



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



آبندی های نوین مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد

بهزاد فرشید، امیرحسین قبادزاده، حمید رضالاری

پژوهشگاه نیرو، پژوهشکده انرژی و محیط زیست، گروه انرژی های نو

bfarshid@mehr.sharif.ir

چکیده

آبندی بخصوص در پیل سوختی اکسید جامد صفحه ای به منظور جلوگیری از اختلاط سوخت و اکسیژن در مکان های ناخواسته به کار می رود. انتخاب آبندی باید از نظر ساختار، خواص ترموفیزیکی و کاربردی تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی انجام گیرد آبندی به طور کلی به معنای مجزا کردن سیستم از محیط اطراف است. در پیل سوختی از آنجا که برای تولید الکتریسیته باید اختلاط سوخت و اکسیژن در محل خاصی صورت پذیرد باید از اختلاط ناخواسته ی آنها در سایر مکان ها جلوگیری گردد. چالش آبندی کردن سوخت و اکسیژن در استک صفحه ای SOFC از اهمیت خاصی برخوردار است. استفاده از آبندی به طراحی بستگی کامل دارد چنانچه در طراحی لوله ای و مونولیتیک نیازی به آبندی نیست در حالی که در طراحی صفحه ای به آبندی چندگانه نیاز است. آبندی در استک دمابالا برای جدایش سوخت و گاز اکسیدان در اجزای مجاور مورد نیاز است. انتخاب اجزا باید از نظر ساختار، خواص ترموفیزیکی و کاربردی تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی انجام گیرد. آسیب دیدن آبندی می تواند به افزایش اضافه پتانسیل و ایجاد حرارت موضعی در سیستم منجر شود. آبندی ها به دو دسته فشاری و صلب طبقه بندی می شوند. آبندی های فشاری عموماً بر پایه مواد گروه میکا و کامپوزیت آنها می باشند. آبندی های صلب معمولاً از جنس شیشه، شیشه-سرامیک و فلزات و کامپوزیت آنها هستند. امروزه استفاده از آبندی های کامپوزیتی شیشه/سرامیک و فلز/سرامیک به علت نشت بسیار کم از کاربرد روز افزونی برخوردار شده است. در این مطالعه انواع آبندی ها، مزایا، معایب و خواص آنها بررسی شده اند.

۱- مقدمه

آبندی به طور کلی به معنای مجزا کردن سیستم از محیط اطراف است. در پیل سوختی از آنجا که برای تولید الکتریسیته باید اختلاط سوخت و اکسیژن در محل خاصی صورت پذیرد باید از اختلاط ناخواسته ی آنها در سایر مکان ها جلوگیری گردد. چالش آبندی کردن سوخت و اکسیژن در استک صفحه ای SOFC از اهمیت خاصی برخوردار است. استفاده از آبندی به طراحی بستگی کامل دارد چنانچه در طراحی لوله ای و مونولیتیک نیازی به آبندی نیست در حالی که در طراحی صفحه ای به آبندی چندگانه نیاز است. آبندی در استک دمابالا برای جدایش سوخت و گاز اکسیدان در اجزای مجاور مورد نیاز است. انتخاب اجزا باید از نظر ساختار، خواص ترموفیزیکی و کاربردی تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی انجام گیرد. فایده دیگر آبندی جلوگیری از اکسیداسیون



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



دانشگاه تربیت مدرس تهران

اتصال دهنده های فلزی در دماهای نسبتا بالای کارکرد پیل سوختی است. آبنندی های صلب^۱، فشاری^۲ فلزی و هیبرید^۳ آنها طبقه بندی می شوند.

۱-۱- خواص آبنندی

آبنندی باید خواص مطلوبی دارا باشد: الف) ایجاد ایزولاسیون الکتریکی بین صفحات اتصال دهنده مجاور (خنثی بودن الکتریکی و یونی) و بین اتصال دهنده و منیفلد که منجر به مقاومت سطحی کمینه گردد، ب) ویسکوز فلوی^۴ کافی در دمای آبنندی، ج) تر کردن^۵ اجزای پیل سوختی در دمای آبنندی، د) سازگاری شیمیایی با اجزای پیل سوختی، ه) مقاومت در برابر شوک حرارتی و سازگاری ضریب انبساط حرارتی با ضریب انبساط حرارتی فولاد ضدزنگ فریتی، و) دارا بودن خاصیت فنی نسبت به تنش های گذرای ناشی از گرم و سرد شدن ابتدایی و انتهایی، ز) مقاومت حجمی الکتریکی کافی که رسیدن مقاومت ویژه سطحی به ۵۰۰ کیلو اهم بر سانتیمتر مربع در ۹۰۰ درجه سانتیگراد را امکان پذیر می سازد [1] و [2].

