

بررسی رفتار اسپینل منگنز کباتایت به عنوان پوشش صفحات اتصال دهنده پیل سوختی اکسید جامد

پوریا لسانی^۱، علیرضا بابائی^{۲*}، ابوالقاسم عطائی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

*alireza.babaei@ut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۹)

چکیده

در این پژوهش نانوذرات اسپینل منگنز کباتایت ($MnCo_2O_4$) با استفاده از روش شیمیایی هم‌رسوبی تهیه شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که با کلسیناسیون در دمای $1000^\circ C$ شکل‌گیری فاز اسپینلی کامل شد. با توجه به تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی (FESEM) از پودرهای ماده اسپینلی مشخص شد که با افزایش دمای کلسیناسیون از $350^\circ C$ به $1000^\circ C$ ، اندازه ذرات با قطر 148 nm و ضخامت 18 nm به ذراتی با اندازه متوسط $1.5\text{ }\mu\text{m}$ تغییر می‌کند. در ادامه با پوشش‌دهی پودرهای پیش‌ساز و کلسینه شده بر سطح فولاد زنگ نزن فریتی (AISI430)، مشخص شد که استفاده از پودر پیش‌ساز، پوششی با تراکم مناسب روی سطح فولاد ایجاد کرده است. همچنین این پوشش مانع از نفوذ به خارج کروم موجود در فولاد زیرلایه می‌شود. نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) نشان داد که در اثر نفوذ عناصری مانند Mn، Cr و Fe از زیرلایه به سمت پوشش و نفوذ عناصر Mn و Co به سمت زیرلایه، ناحیه اسپینل مخلوط در حد فاصل پوشش و زیرلایه شکل می‌گیرد. علت کاهش عنصر کبات به سمت پوشش را می‌توان به نفوذ این عنصر از پوشش به داخل ساختار زیرلایه نسبت داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح زیرلایه پوشش داده شده با پودر پیش‌ساز نشان داد در قسمتی از پوشش ترک‌های درون دانه‌ای با پهنایی در حدود 150 nm ایجاد شده است. از جمله دلایل تشکیل ترک‌ها می‌توان به زمان نامناسب تفرجوشی، عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی لایه اسپینلی با زیرلایه و تنش ناشی از تشکیل اکسید آهن اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی:

منگنز کباتایت، اسپینل، هم‌رسوبی، پوشش، پیل سوختی اکسید جامد، صفحات اتصال دهنده.

۱- مقدمه

جریان الکتریکی شده است. پیل سوختی ابزار جدیدی برای تبدیل انرژی است که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی و صوتی، انرژی الکتریکی را با بازدهی بالایی تولید می‌کند. در

تولید مستقیم جریان الکتریکی از سوخت با انجام واکنش الکتروشیمیایی، جایگزین مناسبی برای تبدیل انرژی شیمیایی حاصل از سوخت به انرژی گرمایی و در ادامه تبدیل آن به

قابل توجه در استفاده از لایه پوششی منگنز کبالتیت، هدایت الکتریکی بسیار مناسب این پوشش (60 S/cm) در دمای کاری پیل سوختی است. هدایت الکتریکی در ساختار این ماده با مکانیزم فعال شدن جفت الکترون-حفره در ساختار اسپینلی ایجاد می‌شود [۱].

روش شیمیایی هم‌رسوبی به دلیل داشتن مزایایی از جمله قابلیت تولید مواد با اندازه ذرات نانو، مساحت ویژه بالا، احتیاج به دمای فرآوری کمتر در مقایسه با روش‌های دیگر و جلوگیری از رشد و تجمع ذرات روش مناسبی برای تولید ذرات اکسیدی با ساختار اسپینلی است [۱۰-۱۲]. در پژوهشی یانگ^۱ و همکارانش [۱۳] به بررسی رفتار پوشش اسپینلی Mn-Co در دمای 800°C پرداختند. ماده اسپینلی با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده و با به کارگیری از روش چاپ صفحه‌ای^۲، فرآیند پوشش‌دهی صورت گرفته بود. نتایج حاصل نشان داد که پوشش اعمالی، هدایت الکتریکی زیرلایه را بهبود بخشیده و با تشکیل لایه اکسیدی با ضخامت حدود $4\ \mu\text{m}$ ، به عنوان مانعی در برابر نفوذ کروم عمل کرده است. همچنین اسپینل MnCo_2O_4 با استفاده از روش هم-رسوبی توسط لسانی^۳ و همکارانش [۱۱] سنتز شد و پس از بهینه سازی شرایط سنتز و مشخصه یابی پودرهای سنتز شده، خواص پوششی آن به عنوان پوشش صفحات اتصال‌دهنده مورد بررسی قرار گرفت.

در تحقیقی دیگر با استفاده از روش چاپ صفحه‌ای، اسپینل MCO آلائیده شده با Fe بر سطح فولاد کروفر APU 22 پوشش‌دهی شد [۳] و در نهایت پوششی با ضخامت $60\ \mu\text{m}$ در دمای 800°C روی سطح فولاد تشکیل شد. نتایج نشان داد که این پوشش کاهش چشمگیری در مقاومت تماسی بین کاتد و فولاد ایجاد کرده است. همچنین با توجه به تاثیر بالای این پوشش بر جلوگیری از نفوذ خارجی کروم از فولاد، احتمال ایجاد مسمومیت کروم به حداقل رسیده است. در پژوهشی دیگر با پوشش‌دهی اسپینل منگنز کبالتیت روی یک لایه کرومیا، به بررسی نحوه‌ی نفوذ عناصر منگنز و کبالت به سمت لایه اکسیدی و نفوذ کروم در جهت پوشش پرداخته شده است. در

