

بررسی خواص فولاد زنگ‌نزن کروفر تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی برای استفاده در صفحات اتصال‌دهنده پیل‌های سوختی اکسید جامد

محمد رضوانی*، کیوان رئیسی و فتح اله کریم‌زاده
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱/۱۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۳/۱۶)

چکیده - در این پژوهش به بررسی خواص فولاد زنگ‌نزن کروفر تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی که به عنوان صفحات اتصال‌دهنده ی اکسید جامد استفاده می‌شود، پرداخته شده است. این آلیاژ پس از مخلوط شدن یودرهای مورد نظر و آلیاژسازی به مدت ۶۰ دقیقه برای ایجاد نمونه‌های چگالی بالا از روش سنتز کردن جرقه-پلازما در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با اعمال تنش ۱۰ مگاپاسکال در مدت ۶۰ دقیقه استفاده شد. برای رسیدن به خواص مطلوب شامل مقاومت الکتریکی، تنش و مقاومت به اکسیداسیون بالا تعدادی از نمونه‌های روش رسوب‌دهی الکتریک چگالی بالا، آمپر بر متر مربع در مدت ۶۰ دقیقه -کیالت داده شدند. در ادامه با توجه به خواص یک صفحه اتصال‌دهنده در یک اکسید داشته باشد، مقاومت به اکسیداسیون و مقاومت الکتریکی، دار و بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. رفتار اکسیداسیون، دار و بدون پوشش در مدت زمان اکسیداسیون ۶۰ ساعت در هوا در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد از هر دو روش، روی نکرد و نمودار آن به صورت سه بود. مقاومت الکتریکی بدون پوشش در محدوده ۰/۰۰ - ۰/۰۰ اهم بر متر مربع بود. کم‌ترین مقاومت الکتریکی در بعد از ۶۰ ساعت اکسیداسیون به مقداری کم از نمونه متناظر بدون پوشش خود رسید. آلیاژ تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی در مقایسه با آلیاژ تجاری تولید شده روش ریخته‌گری، رفتار اکسیداسیون مشابهی را پس از ۶۰ ساعت اکسیداسیون از خود نشان داد اما نمونه تولید شده روش آلیاژسازی مکانیکی مقاومت الکتریکی به مراتب کم‌تری از نمونه‌های تجاری خود دارا بود.

واژگان کلیدی: اکسید جامد، صفحات اتصال‌دهنده، آلیاژسازی مکانیکی، اکسیداسیون، مقاومت سطح و ژه

Evaluation of Properties of Crofer Stainless Steel Produced by Mechanical Alloying for Using as Interconnect Plates of Solid Oxide Fuel Cells

M. Rezvani*, K. Raeissi and F.L. Karimzadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran.

*مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: mohammadrezvani1368@gmail.com

Abstract: This study has examined the properties of Crofer 22APU stainless steel produced by mechanical alloying for using as interconnect plates in solid oxide fuel cells. This alloy was produced by mixing the source powders and mechanical alloying for 40 hours. For creating a sample with high density, spark-plasma sintering was applied at 1100 °C and 50 Mpa stress for 10 minutes. To achieve the desired properties such as low electrical resistance and high oxidation resistance, a number of samples were coated by manganese-cobalt using electrodeposition technique at current density of 150 mA/cm² for 40 minutes. Then, considering the properties required for an interconnect plate of solid oxide fuel cell, oxidation resistance and electrical resistance of the coated and uncoated samples were investigated. Oxidation behavior of the coated and uncoated samples, after 100 hours oxidation in air at 800°C did not follow any rule and its curve was a sinus type. The electrical resistance of uncoated samples was in the range of 0.1-0.2 mOhm.cm², but the electrical resistance of the coated samples after 100 h oxidation reached to a less amount than that of the corresponding uncoated ones. The alloy produced by mechanical alloying method, compared with commercial ones produced by casting methods, showed similar oxidation behavior after 100 h oxidation, but it had a surface electrical resistance far less than its commercial ones.

Keywords: Solid oxide fuelcell, Interconnect plate, Crofer22APU, Mechanical alloying, Oxidation, Area specific resistance

۱- مقدمه

می‌کند و باعث نزدیک شدن به خواص مورد نظر مثل افزایش مقاومت اکسیداسیون و کاهش مقاومت الکتریکی آلیاژ می‌شود. البته باید خاطر نشان کرد که این لایه اکسید اسپینلی از رشد لایه اکسیدی به طور کامل جلوگیری نخواهد کرد. به همین دلیل لازم است که از یک پوشش مناسب نظیر پوشش اسپینلی منگنز-کبالت استفاده کرد [۳-۵]. ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer22APU در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

گستره دمایی برای ذوب این آلیاژ برحسب درجه سانتی‌گراد ۱۵۳۰ (مذاب) - ۱۵۱۰ (جامد) است [۶-۸]. با در نظر گرفتن مقاومت به اکسیداسیون خوب این آلیاژها باید بالا بودن مقاومت الکتریکی پوسته اکسیدی را نیز مدنظر قرار داد. در آلیاژهایی که فقط اکسید کروم روی آنها تشکیل می‌شود، این امر باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی و مقاومت الکتریکی می‌شود ولی استفاده از آلیاژهای مدرن و جدید مثل Crofer22APU با تشکیل اکسید منگنز-کروم بر روی اکسید کروم باعث کاهش مقاومت الکتریکی و همچنین ضریب انبساط حرارتی می‌شود [۹]. به علت وجود عناصر زیاد در این آلیاژ و متفاوت بودن فشار بخار آنها نمی‌توان از روش‌های معمول ریخته‌گری برای تولید این آلیاژ استفاده کرد. تولید این آلیاژ به روش ذوب و ریخته‌گری انحصاراً توسط یک شرکت آلمانی صورت می‌پذیرد، به همین دلیل می‌توان برای تولید آن از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده

پیل‌های سوختی وسایل تبدیل انرژی هستند و انرژی شیمیایی سوخت را از طریق انجام جداگانه دو نیم واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون و احیاء، مستقیماً به جریان برق تبدیل می‌کنند [۱]. یک پیل سوختی از الکتروود آند (در ارتباط با سوخت)، الکتروولیت و الکتروود کاتد (در ارتباط با اکسیدان) تشکیل شده است. در بین انواع این پیل‌ها می‌توان به پیل‌های سوختی اکسید جامد اشاره کرد. پیل‌های سوختی اکسید جامد در دمای تقریباً بالایی (حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) کار می‌کنند که باعث شتاب بخشیدن به واکنش‌های الکتروودی می‌شود [۲]. در پیل‌های سوختی برای افزایش بازدهی در بین هر مجموعه سلول، یک صفحه اتصال‌دهنده قرار می‌گیرد که این صفحات به دو دسته سرامیکی و فلزی تقسیم‌بندی می‌شوند. برای کاهش دمای کاری پیل به جای صفحات سرامیکی می‌توان از صفحات فلزی استفاده کرد که یکی از بهترین آنها فولادهای زنگ‌نزن فریتی هستند که بهترین تطابق ضریب انبساط حرارتی را با دیگر اجزای پیل دارند. البته خصوصیات دیگری را که باید مد نظر قرار داد شامل مقاومت به اکسیداسیون بالا و مقاومت الکتریکی سطحی پایین است. در این بین، فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer22APU به دلیل تشکیل لایه اکسیدی اسپینلی منگنز-کروم در دمای نزدیک به ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی اکسید کروم، از ضخیم شدن پوسته اکسیدی جلوگیری

کرد. یکی از مزایای این روش برای تولید این آلیاژ این است که در دمای پایین (دمای اتاق) می‌توان آن را تولید کرد. بعد از تولید آلیاژ به این روش، برای پرس کردن پودر می‌توان از پرس تک محوره، پرس ایزواستاتیک سرد و پرس در دمای بالا استفاده کرد. یکی از روش‌های پیشرفته برای تبدیل نمونه‌های پودری به نمونه‌های با چگالی بالا، استفاده از روش سینترکردن جرقه-پلازما^۱ است. روش سینترکردن جرقه-پلازما به این صورت است که ابتدا پودر مورد نظر داخل قالب گرافیتی ریخته می‌شود و سپس جریان پالس مستقیم از درون قالب گرافیتی عبور می‌کند. به دنبال آن، جریان نیز از پودرهای داخل قالب عبور می‌کند و سپس حرارت داخل قالب ایجاد می‌شود (برخلاف پرس داغ که حرارت توسط ابزارآلات خارجی به دست می‌آید)، بنابراین سرعت حرارت دهی و سرد کردن در این روش در حدود چند دقیقه صورت می‌گیرد. این کار هم چگالی کافی ارائه می‌دهد و هم از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند [۱۰]. محافظت بیش‌تر از اتصال‌دهنده می‌تواند توسط اعمال یک پوشش بر سطح انجام گیرد. پژوهش‌های اخیر بر روی ایجاد پوشش‌های محافظ-رسانا متمرکز شده‌اند.