۱-۲- مشکلات آبنندی ها

دشواری های آبنندی پیل های سوختی اکسید حالت جامد صفحه ای:

- ۱) عدم هماهنگی شیمیایی با اجزای پیل که منجر به اضمحلال پیل می گردد.
- ۲) ایجاد باند^۶ ناقص با اجزای پیل سوختی که منجر به نشت و مخلوط واکنش دهنده و هوا می گردد.
- ۳) نداشتن ویسکوزیته مناسب در دماهای بالا
- ۴) هدایت الکترونی یا یونی که منجر به نشت جریان می گردد
- ۵) کم بودن مقاومت در برابر انبساط حرارتی که منجر به ایجاد تنش می گردد.
- ۶) عدم تطبیق ضریب انبساط حرارتی بین آبنندی و سایر اجزاء
- ۷) عدم حفظ یکپارچگی آبنندی

آبنندی نامناسب حتی در شرایط حالت پایدار^۷ در ابتدای کارکرد می تواند منجر کاهش عملکرد گردد. از دیگر عواقب آن کاهش پتانسیل ترمودینامیکی یا افزایش اضافه پتانسیل است. به علاوه از بین رفتن آبنندی می تواند منجر به ایجاد حرارت موضعی غیر قابل تحمل در اجزای سیستم گردد که نهایتا به از بین رفتن سیستم و آسیب های امنیتی منجر خواهد شد. به دلایل ذکر شده بیشتر نشی های حتی در حد بسیار ریز رخ داده غیر قابل قبول بوده و نشی های دائمی حتی در مقیاس کم در دراز مدت عملکرد سیستم را به شدت تحت تاثیر قرار می دهند [3].

۱-۲- انواع آبنندی بکار برده شده

آبنندی های بکار برده شده به صورت کلی عبارتند از: الف) آبنندی صلب یا ایجاد کننده پیوند^۸، ب) آبنندی فشاری ج) آبنندی های هیبریدی و د) آبنندی فلزی.

- 1 Rigid
- 2 Compressive
- 3 Hybrid
- 4 Viscous-Flow
- 5 Wetting
- 6 Bond
- 7 Steady-State
- 8 Bonding Seal



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



در دسته اول که شامل شیشه و شیشه-سرامیک ها می باشد از چسباندن صلب اجزاء به هم استفاده می شود. خطر تهدید کننده این نوع آببندی ها شکنندگی و ایجاد ترک در زیر دمای انتقالی شیشه است. بعلاوه اضمحلال این آببندی ها، واکنش های فصل مشترکی را تسهیل می کند. نفوذ حالت جامد را افزایش خواهد داد که سبب کاهش توان خروجی می گردد. آببندی های فشاری از اعمال فشار مکانیکی به همراه ماده ای که با سطوح آببندی واکنش نمی دهد بهره می برند. آبندی های هیبریدی به عنوان ترکیبی از آببندی های صلب و فشاری مطرح اند [2].

معایب عمده در کاربرد گسکت^۱ های فلزی موارد زیر است: استحکام تسلیم کم و خزش زیاد. مقاومت خزشی کم ناشی از آزاد سازی تنش در درجه حرارت های بالاست. آببندی در اثر تغییر فرم غیر قابل بازگشت گسکت در اثر سرد و گرم شدن ممکن است آسیب ببیند که راه حل آن استفاده از نیروی فشاری خارجی برای اطمینان از فشرده بودن آببندی در کلیه دماهاست [3].

۲- آببندی فشاری

نیاز به یک نیروی فشاری برای انجام آببندی است. آببندی فشاری وقتی کاربرد دارد که ضریب انبساط حرارتی آببندی با سایر اجزای پیل هماهنگ نباشد. ماده ای که جهت آببندی مورد استفاده قرار می گیرد باید در محدوده عملیاتی به صورت الاستیک باشد و به اندازه کافی نرم باشد تا زبری های ریز موجود در سطح آببندی را پر کند. مزایا: تحمل انبساط اجزای آببندی شده، گسترش دامنه انتخاب ماده جهت اتصال دهنده و ایجاد تنش کمتر در حین گرم و سرد شدن به علت سازگاری ضریب انبساط حرارتی با سایر اجزاء [3].

معایب آببندی فشاری: دشواری آببندی کامل در صورت عدم استفاده از یک لایه میانی، معدودیت مواد و ساختار های انعطاف پذیر، گران بودن فریم فشاری مورد نیاز، پدیده خزش اتصال دهنده های فلزی، تاثیر میزان فشار در کیفیت اتصال الکتریکی. اخیرا آببندی های میکا و هیبرید میکا مطرح شده اند که مقاومت به سیکل های سرد شدن و گرم شدن دارا هستند ولی نرخ نشست در آنها زیاد است. راه کاهش نشست اعمال یک لایه نازک شیشه ای در دو طرف سطح برای پر کردن حفرات بین آببندی و سایر اجزای سلول سوختی می باشد [2].

