزودن BaO بر تبلور، رفتار حرارتی، مکانیکی و آب‌بندی شیشه-سرامیک‌های بوروآلومینوسیلیکات منیزیم لانتانیم، شاهد بهبود اتصال شیشه آب‌بند به اجزاء پیل بر اثر افزودن BaO و کاهش سرعت نشستی به میزان چشمگیری بودند. بررسی فصل مشترک شیشه‌ها با آلیاژ، منطقه‌ای به وسعت ۲ الی ۳ میکرون غنی از کروم و آهن نشان داد. در پژوهش دیگری فاصله نفوذ کروم از فولاد زنگ نزن به سمت شیشه بوروسیلیکات باریم-کلسیم با افزایش زمان ماندگاری در دمای ۸۰۰ °C (از ۱۰ تا ۲۰۰ ساعت) از ۱۰ تا ۱۵ میکرون افزایش یافته است [۱۸]. Peng و همکارانش نیز [۱۹] در بررسی پایداری حرارتی شیشه‌های آب‌بند BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> جفت شده با آلیاژ SS410 شاهد تشکیل فاز مخرب BaCrO<sub>4</sub> در فصل مشترک بودند که منجر به جدایش بین شیشه و اتصال دهنده در نزدیک محل تماس با هوا شده بود. بنابراین منطقه میانکنش شیشه-سرامیک‌های حاصل در مقایسه با دیگران [۲۰] که دارای وسعت میانکنش وسیع‌تر می‌باشند بسیار کوچک است.

در قسمت‌های داخلی آب‌بند که هوا یا اکسیژن در دسترس نیست، کروم می‌تواند در شیشه-سرامیک حل شود و محلول‌های



شکل (۷): شماتیک فرایندهای اتفاق افتاده در فصل مشترک شیشه/آلیاژ در حین عملیات حرارتی اتصال [۱۵]

همانطور که از شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد نمودار توزیع عناصر در نزدیک مرز مشترک S شکل است که مشخصه پروفیل نفوذ است. عمق تقریبی نفوذ کرم و آهن در شیشه-سرامیک Ba32 برابر ۱/۱ میکرون است. به نظر می‌رسد منطقه میانکنشی به ضخامت تقریبی ۰/۲-۰/۳ میکرون در منطقه فصل مشترک تشکیل شده است. برای ترکیب Ba37 ضخامت تقریبی عمق نفوذ حدود ۱ میکرون است. باید توجه داشت که منطقه مذکور مربوط به نفوذ عناصر از آلیاژ فلزی به سمت شیشه-سرامیک است و هیچ عنصری در جهت عکس نفوذ نکرده است. برای هر دو ترکیب منطقه میانکنش بسیار محدود و لازمه برقراری اتصال است و همانطور که مشاهده می‌شود هیچ محصول واکنش زیان‌آوری تشکیل نشده است.