روش‌های بسیاری برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ‌نزن فریتی به کار گرفته شده‌اند. این روش‌ها شامل آبکاری الکتریکی [۱۱، ۱۲]، رسوب الکتروشیمیایی آندی [۱۳]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده [۱۴، ۱۵] است. تشکیل کرومیا روی Crofer22APU باعث می‌شود که هدایت الکتریکی آن کاهش یابد. به همین دلیل پوششی که هدایت الکتریکی خوبی داشته باشد روی سطح آلیاژ اعمال می‌شود که افزایش هدایت الکتریکی لایه‌های سطحی را در پی خواهد داشت و از تبخیر اکسیدکروم نیز جلوگیری خواهد کرد. تبخیر اکسید کروم به صورتی است که در دمای بالا (نزدیک ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر)، اکسید کروم به فاز فراری مثل CrO_3 که یک فاز گازی است تبدیل و از ساختار خارج می‌شود. پوشش اکسید-منگنز-

کبالت $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ که یک اسپینل است) هدایت الکتریکی عالی، پایداری حرارتی بالا و پایداری ساختاری بسیار خوبی دارد و هم‌چنین ضریب انبساط حرارتی آن منطبق با فولادهای زنگ‌نزن فریتی است. اما به هر حال نفوذ کروم، آهن و اکسیژن از درون این لایه امکان پذیر است که باعث تشکیل لایه کرومیا در فصل مشترک زیر لایه/پوشش خواهد شد و در نتیجه مقاومت الکتریکی سطحی ویژه^۲ به مرور زمان افزایش خواهد یافت. این پوشش حفاظتی از تبخیر کروم جلوگیری خواهد کرد، اما نه به‌طور کامل و میزان آن به تاریخچه حرارتی و ریزساختاری آن پوشش بستگی دارد [۱۶]. ضخامت این پوشش‌ها از کم‌تر از یک میکرومتر تا ۲۰ میکرومتر متغیر است [۱۷]. البته پوشش‌های دیگری مثل اکسید فلزات فعال شیمیایی همانند اکسید لانتانیم و یا پوشش‌های دولایه (پوشش اسپینلی منگنز-کبالت و اکسید فلزات فعال شیمیایی) استفاده می‌شود که پوشش اسپینلی منگنز-کبالت به دلیل مقرون به‌صرفه‌تر بودن بیش‌تر کاربرد دارد. به علت نفوذ داخلی یون‌های اکسیژن، پوسته اکسیدی کرومیا بازر در زیر لایه حفاظتی رشد می‌کند، اما با سرعت خیلی کم‌تر از هنگامی که آلیاژ بدون پوشش است [۱۸]. تاکنون امکان ساخت صفحات اتصال‌دهنده پیل سوختی از آلیاژ کروفر به‌روش آلیاژسازی مورد بررسی قرار نگرفته است. روش آلیاژسازی مکانیکی دارای مشکلاتی که روش‌های ذوب و ریخته‌گری برای تولید آلیاژهای پیشرفته با آن مواجه‌اند، نیست. لذا هدف از این پژوهش، تولید نمونه حجیم از آلیاژ کروفر به‌روش آلیاژسازی مکانیکی و ارزیابی خواص نمونه‌های حاصل برای کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آلیاژسازی مکانیکی

در این مرحله پودر عناصر مورد نظر برای تولید آلیاژ Crofer22APU با درصد‌های معین که قبلاً در جدول ۱ اشاره شد،

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ Crofer22APU (مقادیر بر حسب در صد وزنی هستند) [۲]

	Fe	Cr	Mn	Si	Cu	Al	Ti	La	C	P	S
کمینه (%)		۲۰/۰	۰/۳۰	-	-	-	۰/۰۳	۰/۰۴	-	-	-
باقیمانده											
بیشینه (%)		۲۴/۰	۰/۸۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۲

جدول ۲- مشخصات پودرهای مورد استفاده

پودر	خلوص (%)	اندازه ذرات (میکرومتر)	شرکت سازنده
آهن	خلوص بالا	<۱۰	مرک آلمان
کروم	+۹۹	۱۵۰	مرک آلمان
منگنز	+۹۹	۱۵۰	مرک آلمان
سیلیسیم	+۹۹	پودر ریز	مرک آلمان
آلومینیوم	+۹۹	پودر ریز	مرک آلمان
مس	+۹۹	پودر ریز	مرک آلمان
تنگستن	+۹۹	<۲۰	مرک آلمان
تیتانیوم	+۹۸	پودر ریز	مرک آلمان
لانتانیم	-	درون روغن	فلوکا

استوانه‌ای از جنس فولاد سردکار با فشارهای ۵۶۶ و ۷۰۰ مگاپاسکال و سینتر در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در اتمسفر خنثی استفاده شد. اما چون نمونه با چگالی بالایی ایجاد نشد، در نهایت از روش پرس و سینتر کردن جرقه-پلازما استفاده شد. در این روش، نمونه‌ای با چگالی ۹۵ درصد در یک قالب استوانه‌ای گرافیتی در مدت ۱۰ دقیقه تحت تنش ۵۰ مگاپاسکال در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. در ادامه برای اطمینان از تک فاز بودن قطعه فولاد حاصل شده، از الگوی پراش اشعه ایکس و نیز برای تحلیل عنصری از کوآتومتری و روش طیف‌سنجی پراش الکترونی^۴ استفاده شد.

۲-۳- فرایند پوشش دهی

بعد از تولید نمونه‌ای با چگالی بالا که به شکل استوانه‌ای با

با ذکر مشخصات در جدول ۲ در یک فنجان با جنس فولاد سردکار و گلوله‌هایی از جنس فولاد بلبرینگ ریخته شد. نسبت گلوله‌ها به پودر ۱:۱۰ انتخاب شد. گلوله‌ها قطری برابر با ۲ سانتی‌متر و جرمی برابر با ۳۲ گرم داشتند. برای جلوگیری از اکسیداسیون پودرها، تمام این پودرها در یک گلوباکس^۳ با اتمسفر آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ به داخل فنجان اضافه شد و برای حفظ اتمسفر فنجان از یک واشر لاستیکی نیز استفاده شد. در ادامه، فنجان آماده شده در یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای قرار داده شد و با سرعت ۳۶۰ چرخش در دقیقه به مدت ۴۰ ساعت آلیاژسازی صورت گرفت.

۲-۲- پرس و سینتر کردن

برای به دست آوردن نمونه‌ای چگال از پودر حاصل از آلیاژسازی مکانیکی، ابتدا از پرس سرد در یک قالب فلزی

جدول ۳- مواد و مقدار مورد نیاز برای ایجاد حمام

پوشش دهی [۱۹]

غلظت در آب (مولار)	ماده (پودر)
۰/۱	اسید بوریک (H_3BO_3)
۰/۷	گلوکونات سدیم ($NaC_6H_{11}O_7$)
۰/۱	سولفات کبالت ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)
۰/۵	سولفات منگنز ($MnSO_4$)
۰/۱	سولفات آمونیوم ($(NH_4)_2SO_4$)

سانتی گراد به مدت زمان‌های ۰، ۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند و در هر کدام از این زمان‌ها یک نمونه پوشش دار و یک نمونه بدون پوشش از کوره خارج شد و تغییرات وزن (افزایش وزن) حاصل از اکسیداسیون برای هر نمونه اندازه گیری شد. در پایان، نمودار اکسیداسیون نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش رسم شد و ثابت اکسیداسیون برای هر دو نوع نمونه به دست آمد. برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها و ضخامت پوشش و لایه‌های اکسیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش بعد از اکسیداسیون نیز از الگوی پراش اشعه ایکس استفاده شد.

۲-۵- مقاومت الکتریکی سطحی

بعد از آزمون اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش اندازه‌گیری و نمودار آن بر حسب زمان اکسیداسیون رسم شد. در این روش از یک منبع جریان ثابت با چگالی جریان میلی آمپر بر سانتی متر مربع استفاده شد و ولتاژ توسط ولت متر در هر ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مقاومت، چهار سیم پلاتینی به یک طرف نمونه‌ها که پولیش شده بودند، جوش داده شد که از طریق دو تای آن‌ها ولتاژ اعمال شد و از دو تای دیگر جریان به عنوان پاسخ خوانده شد. با استفاده از قانون اهم،

ارتفاع ۱۵ و قطر ۱۵ میلی متر بود، ۱۲ نمونه با برش‌های نازک توسط وایرکات به دست آمد. سطوح همه این نمونه‌ها با سنباده شماره ۲۴۰ ساییده شده، سپس با آب و صابون شسته شدند و به مدت ۲۰ دقیقه در الکل با دستگاه فراصوت در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد تمیزکاری سطحی شدند. در پایان برای بالا بردن فعالیت سطح و در پی آن بالا بردن چسبندگی پوشش، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه در محلولی حاوی ۷۰ درصد آب، ۲۵ درصد اسید کلریدریک و ۵ درصد اسید نیتریک قرار داده شده و سپس در حمام پوشش دهی قرار گرفتند. اجزا و مقدار مواد مورد استفاده برای تهیه حمام پوشش دهی در جدول ۳ آمده‌اند. برای تهیه این محلول، ابتدا اسید بوریک در آب دو بار تقطیر ریخته شد و به کمک هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. پس از انحلال کامل، گلوکونات سدیم به عنوان کیلیت کننده (که مهارکننده یون‌های فلزی است و مانع از باقی ماندن و آزاد ماندن یون‌های فلزی در آب می‌شود) به محلول اضافه شد تا به صورت کامل حل شود و سپس سولفات کبالت به محلول اضافه شد و هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. بعد از آن ۲۴ ساعت به محلول استراحت داده شد تا کیلیت شدن یون‌ها به طور کامل صورت گیرد. پس از آن سولفات منگنز و سولفات آمونیوم هم‌زمان به حمام اضافه شدند و سپس ۲۴ ساعت به محلول استراحت داده شد. پس از آن حمام توسط اسید سولفوریک رقیق در ۳ تنظیم شد. برای پوشش دهی از دو آند گرافیتی در طرفین نمونه استفاده شد که به قطب مثبت و نمونه مورد نظر به قطب منفی متصل شد و با چگالی جریان‌های ۱۵۰ و ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، به مدت زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه پوشش دهی انجام شد. در ادامه برای بررسی مورفولوژی پوشش و ضخامت پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

۲-۴- فرایند اکسیداسیون

۱۲ نمونه (۶ نمونه پوشش دار و ۶ نمونه بدون پوشش)، در کوره عملیات حرارتی با اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰ درجه

مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌ها به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تولید آلیاژ Crofer22APU به روش آلیاژسازی مکانیکی

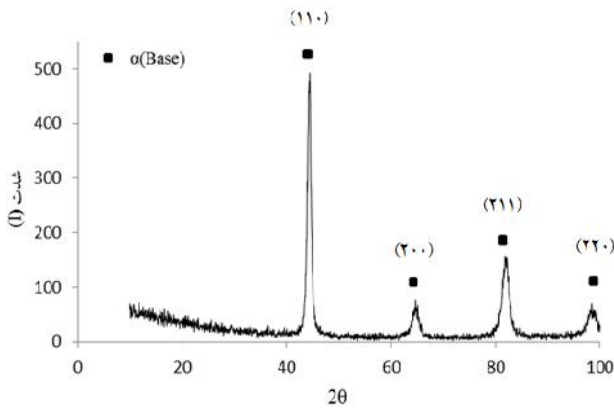
در این مرحله بعد از ۴۰ ساعت آلیاژ سازی برای اطمینان از ایجاد فاز فریت از الگوی پراش ایکس استفاده شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. با استفاده از نرم افزار X-Pert مشخص شد که هیچ اکسیدی در پودر وجود ندارد و فاز موجود کاملاً فریت است. با استفاده از نرم افزار Sigma Plot و X-Pert و رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۱) [۲۰]، اندازه کریستالیت‌های ذرات آسیاب شده در حدود ۳۵ نانومتر تخمین زده شد.

