

بررسی خواص فولاد Crofer 22APU پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ به روش آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم

فاطمه سعیدپور^۱، مرتضی زندرحیمی^{۲*} و هادی ابراهیمی^۳

۱. دانشکده مهندسی مواد، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳. دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۴/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۱۲/۱۹)

چکیده- فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer 22 APU به‌عنوان ماده‌ای مناسب برای ساخت اتصال‌دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مشکلات مهم این فولاد، افزایش مقاومت الکتریکی و تخییر کروم از آن در دمای بالاست. به‌منظور رفع این مشکلات می‌توان از یک لایه پوشش محافظ روی آن استفاده کرد. در این پژوهش، از پوشش کامپوزیتی کبالت/اکسید ایتريم تشکیل شده به روش آبکاری الکتریکی استفاده شد. سپس مقاومت به اکسیداسیون و مقاومت الکتریکی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی اثر اکسیداسیون روی ریزساختار و ترکیب نمونه‌ها، از آنالیزهای میکروسکوپی الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس استفاده شد. نتایج نشان داد نرخ اکسیداسیون نمونه بدون پوشش پس از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود چهار برابر نرخ اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده است. تشکیل ترکیبات اسپینلی Co_3O_4 و MnCo_2O_4 روی نمونه پوشش‌دار هدایت الکتریکی را بهبود داد. مقدار مقاومت ویژه سطحی نمونه پوشش‌دار و بدون پوشش بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون به ترتیب برابر ۱۵/۸ و ۲۵/۹ میلی‌اوم بر سانتی‌متر مربع اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: Crofer 22 APU، پیل سوختی اکسید جامد، کبالت، اکسید ایتريم، اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی، ترکیبات اسپینلی.

Oxidation and Electrical Behavior of Crofer 22APU Steel with the $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ Coating Produced by Direct Electroplating

F. Saeidpour^{1,2}, M. Zandrahimi^{2*} and H. Ebrahimifar³

1. Department of Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

3. Department Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

Abstract: Crofer 22 APU ferritic stainless steel has been evaluated as one of the favorable materials for utilization in Solid oxide fuel cell (SOFC) interconnects. However, there are difficulties in utilizing these metallic interconnects, including the quick

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.zandrahimi@uk.ac.ir

decrease of their electrical conductivity and evaporation of Cr species. To overcome the above problems, the application of protective coatings has been proposed. In this work, Co/Y₂O₃ composite coatings were deposited onto Crofer 22 APU stainless steels by direct current electrodeposition method. Oxidation and electrical properties of uncoated and coated steels were evaluated. Surface and cross-section of the bare and coated steels were characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. Results showed that oxidation rate of the coated specimen was reduced by about 4 times, as compared to the uncoated one after 500 h isothermal oxidation in air at 800°C. Formation of Co₃O₄ and MnCo₂O₄ spinel compositions improved electrical conductivity of the coated sample. After 500 h of isothermal oxidation at 800°C, ASR value of the Co/Y₂O₃-coated and uncoated steels was 15.8 mΩ·cm² and 25.9 mΩ·cm², respectively.

Keywords: Crofer 22 APU, Solid oxide fuel cell, Co, Y₂O₃, Oxidation, Electrical resistance, Spinel compositions.

۱- مقدمه

به طور کامل جلوگیری نخواهد کرد [۸]. این امر باعث ایجاد دو مشکل مهم در سیستم SOFC می شود: ۱- افزایش مقاومت الکتریکی و ۲- مهاجرت اجزای کروم دار اتصال دهنده از طریق لایه اکسیدی به سمت کاتد که می تواند باعث تخریب کاتد و نیز کاهش میزان کروم آلیاژ اتصال دهنده شود، که هر دو این عوامل می توانند روی عملکرد پیل تأثیر منفی داشته باشند [۹ و ۱۰]، به همین دلیل لازم است که از یک پوشش محافظ هادی استفاده شود. پوشش های مورد استفاده برای اتصال دهنده های بین سلولی در SOFC به سه گروه عمده تقسیم می شوند: پوشش های اکسید اسپینل مانند (Co,Mn)₃O₄ [۱۱ و ۱۲]، (Mn, Cr)₃O₄ [۱۳] و (Mn, Cu)₃O₄ [۱۴]، پوشش های پیرووسکایت مانند (La,Sr)MnO₃ [۱۵]، (La,Sr)CoO₃ [۱۶] و (La,Sr)CrO₃ [۱۵] و پوشش های اکسید عناصر راکتیو [۱ و ۱۷]. عناصر راکتیو شامل عناصری از قبیل هافنیم (Hf)، زیرکونیوم (Zr)، ایتیریم (Y) و لانتانیم (La) هستند که قابلیت بسیار بالایی برای ترکیب شدن با اکسیژن و تشکیل اکسید دارند. پیوند این عناصر با اکسیژن بسیار قوی است [۱۸].

در بین پوشش های اعمالی روی اتصال دهنده های فلزی، کبات که در دماهای بالا به اکسیدهای اسپینل آن تبدیل می شود به عنوان یکی از قابل قبول ترین پوشش ها شناخته شده است [۵]. با وجود این دستیابی به یک پوشش مؤثرتر با یک روش مناسب روی این اتصال دهنده ها برای دستیابی به مقاومت به اکسیداسیون بالاتر و هدایت الکتریکی بهتر در مقایسه با اسپینل های کبات ضروری است. یک روش مؤثر برای اعمال پوششی مطلوب تر، ترکیب اسپینل های کبات با عناصر راکتیو در یک پوشش است. این روش در تحقیقات سایر محققین

پیل سوختی اکسید جامد^۱ (SOFC) یک وسیله تبدیل انرژی است که از طریق ترکیب الکتروشیمیایی یک سوخت و یک اکسیدان در امتداد یک الکترولیت اکسیدی هدایت کننده یونی، تولید الکتریسیته و گرما می کند [۱]. در کاربردهای عملی SOFC، تعداد زیادی از سلول های واحد نسبتاً کوچک به یکدیگر متصل می شوند تا جریان الکتریسیته لازم را فراهم کنند. پیل های منفرد توسط یک جزء سازنده به نام "اتصال دهنده بین سلولی"^۲ به یکدیگر متصل می شوند تا یک بدنه واحد را تشکیل دهند [۲]. این اجزاء علاوه بر اتصال الکتریکی، به صورت یک سد فیزیکی مانع از هر گونه تماس بین اتمسفرهای احیایی و اکسیدی می شوند. اتصال دهنده ها باید دارای هدایت الکتریکی خوب، نفوذناپذیری عالی، انطباق ضریب انبساط حرارتی با الکترودها و الکترولیت، مقاومت به اکسیداسیون خوب، قیمت پایین و در عین حال شکل دهی و ساخت آسان باشند [۳]. با کاهش دمای کاری سیستم SOFC به ۸۰۰-۶۰۰ درجه سانتی گراد مواد فلزی به عنوان مواد مناسبی برای ساخت اتصال دهنده مطرح شدند [۴ و ۵]. فولادهای زنگ نزن فریتی از بیشترین پتانسیل برای کاربرد به عنوان مواد اتصال دهنده در SOFC برخوردارند [۶ و ۷]. در بین فولادهای زنگ نزن فریتی، Crofer22APU به دلیل تشکیل لایه اکسیدی اسپینلی منگنز-کروم در دمای کاری سیستم های SOFC روی اکسید کروم، از ضخیم شدن پوسته اکسید کروم جلوگیری کرده و باعث بهبود خواصی مانند افزایش مقاومت به اکسیداسیون و هدایت الکتریکی فولاد می شود. با وجود این، لایه اکسید اسپینل منگنز-کروم از رشد لایه اکسید کروم

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer22APU

عنصر	آهن	کربن	کروم	منگنز	سیلیسیم	نیکل	آلومینیوم	تیتانیوم	لانتانیم
غلظت (درصد وزنی)	Bal	۰/۰۱	۲۲/۷	۰/۳۸	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۷	۰/۰۶

نتایج مطلوبی داشته است [۲۵ و ۲۶]. اکسید عناصر راکتیو نفوذ سربالایی کروم را آهسته کرده و چسبندگی پوسته اکسید کروم را افزایش می‌دهند، اما تبخیر اجزای کروم‌دار را کاهش نمی‌دهند. از طرفی اکسیدهای اسپینلی می‌توانند مقاومت الکتریکی و نیز تبخیر کروم را به‌طور موفقیت‌آمیزی کاهش دهند [۲۱]. روش‌های مختلفی برای رسوب کبالت روی اتصال‌دهنده‌های داخلی در سیستم SOFC مورد استفاده قرار گرفته است. در بین این روش‌ها آبکاری الکتریکی یک روش پوشش‌دهی ساده و ارزان است. یک مزیت مهم این روش فراگیر بودن آن است به‌طور مثال با این روش می‌توان ذرات فاز ثانویه غیرهادی را به یک زمینه فلزی به‌صورت یک پوشش یکنواخت پیوند داد [۵].

