# بررسی رفتار اسپینل منگنز کبالتایت به عنوان پوشش صفحات اتصالدهنده پیل سوختی اکسید جامد

يوريا لساني'، عليرضا بابائي'\*، ابوالقاسم عطائي"

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

#### چکیدہ

در این پژوهش نانوذرات اسپینلی منگنز کبالتایت (MnCo2O4) با استفاده از روش شیمیایی همرسوبی تهیه شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که با کلسیناسیون در دمای C°۰۰۰ شکل گیری فاز اسپینلی کامل شد. با توجه به تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی (XRD) از پودرهای ماده اسپینلی مشخص شد که با افزایش دمای کلسیناسیون از ۳۵۰ به C°۰۰۰، اندازه ذرات با قطر m۸ ۸۴ و ضخامت mm (FESEM) از پودرهای ماده اسپینلی مشخص شد که با افزایش دمای کلسیناسیون از ۳۵۰ به C°۰۰۰، اندازه ذرات با قطر m۸ ۸۳ و ضخامت mm (RESEM) به ذراتی با اندازه متوسط mμ ماد تغییر می کند. در ادامه با پوشش دهی پودرهای پیش سازه و کلسینه شده بر سطح فولاد زنگ نزن فریتی (AISI430)، مشخص شد که استفاده از پودش با تراکم مناسب روی سطح فولاد ایجاد کرده است. همچنین این پوشش مانع از نفوذ به خارج کروم موجود در فولاد زیرلایه می شد که با افزایش با تراکم مناسب روی سطح فولاد ایجاد کرده است. همچنین این پوشش مانع از نفوذ می می در جرک روم موجود در فولاد زیرلایه می شد. ناد می مانع از نفوذ می ماند که استفاده از پودر پیش سازه و نفوذ (IS)، مشخص شد که استفاده از پودر پیش سازه، پوششی با تراکم مناسب روی سطح فولاد ایجاد کرده است. همچنین این پوشش مانع از نفوذ می مالیز از می در مای کسی در این و شش مانی از رژی پر تو ایکس (EDS)، مشخص شد که در از نفوذ عناصری ماند از روش شی بازی پر تو ایکس (علی محود در فولاد زیرلایه نمان و زیرلایه، ناحیه اسپینل مخلوط در حد فاصل پوشش و زیرلایه شکل می گیرد. علت کاهش عنصر کبالت موجود در ناحیه پوششی را می توان به نفوذ این عنصر از پوشش به داخل ساختار زیرلایه نسبت داد. تصاویر می گیرد. علت کاهش عنصر کبالت موجود در ناحیه پوششی را می توان به نفوذ این عنصر از پوشش به داخل ساختار زیرلایه نسبت داد. تصاویر می گیرد. علت کاهش عنصر کبالت موجود در ناحیه پوششی را می توان به نفوذ این عنصر از پوشش به داخل ساختار زیرلایه نسبت داد. تصاویر می گیرونی از سوخ زیرلایه نون از می می توان به نفوذ این عنصر از پوشش به داخل ساختار زیرلایه نود. در حدود می می می به می نوان به زمان نامناسب تفجوشی، عدم انطباق ضریل ایسیال حرارتی لایه اسپینلی با زیرلایه و نش ناشی از تشکیل اکسید آهن اشاره کرد.

#### واژههای کلیدی:

منگنز كبالتايت، اسپينل، همرسوبي، پوشش، پيل سوختي اكسيد 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 کبالتایت، هدایت الکتریکی بسیار مناسب این پوشش (۶۰۶/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 توليد مواد با اندازه ذرات نانو، مساحت ويژه بالا، احتياج به دماي 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' و همکارانش [۱۳] به بررسی رفتار پوشش اسپینلی Mn-Co در دمای C°۸۰۰ پرداختند. ماده اسپینلی با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده و با به کارگیری از روش چاپ صفحهای٬، فرآیند پوشش دهی صورت گرفته بود. نتایج حاصل نشان داد که پوشش اعمالی، هدایت الکتریکی زیرلایه را بهبود بخشیده و با تشکیل لایه اکسیدی با ضخامت حدود μm، به عنوان مانعی در برابر نفوذ کروم عمل کرده است. همچنین اسپینل MnCo<sub>2</sub>O4 با استفاده از روش هم-رسوبی توسط لسانی و همکارانش [۱۱] سنتز شد و پس از بهینه سازی شرایط سنتز و مشخصه یابی پودرهای سنتز شده، خواص پوششي آن به عنوان پوشش صفحات اتصالدهنده مورد بررسي قرار گرفت.