این میان پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل بازدهی بالا و امکان استفاده از هیدروکربن‌ها به عنوان سوخت، مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختار اصلی این دسته از پیل‌های سوختی از آند، کاتد، الکترولیت و صفحات اتصال‌دهنده تشکیل شده است. به طور متوسط یک پیل سوختی اکسید جامد توانایی تولید W/cm^2 ۱/۱ انرژی الکتریکی را دارد، به همین منظور صفحات اتصال‌دهنده، پیل‌های زیادی را در یک سری الکتریکی به یکدیگر متصل می‌نمایند تا توان بالاتری از پیل کسب شود [۱-۲]. در بین مواد موجود برای ساخت صفحات اتصال‌دهنده، مواد فلزی و به ویژه فولادهای زنگ نزن فریتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. از مزایای اتصال‌دهنده‌های فلزی می‌توان به هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی در دمای کاری، ضریب انبساط حرارتی منطبق با سایر اجزای پیل و سهولت ساخت اشاره کرد [۳]. با توجه به اینکه فولادهای زنگ‌نزن فریتی حاوی درصد بالایی از کروم در ساختار خود هستند، در دماهای بالا در اثر نفوذ کروم به سطح فولاد و واکنش آن با اکسیژن، لایه اکسیدی کرومیا (Cr_2O_3) بر روی سطح فولاد شکل می‌گیرد [۴]. در اثر رشد بیش از حد این لایه در شرایط کاری، تجمع تنش‌های کششی و فشاری موجب ترک‌دار شدن و پراشیده شدن لایه اکسیدی کرومیا خواهد شد. همچنین در اثر واکنش لایه اکسیدی کرومیا با مولکول‌های آب و اکسیژن موجود در اتمسفر، Cr_2O_3 یا $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ تولید می‌شود. این بخارات با نشستن در فصل مشترک کاتد و الکترولیت موجب کاهش بازدهی پیل سوختی خواهند شد [۵-۶]. با اعمال یک لایه پوششی پیوسته بر روی سطح صفحات اتصال‌دهنده فولادی می‌توان از تبخیر کروم و تشکیل اکسید کروم بر روی سطح کاتد جلوگیری کرد. یکی از گزینه‌های مناسب برای ایجاد پوشش صفحات اتصال‌دهنده، استفاده از ترکیب MnCo_2O_4 (MCO) با ساختار بلوری اسپینلی مکعبی است [۷-۸]. از جمله خواص پوشش منگنز کبالتیت می‌توان به تطابق ضرایب انبساط حرارتی (CTE) پوشش و فولاد زنگ نزن فریتی و سازگاری شیمیایی با سایر اجزای پیل سوختی اشاره کرد [۱، ۳، ۹]. نکته

به منظور انجام بررسی‌های فازی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Philips PW-1730 با تابش Cu-K α استفاده گردید. از میکروسکپ الکترونی روبشی FESEM TESCAN MIRA3 و نرم افزار Microstructural Image Processing جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده گردید. قرص‌های فولاد زنگ نزن فریتی به عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی ماده اسپینلی آماده شد. ترکیب اسمی فولاد زیرلایه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): ترکیب اسمی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430

عنصر	Ni	Mo	Mn	Cr	Fe
غلظت (%at)	۰/۴۱۸	۰/۳۰۱	۱/۶۴۱	۱۵/۴۲۰	۸۲/۲۲

با مخلوط‌سازی پودرهای پیش‌ساز و کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C و ۵۵۰ °C با ترپینول^۴ (Fuel Cell Materials Co., USA)، جوهر پوشش تهیه شد و با استفاده از روش چاپ صفحه‌ای قرص‌های فولادی پوشش‌دهی گردید. در روش چاپ صفحه‌ای نمونه‌های فولادی زیر شابلون تراز می‌شوند و سپس جوهر پوشش بر سطح نمونه‌ها پوشش داده می‌شود. در ادامه، نمونه‌ها طی سیکل چند مرحله‌ای به مدت ۱۷ ساعت، که شامل گرمایش با نرخ ۱ °C/min تا دمای ۴۵۰ °C و نگهداری به مدت ۱ ساعت و سپس گرمایش با نرخ ۲ °C/min تا دمای ۱۰۰۰ °C و نگهداری به مدت ۵ ساعت است، تفجوشی شدند. مورفولوژی سطح و سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از FESEM مجهز به EDS^۵ مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و مشخصه‌یابی

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس به همراه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند. در شکل ۱ (الف)، پودر سنتز شده پس از فرایند هم-رسوبی مورد بررسی قرار است. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که نمونه پیش‌ساز مخلوطی از ترکیبات هگزاگونال

محدوده دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰ °C، پس از لایه اکسیدی کرومیا دو ناحیه اسپینلی متفاوت از هم شکل گرفته است. اولین لایه اسپینلی شکل گرفته پس از کرومیا، موثرترین لایه در جلوگیری از نفوذ خارجی کروم است. این لایه در اثر نفوذ عناصر Mn و Co از پوشش به سمت لایه اکسیدی تشکیل شده است [۴].