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی کبالت/اکسید ایتیریم به‌روش آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم روی فولاد Crofer 22 APU رسوب‌دهی شد و رفتار اکسیداسیون و الکتریکی نمونه‌های پوشش داده شده برای کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن فریتی Crofer 22 APU که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۱) آورده شده است، عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی به‌روش آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم استفاده شد. از این فولاد قطعاتی به ابعاد $10 \times 10 \times 2$ میلی‌متر تهیه شد. نمونه با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۲۵۰۰ پولیش و در استون با دستگاه آلتراسونیک چربی‌گیری شدند. برای بالا بردن اکتیویته سطح و چسبندگی پوشش، نمونه‌ها به‌مدت دو دقیقه در محلولی شامل پنج درصد وزنی اسید نیتریک و ۲۵ درصد وزنی اسید کلریدریک قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها

در الکترولیتی حاوی ۹۰ گرم بر لیتر $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۹۰ میلی‌لیتر بر لیتر ۳۷٪ HCl آبکاری شدند تا لایه نازکی از کبالت روی سطح نمونه‌ها تشکیل شود. این عملیات، لایه اکسید تشکیل شده بر سطح فولاد را از بین برده و باعث بهبود چسبندگی پوشش به سطح فولاد می‌شود. این نمونه‌ها به‌عنوان کاتد در نظر گرفته شده و از یک قطعه کبالت خالص به ابعاد $20 \times 20 \times 5$ میلی‌متر نیز به‌عنوان آنود استفاده شد. پوشش کامپوزیتی به‌وسیله دستگاه پتانسیواستات Sana500 با چگالی جریان ۲۰ میلی‌آمپر، زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد روی اتصال‌دهنده فولادی رسوب داده شد. فرایند آبکاری در محلول واتس کبالت با ترکیب بهینه انجام شد. رسوب‌دهی کبالت به‌روش آبکاری الکتریکی روی زیرلایه‌های مختلف و با استفاده از حمام‌های آبکاری متفاوتی انجام می‌شود. از جمله محلول‌هایی که برای آبکاری کبالت استفاده می‌شود می‌توان به محلول سیترات، محلولی شامل تری‌اتیلین دی‌آمین و کلرید کبالت در ۱۰۰ درصد هیدروکسید پتاسیم، محلول تیوسیانات کبالت در دی‌متیل فرم آمید، کبالت در محلول آبی کلرید آمونیوم و محلول الکترولیت گلوکونات اشاره کرد [۲۲]. یکی از اولین محلول‌ها که برای رسوب‌دهی کبالت استفاده شده است توسط شخصی به‌نام واتس با ترکیب شیمیایی شامل: سولفات کبالت به‌عنوان ماده اصلی که حاوی یون‌های کبالت است، کلرید کبالت برای کمک به انحلال آن، کلرید سدیم برای بهبود هدایت یونی و اسید بیوریک به‌عنوان تنظیم‌کننده pH است. این محلول برای آبکاری کبالت روی زیرلایه‌های فولادی استفاده می‌شود و به حمام واتس کبالت معروف است [۲۳]. در جدول (۲) ترکیب شیمیایی حمام آبکاری و شرایط عملکرد فرایند آبکاری آورده شده است. همه آزمایش‌ها در ۱۰۰ میلی‌لیتر الکترولیت که با آب دی‌یونیزه تهیه شده بود، انجام شد. به‌منظور کنترل pH از

جدول ۲- ترکیب شیمیایی و شرایط عملکرد برای آبکاری پوشش کامپوزیتی کبالت/اکسید ایتیریم روی فولاد Crofer 22 APU

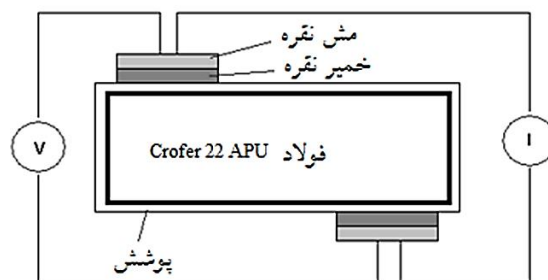
سولفات کبالت ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	۱۰۰ (گرم بر لیتر)
کلرید کبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	۱۰ (گرم بر لیتر)
اسید بوریک (H_3BO_3)	۲۰ (گرم بر لیتر)
اکسید ایتیریم (Y_2O_3)	۲۰ (گرم بر لیتر)
pH	۳
دما	۴۵ (درجه سانتی گراد)
آند	کبالت خالص
همزن	همزن مغناطیسی
دانسیته جریان	۲۰ (میلی آمپر بر سانتی متر مربع)
زمان	۱۵ دقیقه

اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم استفاده شد.

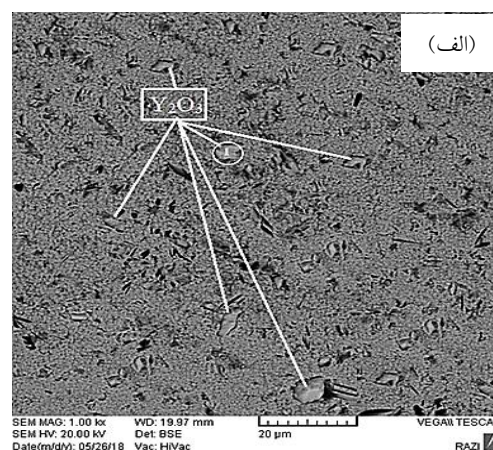
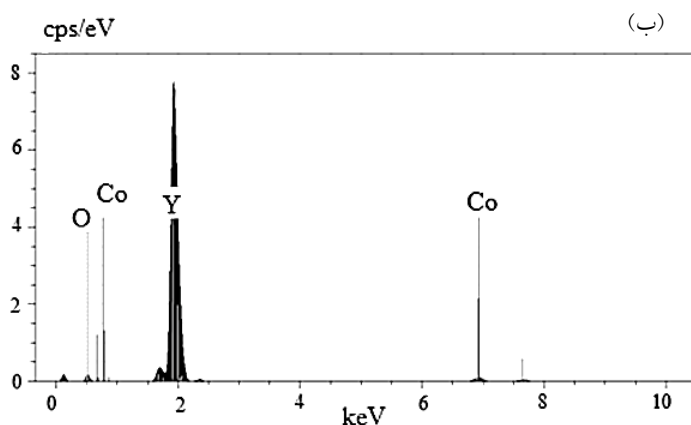
بعد از آبکاری، نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش به مدت ۵۰۰ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد تحت اکسیداسیون همدمای در هوای ساکن قرار گرفتند. وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون توسط ترازوی دیجیتال با دقت 10^{-6} گرم اندازه گیری شد. برای اطمینان از نتایج، آزمون اکسیداسیون همزمان روی سه نمونه مشابه انجام شد. برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها و ضخامت پوشش و لایه‌های اکسیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) و برای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش بعد از اکسیداسیون از الگوی پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) استفاده شد.

آزمون چسبندگی به روش کراس کات برای تعیین میزان چسبندگی پوشش $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ به زیرلایه فولادی انجام شد. این آزمون که روشی ساده و عملی برای ارزیابی چسبندگی سیستم‌های پوشش دهی تک و چندلایه است طبق استاندارد (ASTM D3359 (2017) صورت گرفت. ابتدا با ابزار برشی مناسب طرحی مشبک روی لایه پوششی تا رسیدن به زیرلایه ایجاد شد و با برس در جهت قطری پنج مرتبه روی برش‌های ایجاد شده کشیده شد و سپس نوار چسب پرماسل روی منطقه برش چسبانده و از روی سطح جدا شد. در نهایت ناحیه برش خورده با ذره بین نورانی تحت بررسی قرار گرفت.

