# بررسی خواص فولاد زنگنزن کروفر تولید شده بهروش آلیاژسازی مکانیکی برای استفاده در صفحات اتصال دهنده پیل های سوختی اکسید جامد

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

(دريافت مقاله: ١٣٩٣/١/١٥ - دريافت نسخه نهايي: ١٣٩۴/٣/١۶)

چکیده – در ا \_ پژوهش به بررس\_ خواص فولاد زنگنزن کروفر توا د شده 🛛 روش آل اژسازی مکان کے که بهعنوان صـفحات اتصـالدهنــده \_ اکسد جامد استفاده م\_شود، پرداخته شده است. این آلاژ پس ازمخلوط شدن پودرهای مـورد نظـر و آلاژسـازی بـه مـدت ى گـراد و بـا اعمـال تــنش د شد. برای ا جاد نمونهای چگالی بالا از روش س نتر کردن جرقه-پلاسما در دمای •• درجـه • مگاپاسکال در مدت • دق قه استفاده شد. برای رس دن به خواص مطلوب شامل مقاومت الکتر کے ن و مقاومت بـه اکس داسـ ون بـالا -کیالےت دادہ مربع در مدت ۰ دق آمپر بر تعدادی از نمونه روش رسوبده الکتر ک چگالی ان • شدند. در ادامه با توجه به خواص که ک صفحه اتصال دهنده در پ د داشته باشد، مقاومت به اکس داس ون و مقاومـت اكس الکتر کے ہی دار و بدون یوشش مورد بررس قرار گرفت. رفتار اکس داس وی دار و بدون پوشش در مـدت زمـان گراداز ه روی نکرد و نمودار آن به صورت س اکس داس ون ۰۰ ساعت در هوا در دمای ۰۰ درجه بود. مقاومت الكتر ك دار بعـد از ۰۰ متر مربع بود، كن مقاومت الكتر ك ی بدون پوشش در محدودهی /۰- /۰ اهم 5

اکس داس ون به مقداری کم \_ از نمونه متناظر بدون پوشش خود رس د.آل اژ تول د شده \_ روش آل اژ سازی مکان ک\_ در مقا سه با آل اژ تجـاری شده روش ر گری، رفتار اکسداس ون مشابه\_ را پس از ۰۰ ساعت اکس داس ون از خود نشان داد اما نمونـه تولد شـده روش آل اژسازی مکان ک مقاومت الکتر ک به مراتب کم **ی از نمونهی تجاری خود دارا بود.** 

> اکسد جامد، صفحات اتصال دهنده، آلا اژسازی مکانک اکسداسون، مقاومت سطح و ژه واژگان کليدي:

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

M. Rezvani<sup>\*</sup>, K. Raeissi and F.L. Karimzadeh

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

\* مسئول مكاتبات يست الكترونيكي: mohammadrezvani1368@gmail.com

۹۵

**Abstract:** This study has examined the properties of Crofer 22APU stainless steel produced by mechanical alloying for using as interconnect plates in solid oxide fuel cells. This alloy was produced by mixing the source powders and mechanical alloying for 40 hours. For creating a sample with high density, spark-plasma sintering was applied at 1100 °C and 50 Mpa stress for 10 minutes. To achieve the desired properties such as low electrical resistance and high oxidation resistance, a number of samples were coated by manganese-cobalt using electrodiposition technique at current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> for 40 minutes. Then, considering the properties required for an interconnect plate of solid oxide fuel cell, oxidation resistance and electrical resistance of the coated and uncoated samples were investigated. Oxidation behavior of the coated and uncoated samples, after 100 hours oxidation in air at 800°C did not follow any rule and its curve was a sinus type. The electrical resistance of uncoated samples was in the range of 0.1-0.2 mOhm.cm<sup>2</sup>, but the electrical resistance of the coated samples after 100 h oxidation reached to a less ammount than that of the corresponding uncoated ones. The alloy produced by mechanical alloying method, compared with commercial ones produced by casting methods, showed similar oxidation behavior after 100 h oxidation, but it had a surface electrical resistance far less than its commercial ones.

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

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

گستره دمایی برای ذوب این آلیاژ برحسب درجه سانتی گراد ۱۵۳۰(مذاب)–۱۵۱۰(جامد) است [۶–۸]. با در نظر گرفتن مقاومت به اکسیداسیون خوب این آلیاژها باید بالا بودن مقاومت الکتریکی پوسته اکسیدی را نیز مدنظر قرار داد. در آلیاژهایی که فقط اکسید کروم روی آنها تشکیل میشود، این امر باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی و مقاومت الکتریکی میشود ولی استفاده از آلیاژهای مدرن و مقاومت الکتریکی میشود ولی استفاده از آلیاژهای مدرن و روی اکسید کروم باعث کاهش مقاومت الکتریکی و همچنین ضریب انبساط حرارتی میشود [۹]. بهعلت وجود عناصر زیاد در این آلیاژ و متفاوت بودن فشار بخار آنها نمیتوان از روش های معمول ریخته گری برای تولید این آلیاژ استفاده توسط یک شرکت آلمانی صورت میپذیرد، به همین دلیل میتوان برای تولید آن از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده پیل های سوختی وسایل تبدیل انرژی هستند و انرژی شیمیایی سوخت را از طریق انجام جداگانه دو نیم واکنش الكتروشيميايي اكسيداسيون و احياء، مستقيماً به جريان برق تبديل مي كننـد [۱]. يـک ييـل سـوختي از الكتـرود آنـد (در ارتباط با سوخت)، الكتروليت و الكترود كاتد (در ارتباط با اکسیدان) تشکیل شده است. در بین انواع این پیلها می توان به پیل های سوختی اکسید جامد اشاره کرد. پیل های سوختی اکسید جامد در دمای تقریباً بالایی (حدود ۸۰۰ درجه سانتي گراد) كار مي كنند كه باعث شتاب بخشيدن به واكنش-های الکترودی می شود [۲]. در پیل های سوختی برای افزایش بازدهی در بین هر مجموعه سلول، یک صفحه اتصال دهنده قرار می گیرد که این صفحات به دو دسته سرامیکی و فلزی تقسیمبندی میشوند. بـرای کـاهش دمـای کاری پیل به جای صفحات سرامیکی می توان از صفحات فلزى استفاده كردكه يكي از بهترين أنها فولادهاي زنگنزن فريتي هستند كه بهترين تطابق ضريب انبساط حرارتي را با دیگر اجزای پیل دارند. البته خصوصیات دیگری را که باید مد نظر قرار داد شامل مقاومت به اکسیداسیون بالا ومقاومت الکتریکی سطحی پایین است. در این بین، فولاد زنگنزن فريتي Crofer22APU به دليل تشكيل لايه اكسيدي اسيينلي منگنز-کروم در دمای نزدیک به ۹۰۰ درجـهسانتی گـراد بـر روی اکسید کروم، از ضخیم شدن پوسته اکسیدی جلـوگیری

