

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

هادی ابراهیمیفر'*، مرتضی زندرحیمی' و فاطمه اخلاص پور'

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 راهها برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون اتصال دهندههای مورد استفاده در پیلهای سوختی اکسید جامد، اعمال یک لایه پوشش رسانای محافظ است. در این پژوهش، فولاد فریتیCrofer 22APU در یک مخلوط پودر پایه تیتانیوم بهروش سمانتاسیون فشرده پوشش داده شد. ترکیب پودر برای پوشش دهی تیتانیوم به صورت ۲۰ درصد وزنی Ti، ۵ درصد وزنی NH4Cl بهعنوان فعال کننده و ۷۵ درصد وزنی Al₂O3 بود. بهینه دما و زمان برای دستیابی به بهترین کیفیت پوشش از لحاظ چسبندگی و عدم تخلخل ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان هفت ساعت بود. پوشش تیتانایز حاصل شامل فازهای TiFe یا تا و TiFe یود. نتایج مربوط به آزمونهای اکسیداسیون همدما و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد، نشان داد که نمونههای پوشش داده شده با تیتانیوم مقاومت به اکسیداسیون بهتری نسبت به نمونههای بدون پوشش دارند. مطالعات ساختاری و فازی نمونههای پوشش داد و اکسید شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پراش پرتو ایکس انجام شد. در طول فرایند اکسیداسیون، پوشش به فازهای TiFez، TiFe و کات بود. نتایج مربوط به آزمونهای اکسیداسیون بهتری نسبت به نمونههای بدون پوشش دارند. مطالعات ساختاری و فازی نمونههای پوشش داده شده با تیتانیوم مقاومت به اکسیداسیون پهتری نیس از پرتو ایکس انجام شد. در طول فرایند اکسیداسیون، پوشش به فازهای TiFez، TiFe تا TiFez، تایج مربوط به آزمونی روبشی و آزمون پراش مونههای بدون پوشش دارند. مطالعات ساختاری و فازی نمونههای پوشش داد و اکسید شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پراش مونههای بدون پوشش دارند. مطالعات ساختاری و فازی نمونههای پوشش دار و اکسید شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمون پراش مونههای پوشش دار نسبت به نمونههای بدون پوشش به فازهای TiFez، TiFez TiFez، تات TiFez، تری تایج مرا مرا مرا را سیداسیون حفظ

واژههای 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 مكاتبات، پست الكترونيكي: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

based powder mixture by pack cementation method. The powder composition for titanium coating was Ti 20 wt.%, NH₄Cl 5 wt.% (activator) and Al₂O₃ 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, respectivly. The obtained titanized coating consisted of TiFe, TiFe₂ and TiCr₂ 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 macroscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). During oxidation process, the coating layer was converted into TiFe, TiFe₂, TiFe₂O₅, 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

۸- سهولت تولید و شکل دهی و قیمت مناسب. در این محدوده دمایی، فولادهای زنگنزن فریتی بهترین گزینه برای مواد مورد استفاده در صفحات اتصال دهنده هستند. از میان فولادهای زنگنزن، فولادهای زنگنزن فریتی مانند A30 A31 و Crofer 22APU بهعلت قیمت ارزان و قابلیت شکل پذیری عالی ترجیح داده می شود [۶-۴]. البته برای استفاده از فولادهای ضدزنگ و سایر آلیاژهای کروم دار، مشکل تبخیر اکسید کروم و هدایت الکتریکی کم آن باید حل شود تا کارکرد اتصالات به کار رفته بهبود یابد. استفاده از عناصر اضافی به عنوان یک لایه فیلم نازک باعث بهبود مقاومت به اکسیداسیون در اکسیدی را در دماهای بالا دارند. دو تکنیک می تواند برای کاهش نرخ اکسیداسیون به کار گرفته شود. تکنیک اول استفاده از آلیاژهای جدید و تکنیک دوم استفاده از یک لایه پوشش مقاوم در برابر اکسیداسیون روی زیرلایه است [1].