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی ویژه سطحی^۵ (ASR) نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش از سیستمی استفاده شد که شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است. برای این آزمون، خمیر و مش نقره محصول شرکت Full cell materials آمریکا، به مساحت یک سانتی متر مربع روی نمونه‌های پوشش دار و نمونه‌های بدون پوشش قرار داده شد. سپس نمونه‌ها توسط این خمیر و مش نقره به سیم‌هایی از جنس نقره متصل شدند که این سیم‌ها نقش اتصال دهنده نمونه به دستگاه اتولب را بازی می‌کردند. نمونه‌ها پس از آماده سازی سطح و اتصال به سیم‌ها در یک کوره الکتریکی قرار داده شدند و سر دیگر سیم‌های متصل به نمونه‌ها به دستگاه اتولب مدل Autolab Pgstat 302 متصل شد. از نرم افزار Nova 1.6 برای اجرای برنامه کروئوپتانسیومتری استفاده شد. در این برنامه جریان ثابت است. برای انجام این آزمون از جریان ثابت ۵۰۰ میلی آمپر استفاده شد. خروجی اتولب که توسط نرم افزار ثبت می‌شود، ولتاژ است. با داشتن ولتاژ و جریان، مقدار مقاومت به وسیله قانون اهم (V/I) محاسبه شد. بدین ترتیب با داشتن سطح نمونه‌ها و مقدار مقاومت اهمی، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی محاسبه شد. اندازه گیری مقاومت الکتریکی سطحی برحسب دما (۸۰۰-۶۵۰ درجه سانتی گراد) و زمان (۲۰۰ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد) در هوای ساکن در کوره الکتریکی انجام شد.



شکل ۱- شماتیکی از تجهیزات مورد استفاده برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی



شکل ۲- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و ب) تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس از نقطه ۱ مشخص شده در سطح نمونه پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار و ترکیب پوشش

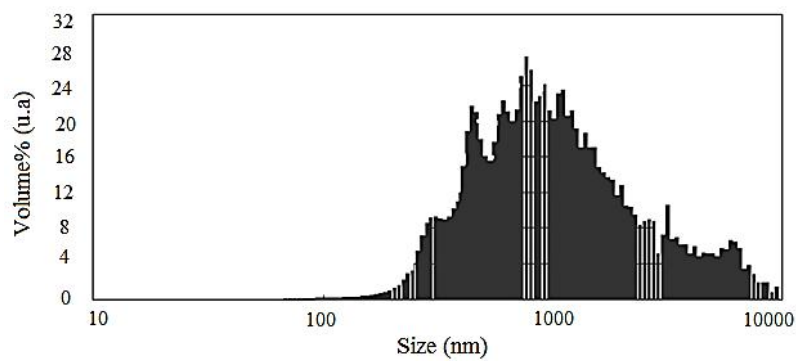
شکل (۲) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۲-الف) و تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس^۶ (EDS) (شکل ۲-ب) پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه فولادی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود ذرات اکسید ایتیریم به صورت یکنواخت و همگن در زمینه کبالت پراکنده شده‌اند. پوشش اعمالی به‌طور کامل متراکم است و هیچ‌گونه تخلخل و حفره‌ای در مقیاس بزرگ در آن دیده نمی‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده توسط نرم‌افزار آنالیز تصویر ImageJ [۳۰] مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه ذرات تقویت‌کننده در سطح پوشش ۲/۲۵ میکرومتر تعیین شد. میانگین اندازه ذرات تقویت‌کننده تقریباً ۱/۵

میکرومتر است (شکل ۳) که حاکی از آگلومره شدن ذرات Y_2O_3 در طی فرایند آبکاری الکتریکی است.

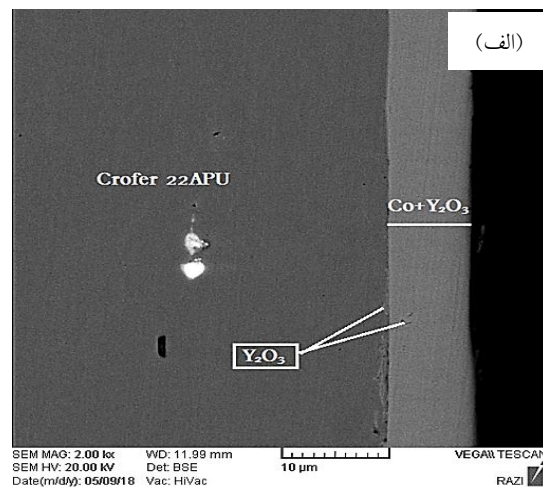
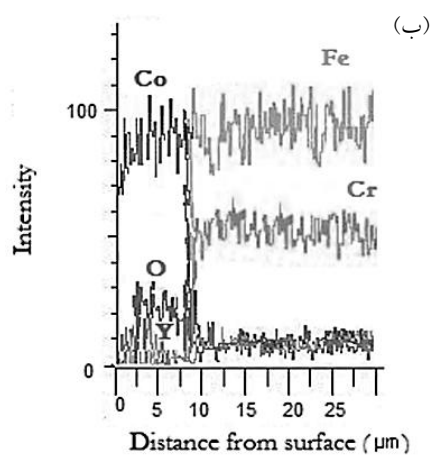
شکل (۴) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۴-الف) و تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (شکل ۴-ب) از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده با کامپوزیت $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی به زیرلایه داشته و هیچ‌گونه تخلخل و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نمی‌شود. ضخامت پوشش تشکیل شده روی تمام سطح زیرلایه فولادی تقریباً یکنواخت و برابر هفت میکرومتر تعیین شد.

۳-۲- چسبندگی پوشش به زیرلایه

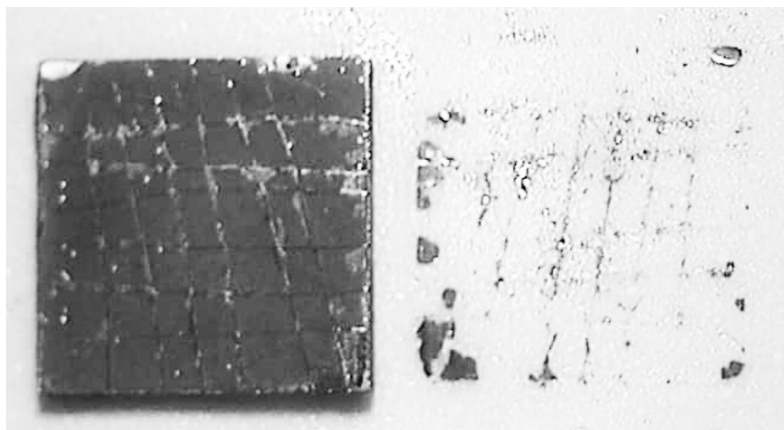
شکل (۵) نتایج آزمون چسبندگی به‌روش کراس کات را نشان



شکل ۳- توزیع ذرات تقویت کننده Y_2O_3 بر حسب درصد حجمی در pH برابر ۳



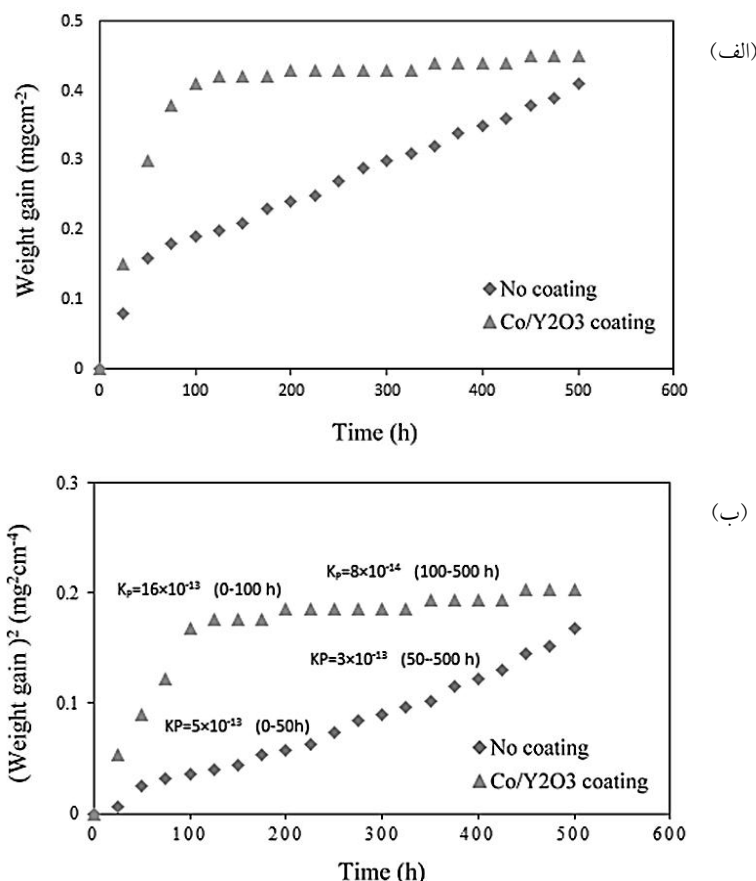
شکل ۴- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و ب) تحلیل طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده



شکل ۵- تصویر از سطح نمونه پوشش داده شده با Co/Y_2O_3 بعد از آزمون چسبندگی به روش کراس کات

این پوشش بر اساس رده‌بندی استاندارد در کلاس 3B قرار دارد. یعنی پوشش در امتداد لبه‌ها و یا در محل‌های تقاطع

می‌دهد. مشاهده تصویر سطح نمونه پوشش داده شده با Co/Y_2O_3 پس از این آزمون حاکی از آن است که چسبندگی



شکل ۶- الف) تغییرات وزن و ب) مربع تغییرات وزن بر واحد سطح نسبت به زمان اکسیداسیون برای نمونه های پوشش دار و بدون پوشش

جدول ۳- نتایج تحلیل طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس برای نقاط نشان داده شده در شکل (۶- الف) (نتایج برحسب درصد وزنی است)

نقطه	عنصر			
	کروم	اکسیژن	منگنز	آهن
۱	۳۷/۶۱	۴۰/۴۰	۲۱/۹۹	۰/۰۰
۲	۳۹/۴۶	۳۴/۳۷	۱۸/۹۸	۷/۱۹

نمونه بدون پوشش، تغییرات وزن بر واحد سطح نمونه ها به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون اندازه گیری شد. هرچند استفاده از تغییر وزن برای تعیین مقاومت به اکسیداسیون آلیاژهای کروم دار در دماهای بالا، به دلیل تبخیر کروم، مقداری خطا را در تفسیر نتایج نشان می دهد. اما این نتایج بیشتر برای مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه ها استفاده می شوند. شکل (۶-۶)

برش ها جدا شده است و ناحیه جدا شده بیشتر از ۵ درصد و کمتر از ۱۵ درصد است. طبق استاندارد، این نتیجه به معنای این است که پوشش اعمالی چسبندگی مناسبی به زیرلایه فولادی دارد.

۳-۳- سینتیک اکسیداسیون

به منظور مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده و

الف) تغییرات وزن ویژه و شکل (۶-ب) مربع تغییرات وزن ویژه برحسب زمان اکسیداسیون در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده تغییر وزنی برابر ۰/۴۵ میلی‌گرم و نمونه بدون پوشش تغییر وزنی برابر ۰/۴۱ میلی‌گرم را از خود نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۶-ب) می‌توان نتیجه گرفت که رفتار اکسیداسیونی این آلیاژ، هم به صورت پوشش‌دار و هم به صورت بدون پوشش، با توجه به رابطه (۱) از قانون سینیتیک پارابولیک پیروی می‌کند. زیرا برطبق تئوری واگنر اگر نمودار مربع تغییرات وزن برحسب دما یک خط راست باشد، نفوذ عناصر در لایه اکسیدی و یا پوشش، آهسته‌ترین فرایندی که نرخ اکسیداسیون را کنترل می‌کند و تغییر وزن ماده مورد نظر از قانون پارابولیک تبعیت می‌کند [۲۴]:

$$\left(\frac{\delta m}{A}\right)^2 = K_p \times t + C \quad (1)$$

که در آن δm تغییر وزن نمونه‌ها، A مساحت سطح نمونه‌ها، K_p ثابت نرخ پارابولیک، t زمان و C ثابت انتگرال است که شروع سینیتیک پارابولیک را نشان می‌دهد. در اینجا دلیل رفتار پارابولیک نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده این است که رشد لایه اکسید کروم تشکیل شده روی نمونه‌ها از قانون پارابولیک تبعیت می‌کند.

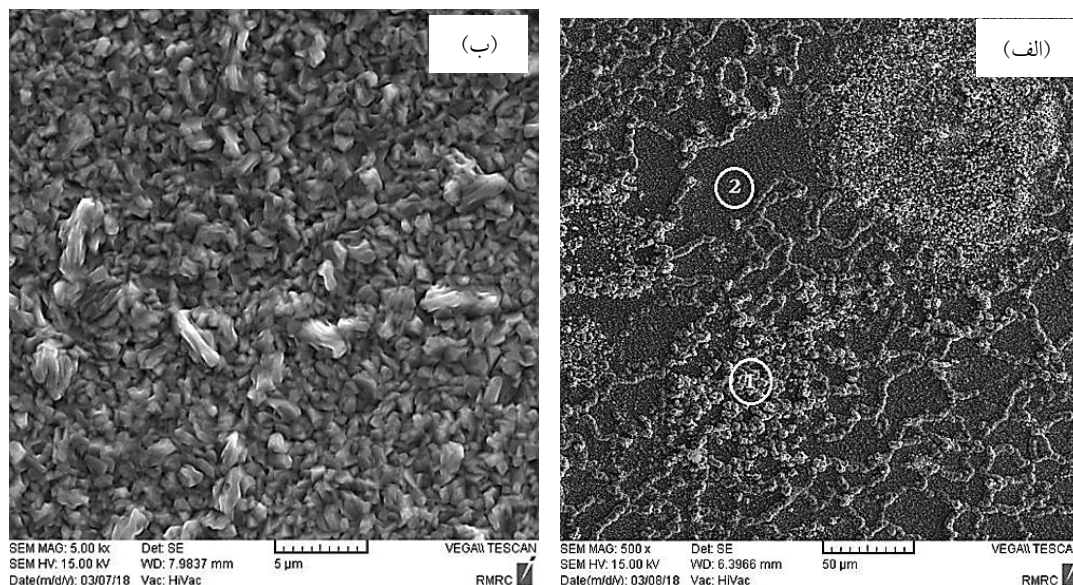
مقادیر ثابت اکسیداسیون نمونه بدون پوشش از صفر تا ۵۰ ساعت اکسیداسیون برابر $K_p = 5 \times 10^{-13}$ و از ۵۰ تا ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون برابر $K_p = 3 \times 10^{-13}$ است. نرخ اکسیداسیون بالاتر اولیه مربوط به تشکیل پوسته اکسید کروم روی فولاد است و پس از ۵۰ ساعت اکسیداسیون با تشکیل پوسته اکسیدی نرخ اکسیداسیون کاهش می‌یابد. نرخ اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده هم در ۱۰۰ ساعت ابتدایی اکسیداسیون بالاست ($K_p = 16 \times 10^{-13}$). دلیل این امر اکسیداسیون سریع کبالت است که منجر به تشکیل اکسیدهای اسپینلی کبالت می‌شود. دلیل دیگری که می‌توان برای افزایش وزن بالای اولیه نمونه پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ (۱۰۰ ساعت ابتدایی آزمون اکسیداسیون) ذکر کرد، اکسیداسیون همزمان پوشش و زیرلایه است. بعد از این

افزایش وزن سریع اولیه، مقدار افزایش وزن این نمونه با زمان اکسیداسیون به شدت کاهش می‌یابد که دلیل این امر ایجاد یک لایه محافظ اکسیدی طی ۱۰۰ ساعت ابتدایی فرایند اکسیداسیون است. با مقایسه زمان لازم برای تشکیل لایه محافظ اکسیدی در اثر اکسیداسیون پوشش اعمالی $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ با زمان لازم برای تشکیل لایه محافظ اکسیدی در پوشش‌هایی مانند MnCu [۲۰] و Ni-Co-Fe [۲۵] در شرایط کاری مشابه می‌توان گفت سرعت تشکیل لایه اکسیدی در این پوشش بسیار بالاتر بوده و در کاهش نرخ اکسیداسیون نیز اثربخشی بیشتری داشته است. کاهش نرخ اکسیداسیون پس از تشکیل این لایه اکسیدی محافظ نشان‌دهنده این است که نفوذ اکسیژن به فصل مشترک فولاد و زیرلایه نیز به تأخیر افتاده است که این در توافق با کار سایر پژوهشگران است [۲۱ و ۲۵].

پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون نرخ اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده به شدت کاهش می‌یابد ($K_p = 8 \times 10^{-14}$). این کاهش نرخ اکسیداسیون ناشی از تشکیل اکسید کبالت است. نرخ اکسیداسیون پایین، برای زمان‌های طولانی اکسیداسیون بسیار مهم است زیرا نشان‌دهنده کاهش رشد لایه اکسید کروم است که مقاومت الکتریکی بالایی دارد. به‌طور کلی می‌توان گفت که محصول اکسیداسیون پوشش کبالت، نرخ رشد لایه اکسید کروم را کاهش داده است [۲۰]. اکسید عناصر راکتیو سدهای مناسبی برای جلوگیری از تبخیر کروم نیستند زیرا به‌طور معمول متخلخل و نازک هستند. بنابراین این اکسیدها نمی‌توانند عامل مناسبی برای جلوگیری از مسمومیت کاتد در سیستم‌های SOFC شوند [۷]. با وجود این حضور اکسید ایتیریم در پوشش کبالت می‌تواند باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه و نیز کاهش نرخ اکسیداسیون و مقاومت الکتریکی سطحی نمونه پوشش داده شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش شود [۲۱].

۳-۴- ریزساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پس از اکسیداسیون

شکل (۷) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه

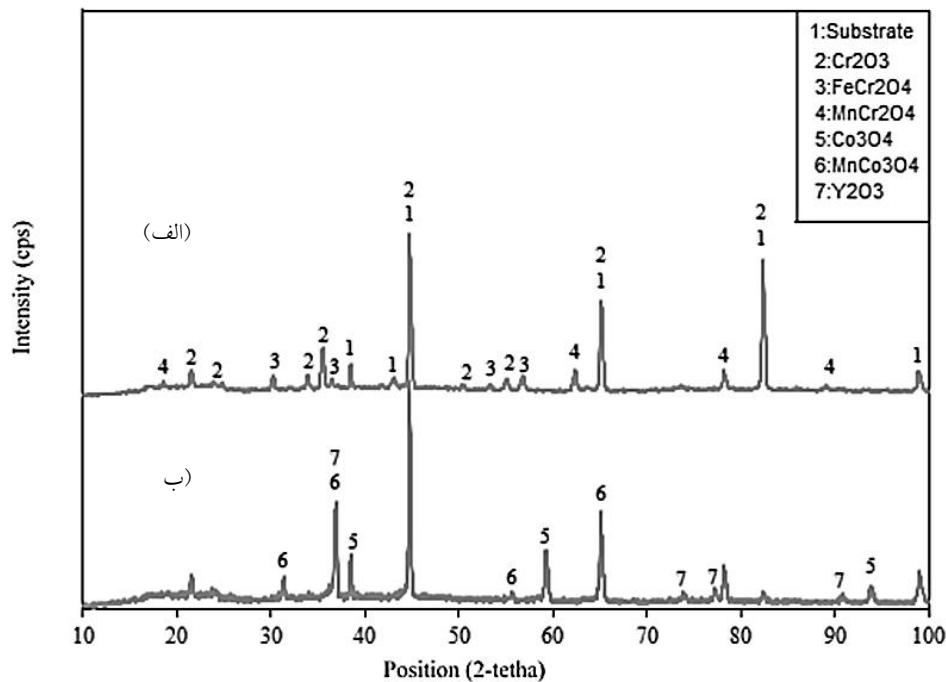


شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح: الف) نمونه بدون پوشش و ب) نمونه با پوشش $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون همدا در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد

است (شکل ۸).

شکل (۹) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و تحلیل پراش انرژی پرتو ایکس از مقطع عرضی پولیش شده نمونه‌های بدون پوشش (شکل ۸- الف و ۸- ب) و پوشش داده شده با کامپوزیت $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ (شکل ۹- ج و ۹- د) را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه دو لایه روی زیرلایه فولادی مشاهده می‌شود. سطح نمونه بدون پوشش شامل یک لایه خارجی غنی از اکسید منگنز- کروم و یک لایه داخلی غنی از اکسید کروم است که با نتایج سایر محققین مطابقت دارد [۹، ۱۶ و ۲۲]. ضخامت این لایه‌های اکسیدی همان‌طور که در شکل (۹- الف) و (۹- ب) نشان داده شده است حدود سه میکرومتر است. تحلیل پراش پرتو ایکس تأیید می‌کند که لایه داخلی اکسید کروم و لایه خارجی اکسید اسپینلی MnCr_2O_4 به علاوه مقدار کمی FeCr_2O_4 است (شکل ۸). سطح نمونه پوشش داده شده نیز شامل یک لایه داخلی غنی از اکسید کروم و یک لایه خارجی غنی از اکسیدهای کبالت و منگنز- کبالت است. آنالیز نقشه عنصری از مقطع عرضی نمونه تشکیل این اکسیدهای اسپینلی را تأیید می‌کند. ذرات Y_2O_3 که قبل از اکسیداسیون در سطح

بدون پوشش را پس از اکسیداسیون نشان می‌دهد. سطح نمونه بدون پوشش پس از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی گراد شامل یک لایه سیاه اکسیدی است که روی این لایه دانه‌های هرمی شکلی در جهت مرز دانه‌های لایه اکسیدی تشکیل شده‌اند (شکل ۷- الف). این دانه‌ها جزیره‌های کوچکی بر روی سطح نمونه تشکیل داده‌اند. نتایج تحلیل EDS از سطح نمونه نشان می‌دهد که لایه سیاه رنگ شامل عناصر کروم، منگنز، اکسیژن و مقدار کمی عنصر آهن است و دانه‌های هرمی شکل شامل عناصر کروم، منگنز و اکسیژن است (جدول ۳). نتایج تحلیل پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که لایه اکسیدی سیاه رنگ شامل اکسیدهای اسپینلی MnCr_2O_4 و FeCr_2O_4 است و ذرات هرمی شکل فقط رسوبات MnCr_2O_4 هستند (شکل ۷). شکل (۶- ب) سطح نمونه پوشش داده شده را بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون نشان می‌دهد که شامل ذرات هرمی شکل است و علامت قابل توجهی از ترک و یا پوسته پوسته شدن در سطح آن دیده نمی‌شود. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که سطح نمونه پوشش داده شده بعد از اکسیداسیون شامل اکسیدهای اسپینلی FeCr_2O_4 ، MnCr_2O_4 ، MnCo_2O_4 ، Co_3O_4 ،

