

ایجاد پوشش اسپینلی فریت مس روی فولاد AISI430 برای کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد

سیده نرجس حسینی^{۱*}، فتح الله کریمزاده^۲ و محمدحسین عنایتی^۲

۱- دانشکده مهندسی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۲/۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۹/۱۹)

چکیده - قطعات خام و پیش اکسید شده AISI430 با اسپینل فریت مس به روش چاپ صفحه‌ای پوشش داده شدند. فرایند تفجوشی واکنشی پوشش احیا شده موجب ایجاد یک اتصال خوب شد. آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی بیانگر تشکیل یک ساختار دولایه شامل یک زیرپوسته غنی از اکسید کروم و یک لایه اسپینلی بیرونی غنی از Cu/Fe بود. نتایج نشان داد که لایه حفاظتی اسپینلی نه تنها باعث کاهش چشمگیر مقاومت ویژه سطحی شد، بلکه با عمل کردن به عنوان یک مانع برای نفوذ به داخل اکسیژن، از رشد زیرپوسته نیز جلوگیری کرده است. پس از ۴۰۰ ساعت اکسیداسیون، مقدار مقاومت ویژه سطحی نمونه‌های خام و پیش اکسید شده پوشش داده شده به ترتیب ۱۹/۷ و ۳۲/۵ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که بسیار کمتر از مقدار آن برای زیرلایه خام بدون پوشش (۱۵۳/۴ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع) بود. اعمال پوشش همچنین باعث ایجاد یک مقاومت ویژه سطحی کم و پایدار (۲۰/۵ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع) پس از ۶۰۰ ساعت اکسیداسیون در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد شد. هدایت الکتریکی بالای CuFe_2O_4 و آرایش آن توسط منگنز، کاهش رشد پوسته اکسیدی Cr_2O_3 و چسبندگی خوب بین پوشش و زیرلایه از جمله عوامل بهبود اساسی هدایت الکتریکی بودند. مقایسه نتایج این تحقیق با تحقیق پیشین نویسندگان نشان داد این زیرلایه با پوشش فریت مس می‌تواند جایگزین مناسبی برای اتصال دهنده‌های Crofer 22 با قیمت بالاتر باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسیدهای اسپینلی، پوشش‌های محافظ، اتصال دهنده آلیاژی، پیل سوختی اکسید جامد، پوسته اکسید کروم، اکسیداسیون دمابالا.

Development of Copper-Ferrite Spinel Coating on AISI 430 Steel Used as Solid Oxide Fuel Cell

S. N. Hosseini^{1,2*}, F. Karimzadeh² and M. H. Enayati²

1. Department of Mechanical Engineering, Persian Gulf University, Boshahr, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: The bare and pre-oxidized AISI 430 pieces were screen printed by copper ferrite spinel coatings. Good bonding between the coating and the substrate was achieved by the reactive sintering process of the reduced coating. The energy dispersive

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: n.hosseini@pgu.ac.ir

X-ray spectroscopy (EDS) analysis revealed that the scale is a double layer consisting of a chromia-rich subscale and an outer Cu/Fe-rich spinel. The results showed that the spinel protection layer not only significantly decreased the area specific resistance (ASR), but also inhibited the subscale growth by acting as a barrier to the inward diffusion of oxygen. ASRs of 19.7 and 32.5 mΩ.cm², much lower than that of the bare substrate (153.4 mΩ.cm²), at 800 °C after 400 h oxidation were achieved for the bare and pre-oxidized copper ferrite spinel coated samples, respectively. Excellent, stable ASR (20.5 mΩ.cm²) was obtained with copper ferrite coating after 600 h of exposure at 800 °C. The high electrical conductivity of CuFe₂O₄ and its doping by Mn, the growth reduction of Cr₂O₃ oxide scale and the good coating to substrate adherence are proposed to be responsible for substantial improvement in electrical conductivity.

Keywords: Spinel oxides; Protective coatings; Alloy interconnect; Solid oxide fuel cell; Chromium oxide scale; High temperature oxidation.

۱- مقدمه

تبخیر کروم یا مهاجرت آن از پوسته اکسیدی Cr₂O₃ که منجر به افزایش قابل توجه پلاریزاسیون و افت عملکرد پیل سوختی می‌شود [۲، ۳ و ۵].

برای فائق آمدن بر مشکلات همراه با کاربرد گریدهای مرسوم فولادهای زنگ‌نزن فریتی، آلیاژهای ویژه‌ای به‌خصوص با هدف کاربرد به‌عنوان اتصال دهنده توسعه یافته‌اند. مقدار کمتر ناخالصی‌ها، به‌ویژه آلومینیوم و سیلیسیوم، و افزودن عناصر فعال از جمله ویژگی‌های این آلیاژهای توسعه یافته جدید نظیر ZMG232، E-Brite و Crofer 22 برای کاربرد به‌عنوان اتصال دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد است. همه این فولادها شامل مقادیر کمتر کربن، گوگرد، فسفر، منگنز و سیلیسیوم و غلظت بالاتر کروم در مقایسه با فولادهای زنگ‌نزن فریتی معمولی که پیش از این استفاده می‌شدند، هستند. اگرچه اصلاح ترکیب شیمیایی نقش بسزایی در افزایش مقاومت به اکسیداسیون و کاهش مقاومت ویژه سطحی دارد اما مشکل مسمویت کروم در این آلیاژها همچنان باقی است [۶ و ۷]. یکی از مؤثرترین راهکارها برای حل مشکل مسمویت کاتدی و بهبود کارایی اتصال دهنده‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی اعمال یک پوشش سطحی محافظ است که رسانایی را بالا برده و رشد پوسته اکسیدی را کم می‌کند [۷]. اسپینل مکعبی یکی از بهترین گزینه‌ها برای ماده پوشش است که هدایت الکتریکی بالایی دارد و می‌تواند به‌عنوان یک مانع از مهاجرت کاتیون کروم جلوگیری کند. افزون بر این، پوشش‌های اسپینلی انطباق ضریب انبساط حرارتی خوبی نیز با زیرلایه فولاد زنگ‌نزن فریتی و دیگر اجزا از خود نشان داده‌اند [۸-۱۰].

پیل‌های سوختی اکسید جامد^۱ به‌علت بازده تبدیل انرژی بالاتر و انعطاف‌پذیری سوخت عالی، از میان انواع پیل‌های سوختی تبدیل انرژی سبز بیشترین توجه را به‌خود جلب کرده‌اند. توسعه مواد ارزان‌تر و فرایندهای ساخت ساده‌تر برای اجزای پیل‌های سوختی اکسید جامد همچنان به‌عنوان یک چالش در راستای تجاری‌سازی این تکنولوژی مطرح است [۱].

اتصال دهنده‌ها یکی از مهم‌ترین اجزای پیل‌های سوختی اکسید جامد هستند که علاوه بر اتصال دو پیل سوختی به‌هم و جدایش گازهای اکسیدکننده و سوخت، و توزیع گازها به الکترودها، به‌عنوان جمع‌کننده جریان نیز در چیدمان پیل سوختی عمل می‌کنند. خواص مورد نیاز یک اتصال دهنده عبارتند از: قیمت قابل قبول، مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا، هدایت الکتریکی بالا و تطابق انبساط حرارتی آن با سایر اجزای پیل [۲ و ۳].

آلیاژهای فولاد زنگ‌نزن فریتی^۲ به‌علت دارا بودن خواصی مانند شکل‌پذیری عالی، استحکام مکانیکی و تافنس به‌نسبت بالاتر، هدایت الکتریکی و حرارتی بالاتر، تطابق خوب ضریب انبساط حرارتی با اجزای سرامیکی پیل‌های سوختی اکسید جامد و قیمت خیلی پایین، در مقایسه با اتصال دهنده‌های سرامیکی سنتی توجه بیشتری را به‌خود جلب کرده‌اند [۴-۲]. با این حال استفاده طولانی‌مدت (هزاران ساعت) از این مواد در دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد دو مشکل اساسی به‌دنبال دارد. اول، اکسیداسیون شدید که غیرقابل پیشگیری است می‌تواند باعث افزایش غیرقابل قبول مقاومت اهمی و حتی پوسته‌پوسته شدن شود. دوم، سمی شدن کاتد متخلخل با

از میان ترکیبات مختلف اسپینلی ضریب انبساط حرارتی اسپینل‌های حاوی آهن نزدیک‌ترین مقدار را به فولادهای زنگ‌نزن فریتی دارند. از این رو اسپینل‌های Cu-Fe-O علاوه بر رسانایی الکتریکی بالا، ضریب انبساط حرارتی نزدیکی به فولادهای زنگ‌نزن فریتی دارند. این عوامل در کنار سازگاری شیمیایی بالا و قیمت به‌نسبت پایین ترکیبات مس، اسپینل‌های Cu-Fe-O را انتخابی مناسب برای پوشش‌دهی اتصال دهنده‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی می‌سازد [۷].

زانگ و همکاران [۱۱] پوشش اسپینلی Cu-Fe را با ترکیب شیمیایی CuFe_2O_4 از طریق روش پوشش‌دهی غرقابی روی زیرلایه Fe-16Cr ایجاد کردند. پوسته اکسیدی پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون متشکل از سه لایه و شامل یک لایه نازک داخلی Cr_2O_3 ، یک لایه میانی MnCr_2O_4 آلاینش یافته با Cu و یک لایه بالایی Fe_2O_3 بود. مقدار مقاومت ویژه سطحی برونیابی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، $10^{-3} \times 1/87$ اهم در سانتی‌متر مربع و حدود یک هفتم مقدار آن برای آلیاژ بدون پوشش به‌دست آمد.

باسو و همکاران [۱۲] در پژوهشی دیگر برای توسعه پوشش‌های محافظ CuFe_2O_4 روی سطح فولاد زنگ‌نزن فریتی از روش رسوب‌دهی الکتریکی استفاده کردند. ذکر این نکته ضروری است که مس و آهن را نمی‌توان با استفاده از یک حمام به‌طور همزمان رسوب داد و بنابراین استفاده از این روش نیاز به زمان‌های رسوب‌دهی طولانی‌تری دارد. پس از ۱۶۸ ساعت اکسیداسیون مقادیر کمی از فازهای CuO و Fe_2O_3 نیز دیده شد و نویسندگان ادعا کردند که پوشش می‌تواند پس از گذراندن مدت زمان‌های عملیات حرارتی طولانی‌تر، به‌طور کامل به فاز اسپینلی مطلوب تبدیل شود. مقدار ASR برای نمونه‌هایی با ضخامت پوشش اسپینلی حدود ۱۵ میکرومتر، ۲۵ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع به‌دست آمد.

تحقیقات محدود انجام شده در زمینه پوشش‌های اسپینلی فریت مس گواه پتانسیل خوب این پوشش‌ها برای پوشش‌دهی اتصال‌دهنده‌ها است. اما اثبات این ادعا نیازمند بررسی بیشتر

به‌خصوص در زمان‌های اکسیداسیون طولانی‌تر دارد. از طرفی استفاده از روش چاپ صفحه‌ای که روشی ساده و ارزان است می‌تواند باعث کاهش قابل توجه هزینه و زمان پوشش‌دهی در مقایسه با روش‌هایی مانند رسوب الکتریکی شود. در این راستا، قابلیت پودرهای اسپینلی $(0/75 \leq x \leq 1/25)$ $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ برای استفاده به‌عنوان پوشش اتصال دهنده، توسط نویسندگان در مقالات دیگر بررسی شده است [۱۳ و ۱۴]. نتایج اندازه‌گیری‌های هدایت الکتریکی و ضریب انبساط حرارتی، پایداری حرارتی در هوا و سازگاری شیمیایی با اجزای مجاور، همگی تأیید کننده آن بود که اسپینل CuFe_2O_4 پتانسیل خوبی برای استفاده به‌عنوان یک پوشش محافظ برای اتصال دهنده‌های فلزی پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای متوسط دارد. در ادامه در پژوهشی دیگر [۱۵]، نویسندگان با اعمال پوشش CuFe_2O_4 روی آلیاژ Crofer 22 APU نشان دادند که این اسپینل علاوه بر بهبود رفتار اکسیداسیون و هدایت الکتریکی، توانایی خوبی نیز در ممانعت از نفوذ کروم به خارج دارد. با توجه به اینکه این فولاد یک آلیاژ خاص طراحی شده برای کاربرد در اتصال دهنده‌های پیل سوختی اکسید جامد است، به‌دلیل دارا بودن عناصر آلیاژی اضافی و محتوای ناخالصی کمتر قیمت بسیار بالاتری نسبت به گریدهای تجاری ارزان فولادهای زنگ‌نزن فریتی مانند سری‌های ۴۰۰ آلیاژهای AISI-SAE (430, 434, ...) دارد. بنابراین در این پژوهش، قابلیت پوشش اسپینلی فریت مس در ممانعت از مهاجرت کروم و کم کردن مقاومت ویژه سطحی روی اتصال دهنده فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 ارزیابی شد و با نتایج حاصل از اعمال این پوشش روی آلیاژ Crofer 22 APU مقایسه شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

برای فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌هایی مستطیل شکل با ابعاد 1×1 سانتی‌متر توسط فرایند سیم‌برش^۲ از ورق‌های فولاد زنگ‌نزن AISI430 با ضخامت دو میلی‌متر تهیه شد.