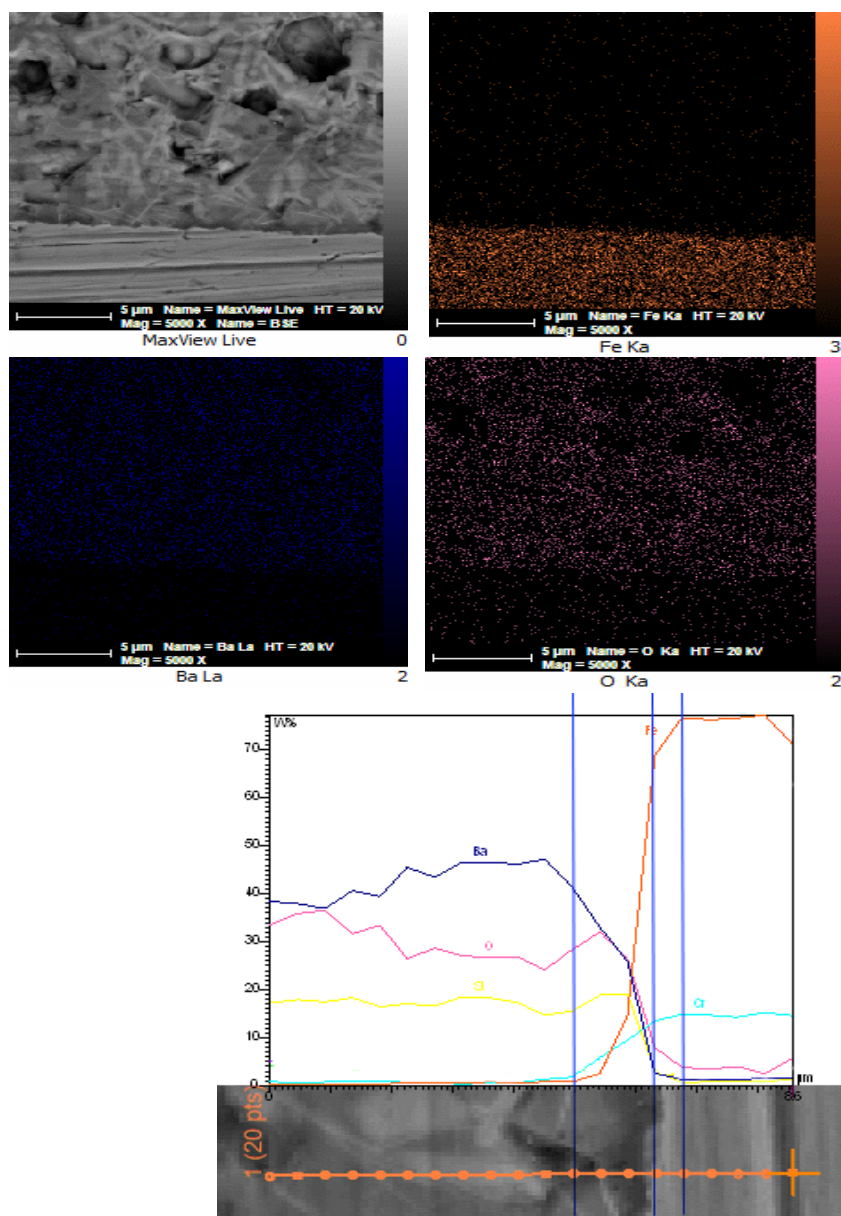
برای بررسی پایداری طولانی مدت، فصل مشترک محل اتصال بعد از ماندگاری در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۱۰۰ ساعت بررسی شده است. نقشه عنصری EDS عناصر Cr، Fe، Ba، Si و O و اسکن خطی در فصل مشترک ترکیب Ba32 و Ba37 با آلیاژ بعد از ماندگاری در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۱۰۰ ساعت نیز به ترتیب در اشکال ۸ و ۹ ارائه شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود فصل مشترک‌ها بعد از ماندگاری در دمای کاری پیل فرضی نیز صاف و هموار و