۱- مقدمه

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.2.95 ]

٩٧

[ DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.2.8.0 ]

[ DOR: 20.1001.1.

کبالت (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)) کے یک اسپینل است) ہدایت الكتريكي عالى، پايداري حرارتي بالا و پايداري ساختاري بسیار خوبی دارد و همچنین ضریب انبساط حرارتی آن منطبق با فولادهای زنگنزن فریتی است. اما به هر حال نفوذ کروم، آهن و اکسیژن از درون این لایه امکان پذیر است که باعث تشکیل لایه کرومیا در فصل مشترک زیـر لایه/پوشـش خواهد شد و در نتیجه مقاومت الکتریکی سطحی ویـژه ٔ بـه مرور زمان افزایش خواهـد یافـت. ایـن پوشـش حفـاظتی از تبخیر کروم جلوگیری خواهد کرد، اما نه بهطور کامل و میزان آن به تاریخچـه حرارتـی و ریزسـاختاری آن پوشـش بستگی دارد [۱۶]. ضخامت این پوشش ها از کمتر از یک میکرومتر تا ۲۰ میکرومتر متغیر است [۱۷]. البته پوشش،های دیگری مثل اکسید فلزات فعال شیمیایی همانند اکسید لانتانیوم و یا پوششهای دولایـه (پوشـش اسـپینلی منگنـز-کبالت و اکسید فلزات فعال شیمیایی) استفاده میشود که پوشش اسپينلي منگنز –كبالت به دليل مقرون بهصرفهتر بودن بیشتر کاربرد دارد. به علت نفوذ داخلی یونهای اکسیژن، پوسته اکسیدی کرومیا بازدر زیر لایه حفاظتی رشد میکند، اما با سرعت خیلی کمتر از هنگامی که آلیاژ بدون پوشش است [1٨]. تاكنون امكان ساخت صفحات اتصال دهنده ييل سوختي از آلیاژ کروفر بهروش آلیاژسازی مورد بررسی قرار نگرفته است.روش آلیاژ سازی مکانیکی دارای مشکلاتی که روش های ذوب و ریخته گری برای تولید آلیاژهای پیشرفته با آن مواجهاند، نيست. لذا هدف از اين پژوهش، توليـد نمونـه حجـيم از آليـاژ کروفر بهروش آلیاژسازی مکانیکی و ارزیابی خواص نمونههای حاصل برای کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد است.

۲ – مواد و روش ها
۲ – ۲ – آلیاژسازی مکانیکی
در این مرحله پودر عناصر مورد نظر برای تولید آلیاژ
Crofer22APU

کرد. یکی از مزایای این روش برای تولید این آلیاژ این است که در دمای پایین (دمای اتاق) می توان آن را تولید کرد. بعد از تولید آلیاژ به این روش، برای پرس کردن پودر می توان از پرس تک محوره، پرس ایزواستاتیک سرد و پرس در دمای بالا استفاده کرد. یکی از روش های پیشرفته برای تبدیل نمونههای پودری به نمونههای با چگالی بالا، استفاده از روش سينتركردن جرقـه-پلاسـما اسـت. روش سينتركردن جرقه- پلاسما به این صورت است که ابتدا پودر مورد نظر داخل قالب گرافیتی ریخته می شود و سپس جریان پالس مستقیم از درون قالب گرافیتی عبور می کند. به دنبال آن، جریان نیز از پودرهای داخل قالب عبور میکند و سپس حرارت داخل قالب ایجاد می شود (برخلاف پرس داغ که حرارت توسط ابزار آلات خارجي بهدست مي آيد)، بنابراين سرعت حرارت دهی و سرد کردن در این روش در حدود چند دقیقه صورت می گیرد. این کار هم چگالی کافی ارائه میدهـد و هـم از رشـد دانـه هـا جلـوگیری مـیکنـد [۱۰]. محافظت بیش تر از اتصال دهنده می تواند توسط اعمال یک پوشش بر سطح انجام گیرد. پژوهشهای اخیر بر روی ایجاد یوشش های محافظ-رسانا متمرکز شدهاند.