نشست آببندی هیبریدی بسیار کم در حد ۴۳۰۰ بار کمتر از آببندی شیشه ای است در آببندی های فشاری جدید گزارش شده است. تخلخل در آببندی فشاری موجب کاهش در توان خروجی استک می گردد و افزایش نرخ نشست با افزایش ضخامت لایه میکا رخ می دهد. نرخ نشست در آببندی ساده میکا بیشتر از آببندی هیبریدی میکا می باشد. در آببندی هیبریدی از یک میان لایه شیشه ای استفاده می شود [2].

۳- آببندی صلب

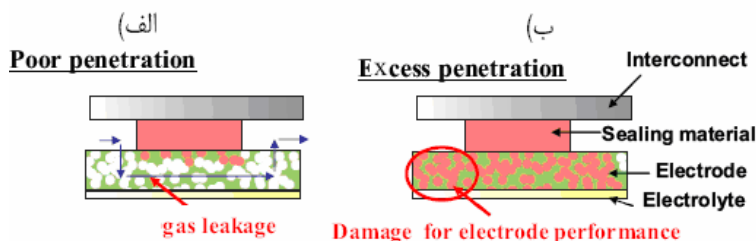
سه نوع آببندی فلز-فلز، فلز-سرامیک و سرامیک-سرامیک متداول اند. گروه نخست از لحاظ فرایند تولید ساده تر از سایر گروه ها می باشند ولی اکسیداسیون آنها مسئله ساز است. آببندی سرامیک-سرامیک و سرامیک-فلز دارای مقاومت اکسیداسیون بالایی هستند ولی ترد بودن و دشواری فرایند تولید کاربرد آنها را دشوار می کند [2].

1 Gasket

شیشه- سرامیک ها طبقه ای از مواد پلی کریستالی اند که با فرمول ویژه به روندی قابل پیش بینی کریستالیزه می شوند و درون یک ماتریس شیشه ای پراکنده هستند. خواص ترمو فیزیکی شیشه سرامیک ها با ترکیب ماده اولیه شان ارتباط تنگاتنگی داراست. شیشه سرامیک ها ضریب انبساط حرارتی، مقاومت الکتریکی بالاتر و مقاومت مکانیکی بالاتری نسبت به شیشه ها دارا هستند [1].

آبند شیشه ای در دمای کارکرد پیل سوختی نرم می باشد و نباید ویسکوزیته آن آنقدر کم باشد که شارش آن به راحتی انجام شود. در شکل (۱) اثرات نفوذ کم و زیاد فاز شیشه ای مشاهده می گردد. برای برخی آبندی های شیشه ای کریستالیزاسیون جزئی که در دمای کارکرد پیل سوختی رخ می دهد سبب ایجاد یک ویسکوزیته معقول می گردد. در طی سرد شدن از دمای کارکرد به دمای اتاق، وقتی که دما از دمای انتقالی شیشه کمتر می شود آبندی شیشه ای ضخیم تر می گردد. این امر ممکن است منجر به تجمع تنش در اجزای سل شود. بنابراین بسته به ابعاد نسبی استک و اجزای پیل تنش ها ممکن است در طی سرد شدن ایجاد گردند [3].

به جای شیشه های سنتی با انبساط زیاد نظیر دی سیلیکات لیتیم و سیستم لیتیم- روی - سیلیکات به سبب نامناسب بودن مقاومت حجمی ویژه، از شیشه سرامیک های فاقد عناصر قلیایی بهره برده می شود. سیستم های منیزیا- آلومینا - سیلیکات و اکسید کلسیم - آلومینا - سیلیکات ضریب انبساط حرارتی کمی دارند به همین علت مطالعه بر روی سیستم های شیشه- سرامیک دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتر در جریان است [1].



الف) نفوذ کم فاز شیشه ای و ب) نفوذ بیش از اندازه فاز شیشه ای [5]

شیشه های بورات، فسفات و سیلیکات نیز برای کاربرد به عنوان آبندی مطالعه شده اند. یک ترکیب آلومینات باریم- کلسیم با ترکیب $35BaO-15CaO-5Al_2O_3-10B_2O_3-35SiO_2$ (mol%) به عنوان ماده آبندی بکار برده شده است. یکی از معایب ممکن ترک خوردن در حین گرم شدن است و برای حل این معضل باید استحکام و چقرمگی شکست افزایش یابد که یک راه حل کامپوزیت کردن با نانوتیوب نیتريد بور می باشد [4].