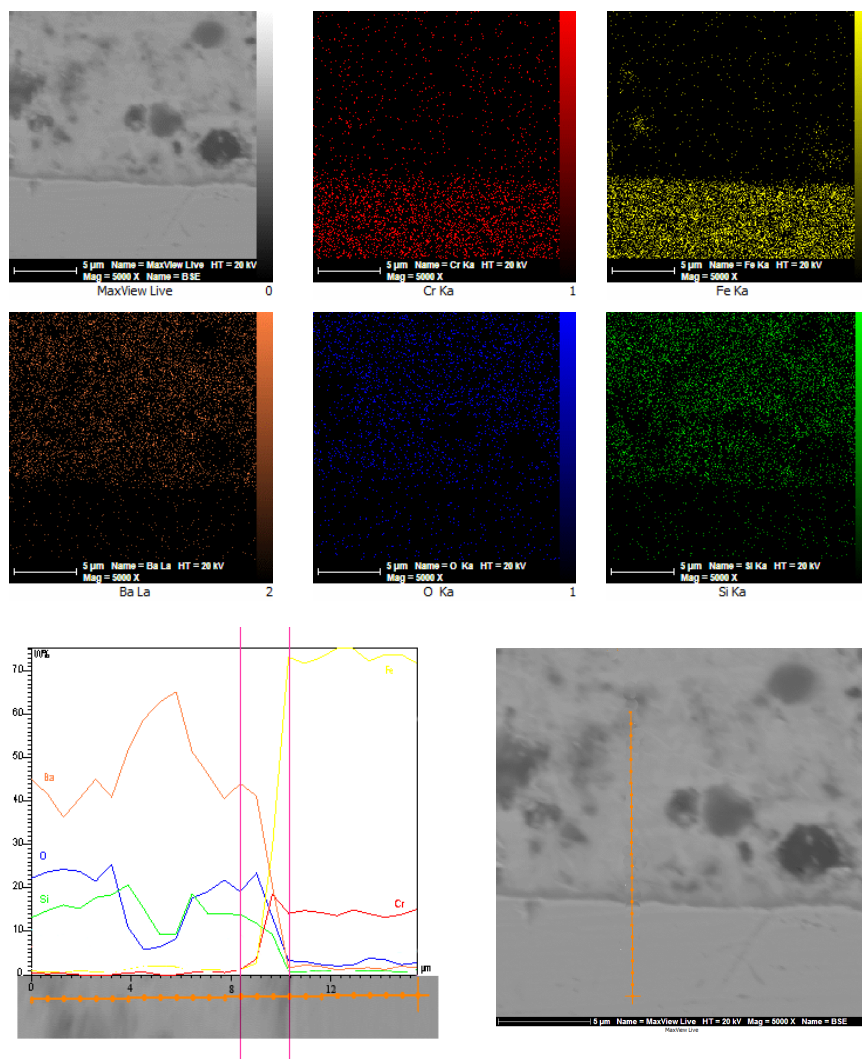


قابل توجهی افزایش می‌یابد. میزان BaO در ترکیب Ba37 بیشتر از Ba32 است. به نظر می‌رسد این امر به اندکی عمق نفوذ بیشتر اجزاء آلیاژی در ترکیب Ba37 نسبت به ترکیب Ba32 کمک کرده است.

جامد غنی از کروم در منطقه فصل مشترک شیشه آب‌بند و آلیاژ تشکیل دهد [۲۰]. مطالعات نشان می‌دهد که تحت شرایط اکسیدی قابلیت انحلال اکسید کروم با افزایش خاصیت قلیایی بودن مذاب شیشه‌ای افزایش می‌یابد [۲۱]. میزان قلیایی بودن شیشه به میزان اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی شیشه بستگی دارد و با افزایش نسبت  $BaO/SiO_2$  به میزان



شکل (۸): ریزساختار (SEM) و نقشه عنصری EDS عناصر O و Si, Ba, Fe, Cr در فصل مشترک بین شیشه-سرامیک Ba32/آلیاژ AISI430 بعد از عملیات حرارتی نهایی و ماندگاری در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱۰۰ ساعت



شکل (۹): ریزساختار (SEM) و نقشه عنصری EDS عناصر O و Si, Ba, Fe, Cr در فصل مشترک بین شیشه-سرامیک Ba37/آلیاژ AISI430 بعد از عملیات حرارتی نهایی و ماندگاری در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱۰۰ ساعت

#### ۴- نتیجه گیری

کاهش میزان فاز شیشه برجامانده در نتیجه افزایش احتمالی گرانیوی ترکیب در دمای آب بندی در ارتباط بوده و ترشوندگی آلیاژ را با مشکل مواجه نماید. شیشه-سرامیک های Ba37 و Ba32 به خوبی به الکترولیت YSZ و آلیاژ اتصال دهنده AISI430 اتصال یافتند و هیچ نوع فاصله یا فضای خالی حتی در لبه های اتصال مشاهده نشد. فصل مشترک اتصال هموار و عاری از هرگونه عیب بود و در طی ماندگاری در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱۰۰ ساعت نیز واکنش تخریب کننده ای اتفاق نیفتاد. به نظر می رسد ترکیب های Ba32

ویژگی های اتصال و نشی ساختار سه لایه الکترولیت/ شیشه آب بند/ آلیاژ اتصال دهنده شیشه های بوروسیلیکات باریم با جایگزینی سیلیس با اکسید باریم (با عنوان ترکیبات Ba32, Ba37 و Ba42) به منظور طراحی آب بند برای پیل سوختی اکسید جامد، بررسی شد. برخلاف انتظار، با افزایش نسبت BaO/SiO<sub>2</sub> بهبودی در ترکنندگی آلیاژ حاصل نشد و سرعت نشی آب بندها افزایش یافت. این پدیده می تواند با تبلور بالای ترکیب های Ba37 و Ba42 (به خصوص Ba42)،

stacks”, Journal of Power Sources, Vol. 155, pp. 128-137, 2006.