روش های بسیاری برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ نزن فریتی به کار گرفته شده اند. این روش ها شامل آبکاری الکتریکی [۱۱، ۱۲]، رسوب الکتروشیمیایی آندی [۱۳]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده (۱۴]، ۱۹]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده می شود که هدایت الکتریکی آن کاهش یابد. به همین دلیل پوششی که هدایت الکتریکی خوبی داشته باشد روی سطح آلیاژ اعمال می شود که افزایش هدایت الکتریکی لایه های سطحی را در پی خواهد داشت و از تبخیر اکسیدکروم نیز جلوگیری خواهد کرد. تبخیر اکسید کروم به صورتی است که در دمای بالا (نزدیک ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و بالاتر)، اکسید کروم به فاز فراری مثل ۲۵۵ که یک فاز گازی است تبدیل و از ساختار خارج می شود. پوشش اکسید– منگنز-

كمينه (٪)	1 1	۲ • / •	۰/٣ <i>۰</i>	-	-	-	۰/۰۳	•/•¥	-	-	-
بيشينه (٪)	باقيمانده	۲۴/۰	•/A •	• / <b> </b>	• / <b>۵</b> •	• / <b>۵</b> •	۰/۲ ۰	۰/۲ ۰	۰/۰۳	•/•۵	• / •
				•	1		. t.				
	جدول ۲- مشخصات پودرهای مورد استفاده										
	شرکت سازندہ مرک آلمان مرک آلمان مرک آلمان مرک آلمان		اندازه ذرات (میکرومتر) ۱۰>		اندازه ه	خلوص (٪) خلوص بالا ۹۹+ ۹۹+ ۹۹+		پودر آهن کروم منگنز سیلیسیم آلومینیوم			
				۱۵۰ ۱۵۰ پودر ریز پودر ریز							
	لمان	مرک آا		پ <b>ود</b> ر ريز		+٩	٩		مس		
	لمان	مرک آا		<7 •		+٩	٩		تنگستن		

+٩٨

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

Al

Ti

La

Cu

استوانهای از جنس فولاد سردکار با فشارهای ۵۶۶ و ۷۰۰ مگاپاسکال و سینتر در دماهای ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت در اتمسفر خنثی استفاده شد. اما چون نمونه با چگالی بالایی ایجاد نشد، در نهایت از روش پرس و سینترکردن جرقه- پلاسما استفاده شد. در این روش، نمونهای با چگالی ۹۵ درصد در یک قالب استوانهای گرافیتی در مدت ۱۰ دقیقه تحت تنش ۵۰ مگاپاسکال در دمای ۱۰۰ درجهسانتی گراد به دست آمد. در ادامه برای اطمینان از تک فاز بودن قطعه فولاد حاصل شده، از الگوی پراش اشعه ایکس و نیز برای تحلیل عنصری از کوانتومتری و روش طیفسنجی پراش الکترونی<sup>\*</sup> استفاده شد.

مرک آلمان

فلو کا

Fe

Cr

Mn

Si

پ**ود**ر ريز

درون روغن

۲-۳- فرایند پوشش دهی
بعد از تولید نمونه ای با چگالی با که به شکل استوانه ای با

با ذکر مشخصات در جدول ۲ در یک فنجان با جنس فولاد سردکار و گلولههایی از جنس فولاد بلبرینگ ریخته شد. نسبت گلولهها به پودر ۱۰:۱ انتخاب شد. گلولهها قطری برابر با ۲ سانتی متر وجرمی برابر با ۳۲ گرم داشتند. برای جلوگیری از اکسیداسیون پودرها، تمام این پودرها در یک گلوباکس<sup>۳</sup> با اتمسفر آرگون با خلوص ۹۹۹/۹۹٪ به داخل فنجان اضافه شد و برای حفظ اتمسفر فنجان از یک واشر لاستیکی نیز استفاده شد. در ادامه، فنجان آماده شده در یک دستگاه آسیاب سیارهای قرار داده شد و با سرعت ۳۶۰ چرخش در دقیقه به مدت ۴۰ ساعت آلیاژسازی صورت گرفت.

تيتانيم

لانتانيوم

С

Р

S

۲

۲-۲- پرس و سینتر کردن برای بهدست آوردن نمونهای چگال از پودر حاصل از آلیاژسازی مکانیکی، ابتدا از پرس سرد در یک قالب فلزی

ارتفاع ۱۵ و قطر ۱۵ میلیمتر بود، ۱۲ نمونه با بـرش.هـای نـازک توسط وايركات بهدست أمد. سطوح همه اين نمونهها با سنباده شماره ۲۴۰ ساییده شده، سپس با آب و صابون شسته شدند و به مدت ۲۰ دقیقه در الکل با دستگاه فراصوت در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد تمیزکاری سطحی شدند. در پایان برای بالا بردن فعالیت سطح و در پی آن بالا بردن چسبندگی پوشش، نمونه ها به مدت ۲ دقیقه در محلولی حاوی ۷۰ درصد آب، ۲۵ درصد اسید کلریدریک و ۵ درصد اسید نیتریک قـرار داده شده و سپس در حمام پوشش دهی قرار گرفتند. اجـزا و مقـدار مواد مورد استفاده برای تهیه حمام پوشش دهمی در جدول ۳ آمدهاند. برای تهیه این محلول، ابتدا اسید بوریک در آب دو بـار تقطیر ریخته شد و به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. پـس از انحلال كامل، گلوكونات سديم بهعنوان كيليت كننده (كه مهارکننده یونهای فلـزی اسـت و مـانع از بـاقی مانـدن و آزاد ماندن یونهای فلزی در آب می شود) به محلول اضافه شد تا به صورت کامل حل شود و سپس سولفات کبالت به محلول اضافه شد و هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. بعد از آن ۲۴ ساعت به محلول استراحت داده شد تا کیلیت شدن یون ها بهطور كامل صورت گیرد. پس از آن سولفات منگنز و سولفات آمونيوم همزمان به حمام اضافه شدند وسيس ۲۴ ساعت به محلول استراحت داده شد. پس از أن pH حمام توسط اسيد سولفوریک رقیق در ۳ تنظیم شد. برای پوشش دهـی از دو آنـد گرافیتی در طرفین نمونه استفاده شد که به قطب مثبت و نمونـه مورد نظر به قطب منفی متصل شد و با چگالی جریانهای ۱۵۰ و ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی آمپربرسانتیمترمربع، به مدت زمانهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه پوشش دهمی انجام شد. در ادامه برای بررسی مورفولوژی پوشش و ضخامت پوشش از میکروسکوپ الكتروني روبشي استفاده شد.

