Archive of SID

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
بهمن‌ماه ۱۳۹۴

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

ایجاد و مشخصه یابی پوشش‌های اسپینل $MnCo_2O_4$ اصلاح شده به وسیله منگنز بر روی اتصال دهنده‌های پیل سوختی اکسید جامد

حمیدرضا فرنوش[۱]، امین سیگل[۲]

[۱]. گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان (استادیار)
[۲]. گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان (دانشجوی کارشناسی ارشد)

چکیده

در این پژوهش، پوشش‌های محافظ اسپینل $MnCo_2O_4$ (MCO) اصلاح شده به وسیله Mn بر روی آلیاژ فولاد زنگ نزن SUS430 با استفاده از ترکیب روش های پوشش‌دهی اسپری و تلقیح از طریق محلول نیترات منگنزایجاد شد. پوشش MCO اصلاح شده به عنوان مانع در برابر تبخیر و مهاجرت گونه‌های دارای Cr از سطح اتصال دهنده‌ها عمل کرده و از مسمومیت گاز کروم در پیل سوختی اکسید جامد جلوگیری می کند. از آزمایش‌های اکسیداسیون همدما و غیر همدما در طولانی مدت، برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه (ASR) استفاده شد. پوشش‌ها به وسیله آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنجی تفرق انرژی (EDS) مشخصه‌یابی شد. نتایج آزمون ASR نشان داد که اصلاح ترکیب MCO به وسیله Mn منجر به بهبود هدایت الکتریکی دمای بالای اتصال دهنده‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد؛ اتصال‌دهنده؛ پوشش؛ اسپینل؛ هدایت الکتریکی؛ اکسیداسیون دمای بالا.

[1]. farnoush@kashanu.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

اتصال دهنده‌های فولاد زنگ نزن فریتی به دلیل هزینه پایین، شکل‌پذیری مناسب، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و هدایت یونی پایین به طور گسترده‌ای برای استفاده در پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) به کار می‌روند [۱]. اگر چه مسمومیت کروم و تشکیل $CrO_2(OH)_2$ بر روی کاتد در دمای کاری بالای SOFC باعث افت عملکرد پیل می‌شود [۲, ۳]. همچنین پوسته کرومیای تشکیل شده بر روی اتصال‌دهنده‌ها باعث هدایت الکتریکی پایین و اتلاف توان در طول عملکرد طولانی مدت SOFC می‌شود [۴]. علاوه بر این، کنده شدن پوسته کرومیا بعد از عملکرد طولانی مدت پیل رخ می‌دهد. با اعمال پوشش محافظ بر روی سطح اتصال‌دهنده فلزی می‌توان از مسمومیت کروم و نفوذ اکسیژن به فصل مشترک فلز در دمای بالا، جلوگیری کرد [۵]. اسپینل اکسید منگنز کبالت (MnCo2O4) به علت داشتن هدایت الکتریکی مناسب، ضریب انبساط حرارتی نزدیک به فولاد زنگ نزن و پایداری شیمیایی در محیط اکسیدی یکی از پرکاربردترین پوشش‌های مورد استفاده در اتصال دهنده‌های فلزی SOFC است [۵]. با این حال به دلیل طبیعت هدایت یونی ترکیبات اسپینلی، تشکیل پوسته کرومیا به طور کامل قابل جلوگیری نیست. علاوه بر این رشد پوسته کرومیا می‌تواند حفراتی را در فصل مشترک فلز/پوسته به وجود آورد و در ادامه به ترک خوردن پوسته و جدا شدن آن با افزایش تنش‌های حرارتی همراه شود. [۵].

در این پژوهش، پوشش اسپینل اکسید منگنز کبالت (MCO) اصلاح شده به وسیله Mn به منظور بهبود هدایت الکتریکی و مقاومت اکسیداسیون اتصال دهنده‌ها در دمای بالا برای استفاده در SOFC ایجاد شد. اضافه شدن کاتیون‌های Mn به ساختار MCO می‌تواند، سینترپذیری، هدایت اکتریکی و ضریب انبساط حرارتی پوشش را اصلاح کند. پوشش اسپینل اکسید منگنز کبالت (MCO) اصلاح شده به وسیله Mn از طریق ترکیب روش های پوشش‌دهی اسپری و تلقیح از طریق محلول نیترات منگنزایجاد شد. همچنین از آزمون اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه (ASR) برای بررسی اکسیداسیون طولانی مدت پوشش‌ها استفاده شد.