در تحقیقی دیگر با استفاده از روش چاپ صفحهای، اسپینل MCO آلاییده شده با Fe بر سطح فولاد کروفر 22 APU، پوشش دهی شد [۳] و در نهایت پوششی با ضخامت μ۰۹ در دمای ۵°۸۰۰ 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 پوشش دهی اسپینل منگنز کبالتایت روی یک لایه کرومیا، به بررسی نحوهی نفوذ عناصر منگنر و کبالت به سمت لایه اکسیدی و نفوذ کروم در جهت پوشش پرداخته شده است. در

این میان پیل.های سوختی اکسید جامد به دلیل بازدهی بالا و امکان استفاده از هیدروکربن ها به عنوان سوخت، مورد توجه قرار گرفتهاند. ساختار اصلی این دسته از پیل های سوختی از آند، کاتد، الکترولیت و صفحات اتصالدهنده تشکیل شده است. به طور متوسط یک پیل سوختی اکسید جامد توانایی تولید W/cm<sup>2</sup> ۱٫۱ انرژی الکتریکی را دارد، به همین منظور صفحات اتصال-دهنده، پیل.های زیادی را در یک سری الکتریکی به یکدیگر متصل مينمايند تا توان بالاتري از پيل كسب شود [۱-۲]. در بين مواد موجود برای ساخت صفحات اتصالدهنده، مواد فلزی و به ویژه فولادهای زنگ نزن فریتی از اهمیت ویژهای برخوردار هستند. از مزایای اتصالدهندههای فلزی می توان 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 (Cr2O3) بر روی سطح فولاد شکل می گیرد [۴]. در اثر رشد بیش از حد این لایه در شرایط کاری، تجمع تنش های کششی و فشاری موجب ترکدار شدن و پراشیده شدن لایه اکسیدی کرومیا خواهد شد. همچنین در اثر واکنش لایه اکسیدی کرومیا با مولکول های آب و اکسیژن موجود در اتمسفر، CrO<sub>2</sub> یا CrO<sub>2</sub>(OH) تولید می شود. این بخارات با نشستن در فصل مشترک کاتد و الکترولیت موجب كاهش بازدهي پيل سوختي خواهند شد [۵-۴]. با اعمال يك لايه پوششی پیوسته بر روی سطح صفحات اتصالدهنده فولادی می توان از تبخیر کروم و تشکیل اکسید کروم بر روی سطح کاتد جلوگیری کرد. یکی از گزینه های مناسب برای ایجاد پوشش صفحات اتصالدهنده، استفاده از ترکیب MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MCO) با ساختار بلوری اسپینلی مکعبی است [۸-۲]. از جمله خواص پوشش منگنز كبالتايت مي توان به تطابق ضرايب انبساط حرارتی (CTE) پوشش و فولاد زنگ نزن فریتی و سازگاری شیمیایی با سایر اجزای پیل سوختی اشاره کرد [۱, ۳, ۹]. نکته

محدوده دمایی C<sup>°</sup>۸۰۰-۸۰۰، 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 کبالتایت تحت شرایط بهینه گزارش شده پیشین [۱۱]، عملکرد آن به عنوان پوشش صفحات اتصال دهنده 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 پوشش دهی پودرهای پیشسازه و کلسینه شده در دماهای ۳۵۰ و پوشش دهی پودرهای پیش سازه و کلسینه شده در دماهای ۳۵۰ و این پوشش ها بر جلوگیری از اکسید شدن فولاد زیرلایه بررسی شد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقيق

جهت تهیه اسپینل منگنز کبالتایت، از مواد اولیه نیترات منگنز (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O ≥ ۹۸٪, ۸, Merck) و نیترات کبالت (AA, Merck) ≤ 94,20,2 (Co(NO<sub>3</sub>)) به ترتیب به مقادیر ۲٫۵۵ و (AAA گرم استفاده شد. همچنین ۲٫۶۸ گرم سدیم هیدروکسید (AAA گرم استفاده شد. همچنین ۲٫۶۸ گرم سدیم هیدروکسید (Intaile قرار گرفت. در ابتدا نیترات منگنز و نیترات کبالت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۲۰۱۱، ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۱۰۰۱، ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۲۰۱۱، ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۲۰۱۱، ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۲۰۱۱، ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۱۰۰ مالی لیتر آب مقطر حل شدند و سپس با نرخ ۲۰۱۰ به مدت ۱۸ ساعت در خشک کن قرار گرفت. به منظور بررسی روند شکل گیری فاز اسپینل منگنز کبالتایت، عملیات کلسیناسیون با اسمدت ۵ ساعت انجام پذیرفت.

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

جدول (۱): تركيب اسمي فولاد زنگ نزن فريتي AISI 430

Fe	Cr	Mn	Мо	Ni	عنصر
A7/77	10/47.	1/941	• / ٣• ١	•/۴۱۸	غلظت
					(%.at)

با مخلوطسازی پودرهای پیش سازه و کلسینه شده در دمای ۳۵۰ (Fuel Cell Materials Co., USA) و °۵۰۰۵ با ترپینول<sup>۴</sup> (Fuel Cell Materials Co., USA) جوهر پوشش تهیه شد و با استفاده از روش چاپ صفحهای قرص های فولادی پوشش دهی گردید. در روش چاپ صفحهای نمونه های فولادی زیر شابلون تراز می شوند و سپس جوهر پوشش پر سطح نمونه ها پوشش داده می شود. در ادامه، نمونه ها طی سیکل چند مرحله ای به مدت ۱۷ ساعت، که شامل گرمایش با نرخ ۲۰۳۱٬۰۰۵ تا دمای ۲°۶۰ و نگهداری به مدت ۱ ساعت و سپس گرمایش با نرخ ۲۰۰۱٬۰۰۲ تا دمای ۲°۰۰۰۱ و نگهداری به مدت ۵ ساعت است، تفجوشی شدند. مورفولوژی سطح و سطح مقطع نمونه های پوشش داده شده با استفاده از FESEM مجهز به مقطع نمونه های پوشش داده شده با استفاده از Materials مجهز به

# ۳- نتایج و بحث ۲-۱- 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 پیشسازه مخلوطی از ترکیبات هگزاگونال

JCPDS No. 073-1133) Mn(OH)<sub>2</sub> و JCPDS ( OO(OH)<sub>2</sub>) ( no. 001-0357 است. بر اساس تصویر میکروسکوپی مشخص میشود که پس از رسوب پیش سازه از محلول، ذرات کوچک هگزاگونال شبه-بشقابی<sup>9</sup> با اندازه

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



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ماده اسپینلی MCO تهیه شده به روش همرسوبی: (الف): پیش سازه کلسینه نشده، کلسینه شده در دماهای، (ب): C°۳۵، (ج): C°۵۰۵ و (د): C°۰۵۰ و (د): C°۰۱

توزیع همگنی از ذرات هگزاگونال بشقابی با اندازه قطر متوسط ۱۴۸ nm و ضخامت ۱۸ nm (نسبت رعنایی ۸٫۲) پس از کلسیناسیون در دمای C°۳۵۰ صورت گرفته است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در دمای C°۵۵۰ در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است. در این شکل مشخص است که پیکهای با کلسینه کردن نمونه در C°۳۵۰، 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. همان طور که مشاهده میشود، رشد و