۲–۴– **فرایند اکسیداسیون** ۱۲ نمونه (۶ نمونه پوششدار و ۶ نمونه بـدون پوشـش)، در

کوره عملیات حرارتی با اتمسفر هـوا در دمـای ۸۰۰ درجـه

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۵، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۵

جدول ۳– مواد و مقدار مورد نیاز برای ایجاد حمام

پوششدهی [۱۹]						
ماده (پودر)						
اسید بوریک (H3BO3)						
گلوكونات سديم (NaC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> )						
سولفات كبالت (CoSO4.7H2O)						
سولفات منگنز (MnSO4)						
سولفات أمونيوم (NH4)2SO4))						

سانتی گراد به مدت زمان های ۵، ۲/۵، ۵۰، ۵۰، ۵۷ و ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند و در هر کدام از این زمان ها یک نمونه پوشش دار و یک نمونه بدون پوشش از کوره خارج شد و تغییرات وزن (افزایش وزن) حاصل از اکسیداسیون برای هر نمونه اندازه گیری شد. در پایان، نمودار اکسیداسیون نمونه های پوشش دار و بدون پوشش رسم شد و ثابت اکسیداسیون برای هر دو نوع نمونه به دست آمد. برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها و ضخامت پوشش و لایه-های اکسیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی وبرای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش بعد از اکسیداسیون نیز از الگوی پراش اشعه ایکس استفاده شد.

۲-۵- مقاومت الکتریکی سطحی

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

٩٩

مقاومت الكتريكي سطحي نمونهها بهدست أمد.

#### ۳– نتایج و بحث

۳-۱- تولید آلیاژ Crofer22APU بهروش آلیاژسازی مکانیکی در این مرحله بعد از ۴۰ ساعت آلیاژ سازی برای اطمینان از ایجاد فاز فریت از الگوی پراش ایکس استفاده شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. با استفاده از نرم افزار X-Pert مشخص شد که هیچ اکسیدی در پودر وجود ندارد و فاز موجود کاملاً فریت است. با استفاده از نرم افزار Sigma Plot و موجود کاملاً فریت است. با ستفاده از نرم افزار ۲۰]، اندازه کریستالیتهای ذرات آسیاب شده در حدود ۳۵ نانومتر تخمین زده شد.

$$\beta \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin\theta \tag{1}$$

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

### ۳–۲– پرس و سینتر کردن

پودر فولاد زنگنزن فریتی خاصیت پرس پذیری بسیار پائینی دارد، به همین دلیل علیرغم به کار بردن شرایط مختلف پرس و سینتر، پودرها پرس نشده، به صورت لایه لایه از یکدیگر جدا شدند. برای پرس پذیری بهتر از بایندر پلی ونیل الکل<sup>۵</sup> با ترکیب شدید. برای پرس پذیری بهتر از بایندر پلی ونیل الکل<sup>۵</sup> با ترکیب شیمیایی C2H40 استفاده شد. این ماده در دمایی حدود ۰۳۰ درجهسانتی گراد تبخیر میشود و به همین دلیل پس از سینتر کردن در نمونه باقی نمیماند اما با خارج شدن از ساختار باعث ایجاد تخلخل میشود. بهترین نتیجه با آنیل کردن پودر به مدت ۲ ساعت در دمای ۰۵۰ درجهسانتی گراد و سپس پرس کردن همراه با ۲/۵ درصد بایندر و با نیروی ۱۳ تن (در قالبی با جنس فولاد سردکار و قطر ۱۵میلی متر) و سپس سینتر کردن به مدت ۱ ساعت در خلأ با فشار Torr <sup>۳</sup>۰۱ بهدست آمد. تصویر میکروسکوپی نوری نمونه حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر مشاهده میشود که نمونه







شکل ۲ – تصویر میکروسکوپی نوری از پودر فولاد زنگنزن کروفر۲ ساعت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد و سپس پرس شده با ۱۳ تن نیرو همراه با ۳/۵ درصد بایندر پلی ونیل الکل، ۱ ساعت سینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر خنثی(خلأ)

حاوی تخلخل و ترک است. برای بهدست آمدن نمونهای ایدهال باید حداقل چگال شدن نمونه ۹۴ درصد باشـد، ایـن در حـالی است که این نمونه، حدود ۷۰ درصد چگال شده است.