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

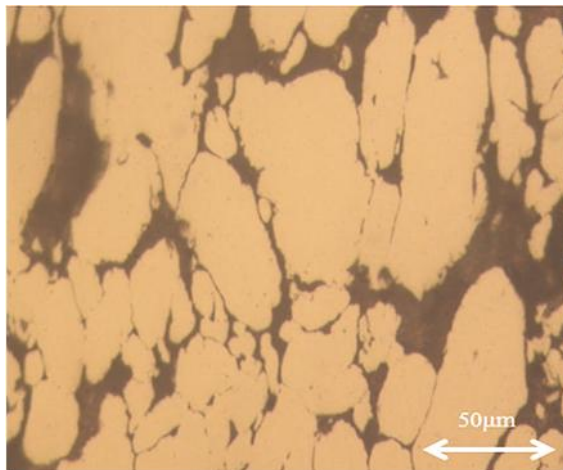
در این رابطه، طول موج اشعه ایکس، d اندازه دانه، A ثابت (معمولاً $A=1$)، پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و زاویه براگ است.

۳-۲- پرس و سینتر کردن

پودر فولاد زنگ‌نزن فریتی خاصیت پرس پذیری بسیار پائینی دارد، به همین دلیل علیرغم به کار بردن شرایط مختلف پرس و سینتر، پودرها پرس نشده، به صورت لایه لایه از یکدیگر جدا شدند. برای پرس پذیری بهتر از بایندر پلی ونیل الکل^۵ با ترکیب شیمیایی C_2H_4O استفاده شد. این ماده در دمایی حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد تبخیر می شود و به همین دلیل پس از سینتر کردن در نمونه باقی نمی ماند اما با خارج شدن از ساختار باعث ایجاد تخلخل می شود. بهترین نتیجه با آنیل کردن پودر به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و سپس پرس کردن همراه با ۳/۵ درصد بایندر و با نیروی ۱۳ تن (در قالبی با جنس فولاد سردکار و قطر ۱۵ میلی متر) و سپس سینتر کردن به مدت ۱ ساعت در خلأ با فشار 10^{-3} Torr به دست آمد. تصویر میکروسکوپی نوری نمونه حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر مشاهده می شود که نمونه



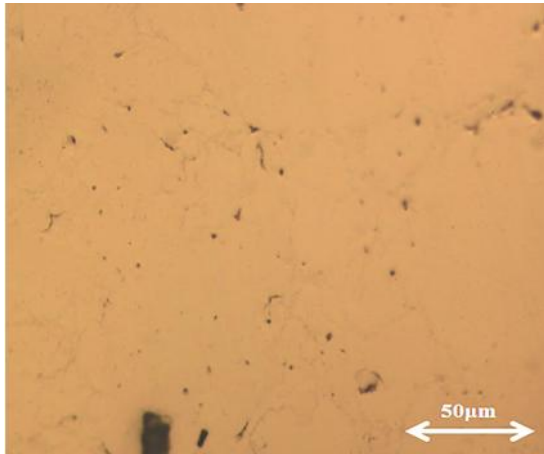
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس از پودر آلیاژسازی مکانیکی شده به مدت ۴۰ ساعت



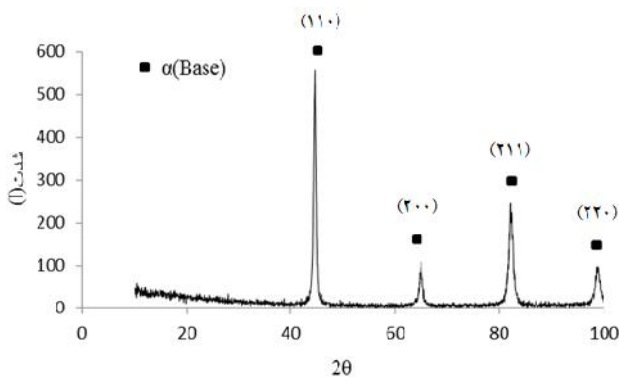
شکل ۲- تصویر میکروسکوپی نوری از پودر فولاد زنگ‌نزن کروفر ۲ ساعت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و سپس پرس شده با ۱۳ تن نیرو همراه با ۳/۵ درصد بایندر پلی ونیل الکل، ۱ ساعت سینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر خنثی (خلأ)

حاوی تخلخل و ترک است. برای به دست آمدن نمونه‌ای ایده‌آل باید حداقل چگال شدن نمونه ۹۴ درصد باشد، این در حالی است که این نمونه، حدود ۷۰ درصد چگال شده است.

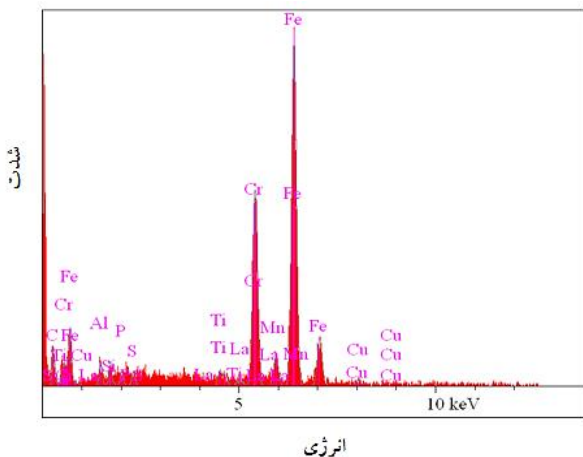
در ادامه به جای سینتر کردن معمولی از روش سینتر کردن جرقه- پلاسما استفاده شد. این نمونه در مدت زمان ۱۰ دقیقه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و با تنش ۵۰ مگاپاسکال ایجاد



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه سینترشده با جرقه-پلازما در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۱۰ دقیقه و با تنش ۵۰ مگاپاسکال



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه SPS شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۱۰ دقیقه و با تنش ۵۰ مگاپاسکال



شکل ۵- الگوی طیفسنجی پراش الکترونی از نمونه آلیاژی Crofer22APU بعد از عملیات پرس و سینتر شده (تحلیل پنجره‌ای)

شد که تصویر میکروسکوپی آن در شکل ۳ آمده است. این روش ایده‌آل بوده و برای سینتر کردن نمونه‌های پودری به‌طور هم‌زمان از دما، فشار و میدان الکترومغناطیسی استفاده می‌کند. سینتر شدن این نمونه‌های پودری بسیار ترد در زمان‌های کوتاه و تنش‌های پایین و دماهای کم‌تر از دمای سینتر معمولی، فقط حاصل پلاسمایی است که بین ذرات پودر در حین اعمال یک پالس جریان مستقیم بین ذرات ایجاد می‌شود [۱۰]. این روش نمونه‌هایی با چگالی حدود ۹۵ درصد که مطلوب است، ایجاد کرده است.

برای مطمئن شدن از اینکه در حین عملیات پرس و سینتر کردن، پودر دچار اکسیداسیون نشده است، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاصل به‌دست آمد (شکل ۴). چنانچه از این الگو مشخص است، نشانه‌ای از وجود پیک‌های اکسید نمایان است.

بعد از پرس شدن پودر، برای مشخص شدن اینکه آیا درصد عناصر در آلیاژ تولید شده با مقادیر مورد نظر (جدول ۱) تطابق دارد، آزمون کوانتومتری (جدول ۴) روی نمونه انجام شد.

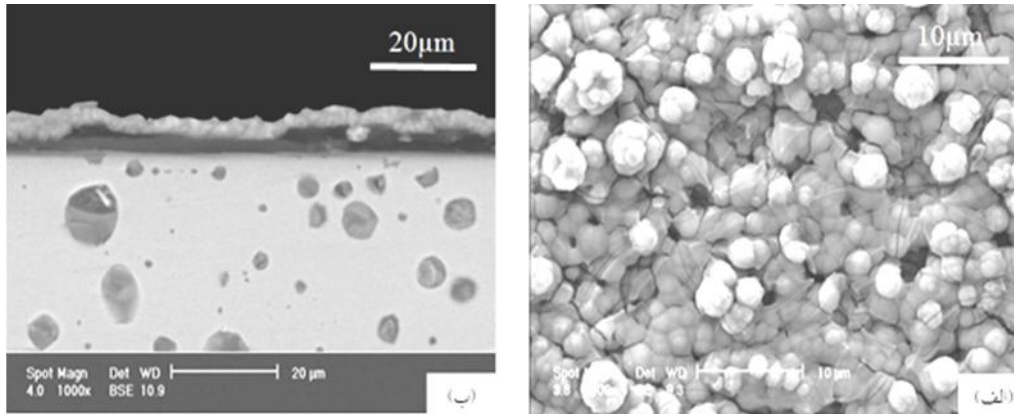
به دلیل اینکه عنصر لانتانیم در دسته بندی فولادهای فریتی برای نرم افزار دستگاه کوانتومتری تعریف نشده بود، برای اطمینان از وجود این عنصر در آلیاژ تولید شده از تکنیک طیفسنجی پراش الکترونی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود، مقدار لانتانیم با احتساب ناخالصی‌ها، حدود ۰/۲ درصد تخمین زده می‌شود. هم‌چنین مطابق با جدول ۴، بقیه عناصر آلیاژ در رنج مورد نظر (جدول ۱) هستند. علت وجود پیک کربن در تحلیل طیفسنجی پراش الکترونی شاید به دلیل نفوذ کربن از قالب گرافیتی به داخل نمونه در مرحله پرس با روش سینترکردن جرقه- پلازما باشد.