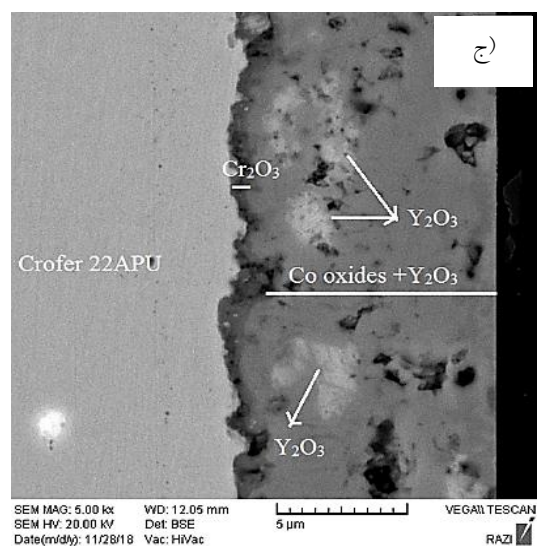
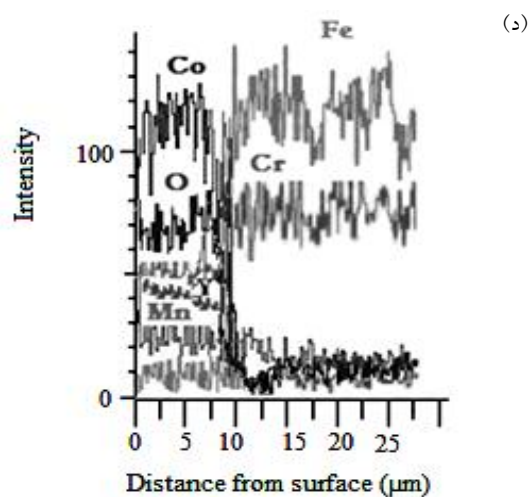
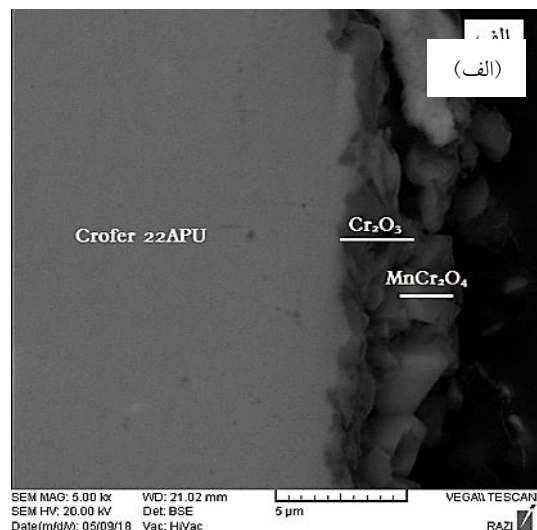
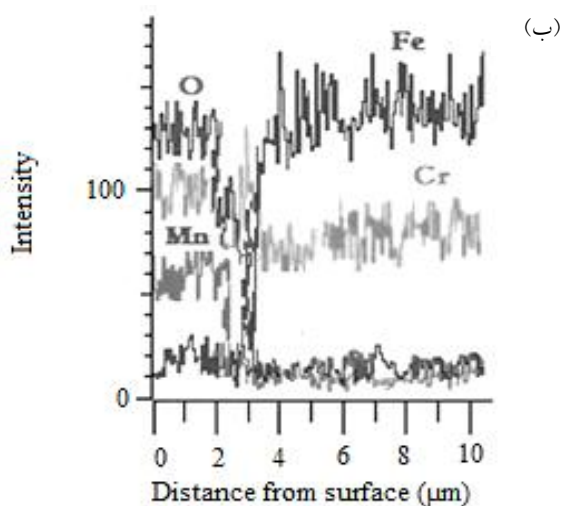


شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس از: الف) نمونه بدون پوشش و ب) نمونه با پوشش $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

اسپینل‌های Co و Mn-Cr و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نفوذ کنند. ابتدا هم‌زمان با تشکیل پوشش $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ ، نفوذ Co از پوشش به زیرلایه و نفوذ Fe و Cr از زیرلایه به سمت پوشش رخ می‌دهد اما مقدار نفوذ این عناصر بسیار کم است. Fe و Cr در طول مراحل اولیه اکسیداسیون نیز نفوذ می‌کنند که این امر منجر به مشاهده Fe در پروفایل لایه اسپینلی بعد از اکسیداسیون شده است (شکل ۹-د). آنالیز Map عنصری نیز نفوذ این عناصر را تأیید می‌کند (شکل ۱۰-ا). اما از آنجایی که انرژی آزاد منفی تشکیل اکسید کروم بیشتر از انرژی آزاد تشکیل اکسید آهن است، اکسید کروم پایدارتر از اکسید آهن است. بنابراین لایه Cr_2O_3 در فصل مشترک پوشش و زیرلایه تشکیل می‌شود [۲۸]. از سوی دیگر با توجه به اینکه ضریب نفوذ یون‌های فلزی در به ترتیب $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Cr}}$ کاهش می‌یابد، به دلیل ضریب نفوذ بالاتر یون‌های منگنز، از زیرلایه به سمت سطح فولاد لایه اسپینلی MnCr_2O_4 روی سطح لایه اکسیدی Cr_2O_3 تشکیل می‌شود [۲۹]. بنابراین فشار جزئی موضعی اکسیژن در

نمونه پوشش داده شده مشاهده می‌شدند (شکل ۳-الف) بعد از اکسیداسیون روی سطح قابل مشاهده نیستند (شکل ۷-ب)، اما در داخل لایه اکسید کبالت خارجی دیده می‌شوند (شکل ۹-ج)، زیرا این ذرات در اثر رشد لایه اکسید کبالت به دلیل نفوذ یون‌های فلزی و اکسیژن، در این لایه فرو رفته‌اند و در تصویر مقطع عرضی پوشش قابل مشاهده هستند [۲۰]. توزیع عناصر ایتريم و اکسیژن در مقطع نمونه پوشش داده شده که به وسیله آنالیز Map عنصری در شکل‌های (۱۰-د) و (۱۰-و) نشان داده شده است نیز وجود ذرات اکسید ایتريم را در مقطع عرضی پوشش اثبات می‌کند. لایه اکسید اسپینلی کبالت چسبندگی خوبی به لایه اکسید داخلی و نیز زیرلایه فولادی دارد (شکل ۹-ج).

نفوذ عناصر در فصل مشترک پوشش و زیرلایه مسئله رایجی است. در تحقیقات انجام شده توسط کروکاو [۲۶] و جالانتا [۲۷] مشخص شد که منگنز، آهن و کروم می‌توانند از طریق مکانیزم نفوذ حجمی و از طریق مکانیزم مرزدانه در



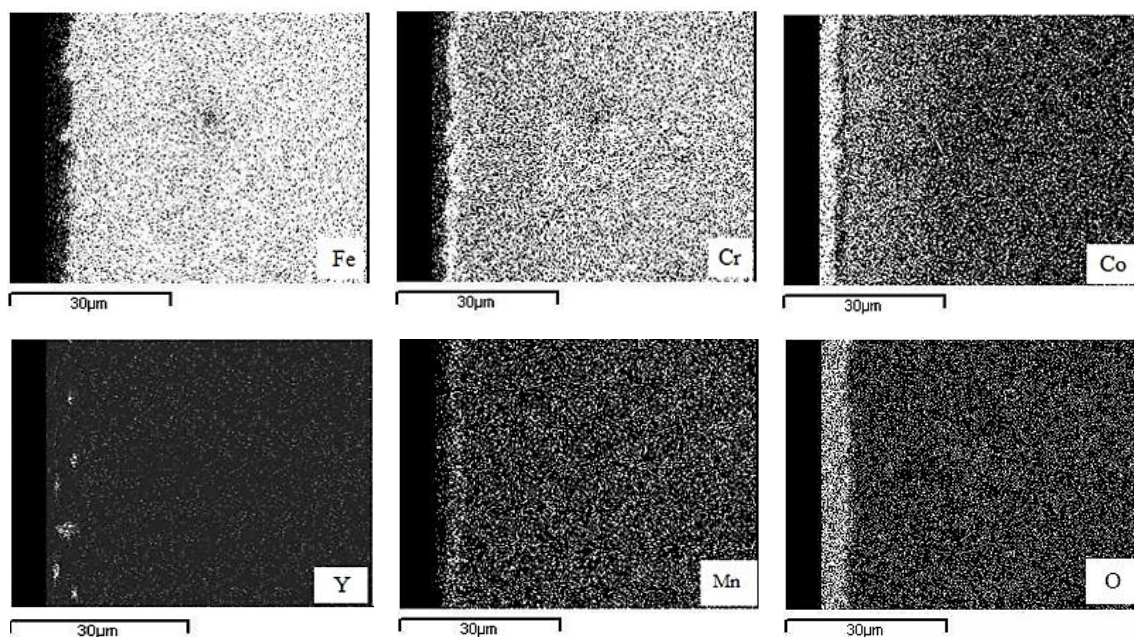
شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و تحلیل EDS از سطح مقطع عرضی: الف و ب) نمونه بدون پوشش و ج و د) نمونه پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون همدا در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد

به همین دلیل نرخ رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 را کاهش داده است [۲۴ و ۲۹]. اثر اکسید عناصر راکتیو در کاهش رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 با توجه به اثر این عناصر بر افزایش مقاومت به اکسیداسیون فولادهای مشابه هنگامی که به عنوان پوشش روی این آلیاژها اعمال می شوند، توضیح داده می شود [۲۰].