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

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

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

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

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

۳-۳- عملیات پوششدهی
همانطور که قبلا گفته شد، یکی از بهترین پوششها برای
صفحات اتصالدهنده در پیلهای سوختی اکسید جامد پوشش

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۵، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۵



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه سینترشده با جرقه-پلاسما در دمای ۱۱۰۰ درجـه سـانتیگـراد در مدت زمان ۱۰ دقیقه و با تنش ۵۰ مگاپاسکال



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



Crofer22APU بعد از عملیات پرس و سینتر شده (تحلیل پنجرهای)

جدول ۴– درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ Crofer22APU بهدست آمده توسط آزمون کوانتومتری										
	Fe	Cr	Mn	Si	Al	Cu	Ti	С	Р	S
درصد وزني	۷۳/۹۵	23/45	۰/ <b>۶</b> ۵	۰/۵ <b>۹</b> ۵	۰/ <b>۴۸۷</b>	٥/۴٩	0/ <b>۲۳</b> ۷	0/000 <b>\</b>	0/00 <b>/1</b> 4	0/00 <b>FV</b>



شکل ۶– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپربرسانتیمترمربع به مدت ۲۰ دقیقه: الف) سطح پوشش و ب)سطح مقطع پوشش

اسپینلی منگنز-کبالت است که بهروش رسوب دهی الکتریکی<sup>۶</sup> قابل اعمال است [۱۹]. پـس از تولیـد فـولاد زنـگنـزن فریتـی Crofer22APU، لازم است که روی نمونهها پوشـش اسـپینلی منگنز- کبالت داده شود.

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

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

سطح پوششها و ضخامت آنها بـهوسـیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ تصاویری از سطح و سطح مقطع نمونه پوشش داده شده بـا چگـالی جریـان

جدول ۵- درصد اتمی عناصر منگنز و کبالت بهدست آمده توسط روش طیفسنجی پراش الکترونی در پوشش های اعمال شده با چگالی جریانهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی آمپربرسانتی متر مربع

i(mA/cm <sup>2</sup> )	Mn	Со
100	40	۶ ۰
7	۴۸	۵۲
۲۵۰	١٠	٩.

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



شکل ۷– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۲۰۰ میلیآمپربرسانتیمترمربع به مدت ۲۰ دقیقه: الف) سطح پوشش و ب)سطح مقطع پوشش



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

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

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

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



شکل ۹– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه پوشش داده شده بهروش رسوب دهی الکتریکی در چگالی جریان ۱۵۰ میلیآمپربرسانتیمترمربع: الف)۲۰ دقیقه، ب)۴۰ دقیقه، ج)۶۰ دقیقه و د)۸۰ دقیقه

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

الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع پس از مدت ۲۰ دقیقه بهصورت شکل ۱۰ است. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه پوشش داده شده می توان نتیجه گرفت که کبالت در منگنز حل شده، یک محلول جامد تشکیل داده است. در این الگو، از بین عناصر منگنز و کبالت، فقط پیک منگنز وجود دارد و دیگر پیکها مربوط به زیر لایه است. با حل شدن کبالت در ساختار منگنز به دلیل اینکه فاز کبالت پراش اشعه ایکس نخواهد داشت، فقط پیک منگنز مشاهده می شود [۱۹]. چون این پوشش ها دارای تخلخل زیادی هستند و ضخامت کمی نیز دارند، به همین دلیل در الگوی پراش اشعه ایکس آنها



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

فرايند اكسيداسيون تخلخلهاي أنها كاهش مييابد [١٩].

۳-۴- آزمون اکسیداسیون

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

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = Kt \tag{(1)}$$

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





و در زمانهای بعدی تا زمان ۱۰۰ ساعت این اسپینلها به صورت کامل تری تشکیل می شود و سطح را می پوشاند و از کنده شدن پوسته اکسیدی از سطح آلیاژ جلوگیری میکنند. در نمودار شکل ۱۱ مشخص است که پس از زمان ۲۵ ساعت، نمودار به جای اینکه به سمت بالا حرکت کند، کاهش وزن را نشان میدهد. در ادامه این موضوع باید اشاره شود که فولادهای زنگنزن فریتی در دماهای بالا (حدود۷۰۰ درجه سانتی گراد) در معرض تبخير اکسيد کروم قرار مي گيرند به صورتي که اکسيد کروم به صورت فاز گازی تبخیر می شود و این آلیاژ هم از ایس موضوع مستثنى نيست. بايد خاطرنشان كرد كه تبخير اكسيد کروم تا هنگامی رخ میدهد که اکسید اسپینلی منگنز – کروم تمام سطح را نپوشانده باشد (در بین زمان ۲۵ تا ۵۰ ساعت) و اکسید کروم مستقیماً با محیط در ارتباط باشد. با توجه به نمودار شکل ۱۱ مشاهده می شود که در بین زمان ۲۵ تا ۵۰ ساعت، کاهش وزن وجود داشته است و پس از ۵۰ ساعت، نمودار به سمت بالا رفته است که علت آن را می توان پوشانیده شدن تمام سطح پوسته اکسیدی کروم به وسیله اکسید اسپینلی منگنز-کروم و جلوگیری از تبخیر آن پس از ۵۰ ساعت اکسیداسیون دانست. با افزایش بیشتر زمان اکسیداسیون، اسپینل ها به صورت فشرده تری سطح آلیاژ را می پوشانند و آلیاژ رفتار اکسیداسیون خوبي از خود نشان ميدهد.

بعد از اکسیداسیون، الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از

۱۰۵



شکل ۱۲– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه های بدون پوشش بعد از اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت الف) ۲/۵ ساعت، ب) ۲۵ ساعت، ج)۵۰ ساعت، د)۷۷ ساعت و ه)۱۰۰ ساعت

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

نمودارهای اکسیداسیون (شکل ۱۱) نشان میدهند که رفتار اکسیداسیون نمونههای پوشش دار بهتر از نمونههای بدون پوشش است که این به دلیل وجود پوشش بر روی سطح آلیاژ است که از رشد پوسته اکسیدی بر روی زیر لایه جلوگیری میکند و عمدتاً میتوان افزایش وزن نمونههای پوشش دار را حاصل تبدیل پوشش منگنز – کبالت به اسپینل منگنز – کبالت دانست (شکل ۱۴).