۳-۳- عملیات پوشش‌دهی

همان‌طور که قبلاً گفته شد، یکی از بهترین پوشش‌ها برای صفحات اتصال‌دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد پوشش

جدول ۴- درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ Crofer22APU به دست آمده توسط آزمون کوانتومتری

	Fe	Cr	Mn	Si	Al	Cu	Ti	C	P	S
درصد وزنی	۷۳/۹۵	۲۳/۴۶	۰/۶۵	۰/۵۹۵	۰/۴۸۷	۰/۴۹	۰/۲۳۷	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۸۳	۰/۰۰۰۴۷



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۲۰ دقیقه: الف) سطح پوشش و ب) سطح مقطع پوشش

جدول ۵- درصد اتمی عناصر منگنز و کبالت به دست آمده توسط روش طیفسنجی پراش الکترونی در پوشش های اعمال شده با چگالی جریان های ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

i(mA/cm ²)	Mn	Co
۱۵۰	۴۰	۶۰
۲۰۰	۴۸	۵۲
۲۵۰	۱۰	۹۰

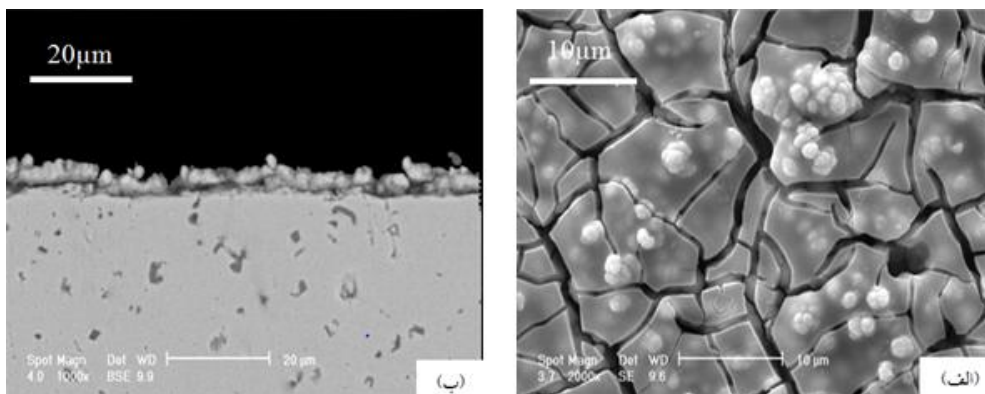
۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می دهد. مشخص است که پوشش، دارای تخلخل و ترک (شکل ۶-الف) است که این از مشخصه این نوع از پوشش ها است. ضخامت پوشش به صورت میانگین حدود ۸ میکرومتر است (شکل ۶-ب). در ادامه، نمونه ها با چگالی جریان ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع نیز پوشش داده شدند. با توجه به شکل ۷-الف مشخص است که پوشش دارای تخلخل و ترک بیش تری نسبت به چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (شکل ۶-الف) است. ضخامت پوشش به صورت میانگین حدود ۱۰ میکرومتر (شکل ۷-ب)

اسپینلی منگنز-کبالت است که به روش رسوب دهی الکترونیکی قابل اعمال است [۱۹]. پس از تولید فولاد زنگ نزن فیتی Crofer22APU، لازم است که روی نمونه ها پوشش اسپینلی منگنز-کبالت داده شود.

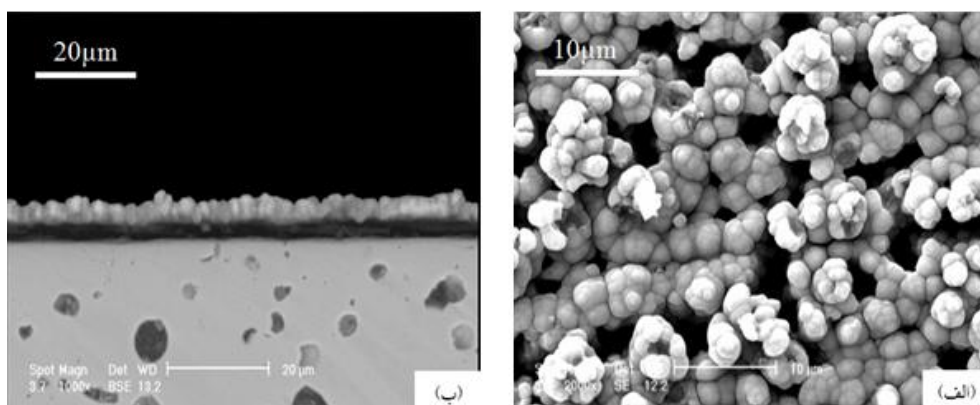
قبل از پوشش دهی، آماده سازی سطح صورت گرفت و پوشش دهی به مدت ۲۰ دقیقه در چگالی جریان های ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام گرفت. پس از آزمون طیفسنجی پراش الکترونی، مقدار عناصر کبالت و منگنز در هر سه چگالی جریان به دست آمد که در جدول ۵ نمایش داده شده است.

همان طور که گفته شد، به دلیل اینکه این پوشش ها دارای تخلخل زیادی بوده و ضخامت کمی دارند، پیک های زیر لایه و هم چنین اجزای محلول به دام افتاده در این حفره ظاهر شده اند. اما چون فقط درصد منگنز و کبالت در این آزمون مهم اند، لذا از دیگر عناصر چشم پوشی شد.

سطح پوشش ها و ضخامت آن ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ تصاویری از سطح و سطح مقطع نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۲۰ دقیقه: الف) سطح پوشش و ب) سطح مقطع پوشش

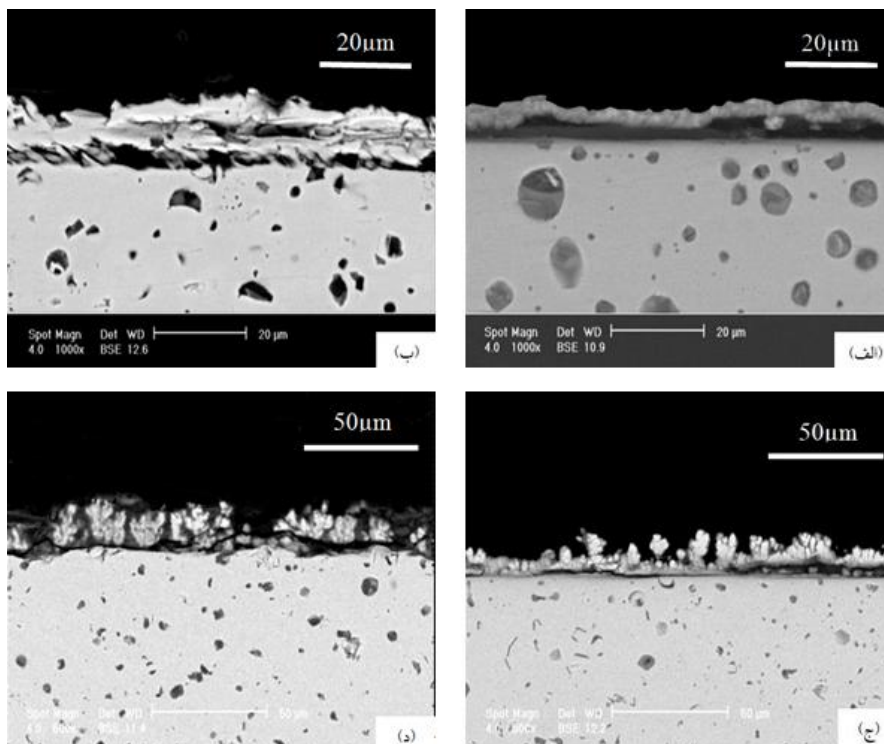


شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۲۰ دقیقه: الف) سطح پوشش و ب) سطح مقطع پوشش

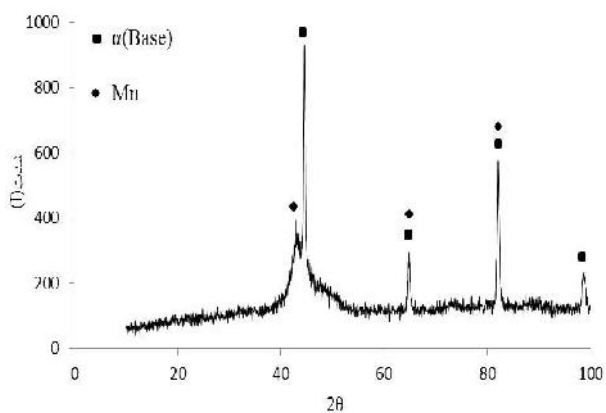
سانتی متر مربع است. لیکن با مشاهده مورفولوژی پوشش‌ها مشاهده شد که بهترین چگالی جریان برای پوشش‌دهی ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع است چون پوشش حاصل دارای تخلخل و ترک کمتری است. به همین دلیل پوشش دهی در زمان‌های ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه در چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع صورت گرفت (شکل ۹). ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان پوشش دهی، ضخامت پوشش افزایش اما کیفیت پوشش کاهش یافته است. تصاویر گرفته شده از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده (شکل ۹) بیانگر این موضوع است. با رسیدن به حالت ایده‌آل پوشش دهی، ۵ عدد از دیسک‌های موجود با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان ۴۰ دقیقه پوشش دهی شدند (ضخامت

شکل ۸ تصاویری از سطح و سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان ۲۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می‌دهد. این پوشش دارای تخلخل بیش تری نسبت به چگالی جریان‌های ۲۰۰ و ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع است که آن را می‌توان به دلیل آزاد شدن هیدروژن با شدت بیش تری بر روی سطح نسبت به چگالی جریان‌های قبلی دانست. ضخامت پوشش به صورت میانگین حدود ۱۱ میکرومتر (شکل ۸-ب) است.

با توجه به نتایج طیف‌سنجی پراش الکترونی، چون در چگالی جریان ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، درصد منگنز و کبالت تقریباً برابر بودند می‌توان نتیجه گرفت که بهترین چگالی جریان برای پوشش دهی، چگالی جریان ۲۰۰ میلی آمپر بر



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه پوشش داده شده به روش رسوب دهی الکتریکی در چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع: (الف) ۲۰ دقیقه، (ب) ۴۰ دقیقه، (ج) ۶۰ دقیقه و (د) ۸۰ دقیقه



شکل ۱۰- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه همراه با پوشش اسپینلی منگنز-کبالت رسوب داده شده با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۴۰ دقیقه

پیک‌های زیر لایه نیز به وضوح قابل مشاهده است [۱۹]. این پوشش‌ها با وجود اینکه متخلخل و دارای ضخامت کمی اند اما مقاومت به اکسیداسیون و مقاومت الکتریکی سطحی را بهبود می‌بخشند، زیرا چسبندگی قابل توجهی با زیر لایه دارند و طی

پوشش ۱۰ تا ۱۵ میکرومتر بود) و همراه با ۵ عدد نمونه پوشش داده نشده در یک کوره عملیات حرارتی به مدت زمان‌های ۰، ۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ساعت تحت آزمون اکسیداسیون قرار گرفتند (یک نمونه پوشش دار و یک نمونه بدون پوشش برای زمان صفر ساعت در نظر گرفته شدند).

الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پس از مدت ۴۰ دقیقه به صورت شکل ۱۰ است. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه پوشش داده شده می‌توان نتیجه گرفت که کبالت در منگنز حل شده، یک محلول جامد تشکیل داده است. در این الگو، از بین عناصر منگنز و کبالت، فقط پیک منگنز وجود دارد و دیگر پیک‌ها مربوط به زیر لایه است. با حل شدن کبالت در ساختار منگنز به دلیل اینکه فاز کبالت پراش اشعه ایکس نخواهد داشت، فقط پیک منگنز مشاهده می‌شود [۱۹]. چون این پوشش‌ها دارای تخلخل زیادی هستند و ضخامت کمی نیز دارند، به همین دلیل در الگوی پراش اشعه ایکس آن‌ها

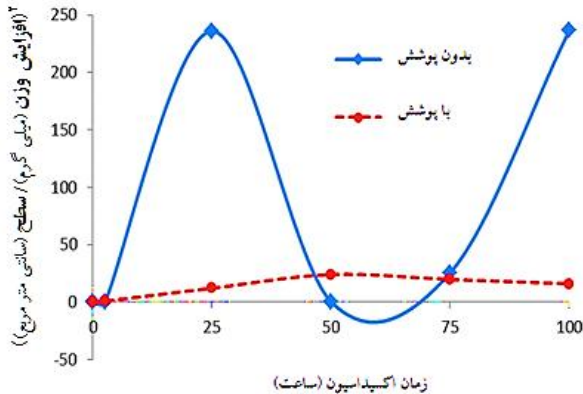
فرایند اکسیداسیون تخریخ‌های آنها کاهش می‌یابد [۱۹].

۳-۴- آزمون اکسیداسیون

۵ نمونه پوشش داده شده و ۵ نمونه بدون پوشش در کوره عملیات حرارتی با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با اتمسفر هوا در زمان‌های ۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ساعت تحت فرایند اکسیداسیون قرار گرفتند به صورتی که هر ۲۵ ساعت یک نمونه پوشش‌دار همراه با یک نمونه بدون پوشش از کوره خارج شد و تغییرات وزن قبل و بعد از اکسیداسیون اندازه‌گیری شد. با استفاده از این اطلاعات نمودار مربع تغییرات وزن بر واحد سطح بر حسب زمان رسم شد (شکل ۱۱). با توجه به شکل ۱۱ می‌توان نتیجه گرفت که رفتار اکسیداسیونی این آلیاژ، هم به صورت پوشش‌دار و هم به صورت بدون پوشش از هیچ قانون اکسیداسیونی پیروی نمی‌کند و رفتار آن سینوسی شکل است. با این تفاوت که آلیاژ پوشش‌دار مقاومت به اکسیداسیون بیش‌تری از خود نشان داده است. البته این را باید خاطر نشان کرد که رفتار اکسیداسیون این آلیاژ پس از زمان‌های طولانی‌تر از ۱۰۰ ساعت با توجه به رابطه ۲ به صورت سهمی درجه دو خواهد بود [۲۱].

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = Kt \quad (2)$$

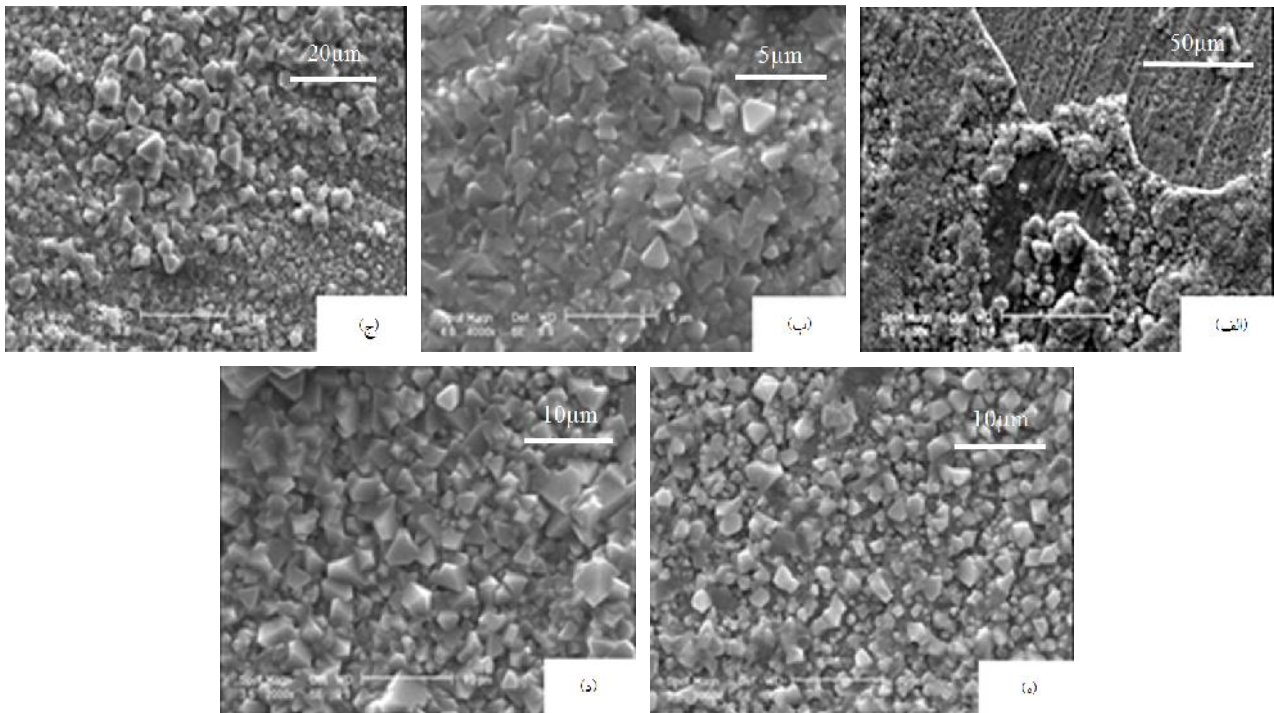
شکل ۱۲ اتفاقاتی که بر روی سطح آلیاژ بدون پوشش در طی اکسیداسیون رخ می‌دهد را نشان می‌دهد. در ساعات ابتدایی اکسیداسیون، اکسید کروم (کرومیا) روی سطح تشکیل می‌شود و اگر اکسیداسیون آن ادامه پیدا نکند و اکسید اسپینلی منگنز-کروم بر روی پوسته اکسیدی تشکیل نشود، پوسته اکسیدی از روی سطح کنده می‌شود (شکل ۱۲-الف). با ادامه اکسیداسیون (شکل ۱۲-ب)، اکسید اسپینلی منگنز-کروم روی کرومیا بانفوذ منگنز موجود در آلیاژ به سمت سطح و ترکیب آن با اکسیدهای پایه کروم شروع به تشکیل شدن می‌کند. به همین دلیل نمودار اکسیداسیون (شکل ۱۱) شیب زیادی را در بین ساعات ۲/۵ تا ۲۵ ساعت متحمل و افزایش وزن به شدت زیاد می‌شود. در ادامه



شکل ۱۱- مربع تغییرات وزن بر سطح نسبت به زمان اکسیداسیون برای نمونه های پوشش‌دار و بدون پوشش

و در زمان‌های بعدی تا زمان ۱۰۰ ساعت این اسپینل‌ها به صورت کامل‌تری تشکیل می‌شود و سطح را می‌پوشاند و از کنده شدن پوسته اکسیدی از سطح آلیاژ جلوگیری می‌کنند. در نمودار شکل ۱۱ مشخص است که پس از زمان ۲۵ ساعت، نمودار به جای اینکه به سمت بالا حرکت کند، کاهش وزن را نشان می‌دهد. در ادامه این موضوع باید اشاره شود که فولادهای زنگ‌نزن فریتی در دماهای بالا (حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) در معرض تبخیر اکسید کروم قرار می‌گیرند به صورتی که اکسید کروم به صورت فاز گازی تبخیر می‌شود و این آلیاژ هم از این موضوع مستثنی نیست. باید خاطر نشان کرد که تبخیر اکسید کروم تا هنگامی رخ می‌دهد که اکسید اسپینلی منگنز-کروم تمام سطح را نپوشانده باشد (در بین زمان ۲۵ تا ۵۰ ساعت) و اکسید کروم مستقیماً با محیط در ارتباط باشد. با توجه به نمودار شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که در بین زمان ۲۵ تا ۵۰ ساعت، کاهش وزن وجود داشته است و پس از ۵۰ ساعت، نمودار به سمت بالا رفته است که علت آن را می‌توان پوشانیده شدن تمام سطح پوسته اکسیدی کروم به وسیله اکسید اسپینلی منگنز-کروم و جلوگیری از تبخیر آن پس از ۵۰ ساعت اکسیداسیون دانست. با افزایش بیش‌تر زمان اکسیداسیون، اسپینل‌ها به صورت فشرده‌تری سطح آلیاژ را می‌پوشانند و آلیاژ رفتار اکسیداسیون خوبی از خود نشان می‌دهد.