جدول ۱- آزمون شیمیایی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 برحسب درصد وزنی

فولاد	گوگرد	کربن	فسفر	نیکل	تیتانیوم	La	مس	سیلیسیوم	منگنز	کروم	آهن
AISI430	≤۰/۰۱	≤۰/۰۵۵	≤۰/۰۴	≤۰/۴	-	-	-	≤۰/۷	≤۱	۱۶-۱۷	بقیه

ساکن هوا با سرعت گرم و سرد شدن ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه عملیات حرارتی شدند. این کار با هدف بررسی تأثیر عملیات پیش اکسیداسیون بر رفتار پوشش‌ها انجام گرفت. پس از تکمیل فرایند پوشش‌دهی و خشک شدن پوشش‌ها، قطعات فولادی پوشش داده شده و بدون پوشش در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت گرم و سرد شدن ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت شرایط مختلفی که در جدول (۲) ذکر شده است، عملیات حرارتی شدند.

۲-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای مشخصه‌یابی قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش از آزمون‌های پراش پرتو ایکس^۷ (D/max 2500PC, Rigaku) (۲۰ میلی‌آمپر، ۴۰ کیلوولت و Ni-filtered Cu K α)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۸ مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی^۹ (Electron optics B.V.; Philips, Netherlands) و (S-7400; Hitachi, Japan) با ولتاژ ۲۰ کیلوولت و اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی^{۱۰} استفاده شد.

۲-۳- اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی

کارایی الکتریکی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش با انجام آزمون استاندارد مقاومت ویژه سطحی چهار پروبی^{۱۱} در اتمسفر هوا به صورت تابعی از دما (۸۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در بازه‌های ۵۰ درجه‌ای) و زمان (در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۰۰ ساعت در بازه‌های ۵۰ و سپس ۱۰۰ ساعت) ارزیابی شد. اطلاعات بیشتر درباره نحوه انجام این آزمون و سیستم طراحی شده مربوط به آن را می‌توان در مرجع [۱۵] مشاهده کرد.

ترکیب شیمیایی فولاد زیرلایه را می‌توان در جدول (۱) مشاهده کرد. سپس برای حذف هر گونه عیب و غیریکنواختی‌های شیمیایی احتمالی در سطح ناشی از فرایند تولید ورق، هر دو سمت قطعات به روش پولیش مکانیکی به ترتیب توسط سنباده‌های شماره ۸۰، ۳۲۰، ۲۴۰، ۶۰۰ و ۱۲۰۰ سنباده‌زنی شدند. نمونه‌ها پس از پولیش، با آب مقطر و اتانول شسته شده و در معرض هوای گرم خشک شدند. بلافاصله قبل از فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه تحت عملیات اولتراسونیک در حمام استون چربی‌زدایی شدند. پس از چربی‌زدایی، شستشو با الکل و آب مقطر، نمونه‌ها در آن کاملاً خشک شدند. پودر اسپینلی CuFe₂O₄ که توسط فرایند سنتز احتراقی گلیسین-نیترا^۴ تولید و سپس به مدت یک ساعت آسیاکاری مکانیکی شد، به عنوان ماده پوشش استفاده شد. فرایند تولید پودر اسپینلی CuFe₂O₄ به طور کامل در پژوهش‌های دیگری از همین نویسندگان به طور کامل بررسی شده است [۱۳ و ۱۴].

در ادامه، پودرها با یک چسب مناسب با نسبت وزنی ۵۰ به ۴۰ مخلوط و برای تولید یک خمیر همگن عملیات همگن‌سازی در یک هاون دستی سنگی به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. برای ساخت چسب، مخلوط آلفا تریپتئول^۵ و اتیل سلولز^۶ با نسبت وزنی ۹۰ به ۱۰ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس خمیر تهیه شده به روش چاپ صفحه‌ای و از طریق یک شابلون و کاردک روی دو گروه از زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی (خام و پیش اکسید شده) اعمال شد. لازم به ذکر است گروهی از قطعات فولادی پیش از فرایند پوشش‌دهی به مدت ۱۰۰ ساعت در کوره و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر

جدول ۲- شرایط مختلف عملیات حرارتی مورد استفاده برای نمونه‌های فولادی AISI430

کد نمونه	شرایط عملیات حرارتی
A	نمونه بدون پوشش که به مدت ۴۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ اکسید شده است.
B	نمونه پوشش داده شده با اسپینل $CuFe_2O_4$ که به مدت دو ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.
C	فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 پوشش داده شده با اسپینل $CuFe_2O_4$ که به مدت دو ساعت در اتمسفر $(Ar+5\%H_2)$ احیا شده و سپس به مدت دو ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.
D	فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 پوشش داده شده با اسپینل $CuFe_2O_4$ که به مدت دو ساعت در اتمسفر $(Ar+5\%H_2)$ احیا شده و سپس به مدت ۴۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.
E	فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 پیش اکسیده شده به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و پوشش داده شده با اسپینل $CuFe_2O_4$ که به مدت دو ساعت در اتمسفر $(Ar+5\%H_2)$ احیا شده و سپس به مدت ۴۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.
F	نمونه بدون پوشش که به مدت ۶۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.
G	فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 پوشش داده شده با اسپینل $CuFe_2O_4$ که به مدت دو ساعت در اتمسفر $(Ar+5\%H_2)$ احیا شده و سپس به مدت ۶۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید شده است.

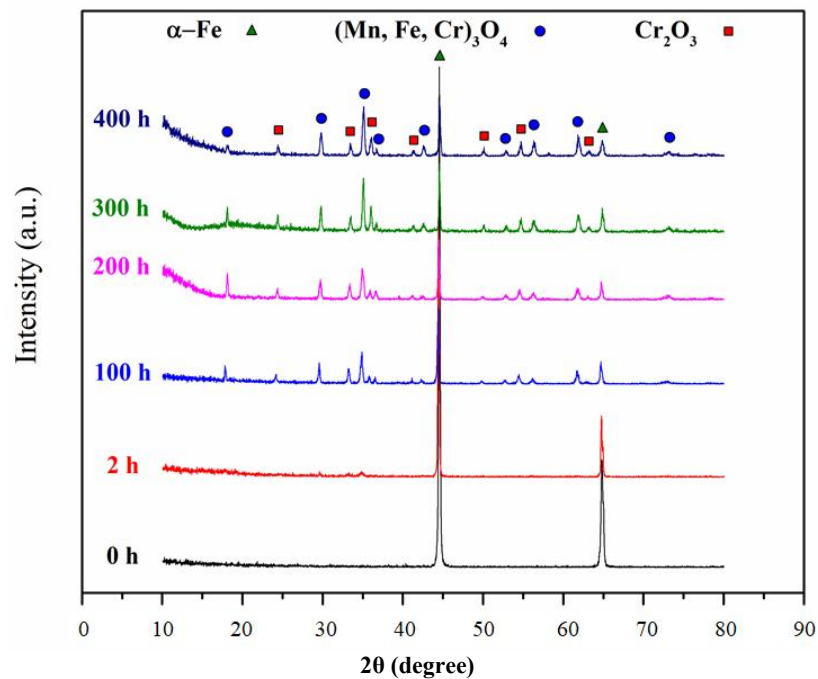
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌های اکسید شده

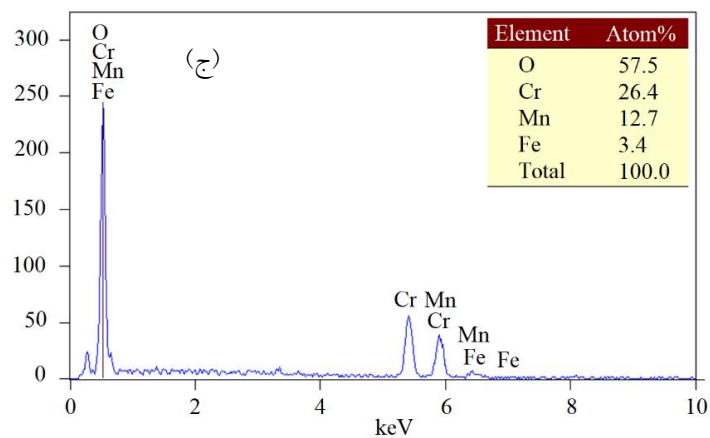
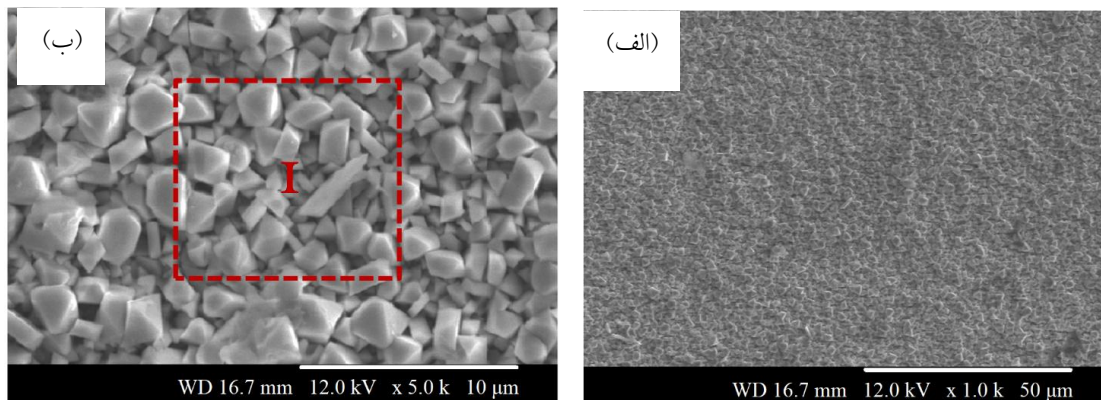
۳-۱-۱- AISI430 بدون پوشش

الگوهای پراش پرتو ایکس به دست آمده از سطح قطعات AISI430 بدون پوشش، قبل و بعد از اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰۰ ساعت، در شکل (۱) آورده شده است. حضور فازهای اکسیدی Cr_2O_3 روموهدرال و اسپینل مکعبی M_3O_4 (Fe و/یا Mn) در الگوهای پراش همه نمونه‌های اکسید شده قابل تشخیص است. باید توجه داشت که به علت نزدیک بودن شعاع‌های یونی منگنز، کروم و آهن [۱۶]، تعیین دقیق ترکیب شیمیایی این فاز اسپینلی تنها بر اساس یافته‌های پراش پرتو ایکس، کار دشواری است. کاهش نسبت شدت پیک‌های $\alpha-Fe$ به $M_3O_4+Cr_2O_3$ با افزایش زمان عملیات حرارتی، نشان‌دهنده افزایش مقدار فازهای اسپینلی و کرومیا با افزایش زمان اکسیداسیون است. توزیع این فازها روی سطح و سطح مقطع نمونه A توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