افزایش وزن آلیاژ پوششدار کمتر از آلیاژ بدون پوشش است چون افزایش وزن آلیاژ بدون پوشش در حین

اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته کرومیا و اکسید اسپینلی منگنز-کروم و آن هم به دلیل ضخیم تر شدن از افزایش وزن تبدیل پوشش به اکسید اسپینل بیشتر است. نزول نمودار و یا به عبارتی کاهش وزن آلیاژ پوششدار پس از ۵۰ ساعت اکسیداسیون را در شکل ۱۱ می توان به تبخیر اکسید کروم به دلیل متخلخل بودن پوشش نسبت داد. شدت این اتفاق برای آلياژ پوشش دار نسبت به آلياژ بدون پوشش با توجه به شکل ۱۱ بسیار کم تر است. هنگامی این پوشـش هـا خـواص حفاظتی کامل خود را نشان میدهند و نقس خود را ایف مىكنند كه به صورت فازهاى اكسيد اسپينلى منگنز – كبالت و به صورت فشرده تمام سطح را بپوشانند و ایـن اتفـاق بـا توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونے روبشے از سطح پوشش در زمان ۷۵ ساعت (شکل ۱۴-د) رخ داده است ولى با افزايش زمان اكسيداسيون و تا رسيدن به زمان ۱۰۰ ساعت، تغییرات وزن زیادی نسبت به زمان ۷۵ ساعت مشاهده نمی شود. در تصاویر میکروسکویی الکترونی روبشی



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

می باشد. البته باید خاطر نشان کرد که چون پوشش دارای تخلخل است و اکسیژن به داخل آن نفوذ می کند، احتمال تشکیل کرومیا در زیر پوشش ایجاد شده (اسپینل منگنز-کبالت) هنوز وجود دارد (شکل ۱۵). در ادامه این نکته قابل ذکر است که چون نمونه ها به صورت همدما در کوره مملیات حرارتی قرار گرفتند و از دمای محیط به دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد رسیدند. با توجه به نمودار فازیشان، Mn<sub>3</sub>O4 در بین دمای ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد و تشکیل می شود. مقاومت الکتریکی اکسید کروم بیش تر از زیر لایه فریتی است و مقاومت الکتریکی اسپینل منگنز-کروم کم تر از اکسید کروم است و اسپینل منگنز- کبالت،

مقاومت الکتریکی کم تری نسبت به همه آن ها دارد [۲۲]. سطح مقطع آلیاژ کروفر بدون پوشش (شکل ۱۶–الف) و

با پوشش (شکل ۱۶ – ب) پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در ۸۰۰ درجه سانتی گراد توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. ضخامت لایه اکسیدی که شامل کرومیا و لایه اسپینلی منگنز – کروم است، حدود ۸ میکرومتر است. این در حالی است که این مقدار برای آلیاژ دارای پوشش حدود ۶ میکرومتر است که این مقادیر مقاومت بالاتر اکسیداسیون آلیاژ کروفر پوشش دار نسبت به آلیاژ بدون پوشش را نشان می دهد که به دلیل کاهش نفوذ کروم به

پوششها (شکل ۱۴) مشاهده می شود که حتی در زمان های طولانی تر و دمای بالا، پوسته شدن در آن ها اتفاق نیفتاده است. این موضوع بهاین علت است که پوشـش هـای اکسـید اسپینلی، پیوند خوبی با زیر لایه فریتی دارنـد و از ابتـدا نیـز یکی از علل انتخاب این پوشش، انطباق مناسب ضریب انبساط حرارتی آن با زیر لایه فریتی بود که این انطباق باعث می شود که پوشش از روی سطح زیر لایه کنده نشود. پس از ۲/۵ ساعت اکسیداسیون پوشش، هنوز اسیینل های منگنز-كبالت تشكيل نشدهاند (شكل ۱۴-الف) و با افزايش زمان اکسیداسیون، اسپینل هـا شـروع بـه تشـکیل شـدن کـردهانـد (شکل ۱۴-ب). با افزایش زمان اکسیداسیون از ۲۵ تا ۵۰ ساعت مقدار اسپینل ها بیش تر و همچنین اندازه آن ها بزرگتر می شود (شکل ۱۴ ج). در ادامه، پوشیده شدن تقريباً تمام سطح توسط اسپينل هاي منگنز- كبالت را مي توان در ۷۵ ساعت اکسیداسیون دانست (شکل – د) و به همین دلیل است که پس از ۷۵ ساعت اکسیداسیون، هیچ کـاهش وزنـی در نمودار شکل ۱۱ مشاهده نشده است. با ادامه زمان اکسیداسیون یس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، اسپینل های منگنز- کبالت، تقريباً تمام سطح را پوشانيدهاند (شكل ۱۴-ه).