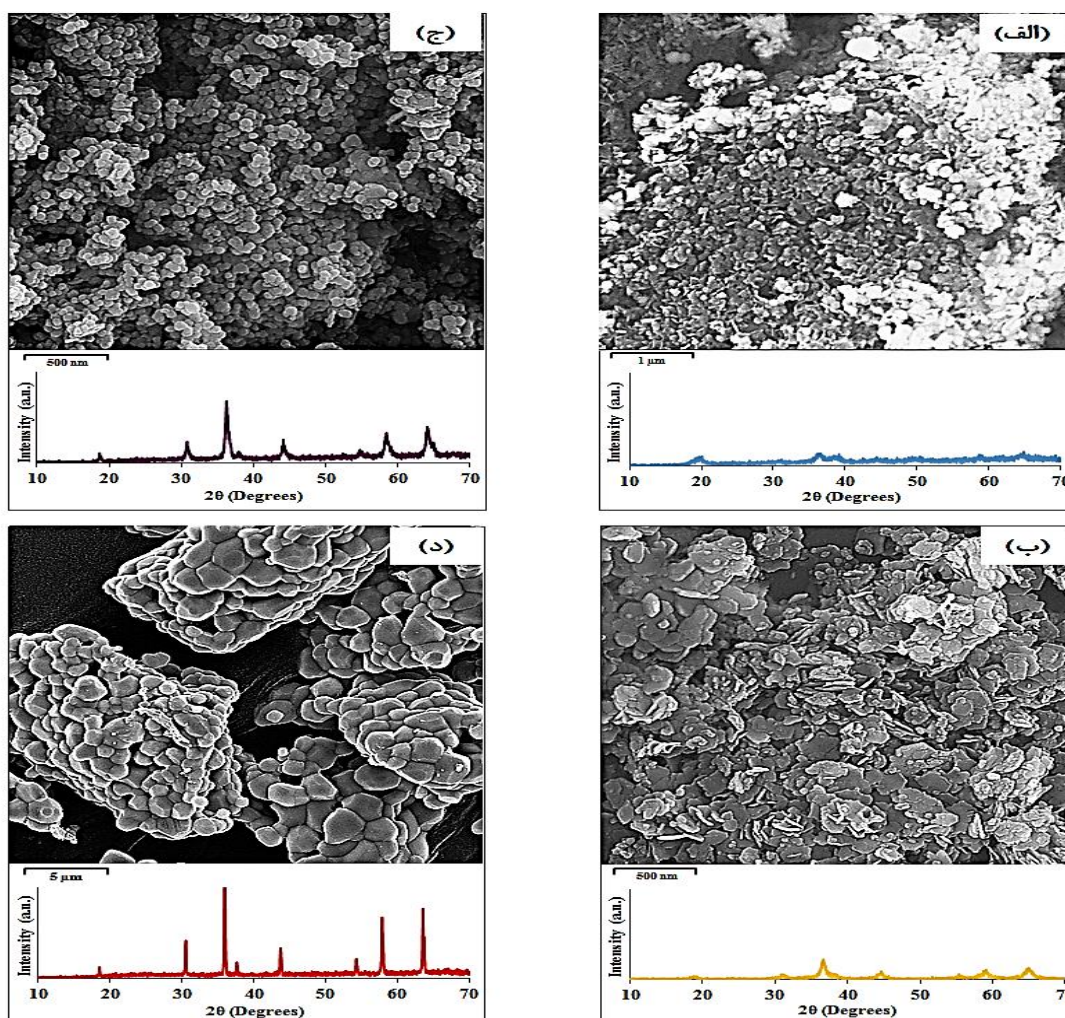
در این پژوهش پس از سنتز اسپینل منگنز کبالتیت تحت شرایط بهینه گزارش شده پیشین [۱۱]، عملکرد آن به عنوان پوشش صفحات اتصال‌دهنده پیل سوختی مطالعه شد و نفوذ عناصر از پوشش به سمت زیرلایه و بالعکس و نیز میکروساختار سطح پوشش مورد بررسی قرار گرفت و به دلایل احتمالی وجود ترک‌های بین دانه‌ای در این نوع پوشش پرداخته شد. همچنین با پوشش‌دهی پودرهای پیش‌ساز و کلسینه شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۵۵۰ °C، بر سطح فولاد زنگ نزن فریتی (AISI430)، عملکرد این پوشش‌ها بر جلوگیری از اکسید شدن فولاد زیرلایه بررسی شد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

جهت تهیه اسپینل منگنز کبالتیت، از مواد اولیه نیترات منگنز $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \geq 98\%/\text{Merck})$ و نیترات کبالت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99\%/\text{Merck})$ به ترتیب به مقادیر ۲/۵۵ و ۵/۸۸ گرم استفاده شد. همچنین ۳/۶۸ گرم سدیم هیدروکسید $(\text{NaOH} \geq 98\%/\text{Merck})$ به عنوان عامل رسوب‌دهنده مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا نیترات منگنز و نیترات کبالت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۱۰ ml/min، سود به محلول اضافه گردید تا به تدریج رسوب قهوه‌ای رنگ در دمای اتاق تشکیل شود. در ادامه با استفاده از کاغذ صافی رسوب از محلول جدا گردید و چندین بار توسط آب و الکل شست‌وشو داده شد. رسوب حاصله در دمای ۹۰ °C به مدت ۱۸ ساعت در خشک‌کن قرار گرفت. به منظور بررسی روند شکل‌گیری فاز اسپینل منگنز کبالتیت، عملیات کلسیناسیون با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در محدوده‌ی دمایی ۳۵۰-۱۰۰۰ °C به مدت ۵ ساعت انجام پذیرفت.

متوسط ۸۲ nm شکل می‌گیرد. دلیل تشکیل این نوع ساختار می‌تواند تجمع بالای جوانه‌های ماده پس از واکنش نمک‌های فلزی با عامل رسوب‌دهنده در محیط آبی باشد.

JCPDS) $\text{Co}(\text{OH})_2$ و (JCPDS no. 073-1133) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (no. 001-0357) و فاز اسپینلی MnCo_2O_4 است. بر اساس تصویر میکروسکوپی مشخص می‌شود که پس از رسوب پیش‌سازه از محلول، ذرات کوچک هگزاگونال شبه-بشقابی^۶ با اندازه



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ماده اسپینلی MCO تهیه شده به روش هم‌رسوبی: (الف): پیش‌سازه کلسینه نشده، کلسینه شده در دماهای، (ب): 350°C ، (ج): 550°C و (د): 1000°C

توزیع همگنی از ذرات هگزاگونال بشقابی با اندازه قطر متوسط ۱۴۸ nm و ضخامت ۱۸ nm (نسبت رعنائی ۸/۲) پس از کلسیناسیون در دمای 350°C صورت گرفته است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در دمای 550°C در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است. در این شکل مشخص است که پیک‌های

با کلسینه کردن نمونه در 350°C ، پیک‌های مربوط به ماده اسپینلی MCO با شدت نسبی متوسط و پهنای پیک زیاد ظاهر می‌شوند، بدین صورت مشخص می‌شود که ماده در این دما تا حدودی بلورین شده است. این موضوع در تصویر میکروسکوپی ۱ (ب) نیز دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رشد و