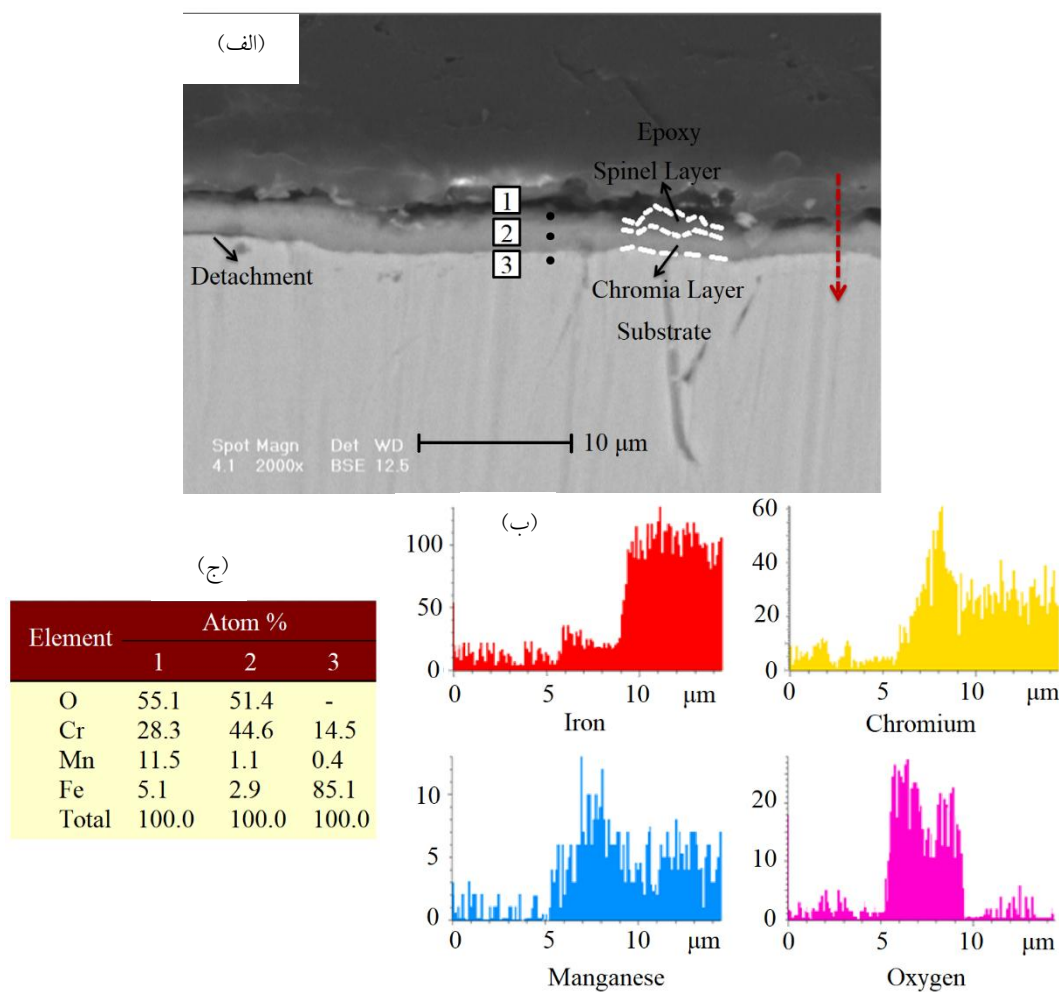
مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی بررسی شد (شکل ۲ و شکل ۳). همان‌طور که در شکل (۲- الف و ۲- ب) به وضوح دیده می‌شود، پوسته اکسیدی توسط ذرات کریستالی هشت وجهی با ابعاد ۴-۵/ میکرومتر پوشیده شده است. داده‌های آزمون طیف‌سنج توزیع انرژی که از سطح (شکل ۲- ج) و سطح مقطع (شکل ۳- ب و ۳- ج) نمونه A به دست آمده است، هر دو یافته‌های پراش پرتو ایکس را تأیید کرده و بیانگر آن هستند که این هشت وجهی‌ها اسپینل‌های $(Mn,Cr,Fe)_3O_4$ هستند. از آنجایی که این ذرات متشکل از منگنز، کروم و اکسیژن به همراه مقداری آهن هستند، می‌توان دریافت که اینها اسپینل‌های منگنز- کروم با ساختار مکعبی‌اند که مقدار کمی آهن وارد شبکه آنها شده است. سرعت نفوذ بالای منگنز در راستای مرزخانه‌های آهن فریتی و اکسید کروم، تشکیل اسپینل $MnCr_2O_4$ را در پی دارد؛ بدین گونه که منگنز روی سطح با اکسید کروم که از قبل تشکیل شده، و آنیون‌های اکسیژن که از هوا به داخل نمونه نفوذ کرده‌اند، واکنش داده و این فاز اسپینلی را به وجود می‌آورند [۲ و ۱۷].



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه A در طول اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد
(α -Fe: JCPDPS-87-0721 MnCr₂O₄: JCPDPS-75-1614 Cr₂O₃: JCPDPS-84-0312)



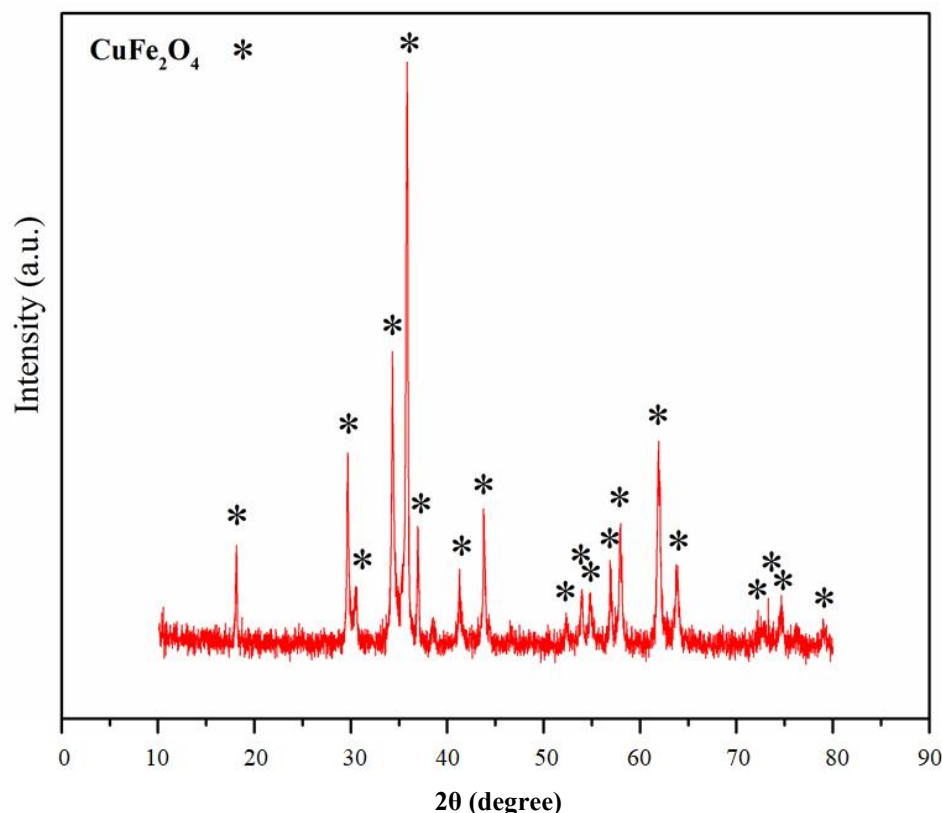
شکل ۲- (الف) و (ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوسته اکسیدی نمونه A و (ج) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی ناحیه I



شکل ۳- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع نمونه A،
 ب) و ج) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی قسمت‌های مشخص شده در شکل الف

ترکیب شیمیایی زیرلایه (نقطه ۳) در شکل ۳- الف و ۳- ج) همخوانی خوبی با ترکیب آلیاژ AISI430 اولیه (جدول ۱) دارد. مثال‌های متعددی در مطالعات پیشین در زمینه فولادهای زنگ‌نزن فریتی وجود دارد که نشان می‌دهند یک پوسته اکسیدی دو لایه، شامل یک لایه داخلی پیوسته و ضخیم از جنس اکسید کروم و یک لایه نازک‌تر بیرونی از جنس اسپینل منگنز- کروم، تحت فرایند اکسیداسیون روی سطح این آلیاژها شکل می‌گیرد [۳ و ۱۸]. کوروکاوا و همکاران [۱۹] با انجام تحلیل‌های ترمودینامیکی اثبات کردند که باوجود غلظت کم منگنز در فولادهای زنگ‌نزن فریتی، اسپینل Mn-Cr می‌تواند روی سطح این آلیاژها پدیدار شود.

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع نمونه A (شکل ۳- الف) نشان‌دهنده حضور یک لایه اکسیدی با ضخامت میانگین حدود ۳/۶ میکرومتر روی سطح آلیاژ بدون پوشش اکسید شده است. جدایش پوسته در ناحیه سمت چپ تصویر گویای آن است که چسبندگی این لایه اکسیدی به زیرلایه چندان رضایت‌بخش نیست. با توجه به نتایج فازبندی الگوهای پراش (شکل ۱) و همچنین آزمون‌های روبش خطی (شکل ۳- ب) و نقطه‌ای (شکل ۳- ج) طیفسنجی توزیع انرژی در راستای خط و نقاط (۱) و (۲) که در شکل ۳- الف) مشخص شده‌اند، به‌نظر می‌رسد این پوسته دو لایه از یک لایه داخلی غنی از کروم در مجاورت آلیاژ زیرلایه و یک لایه اسپینل منگنز- کروم بیرونی تشکیل شده است.



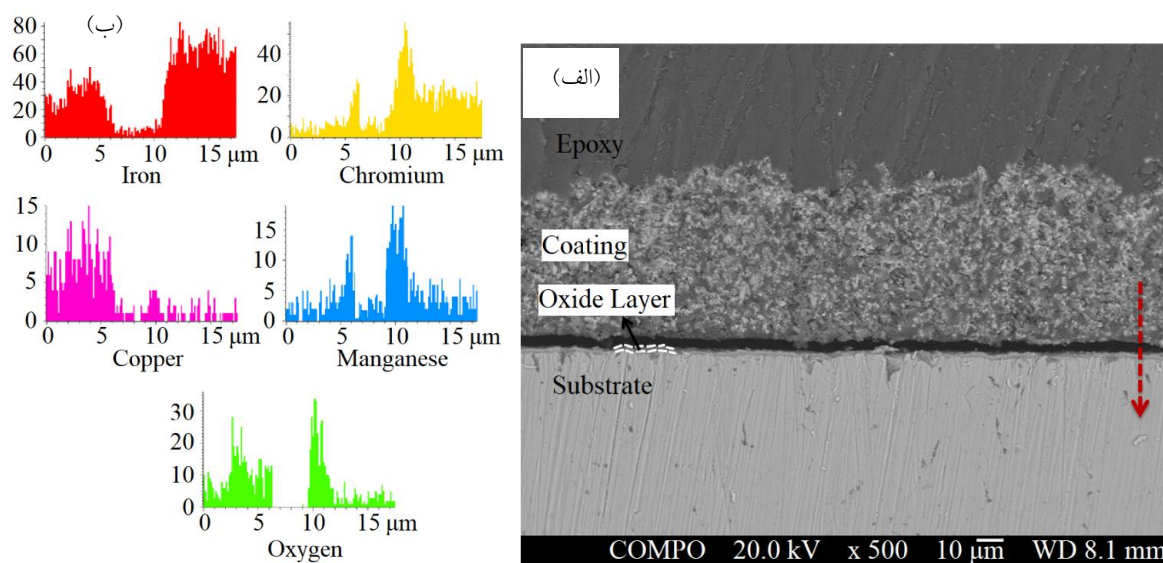
شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه B (CuFe₂O₄ : JCPDS - 34 - 0425)

میکروسکوپی الکترونی رویشی گسیل میدان و آزمون خطی طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطح مقطع این نمونه (شکل ۵- الف و ۵- ب) بیانگر حضور یک لایه اسپینلی Cu-Fe با ضخامت حدود ۶۰ میکرومتر در مجاورت یک لایه اکسید غنی از کروم با ضخامت حدود ۱/۵ میکرومتر است. با وجود این به نظر می‌رسد که هیچ‌گونه چسبندگی بین پوشش و آلیاژ زیرلایه وجود ندارد، چرا که پس از مانع کردن در رزین، پوشش به‌طور کامل از سطح جدا شده است (شکل ۵- الف). بنابراین، به‌منظور بهبود چسبندگی سطحی بین پوشش اسپینلی محافظ و فولاد زنگ‌نزن فریتی و همچنین دستیابی به یک پوشش چگال، عملیات حرارتی در محیط احیایی روی نمونه‌های پوشش داده شده اعمال شد. الگوهای پراش پرتو ایکس گرفته شده از سطح قطعات AISI430 پوشش داده شده پس از عملیات احیا به مدت دو ساعت در اتمسفر احیایی (Ar+۵ H₂) و سپس دو ساعت اکسید شدن در هوا، در شکل (۶) آورده شده است.