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



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



اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بعد از الف) صفر و ب) ۱۰۰ ساعت

آلیاژ در نمونه پوشش دار است. در ادامه برای نشان دادن نفوذ عناصری مثـل آهـن، کـروم، منگنز، کبالت و اکسیژن، تحلیل خطی این عناصر بر روی سـطح مقطـع آلیـاژ بـدون پوشـش (شـکل ۱۷– الـف) و پوشـشدار

(شکل ۱۷–ب) انجام شد. مشاهده می شود که بیش ترین مقدار اکسیژن نزدیک به سطح آلیاژ است و آن هم به دلیل اکسیداسیون سطح آلیاژ است. در این آلیاژ مشاهده می شود که نفوذکروم به سطح بیش تر از آهن است و علت آن را می توان تخلیه کروم از





شکل ۱۶– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع آلیاژ کروفر پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در هـوا در دمـای ۸۰۰ درجـه سـانتیگـراد: الـف) بـدون پوشش و ب) با پوشش اسپینلی منگنز– کبالت

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

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۵، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۵

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

#### ۳\_۵\_ مقاومت الکتریکی سطحی

پس از پایان آزمون اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی نمونه های اکسید شده اندازه گیری شد و مقاومت الکتریکی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۱۸).

با توجه به نمودار شکل ۱۸ و استناد به شکل ۱۲ مشاهده می شود که با افزایش زمان اکسیداسیون، مقاومت الکتریکی نمونه بدون پوشش افزایش یافته است و این به دلیل تشکیل لایه کرومیا بر سطح آن است که مقاومت الکتریکی آن بیش تر از سطح فلزی است. با افزایش زمان اکسیداسیون به تدریج اکسید اسپینلی منگنز-کروم بر روی لایه کرومیا تشکیل می شود. با شروع تشکیل این اکسید اسپینلی، به دلیل پایین تر بودن مقاومت الکتریکی آن[۲۲]، مقاومت الکتریکی سطح کاهش می یابد که با افزایش زمان اکسیداسیون و رسیدن به زمان ۱۰۰ ساعت، اکسید اسپینلی فشرده تر می شود و تمام سطح را می پوشاند و باعث نمونه ها می توان بازه ۱/۰ تا ۲۳/۰ میلی اهم-سانتی متر مربع را برای نمونه های بدون پوشش گزارش کرد.

شکل ۱۴ اتفاقاتی که بر روی سطح نمونه های پوشش دار طی اکسیداسیون رخ داده است را نشان می دهد. همان طوری که دیده شد، در ساعات اولیه اکسیداسیون، پوشش هنوز به ساختار اصلی خود که ساختاری اسپینلی است نرسیده است و لذا تخلخل هایی روی سطح آن مشاهده می شود که نتیجه آن بالا



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

بودن مقاومت الکتریکی سطحی است چون وجود تخلخل و در ادامه وجود هوا در آن باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطحی می شود. با افزایش زمان به ۲۵ ساعت، اسپینل های منگنز-کبالت شروع به ایجاد شدن می کنند و چون این اسپینل ها مقاومت الکتریکی سطحی پایینی دارند، لذا مقاومت الکتریکی را نسبت به حالت قبل کاهش می دهند ولی به خاطر اینکه هنوز ساختار بهطور کامل اسپینلی نشده است، مقاومت الکتریکی هنوز بیش تر از حد انتظار است. در ادامه با افزایش زمان اکسیداسیون به ۵۰ و ۷۵ ساعت، ساختار اسپینلی بیش تر رشد کرده و تخلخل سطح کم تر می شود که این امرکاهش بیش تر مقاومت الکتریکی

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

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



شکل ۱۸– مقاومت الکتریکی سطحی (ASR) نمونه های پوششدار و بدون پوشش پس از آزمون اکسیداسیون

کبالت حدود ۵ میلی اهم سانتی متر مربع بوده است. برای نمونه های تولید شده به روش آلیاژ سازی مکانیکی این مقادیر کم تر از ۱ میلی اهم سانتی متر مربع است [۲۳]. این نکته حائز اهمیت است که مقاومت الکتریکی گزارش شده برای آلیاژ تجاری، مقاومت تماسی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد است اما در پژوهش حاضر، مقاومت الکتریکی سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شده است. البته چنین رویه ای در کار سایر پژوهشگران [۲۴،۲۵] نیز مشاهده شده است. در ادامه این موضوع باید به این نکته نیز اشاره کرد که لایه های اکسیدی، نیمه رسانا هستند و مقاومت الکتریکی آن ها با افزایش دما کاهش می یابد به همین دلیل با افزایش دما، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی کم تر از این مقدار خواهد بود.

۴- نتیجهگیری

 ۱- به دلیل اینکه عناصر مختلف با فشار بخارهای متفاوتی درفولاد زنگنزن فریتیCrofer22APU وجود دارد و ریخته گری این آلیاژ مشکلساز است، یکی از روشهای آسان برای تولید این فولاد در مقیاس محدود، آلیاژسازی مکانیکی است.

#### واژه نامهها

- 4. energy-dispersive X-ray spectroscopy
- 5. polyvinyl alcohol (PVA)
- 6. electrodeposition
  - مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۵، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۵

- ۲- پوشش منگنز-کبالت بر روی آلیاژ Crofer22APU با استفاده از رسوبدهی الکتریکی با اعمال چگالی جریان ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان ۴۰ دقیقه به دلیل تخلخل کمتر و ضخامت بیشتر در حالت ایدهال خود قرار دارد.
- ۳- رفتار اکسیداسیونی آلیاژ کروفر در مدت زمان ۱۰۰ ساعت در ۸۰۰ درجه سانتی گراد با بازههای زمانی ۲۵ ساعت، هم به صورت پوشش دار و هم به صورت بدون پوشش از هیچ قانونی پیروی نمی کند.
- ۴- حضور پوشش اسپینلی منگنز- کبالت نه تنها منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ می شود بلکه از تبخیر اکسید کروم تشکیل شده روی سطح آلیاژ در حین اکسیداسیون جلوگیری میکند که این امر منجر به جلوگیری از تخلیه کروم در سطح آلیاژ می شود.
- ۵- آلیاژ Crofer22APU تولید شده بهروش آلیاژ سازی مکانیکی، در مقایسه با آلیاژ تجاری آن که بهروش ریخته گری تولید می شود، پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، تا حدودی رفتار اکسیداسیون مشابه دارد اما مقاومت الکتریکی سطحی کم تری را از خود نشان می دهد.
- 1. spark plasma sintering, SPS
- 2. area specific resistance, ASR
- 3. glove box

1. Fergus, J.W., Xianguo, L., Hui, R., Wilkinson, D. and Zhnag, J., *Solid Oxide Fuel Cells- Materials Properties and Performance*, Taylor and Francis Group (CRC Press), USA, 2008.