فولاد افزایش می‌یابد، میزان حضور عنصر کروم در پوشش کمتر شده و از طرف دیگر میزان عنصر آهن در پوشش افزایش پیدا کرده است. بخشی از عنصر آهن که به خارج از سطح فولاد نفوذ کرده در ساختار اسپینلی قرار گرفته است و بخشی نیز به صورت اکسید آهن شکل گرفته است. طبق آنالیز EDS باید توجه داشت که همچنان نفوذ عنصر کروم ادامه دارد. بخشی از عنصر کروم که در فواصل دورتر از سطح فولاد وجود دارد، در ساختار اسپینلی وارد شده است. نکته‌ی قابل توجه این است که پروفیل غلظتی عناصر Cr و Fe کاملاً عکس یکدیگر است، بدین معنا که با دور شدن از سطح فولاد، میزان عنصر کروم نفوذ کرده به سطح کاهش یافته و در همین حال میزان عنصر Fe نفوذ کرده، افزایش یافته است. بدین ترتیب پس از نفوذ عنصر آهن، این عنصر در کنار سایر عناصر (Mn, Co, Cr) در ساختار اسپینل قرار می‌گیرد. بین لایه‌های چندگانه فوق که به تفکیک توضیح داده شد، مرز مشخصی (به خصوص ناحیه اسپینلی مخلوط) ایجاد نمی‌شود و بنظر می‌رسد در طی مسیر از فولاد به سطح آزاد پوشش، تغییرات فازها به صورت تدریجی است. نحوه قرارگیری پوسته اکسیدی کرومیا و لایه اسپینل مخلوط که از توزیع عناصر Mn, Co, Fe و Cr تشکیل می‌شود، در شکل ۳ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان می‌دهد، در صورتی که پوشش دهی به صورت کاملاً یکنواخت بر سطح فولاد انجام شود (مانند شکل ۲ الف-۳)، از نفوذ بیش از حد Fe جلوگیری به عمل می‌آید و در پی آن از تشکیل اکسید آهن نیز جلوگیری می‌شود. از طرفی، عنصر کروم به مقدار اندکی به سطح پوشش نفوذ می‌کند و در ساختار اسپینلی محبوس می‌شود، بدین ترتیب مانعی در برابر مسیر نفوذ عنصر Cr به سطح آزاد و تبخیر آن ایجاد خواهد شد.

تصویر ۲ الف-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فولاد پوشش داده شده با پیش‌ساز را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است، پوشش پیش‌ساز در قیاس با دو نمونه دیگر از تراکم بالاتری در سطح فولاد برخوردار است. این امر سبب

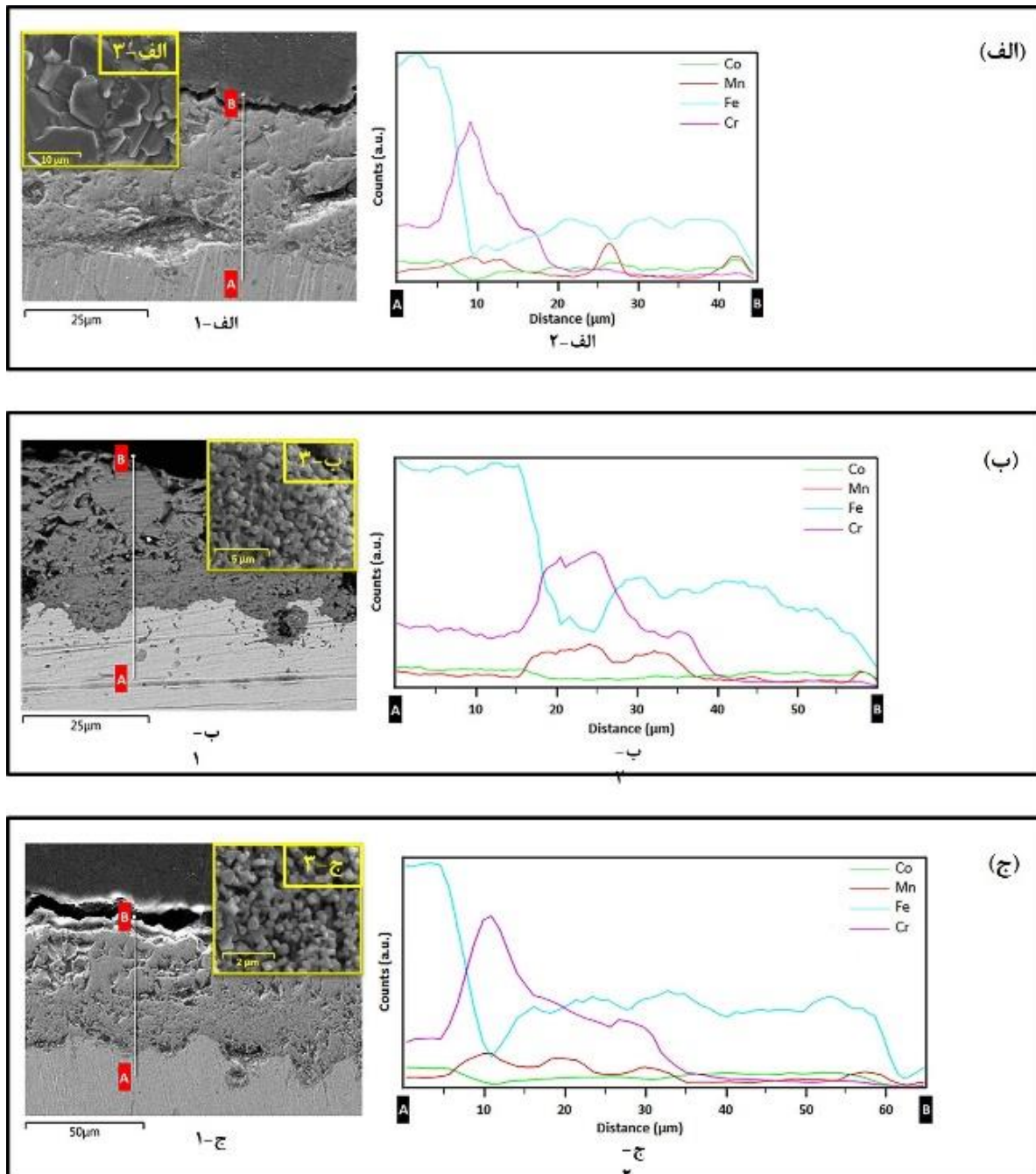
حاصل با پیک‌های ماده MCO با ساختار بلوری مکعبی Fd3m (JCPDS card no.23-1237) تطابق داشته و فازهای ثانویه در کنار آن دیده نمی‌شود. همچنین مشخص است که با افزایش دمای کلسیناسیون، مورفولوژی ذرات از حالت بشقابی خارج شده و ذرات کروم با اندازه متوسط ۵۴ nm، با توزیع همگن در حال شکل‌گیری است. در شکل ۱ (د) نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما به 1000°C بر شدت پیک‌ها افزوده شده است که دلیل آن افزایش بلورینگی فاز منگنز کبالتیت در دماهای بالا است، همچنین با افزایش دما از پهنای پیک‌های حاصله کاسته می‌شود که این امر نشانه افزایش اندازه‌ی بلورچه‌ها است [۱۴]. همان طور که در شکل ۱ (د) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای کلسیناسیون به 1000°C دانه‌های چند وجهی^۶ با اندازه متوسط $1.52\ \mu\text{m}$ شکل گرفته است. کلسینه نمودن پودر پیش‌ساز در دمای 1000°C منجر به شکل‌گیری و بلوری شدن کامل اسپینل تک‌فاز MCO شده و با توجه به تصویر مشخص است که هیچ‌گونه ذرات اضافی و ناخالصی بر سطح ذرات اسپینل به وجود نیامده است. این امر کاملاً با نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس این ماده اسپینلی منطبق است. همچنین، در این دما ذرات درشت که به صورت سطحی به یکدیگر تفجوشی شده‌اند، ساختاری متراکم ایجاد کرده‌اند.

