

بررسی میکروساختار و رفتار اکسیداسیون و الکتریکی فولاد Crofer 22APU پوشش داده شده با تیتانیوم برای کاربرد در اتصال دهنده های پیل سوختی اکسید جامد

هادی ابراهیمی^{۱*}، مرتضی زندرحیمی^۲ و فاطمه اخلاص پور^۲

۱. بخش مهندسی دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان

۲. بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۲۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۳/۵)

چکیده- یکی از مؤثرترین راه ها برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون اتصال دهنده های مورد استفاده در پیل های سوختی اکسید جامد، اعمال یک لایه پوشش رسانای محافظ است. در این پژوهش، فولاد فریتی Crofer 22APU در یک مخلوط پودر پایه تیتانیوم به روش سماتاسیون فشرده پوشش داده شد. ترکیب پودر برای پوشش دهی تیتانیوم به صورت ۲۰ درصد وزنی Ti، ۵ درصد وزنی NH₄Cl به عنوان فعال کننده و ۷۵ درصد وزنی Al₂O₃ بود. بهینه دما و زمان برای دستیابی به بهترین کیفیت پوشش از لحاظ چسبندگی و عدم تخلخل ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان هفت ساعت بود. پوشش تیتانایز حاصل شامل فازهای TiFe، TiFe₂ و TiCr₂ بود. نتایج مربوط به آزمون های اکسیداسیون همدم و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، نشان داد که نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم مقاومت به اکسیداسیون بهتری نسبت به نمونه های بدون پوشش دارند. مطالعات ساختاری و فازی نمونه های پوشش دار و اکسید شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پراش پرتو ایکس انجام شد. در طول فرایند اکسیداسیون، پوشش به فازهای TiFe، TiFe₂O₅، TiO₂ و TiCr₂O₄ تبدیل شده است. افزایش وزن نمونه های پوشش دار نسبت به نمونه های بدون پوشش کمتر بود که نشان می دهد پوشش به طور مؤثری زیرلایه را در برابر اکسیداسیون حفظ می کند. همچنین، مقاومت الکتریکی نمونه های پوشش دار از نمونه های بدون پوشش بالاتر بود.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون، تیتانیوم، فولاد ضدزنگ Crofer 22APU، پیل سوختی اکسید جامد

Investigation on the Microstructure, Oxidation and Electrical Behavior of Ti-coated Crofer 22APU Steel for SOFC Interconnect Applications

H. Ebrahimifar^{1*}, M. Zandrahimi² and F. Ekhlaspour²

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

2. Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman. Iran.

Abstract: One of the most effective ways to improve oxidation resistance of interconnects used in solid oxide fuel cells (SOFCs) is to apply a layer of conductive protective coating. In this study, Crofer 22APU ferritic steel was coated in a titanium-

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

based powder mixture by pack cementation method. The powder composition for titanium coating was Ti 20 wt.%, NH_4Cl 5 wt.% (activator) and Al_2O_3 75 wt.%. The optimum temperature and time to obtain the best coating quality in terms of adhesion and porosity were 800 °C and 7 hours, respectively. The obtained titanized coating consisted of TiFe, TiFe₂ and TiCr₂O₄ phases. The results of isothermal and cyclic oxidation tests carried out at 900 °C, showed that titanium-coated samples had better oxidation resistance than non-coated samples. Microstructural and phase studies of coated and oxidized samples were performed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). During oxidation process, the coating layer was converted into TiFe, TiFe₂, TiFe₂O₃, TiO₂ and TiCr₂O₄ phases. The coated specimens had lower weight gains relative to uncoated samples showing that coating effectively protects the substrate against oxidation. Moreover, coated samples had higher electrical resistance than uncoated ones.

Keywords: Oxidation, Titanium, Crofer 22APU stainless steel, solid oxide fuel cell.

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs) مبدل‌های انرژی هستند که انرژی واکنش شیمیایی را به‌طور مستقیم و بدون احتراق به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. صفحات اتصال‌دهنده به‌عنوان یک جزء اصلی در پیل‌های سوختی اکسید جامد در نظر گرفته می‌شوند که به‌طور فیزیکی گازهای سوختی و اکسید کننده را از هم جدا کرده، گازها را در الکترودها توزیع کرده و اتصال الکتریکی بین پیل‌ها را برقرار می‌کنند. صفحات اتصال‌دهنده مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد باید دارای ویژگی‌های زیر باشند [۱-۳]:

۱- هدایت الکتریکی بسیار عالی: مقدار مقاومت ویژه سطحی قابل قبول باید زیر ۰/۱ اهم در سانتی‌متر مربع در نظر گرفته شوند.

۲- پایداری ابعاد، میکروساختار، شیمیایی و فاز مناسب در هر دو محیط اکسید کننده و احیا کننده در طول مدت ۴۰/۰۰۰ ساعت.

۳- نفوذ ناپذیری عالی در برابر اکسیژن و هیدروژن برای جلوگیری از ترکیب اکسیژن و سوخت در طول عملیات.

۴- تطابق ضریب انبساط حرارتی با الکترودها و الکترولیت که حدود $(10^{-6} \times 10^5)$ بر درجه کلون است. بنابراین تنش‌های حرارتی در زمان شروع و پایان کار باید کمینه شود.

۵- هیچ واکنش یا نفوذ داخلی بین صفحات اتصال‌دهنده و اجزای اتصال‌دهنده صورت نگیرد.

۶- هدایت حرارتی مناسب که مقدار پنج وات بر متر بر درجه کلون پایین‌ترین میزان در نظر گرفته می‌شود.

۷- استحکام و مقاومت به خزش کافی در دمای کاری.

۸- سهولت تولید و شکل‌دهی و قیمت مناسب.

در این محدوده دمایی، فولادهای زنگ‌زن فرتی بهترین گزینه برای مواد مورد استفاده در صفحات اتصال‌دهنده هستند. از میان فولادهای زنگ‌زن، فولادهای زنگ‌زن فرتی مانند AISI 430 و Crofer 22APU به‌علت قیمت ارزان و قابلیت شکل‌پذیری عالی ترجیح داده می‌شود [۴-۶]. البته برای استفاده از فولادهای ضدزنگ و سایر آلیاژهای کروم‌دار، مشکل تبخیر اکسید کروم و هدایت الکتریکی کم آن باید حل شود تا کارکرد اتصالات به‌کار رفته بهبود یابد. استفاده از عناصر اضافی به‌عنوان یک لایه فیلم نازک باعث بهبود مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا می‌شود [۴ و ۶]. فولادهای زنگ‌زن مشکل رشد لایه اکسیدی را در دماهای بالا دارند. دو تکنیک می‌تواند برای کاهش نرخ اکسیداسیون به‌کار گرفته شود. تکنیک اول استفاده از آلیاژهای جدید و تکنیک دوم استفاده از یک لایه پوشش مقاوم در برابر اکسیداسیون روی زیرلایه است [۱].