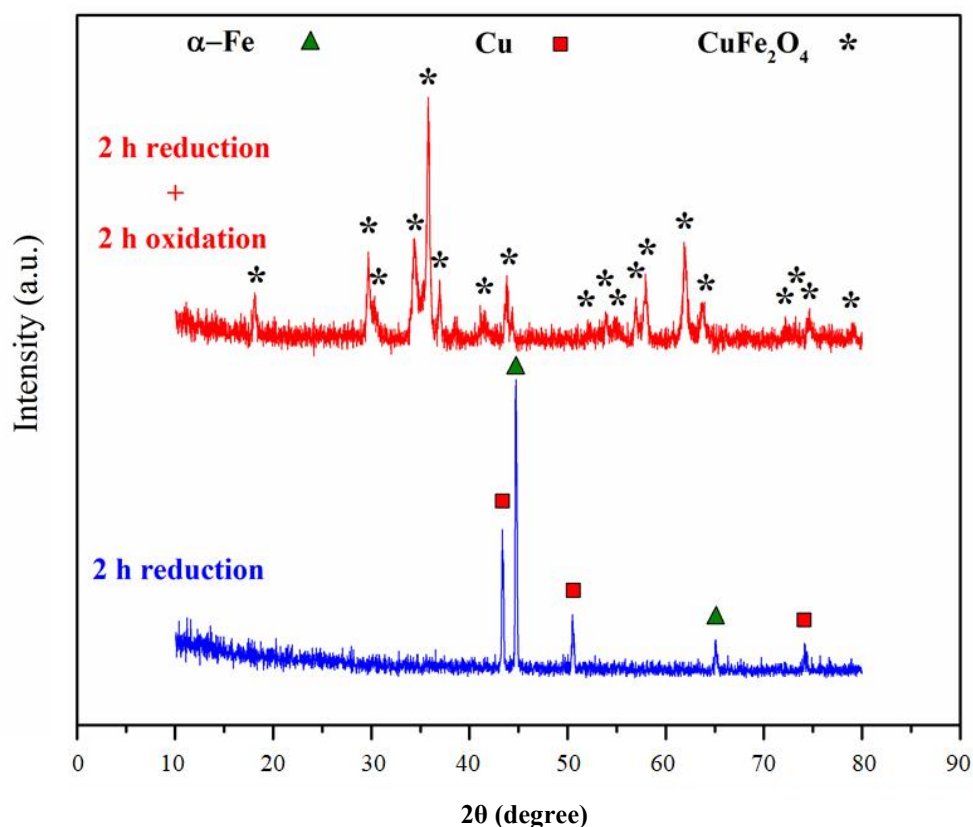
کاکس و همکاران [۲۰] در پژوهشی دیگر با این فرض که نفوذ در شبکه اکسید کروم از طریق مکان‌های شبکه‌ای Cr³⁺ انجام می‌گیرد، نشان دادند نفوذپذیری یون‌های فلزی منگنز، کروم و آهن به‌صورت $D_{Cr} < D_{Fe} < D_{Mn}$ افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شده است که سرعت نفوذ مرزدانه‌ای منگنز در آهن یا اکسید کروم دو برابر بزرگ‌تر از سرعت نفوذ مرزدانه‌ای کروم است [۲۱]. در نتیجه، پوشش سطح رویی اکسید کروم با اسپینل Mn-Cr برخاسته از ضرایب نفوذ بالای یون‌های فلزی منگنز است که از آلیاژ زیرین به پوسته کرومیا مهاجرت می‌کنند.

۳-۱-۲- AISI430 پوشش داده شده

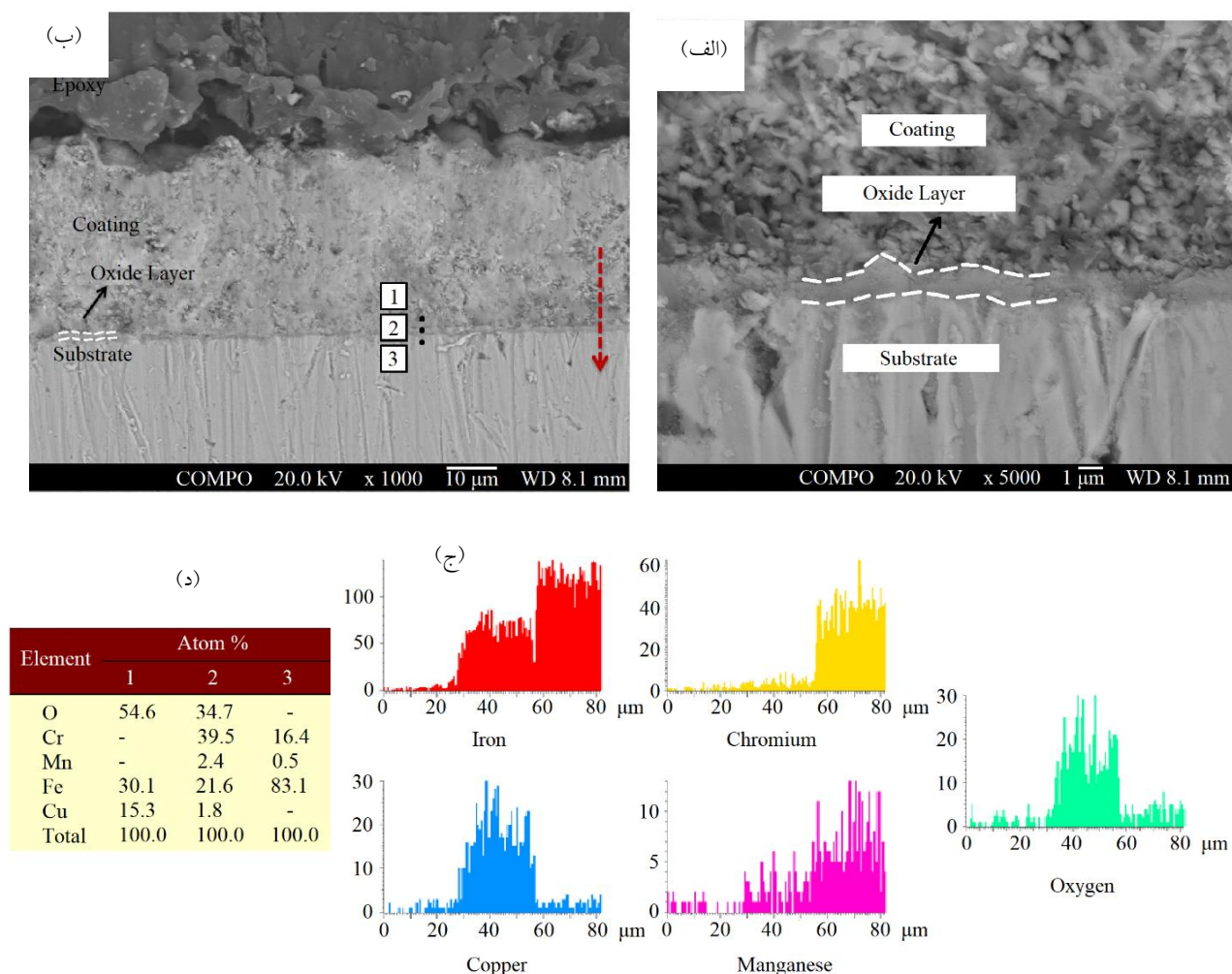
الگوی پراش نمونه B در شکل (۴) حاکی از آن است که پوشش CuFe₂O₄ تک‌فاز پس از دو ساعت اکسیداسیون در هوا روی سطح آلیاژ AISI430 شکل گرفته است. تصویر



شکل ۵- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و ب) آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطح مقطع نمونه B



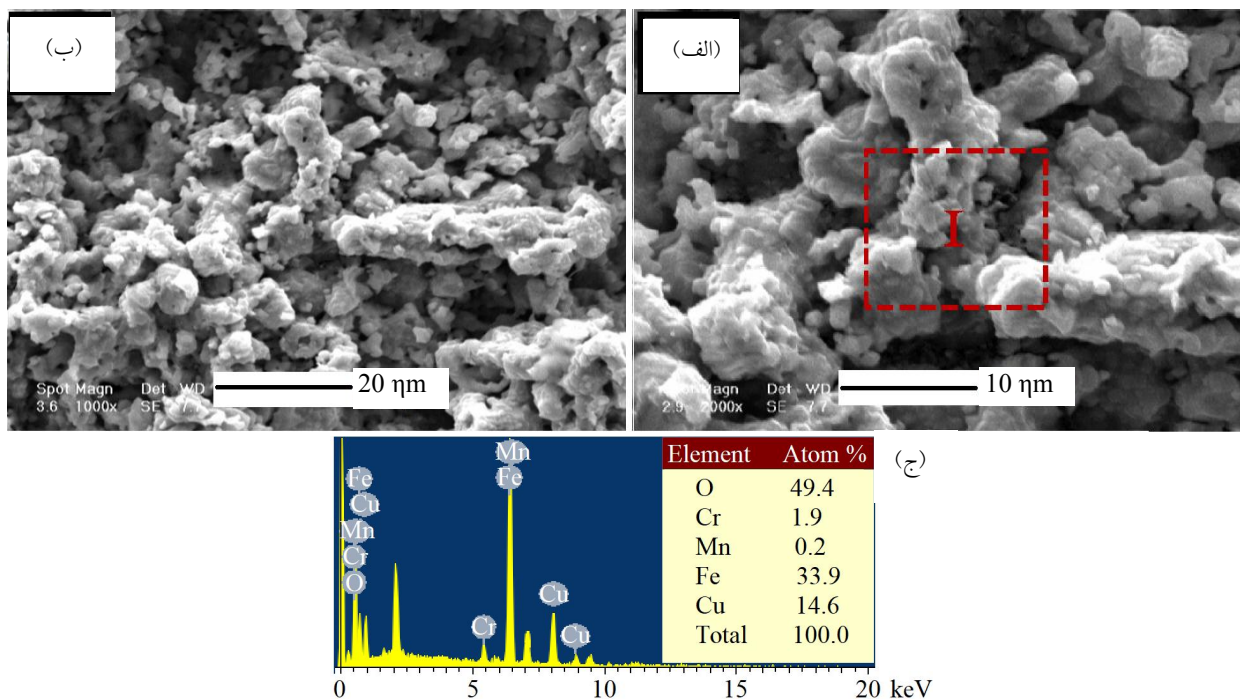
شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه C قبل و بعد از اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد
(α-Fe: JCPDS - 87 - 0721 Cu: JCPDS - 04 - 0836 CuFe₂O₄: JCPDS - 34 - 0425)



شکل ۷- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع نمونه C، ج) و د) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از قسمت‌های مشخص شده در شکل الف

پوشش، فرایندهای تفجوشی و چگالش را در طول عملیات حرارتی بهبود می‌دهد. علاوه بر این، ایجاد پیوند مستقیم بین مس و آهن فلزی احیا شده، با دیگر عناصر موجود در زیرلایه AISI430 مثل آهن، کروم و منگنز می‌تواند چسبندگی پوشش به زیرلایه را به‌طور چشمگیری افزایش دهد [۲۲]. در یک کار پژوهشی مشابه، یانگ و همکاران [۱۰] یک فرایند تفجوشی واکنشی را توسعه دادند که به موجب آن چگالش پوشش بهبود یافت. به این صورت که ابتدا پوشش دوغابی خشک شده به مخلوطی از فلزات تک‌فاز احیا و سپس با اکسیداسیون در هوا دوباره به اسپینل مدنظر تبدیل شد.