[11] S. T. Reis, R. K. Brow, T. Zhang & P. Jasinski, “Properties of Glass-Ceramic for Solid Oxide Fuel Cells”, in: N.P. Bansa (Ed.) Advances in Solid Oxide Fuel Cells II, A John Wiley & Sons, U.S., 2007.

[۱۲] ل. رضازاده، ز. همنبرد، س. باغشاهی و ا. نوزاد، "بررسی ویژگیهای درزگیرهای شیشه-سرامیک متعلق به سیستم BaO-B2O3-SiO2 مورد کاربرد در پیل‌های سوختی اکسید جامد"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال هشتم، صفحه ۵۳-۶۳، ۱۳۹۳.

[13] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley and Sons, Inc., 1976.

[14] Mc. Millan, “The glass phase in glass-ceramics”, Glass Thechnology, Vol. 15, pp. 5-15, 1975.

[15] T. Jin & K. Lu, “Compatibility between AISI441 alloy interconnect and representative seal glasses in solid oxide fuel/electrolyzer cells”, Journal of Power Sources, Vol. 195, pp. 4853-4864, 2010.

[16] P. Batfalsky, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, I. C. Vinke & R. W. Steinbrech, “Chemical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks”, Journal of Power Sources, Vol. 155, pp. 128-137, 2006.

[17] S. Ghosh, D. Sharma, A. K. M. padhyay, P. Kundu & R. N. Basu, “Effect of BaO addition on magnesium lanthanum alumino borosilicate-based glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell”, international journal of hydrogen energy, Vol. 35, pp. 272-283, 2010.

[18] S. Ghosh, A. D. Sharma, P. Kundu & R. N. Basu, “Glass-Ceramic sealants for planar IT-SOFC: a bilayered approach for joining electrolyte and metallic interconnect”, Journal of Electrochemical Society, Vol. 155B, pp. 473-478, 2008.

[19] L. Peng & Q. Zhu, “Thermal cycle stability of BaO-B2O3-SiO2 sealing glass”, Journal of Power Sources, Vol. 194, pp. 880-885, 2

[20] Z. Yang, J. W. Stevenson & K. D. Meinhardt, “Chemical interactions of barium-calcium-

و Ba37 از پتانسیل خوبی برای کاربرد در آب‌بندی پیل‌های سوختی اکسید جامد برخوردار باشند.

## ۵- مراجع

[1] N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells”, Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, pp. 563-588, 1993.

[2] P. A. Lessing, “A Review of Sealing Technologies Applicable To Solid Oxide Electrolysis Cells”, Journal of Materials Science, Vol. 42, pp. 3465-3476, 2007.

[۳] ل. رضازاده، ز. همنبرد و ا. نوزاد، "اتصال دهنده های مورد استفاده در توده پیل سوختی اکسید جامد، انواع و خواص"، در دومین همایش ملی انرژی، سوخت و محیط زیست، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، اردیبهشت ۱۳۸۹.

[4] J. W. Stevenson, S. C. Singhal & P. Singh, “The Secrets of SOFC Success”, The Fuel Cell Review, Vol. 2, pp. 15-21, 2005.

[5] J. W. Fergus, “Sealants for Solid Oxide Fuel Cells”, Journal of Power Sources, Vol. 147, pp. 46-57, 2005.

[6] K. S. Weil, “The State-of-the-Art in Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells”, JOM, August, pp. 37- 44, 2006.

[7] W. Holand & G. Beall, “Glass-Ceramics Technology”, the American Ceramic Society, OH. Westerville, 2002.

[8] 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. 6862-6874, 2012.

[9] K. D. Meinhardt, D. S. Kim, Y. S. Chou & K. S. Weil, “Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant”, Journal of Power Sources, Vol. 182, pp. 188-196, 2008.

[10] P. Batfalsky, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, I. C. Vinke & R. W. Steinbrech, “Chemical interaction between glasse ceramic sealant and interconnect steels in SOFC

system for Solid Oxide Electrolyzer Cells”, Journal of Power Sources, Vol. 216, pp. 227-236, 2012.

aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys”, Solid State Ionics, Vol. 160, pp. 213 – 225, 2003.

### ۶- پی نوشت

[1] Solid Oxide Fuel Cell

[21] H. Khedim, H. Nonnet & F. O. Méar, “Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)