تحقیقات اخیر بر ایجاد پوشش‌های محافظ تمرکز کرده‌اند. تکنیک‌های متعددی برای ایجاد پوشش روی فولادهای زنگ‌زن فرتی به‌کار گرفته شده‌اند. این تکنیک‌ها شامل آبکاری الکتریکی [۵-۲]، رسوب الکتروشیمیایی آندی [۶]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده است [۷-۱۲]. تکنیک سمانتاسیون فشرده به‌دلیل هزینه کم، چسبندگی خوب لایه رسوب داده شده روی زیرلایه و کاربرد گسترده مورد توجه قرار گرفته است.

با توجه به اینکه پوشش‌های حاوی ترکیبات بین فلزی تیتانیوم از مقاومت به اکسیداسیون بالایی برخوردار هستند [۱۳-۱۵] و با توجه به اینکه تاکنون از روش سمانتاسیون فشرده

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ Crofer 22APU

عنصر	غلظت (درصد وزنی)
کربن	۰/۰۱
کروم	۲۲/۷
منگنز	۰/۳۸
سیلیسم	۰/۰۲
نیکل	۰/۰۲
آلومینیوم	۰/۰۲
تیتانیوم	۰/۰۲
لانتانیوم	۰/۰۶
آهن	بقیه

برای پوشش دهی فولاد Crofer 22APU با استفاده از تیتانیوم استفاده نشده است. در این تحقیق به این موضوع پرداخته شده است. هدف از این تحقیق بررسی رفتار اکسیداسیون و الکتریکی فولاد Crofer 22APU در حضور پوشش نفوذی تیتانیوم بود. برای بررسی رفتار اکسیداسیون از دو آزمون اکسیداسیون همدم و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد روی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش استفاده شد. همچنین برای بررسی هدایت الکتریکی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش از آزمون مقاومت سطحی ویژه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد استفاده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن فریتی Crofer 22APU با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. برای به دست آوردن ترکیب شیمیایی از میکروآنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ (EDS) به صورت نقطه ای استفاده شد. به منظور انجام آزمایشات اکسیداسیون دمای بالا ابتدا تیتانیوم توسط عملیات سماتاسیون فشرده بر روی زیرلایه ضدزنگ فریتی رسوب داده شد. برای ایجاد پوشش از این فولاد قطعاتی به ابعاد ۱۰×۵×۲ میلی متر با دستگاه کاتر تهیه شد. در مرحله بعد نمونه ها با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۱۲۰۰ پولیش و با دستگاه آلتراسونیک در

محلول استون و متانول چربی گیری شدند. از پودرهای تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیوم استفاده شد. از پودر تیتانیوم به عنوان منبع اصلی ایجاد پوشش استفاده شد. از کلرید آمونیوم به عنوان فعال کننده که یک ترکیب قابل تبخیر و با قدرت واکنش دهندگی بالا است استفاده شد. عامل فعال کننده با پودر فلز پوشش دهنده واکنش داده و ترکیب های گازی ایجاد می کند که این ترکیب های گازی به وسیله نفوذ در فاز گاز، خود را به سطح نمونه می رسانند. از اکسید آلومینیوم به دلیل پایداری بالا و قیمت کم به عنوان پرکننده خنثی استفاده می شود. پرکننده خنثی به چند دلیل استفاده می شود: به عنوان یک نگهدارنده مکانیکی نمونه داخل محفظه، ایجاد محفظه های نفوذی برای نفوذ فاز گازی ایجاد شده داخل محفظه و رسیدن این گازها به سطح قطعه و جلوگیری از سبتر شدن ذرات پودر فلز [۱۴-۱۱]. بهترین ترکیب پودر به دست آمده توسط پژوهشگران برای پوشش دهی تیتانیوم به صورت ۲۰ درصد وزنی Ti، ۵ درصد وزنی NH₄Cl به عنوان فعال کننده و ۷۵ درصد وزنی Al₂O₃ است و مناسب ترین دما و زمان برای به دست آوردن بهترین کیفیت پوشش از لحاظ چسبندگی و عدم تخلخل ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان هفت ساعت است.

برای انجام عملیات پوشش دهی از کوره تحت گاز آرگون استفاده شد. بعد از انجام عملیات پوشش دهی وزن نمونه ها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری شد. به منظور

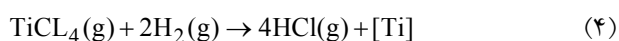
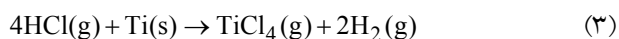
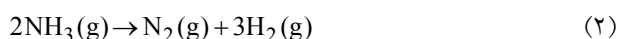
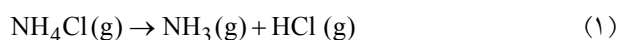
داده شده با تیتانیوم و اکسید شده شناسایی شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریز ساختار پوشش نفوذی تیتانیوم

شکل (۱) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۱- الف) و آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱- ب) از پوشش نفوذی تیتانیوم را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش ایجاد شده تقریباً ۷۰ میکرون است. پوشش نفوذی تیتانیوم باعث تولید تک‌لایه‌ای خاکستری‌رنگ و عاری از عیوب روی فولاد Crofer 22APU شد. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی روی زیرلایه داشته به‌طوری که جدایش و ناپیوستگی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی‌شود.

شکل (۲) مورفولوژی سطحی پوشش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در سطح پوشش ایجاد شده هیچ‌گونه تخلخل و ترکی وجود ندارد. وجود هرگونه حفره و تخلخل میزان چسبندگی پوشش را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، حفره‌ها این امکان را فراهم می‌کنند که اجزایی که باعث خوردگی می‌شوند از این مسیرها عبور کنند و به زیرلایه برسند و با زیرلایه واکنش دهند. حفرات و تخلخل‌ها در اثر ناکافی بودن مقدار کاتالیزور که ناشی از کمبود مقدار فعال‌کننده در مخلوط پودری است، تشکیل می‌شوند. از این‌رو لازم است با کنترل مقدار کاتالیزور از ایجاد ترک و تخلخل در پوشش جلوگیری کرد [۱۱]. برای ایجاد پوشش تیتانیوم روی زیرلایه در طول انجام عملیات سماتاسیون فشرده Ti، طی واکنش‌های زیر روی زیرلایه رسوب داده می‌شود [۱۲]:

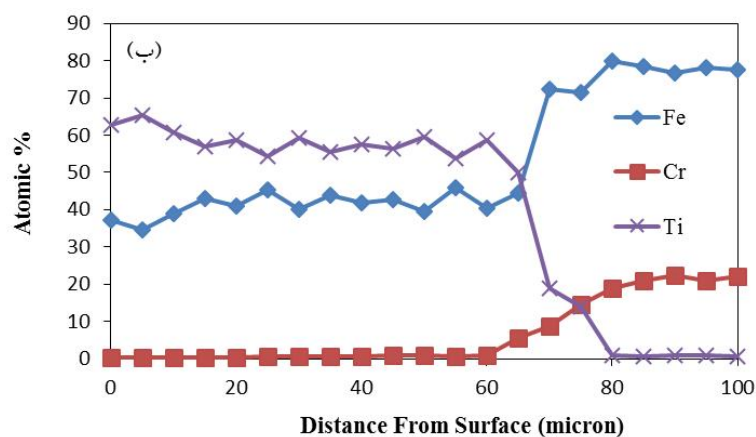
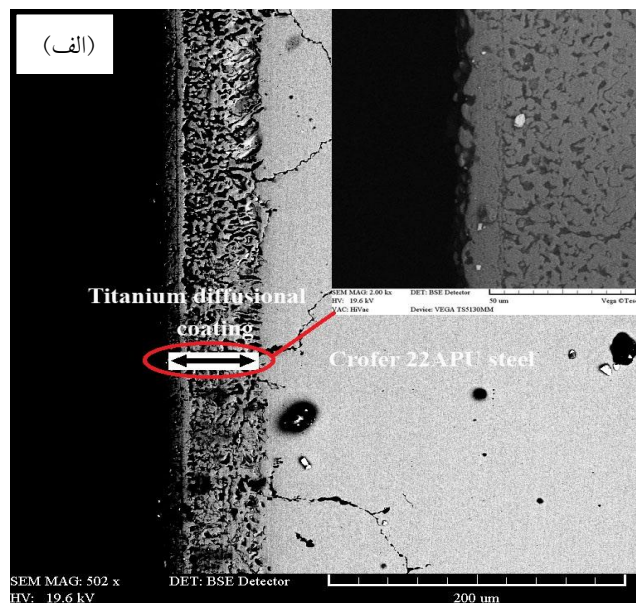


طبق واکنش (۱) کلرید آمونیوم به‌عنوان عامل فعال‌کننده به آمونیاک و کلرید هیدروژن گازی تبدیل شده سپس کلرید هیدروژن طبق واکنش (۳) با تیتانیوم واکنش داده و ترکیب گازی

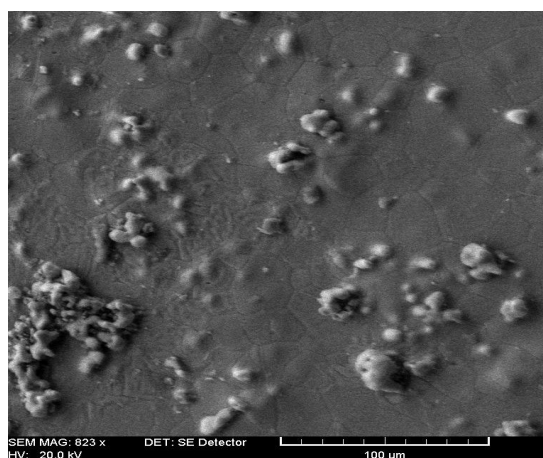
بررسی رفتار اکسیداسیون، از آزمون اکسیداسیون همدم و سیکلی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. به دلیل اینکه پیل‌های سوختی اکسید جامد در محدوده دمایی ۸۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کنند دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای انجام آزمون‌های اکسیداسیون در نظر گرفته شد. در نظر گرفتن ۵۰ درجه سانتی‌گراد دمای بیشتر نسبت به بیشینه دمای کاری این پیل‌ها، برای حصول اطمینان از کارا بودن پوشش بود. برای انجام آزمون اکسیداسیون همدم از ۱۰ نمونه پوشش‌دار و ۱۰ نمونه بدون پوشش استفاده شد. فرایند اکسیداسیون سیکلی نیز در ۵۰ سیکل در کوره الکتریکی به‌صورت ۶۰ دقیقه داخل کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۵ دقیقه خارج از کوره انجام شد. بعد از انجام آزمون، وزن نمونه‌ها توسط ترازو اندازه‌گیری شد. برای محاسبه تغییرات وزن نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش قبل و بعد از اکسیداسیون و رسم نمودارهای اکسیداسیون همدم و اکسیداسیون سیکلی، وزن نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه^۲ (ASR) نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش از منبع جریان ثابت، آمپرتر و ولت متر استفاده شد. سیم‌های پلاتینی به یک طرف نمونه‌های پولیش داده شده جوش داده شدند. به‌منظور اندازه‌گیری مقادیر مقاومت سطحی ویژه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد از یک منبع جریان ثابت، با دانسیته جریان ۵۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع استفاده شد و ولتاژ توسط ولت‌متر در هر ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. با استفاده از قانون اهم و اطلاعات به‌دست آمده مقادیر مقاومت سطحی ویژه محاسبه شد.

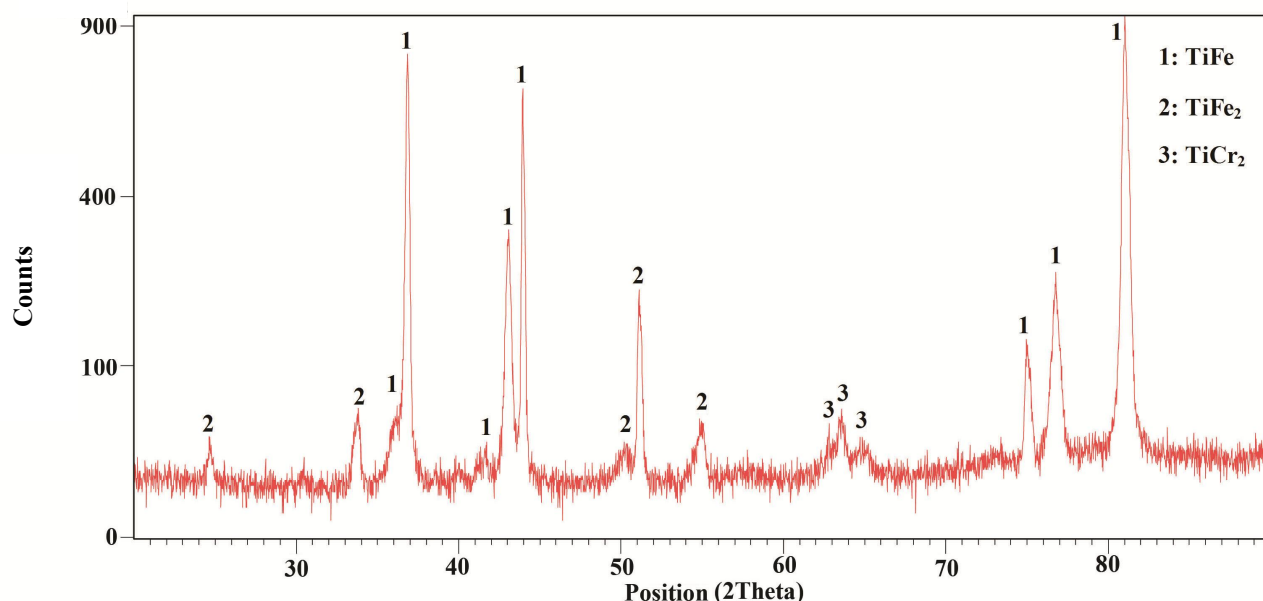
برای تشخیص و بررسی مورفولوژی سطح و مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم و نمونه‌های اکسید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) با مدل (Cam scan MV 2300) استفاده شد. میکروآنالیز (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) نیز همزمان به‌صورت نقطه‌ای انجام شد. با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) نوع Philips با تابش KαCu فازهای موجود در نمونه‌های پوشش