مطابق این الگوها، پوشش اسپینلی با قرار گرفتن در معرض اتمسفر احیایی به مس و آهن فلزی احیا شده و به دنبال عملیات حرارتی اکسیداسیون متعاقب آن در هوای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، این لایه احیا شده از جنس Cu+Fe با اکسیژن موجود در هوا واکنش داده و دوباره اسپینل $CuFe_2O_4$ تشکیل شده است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به همراه آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از سطح مقطع نمونه C در شکل (۷) به نمایش گذاشته شده است. در این حالت برخلاف نمونه B، پوشش به خوبی به زیرلایه متصل شده است و ساختار متراکم‌تری نیز دارد (شکل ۵- الف و شکل ۷- الف و ۷- ب). حضور مس فلزی در



شکل ۸- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش نمونه C و
ج) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از ناحیه I

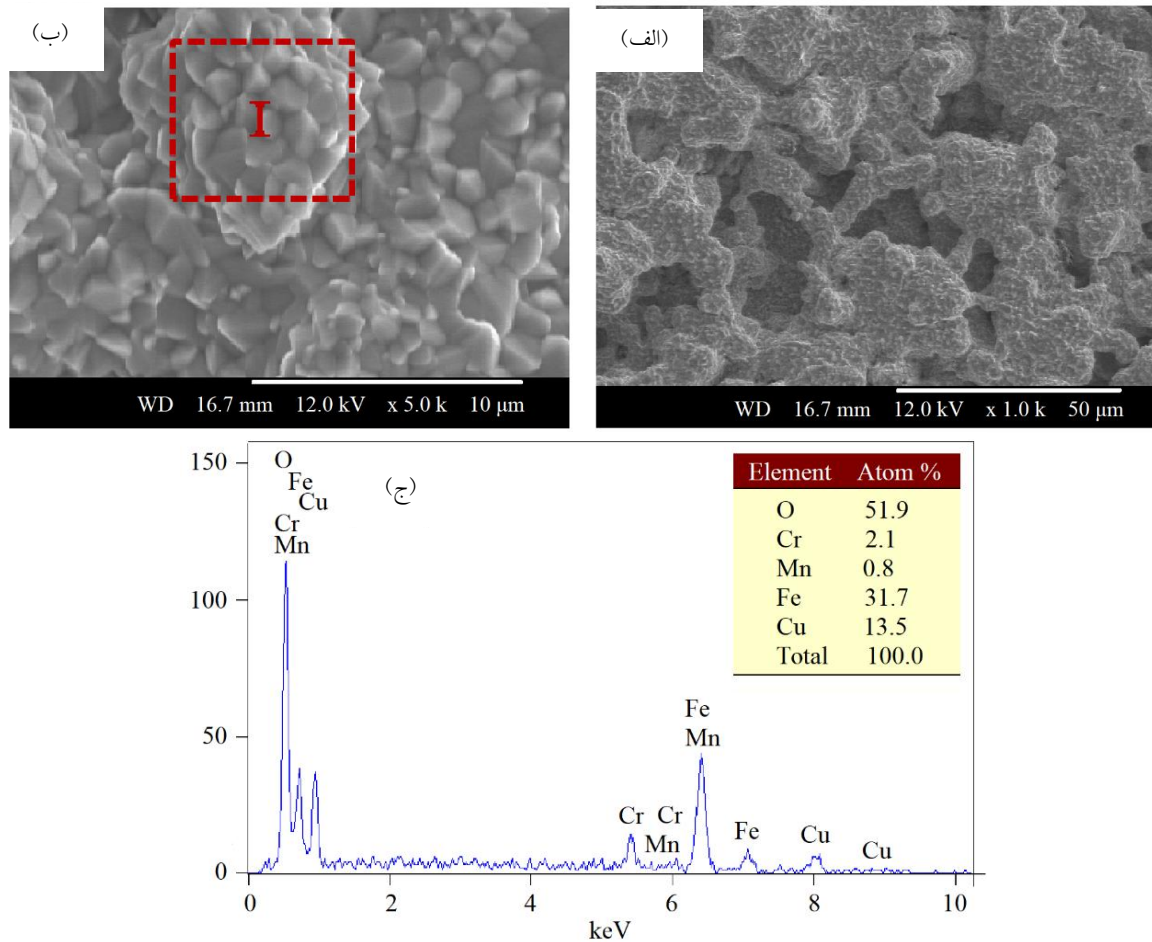
همگن‌تر و چگال‌تر است که نشانگر نقش مؤثر زمان اکسیداسیون در پیشرفت چگالش پوشش است. در ضمن، مورفولوژی ذرات به دانه‌های منشوری با صفحات تخت تغییر پیدا کرده است.

سطح مقطع نمونه D در شکل (۱۰) را می‌توان به‌طور مشابه به سه منطقه تقسیم‌بندی کرد: یک لایه اکسیدی بیرونی و یک لایه اکسیدی میانی با ضخامت‌های به ترتیب حدود ۳۵-۲ و ۱/۵-۲ میکرومتر، و زیرلایه. آزمون شیمیایی این مناطق (نقاط ۱ تا ۳ در شکل ۱۰) نیز دوباره نشانگر وجود یک لایه اسپینلی فریت مس حاوی مقادیر کمی کروم و منگنز روی یک ناحیه اسپینلی مخلوط از کروم، آهن و منگنز و زیرلایه با ترکیب شیمیایی مشابه با آلیاژ اولیه (جدول ۱) است. در تحقیقات گذشته که در زمینه پوشش‌های اسپینلی صورت گرفته است نیز حضور منگنز در پوشش مشاهده شده است که علت آن همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، ضریب نفوذ خیلی بزرگ‌تر منگنز در اکسید کروم در مقایسه با ضریب نفوذ کروم است [۲ و ۱۷].

آزمون‌های طیفسنجی توزیع انرژی (شکل‌های ۷-ج، ۷-د و ۸-ج) دلالت بر یک ساختار چندلایه دارند که عبارت است از زیرلایه با مقادیر آهن و کروم بالا، یک لایه اکسیدی میانی غنی از کروم با ضخامت حدود ۱/۲ میکرومتر و یک لایه ضخیم با غلظت بالای آهن، مس و اکسیژن و مقدار بسیار کمی کروم و منگنز در سطح بالایی نمونه.

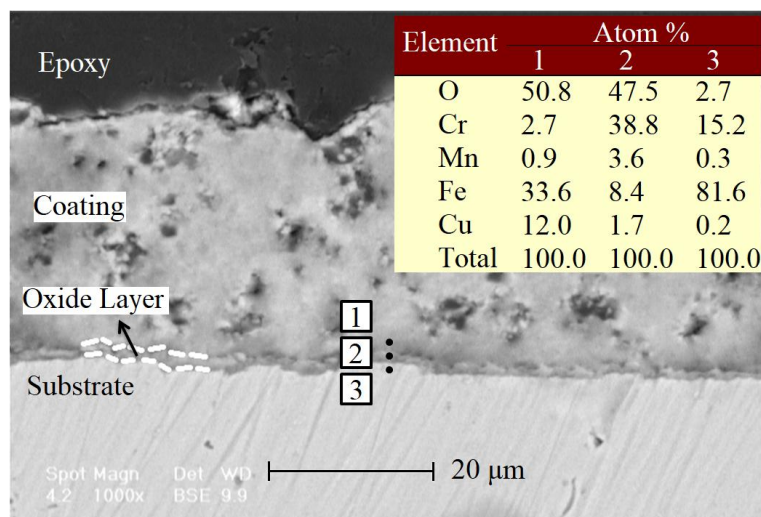
در مرحله بعد، قطعات پوشش داده شده، پس از فرایند احیا در معرض اکسیداسیون گرمایی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. بررسی الگوهای پراش حاصل از نمونه‌ها نشان داد که در طول ۴۰۰ ساعت اکسیداسیون دمای بالا، استحاله فازی جدیدی در پوشش اتفاق نیفتاده است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به‌همراه آزمون‌های طیفسنجی توزیع انرژی از سطح و سطح مقطع نمونه D به ترتیب در شکل‌های (۹) و (۱۰) به تصویر کشیده شده است. مورفولوژی سطح نمونه D (شکل‌های ۹-الف و ۹-ب) در مقایسه با نمونه C (شکل‌های ۸-الف و ۸-ب)



شکل ۹- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش داده شده نمونه D و

ج) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از ناحیه I



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع نمونه D و

آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از نقاط مشخص شده

دمابالای آلیاژ زیرلایه در بهبود خواص مکانیکی و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ در دماهای بالا هستند. علت این موضوع تشکیل پوسته‌های اکسیدی آلومینا یا کرومیا روی این آلیاژهای دمابالا عنوان شده است [۲۳]. اگرچه انجام عملیات پیش اکسیداسیون در راستای بهبود مقاومت به خوردگی اتصال‌دهنده‌های فلزی پیل‌های سوختی اکسید جامد توسط پژوهشگران مختلفی ارزیابی شده است، اما به دلیل فقدان اطلاعات کافی هنوز زمینه برای تحقیق درباره بسیاری از پوشش‌ها و آلیاژها فراهم است. بنابراین، به منظور بررسی اثرات عملیات پیش اکسیداسیون بر رفتار اکسیداسیون دمابالای فولادهای زنگ‌نزن فریتی AISI430 پوشش داده شده با اسپینل CuFe_2O_4 ، قطعات زیرلایه قبل از اعمال پوشش به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پیش اکسیداسیون شدند.

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح قطعات فولادی AISI430 پیش اکسیده شده و پوشش داده شده، پس از دو ساعت عملیات احیا در در اتمسفر $(\text{Ar} + 5\% \text{H}_2)$ و سپس اکسیداسیون تا ۴۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نشانگر تشابه الگوهای پراش برای نمونه‌های پوشش داده شده خام (بدون پیش اکسیداسیون) و پیش اکسید شده و بیانگر احیای اسپینل CuFe_2O_4 در اتمسفر احیایی به فازهای فلزی مس و آهن، تولید دوباره این فاز اسپینلی در طول عملیات اکسیداسیون بعدی و پایداری آن پس از اکسیداسیون بلندمدت در دمای بالا بود.

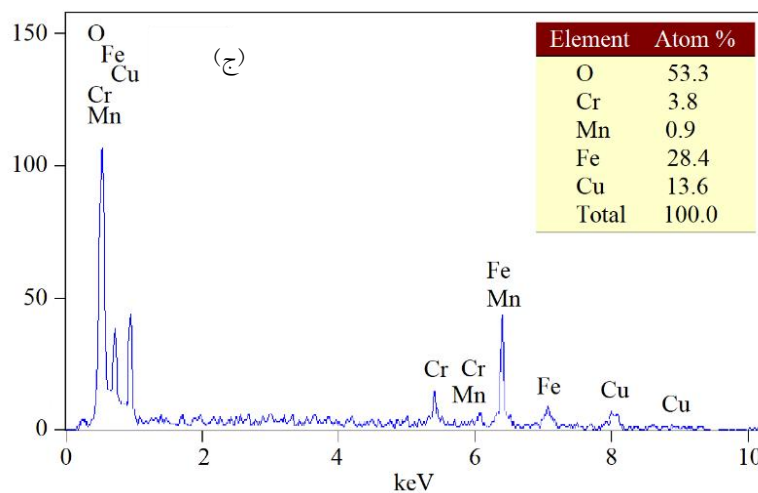
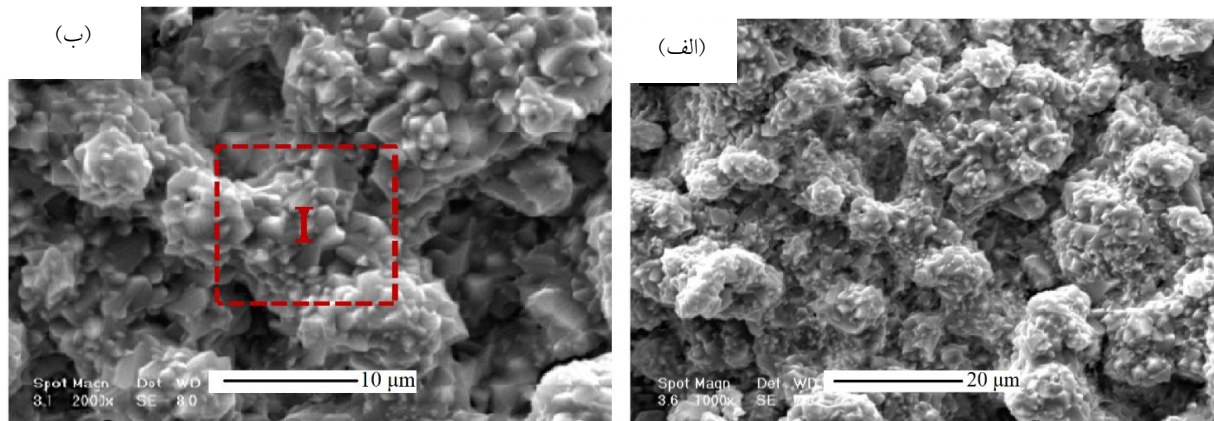
با توجه به شکل (۹) و شکل (۱۱) مورفولوژی‌های سطحی نمونه‌های D و E نیز تقریباً همانند بوده و هر دو یک سطح به نسبت چگال، یکنواخت و عاری از ترک را به نمایش می‌گذارند. آزمون انجام گرفته روی سطح مقطع نمونه E هم حضور یک لایه داخلی پایه کروم با ضخامت ۲-۱/۵ میکرومتر زیر یک پوشش اسپینلی فریت مس با ضخامت ۵۰-۴۰ میکرومتر را تأیید می‌کند که مشابه نمونه D است (شکل ۱۰ و شکل ۱۲).