نفوذ شیشه به مقدار کم در فصل مشترک با الکترودها سبب زیاد بودن نرخ نشست و نفوذ بیش از حد آن سبب کاهش کارکرد الکترودها می گردد. بکار بردن آبندی شیشه ای سنتی در مورد پیل های آند پایه دارای مسائل خاص مربوط به نفوذ شیشه است. به همین علت دو نوع ماده شیشه ای که دمای ذوب متفاوتی دارند بکار می روند، فرض می گردد که ذرات بزرگتر جلوی نفوذ بیش از حد شیشه مذاب را سد می کنند [5].

مزایا: آسان بودن آبندی کامل در اثر رفتار ویسکوز شیشه، آسانی و ارزانی کاربرد- تولید، گستره ترکیبی وسیع با خواص مطلوب و خواص شیشه سرامیک ها برای جلوگیری از کریستالی شدن.

معایب: شکننده بودن ساختار، محدود بودن سیستم های دارای ضریب انبساط حرارتی نزدیک به سایر اجزای SOFC، واکنش بعضی از شیشه ها با اجزای مجاور سلول سوختی بخصوص اتصال دهنده ها، تبخیر شدن سیلیکا، بورات و فلزات قلیایی در عین عملیات و مسموم شدن کاتالیست و واکنش با سایر اجزاء می دهند [5].

یکی از موانع تجاری شدن کاربرد پیل سوختی اکسید جامد با طراحی صفحه ای سخت بودن آبندی آنهاست. شیشه های سنتی یا شیشه- سرامیک ها به نظر می رسد که با توجه به پایداری دمای بالای کم و رفتار شکننده زیر

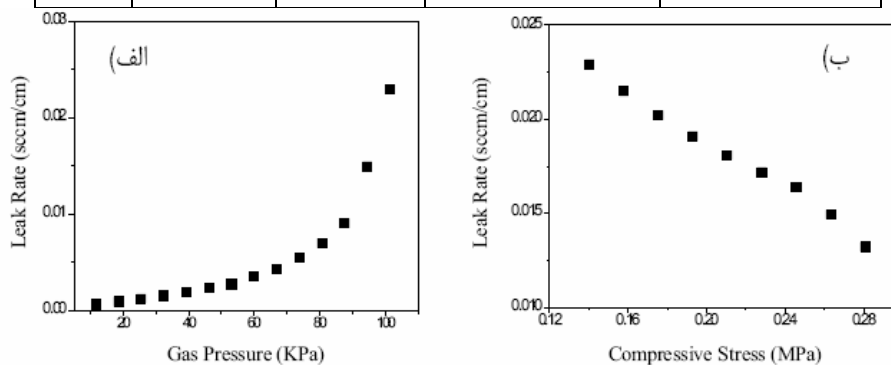
دمای انتقالی^۱، کاربردشان محدود باشد. در طراحی جدید آبنندی ساخت گسکت با استحکام، صلبی و خواص ترمومکانیکی بهتر انجام شده است. آبنندی کامپوزیتی شامل یک ماتریس شیشه ای و فازهای ثانویه استحکام دهنده گوناگونی نظیر الیاف سرامیکی و ذرات می باشد که می تواند کنترل کننده جریان ویسکوز ماتریس شیشه ای باشد شبیه آنچه در سیستم شیشه سرامیک رخ می دهد [6].

۳-۱- کامپوزیت شیشه ای با استفاده از شیشه پیرکس، ذرات آلومینا و فیبر آلومینا

خواص کامپوزیت شیشه ای با استفاده از شیشه پیرکس، ذرات آلومینا و فیبر آلومینا در جدول (۱) مشاهده می گردد. در تست طولانی مدت کارکرد آن در شکل (۲) مشاهده می شود که با افزایش فشار درونی نرخ نشت افزایش خواهد یافت، در جدول (۲) مقایسه نشت این نوع آبنندی با آبنندی از جنس تک کریستال موسکوویت هیبریدی آمده است [7].

جدول ۱- خواص مکانیکی آبنندی کامپوزیتی شیشه [7]

تافنس (Mpa.m0.5)	استحکام خمشی (Mpa)	مدول الاستیک	تخلخل باز (%)	دانسیته
۴,۹۹۳	۱۰۱,۴	۱۲۴۴۰	۵,۶۰۹	۸۸,۴۹۲



شکل ۲- تغییرات نرخ نشت: الف) با تغییر فشار درونی و ب) با تغییر فشار اعمالی [7]

در حالت کلی پذیرفته شده است که در آبنندی کامپوزیتی از جنس شیشه با اعمال فشار به علت کاربرد فیبرهای عمود بر راستای اعمال نیرو خواص مکانیکی و دانسیته بهبود خواهند یافت [7].