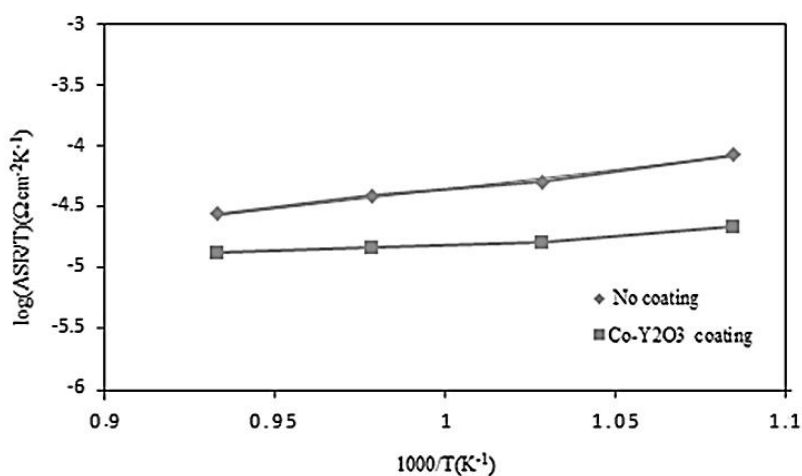
۳-۵- رفتار الکتریکی

پوشش اعمال شده روی اتصال دهنده داخلی در پیل های

اثر تشکیل Cr_2O_3 و MnCr_2O_4 بسیار کاهش یافته و برای تشکیل اکسید آهن بسیار کم است. مقایسه تصاویر شکل (۹) نشان می دهد که ضخامت لایه Cr_2O_3 تشکیل شده روی نمونه بدون پوشش حدود دو میکرومتر است، درحالی که ضخامت لایه Cr_2O_3 تشکیل شده روی نمونه پوشش داده شده حدود ۷۰۰ نانومتر است. بنابراین لایه پوشش نرخ رشد لایه Cr_2O_3 را به حدود یک سوم کاهش داده است. این لایه پوشش محافظ از نفوذ کروم به سمت خارج و نفوذ اکسیژن به سمت داخل فولاد جلوگیری کرده و



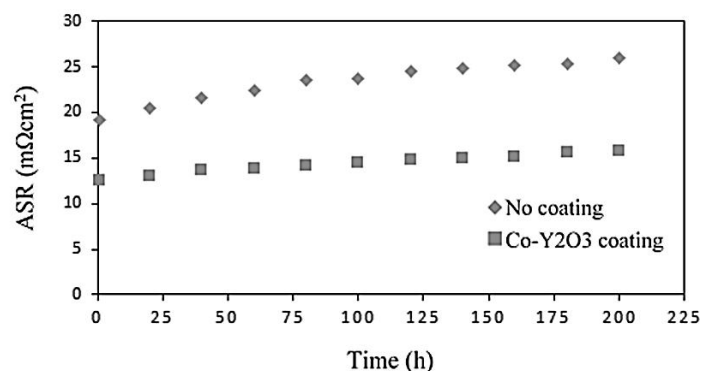
شکل ۱۰- آنالیز نقشه عناصر: الف) کبالت، ب) کروم، ج) آهن، د) اکسیژن، ه) منگنز و و) ایتیریم از سطح مقطع فولاد Crofer22 APU پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون همدا در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۱- تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده به عنوان تابعی از دما بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون همدا در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی گراد

هدایت الکتریکی بالاتری در مقایسه با نمونه بدون پوشش دارد. بدین منظور مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌ها بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی گراد اندازه‌گیری شد. شکل (۱۱) نمودار وابستگی مقاومت الکتریکی سطحی به دما را نشان می‌دهد. مقدار مقاومت الکتریکی سطحی

سوختی اکسید جامد باید دارای مقاومت الکتریکی سطحی کمی باشد تا هدایت الکتریکی بین الکترودهای سلول‌های مجاور را افزایش دهد. بنابراین برای نشان دادن مفید بودن پوشش کامپوزیتی اعمال شده روی اتصال‌دهنده فولادی باید ثابت کرد که این پوشش در شرایط کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد،



شکل ۱۲- تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای ۲۰۰ ساعت

کاتیون‌ها موقعیت‌های اکتاهدرال یا تتراهدرال را پر می‌کنند، بنابراین امکان انتقال راحت‌تر الکترون‌ها بین کاتیون‌های مجاور با والانس مشخص وجود دارد. این امر هدایت الکتریکی ترکیبات اسپینلی را افزایش می‌دهد. تحقیقات نشان داده است که انرژی اکتیواسیون برای انتقال الکترون‌ها با جانشینی یون‌های چهارظرفیتی شبیه منگنز کاهش می‌یابد. بنابراین اگرچه وجود منگنز در پوشش ممکن است پارامتر شبکه و نفوذ سربالایی کروم را افزایش دهد، اما هدایت الکتریکی پوشش را افزایش می‌دهد [۳۰]. از سوی دیگر، کبالت یک عنصر نوع P است که تأثیر مهمی روی افزایش هدایت الکتریکی ترکیبات اسپینلی مانند MnCo_2O_4 (۶۰ ثانیه بر سانتی‌متر)، CoCr_2O_4 (۷/۴ ثانیه بر سانتی‌متر) و CoFe_2O_4 (۰/۹۳ ثانیه بر سانتی‌متر) در مقایسه با ترکیباتی مانند Cr_2O_3 (۰/۰۲ ثانیه بر سانتی‌متر) و $(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$ (۰/۵ ثانیه بر سانتی‌متر برای MnCr_2O_4 و ۰/۰۲ ثانیه بر سانتی‌متر برای $\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$) دارد [۱۴]. مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کمتر نمونه پوشش داده شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد که ذرات Y_2O_3 عوامل مخربی برای هدایت الکتریکی پوشش نبوده و با کاهش نرخ اکسیداسیون نمونه پوشش داده شده و بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه باعث افزایش هدایت الکتریکی نیز می‌شوند.

شکل (۱۲) تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌ها برحسب زمان اکسیداسیون را در هوا در ۸۰۰ درجه سانتی گراد

با افزایش دما از ۶۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد کاهش می‌یابد. این رفتار مشابه رفتار مواد نیمه‌رساناست که نشان می‌دهد هدایت الکتریکی با دما فعال می‌شود. مقدار مقاومت الکتریکی سطحی در این مواد با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۳۰]:

$$\text{ASR} = A.T.\exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2)$$

که در آن A ثابت تناسب، T دما برحسب کلوین، E_a انرژی اکتیواسیون برای هدایت و K ثابت بولتزمن است. مقدار انرژی اکتیواسیون برای هدایت از شیب نمودار $\log(\text{ASR}/T)$ برحسب $(1/T)$ محاسبه می‌شود (شکل ۱۱). مقدار انرژی اکتیواسیون برای نمونه بدون پوشش برابر ۲۶/۲۲ کیلوژول بر مول و برای نمونه پوشش داده شده برابر ۱۱/۵۳ کیلوژول بر مول به دست آمد. نمونه پوشش داده شده در تمام محدوده دمایی بررسی شده مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کمتری از خود نشان می‌دهد که این امر دلیلی بر اثر مفید پوشش اعمالی در جهت جلوگیری از تشکیل و رشد لایه‌های اکسیدی با مقاومت الکتریکی بالا مانند Cr_2O_3 است. دلیل مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کمتر نمونه پوشش داده شده، تشکیل ترکیبات اسپینلی در طول فرایند اکسیداسیون است. این ترکیبات اسپینلی که دارای ساختار مکعبی به صورت $A_1 + xB_2 - xO_4$ هستند، دارای آنیون‌های اکسیژن که مرکز وجوه را پر می‌کنند و کاتیون‌های A و B از عناصر مشابه دارای والانس‌های متفاوت نیز هستند. این

۴- نتیجه گیری

- ۱- پوشش کامپوزیتی $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ با چسبندگی خوب روی فولاد زنگ‌نزن فرتی Crofer 22APU به‌روش آّبکاری الکتریکی با جریان مستقیم تشکیل شد.
 - ۲- پوشش اعمالی باعث کاهش نرخ خوردگی فولاد Crofer 22APU در محدوده ۱۰۰ تا ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد شد.
 - ۳- یک پوسته اکسیدی دولایه روی نمونه پوشش داده شده با $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شد که لایه داخلی آن شامل عناصر کروم و اکسیژن و لایه خارجی آن شامل عناصر کبالت، کروم، منگنز، اکسیژن، آهن و ایتیریم بود.
 - ۴- تحلیل پراش انرژی پرتو ایکس نشان داد که ضخامت پوسته اکسیدی Cr_2O_3 در نمونه بدون پوشش حدود سه برابر نمونه پوشش داده شده است.
- اندازه‌گیری مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌ها برحسب دما نشان داد که نمونه‌ها رفتاری مشابه مواد نیمه‌رسانا دارند و همواره مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه پوشش داده شده کمتر از نمونه بدون پوشش است.