تحقیقات اخیر بر ایجاد پوشش های محافظ تمرکز کردهاند. تکنیکهای متعددی برای ایجاد پوشش روی فولادهای زنگنزن فریتی به کار گرفته شدهاند. این تکنیکها شامل آبکاری الکتریکی [۵-۲]، رسوب الکتروشیمیایی آندی [۶]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده است [۲۱-۷]. تکنیک سمانتاسیون فشرده به دلیل هزینه کم، چسبندگی خوب لایه رسوب داده شده روی زیرلایه و کاربرد گسترده مورد توجه قرار گرفته است.

با توجه به اینکه پوشـشهـای حـاوی ترکیبـات بـین فلـزی تیتـانیوم از مقاومـت بـه اکسیداسـیون بـالایی برخـوردار هسـتند [10-17] و با توجه به اینکه تاکنون از روش سمانتاسـیون فشـرده

که انرژی واکنش شیمیایی را بهطور مستقیم و بدون احتـراق بـه انرژى الكتريكي تبديل ميكنند. صفحات اتصالدهنده بـ معنـ وان یک جزء اصلی در پیل،های سوختی اکسید جامد درنظر گرفته می شوند که به طور فیزیکی گازهای سوختی و اکسید کننده را از هم جدا كرده، گازها را در الكترودها توزيع كرده و اتصال الكتريكي بين ييل ها را برقرار مي كنند. صفحات اتصال دهنده مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد باید دارای ویژگیهای زیر باشند [۳-۱]: ۱- هدایت الکتریکی بسیار عالی: مقدار مقاومت ویـژه سـطحی قابل قبول باید زیر ۰/۱ اهم در سانتیمتر مربع درنظر گرفته شو ند. ۲– پایداری ابعاد، میکروساختار، شیمیایی و فاز مناسب در در هر دو محیط اکسید کننده و احیا کننده در طول مـدت ۴۰/۰۰۰ ساعت. ۳- نفوذ ناپذیری عالی در برابر اکسیژن و هیدروژن برای جلوگیری از ترکیب اکسیژن و سوخت در طول عملیات. ۴- تطابق ضريب انبساط حرارتي با الكترودها و الكتروليت كـه حدود (⁵-۱۰ ×۵/۰ بر درجه کلوین) است. بنابراین تـنش.هـای 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 بـر درجـه كلوين پايينترين ميزان درنظر گرفته مي شود. ۷- استحکام و مقاومت به خزش کافی در دمای کاری.

پیل های سوختی اکسید جامد (SOFCs) مبدل های انرژی هستند

ž	
غلظت (درصد وزنی)	عنصر
• / • \	كربن
7 T/V	كروم
۰ /۳۸	منگنز
• / • Y	سيليسم
• / • Y	نيکل
• / • Y	آلومينيوم
• / • Y	تيتانيوم
• / • ?	لانتانيوم
بقيه	آهن