۳-۲- خصوصیات پوشش

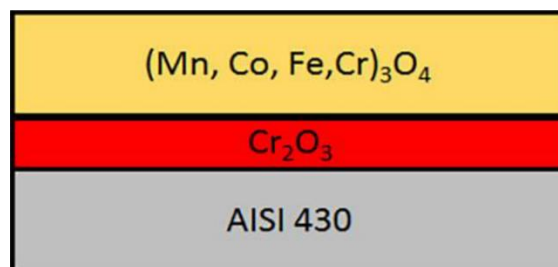
تصاویر سطح مقطع به همراه آنالیز EDS خطی نمونه‌های پوشش داده شده بر سطح فولاد AISI430 در شکل ۲ نشان داده شده است. به طور کلی پس از انجام فرایند پوشش‌دهی و تفجوشی، در هر سه نمونه پوشش داده شده با پودرهای پیش‌ساز و کلسینه شده در دماهای 350°C و 550°C تغییراتی صورت می‌گیرد. در نزدیک‌ترین لایه در سمت فولاد، اکسید کروم (Cr_2O_3) با ضخامت تقریبی ۳، ۶ و $10\ \mu\text{m}$ به ترتیب در سه نمونه تشکیل گردیده است. در ادامه با دور شدن از سطح فولاد مقدار اکسید کروم کاهش پیدا کرده و اسپینلی با مقدار کروم قابل توجه در کنار اکسید کروم به دست آمده است. هرچه فاصله از سطح

متخلخلی که بر روی سطح فولاد پس از تفجوشی ایجاد می‌شود، نفوذ اکسیژن با سهولت بیشتری صورت می‌گیرد و به این ترتیب ضخامت پوسته اکسیدی افزایش پیدا می‌کند.

جلوگیری از نفوذ بیشتر اکسیژن به سطح زیرلایه می‌شود. به این ترتیب بر اساس شکل ۲-الف-۲ نیز مشاهده می‌شود که پس از لایه اکسیدی، لایه اسپینلی با ساختار متراکم ایجاد شده است. اما در رابطه با نمونه‌هایی که با پودرهای کلسینه شده پوشش‌دهی می‌شوند (شکل ۲-ب-۳ و ۲-ج-۳)، به دلیل ساختار نسبتاً



شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی به همراه EDS از سطح مقطع و سطح نمونه‌های پوشش داده شده با: (الف): پیش‌ساز، (ب): پودر کلسینه شده در دمای 550°C و (ج): کلسینه شده در دمای 350°C



شکل (۳): نمای شماتیک از نحوه قرارگیری پوسته اکسیدی و لایه اسپینل مخلوط بر زیر لایه

بودن ضریب نفوذ Cr و تمایل آن برای قرارگیری در مکان‌های اکتاهدرال ساختار اسپینلی، تشکیل این لایه تا حد قابل توجهی از نفوذ کروم جلوگیری می‌کند [۴]. همچنین Co از ضریب نفوذ بالایی در ساختار اکسیدی برخوردار است. با توجه به تصاویر EDS از سطح مقطع نمونه‌ها مشخص می‌شود که کبالت در کل پوشش توزیع گردیده است و حتی مقداری از کبالت موجود در پوشش، وارد ساختار فولاد شده است و به این ترتیب مقداری از کبالت موجود در پوشش کاهش یافته است. بنابراین کاهش نسبت مولی Co:Mn از نسبت ۲ قابل توجه خواهد شد. یون‌های Fe نیز همانند اتم‌های Mn با مکانیزم یکسان از لایه Cr_2O_3 به سمت پوشش حرکت می‌کنند. با توجه به ضریب نفوذ نسبتاً بالا و مقدار اولیه‌ی بیشتر آهن نسبت به Cr، آهن تا نزدیکی سطح پوشش نفوذ کرده است.