با توجه به اینکه پیک‌های پراش فاز CuFe_2O_4 ، به خصوص پیک‌های زوایای بالاتر، در مقایسه با زوایای موجود در کارت JCPDS این فاز کمی جابه‌جا شده‌اند، می‌توان پی برد که اسپینل CuFe_2O_4 تا حدی توسط منگنز آرایش یافته است. به علت نزدیک بودن شعاع یونی منگنز به شعاع‌های یونی آهن و مس [۱۱]، منگنز می‌تواند با قرار گرفتن در مکان‌های شبکه‌ای آهن یا مس باعث آرایش ساختار فریت مس شود. باید توجه داشت که آرایش ساختار CuFe_2O_4 توسط یون منگنز ممکن است مضراتی برای پوشش اسپینلی مورد نظر به دنبال داشته باشد. برای مثال در صورتی که نفوذ شبکه‌ای مکانیزم نفوذ غالب در فریت مس باشد، افزایش پارامتر شبکه فریت مس می‌تواند باعث افزایش نفوذ به بیرون کروم شود. اما پیش‌بینی می‌شود که این اثر نامطلوب را بتوان با استفاده از پوشش‌های اسپینلی ضخیم‌تر یا کامپوزیتی، کم کرد.

نتایج به دست آمده در این قسمت حاکی از آن است که پوشش اسپینلی CuFe_2O_4 تبخیر کروم در آلیاژ AISI430 پوشش داده شده را در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش حدود ۹۲ درصد کاهش داده است. نکته قابل توجه دیگر آن است که زیرپوسته اکسیدی میانی در طول ۴۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش ضخامت ناچیزی داشته است. این مسئله نقش بسزای پوشش را در کاهش نفوذ به داخل اکسیژن و در نتیجه ممانعت از رشد پوسته اکسیدی، خاطرنشان می‌سازد. علاوه بر این، عدم حضور حفره، ترک یا لایه‌لایه شدگی در فصل مشترک‌ها نشان می‌دهد پوشش اسپینلی فریت مس و لایه داخلی غنی از اکسید کروم، هر دو پیوستگی و اتصال خوبی با زیرلایه دارند. این مشخصه از خواص ضروری مورد نیاز برای کاربردهای عملیاتی بلندمدت در دمای بالا است [۲].

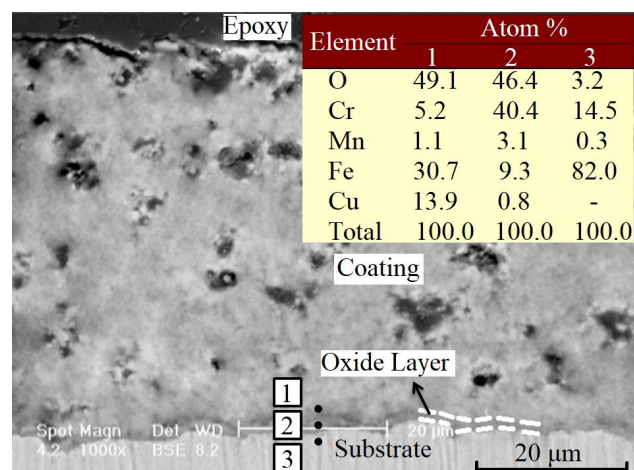
۳-۱-۳- AISI430 پیش اکسید و پوشش داده شده

چندین پژوهش در زمینه پوشش‌دهی اتصال‌دهنده‌های فلزی وجود دارد که نشانگر نقش مؤثر پیش اکسیداسیون



شکل ۱۱- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش داده شده نمونه E و

ج) آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از ناحیه I



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع نمونه E و

آزمون طیفسنجی توزیع انرژی از نقاط مشخص شده

پوشش (D_1) و پوسته اکسیدی Cr_2O_3 (D_2) با یکای مترمربع بر ثانیه را می‌توان به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) برای آلیاژهای بدون پوشش و پوشش داده شده محاسبه کرد.

$$\frac{\delta_2}{2\Delta \ln(pO_2) \frac{D_2}{\delta_2}} + \frac{\delta_2}{\Delta \ln(pO_2) \frac{D_1}{\delta_1}} = t + \tau \quad (1)$$

$$(\delta_3)^2 = 2D_2\Delta \ln(pO_2)t \quad (2)$$

در این معادلات، PO_2 فشار جزئی اکسیژن، δ_1 ، δ_2 و δ_3 به ترتیب ضخامت پوشش، ضخامت لحظه‌ای Cr_2O_3 در حال رشد زیر پوشش اسپینلی و ضخامت لحظه‌ای لایه اکسیدی در حال رشد در آلیاژ بدون پوشش، t زمان اکسیداسیون و τ زمان اکسیداسیون مورد نیاز برای رشد پوسته کرومیا تا ضخامت δ_3 (در مرحله عملیات حرارتی چگالش پوشش)، هستند. بنابراین، نرخ رشد پوسته کرومیا زیرپوشش اسپینلی دارای سینتیک شبه‌خطی^{۱۲} است.

مقادیر D_1 و D_2 در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به ترتیب $10^{-15} \times 4/08$ و $10^{-16} \times 7/58$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه محاسبه شدند. بایستی تأکید کرد که چون پوسته Cr_2O_3 نه در بالای پوشش اسپینلی با پایداری ترمودینامیکی کمتر تشکیل شده است و نه انتظار تشکیل آن می‌رود، بنابراین قاعدتاً ضریب نفوذ مؤثر D_1 به مهاجرت اکسیژن به داخل اشاره دارد. اما برای آلیاژ بدون پوشش، ضریب نفوذ مؤثر D_2 مکانیزم مهاجرت (نفوذ مرزانه‌ای یا بالک، کاتیونی یا آنیونی) را در طول فرایند اکسیداسیون مجزا نمی‌کند.

برای نمونه پوشش داده شده، سهم پوشش و پوسته اکسیدی در مقاومت نفوذی در مقابل رشد پوسته اکسیدی به ترتیب عبارتند از δ_1/D_1 و δ_2/D_2 . زمانی که ضخامت کل پوسته کرومیا به $6/5$ میکرومتر برسد، این دو عبارت در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد برابر خواهند شد. این ضخامت معادل با زمان اکسیداسیونی حدود 3385 ساعت در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد برای قطعه پوشش داده شده است. این مسئله نشان‌دهنده آن است که در زمان اکسیداسیون فعلی (400 ساعت)، از آنجایی که ضخامت کلی پوسته کرومیا

اما نکته قابل توجه مشابهت ضخامت پوسته‌های اکسیدی کرومیا در این دو نمونه است که بر نقش بازدارنده پوشش اسپینلی $CuFe_2O_4$ از عبور اکسیژن موجود در اتمسفر از این لایه و به دنبال آن کاهش قابل توجه رشد پوسته اکسیدی تأکید دارد. افزون بر این، پوشش اسپینلی یک ریزساختار با حفرات داخلی بسته دارد، عاری از ترک و لایه لایه‌شدگی است و به واسطه یک زیرپوسته اکسیدی پیوسته، اتصال خوبی با زیرلایه برقرار کرده است. بر اساس نتایج آزمون طیف‌سنج توزیع انرژی (شکل ۱۱-ج و شکل ۱۲)، در این حالت مقدار کروم در زیرلایه اسپینلی $(Mn, Fe, Cr)_3O_4$ ، در پوشش اسپینلی فریت مس و همچنین در سطح نمونه در مقایسه با نمونه D (شکل ۹-ج و شکل ۱۰) کمی بیشتر است. دلیل این مسئله را می‌توان وجود یک زیرلایه غنی از کروم قبل از شکل‌گیری یک پوشش چگال محافظ دانست. حضور این لایه پر کروم نرخ مهاجرت کروم را در طول فرایند چگالش، یعنی قبل از آنکه پوشش بتواند به‌عنوان یک مانع نفوذی مؤثر وارد عمل شود، افزایش می‌دهد. با وجود اینکه این مسئله، کاهش 85 درصدی تبخیر کروم در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش، کاهش نرخ رشد پوسته اکسیدی و چسبندگی خوب بین پوشش، زیرپوسته اکسیدی و زیرلایه، همگی گواه آن هستند که پوشش همچنان در جلوگیری از نفوذ به داخل اکسیژن و نفوذ به خارج کروم کارایی مناسبی دارد.

۳-۲- محاسبه ضرایب نفوذ مؤثر

در این قسمت، از یک مدل مهاجرتی اکسیداسیون که توسط هوانگ و همکاران [۲۴] توسعه یافته است برای مقایسه ضرایب نفوذ مؤثر درون پوشش و لایه اکسیدی در حال رشد گرمایی استفاده می‌شود. البته بایستی توجه داشت که در این تحلیل، لایه‌های اکسیدی اسپینل منگنز کروم و کرومیا در حال رشد گرمایی به‌صورت یک تک‌لایه کرومیا با خواص ثابت در نظر گرفته می‌شوند. چگونگی استفاده از این مدل برای به‌دست آوردن ضرایب نفوذ مؤثر در اکسیداسیون فولاد زنگ‌نزن فریتی در مقاله قبل [۱۵] به تفصیل بررسی شده است. بر این اساس ضرایب نفوذ مؤثر داخل

سانتی گراد رفتار آرنیوسی نشان می‌دهند، به طوری که با افزایش دما مقدار مقاومت ویژه سطحی کاهش می‌یابد. همچنین، مقاومت ویژه سطحی همه نمونه‌های پوشش داده شده از حد بالایی پذیرفته شده برای مقاومت ویژه سطحی اتصال‌دهنده‌های پیل‌های سوختی اکسید جامد، $0/1$ اهم در سانتی‌متر مربع [۷]، کمتر است. علاوه بر این، مقاومت ویژه سطحی نمونه‌های پوشش داده شده در مقایسه با قطعات بدون پوشش، مقدار خیلی کمتری دارد. به عنوان مثال، مقدار مقاومت ویژه سطحی در دمای 800 درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های پوشش داده شده D و E به ترتیب عبارتند از $19/7$ و $32/5$ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع در حالی که این مقدار برای زیرلایه بدون پوشش (نمونه A) $153/4$ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع است. از این‌رو، تأثیر مثبت اعمال پوشش در جلوگیری از تشکیل و رشد پوسته‌های اکسیدی با هدایت الکتریکی کمتر و همچنین تشکیل یک لایه اسپینل $CuFe_2O_4$ با هدایت الکتریکی بالاتر و انطباق ضریب انبساط حرارتی بیشتر در مقایسه با قطعه بدون پوشش را می‌توان به وضوح دریافت.

انرژی‌های فعالسازی استخراج شده از معادله بالا برای نمونه‌های A، E و D به ترتیب $0/82$ ، $0/45$ و $0/22$ الکترون‌ولت به دست آمد. مقدار کمتر انرژی‌های فعالسازی مقاومت الکتریکی در نمونه‌های پوشش داده شده که به هدایت الکتریکی بالاتر آنها کمک می‌کند، ناشی از حضور ترکیب اسپینلی $CuFe_2O_4$ روی این قطعات فولادی است.

به طور کلی هدایت الکتریکی در اسپینل‌های حاوی فلزات انتقالی وابسته به حضور کاتیون‌های یک عنصر با ظرفیت‌های مختلف و اختلاف یک واحدی است که در مکان‌های هشت وجهی قرار گرفته‌اند. در ساختار مکعبی اسپینل، $A_{1+x}B_{2-x}O_4$ ، آنیون‌های O موقعیت‌های نرمال مرکز وجوه را اشغال می‌کنند، در حالی که کاتیون‌های A و B جایگاه‌های هشت وجهی و/یا چهار وجهی را اشغال می‌کنند. از آنجایی که هدایت الکتریکی در ساختارهای اسپینلی توسط پرش الکترون‌ها بین کاتیون‌های همسایه اتفاق می‌افتد، وجود حالت‌های ظرفیتی مختلف می‌تواند موجب

(دو میکرومتر) به طور قابل توجهی کوچک‌تر از مقدار $6/5$ میکرومتر است، مقاومت نفوذی پوشش به طور چشمگیری غالب است و در نتیجه سیستیک رشد بیش از آنکه سهموی باشد، خطی است. از سوی دیگر، این مسئله تأیید می‌کند که تخلخل‌های باقی مانده در پوشش اسپینلی (شکل ۱۰) غیر متصل بوده و اثر نامطلوبی بر کارکرد پوشش به عنوان یک مانع نفوذی ندارند. البته در انتها بایستی خاطر نشان کرد که مزیت بزرگ‌تر این پوشش محافظ، در کنار کاهش نرخ اکسیداسیون، کاهش تبخیر کروم است.