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ Crofer 22APU

محلول استون و متانول چربی گیری شدند. از پودرهای تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیوم استفاده شد. از پودر تیتانیوم بهعنوان منبع اصلى ايجاد پوشـش اسـتفاده شـد. از كلريـد آمونيـوم بهعنوان فعالکننده که یک ترکیب قابل تبخیر و با قدرت واکنش دهندگی بالا است استفاده شد. عامل فعالکننده با یودر فلز یوشـش دهنده واکنش داده و ترکیبهای گازی ایجاد میکند که این ترکیبهای گازی بهوسیله نفوذ در فاز گاز، خود را به سطح نمونه میرسانند. از اکسید آلومینیوم بهدلیل پایـداری بـالا و قیمـت کـم بهعنوان پرکننده خنثی استفاده میشود. پرکننده خنثی بهچند دلیل استفاده می شود: بهعنوان 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 سينتر شدن ذرات پودر فلز [۱۴–۱۱]. بهترين تركيب پودر بهدست آمده توسط پژوهشگران برای پوششدهمی تیتانیوم بـهصـورت۲۰ درصد وزنی Ti، ۵ درصد وزنی NH4Cl به عنوان فعال کننده و ۷۵ درصد وزنی Al₂O₃ است و مناسبترین دما و زمان برای بـهدسـت آوردن بهترین کیفیت پوشش از لحاظ چسبندگی و عـدم تخلخـل ۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت 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 برای پوشش دهی فولاد Crofer 22APU با استفاده از تیتانیوم استفاده نشده است. در این تحقیق به این موضوع پرداخته شده است. هـدف از ایـن تحقیق بررسـی رفتـار اکسیداسـیون و الکتریکی فـولاد Crofer 22APU در حضـور پوشـش نفـوذی تیتانیوم بـود. بـرای بررسـی رفتـار اکسیداسـیون از دو آزمـون اکسیداسیون همدما و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۹۰۰ درجـه سانتی گراد روی نمونههای پوشش دار و بـدون پوشـش استفاده شـد. همچنین بـرای بررسـی هـدایت الکتریکی نمونـههای پوششدار و بدون پوشش از آزمون مقاومت سطحی ویـژه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد استفاده شد.

۲ – مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگنزن فریتی Crofer 22APU با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. برای بهدست اوردن ترکیب شیمیایی از میکروآنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس⁽ (EDS) بهصورت نقطهای استفاده شد. بهمنظور انجام آزمایشات اکسیداسیون دمای بالا ابتدا تیتانیوم توسط عملیات سمانتاسیون فشرده بر روی زیرلایه ضدزنگ فریتی رسوب داده شد. برای ایجاد پوشش از این فولاد قطعاتی به ابعاد ۲×۵×۵۰ میلیمتر با دستگاه کاتر تهیه شد. در مرحله بعد نمونهها با کاغذ سنباده SiC تا شماره ۱۲۰۰ پولیش و با دستگاه آلتراسونیک در

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸

بررسمي رفتار اكسيداسيون، از آزمون اكسيداسيون همدما و سیکلی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. بهدلیل اینکه پیلهای سوختی اکسید جامد در محدوده دمایی ۸۵۰-۶۰۰ درجه سانتی گراد کار میکنند دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد برای انجام آزمونهای اکسیداسیون درنظر گرفته شد. درنظر گرفتن ۵۰ درجه سانتی گراد دمای بیشتر نسبت به بیشینه دمای کاری این پیلها، برای حصول اطمینان از کارا بودن پوشش بود. برای انجام آزمون اکسیداسیون همدما از ۱۰ نمونه پوشـشدار و ۱۰ نمونه بدون پوشش استفاده شد. فرایند اکسیداسیون سیکلی نیز در ۵۰ سیکل در کوره الکتریکی به صورت ۶۰ دقیقه داخل کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و ۱۵ دقیقه خارج از کوره انجام شد. بعد از انجام آزمون، وزن نمونهها توسط ترازو اندازه گیری شد. برای محاسبه تغییرات وزن نمونه های پوشش دار و بدون پوشش قبل و بعد از اکسیداسیون و رسم نمودارهای اکسیداسیون همدما و اکسیداسیون سیکلی، وزن نمونهها قبل و بعد از اکسیداسیون اندازهگیری شد.

برای اندازه گیری مقاومت سطحی ویژه^۲ (ASR) نمونههای پوشش دار و بدون پوشش از منبع جریان ثابت، آمپرمتر و ولت متر استفاده شد. سیمهای پلاتینی به یک طرف نمونههای پولیش داده شده جوش داده شدند. به منظور اندازه گیری مقادیر مقاومت سطحی ویژه در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد از یک منبع جریان ثابت، با دانسیته جریان ۹۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع استفاده شد و ولتاژ توسط ولت متر در هر ۳۰ دقیقه اندازه گیری شد. با استفاده از قانون اهم و اطلاعات به دست آمده مقادیر مقاومت سطحی ویژه محاسبه شد.