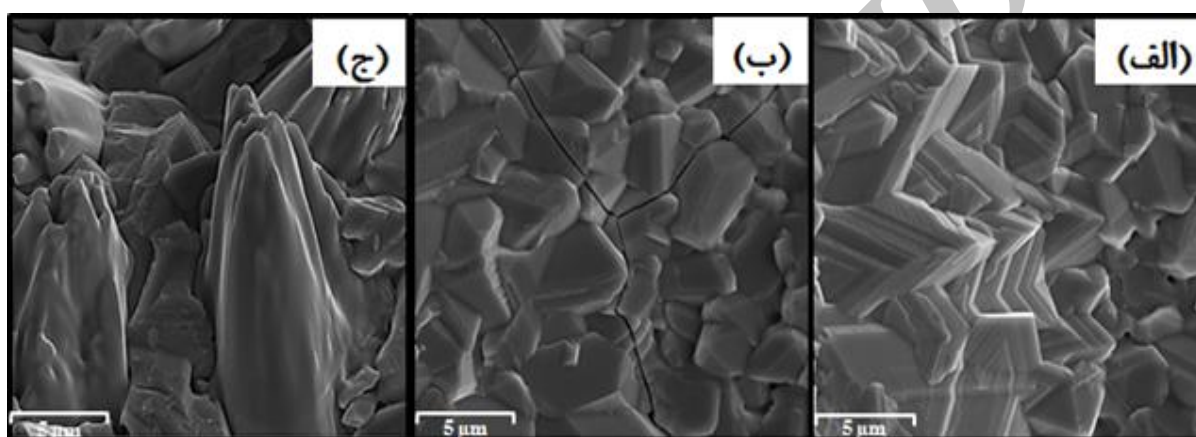
۳-۳- بررسی میکروساختار سطح پوشش پیش‌ساز

تصاویر میکروسکپ الکترونی از نواحی مختلف سطح نمونه پوشش داده شده با پیش‌ساز در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل، مشخص است که در نواحی مختلف از سطح نمونه پوشش داده شده، حالت‌های گوناگونی از ذرات ایجاد شده است. شکل ۴ (الف) نمایانگر ناحیه عاری از ترک در پوشش است و مشخص است که پس از طی چرخه تفجوشی، ساختاری با تراکم مناسب و عاری از حفرات در این ناحیه ایجاد شده است. از طرف دیگر در شکل ۴ (ب) مشخص است که در قسمتی از پوشش ترک‌های درون دانه‌ای با پهنایی در حدود ۱۵۰ nm ایجاد شده است. طبق بررسی‌های صورت گرفته مشخص شد که دلایل مختلفی می‌تواند در شکل‌گیری اینگونه ترک‌ها نقش داشته باشند. یو^۹ و همکارانش [۱۶] با بررسی زمان تفجوشی نمونه‌ها در اتمسفر اکسیدی به این نتیجه دست یافتند که زمان تفجوشی در شکل‌گیری ترک‌های درون دانه‌ای موثر است. در این پژوهش مشاهده شد که با افزایش زمان تفجوشی و در نتیجه آن افزایش نفوذ حجمی عناصر و رشد ذرات اسپینلی، تمایل لایه‌ی محافظ برای تشکیل لایه‌ی متراکم بیشتر شده و

مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد، علی‌رغم این که لایه اکسیدی کرومیا در مقایسه با سایر لایه‌های اکسیدی مانند Al_2O_3 مقاومت الکتریکی کمتری دارد، به منظور دستیابی به هدایت الکتریکی مطلوب باید ضخامت این لایه کنترل شده باشد. افزایش بیش از حد ضخامت این لایه موجب کاهش هدایت الکتریکی صفحات اتصال‌دهنده و بازدهی پیل سوختی می‌شود [۵-۶]. بر این اساس مشخص شد که اعمال پیش‌ساز اسپینل MCO به عنوان پوشش، تاثیر بیشتری بر جلوگیری از نفوذ داخلی اکسیژن و نفوذ کروم به خارج از سطح فولاد داشته است. با توجه به مطالعات قبلی، ضریب نفوذ یون‌های فلزی در لایه Cr_2O_3 به ترتیب $D_{Mn} > D_{Co} > D_{Fe} > D_{Cr}$ است و نفوذ یون‌های فلزی در این لایه از طریق مکان‌های Cr^{3+} در ساختار Cr_2O_3 صورت می‌گیرد [۱۵]. در پژوهشی، ونگ^۸ و همکارانش [۴] با پوشش‌دهی اسپینل MCO بر سطح لایه اکسیدی کرومیا به بررسی نفوذپذیری عناصر موجود در پوشش و لایه اکسیدی پرداختند. بررسی‌ها نشان داد که مقداری از منگنز موجود در ساختار اسپینل، از نفوذ اتم‌های منگنز موجود در فولاد زیر لایه تامین گردیده است. این اتم‌های منگنز ابتدا از حجم فولاد به سطح آن حرکت می‌کنند و سپس با عبور از لایه اکسیدی کرومیا وارد ساختار پوشش اسپینلی می‌شوند (با توجه به ضریب نفوذ بالای این عنصر در لایه اکسیدی) و مقدار Mn موجود در پوشش را افزایش می‌دهند. در این حالت پس از لایه اکسیدی، منگنز نفوذ کرده موجب تشکیل لایه اسپینلی $(Mn, Co, Cr, Fe)_3O_4$ غنی از کروم می‌شود. با توجه به پایین

از نظر ترمودینامیکی در تعادل نخواهد بود. حال برای کاهش انرژی سطحی، ذرات موجود تمایل دارند با یکدیگر پیوند برقرار کنند و تشکیل ذرات بزرگ تر بدهند. با توجه به اینکه اتصال بین دو یا چند ذره با ابعاد نانومتری در محدوده دمایی $2/3 T_m - 0/0$ رخ می دهد [۱، ۱۶]، در رابطه با ماده اسپینلی MCO ($T_m \approx 1800^\circ C$) انتظار می رود که فرآیند تفجوشی بین ذرات از محدوده دمای $360^\circ C - 540^\circ C$ آغاز شود.