بعد از اکسیداسیون، الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از



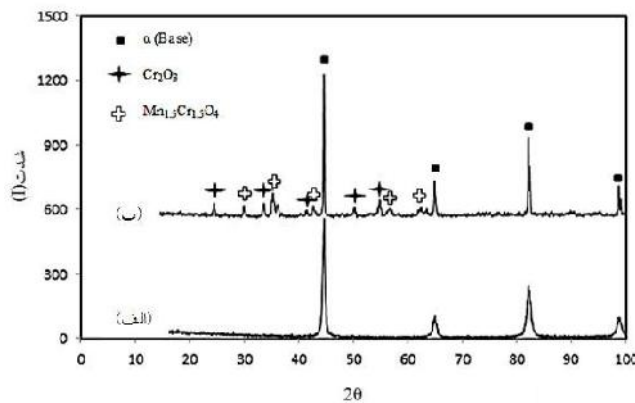
شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه های بدون پوشش بعد از اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت الف (۲/۵ ساعت، ب) ۲۵ ساعت، ج) ۵۰ ساعت، د) ۷۵ ساعت و ه) ۱۰۰ ساعت

اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته کرومیا و اکسید اسپینلی منگنز-کروم و آن هم به دلیل ضخیم تر شدن از افزایش وزن تبدیل پوشش به اکسید اسپینل بیش تر است. نزول نمودار و یا به عبارتی کاهش وزن آلیاژ پوشش دار پس از ۵۰ ساعت اکسیداسیون را در شکل ۱۱ می توان به تبخیر اکسید کروم به دلیل متخلخل بودن پوشش نسبت داد. شدت این اتفاق برای آلیاژ پوشش دار نسبت به آلیاژ بدون پوشش با توجه به شکل ۱۱ بسیار کم تر است. هنگامی این پوشش ها خواص حفاظتی کامل خود را نشان می دهند و نقش خود را ایفا می کنند که به صورت فازهای اکسید اسپینلی منگنز - کبالت و به صورت فشرده تمام سطح را بپوشانند و این اتفاق با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش در زمان ۷۵ ساعت (شکل ۱۴-د) رخ داده است ولی با افزایش زمان اکسیداسیون و تا رسیدن به زمان ۱۰۰ ساعت، تغییرات وزن زیادی نسبت به زمان ۷۵ ساعت مشاهده نمی شود. در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

سطح (شکل ۱۳)، تشکیل لایه کرومیا و اکسید اسپینلی منگنز- کروم بر روی سطح آلیاژ را اثبات می کند. به دلیل اینکه در آلیاژ کروفر، مقدار کروم حدود ۲۳ درصد وزنی است و نفوذ زیاد کروم از زیر لایه به سطح برای تشکیل اکسید کروم و اکسید اسپینلی منگنز- کروم وجود دارد، این امر از نفوذ آهن به سطح جلوگیری و از اکسید شدن آهن جلوگیری می کند.

نمودارهای اکسیداسیون (شکل ۱۱) نشان می دهند که رفتار اکسیداسیون نمونه های پوشش دار بهتر از نمونه های بدون پوشش است که این به دلیل وجود پوشش بر روی سطح آلیاژ است که از رشد پوسته اکسیدی بر روی زیر لایه جلوگیری می کند و عمدتاً می توان افزایش وزن نمونه های پوشش دار را حاصل تبدیل پوشش منگنز- کبالت به اسپینل منگنز - کبالت دانست (شکل ۱۴).

افزایش وزن آلیاژ پوشش دار کم تر از آلیاژ بدون پوشش است چون افزایش وزن آلیاژ بدون پوشش در حین



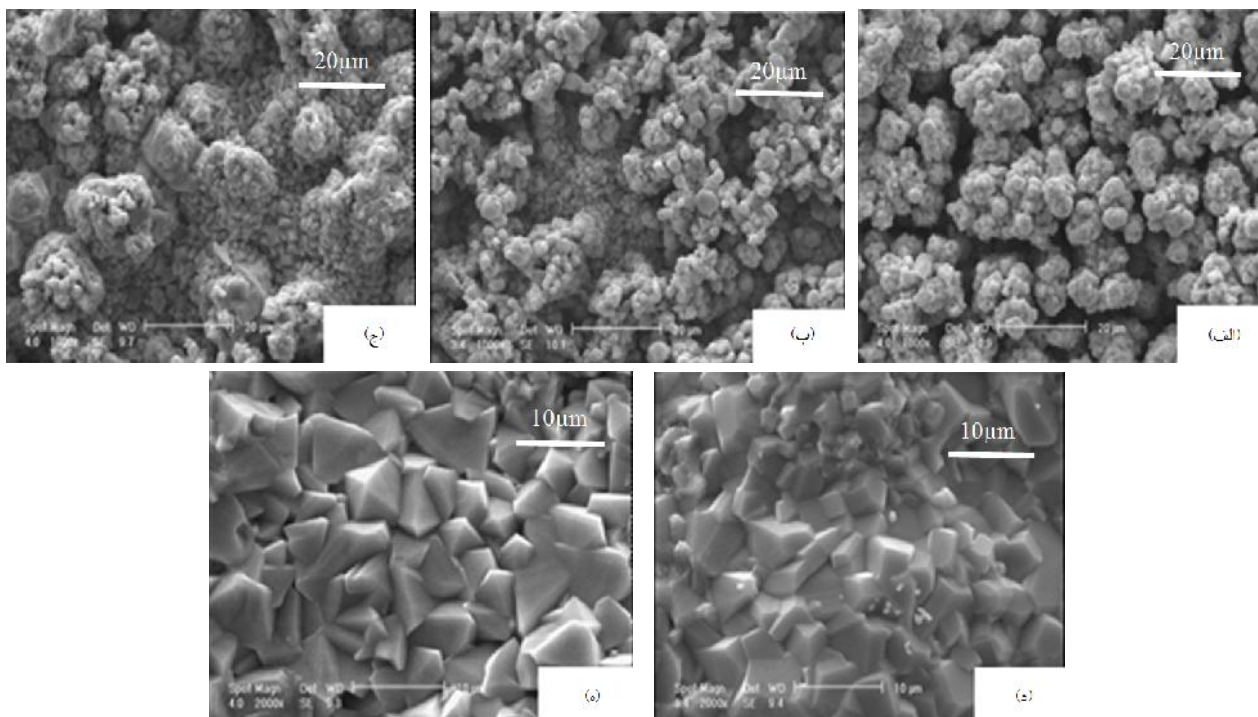
شکل ۱۳- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه بدون پوشش در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بعد از الف) صفر و ب) ۱۰۰ ساعت

می‌باشد. البته باید خاطر نشان کرد که چون پوشش دارای تخلخل است و اکسیژن به داخل آن نفوذ می‌کند، احتمال تشکیل کرومیا در زیر پوشش ایجاد شده (اسپینل منگنز- کبالت) هنوز وجود دارد (شکل ۱۵). در ادامه این نکته قابل ذکر است که چون نمونه‌ها به صورت هم‌دمای در کوره عملیات حرارتی قرار گرفتند و از دمای محیط به دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیدند. با توجه به نمودار فازیشان، Mn_3O_4 در بین دمای ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و $CoMnO_3$ در بین دمای ۳۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شود. مقاومت الکتریکی اکسید کروم بیش‌تر از زیر لایه فریتی است و مقاومت الکتریکی اسپینل منگنز- کروم کم‌تر از اکسید کروم است و اسپینل منگنز- کبالت، مقاومت الکتریکی کم‌تری نسبت به همه آن‌ها دارد [۲۲].

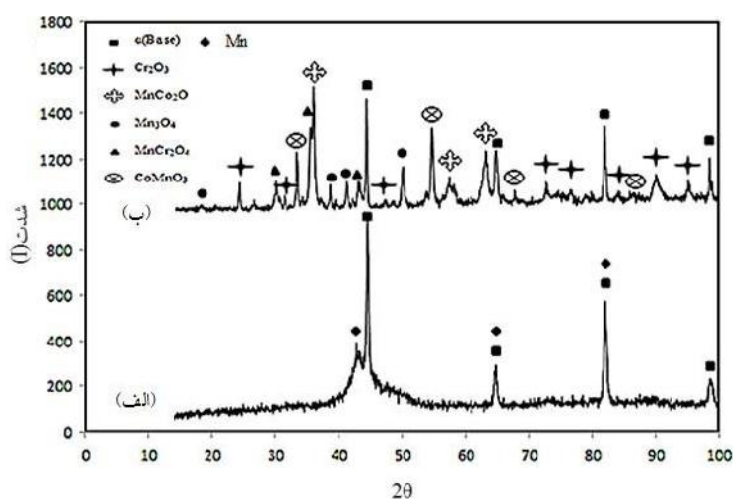
سطح مقطع آلیاژ کروفر بدون پوشش (شکل ۱۶-الف) و با پوشش (شکل ۱۶-ب) پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. ضخامت لایه اکسیدی که شامل کرومیا و لایه اسپینلی منگنز- کروم است، حدود ۸ میکرومتر است. این در حالی است که این مقدار برای آلیاژ دارای پوشش حدود ۶ میکرومتر است که این مقادیر مقاومت بالاتر اکسیداسیون آلیاژ کروفر پوشش‌دار نسبت به آلیاژ بدون پوشش را نشان می‌دهد که به دلیل کاهش نفوذ کروم به سمت سطح و کاهش نفوذ اکسیژن از سمت محیط به سمت

پوشش‌ها (شکل ۱۴) مشاهده می‌شود که حتی در زمان‌های طولانی‌تر و دمای بالا، پوسته شدن در آن‌ها اتفاق نیفتاده است. این موضوع به این علت است که پوشش‌های اکسید اسپینلی، پیوند خوبی با زیر لایه فریتی دارند و از ابتدا نیز یکی از علل انتخاب این پوشش، انطباق مناسب ضریب انبساط حرارتی آن با زیر لایه فریتی بود که این انطباق باعث می‌شود که پوشش از روی سطح زیر لایه کنده نشود. پس از ۲/۵ ساعت اکسیداسیون پوشش، هنوز اسپینل‌های منگنز- کبالت تشکیل نشده‌اند (شکل ۱۴-الف) و با افزایش زمان اکسیداسیون، اسپینل‌ها شروع به تشکیل شدن کرده‌اند (شکل ۱۴-ب). با افزایش زمان اکسیداسیون از ۲۵ تا ۵۰ ساعت مقدار اسپینل‌ها بیش‌تر و هم‌چنین اندازه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود (شکل ۱۴-ج). در ادامه، پوشیده شدن تقریباً تمام سطح توسط اسپینل‌های منگنز- کبالت را می‌توان در ۷۵ ساعت اکسیداسیون دانست (شکل ۱۴-د) و به همین دلیل است که پس از ۷۵ ساعت اکسیداسیون، هیچ کاهش وزنی در نمودار شکل ۱۱ مشاهده نشده است. با ادامه زمان اکسیداسیون پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، اسپینل‌های منگنز- کبالت، تقریباً تمام سطح را پوشانیده‌اند (شکل ۱۴-ه).