شکل ۱- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع عرضی و ب) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه پوشش داده شده با تیتانیوم



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی سطحی پوشش نفوذی تیتانیوم



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش نفوذی تیتانیوم

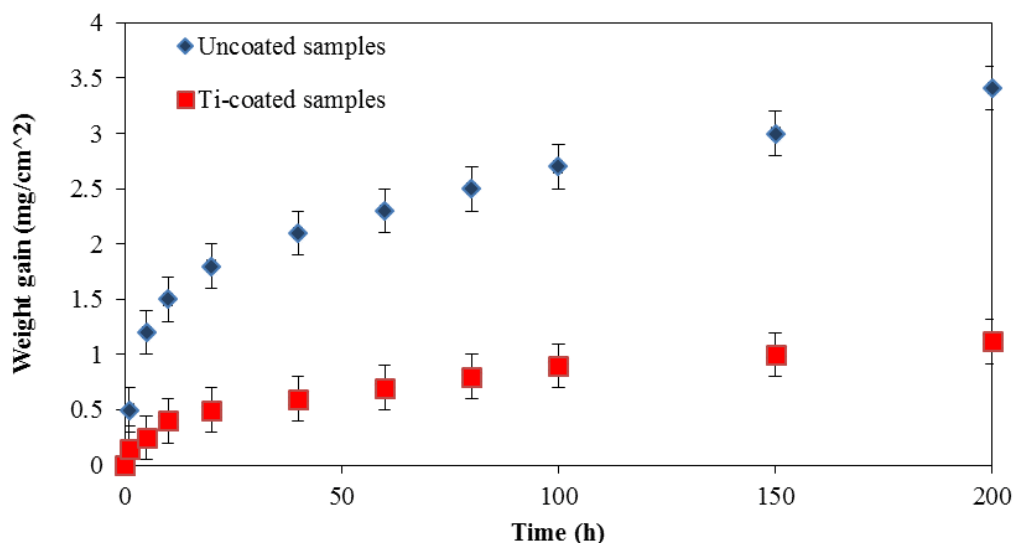
زیرلایه فولادی است [۱۱ و ۱۲]. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش تیتانایزینگ را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده شامل فازهای TiFe (JCPDS, Card No. 83-1635), TiFe_2 (JCPDS, Card No. 83-1637) و TiCr_2 (JCPDS, Card No. 50-1106) است.

۳-۲- بررسی رفتار اکسیداسیون همدم

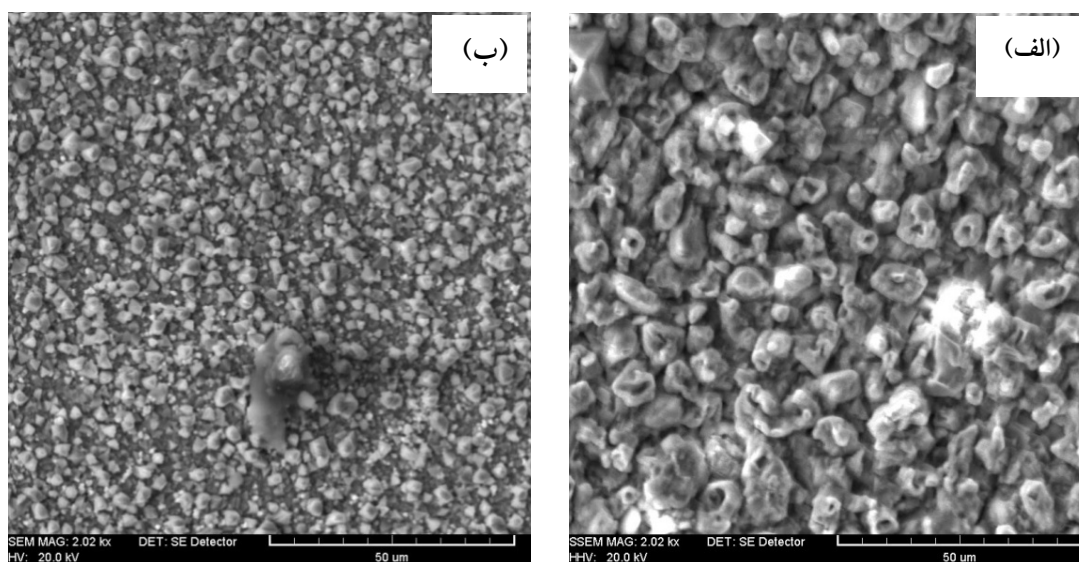
مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه‌های پوشش‌دار و نمونه‌های بدون پوشش که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت زمان ۲۰۰ ساعت تحت اکسیداسیون قرار گرفتند در شکل (۴) نشان داده شده است. تغییرات وزن برای نمونه‌های پوشش‌دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون ۱/۱۲ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع و برای نمونه‌های بدون پوشش ۳/۴۱ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. در اکسیداسیون همدم نرخ اکسیداسیون اولیه برای نمونه‌های بدون پوشش بسیار بیشتر از نمونه‌های پوشش‌دار است. این به دلیل عدم وجود لایه‌ای محافظ است که موجب افزایش نرخ اکسیداسیون در زمان‌های اولیه می‌شود [۱۲]. با گذشت زمان نرخ اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته Cr_2O_3 کاهش می‌یابد [۱۱]. با گذشت زمان لایه غیرفعال اکسید کروم پایدار شده و تمامی سطح

تتراکلرید تیتانیوم ایجاد می‌شود. این ترکیب گازی به سمت زیرلایه فلزی حرکت کرده و روی سطح زیرلایه فولادی با هیدروژن تولیدی از واکنش‌های (۲) و (۳) واکنش داده و تیتانیوم فلزی روی سطح رسوب می‌کند [۱۲]. یک حداقل دما برای فعال کردن واکنش شیمیایی و در نتیجه رسوب تیتانیوم روی زیرلایه لازم است. در دماهای پایین به علت عدم واکنش فعال‌کننده با تیتانیوم نمی‌تواند فعال شود و در صورت فعال شدن، ضخامت لایه پوشش به اندازه کافی نیست [۱۳-۱۵].