ذرات بزرگتری در سطح تشکیل می شوند. بدین ترتیب می توان از تشکیل ترک های درون دانه ای جلوگیری نمود. دلیل حذف ترک های درون دانه ای با افزایش زمان تفجوشی به اختصار توضیح داده شده است. در ابتدا ذرات اسپینلی که بر روی سطح فولاد پوشش داده می شوند دارای اندازه ذراتی در حدود 50 nm هستند. هنگامی که نمونه ها در دمای بالا قرار می گیرند، دو ذره-ی مجاور می توانند سطح تماس مشترک تشکیل بدهند. در این حالت انرژی آزاد سطحی ذرات در حالت کمینه نبوده و سیستم



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی مختلف سطح نمونه پوشش داده شده با پیش سازه: (الف): ناحیه عاری از ترک، (ب): ترک های درون دانه ای و (ج): اکسید آهن در میان پوشش

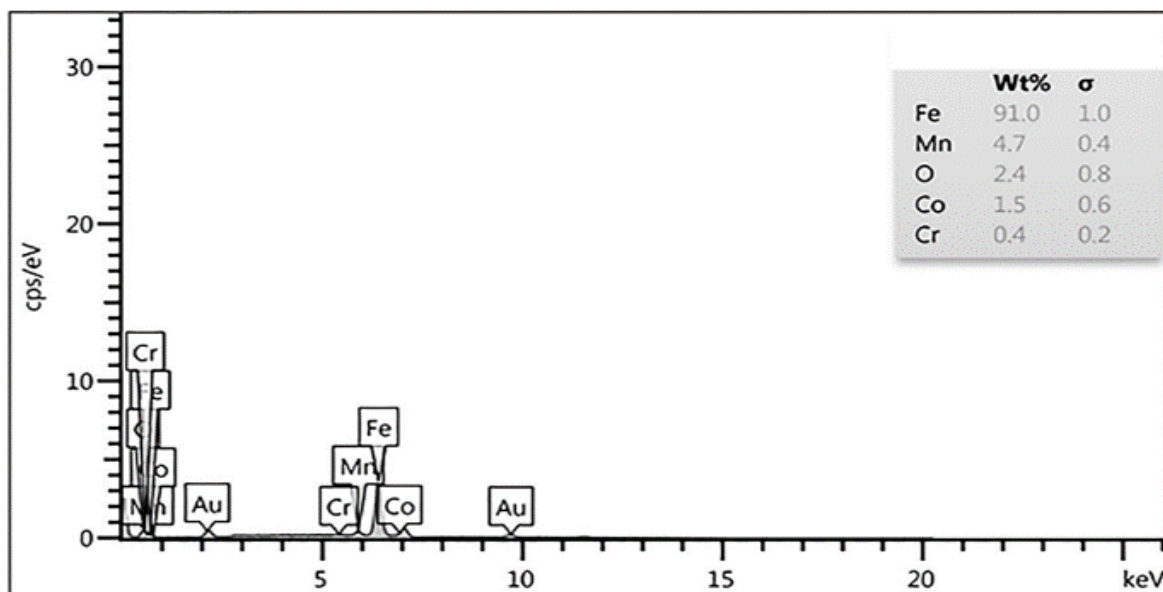
در شکل ۴ (ج) ناحیه ای که دارای مورفولوژی کاملاً متفاوت با دیگر نواحی پوشش است، مشاهده می شود. با استفاده از آنالیز EDS (شکل ۵) مشخص شد که ذرات با مورفولوژی سوزنی به دلیل درصد بالای عنصر آهن، مربوط به اکسید آهن هستند. این امر می تواند ناشی از عدم توزیع مناسب جوهر پوشش در حین انجام عملیات پوشش دهی باشد. بدین ترتیب ممکن است در برخی از مناطق سطحی فولاد، ذرات اسپینلی به میزان کمی تغذیه شده باشند و به دنبال آن شرایط برای نفوذ داخلی اکسیژن به سطح فولاد فراهم شود.

با توجه به بالا بودن دمای تفجوشی، عناصر آهن موجود در زیر لایه به سطح فولاد نفوذ کرده و پس از واکنش با اکسیژن تشکیل اکسید آهن می دهند. با توجه به مورفولوژی سوزنی شکل

بررسی ها نشان می دهد که یکی دیگر از دلایل تشکیل ترک های درون دانه ای، عدم انطباق ضرایب انبساط حرارتی لایه اسپینلی مخلوط با زیر لایه (AISI430) است [۳]. همان طور که در قسمت قبل توضیح داده شد، پس از اعمال پوشش بر روی سطح فولاد و انجام عملیات تفجوشی عناصری مانند آهن و کروم از داخل فولاد به ساختار پوشش نفوذ کرده و لایه هایی اسپینلی با توزیع متفاوت از کاتیون ها در ساختار اسپینل ایجاد می کنند. بنابراین این احتمال نیز وجود دارد که به دلیل اختلاف در ضریب انبساط حرارتی لایه های اسپینلی، در حین گرمایش و سرمایش نمونه در محیط کوره، ترک هایی در سطح پوشش به وجود آید.

شود ذرات اکسید آهن از میان ذرات پوشش بیرون آمده‌اند. همچنین، شکل ۴ (ب) نواحی اطراف ذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد.

اکسید آهن (شکل ۴ ج)، رشد این فاز اکسیدی موجب شکافته شدن پوشش اسپینلی شده و به دنبال آن تنش‌های ایجاد شده امکان ایجاد ترک در نواحی اطراف ذرات سوزنی‌شکل را به وجود خواهند آورد. همان طور که در شکل ۴ (ج) مشاهده می‌