۳-۳- ارزیابی مقاومت ویژه سطحی

۳-۳-۱- ارزیابی مقاومت ویژه سطحی به صورت تابعی از دما مقاومت ویژه سطحی یک آلیاژ اکسید شده وابسته به ضخامت و هدایت الکتریکی پوسته اکسیدی است، چرا که مقاومت پوسته اکسیدی در مقایسه با خود آلیاژ بسیار بیشتر است [۲۵]. مقاومت ویژه سطحی را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$ASR = A.T.\exp\left(\frac{-(1/2)E_0 + E_c}{kT}\right) = A.T.\exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

که T دما، A یک ثابت پیش‌نمایی، E_0 انرژی فعالسازی برای اکسیداسیون، E_c سد انرژی فعالسازی برای هدایت و k ثابت بولتزمن هستند. بنابراین، انرژی فعالسازی مقاومت الکتریکی (E_a)، نرخ اکسیداسیون و هدایت پوسته اکسیدی را به طور همزمان شامل می‌شود [۹ و ۲۶]. E_a از رابطه (۳) و از روی شیب خط $\log(ASR/T)$ برحسب $1/T$ به دست می‌آید.

وابستگی دمایی مقاومت ویژه سطحی قطعات فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430 بدون پوشش، با پوشش Cu-Fe و پیش اکسید شده با پوشش Cu-Fe پس از انجام 400 ساعت اکسیداسیون در دمای 800 درجه سانتی‌گراد در هوا (نمونه‌های A، D و E)، با رسم داده‌ها بر اساس معادله (۳) به دست آمد (شکل ۱۳-الف).

برای هر سه نمونه مورد بررسی، منحنی‌های لگاریتمی مقاومت ویژه سطحی، در محدوده دمایی $600-800$ درجه

عیوب فصل مشترکی شامل حفرات و همچنین جدایش ناخالصی که همگی چسبندگی پوسته به فلز و سطح تماس نزدیک واقعی بین فلز و پوسته اکسیدی را کاهش می‌دهند، می‌توانند از عوامل سهیم در افزایش ناگهانی اولیه مقاومت ویژه سطحی در نمونه بدون پوشش باشند [۷].

بر خلاف آلیاژ بدون پوشش، قطعه پوشش داده شده AISI430 (نمونه G) مقادیر مقاومت ویژه سطحی خیلی کمتری در محدوده ۷/۵-۱۴/۲۰ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع از خود نشان داده است که بیانگر کاهش ۸۷ درصدی در مقدار مقاومت ویژه پس از ۶۰۰ ساعت اکسیداسیون در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش است.

مطابق نظریه اکسیداسیون واگنر، ضخامت لایه اکسیدی در دمای ثابت تناسب مستقیم با ریشه دوم زمان دارد [۲۸]. بنابراین افزایش مقاومت ویژه سطحی در نتیجه رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 در طول اکسیداسیون هم‌دمای در هوا را می‌توان به صورت تابعی از ریشه دوم زمان بیان کرد. این مسئله نشان می‌دهد که نرخ رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 توسط نفوذ حالت جامد کنترل می‌شود [۲۸-۳۰]. قانون سهموی مورد نظر را می‌توان به صورت زیر توصیف کرد [۳۰]:

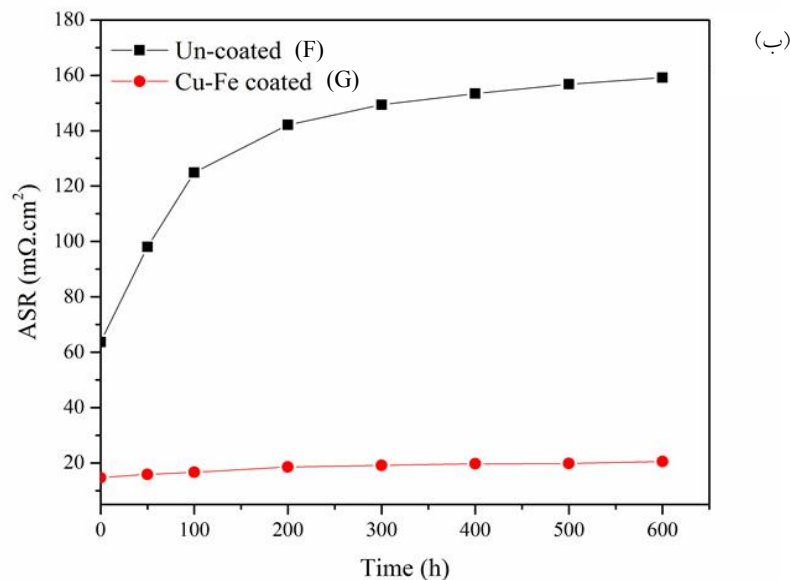
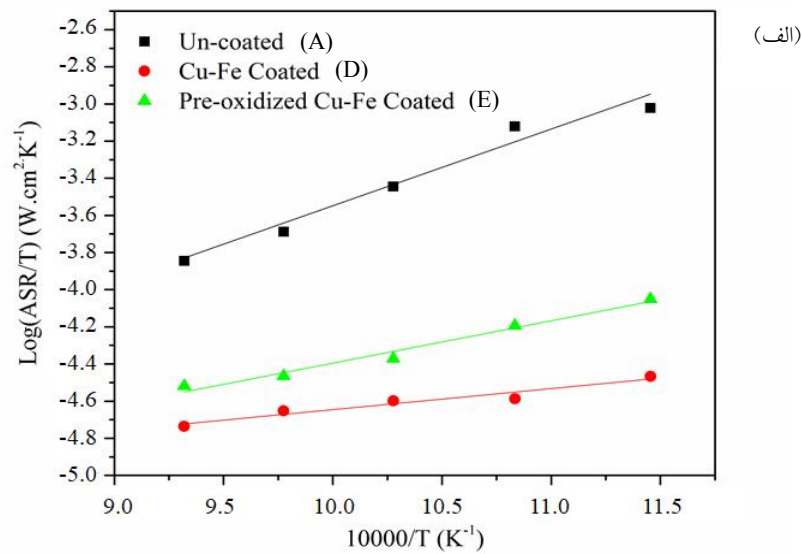
$$ASR = k \cdot t^{1/2} + C \quad (4)$$

که C ثابت بوده و نشان‌دهنده مقاومت اولیه ($t=0$) است، k^* ضریب نرخ سهموی و t زمان سپری شده است. مقادیر k^* با توجه به نتایج اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی برای قطعات پوشش داده شده (نمونه G) و بدون پوشش (نمونه F) AISI430 به ترتیب $4/49 \times 10^{-3}$ و $2/39 \times 10^{-4}$ اهم در سانتی‌متر مربع بر رادیکال ساعت تعیین شد. با توجه به مقادیر به دست آمده، معادله (۴) تا حدی تشریح می‌کند که چرا پس از ۶۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دمای در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش مقاومت ویژه سطحی برای نمونه بدون پوشش بیشتر از نمونه پوشش‌دار است. بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رفت، حضور پوشش اسپینلی می‌تواند به‌طور مؤثری از نفوذ O_2 ممانعت به عمل آورد و اکسیداسیون را به‌طور چشمگیری کاهش دهد. بدین‌گونه مقادیر مقاومت ویژه سطحی کمتری حاصل خواهد شد.

بهبود هدایت الکتریکی شود. در فریت مس، فرایند پرش می‌تواند بین جایگاه‌های $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ و $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ رخ دهد. حضور کاتیون‌های Cr^{3+} هم‌ظرفیت به علت داشتن جایگاه شبکه‌ای هشت‌وجهی در ساختار اسپینلی، هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد. در مقابل، یون Mn به خاطر حالت‌های ظرفیتی چندگانه‌ای که دارد موجب افزایش هدایت الکتریکی ساختار اسپینلی می‌شود [۲۵ و ۲۷]. درباره اسپینل فریت مس، این نتیجه را می‌توان بر اساس فرایند تبدلی $Cu^{2+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Cu^+ + Fe^{3+}$ شرح داد. انرژی فعالسازی این فرایند انتقال الکترونی را می‌توان با جایگزینی یون‌های چهار ظرفیتی مثل Mn کاهش داد [۲۷]. از این نقطه نظر، اگرچه حضور منگنز در پوشش ممکن است باعث افزایش پارامتر شبکه و در نتیجه افزایش نفوذ کروم به بیرون شود، اما از طرف دیگر منگنز باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. با توجه به آنچه گفته شد، مقاومت الکتریکی بالاتر نمونه پیش اکسید شده در مقایسه با نمونه پوشش داده شده مشابه اما بدون پیش اکسیداسیون، به احتمال زیاد ناشی از مقدار بالاتر کروم در پوشش اسپینلی و همچنین در لایه واکنشی میانی این نمونه‌ها است.

۳-۲-۳-۳- ارزیابی مقاومت ویژه سطحی به صورت تابعی از زمان
شکل (۱۳-ب) وابستگی زمانی مقاومت ویژه سطحی قطعه پوشش‌دار AISI430 را در هوا و دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. لازم به ذکر است نمونه پس از پوشش‌دهی به مدت دو ساعت در اتمسفر $Ar+5\%H_2$ و دو ساعت دیگر در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد احیا و سپس اکسید شد. مقاومت ویژه سطحی قطعه بدون پوشش AISI430 نیز تحت شرایط مشابه اندازه‌گیری شد و به منظور مقایسه در شکل (۱۳-ب) گنجانده شده است.

درباره نمونه بدون پوشش (نمونه F)، مقدار مقاومت ویژه سطحی ابتدا ۶۳/۷ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع است، پس از ۲۰۰ ساعت به سرعت به ۱۴۲/۱ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع افزایش یافته و سپس به تدریج با افزایش زمان به ۱۵۹/۲ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع می‌رسد. رشد پوسته اکسیدی،



شکل ۱۳- مقاومت ویژه سطحی نمونه‌های مختلف به صورت تابعی از: الف) دما و ب) زمان نگهداری در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

پیش‌تر بحث شد، پوشش مانع نفوذی خوبی در برابر ورود اکسیژن اتمسفر بوده و بدین ترتیب نرخ رشد لایه اکسیدی کمتر می‌شود. همچنین باید توجه داشت که هدایت الکتریکی اسپینل‌های Mn-Cr (۰/۱۶ - ۰/۰۰۶/۰۰۶ زمینس بر سانتی‌متر) و کرومیا (۰/۴ - ۰/۰۲) زمینس بر سانتی‌متر) هر دو بسیار کوچک‌تر از مقادیر گزارش شده برای اسپینل‌های Cu-Fe به‌خصوص CuFe_2O_4 (۷/۶ - ۵/۲) زمینس بر سانتی‌متر) است [۷، ۱۳، ۲۵]. افزون بر این، CuFe_2O_4 انطباق ضریب انبساط حرارتی خوبی با فولاد

مقاومت ویژه سطحی یک فلز با پوشش محافظ متأثر از هدایت الکتریکی پوشش به‌علاوه لایه اکسیدی فصل مشترکی است که در طول عملکرد پیل تشکیل شده است. بنابراین، اختلاف زیاد بین مقادیر مقاومت ویژه سطحی نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش را می‌توان به هدایت الکتریکی بالای لایه اسپینلی ضخیم CuFe_2O_4 و همچنین حضور یک لایه غنی از کرومیا نازک‌تر در نمونه‌های پوشش دار نسبت داد که کاهش چشمگیر مقاومت ویژه سطحی را به‌دنبال دارد. همان‌طور که

در این حالت عناصر ناخالصی با La و Ti ترکیب شده و در سراسر پوسته اکسیدی توزیع می‌شوند. علاوه بر این، حفره‌های میکرونی تشکیل شده زیر پوسته اکسیدی فولاد AISI 430 جدایش زیرلایه از پوسته اکسیدی را به دنبال دارند. تشکیل این حفرات به نفوذ به بیرون کروم در طول اکسیداسیون به دنبال کاهش انرژی سطحی جوانه‌زنی حفره نسبت داده شده است. جدایش ناخالصی‌ها انرژی سطحی جوانه‌زنی حفرات را کاهش داده و باعث تسهیل رشد حفرات و شکل‌گیری حفرات بزرگ می‌شود [V].