جدول ۲- مقایسه نشت این نوع آبنندی با آبنندی از جنس تک کریستال موسکوویت هیبریدی [7]

تنش فشاری (psi)	۱۰	۲۵	۵۰	۱۰۰
تک کریستال موسکوویت	-----	۰,۰۰۰۳۵۹	۰,۰۰۰۲۴۳	۰,۰۰۰۱۵۵
آبنندی کامپوزیت شیشه ای	۰,۰۱۳۲	۰,۰۱۳۲	۰,۰۰۰۹۳۱	-----

۲-۳- سیستم $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

کاربرد سیستم $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (BCAS) به همراه افزودنی های جزئی نظیر اکسید لانتانیم و اکسید روی برای متصل کردن اتصال دهنده/ الکترولیت و اتصال دهنده/ اتصال دهنده در جدول (۳) بررسی شده است. یک گروه از انواع این نوع آبیندی با ضریب انبساط حرارتی متفاوت در دو قسمت الکترولیت YSZ و FS (اتصال دهنده از جنس فولاد ضد زنگ فریتی) کاربرد دارد. در مورد فصل مشترک FS/FS یک آبیندی تک فاز با ضریب انبساط حرارتی نزدیک فولاد ضد زنگ به کار برده می شود [8].

جدول ۳- ترکیبات مختلف از سیستم (BCAS) [8]

کد نمونه	نسبت RO	آلومینا	اکسید سیلیسیم	دیگر عناصر
G2	۵۰,۳	۹,۶	۱۸,۸	B ₂ O ₃ La ₂ O ₃ ZnO
G5	۶۴,۸	۵,۵	۲۵,۳	
G9	۶۱,۷	۵,۱	۲۵,۳	
G10	۵۷,۸	۴,۸	۲۸,۱	
G11	۵۴,۲	۴,۷	۲۷,۸	

اکسید بور و سیلیکون به عنوان شیشه ساز مطرح اند. مواد اولیه بکار برده شده در ساخت شیشه ها عبارتند از: کربنات باریوم، کربنات کلسیم، آلومینا، نیترات لانتانیم، اکسید روی و اسید بوریک. با تغییر در محتوای اکسیدهای قلیایی خاکی می توان خواص شیشه های (BCAS) را کنترل کرد. با استفاده از غلظت زیاد یون قلیایی خاکی می توان به شیشه ای با ضریب انبساط حرارتی بالا و دمای انتقالی پایین رسید که برای ما مطلوب است. در زیر دمای انتقالی وقتی استک تا دمای اتاق سرد می شود، تنش ها فرم می گیرند و هرچه عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی بیشتر باشد میزان آنها بیشتر خواهد بود [8].

با توجه به هدایت یونی مربوط به مهاجرت یون های فلزات قلیایی خاکی مقاومت الکتریکی هر دو ترکیب با افزایش درجه حرارت کاهش خواهد یافت. در جدول (۴) چنانچه مشاهده می شود مقاومت G2 از G5 بالاتر است که مربوط به محتوای کمتر یون قلیایی خاکی موجود در آن می باشد. با این وجود برای G2 و G5 انرژی اکتیواسیون هدایت بیش از مقدار مورد نیاز در پیل سوختی است [8].

جدول ۴- مقاومت G2 و G5 در ۳ درجه حرارت مختلف [8]

نمونه	$\rho_{600}^{\circ}C$ $\Omega \text{ cm}$	$\rho_{700}^{\circ}C$ $\Omega \text{ cm}$	$\rho_{800}^{\circ}C$ $\Omega \text{ cm}$	انرژی اکتیواسیون (کیلو ژول مول)
۲	$1,73 \times 10^{-7}$	$2,94 \times 10^{-6}$	$3,65 \times 10^{-5}$	۲۲۵,۷
۵	$1,29 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-6}$	$7,32 \times 10^{-4}$	۱۸۵,۶

تمام ترکیبات جدول (۳) دارای اتصال فصل مشترک خوبی با YSZ هستند. در G5 در قسمتی که در تماس با FS است ترک های فصل مشترک و گسترش یافته درون بالک مشاهده می گردند. برای رفع این معضل ایجاد یک لایه مضاعف شامل G2 و G5 انجام شده است با کاربرد این لایه هیچگونه میکرو ترکی مشاهده نمی شود. جالب توجه است که با وجود کاربرد دو نوع ترکیب در شیشه ساختار یکنواخت حاصل می گردد [8].