همان‌گونه که از تصویر پروفیل غلظت مشخص است شکل (۱-ب)، غلظت تیتانیوم به تدریج از سطح به سمت زیرلایه کاهش می‌یابد. این شیب ملایم، انتقال یکنواخت از ضریب انبساط حرارتی را بیان می‌کند که باعث بی‌عیب بودن پوشش در طول سرد کردن از دمای رسوب‌دهی تا دمای محیط می‌شود. در نتیجه هیچ‌گونه ترک یا میکرو ترک‌های در پوشش وجود ندارد. ضریب انبساط حرارتی فولاد زنگ‌نزن Croffer 22APU تقریباً برابر با 11×10^{-6} بر درجه سانتی‌گراد است و عدم وجود تورق در لایه پوشش نشان‌دهنده نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی ترکیبات تشکیل شده در لایه پوشش با



شکل ۴- افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار در طول اکسیداسیون هم‌دما



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه: الف) بدون پوشش و ب) پوشش‌دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما

نمونه‌های پوشش‌دار شده، سطحی خاکستری و روشن و بدون تورق و ترک را از خود نشان دادند درحالی که سطح نمونه بدون پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون به خاکستری تیره تبدیل شد و در برخی از نواحی ترک خورد. شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۵- الف) و پوشش‌دار (شکل ۵- ب) را نشان می‌دهد. در نمونه بدون پوشش در برخی از

را می‌پوشاند و به‌عنوان یک مانع نفوذی عمل کرده و نرخ اکسیداسیون را کاهش می‌دهد [۱۱-۱۴]. تمامی نمونه‌های پوشش‌دار افزایش وزن کمتری را نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش‌دار شده نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده این است که پوشش تیتانیوم به‌طور مؤثرتری زیرلایه را از اکسیداسیون محافظت می‌کند [۱۳]. بعد از اکسیداسیون

قسمت‌های آن ترک ایجاد شده است. پوسته تشکیل شده روی نمونه بدون پوشش شامل ذرات هرمی شکل با اندازه‌های ۳-۵/۰ میکرون است (شکل ۵-الف). روی سطح نمونه پوشش‌دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هیچ‌گونه ترکی دیده نشد (شکل ۵-ب). لایه پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل ذرات تقریباً کروی شکل با اندازه‌های ۱۰-۲ میکرون است. ترک‌های ایجاد شده روی سطح نمونه بدون پوشش ناشی از حضور حفره‌ها و تفاوت در ضریب انبساط حرارتی فازها است. اکسید کروم (Cr_2O_3) اکسید نوع P است که با نفوذ کاتیون‌های کروم به سمت خارج رشد می‌کند. بنابراین در فرایندهای اکسیداسیون با مدت طولانی و یا اکسیداسیون در دماهای بالاتر، جاهای خالی کاتیونی به سمت داخل حرکت کرده و با تجمع در فصل مشترک اکسید-فلز، باعث ایجاد حفره و تخلخل در این ناحیه می‌شوند و چسبندگی پوسته به زمینه را کم می‌کنند و در نهایت باعث ایجاد ترک و تورق می‌شوند [۱۶ و ۱۷]. تشکیل این ترک‌ها می‌تواند ناشی از تفاوت در ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه و اکسیدهای تشکیل شده روی سطح باشد.

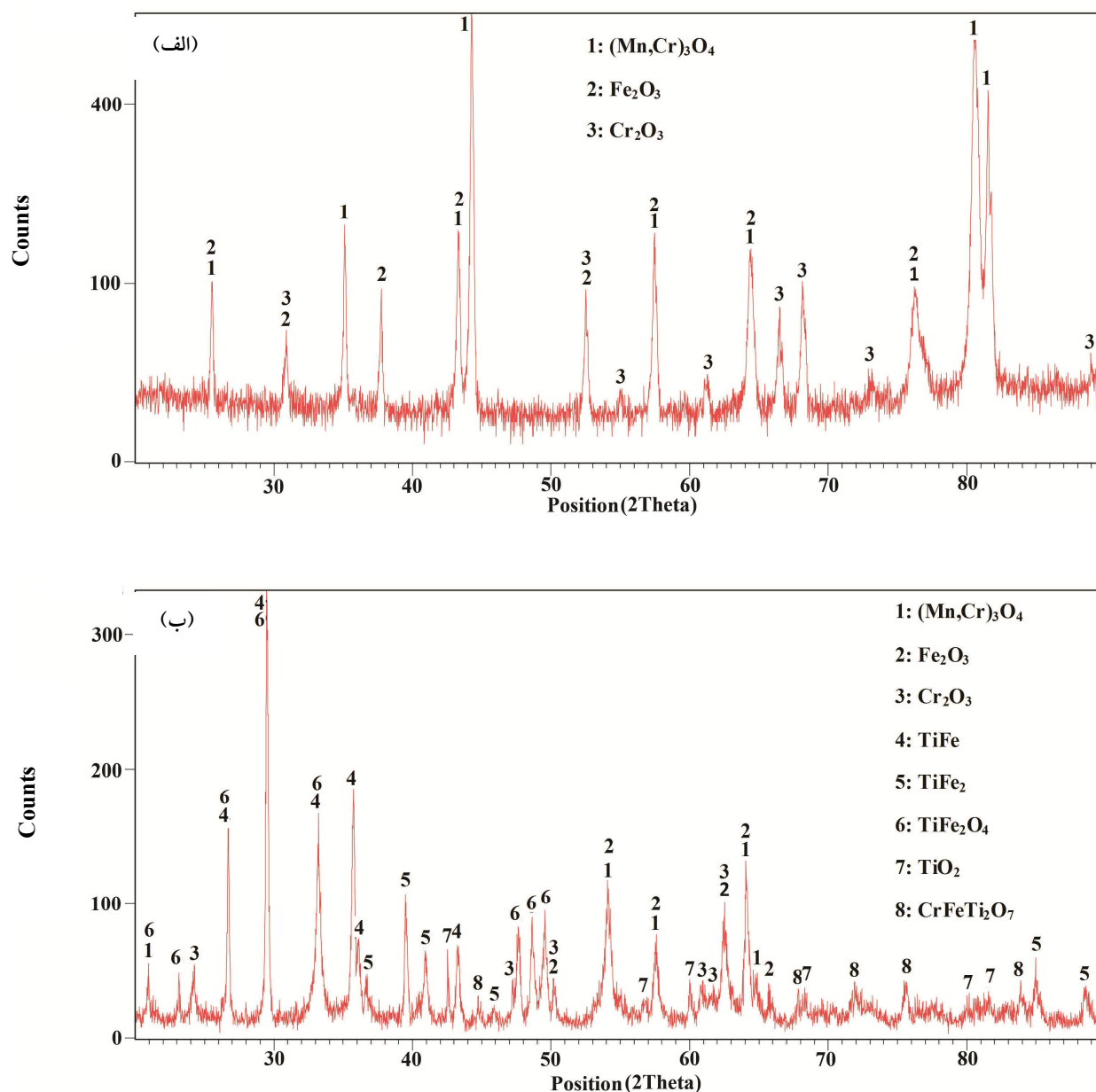
شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بدون پوشش (شکل ۶-الف) و نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم (شکل ۶-الف) را بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بدون پوشش، ترکیبات $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ (JCPDS, Card No. 45-0504)، کرومیت (Cr_2O_3) (JCPDS, Card No. 76-0147) و هماتیت (Fe_2O_3) (JCPDS, Card No. 73-0603) مشاهده می‌شوند.