نشان می‌دهد. مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه در تمام محدوده زمانی با افزایش زمان افزایش می‌یابد. بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی برای نمونه بدون پوشش برابر ۲۵/۹ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع و برای نمونه پوشش داده شده برابر ۱۵/۸ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع است. بایستی توجه داشت که مقدار مقاومت الکتریکی سطحی یک اتصال‌دهنده فلزی پوشش داده شده با یک پوشش محافظ تحت تأثیر لایه پوشش و لایه اکسیدی که در فصل مشترک فلز و پوشش در طی شرایط کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد تشکیل می‌شود، است، بنابراین یکی از عوامل مهمی که باعث کاهش مقاومت الکتریکی سطحی نمونه پوشش داده شده است، ضخامت کمتر لایه اکسیدی Cr_2O_3 در این نمونه (حدود ۷۰۰ نانومتر) در مقایسه با نمونه بدون پوشش (حدود دو میکرومتر) است. زیرا این لایه اکسیدی مقاومت الکتریکی بالایی دارد. به‌طور کلی مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کمتر نمونه پوشش داده شده نشان‌دهنده تأثیر مثبت پوشش اعمال شده روی اتصال‌دهنده فولادی است [۲۴].

واژه‌نامه

1. solid oxide fuel cell
2. scanning electron microscopy
3. X-ray diffraction

4. area specific resistance
5. energy dispersive X-ray spectroscopy

مراجع

1. Mah, J. C. W., Muchtar, A., Somalu, M. R., and Ghazali, M. J., "Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: A Review on Protective Coating and Deposition Techniques", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, pp. 9219-9229, 2017.
2. Rezazade. L., Hamnabard. Z., and Nozadgoli kand. A., "Interconnects in Solid Oxide Fuel Cell, kinds and properties", *4th Fuel Cell Seminar of Iran, Tehran*, Shahid Rajaii Teacher Training University, 2010.
3. 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.
4. Magdefrau, N. J., "Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Reaction Layer Microstructure, Chemistry and Formation Mechanisms", Ph.D. Thesis, University of Connecticut Graduate School, 2013.
5. Kim, B. K., Kim, D. I., and Yi, K. W., "Suppression of Cr Evaporation by Co Electroplating and Underlying Cr Retention Mechanisms for the 22 wt.% Cr Containing Ferritic Stainless Steel", *Corrosion Science*, Vol. 130, pp. 45-55, 2018.
6. Xu, Z., Xu, W., Stephens, E., and Koeppel, B., "Mechanical Reliability and Life Prediction of Coated Metallic Interconnects Within Solid Oxide Fuel Cells", *Renewable Energy*, Vol. 113, pp. 1472-

- 1479, 2017.
7. You, F., Zhang, X., Zhang, H. L., Liu, H. J., and Zeng, C. L., "Effect of CeO₂ on Oxidation and Electrical Behaviors of Ferritic Stainless Steel Interconnects with NiFe Coatings", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, pp. 7492-7500, 2018.
8. Rezvani, M., Raeisi, K., and Karimzade, F. A., "Properties of Crofer 22APU Stainless Steel Produced by Mechanical Alloying for using as Interconnect Plates in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 35, pp. 1-27, 2015.
9. Ebrahimi, H., and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications", *Oxidation of Metal*, Vol. 84, PP. 129-149, 2015.
10. Falk-Windisch, H., Svensson, J. E., and Froitzheim, J., "The Effect of Temperature on Chromium Vaporization and Oxide Scale Growth on Interconnect Steels for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 287, pp. 25-35, 2015.
11. Magdefrau, N. J., Chen, L., Sun, E. Y., Yamanis, J., and Aindow, M., "Formation of Spinel Reaction Layers in Manganese Cobaltite-coated Crofer22 APU for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 227, pp. 318-326, 2013.
12. Xin, X., Wang, S., Qian, J., Lin, C., Zhan, Z., and Wena, T., "Development of the Spinel Powder Reduction Technique for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coating", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 471-476, 2012.
13. Mikkelsen, L., Chen, M., Hendriksen, P. V., Persson, A., Pryds, N., and Rodrigo, K., "Deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O₃ and MnCr₂O₄ Thin Films on Ferritic Alloy for Solid Oxide Fuel Cell Application", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 1262-1266, 2007.
14. Zhang, X., You, P. F., Zhang, H. L., Yang, X. G., Luo, M. Q., and Zeng, C., "Preparation and Performances of Cu-Co Spinel Coating on Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, pp. 3273-3279, 2018.
15. Chu, C. L., Lee, J., Lee, T. H., and Cheng, Y. N., "Oxidation Behavior of Metallic Interconnect Coated with La-Sr-Mn Film by Screen Painting and Plasma Sputtering", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 422-434, 2009.
16. Przybylski, K., Brylewski, T., Durda, E., Gawel, R., and Kruk, A., "Oxidation Properties of the Crofer 22 APU Steel Coated with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ for IT-SOFC Interconnect Applications", *Therm Anal Calorim*, Vol. 116, pp. 825-834, 2014.
17. Chevalier, S., and Larpin, J. P., "Influence of Reactive Element Oxide Coatings on the High Temperature Cyclic Oxidation of Chromia-forming Steels", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 363, pp. 116-125, 2003.
18. Shang, S. L., Wang, Y., Gleeson, B., and Liu, Z. K., "Understanding Slow-growing Alumina Scale Mediated by Reactive Elements: Perspective via Local Metal-oxygen Bonding Strength", *Scripta Materialia*, Vol. 150, pp. 139-142, 2018.
19. Canovic, S., Froitzheim, J., Sachitanand, R., Nikumaa, M., Halvarsson, M., Johansson, L. G., and Svensson, J. E., "Oxidation of Co- and Ce-Nanocoated FeCr Steels: A Microstructural Investigation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 215, pp. 62-74, 2013.
20. Harthoj, A., Holt, T., and Moller, P., "Oxidation Behaviour and Electrical Properties of Cobalt/cerium Oxide Composite Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 281, pp. 227-237, 2015.
21. Geng, S., Zhao, Q., Li, Y., Mu, J., Chen, G., Wang, F., and Zhu, S., "Sputtered MnCu Metallic Coating on Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, pp. 10298-10307, 2017.
22. Abd El Rehim, S. S., Ibrahim, M. A. M., and Dankeria, M. M., "Electrodeposition of Cobalt from Gluconate Electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 32, pp. 1019-1027, 2002.
23. Ma, C., Wang, S., and Walsh, F. C., "The Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Nickel-Phosphorus Alloy Coatings: A Review", *Transactions of the IMF*, Vol. 93, pp. 275-280, 2015.
24. Dayaghi, A. M., Askari, M., and Gannon, P., "Pre-treatment and Oxidation Behavior of Sol-gel Co Coating on 430 Steel in 750°C Air with Thermal Cycling", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 3495-3500, 2012.
25. Geng, S., Qi, S., Xiang, D., Zhu, S., and Wang, F., "Oxidation and Electrical Behavior of Ferritic Stainless Steel Interconnect with Fe-Co-Ni Coating by Electroplating", *Journal of Power Sources*, Vol. 215, pp. 274-278, 2012.
26. Kurokawa, H., Jacobson, C. P., DeJonghe, L. C., and Visco, S. J., "Chromium Vaporization of Bare and of Coated Iron-chromium Alloys at 1073 K", *Solid State Ionics*, Vol. 178, pp. 287-296, 2007.
27. Shaigan, N., Ivey, D. G., and Chen, W., "Co/LaCrO₃ Composite Coatings for AISI 430 Stainless Steel Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp. 331-337, 2008.
28. Hua, B., Pu, J., Gong, W., Zhang, J., Lu, F., and Jian, L., "Cyclic Oxidation of Mn-Co Spinel Coated SUS 430 Alloy in the Cathodic Atmosphere of Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp. 419-422, 2008.

29. Kruk, A., Adamczyk, A., Gil, A., Kaç, S., Dąbek, J., Ziabka, M., and Brylewski, T., "Effect of Co Deposition on Oxidation Behavior and Electrical Properties of Ferritic Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Thin Solid Films*, Vol. 590, pp. 184-192, 2015.
30. Hosseini, S. N., Karimzadeh, F., Enayati, M. H., and Sammes, N. M., "Oxidation and Electrical Behavior of CuFe_2O_4 Spinel Coated Crofer 22 APU Stainless Steel for SOFC Interconnect Application", *Solid State Ionics*, Vol. 289, pp. 95-105, 2016.