برای تشخیص و بررسی مورفولورژی سطح و مقطع عرضی نمونههای پوشش داده شده با تیتانیوم و نمونههای اکسید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) با مدل (میکروآنالیز (طیفسنجی (طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس) نیز همزمان بهصورت نقطهای انجام شد. با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس⁴ (XRD) نوع شد. با تابش ΚαCu فازهای موجود در نمونههای پوشش

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- 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 تقریبا ۷۰ میکرون است. پوشش نفوذی تیتانیوم باعث تولید تکلایهای خاکستریرنگ و عاری از عیوب روی فولاد Urofer 22APU شد. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی وی زیرلایه داشته به طوری که جدایش و ناپیوستگی بین زیرلایه و پوشش دیده نمیشود.

شکل (۲) مورفولوژی سطحی پوشش را نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می شود در سطح پوشش ایجاد شده هیچ گونه 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 می شوند 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 می شوند. از این رو لازم است با جلوگیری کرد [11]. برای ایجاد پوشش تیتانیوم روی زیرلایه در طول انجام عملیات سمانتاسیون فشرده iT، طی واکنش های زیر روی زیرلایه رسوب داده می شود [11]:

$NH_4Cl(g) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$	(1)
$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$	(٢)

- $4\text{HCl}(g) + \text{Ti}(s) \rightarrow \text{TiCl}_4(g) + 2\text{H}_2(g) \tag{(7)}$
- $TiCL_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow 4HCl(g) + [Ti] \tag{(f)}$

طبق واکنش (۱) کلرید آمونیـوم بـهعنـوان عامـل فعـالکننـده بـه آمونیاک و کلریـد هیـدروژن گـازی تبـدیل شـده سـپس کلریـد هیدروژن طبق واکنش (۳) با تیتانیوم واکنش داده و ترکیب گـازی



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



تتراکلرید تیتانیوم ایجاد میشود. این ترکیب گازی بهسمت 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 درنتیجه رسوب تیتانیوم روی زیرلایه لازم است. در دماهای پایین بهعلت عدم واکنش فعالکننده با تیتانیوم نمیتواند فعال شود و در صورت فعال شدن، ضخامت لایه پوشش بهاندازه کافی نست [۱۵–۱۳].

همان گونه که از تصویر پروفیل غلظت مشخص است شکل (۱-ب)، غلظت تیتانیوم به تدریج از سطح به سمت زیرلایه کاهش می یابد. این شیب ملایم، انتقال یکنواخت از ضریب انبساط حرارتی را بیان می کند که باعث بی عیب بودن پوشش در طول سرد کردن از دمای رسوب دهی تا دمای محیط می شود. درنتیجه هیچ گونه ترک یا میکرو ترکی در پوشش می مود ندارد. ضریب انبساط حرارتی فولاد زنگنزن Croffer وجود ندارد. ضریب انبساط حرارتی فولاد زنگنزی کراد است و عدم وجود تورق در لایه پوشش نشان دهنده نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی ترکیبات تشکیل شده در لایه پوشش با

زیرلایه فولادی است [۱۱ و ۱۲]. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش تیتانایزینگ را نشان میدهد. پوشش ایجاد شده TiFe2 ،(JCPDS, Card No. 83-1635) TiFe شامل فازهای JCPDS, Card No.) JCPDS, Card No. 83-1637) و JCPDS, Card No. 83-1637)