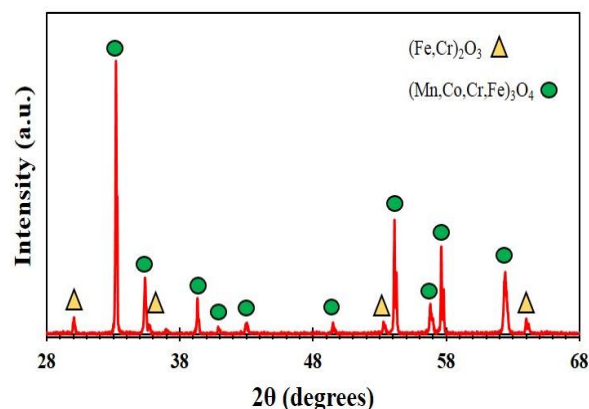


شکل (۵): آنالیز EDS مربوط به اکسید آهن شکل گرفته در خلال پوشش اسپینلی پس از گذراندن ۱۷ ساعت عملیات تفجوشی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از روش شیمیایی هم‌رسوبی سنتز نانو ذرات اسپینلی $MnCo_2O_4$ با موفقیت صورت گرفت. با توجه به نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس مشخص شد که در دمای $350^\circ C$ اسپینل منگنز کبالتیت تا حدی متبلور شده و با افزایش دمای کلسیناسیون تا $1000^\circ C$ ، شکل‌گیری فازی کامل شده است. همچنین با کلسیناسیون پودرهای سنتز شده در محدوده دمایی $350-1000^\circ C$ ، مورفولوژی ذرات از حالت بشقابی، با نسبت رعنائی ۸/۲، به ذرات کروی تغییر خواهد کرد و در نهایت ذرات چندوجهی متراکم، با اندازه $5/1 \mu m$ ایجاد می‌شوند. با پوشش‌دهی پودرهای پیش‌ساز و کلسینه شده بر سطح فولاد زنگ نزن فریتی، مشخص شد که پوشش پیش‌ساز عملکرد مناسب‌تری در جلوگیری از نفوذ کروم به سطح فولاد داشته است. این پوشش در مقایسه با پوشش‌هایی که پیش‌کلسینه می‌شوند ساختار کاملاً متراکمی را روی سطح ایجاد می‌کند. به این

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس زیرلایه پوشش داده شده با پیش‌ساز اسپینلی در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که پس از طی چرخه حرارتی و نفوذ عناصر از پوشش به سمت فولاد و برعکس، لایه اسپینل مخلوط به عنوان فاز غالب در سطح پوشش تشکیل شده است.



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس از سطح پوشش داده شده با پودر پیش‌ساز

ساز

ferritic stainless steels”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 3672-3681, 2007.

- [6] H. E. Mohamed, “Oxidation Behavior of Some Cr Ferritic Steels for High Temperature Fuel Cells”, Faculty of Engineering Cairo University In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Metallurgical Engineering Faculty of Engineering, Cairo University Giza, 2012.
- [7] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi & H. Habibifar, “Improved electrical conductivity of coated ferritic stainless steel used in SOFC as interconnect at 700 C”, International Journal of Electronic Engineering Research, Vol. 2, pp. 519, 2010.
- [8] K. E. Sickafus, J. M. Wills & N. W. Grimes, “Structure of spinel”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, pp. 3279-3292, 1999.
- [9] Y. Fang, C. Wu, X. Duan, S. Wang & Y. Chen, “High-temperature oxidation process analysis of $MnCo_2O_4$ coating on Fe-21Cr alloy”, international journal of hydrogen energy, Vol. 36, pp. 5611-5616, 2011.
- [10] J. Prakash & S. Buddhudu, “Synthesis and analysis of $LiNbO_3$ ceramic powders by co-precipitation method”, Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 50, pp. 320-324, 2012.
- [11] P. Lesani, A. Babaei, A. Ataie & E. Mostafavi, “Nanostructured $MnCo_2O_4$ synthesized via co-precipitation method for SOFC interconnect application”, International Journal of Hydrogen Energy, 2016
- [۱۲] م. جعفری و س.ع. حسن زاده تبریزی، “بررسی پارامترهای موثر در سنتز نانو کریستال‌های اسپینل $CoAl_2O_4$ به روش پلی اکریل آمید”، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۳، صفحه ۱۹۱-۱۹۷ پاییز ۱۳۹۴.
- [13] Z. Yang, G. Xia, S. P. Simner & J. W. Stevenson, “Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 152A, pp. 1896-1901, 2005.
- [14] F. Borges, D. Melo, M. Camara, A. Martinelli, J. Soares, J. De Araujo & et al., “Magnetic behavior of nanocrystalline $MnCo_2O_4$ spinels”, Journal of

ترتیب به دلیل نفوذ کمتر اکسیژن به سطح فولاد، میزان اکسید کمتری در سطح فولاد شکل می‌گیرد. با توجه به نتایج آنالیز EDS، مشخص شد که در دمای بالا و با نفوذ خارجی عناصری مانند Mn، Cr و Fe از فولاد، و نفوذ داخلی Mn و Co از پوشش، ناحیه اسپینل مخلوط شکل می‌گیرد. تصاویر میکروساختاری سطح نمونه پوشش داده شده با پیش‌سازه نشان داد که امکان ایجاد ترک‌های درون دانه‌ای در سطح پوشش وجود دارد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تهران، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و سازمان انرژی‌های نو ایران (سانا) از این تحقیق را تشکر و قدردانی می‌کنند.

۶- مراجع

- [1] T. X. Nguyen, “Spinel oxide protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects”, 2013.
- [۲] ل. رضازاده، ز. همنبرد، س. باغشاهی و ا. نوزاد گلی کند، “بررسی ویژگی‌های درزگیرهای شیشه-سرامیک متعلق به سیستم BaO- B_2O_3 - SiO_2 مورد کاربرد در پیل‌های سوختی اکسید جامد”، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۸، شماره ۳، صفحه ۵۳-۶۳ پاییز ۱۳۹۳.
- [3] N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey & W. Chen, “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.
- [4] K. Wang, Y. Liu & J. W. Fergus, “Interactions between SOFC interconnect coating materials and chromia”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 94, pp. 4490-4495, 2011.
- [5] P. Gannon, V. I. Gorokhovskiy, M. Deibert, R. J. Smith, A. Kayani, P. White & et al., “Enabling inexpensive metallic alloys as SOFC interconnects: An investigation into hybrid coating technologies to deposit nanocomposite functional coatings on

magnetism and magnetic materials, Vol. 302, pp. 273-277, 2006.

[15] N. Hosseini, M. Abbasi, F. Karimzadeh & G. Choi, "Development of $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects", Journal of Power Sources, Vol. 273, pp. 1073-1083, 2015.

[16] C. Yu, P. Sun, P. Kao & C. Chang, "Evolution of microstructure during annealing of a severely deformed aluminum", Materials Science and Engineering, Vol. 366A, pp. 310-317, 2004.

۷- پی نوشت

- [1] Yang
- [2] Screen Print
- [3] Lesani
- [4] Terpeneol
- [5] Energy Dispersive X-Ray Analysis
- [6] Plate-Like
- [7] Polyhedral
- [8] Wang
- [9] Yu

Archive