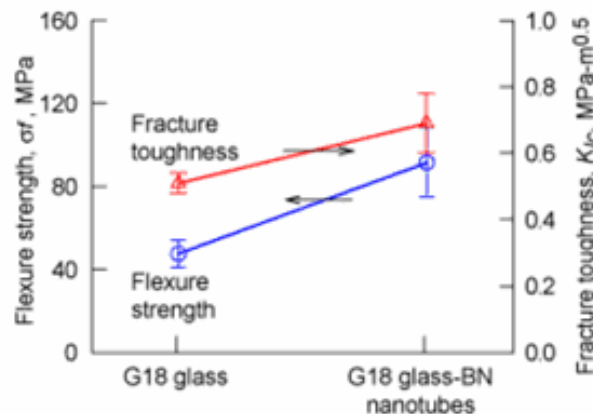
یکی از نگرانی‌های اضمحلال کارکرد در اثر واکنش آبنندی با اجزای پیل سوختی است. با وجود سازگار بودن آن با الکترولیت از لحاظ شیمیایی، غنی شدن فاز شیشه ای BAS از کروم حاصل از فصل مشترک اتصال دهنده/آبنندی در مدت زمان‌های طولانی کارکرد مشاهده می‌گردد که مربوط به احیای اکسید کروم فرم گرفته بر سطح فولاد ضد زنگ می‌باشد. واکنش شیمیایی از یک طرف منجر به چسبیدن محکم تر شیشه به اتصال دهنده می‌گردد و از طرف دیگر در اثر نفوذ یون‌های کروم از اتصال دهنده به شیشه سبب عدم پایداری اتصال دهنده می‌گردد. [8].

۳-۳- کامپوزیت آبنندی شیشه ای / نانوتیوب نیتريد بور

چنانچه در شکل (۳) مشاهده می‌گردد استحکام خمشی با کامپوزیت کردن تا ۹۰٪ بهبود می‌یابد. میزان افزایش چقرمگی شکست ۳۵٪ است. افزودن نانوتیوب نیتريد بور موجب کاهش میکروسختی و مدول الاستیک می‌شود [4]. شیشه آلومینوسیلیکاتی حاوی باریم و کلسیم تقویت شده با ۴٪ وزنی نانوتیوب نیتريد بور به روش پرس گرم تولید می‌شود. پخش مطلوب نانوتیوب نیتريد بور در فاز زمینه به همراه ایجاد فاز آمورف در کامپوزیت علاوه بر دست بودن فصل مشترک زیاد بین نانوتیوب نیتريد بور و ماتریس شیشه ای که می‌تواند تسهیل کننده فرآیند جوانه زنی و رشد باشد [9].

در حین انجام پرس گرم که دمایش زیر دمای انتقالی شیشه است کریستاله شدن رخ نمی‌دهد و فصل مشترک نانوتیوب و شیشه فاقد تخلخل و سایر عیوب است. اخیراً آبنندی‌های میکا و هیبرید میکا مطرح شده اند که مقاومت به سیکل‌های سرد شدن و گرم شدن دارا هستند ولی نرخ نشت در آنها زیاد است. علت تردی ماده روند خاصی میتنی بر افزایش استحکام خمشی با افزایش دانسیته مشاهده نمی‌گردد [9].

تافنس شکست در کامپوزیت به اندازه ۳۵٪ از ماده ساده بیشتر است که قابل مقایسه با کامپوزیت حاوی آلومینا یا زیرکونیا است. پل زدن و انحراف ترک مکانیزم‌های اصلی افزایش استحکام و چقرمگی شکست هستند. دانسیته نمونه کامپوزیتی کمتر و پراکندگی در آن بیشتر دانسیته از نمونه ساده است. مدول الاستیک کامپوزیت در حدود ۶۴ گیگاپاسکال است که از ۲۷ گیگاپاسکال برای ماده ساده کمتر است. سختی کامپوزیت از ماده ساده کمتر است [9].



شکل ۳- مقایسه استحکام و چقرمگی شکست شیشه و کامپوزیت [4]

۳-۴- آبیندی شیشه ای سیلیکات سدیم و سیلیکون

از روش سل-ژل برای سنتز ذرات کروی Na_2O-SiO_2 و سیلیکون آمورف بهره برده می شود. از روش ریخته گری نواری برای تولید ورقه های آبیندی شیشه ای استفاده می شود. نسبت (NS)/(S) باید از ۱ بزرگتر باشد تا نفوذ ناپذیری مناسب در برابر گاز حادث شود. آبیندی از جنس (NS) دارای عمق نفوذ بیشتر از ۱۵۰ میکرومتر است. افزودن (S) نفوذ را کاهش می دهد. عمق نفوذ را با تعیین نسبت سیلیکات سدیم / سیلیکون کنترل می کنند [5].

۳-۵- کامپوزیت شیشه- زیرکونیا

پودر های سرامیکی به ماتریس شیشه ای افزوده می شوند و یک آبیندی ایزوتروپیک حاصل می گردد که فاز غالب کریستالی انبساط حرارتی را محدود می کند و یک راه پیچ در پیچ برای نفوذ دشوار گاز ایجاد می شود. چقرمگی شکست و مقاومت به خزش بهبود می یابد. کنترل اندازه دانه در خواص کامپوزیت تولیدی بسیار حائز اهمیت است [10].