۲–۲– بررسی رفتار اکسیداسیون همدما

مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه های پوشش دار و نمونه های بدون پوشش که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت زمان ۱۰۰ ساعت تحت اکسیداسیون قرار گرفتند در شکل (۴) نشان داده شده است. تغییرات وزن برای نمونه های پوشش دار بعد از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون ۲۱/۱ میلی گرم بر سانتی متر مربع و برای نمونه های بدون پوشش ۲۱/۴ میلی گرم بر سانتی متر مربع به دست آمد. در اکسیداسیون همدما نرخ اکسیداسیون اولیه برای نمونه های بدون پوشش بسیار بیشتر از نمونه های پوشش دار است. این به دلیل عدم وجود لایه ای محافظ است که موجب افزایش نرخ اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته ۲۵-۲۵ کاهش می یابد [۱۱]. با گذشت زمان لایه غیرفعال اکسید کروم پایدار شده و تمامی سطح گذشت زمان لایه غیرفعال اکسید کروم پایدار شده و تمامی سطح



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) پوشش دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون همدما

را میپوشاند و بهعنوان یک مانع نفوذی عمل کرده و نرخ اکسیداسیون را کاهش میدهد [۱۴–۱۱].

تمامی نمونه های پوشش دار افزایش وزن کمتری را نسبت به نمونه های بدون پوشش از خود نشان دادند. افزایش وزن کمتر نمونه های پوشش داده شده نسبت به نمونه های بدون پوشش نشان دهنده این است که پوشش تیتانیوم به طور مؤثر تری زیرلایه را از اکسیداسیون محافظت میکند [۱۳]. بعد از اکسیداسیون

نمونه های پوشش داده 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 پوشـشدار (شکل ۵-ب) را نشـان مـیدهـد. در نمونـه بـدون پوشـش در برخـی از

٧

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 پوشش دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هیچگونه ترکی دیده نشد (شکل ۵- ب). لایه پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد 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 (Cr₂O₃) اکسید نوع P است که با نفوذ کاتیونهای کروم بهسمت خـارج رشد میکند. بنابراین در فرایندهای اکسیداسیون با مدت طولانی و یا اکسیداسیون در دماهای بالاتر، جاهای خالی کاتیونی بهسمت داخل حركت كرده و با تجمع در فصل مشترك اکسید- فلز، باعث ایجاد حفره و تخلخل در این ناحیه می شوند و چسبندگی پوسته به زمینه را کم میکنند و درنهایت باعث ایجاد ترک و تورق می شوند [۱۶ و ۱۷]. تشکیل این ترک ها مى تواند ناشى از تفاوت در ضريب انبساط حرارتى بين زيرلايـه و اکسیدهای تشکیل شده روی سطح باشد.

شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بدون پوشش (شکل ۶- الف) و نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم (شکل ۶-الف) را بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بدون پوشش، ترکیبات ۵۵، (Mn,Cr) (کرومیا یکس نمونه رادی کرومیا (JCPDS, Card No. 45-0504) و هماتیت کرومیا (Cr₂O₃) (JCPDS, Card No. 76-0147) و هماتیت

تشکیل کرومیا ناشی از نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم و نفوذ به سمت داخل آنیون اکسیژن است. در مراحل اولیه، کروم از طریق مرزدانه های فریت به همراه مقداری نفوذ حجمی، انتقال می یابد [۱۸ و ۱۹]. بنابراین در ابتدا مقدار اکسید کروم بیشتری در محل تقاطع مرزدانه های فریت با سطح تشکیل می شود. به محض اینکه یک لایه پیوسته کرومیا تشکیل شد، رشد بیشتر لایه اکسیدی مستلزم اکسیداسیون Cr

که هر دوی آنها از طریق لایه اکسیدی به سسمت فصل مشترک اکسید – هوا انتقال پیدا می کنند. سپس یونهای ^{+۲}Cr با یونهای ⁻²O برای تشکیل اکسید کروم با هم واکنش می دهند. همزمان یونهای منگنز و آهان (⁺²Mn و ^{+۲}e³) از طریق لایه اکسید کروم نفوذ می کنند و با اکسیژن و کروم واکنش داده و اسپینل منگنز و کروم و اکسید آهن را تشکیل می دهند. ضخامت لایه کرومیا با افزایش زمان اکسیداسیون زیاد می شود و درنهایت در برخی از مناطق سطحی دچار ترک و تورق می شود. اگرچه یونهای ⁻²O می توانند از طریق لایه کرومیا نفوذ کنند و برای تشکیل اکسیدکروم بیشتر در فصل مشترک کرومیا – زیرلایه با یونهای ^{+Cr}Cr واکنش دهند اما نفوذ کاتیونهای کروم بیشتر است و بنابراین تشکیل کرومیا در فصل مشترک لایه کرومیا – زیرلایه با