به همین دلیل افزایش وزن نمونه‌های پوشش‌دار کم‌تر از نمونه‌های بدون پوشش که افزایش وزن آن‌ها در حین اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته کرومیا و اکسید اسپینلی منگنز- کروم ضخیم‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش‌دار است،



شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از تبدیل تدریجی ساختار کروی شکل سطح پوشش به ساختار اسپینلی پس از اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد پس از زمان‌های الف) ۲/۵، ب) ۲۵، ج) ۵۰، د) ۷۵ و ه) ۱۰۰ ساعت



شکل ۱۵-۳. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌ی پوشش منگنز-کبالت داده شده و اکسید شده در اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بعد از الف) صفر و ب) ۱۰۰ ساعت

(شکل ۱۷-ب) انجام شد. مشاهده می‌شود که بیش‌ترین مقدار اکسیژن نزدیک به سطح آلیاژ است و آن هم به دلیل اکسیداسیون سطح آلیاژ است. در این آلیاژ مشاهده می‌شود که نفوذ کروم به سطح بیش‌تر از آهن است و علت آن را می‌توان تخلیه کروم از

آلیاژ در نمونه پوشش‌دار است. در ادامه برای نشان دادن نفوذ عناصری مثل آهن، کروم، منگنز، کبالت و اکسیژن، تحلیل خطی این عناصر بر روی سطح مقطع آلیاژ بدون پوشش (شکل ۱۷-الف) و پوشش‌دار

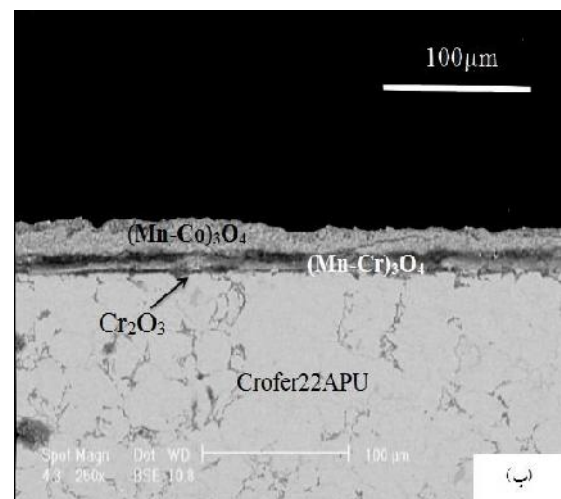
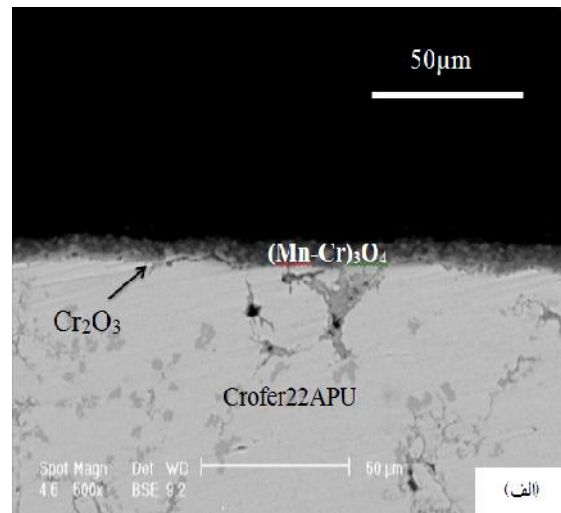
غلظت کبالت به دلیل نفوذ از پوشش به زیر لایه، مشاهده نمی‌شود اما وجود کبالت در پوشش اثبات می‌شود. تبخیر اکسید کروم در آلیاژ کروفر بدون پوشش باعث می‌شود که در شکل ۱۷-الف، تخلیه کروم مشاهده شود، به صورتی که با تبخیر اکسید کروم، تقاضای آلیاژ برای مصرف کروم و تبدیل به کرومیا تشدید می‌شود و کاهش غلظت کروم در آلیاژ، قبل از رسیدن به لایه اکسیدی وجود دارد. لیکن با حضور پوشش اسپینلی منگنز-کبالت، این قضیه مرتفع می‌شود و به همین خاطر تخلیه کروم به وقوع نمی‌پیوندد.

۳-۵- مقاومت الکتریکی سطحی

پس از پایان آزمون اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی نمونه‌های اکسید شده اندازه‌گیری شد و مقاومت الکتریکی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۱۸).

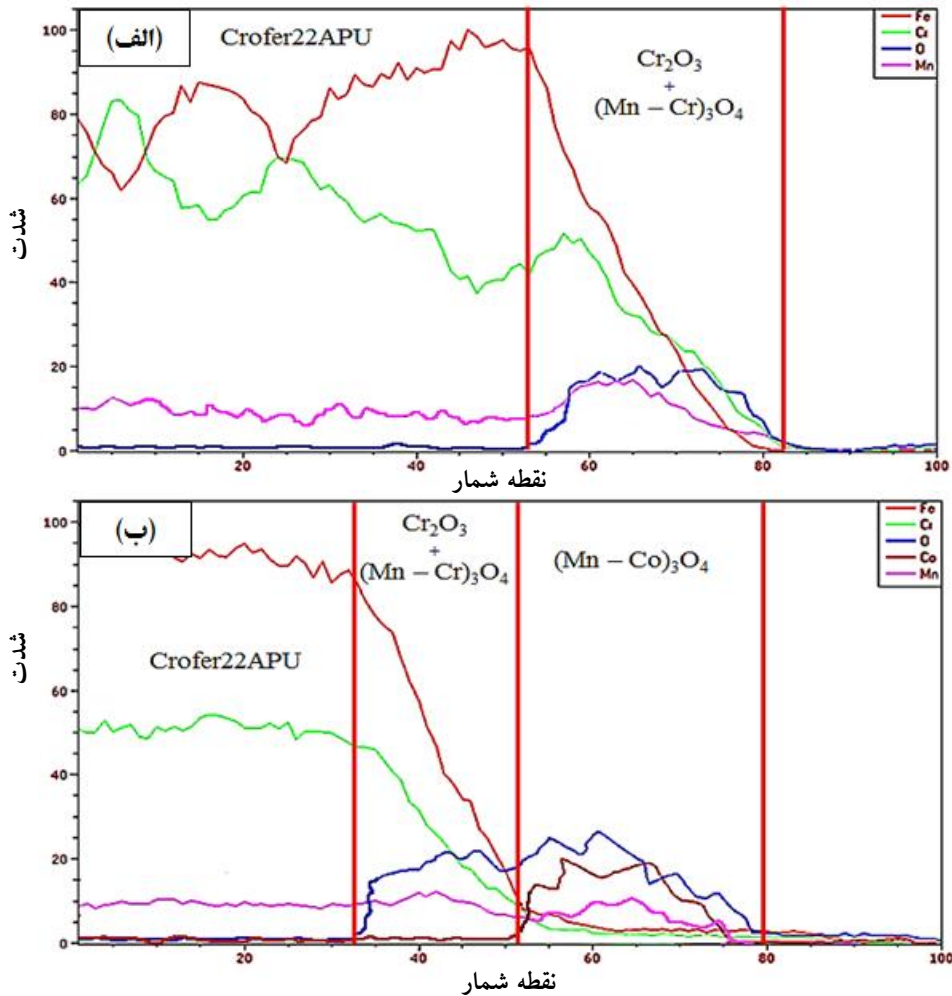
با توجه به نمودار شکل ۱۸ و استناد به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی نمونه بدون پوشش افزایش یافته است و این به دلیل تشکیل لایه کرومیا بر سطح آن است که مقاومت الکتریکی آن بیش‌تر از سطح فلزی است. با افزایش زمان اکسیداسیون به تدریج اکسید اسپینلی منگنز-کروم بر روی لایه کرومیا تشکیل می‌شود. با شروع تشکیل این اکسید اسپینلی، به دلیل پایین‌تر بودن مقاومت الکتریکی آن [۲۲]، مقاومت الکتریکی سطح کاهش می‌یابد که با افزایش زمان اکسیداسیون و رسیدن به زمان ۱۰۰ ساعت، اکسید اسپینلی فشرده‌تر می‌شود و تمام سطح را می‌پوشاند و باعث کاهش مقاومت الکتریکی می‌شوند. برای مقاومت الکتریکی نمونه‌ها می‌توان بازه ۰/۱ تا ۰/۳ میلی اهم-سانتی‌متر مربع را برای نمونه‌های بدون پوشش گزارش کرد.

شکل ۱۴ اتفاقاتی که بر روی سطح نمونه‌های پوشش‌دار طی اکسیداسیون رخ داده است را نشان می‌دهد. همان‌طوری که دیده شد، در ساعات اولیه اکسیداسیون، پوشش هنوز به ساختار اصلی خود که ساختاری اسپینلی است نرسیده است و لذا تخلخل‌هایی روی سطح آن مشاهده می‌شود که نتیجه آن بالا



شکل ۱۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع آلیاژ کروفر پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد: الف) بدون پوشش و ب) با پوشش اسپینلی منگنز-کبالت

سطح آلیاژ طبق پروفیل غلظتی کروم (شکل ۱۷-الف) دانست که به دلیل نفوذ بیش‌تر کروم برای تشکیل لایه اکسید اسپینلی منگنز-کروم و اکسید کروم است. البته نفوذ منگنز نیز از زیر لایه به سطح وجود دارد اما شیب غلظتی آن از زیر لایه تا سطح، زیاد واضح نبوده که شکل ۱۷-الف این موضوع را اثبات می‌کند. برای آلیاژ کروفر با پوشش منگنز-کبالت (شکل ۱۷-ب)، برخلاف آلیاژ بدون پوشش، تخلیه کروم و غنی شدن آهن در سطح آلیاژ، مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین، تغییر

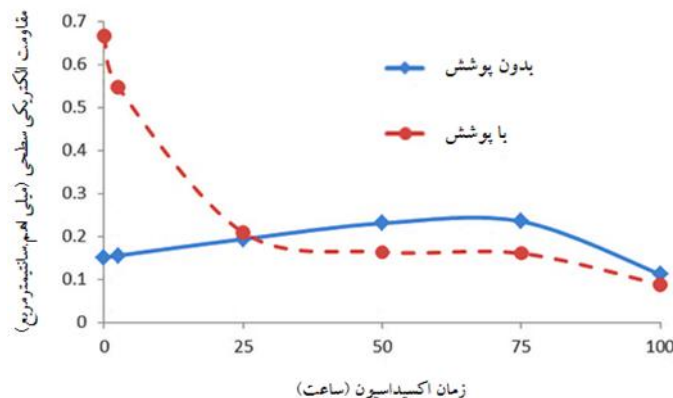


شکل ۱۷- تحلیل خطی از زیر لایه تا سطح آلیاژ کروفر پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد: الف) بدون پوشش و ب) با پوشش اسپینلی منگنز - کبالت

اکسیداسیون، اکسید اسپینلی متراکمی روی سطح شکل گرفته که می‌تواند فضاهای خالی را پر می‌کند و لذا مقاومت الکتریکی سطحی به کمترین مقدار خود (نسبت به زمان‌های قبلی) خواهد رسید.