جزء اولیه این آبیندی های کامپوزیتی عبارتند از شیشه های آلومینو سیلیکاتی با حداقل محتوای فسفر و بور برای جلوگیری از تبخیر شدن آنها در طول عملیات. اکسید عناصر قلیایی خاکی برای افزایش ضریب انبساط به ترکیب اضافه می شوند. پودر زیرکونیا با سطح ویژه زیاد به عنوان فاز ثانویه به کار برده می شود. ترکیبات با بیش از ۷۰٪ فاز شیشه ای دانسیته بهتر از ۹۵٪ حاصل میکنند و انقباض زینترینگ آنها در حدود ۱۴٪ است. انقباض شیشه خالص ۱۳٪ می باشد و با زینتر در ۸۵۰ درجه سانتیگراد به دانسیته کامل می رسد [10].

۳-۶- آبیندی شیشه ای با استفاده از ذرات اکسید منیزیم به عنوان فیلر

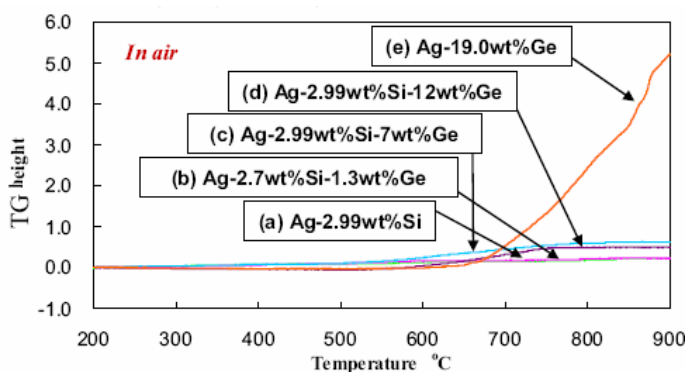
استفاده از فیلرهای فلزی نظیر اکسید منیزیم برای نزدیک کردن ضریب انبساط حرارتی، دمای انتقالی و تر کردن سطوح و اتصال در شیشه های بوروسیلیکاتی قلیایی و بوروسیلیکاتی قلیایی خاکی گزارش شده است. استفاده از شیشه سرامیک هایی با کریستالیزاسیون سریع و ضریب انبساط حرارتی نهایی بالا منجر به ایجاد باند جامد بدون تغییر در طول عملیات پیل سوختی می گردد نقطه ضعف این نوع فیلر رخ دادن واکنش های خوردگی در فصل مشترک شیشه- فلز است که آنالیز مکانیزم اتصال را مشکل می کند [11].

۳-۷- آبیندی فلزی

یکی دیگر از انواع آبیندی لحیم های فلزی هستند که از یک پرکننده برای آبیندی استفاده می کنند. ارزان ترین لحیم مورد استفاده نقره است که استفاده از آن در اتمسفر اکسیدی/احیایی سبب ناپایداری شیمیایی می گردد. مزایا: کمک فلز مذاب به آبیندی کامل، ساخت آسان و مقرون به صرفه، کنترل ترکیبی دقیق دستیابی به خواص مورد نظر و محدوده مجاز ضریب انبساط حرارتی بیشتر از آبیندی های صلب. معایب: هدایت الکتریکی لحیم و عدم سازگاری با شرایط کارکرد پیل سوختی [5].

۳-۸- آبیندی آلیاژی نقره سیلیسیم با هدایت بالا

آلیاژ نقره-سیلیسیم-ژرمانیم با ترکیب یوتکتیک در ساخت آبیندی های فلزی کاربرد دارد. عنصر آلیاژی ژرمانیم نیز به آن افزوده می گردد. نقش نقره افزایش هدایت الکتریکی در آلیاژ است. چنانچه در شکل (۴) مشاهده می شود، افزودن سیلیسیم به آلیاژ یوتکتیک نقره-ژرمانیم مقاومت اکسیداسیون را بهتر می کند. اکسیژن باقیمانده یا جذب شده در آلیاژ توسط سیلیسیم جذب می شود [5].



شکل ۴- مقاومت اکسیداسیون ترکیبات مختلف [5]

۳-۹- آبیندی دولایه ای نقره/سیلیسیم/ژرمانیم و سیلیکات سدیم/سیلیکون

آبیندی دولایه ای ساخته شده از نقره/سیلیسیم/ژرمانیم و سیلیکات سدیم/سیلیکون است به علت عدم وجود ترک در فصل مشترک آبیندی فلزی/آبیندی شیشه، در میکرو پیل های سوختی با عملکرد بالا از یک ساختار دولایه ای شامل شیشه عایق و آلیاژ با هدایت بالا یک فصل مشترک با هدایت زیاد ایجاد خواهد کرد [5].