دلیل تشکیل اسپنیل حاوی منگنز روی لایه کرومیا مربوط به نرخ نفوذ عناصر از طریق لایه کرومیا است. بر اساس مطالعهای که بهوسیله لوبنینگ و همکاران انجام شده است، نرخ نفوذ ⁺²Mn در لایه کرومیا از بقیه عناصر بیشتر است [۱۹]. ضریب نفوذ یونهای کروم، آهن و نیکل مشابه یکدیگر بوده اما کمتر از ضریب نفوذ منگنز است. بههمین 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 Unf 22 APU بدون پوشش مشاهده می شود اسپینل های ۵۵(Mn,Cr) هستند (شکل ۵– الف) که آزمون پراش پرتو ایکس نیز تأیید کننده آنها است (شکل ۶– ایب). افزایش وزن بیشتر نمونههای بدون پوشش نشان دهنده ایس کند.

در الگوی پراش نمونههای پوشش داده شده با تیتانیوم، فازهای JCPDS, Card No. 83-1635) TiFe، (JCPDS, Card No. 33-1637) ر JCPDS, Card No.)TiFe₂O₄ (JCPDS, Card No. 83-1637) CrFeTi₂O₇) (JCPDS, Card No. 72-0021) TiO₂ (73-1724) ر JCPDS, Card No. 71-0850) مشاهده می شود. 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

نمونههای پوشش دار فازهای 304 (Mn,Cr)، Cr₂O3 و Fe₂O3 نیز مشاهده می شوند. شدت کمتر این فازها در الگوی پراش نمونههای پوشش دار نسبت به نمونههای بدون پوشش نشان دهنده محدود شدن رشد این فازها است [۱۱].

تشکیل اسپینل Mn,Cr)₃O4)، فازهای کرومیا و هماتیت

روی سطح نمونه بدون پوشش نشاندهنده غیر محافظ بودن سطح در برابر واکنش های اکسیداسیون است. تشکیل TiFe، TiC205، TiFe2O5، 2017و TiCr204 در نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم منجر به تغییرات کمتر وزن نسبت به زیرلایه بدون پوشش شد. لایه پوشش در نمونه های پوشش دار به دلیل

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸



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

محدودکردن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و نفوذ به داخل آنیـون اکسیژن منجر به افـزایش وزن کمتـر ایـن نمونـههـا نسـبت بـه زیرلایه بدون پوشش شد [۱۲].

۳-۳- بررسی رفتار اکسیداسیون سیکلی

شکل (۷) مقایسه منحنی تغییرات وزن نمونه های پوشش داده شده و نمونه های بدون پوشش را به عنوان تابعی از تعداد سیکل نشان می دهد. در تمامی سیکل ها نمونه های پوشش داده شده افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه های بدون پوشش از خود نشان دادند. تغییرات وزن برای نمونه های پوشش داده شده بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون، ۲/۴۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع و برای نمونه های بدون پوشش ۴/۶۵ میلی گرم بر سانتی متر مربع بهدست آمد. افزایش وزن کمتر نمونه های پوشش داده شده نسبت به نمونه های بدون پوشش نشان دهنده مقاومت بیشتر پوشش تیتانیوم در برابر تنش های حرارتی و اکسیداسیون است موجب کاهش وزن کمتر این نمونه ها در مقایسه با نمونه های بدون پوشش شده است.

تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشي از سطح نمونه بدون

پوشش و نمونه پوشش دار بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد 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 نمونه های پوشش داده شده در برابر تورق و ترک نشان دهنده 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 زنگنزن با حضور عناصر واکنش پذیر (تمایل به واکنش با اکسیژن) بهبود مییابد و این موضوع پذیر (تمایل به واکنش با اکسیژن) بهبود مییابد و این موضوع نشان دادند که عنصر آلومینیوم میتواند مقاومت به اکسیداسیون سیکلی فولاد زنگنزن 4.0 AISI را بهبود ببخشد. پوسته ترک

DOI: 10.47176/jame.38.3.17641]



شکل ۸– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی: الف) از سطح نمونه بدون پوشش و ب) نمونه پوششدار بعد از ۱۰۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد

آلیاژ پایه مانند کروم و آهن) و آنیونها (یونهای مخرب مانند اکسیژن) بهسمت داخل و خراج فراهم میسازد و از طریق مهاجرت آسان یونها، لایه اکسیدی با نرخ بیشتری رشد میکند [۱۲].

پوستهدار 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 04(Mn,Cr) با زیرلایه و مقاومت پایین اسپینل 304(Mn,Cr) در برابر تنشهای 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 نمونههای پوشش دار و بدون پوشش بهعنوان تابعی از زمان در شکل (۹) نشان داده شده است. مقادیر مقاومت سطحی ویژه برای نمونههای پوشش دار بهطور سریع افزایش مییابد. مقدار مقاومت سطحی ویژه برای نمونههای پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت

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 صفحههای اتصالدهنده با افزایش ضخامت لایه اکسیدی، بهسرعت افزایش مییابد. فاکتورهای متعددی را میتوان به افزایش مقدار مقاومت سطحی ویژه نسبت داد. مهمترین فاکتور تشکیل فازهای مقدار مقاومت سطحی ویژه نسبت داد. مهمترین فاکتور افزایش مقدار مقاومت است. همترین اکتریکی این فازها نسبت به کرومیا و اسپینل Mn,Cr)₃O4) کمتر است [۷۲ و ۲۸].

همانگونه 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

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

۴- نتیجه گیری

۱- مقادیر کمتر افزایش وزن در طول آزمایش های اکسیداسیون برای نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم نسبت به زیرلایه بدون پوشش، به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بیشتر نمونه های پوشش دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش است.

۲-تشکیل فازهای TiFe، ۲iFe، ۲iFe، ۲iO2، ۲iFe، 2O7و CrFeTi₂O7 روی نمونههای پوشش داده شده با تیتانیوم منجر به کاهش رشد لایه اکسیدی و افزایش وزن کمتر نمونههای پوشش داده شده شد. این بهدلیل محدود شدن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و

واژەنامە

- 1. energy dispersive spectroscopy
- 2. area specific resistance
- 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.

نفوذ به داخل آنيون اکسيژن بود.

پوششدار است.

۳- در اکسیداسیون سیکلی نمونه های پوشش داده شده مقاومت

بسیار خوبی در برابر تنشهای حرارتی و ایجاد ترک و تورق

در سطح، نسبت به نمونه های بدون پوشش از خود نشان دادند

که این بهدلیل مقاومت به اکسیداسیون بهتر ترکیبات حاوی

۴- مقدار مقاومت سطحی ویژه برای نمونه های با یوشش

نفوذي تيتانيوم بعد از ٢٠٠ ساعت اكسيداسيون همدما ٥٢/٣

میلیاهم در سانتیمتر مربع و برای فولاد Crofer 22APU بدون

پوشش ۳۶/۲ میلیاهم در سانتیمتر مربع بود که نشاندهنده

هدایت الکتریکی بیشتر فولاد Crofer 22APU نسبت به فولاد

تيتانيوم نسبت به زيرلايه بدون يوشش است.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 3. scanning electron microscopy
- 4. X-Ray diffraction

مراجع

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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. Stanislowski, 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.
- 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.
- 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.
- 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 Haugsrud, 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.
- 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.
- 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.