فولاد افزایش می یابد، 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 می گیرد. 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 می شود، 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 می آید و در پی آن از تشکیل اکسید آهن نیز جلوگیری می شود. از طرفی، عنصر کروم به مقدار اندکی به سطح پوشش نفوذ می کند و در ساختار اسپینلی محبوس می شود، 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 پیش سازه را نشان می دهد. همان طور که مشخص است، پوشش پیش سازه 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 کروی با اندازه متوسط ۵۴ nm، با توزیع همگن در حال شکل گیری است. در شکل ۱ (د) نیز مشاهده می شود که با افزایش دما به C°۱۰۰۰ بر شدت پیکها افزوده شده است که دلیل آن افزایش بلورینگی فاز منگنز کبالتایت 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 می شود، با افزایش دمای کلسیناسیون به C°۱۰۰۰ دانههای چند وجهی<sup>۷</sup> با اندازه متوسط ۱٬۵۲ μm شکل گرفته است. کلسینه نمودن پودر پیش سازه در دمای C° ۲۰۰۰ منجر به شکل گیری و بلوری شدن کامل اسپینل تکفاز MCO شده و با توجه به تصویر مشخص است که هیچ گونه 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، ساختاري متراكم ايجاد كرده اند.

## ۲-۳- 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 پوشش دهی و تفجوشی، در هر سه نمونه پوشش داده شده با پودرهای پیش سازه و کلسینه شده در دماهای ۳۵۰ و ۲°۵۰۰ تغییراتی صورت می گیرد. در نزدیک ترین لایه در سمت فولاد، اکسید کروم (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) با ضخامت تقریبی ۳، ۶ و سلا ۱۰ 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 پوشش دهی 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): پیش سازه، (ب): پودر کلسینه شده در دمای ۲۵ (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی به همراه C3 از سطح مقطع و سطح نمونههای پوشش داده شده با: (الف): پیش سازه، (ب): پودر کلسینه شده در دمای ۲۵ ۵۰۰

بودن ضریب نفوذ Cr و تمایل آن برای قرار گیری در مکانهای اکتاهدرال ساختار اسپینلی، تشکیل این لایه تا حد قابل توجهی از نفوذ کروم جلو گیری می کند [۴]. همچنین Co از ضریب نفوذ بالایی در ساختار اکسیدی برخوردار است. با توجه به تصاویر EDS از سطح مقطع نمونهها مشخص می شود 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 توجیه خواهد شد. یونهای Fe نیز همانند اتمهای Mn با مکانیزم یکسان از لایه Cr2O3 به سمت پوشش حرکت می کنند. 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 پیشسازه

تصاوير ميكروسكپ الكتروني از نواحي مختلف سطح نمونه پوشش داده شده با پیش سازه 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 قسمتي از پوشش تر کهاي درون دانهاي با پهنايي در حدود nm ۱۵۰ ایجاد شده است. طبق بررسی های صورت گرفته مشخص شد که دلایل مختلفی میتواند در شکل گیری اینگونه ترکها نقش داشته باشند. یو<sup>۹</sup> و همکارانش [۱۶] با بررسی زمان تفجوشی نمونهها در اتمسفر اکسیدی به این نتیجه دست یافتند که زمان تفجوشی در شکل گیری ترکهای درون دانهای موثر است. در این یژوهش 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

(Mn, Co, Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

AISI 430

شکل (۳): نمای شماتیک از نحوه قرار گیری پوسته اکسیدی و لایه اسپینل مخلوط بر زیرلایه

مطالعات صورت گرفته نشان میدهد، علیرغم این که لایه اکسیدی کرومیا در مقایسه با سایر لایه های اکسیدی مانند Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مقاومت الکتریکی کمتری دارد، به منظور دستیابی به هدایت الكتريكي مطلوب بايد ضخامت اين لايه كنترل شده باشد. افزایش بیش از حد ضخامت این لایه موجب کاهش هدایت الكتريكي صفحات اتصالدهنده و بازدهي پيل سوختي مي شود [۶-4]. بر این اساس مشخص شد که اعمال پیش سازه 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 یون،های فلزی در لایه - به ترتيب  $D_{Mn} > D_{Co} > D_{Fe} > D_{Cr}$  است و نفوذ يون  $Cr_2O_3$ های فلزی در این لایه از طریق مکانهای <sup>+</sup>Cr<sup>3+</sup> در ساختار Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> صورت می گیرد [۱۵]. در یژوهشی، ونگ<sup>^</sup> و همکارانش [۴] با پوششردهی اسپینل MCO بر سطح لایه اکسیدی کرومیا به بررسی نفوذپذیری عناصر موجود در پوشش و لایه اکسیدی یرداختند. 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 كرده موجب تشكيل لايه اسپينلي Mn, Co, Cr, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) غنی از کروم میشود. با توجه به پایین