۴- آبیندی هیبریدی متشکل از میکا و شیشه

راه های نشت عمدتاً بین لایه میکا و فصل مشترک آن با لایه فلزی اتصال دهنده واقع اند و از بین لایه های میکا می باشند. با این که اضافه کردن میان لایه های شیشه ای موجب کاهش نرخ نشت در کوتاه مدت می شود این نگرانی موجود است که این مواد شیشه ای نتوانند سیکل حرارتی گرم و سرد شدن را بدون ایجاد واکنش های ناخواسته در آبیندی هیبریدی تحمل کنند [2]. در آبیندی هیبریدی میکا بعد از عملیات طولانی و قرار گرفتن در معرض سیکل حرارتی واکنش های فصل مشترکی ناچیزی رخ خواهد داد. امکان شکسته شدن میان لایه های شیشه ای در اثر تکرار سیکل حرارتی وجود دارد که از طلا و نقره به عنوان میان لایه در هیبرید با میکا برای جبران این معضل استفاده شده است. هیبرید میکا-نقره دارای نرخ نشت بیشتری نسبت به هیبرید میکا-شیشه است. تلاش در جهت کاهش راه های نشت بین لایه های میکا با تلفیح لایه های میکای فولگوپیت^۱ سبب شده است که نرخ نشت دو مرتبه مقداری کاهش یابد. نکته قابل توجه پایدار نبودن ماده نفوذ داده شده در شرایط واقعی

1 Folgophite



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



کارکرد پیل سوختی مثلا در اثر انجام واکنش های ناخواسته است. با افزایش فشار مکانیکی، افزایش دما و کاهش زبری سطح نرخ نشت کم می شود ولی حساسیت سیستم به افزایش فشار در فشار های زیاد کم است [2].

۵- جمع بندی

آبندی به منظور جلوگیری از اختلاط ناخواسته اکسیژن و سوخت به کار می رود که باید در ضمن عایق بودن در برابر عبور جریان الکتریسته، دارای مقاومت شیمیایی و مکانیکی مطلوب باشد. معیوب شدن آبندی به شدت بازده و عمر سیستم را کاهش می دهد. در این مطالعه انواع، خواص، مزایا . معایب انواع آبندی های فشاری و صلب که هر یک زیرشاخه های خاص خود را دارا هستند مورد بررسی قرار گرفتند. امروزه کاربرد انواع آبندی های کامپوزیتی با خواص مطلوب کاربرد چشمگیری یافته است.

تشکر و قدردانی

از حمایت های مالی سازمان انرژی های نو ایران (سانا) در انجام این پژوهش قدردانی می گردد.

منابع

- 1- S. Pyke, et al., (2002), Planar SOFC Technology: Stack Design and Development for Lower Cost and Manufactureability, Technical Report, ALSTOM, France.
- 2- Ch. K. Green, (2007), Development of a Leakage Model for Solid Oxide Fuel Cell Compressive Seals, Ph. D. thesis, Georgia Institute of Technology, USA.
- 3- D. Herman, (2002), Assessment of Solid Oxide Fuel Cell Technology, Techcal Report, EPRI solutions, USA.
- 4- N. Bansal et al, Boron Nitride Nanotubes-Reinforced Glass Composite (2006), J. Am. Ceram. Society, 89,388-390.
- 5- S. Suda et al, Boron Development of Insulating and Conductive Seals for Controlled Conduction Paths (2007), ECS Transactions, 7, 2437-2442.
- 6- H. Lee et al, Performance and Reliability Improvement of Planar SOFC Stack with Advanced Design of Unit Cell and Sealing (2007), EUCALYPTUS Transactions, 7, 295-300.
- 7- H. Lee et al, Novel Design of Compressed Seal Gasket with Higher Thermo-Mechanical Stability (2007), EUCALYPTUS Transactions, 7, 2103-2110.
- 8- S. Ghosh et al, Tailor made BaO CaO Al₂O₃ SiO₂ based glass Sealant for Anode Supported Planar SOFC (2007), EUCALYPTUS Transactions, 7, 2443-2452.
- 9- S. Chui et al, Mechanical Behaviour of SOFC Seal Glass-Boron Nitride Nanotubes composite (2007), Advances in Solid Oxide Fuel Cells II , Am. Ceram. Soc., 305-314.
- 10- J. Jayjohn et al, Composite seal development and Evaluation (2007), Advances in Solid Oxide Fuel Cells II , Am. Ceram. Soc., 2735-287.
- 11- K. Nielsen et al, Mechanical Behaviour of Glassy composite seals for IT-SOFC application (2007), Advances in Solid Oxide Fuel Cells II ,Am. Ceram. Soc., 410-419.