تشکیل کرومیت ناشی از نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم و نفوذ به سمت داخل آنیون اکسیژن است. در مراحل اولیه، کروم از طریق مرزخانه‌های فریت به همراه مقداری نفوذ حجمی، انتقال می‌یابد [۱۸ و ۱۹]. بنابراین در ابتدا مقدار اکسید کروم بیشتری در محل تقاطع مرزخانه‌های فریت با سطح تشکیل می‌شود. به محض اینکه یک لایه پیوسته کرومیت تشکیل شد، رشد بیشتر لایه اکسیدی مستلزم اکسیداسیون Cr به Cr^{3+} و الکترون‌ها است

که هر دوی آنها از طریق لایه اکسیدی به سمت فصل مشترک اکسید- هوا انتقال پیدا می‌کنند. سپس یون‌های Cr^{3+} با یون‌های O^{2-} برای تشکیل اکسید کروم با هم واکنش می‌دهند. همزمان یون‌های منگنز و آهن (Fe^{3+} و Mn^{2+}) از طریق لایه اکسید کروم نفوذ می‌کنند و با اکسیژن و کروم واکنش داده و اسپینل منگنز و کروم و اکسید آهن را تشکیل می‌دهند. ضخامت لایه کرومیت با افزایش زمان اکسیداسیون زیاد می‌شود و در نهایت در برخی از مناطق سطحی دچار ترک و تورق می‌شود. اگرچه یون‌های O^{2-} می‌توانند از طریق لایه کرومیت نفوذ کنند و برای تشکیل اکسید کروم بیشتر در فصل مشترک کرومیت- زیرلایه با یون‌های Cr^{3+} واکنش دهند اما نفوذ کاتیون‌های کروم بیشتر است و بنابراین تشکیل کرومیت در فصل مشترک لایه کرومیت- هوا غلبه پیدا می‌کند [۱۸].

دلیل تشکیل اسپینل حاوی منگنز روی لایه کرومیت مربوط به نرخ نفوذ عناصر از طریق لایه کرومیت است. بر اساس مطالعه‌ای که به وسیله لوبنینگ و همکاران انجام شده است، نرخ نفوذ Mn^{2+} در لایه کرومیت از بقیه عناصر بیشتر است [۱۹]. ضریب نفوذ یون‌های کروم، آهن و نیکل مشابه یکدیگر بوده اما کمتر از ضریب نفوذ منگنز است. به همین دلیل اسپینل غنی از منگنز یکی از فازهای اصلی اکسیدی است که حتی در فولادهایی با کمتر از ۱ درصد منگنز نیز تشکیل می‌شود [۲۰ و ۲۱]. ذرات هرمی شکلی که روی سطح فولاد Crofer 22 APU بدون پوشش مشاهده می‌شود اسپینل‌های $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ هستند (شکل ۵-الف) که آزمون پراش پرتو ایکس نیز تأیید کننده آنها است (شکل ۶-ب). افزایش وزن بیشتر نمونه‌های بدون پوشش نشان دهنده این است که کرومیت نتوانسته زیرلایه را در برابر اکسیداسیون محافظت کند.

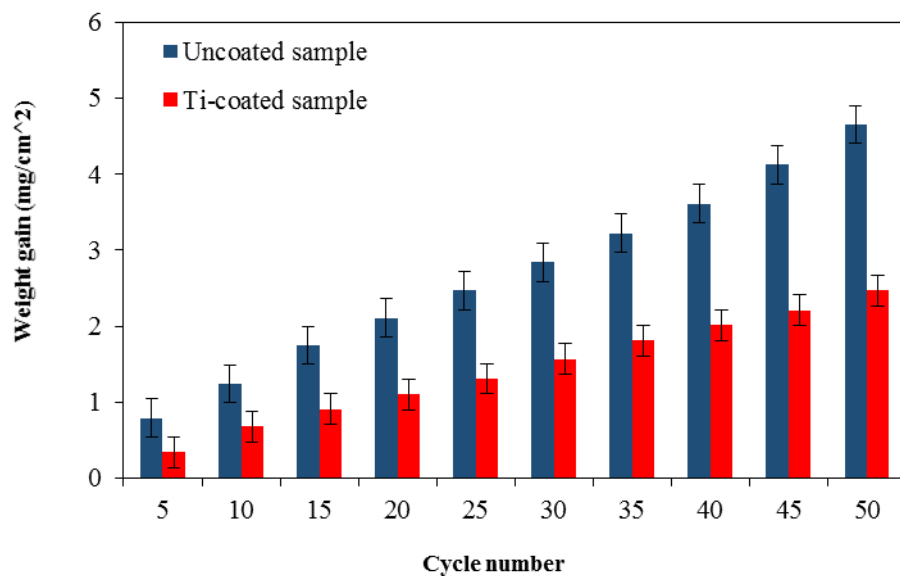
در الگوی پراش نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم، فازهای TiFe (JCPDS, Card No. 83-1635) و TiFe_2 (JCPDS, Card No. 83-1637)، TiFe_2O_4 (JCPDS, Card No. 73-1724) و TiO_2 (JCPDS, Card No. 72-0021) و $\text{CrFeTi}_2\text{O}_7$ (JCPDS, Card No. 71-0850) مشاهده می‌شود. همچنین در



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های: الف) بدون پوشش و ب) پوشش داده شده با تیتانیوم بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

روی سطح نمونه بدون پوشش نشان‌دهنده غیر محافظ بودن سطح در برابر واکنش‌های اکسیداسیون است. تشکیل TiFe ، TiFe_2 ، TiFe_2O_4 و TiO_2 در نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم منجر به تغییرات کمتر وزن نسبت به زیرلایه بدون پوشش شد. لایه پوشش در نمونه‌های پوشش‌دار به دلیل

نمونه‌های پوشش‌دار فازهای $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ ، Cr_2O_3 و Fe_2O_3 نیز مشاهده می‌شوند. شدت کمتر این فازها در الگوی پراش نمونه‌های پوشش‌دار نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان دهنده محدود شدن رشد این فازها است [۱۱]. تشکیل اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ ، فازهای کرومیا و هماتیت



شکل ۷- افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار در طول اکسیداسیون سیکلی

پوشش و نمونه پوشش‌دار بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۸) نشان داده شده است. روی سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۸-الف) یک لایه اکسیدی سیاه رنگ تشکیل و در برخی از قسمت‌ها دچار ترک شد. مقاومت خوب نمونه‌های پوشش داده شده در برابر تورق و ترک نشان‌دهنده تطابق ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش است [۱۹-۱۷].