ذرات بزرگتری در سطح تشکیل می شوند. بدین ترتیب می توان از تشکیل ترکهای درون دانه ای جلو گیری نمود. دلیل حذف ترکهای 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 m 50 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

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 MCT−۲/۳ Tm رخ میدهد [۱, ۱۶]، در رابطه با ماده اسپینلی MCO (°۲۰۰۲ تهار میرود که فرآیند تفجوشی بین ذرات از محدوده دمای °۳۶۰–۵۴۰ آغاز شود.



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 دانهای و (ج): اکسید آهن در میان پوشش

در شکل ۴ (ج) ناجیهای 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 امر می تواند ناشی از عدم توزیع مناسب موهر پوشش در حین 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 زیرلایه به سطح فولاد نفوذ کرده و پس از واکنش با اکسیژن تشکیل اکسید آهن میدهند. با توجه به مورفولوژی سوزنی شکل بررسی ها نشان می دهد که یکی دیگر از دلایل تشکیل تر که های درون دانه ای، عدم انطباق ضرایب انبساط حرارتی لایه ی 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 میکنند. 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، ترکه هایی در سطح پوشش به وجود آید.

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

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



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

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس زیرلایه پوشش داده شده با پیش-سازه اسپینلی در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد 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.



۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از روش شیمیایی همرسوبی سنتز نانو ذرات اسپینلی MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با موفقیت صورت گرفت. با توجه به نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس مشخص شد که در دمای °۵۰۳ اسپینل منگنز کبالتایت تا حدی متبلور شده و با افزایش دمای کلسیناسیون تا ۲°۰۰۰، شکل گیری فازی کامل شده دمای کلسیناسیون تا ۲°۰۰۰، شکل گیری فازی کامل شده دمای کلسیناسیون تا ۲°۰۰۰، مورفولوژی ذرات از حالت بشقابی، با است. همچنین با کلسیناسیون پودرهای سنتز شده در محدوده دمایی ۲°۰۸–۰۰۰، مورفولوژی ذرات از حالت بشقابی، با نسبت رعنایی ۲۸، به ذرات کروی تغییر خواهد کرد و در نهایت نسبت رعنایی ۲۸، به ذرات کروی تغییر خواهد کرد و در نهایت زنگ نزن فریتی، مشخص شد که پوشش پیشسازه عملکرد زنگ نزن فریتی، مشخص شد که پوشش پیشسازه عملکرد مناسب تری در جلوگیری از نفوذ کروم به سطح فولاد داشته ماست. این پوشش در مقایسه با پوششهایی که پیش کلسینه می-

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized via coprecipitation 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<sub>2</sub>O4 به روش پلی اکریل آمید"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرایندهای 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels", Journal of

ترتیب به دلیل نفوذ کمتر اکسیژن به سطح فولاد، میزان اکسید کمتری در سطح فولاد شکل می گیرد. با توجه به نتایج آنالیز EDS، مشخص شد که در دمای بالا و با نفوذ خارجی عناصری مانند Mn و Fe از فولاد، و نفوذ داخلی Mn و Co از پوشش، ناحیه اسپینل مخلوط شکل می گیرد. 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 توسعهی فناوری نانو و سازمان انرژی های نو ایران (سانا) از این تحقیق را تشکر و قدردانی می کنند.

#### 8- 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 مورد کاربرد در پیلهای سوختی اکسید جامد"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرایندهای 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. Gorokhovsky, 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 Cu<sub>1.3</sub>Mn<sub>1.7</sub>O<sub>4</sub> 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] Terpineol[5] Energy Dispersive X-Ray Analysis
- [6] Plate-Like
- [7] Polyhedral
- [8] Wang