در پایان باید خاطر نشان کرد که آلیاژ Crofer22APU تولید شده به روش آلیاژ سازی مکانیکی، در مقایسه با آلیاژ تجاری آن که به روش ریخته گری تولید می‌شود، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، حدوداً رفتار اکسیداسیون مشابه، اما مقاومت الکتریکی سطحی کم‌تری را از خود نشان می‌دهد. در مورد آلیاژ تجاری بدون پوشش مقاومت الکتریکی سطحی حدود ۱۱ میلی اهم سانتی متر مربع و برای آلیاژ همراه با پوشش منگنز-

بودن مقاومت الکتریکی سطحی است چون وجود تخلخل و در ادامه وجود هوا در آن باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطحی می‌شود. با افزایش زمان به ۲۵ ساعت، اسپینل‌های منگنز-کبالت شروع به ایجاد شدن می‌کنند و چون این اسپینل‌ها مقاومت الکتریکی سطحی پایینی دارند، لذا مقاومت الکتریکی را نسبت به حالت قبل کاهش می‌دهند ولی به خاطر اینکه هنوز ساختار به طور کامل اسپینلی نشده است، مقاومت الکتریکی هنوز بیش‌تر از حد انتظار است. در ادامه با افزایش زمان اکسیداسیون به ۵۰ و ۷۵ ساعت، ساختار اسپینلی بیش‌تر رشد کرده و تخلخل سطحی کم‌تر می‌شود که این امر کاهش بیش‌تر مقاومت الکتریکی سطحی را به دنبال خواهد داشت. پس از ۱۰۰ ساعت



شکل ۱۸- مقاومت الکتریکی سطحی (ASR) نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش پس از آزمون اکسیداسیون

۲- پوشش منگنز-کبالت بر روی آلیاژ Crofer22APU با استفاده از رسوب‌دهی الکتریکی با اعمال چگالی جریان ۱۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان ۴۰ دقیقه به دلیل تخلخل کم‌تر و ضخامت بیش‌تر در حالت ایده‌آل خود قرار دارد.

۳- رفتار اکسیداسیونی آلیاژ کروفر در مدت زمان ۱۰۰ ساعت در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با بازه‌های زمانی ۲۵ ساعت، هم به صورت پوشش‌دار و هم به صورت بدون پوشش از هیچ قانونی پیروی نمی‌کند.

۴- حضور پوشش اسپینلی منگنز-کبالت نه تنها منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ می‌شود بلکه از تبخیر اکسید کروم تشکیل شده روی سطح آلیاژ در حین اکسیداسیون جلوگیری می‌کند که این امر منجر به جلوگیری از تخلیه کروم در سطح آلیاژ می‌شود.

۵- آلیاژ Crofer22APU تولید شده به‌روش آلیاژ سازی مکانیکی، در مقایسه با آلیاژ تجاری آن که به‌روش ریخته‌گری تولید می‌شود، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، تا حدودی رفتار اکسیداسیون مشابه دارد اما مقاومت الکتریکی سطحی کم‌تری را از خود نشان می‌دهد.

کبالت حدود ۵ میلی‌اهم سانتی‌متر مربع بوده است. برای نمونه‌های تولید شده به‌روش آلیاژ سازی مکانیکی این مقادیر کم‌تر از ۱ میلی‌اهم سانتی‌متر مربع است [۲۳]. این نکته حائز اهمیت است که مقاومت الکتریکی گزارش شده برای آلیاژ تجاری، مقاومت تماسی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است اما در پژوهش حاضر، مقاومت الکتریکی سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است. البته چنین رویه‌ای در کار سایر پژوهشگران [۲۴،۲۵] نیز مشاهده شده است. در ادامه این موضوع باید به این نکته نیز اشاره کرد که لایه‌های اکسیدی، نیمه رسانا هستند و مقاومت الکتریکی آن‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد به همین دلیل با افزایش دما، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کم‌تر از این مقدار خواهد بود.

۴- نتیجه‌گیری

۱- به دلیل اینکه عناصر مختلف با فشار بخارهای متفاوتی در فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer22APU وجود دارد و ریخته‌گری این آلیاژ مشکل‌ساز است، یکی از روش‌های آسان برای تولید این فولاد در مقیاس محدود، آلیاژسازی مکانیکی است.

واژه نامه‌ها

1. spark plasma sintering, SPS
2. area specific resistance, ASR
3. glove box

4. energy-dispersive X-ray spectroscopy
5. polyvinyl alcohol (PVA)
6. electrodeposition

- Fergus, J.W., Xianguo, L., Hui, R., Wilkinson, D. and Zhnag, J., *Solid Oxide Fuel Cells- Materials Properties and Performance*, Taylor and Francis Group (CRC Press), USA, 2008.
- طالبی، ط.، ریسی، ب. و مقصودی پور، ا.، "مروری بر چالش‌های مواد مورد استفاده برای ساخت اجزاء پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)"، *اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوختی*، ص.ص. ۱-۱۰، تهران، ۱۳۸۷.
- Opila, E.J., "Theoretical and Experimental Investigation of the Thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, pp. 1971-1980, 2007.
- Ebbinghaus, B.B., "Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Oxides, the Chromium Oxyhydroxides, and Volatility Calculations in Waste Incineration Processes", *Combustion Flame*, Vol. 93, pp. 119-137, 1993.
- Lee, C. and Bae, J., "Oxidation-Resistant Thin Film Coating on Ferritic Stainless Steel by Sputtering for Solid Oxide Fuel Cells", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 6432-6437, 2008.
- Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., "Opportunity of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells: a Status on Contact Resistance", *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, pp. 957-972, 2003.
- Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 348, pp. 227-243, 2003.
- Horita, T., Xiong, Y., Kishimoto, H., Yamaji, K., Sakai, N. and Yokokawa, H., "Application of Fe-Cr Alloys to Solid Oxide Fuel Cells for Cost Reduction Oxidation behavior of Alloys in Methane Fuel", *Journal Power Sources*, Vol. 131, pp. 293-298, 2004.
- Magdefrau, N.J., "Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Reaction Layer Microstructure, Chemistry and Formation Mechanisms", University of Connecticut, Graduate School, 2013.
- Kessel, H.U., Hennicke, J., Kirchner, R. and Kessel, T., "Rapid Sintering of Novel Materials by FAST/SPS Further Development to the Point of an Industrial Production Process with High Cost Efficiency", *FCT Systeme GmbH*, Germany, 2010.
- Chen, X., Hou, P.Y., Jacobson, C.P., Visko, S.J. and Jonghe, L.C.De., "Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs: Oxidation Kinetics and Electrical Properties", *Solid State Ionics*. Vol. 176, pp. 425-433, 2005.
- Yang, Z., Xia, G. and Stevenson, J.W., "Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol. 8, pp. 168-170, 2005.
- Wei, W., Chen, W. and Ivey, D.G., "Anodic Electrodeposition of Nanocrystalline Coatings in the Mn-Co-O System", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 2816-2822, 2007.
- Bateni, M.R., Deng, P.X. and Petric, A., "Spinel Coatings for UNS 430 Stainless Steel Interconnects", *Surface & Coating Technology*, Vol. 201, pp. 4677-4684, 2007.
- Chou, Y.S., Stevenson, J.W. and Singh, P., "Effect of Aluminizing of Cr-Containing Ferritic Alloys on the Seal Strength of a Novel High-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Sealing Glass", *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp. 1001-1008, 2008.
- Balland, A., Gannon, P., Deibert, M., Chevalier, S., Caboche, G. and Fontana, S., "Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)₃O₄ Deposits on Crofer22APU for the SOFC Interconnect Application", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 3291-3296, 2009.
- Fontana, S., Chevalier, S. and Caboche, G., "Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: Effect of Water Vapour on Oxidation Resistance of Differently Coated Alloys", *Journal of Power Sources*, Vol. 193, pp. 136-145, 2009.
- Yang, Z., Xia, G.G., Stevenson, J.W., Singh, P., Li, X., Maupin, G.D., Coleman, J.E., Nie, Z., Bonnett, J.F., Simner, S.P. and Singh, P., "Advanced SOFC Interconnect Development at PNNL", *The Electrochemical Society*, Vol. 5, pp. 347-356, 2007.
- Wu, J., Jiang, Y., Johnson, C. and Liu, X., "DC Electrodeposition of Mn-Co Alloys on Stainless Steels for SOFC Interconnect Application", *Journal of Power Sources*, Vol. 177, pp. 376-385, 2008.
- Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1956.
- Ziomek-Moroz, M., Holcomb, G.R., Covino, B.S.J., Bullard, S.J., Jablonski, P.D. and Alman, D.E., "Corrosion Performance of Ferritic Steel for SOFC Interconnect Applications", in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, Vol. 27, pp.1-9, 2006.
- Petric, A. and Ling, H., "Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp.1515-1520, 2007.
- Gorokhovskiy, V.I., Gannon, P.E., Deibert, M.C., Smith, R.J., Kayani, A., Koczyk, M., Van Vorous, D., Yang, Z., Stevenson, J.W., Visco, S., Jacobson, C., Kurokawa, H. and Sofie, S.W., "Deposition and Evaluation of Protective PVD Coatings on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects", *Journal of The*

- Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. 1886–1893, 2006.
24. Molin, S., Kusz, B., Gazda, M. and Jasinski, P., “Protective Coatings for Stainless Steel for SOFC Applications”, *Journal of Solid state Electrochemistry*, Vol. 13, pp. 1695-1700, 2008.
25. Ebrahimifar, H. and Zandrahimi, M., “Oxidation and Electrical Behavior of AISI 430 Coated with Cobalt Spinel for SOFC Interconnect Applications”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 75-81, 2011.