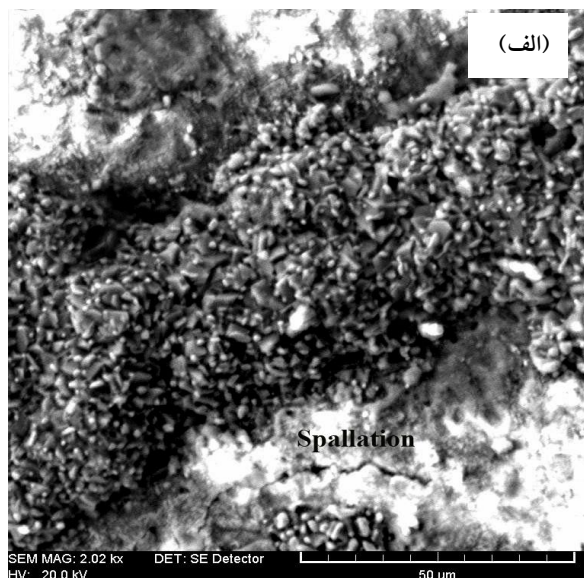
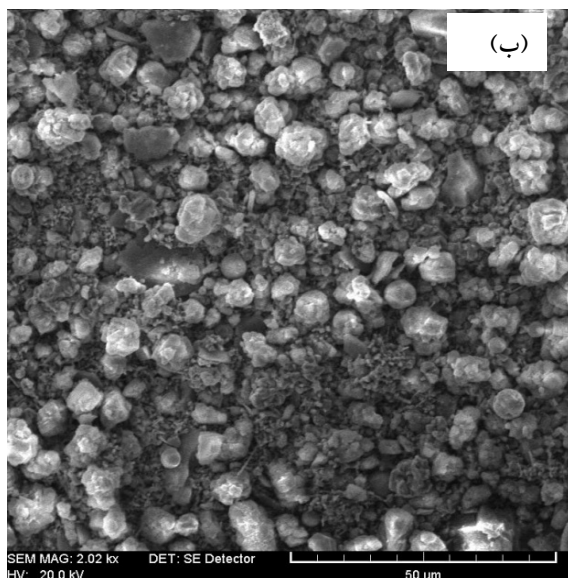
در طول گرم و سرد کردن، پوسته اکسیدی دچار تنش حرارتی شده و ترک می‌خورند. البته پارامترهای دیگر از جمله سرعت رشد اکسید، حداکثر و حداقل دما، سرعت گرم و سرد کردن، طولانی بودن سیکل و ترکیب شیمیایی آلیاژ روی مقاومت به اکسیداسیون سیکلی اثر می‌گذارند [۲۲]. مقاومت به اکسیداسیون سیکلی فولاد زنگ‌زن با حضور عناصر واکنش پذیر (تمایل به واکنش با اکسیژن) بهبود می‌یابد و این موضوع به دلیل افزایش چسبندگی پوسته اکسیدی به زیرلایه و جلوگیری از پوسته‌دار شدن است [۲۲]. پرز و همکاران [۲۲]، نشان دادند که عنصر آلومینیوم می‌تواند مقاومت به اکسیداسیون سیکلی فولاد زنگ‌زن AISI 304 را بهبود ببخشد. پوسته ترک خورده مسیرهای نفوذی را برای حرکت کاتیون‌ها (عناصر

محدود کردن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و نفوذ به داخل آنیون اکسیژن منجر به افزایش وزن کمتر این نمونه‌ها نسبت به زیرلایه بدون پوشش شد [۱۲].

۳-۳- بررسی رفتار اکسیداسیون سیکلی

شکل (۷) مقایسه منحنی تغییرات وزن نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه‌های بدون پوشش را به عنوان تابعی از تعداد سیکل نشان می‌دهد. در تمامی سیکل‌ها نمونه‌های پوشش داده شده افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند. تغییرات وزن برای نمونه‌های پوشش داده شده بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون، ۲/۴۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع و برای نمونه‌های بدون پوشش ۴/۶۵ میلی گرم بر سانتی متر مربع به دست آمد. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده مقاومت بیشتر پوشش تیتانیوم در برابر تنش‌های حرارتی و اکسیداسیون است [۱۳]. همچنین کاهش نرخ نفوذ یون‌ها توسط لایه پوشش موجب کاهش وزن کمتر این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش شده است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی: الف) از سطح نمونه بدون پوشش و ب) نمونه پوشش دار بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد

حدود ۵۲/۳ میلی اهم در سانتی متر مربع و برای نمونه های بدون پوشش ۳۶/۲ میلی اهم در سانتی متر مربع است که نشان دهنده مقاومت الکتریکی بیشتر پوشش نفوذی تیتانیوم نسبت به فولاد Crofer 22APU بدون پوشش است.

مقدار مقاومت سطحی ویژه فولادهای مورد استفاده برای صفحه های اتصال دهنده با افزایش ضخامت لایه اکسیدی، به سرعت افزایش می یابد. فاکتورهای متعددی را می توان به افزایش مقدار مقاومت سطحی ویژه نسبت داد. مهم ترین فاکتور تشکیل فازهای TiCr_2O_4 و TiO_2 ، TiFe_2O_5 ، TiFe_2 ، TiFe در نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم است. هدایت الکتریکی این فازها نسبت به کرومیا و اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ کمتر است [۲۷ و ۲۸].

همان گونه که مشاهده می شود مقدار مقاومت سطحی ویژه نمونه های پوشش دار بیشتر از نمونه های بدون پوشش است که نشان دهنده هدایت الکتریکی بهتر نمونه های بدون پوشش است. تا زمانی که مقاومت سطحی ویژه یک آلیاژ اکسید شده تابعی از مقاومت و ضخامت پوسته اکسیدی تشکیل شده روی آلیاژ است، نرخ افزایش کمتر مقاومت سطحی ویژه در نمونه های

آلیاژ پایه مانند کروم و آهن) و آنیون ها (یون های مخرب مانند اکسیژن) به سمت داخل و خارج فراهم می سازد و از طریق مهاجرت آسان یون ها، لایه اکسیدی با نرخ بیشتری رشد می کند [۱۲].

پوسته دار شدن و ترک خوردن در اثر عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه اکسیدی و زیرلایه است [۲۳ و ۲۴]. عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی کرومیا و اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ با زیرلایه و مقاومت پایین اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ در برابر تنش های حرارتی باعث ترک خوردن و پوسته شدن لایه اکسیدی شد. این موضوع توسط پژوهشگران دیگر نیز مشاهده شده است [۲۵ و ۲۶].