با توجه به مطالب گفته شده می‌توان استنباط کرد که اصلاح ترکیب شیمیایی در آلیاژ Crofer 22 APU خود تا حدی منجر به بهبود رفتار خوردگی و اکسیداسیون این آلیاژ در مقایسه با فولاد AISI 430 شده است. بنابراین نقش بسزای پوشش در کاهش نفوذ به داخل اکسیژن، ممانعت از رشد زیرپوسته اکسیدی، و کاهش احتمال تشکیل حفرات و جدایش ناخالصی‌ها در فصل مشترک پوسته اکسیدی- فلز در زیرلایه AISI 430 مشهودتر است. در نتیجه رفتار خوردگی و چسبندگی پوسته اکسیدی به فلز در این آلیاژ در مقایسه با حالت بدون پوشش بهبود بیشتری پیدا کرده و کاهش بیشتر مقاومت ویژه سطحی را در پی داشته است. این در حالی است که تأثیر پوشش‌ها در جلوگیری از نفوذ به خارج کروم در هر دو زیرلایه تقریباً یکسان است. این نتیجه چندان دور از انتظار نیست. زیرا همان‌طور که اشاره شد اصلاح ترکیب شیمیایی آلیاژ در فولاد Crofer 22 APU بیشتر با هدف بهبود رفتار خوردگی و اکسیداسیون و افزایش چسبندگی پوسته اکسیدی به فلز (که اثر مستقیم بر مقاومت ویژه سطحی دارند) و نه به منظور حل مشکل مسمومیت کروی کاتد انجام گرفته است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای حل مشکل مهاجرت کروم و کاهش مقاومت ویژه سطحی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI430، پوشش اسپینلی CuFe_2O_4 روی این نمونه‌های فولادی اعمال شد.

زنگ‌نزن فریتی دارد که می‌تواند موجب حفظ پیوستگی و اتصال پوشش با زیرلایه حتی پس از ۶۰۰ ساعت اکسیداسیون شود. این خود عامل مهم دیگری در بهبود مقاومت ویژه سطحی نمونه پوشش داده شده است.

آلیاژهایی که برای کاربرد در اتصال‌دهنده‌ها انتخاب می‌شوند، علاوه بر مقاومت ویژه سطحی کم بایستی مقاومت به نسبت ثابتی نیز با گذشت زمان داشته باشند [V]. همان‌طور که در شکل (۱۳- ب) می‌بینید، زیرلایه پوشش داده شده با اسپینل CuFe_2O_4 بر خلاف قطعه بدون پوشش این نیاز را نیز به خوبی تأمین می‌کند.

۳-۴- مقایسه اثر پوشش بر دو زیرلایه AISI430 و Crofer 22 APU

در جدول (۳) کارایی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 430 با زیرلایه Crofer 22 APU پوشش داده شده (پژوهش قبل همین نویسندگان [۱۵]) از نظر کاهش تبخیر کروم، کاهش رشد زیرپوسته اکسیدی و کاهش مقاومت ویژه سطحی نسبت به حالت بدون پوشش پس از ۴۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که تأثیر مثبت اعمال پوشش در جلوگیری از رشد پوسته اکسیدی و همچنین کاهش مقاومت ویژه سطحی در قطعات فولادی AISI 430 در مقایسه با قطعات Crofer 22 APU چشمگیرتر است.

همان‌طور که گفته شد، فولاد Crofer 22 APU یک آلیاژ خاص طراحی شده برای کاربرد در اتصال‌دهنده‌های پیل سوختی اکسید جامد است که علاوه بر داشتن محتوای کمتر ناخالصی‌هایی چون S، Si و P، در مقایسه با آلیاژ مرسوم قدیمی AISI 430، شامل مقداری La و Ti به‌عنوان عناصر فعال است. گزارش‌ها نشان داده‌اند که جدایش S، Si، C، N و دیگر مقادیر ناچیز ناخالصی مانند Al، V، Pb، Cl و F (که در فصل مشترک پوسته اکسیدی- فلز در آلیاژ AISI 430 اکسید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده)، در آلیاژ Crofer 22 APU که شامل عناصر فعال است کمتر رخ می‌دهد.

نقش خود را به عنوان یک مانع نفوذی مؤثر ایفا کرد. مقاومت ویژه سطحی قطعه خام پوشش داده شده AISI430 پس از ۶۰۰ ساعت اکسیداسیون به مقدار قابل قبول و پایدار ۲۰/۵ میلی‌اهم در سانتی‌متر مربع رسید. اعمال پوشش روی قطعات AISI430 منجر به بهبود بیشتر رفتار خوردگی و چسبندگی پوسته اکسیدی به فلز و کاهش بیشتر مقاومت ویژه سطحی در مقایسه با آلیاژ Crofer 22 APU شد. این در حالی است که تأثیر پوشش‌ها در جلوگیری از نفوذ به خارج کروم در هر دو زیرلایه تقریباً یکسان بود. بنابراین می‌تواند جایگزین مناسبی برای اتصال‌دهنده‌های Crofer 22 از نظر کاهش هزینه باشد.

تشکر و سپاسگزاری

بدینوسیله نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان در تأمین اعتبار این پژوهش قدرانی به عمل می‌آورند.

پوشش‌دهی با استفاده از یک فرایند سه مرحله‌ای شامل رسوب پوشش به روش چاپ صفحه‌ای، و عملیات حرارتی احیایی و اکسیدی در اتمسفر $Ar+5\%H_2$ و هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در ادامه، کارایی پوشش اعمال شده به عنوان یک مانع محافظ در مقابل اکسیداسیون اتصال‌دهنده فلزی AISI430 در شرایط کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای متوسط ارزیابی شد. اکسیداسیون قطعات پوشش داده شده خام و پیش اکسید شده به مدت ۴۰۰ ساعت در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حاکی از اتصال خوب بین پوشش، زیرپوسته اکسیدی و زیرلایه بود. اعمال پوشش سبب کاهش چشمگیر تبخیر کروم (تا ۹۲ درصد در قطعات خام و تا ۸۵ درصد در قطعات پیش اکسید شده) و کاهش رشد زیرپوسته اکسید غنی از کروم از ۳/۶ به ۲ میکرومتر در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش شد. اگرچه قطعات پیش اکسید شده و پوشش داده شده نسبت به قطعات خام پوشش داده شده مقدار کروم و مقاومت ویژه سطحی بالاتری نشان دادند اما همچنان پوشش

واژه‌نامه

1. solid oxide fuel cell (SOFC)
2. ferritic stainless steel (FSS)
3. wire-cut
4. glycine nitrate process (GNP)
5. α -terpineol
6. ethyl cellulose

7. X-ray diffraction (XRD)
8. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
9. energy dispersive spectrometer (EDS)
10. area specific resistance (ASR)
11. standard 4-probe ASR test
12. para-linear

مراجع

1. Ou, D. R., Cheng, M., and Wang, X. L., "Development of Low-Temperature Sintered Mn[Co Spinel Coatings on Fe-Cr Ferritic Alloys for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications", *Journal of Power Sources*, Vol. 236, pp. 200-206, 2013.
2. Grolig, J. G., Alnegren, P., Froitzheim, J., and Svensson, J. E., "Copper Iron Conversion Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 297, pp. 534-539, 2015.
3. Hua, B., Zhang, W., Wu, J., Pu, J., Chi, B., and Jian, L., "A Promising NiCo₂O₄ Protective Coating for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 7375-7379, 2010.
4. Aznam, I., Mah, C. W. J., Muchtar, A., Somalu, R. M., and Ghazali, J. M., "Electrophoretic Deposition of (Cu,Mn,Co)₃O₄ Spinel Coating on SUS430 Ferritic Stainless Steel: Process and Performance Evaluation for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, pp. 1360-1373, 2021.
5. Jalilvand, G., and Faghihi-Sani, M. A., "Fe Doped Ni-Co Spinel Protective Coating on Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 12007-12014, 2013.
6. Talic, B., Venkatachalam, V., Hendriksen, P. V., and Kiebach, R., "Comparison of MnCo₂O₄ Coated Crofer 22 H, 441, 430 as Interconnects for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Stacks", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 821, p. 153229, 2020.

7. Shaigan, N., Qu, W., Ivey, D. G., and Chen, W., "A Review of Recent Progress in Coatings, Surface Modifications and Alloy Developments for Solid Oxide Fuel Cell Ferritic Stainless Steel Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 1529-1542, 2010.
8. Cheng, F., and Sun, J., "Fabrication of a Double-Layered Co-Mn-O Spinel Coating on Stainless Steel via the Double Glow Plasma Alloying Process and Preoxidation Treatment as SOFC Interconnect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 33, pp. 18415-18424, 2019.
9. Lee, C., and Bae, J., "Oxidation-Resistant Thin Film Coating on Ferritic Stainless Steel by Sputtering for Solid Oxide Fuel Cells", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 6432-6437, 2008.
10. Yang, Z., Xia, G. G., Li, X. H., 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.
11. Zhang, W., Hua, B., Duan, N., Pu, J., Chi, B., and Li, J., "Cu-Fe Spinel Coating as Oxidation Barrier for Fe-16Cr Metallic Interconnect in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, pp. C388-C392, 2012.
12. Basu, R., Knott, N., and Petric, A., "Development of a CuFe₂O₄ Interconnect Coating", Proceedings of the Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), Vol. 2, pp. 1859-1865, Singhal, S. C., and Mizusaki, J., (Eds.), The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, USA, 2005.
13. Hosseini, S. N., Enayati, M. H., Karimzadeh, F., and Sammes, N. M., "Formation Mechanism, Crystallite Growth and Electrical Conductivity of Nano-Crystalline Cu_xFe_{3-x}O₄ (0.75 ≤ x ≤ 1.25) Spinels Prepared by Glycine-Nitrate Process", *Thermochimica Acta*, Vol. 639, pp. 91-97, 2016.
14. Hosseini, S. N., Enayati, M. H., Karimzadeh, F., and Sammes, N. M., "Synthesizing CuFe₂O₄ Spinel Powders by a Combustion-Like Process for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects Coating", *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 9, pp. 787-790, 2015.
15. 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.
16. Shannon, R. D., "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica*, Vol. A32, pp. 751-767, 1976.
17. Grolig, J. G., Froitzheim, J., and Svensson, J. E., "Coated Stainless Steel 441 as Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cells: Oxidation Performance and Chromium Evaporation", *Journal of Power Sources*, Vol. 248, pp. 1007-1013, 2014.
18. Rufner, J., Gannon, P., White, P., Deibert, M., Teintze, S., Smith, R., and Chen, H., "Oxidation Behavior of Stainless Steel 430 and 441 at 800 °C in Single (Air/Air) and Dual Atmosphere (Air/Hydrogen) Exposures", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 1392-1398, 2008.
19. 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.
20. Cox, M. G. C., Mccanney, B., and Scott, V. D., "A Chemical Diffusion Model for Partitioning of Transition Elements in Oxide Scales on Alloys", *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, Vol. 26, pp. 839-851, 1972.
21. Sabioni, A. C. S., Huntz, A. M., Borges, L. C., and Jomard, F., "First STUDY of Manganese Diffusion in Cr₂O₃ Polycrystals and Thin Films by SIMS", *Philosophical Magazine*, Vol. 87, pp. 1921-1937, 2007.
22. Hosseini, N., Abbasi, M. H., Karimzadeh, F., and Choi, G. M., "Development of Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ Spinel Coating on Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 273, pp. 1073-1083, 2015.
23. Sohn, R., and Narita, T., "Influence of Pre-Oxidation on the Corrosion and Mechanical Strength of Fe-25Cr and Fe-25Cr-20Ni Alloys at 973 K", *Oxidation of Metals*, Vol. 65, pp. 181-194, 2006.
24. Huang, W., Gopalan, S., Pal, U. B., and Basu, S., "Evaluation of Electrophoretically Deposited CuMn_{1.8}O₄ Spinel Coatings on Metallic Interconnects for SOFC Applications", *ECS Transactions*, Vol. 13, pp. 405-411, 2008.
25. Dayaghi, A. M., Askari, M., Rashtchi, H., and Gannon, P., "Fabrication and High-Temperature Corrosion of Sol-Gel Mn/Co Oxide Spinel Coating on AISI430", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 223, pp. 110-114, 2013.
26. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of AISI430 Coated with Cobalt Spinels for SOFC Interconnect Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 75-81, 2011.
27. Mazen, S. A., and Zaki, H. M., "Ti⁴⁺ and Ge⁴⁺ Ionic Substitution in Cu-Ferrite, Electrical Conductivity and Thermoelectric Power", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 248, pp. 200-215, 2002.
28. Gannon, P. E., and University, M. S., *Study of Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, Protective Coatings and Advanced Physical Vapor Deposition Techniques*, Montana State University, 2007.

29. Chen, X., Hou, P. Y., Jacobson, C. P., Visco, 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.
30. Xu, Y., Wen, Z., Wang, S., and Wen, T., "Cu Doped Mn-Co Spinel Protective Coating on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", *Solid State Ionics*, Vol. 192, pp. 561-564, 2011.