 ۲. طالبی، ط.، رییسی، ب. و مقصودی پور، ۱.، "مروری بر چالشهای مواد مورد استفاده برای ساخت اجزاء پیلهای سوختی اکسید جامد(SOFCs)"، *اولین کنفرانس ملی* هیدروژن و پیل سوختی، صص. ۱-۱۰، تهران، ۱۳۸۷.

- 3. Opila, E.J., "Theoretical and Experimental Investigation of the Thermochemistry of CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(g)", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, pp. 1971–1980, 2007.
- Ebbinghaus, B.B., "Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Oxides, the Chromium Oxyhydroxides, and Volatility Calculations in Waste Incineration Processes", *Combustion Flame*, Vol. 93, pp. 119–137, 1993.
- Lee, C. and Bae, J., "Oxidation-Resistant Thin Film Coating on Ferritic Stainless Steel by Sputtering for Solid Oxide Fuel Cells", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 6432-6437, 2008.
- Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., "Opportunity of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells: a Status on Contact Resistance", *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, pp. 957-972, 2003.
- Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Materials Science and Engineering*: A, Vol. 348, pp. 227-243, 2003.
- Horita, T., Xiong, Y., Kishimoto, H., Yamaji, K., Sakai, N. and Yokokawa, H., "Application of Fe–Cr Alloys to Solid Oxide Fuel Cells for Cost Reduction Oxidation behavior of Alloys in Methane Fuel", *Journal Power Sources*, Vol. 131, pp. 293-298, 2004.
- Magdefrau, N.J., "Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Reaction Layer Microstructure, Chemistry and Formation Mechanisms", University of Connecticut, Graduate School, 2013.
- Kessel, H.U., Hennicke, J., Kirchner, R. and Kessel, T., "Rapid Sintering of Novel Materials by FAST/SPS Further Development to the Point of an Industrial Production Process with High Cost Efficiency", *FCT Systeme GmbH*, Germany, 2010.
- Chen, X., Hou, P.Y., Jacobson, C.P., Visko, S.J. and Jonghe, L.C.De., "Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs: Oxidation Kinetics and Electrical Properties", *Solid State Ionics*. Vol. 176, pp. 425–433, 2005.
- Yang, Z., Xia, G. and Stevenson, J.W., "Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless

Steels for SOFC Interconnect Applications", *Electrochemical and Solid State Letters.*, Vol. 8, pp. 168–170, 2005.

- Wei, W., Chen, W. and Ivey, D.G., "Anodic Electrodeposition of Nanocrystalline Coatings in the Mn- Co-O System", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 2816–2822, 2007.
- Bateni, M.R., Deng, P.X. and Petric, A., "Spinel Coatings for UNS 430 Stainless Steel Interconnects", *Surface & Coating Technology*, Vol. 201, pp. 4677– 4684, 2007.
- 15. 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.
- 16. Balland, A., Gannon, P., Deibert, M., Chevalier, S., Caboche, G. and Fontana, S., "Investigation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or and (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Deposits on Crofer22APU for the SOFC Interconnect Application", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 3291-3296, 2009.
- Fontana, S., Chevalier, S. and Caboche, G., "Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: Effect of Water Vapour on Oxidation Resistance of Differently Coated Alloys", *Journal of Power Sources*, Vol. 193, pp. 136-145, 2009.
- Yang, Z., Xia, G.G., Stevenson, J.W., Singh, P., Li, X., Maupin, G.D., Coleman, J.E., Nie, Z., Bonnett, J.F., Simner, S.P. and Singh, P., "Advanced SOFC Interconnect Development at PNNL", *The Electrochemical Society*, Vol. 5, pp. 347-356, 2007.
- Wu, J., Jiang, Y., Johnson, C. and Liu, X., "DC Electrodeposition of Mn–Co Alloys on Stainless Steels for SOFC Interconnect Application", *Journal* of Power Sources, Vol. 177, pp. 376–385, 2008.
- 20. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1956.
- 21. Ziomek-Moroz, M., Holcomb, G.R., Covino, B.S.J., Bullard, S.J., Jablonski, P.D. and Alman, D.E., "Corrosion Performance of Ferritic Steel for SOFC Interconnect Applications", *in Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, Vol. 27, pp.1-9, 2006.
- 22. Petric, A. and Ling, H., "Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp.1515–1520, 2007.
- 23. Gorokhovsky, V.I., Gannon, P.E., Deibert, M.C., Smith, R.J., Kayani, A., Kopczyk, M., Van Vorous, D., Yang, Z., Stevenson, J.W., Visco, S., Jacobson, C., Kurokawa, H. and Sofie, S.W., "Deposition and Evaluation of Protective PVD Coatings onFerritic Stainless Steel SOFC Interconnects", *Journal of The*

DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.2.8.0 ]

*Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. 1886–1893, 2006.

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