۳-۴- بررسی هدایت الکتریکی

مقایسه مقادیر مقاومت سطحی ویژه برای نمونه های پوشش دار و بدون پوشش به عنوان تابعی از زمان در شکل (۹) نشان داده شده است. مقادیر مقاومت سطحی ویژه برای نمونه های پوشش دار به طور سریع افزایش می یابد. مقدار مقاومت سطحی ویژه برای نمونه های پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت

بدون پوشش را بایستی به نرخ رشد کمتر پوسته‌های اکسیدی (به‌ویژه پوسته اکسید کروم) در این نمونه‌ها نسبت داد [۲۹ و ۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

۱- مقادیر کمتر افزایش وزن در طول آزمایش‌های اکسیداسیون برای نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم نسبت به زیرلایه بدون پوشش، به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بیشتر نمونه‌های پوشش‌دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش است.

۲- تشکیل فازهای $\text{CrFeTi}_2\text{O}_7$ و TiO_2 ، TiFe_2O_4 ، TiFe_2 ، TiFe روی نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم منجر به کاهش رشد لایه اکسیدی و افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش داده شده شد. این به دلیل محدود شدن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و

واژه‌نامه

1. energy dispersive spectroscopy
2. area specific resistance

3. scanning electron microscopy
4. X-Ray diffraction

مراجع

1. 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.
2. Chen, X., Hou, P. Y., Jacobson, C. P., Visko, S. J., and De Jonghe, L. C., "Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs: Oxidation Kinetics and Electrical Properties", *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 425-433, 2005.
3. Yang, Z., Xia, G., Simner, S. P., and Stevenson, J. W., "Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, pp. 1896-1901, 2005.
4. Yang, Z., Xia, G., Li, X., and Stevenson, J. W., "(Mn,Co)3O4 Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 3648-3654, 2007.
5. Yang, Z., Xia, G., Li, X., 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. A168-A170, 2005.
6. Wei, W., Chen W., and Ivey., D. G., "Anodic Electrodeposition of Nanocrystalline Coatings in the Mn-Co-O System", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 11, pp. 2816-2822, 2007.
7. Bateni, M. R., Wei, P., Deng, X., and Petric, A., "Spinel Coatings for UNS 430 Stainless Steel Interconnects", *Surface & Coating Technology*, Vol. 201, pp. 4677-4684, 2007.
8. Wei, P., Deng, X., Bateni, M. R., and Petric, A., "Oxidation and Electrical Conductivity Behavior of Spinel Coatings for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells", *Corrosion*, Vol. 63, pp. 529-536, 2007.
9. Deng, X., Wei, P., Bateni, M. R., and Petric, A., "Cobalt Plating of High Temperature Stainless Steel Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 160, pp. 1225-1229, 2006.
10. 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.
11. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of AISI 430 Coated with Cobalt Spinels for SOFC Interconnect Applications",

- Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 75-81, 2011.
12. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., "Influence of Oxide Scale Thickness on Electrical Conductivity of Coated AISI 430 Steel for use as Interconnect in Solid Oxide Fuel Cells", *Ionics*, Vol. 18, pp. 615-624, 2012.
 13. Zandrahimi, M., Vatandoost, J., and Ebrahimifar, H., "Pack Cementation Coatings to Improve High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 21, pp. 2074-2079, 2012.
 14. Zandrahimi, M., Vatandoost, J., and Ebrahimifar, H., "Al, Si, and Al-Si Coatings to Improve the High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel", *Oxidation of Metals*, Vol. 76, pp. 347-358, 2011.
 15. Stel, F. U., and Zeytin, S., "Growth Morphology and Phase Analysis of Titanium-Based Coating Produced by Thermochemical Method", *Vacuum*, Vol. 81, pp. 360-365, 2006.
 16. Stanislawski, M., Wessel, E., Hilpert, K., Markus, T., and Singheiser, L., "Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys I. Chromia-forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, pp. 295-306, 2007.
 17. Whittingham, M. S., *Selected Topics in High Temperature Chemistry. Defect Chemistry of Solids: (Studies in Inorganic Chemistry)*, Edited by Johannesen O., and Andersen, A. G., Elsevier Science Publishers, Amsterdam and New York, 1989.
 18. Qu, W., Jian, L., Douglas Ivey, G., and Hill, J. M., "Yttrium, Cobalt and Yttrium/Cobalt Oxide Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 157, pp. 335-350, 2006.
 19. Lobnig, R. E., Schmidt, H. P., Hennesen, K., and Grabke, H. J., "Diffusion of Cations in Chromia Layers Grown on Iron-Base Alloys", *Oxidation of Metals*, Vol. 37, pp. 81-93, 1992.
 20. Cox, M. G. C., Mcenaney, B., and Scott, V. D., "Chemical Diffusion Model for Partitioning of Transition Elements in Oxide Scales on Alloys", *Philosophical Magazine*, Vol. 26, No. 26, pp. 839-851, 1972.
 21. Kurokawa, H., Kawamura, K., and Maruyama, T., "Oxidation Behavior of Fe-16Cr Alloy Interconnect for SOFC under Hydrogen Potential Gradient", *Solid State Ionics*, Vol. 168, pp. 13-21, 2004.
 22. Pe'rez, F. J., Hierro, M. P., Trilleros, J. A., Carpintero, M. C., Sa'nchez, L., Brossard, J. M., and Boli'var, F. J., "Iron Aluminide Coatings on Ferritic Steels by CVD-FBR Technology", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 811-817, 2006.
 23. N'Dah, E., Tsipas, S., Hierro, M. P., and Pe'rez, F. J., "Study of the Cyclic Oxidation Resistance of Al Coated Ferritic Steels with 9 and 12%Cr", *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 3850-3865, 2007.
 24. Shaigan, N., Ivey, D. G., and Chen, W., "Co/LaCrO₃ Composite Coatings for AISI 430 Stainless Steel Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journals of Power Sources*, Vol. 185, pp.331-337, 2008.
 25. Cooper, L., Benhaddad, S., Wood, A., and Ivey, D. G., "The Effect of Surface Treatment on the Oxidation of Ferritic Stainless Steels used for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 184, pp. 220-228, 2008.
 26. Horita, T., Xiong, Y., Yamaji, K., Sakai, N., and Yokokawa, H., "Evaluation of Fe-Cr Alloys as Interconnects for Reduced Operation Temperature SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp.243-248, 2003.
 27. Magrasó A, Falk-Windisch H, Froitzheim J, Svensson J. E., and Haugrud, R., "Reduced Long Term Electrical Resistance in Ce/Co-coated Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Metallic Interconnects", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 8579-8585, 2015.
 28. Hosseini, S. N., Karimzadeh, F., Enayati, M. H., and Sammes, N. M., "Oxidation and Electrical Behavior of CuFe₂O₄ Spinel Coated Crofer 22 APU Stainless Steel for SOFC Interconnect Application", *Solid State Ionics*, Vol. 289, pp. 95-105, 2016.
 29. Ebrahimifar, 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 Metals*, Vol. 84, pp. 129-141, 2015.
 30. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of a Ferritic Stainless Steel with a Mn-Co-Based Coating for SOFC Interconnect Applications", *Oxidation of Metals*, Vol. 84, pp. 329-344, 2015.