مواد و روش تحقیق

آلیاژ SUS430 با ابعاد mm^3 ۱×۱۰×۲۰ برش داده شده و به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. سطح زیرلایه به وسیله کاغذ کاربید سیلیسیوم با شماره ۱۲۰۰-۸۰۰ پولیش داده شد و به دنبال آن جداسازی آلودگی از سطح داخل استون به وسیله تمیزکننده آلتراسونیک و در نهایت شستشو آب مقطر و اتانول قبل از هر استفاده انجام شد. پودر اسپینل منگنز کبالت ($MnCo_2O_4$, Fuel Cell Materials Co.) با اتانول و مواد چسب (PVB و تولوئن) مخلوط شد. ترکیب دوغاب اسپری پوشش با نسبت وزنی اسپینل:چسب: اتانول = ۰/۶ : ۰/۱ : ۱ انتخاب شد. سپس دوغاب اسپری برای مدت ۲۴ ساعت بر روی جارمیل قرار گرفت. پوشش دهی اسپری به وسیله پیستوله (SPARMAX DH 115، با قطر نازل ۰/۳ میلی متر) و کمپرسور هوا (SPARMAX #A1) تحت فشار ۲۰ Psi انجام شد. فاصله نازل از سطح زیرلایه در ۶ الی ۱۰ سانتی متری نگه داشته شد. پوشش دهی اسپری روی هر دو سطح نمونه ها برای ۴ مرتبه در جهات عمودی و افقی انجام شد. سپس نمونه های پوشش داده شده، به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق خشک شده و به دنبال آن سوزاندن چسب در مرحله آخر در دمای ۴۳۰ °C برای

www.SID.ir

Archive of SID

مدت ۱۰ ساعت انجام شد. به منظور چگالش پوشش‌ها، تف جوشی در محیط محافظت شده با آرگون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۴ ساعت انجام شد. برای تلقیح منگنز داخل ساختار پوشش از محلول ۰/۱ M نیترات منگنز آبدار ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$, 99%, MERCK) استفاده شد. بعد از تلقیح، نمونه‌ها بار دیگر به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰۰ °C عملیات حرارتی شدند. فرآیند تلقیح و عملیات حرارتی پس از آن، برای ۴ بار تکرار شد. ساختار کریستالی و فازها به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips X'pert Pro) با استفاده از طول موج Cu-Kα در محدوده‌ی °80-10=2θ با گام °۰/۰۲ در زمان شمارش یک ثانیه مشخصه یابی شد. همچنین ریزساختار و ترکیب پوشش‌های اکسید اسپینل منگنز کبالت (MCO) و تلقیح داده شده به وسیله منگنز (MnMCO) به‌وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA\\TESCAN) مجهز به طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) بررسی شد. اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه (ASR) برحسب زمان و دما برای نمونه های پوشش داه شده و فاقد پوشش با استفاده از روش چهار نقطه‌ای تحت ولتاژ DC و چگالی جریان ثابت $0/5\ Acm^{-2}$ در هوا انجام شد (شکل ۱). چسب و سیم نقره بین مش‌های نقره و سطح پوشش داده شده جهت بهبود تماس به کار برده شد. علاوه براین، بار مکانیکی ۰/۲ MPa برای اطمینان از تماس بهتر بین اجزاء مختلف اعمال شد. برای آزمایش ASR از پروفیل دما شامل حرارت دهی تا دمای ۸۰۰ °C با سرعت ۱۸۰ °C/h و نگهداری در دمای ۸۰۰ °C برای ۲۵۰ ساعت استفاده شد. پس از آن به منظور بررسی وابستگی مقاومت الکتریکی به دما، مرحله به مرحله دما ۵۰ °C با سرعت ۱۸۰ °C/h کاهش یافت و برای ثبات دمای کوره و پایداری اندازه مقاومت سطحی ویژه، در هر مرحله به مدت ۱ ساعت نگهداری شد.

نتایج و بحث

نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های MCO و MnMCO بعد از ۲۵۰ ساعت نگهداری در دمای ۸۰۰°C در شکل ۲ نشان داده‌شده است. پیک‌های پراش شامل فاز اکسید اسپینل منگنز-کبالت به‌صورت مکعبی برای ترکیب $MnCo_2O_4$ (نمونه MCO) و ترکیب فازهای اکسید اسپینل منگنز-کبالت به‌صورت تتراگونال و مکعبی برای نمونه MnMCO است. هیچ پیکی برای فازهای ثانویه یا ناخالصی مشاهده نشد و این موضوع دوپ شدن عنصر Mn را به ساختار اسپینل تأیید می‌کند. برای نمونه MCO پیک مربوط به فاز اسپینل با ساختار مکعبی در $2\theta = 18/6^{o}$ برای صفحه (۱۱۱) ظاهر شده است. در مقابل برای نمونه MnMCO پیک مربوط به ساختار تتراگونال در $2\theta = 32/8^{o}$ برای صفحه (۱۱۳) آنرا از نمونه MCO متمایز می‌کند. این به آن معناست که افزودن منگنز به ترکیب $MnCo_2O_4$، باعث تشکیل فاز اسپینل با ساختار بلوری تتراگونال می‌شود.

شکل ۳ (الف) مورفولوژی و ریزساختار از سطح نمونه‌های MCO و MnMCO بعد از ۲۵۰ ساعت نگهداری در دمای ۸۰۰°C را نشان می‌دهد. ریزساختار سطحی هر دو نمونه دلالت بر ایجاد پوشش نسبتا یکنواخت و بدون ترک دارد. اگر نقاط سیاهرنگ موجود در ریزساختار به عنوان تخلخل در نظر گرفته شود، می‌توان مشاهده نمود که با افزودن منگنز به ترکیب

www.SID.ir

Archive of SID

$MnCo_2O_4$ از تخلخل کاسته می‌شود که این موضوع سینترپذیری بالای ساختار پوشش MnMCO را در مقایسه با پوشش MCO تأیید می‌کند. طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) برای عناصر منگنز، کبالت و اکسیژن در شکل ۳ (ب) نشان داده‌شده است. بر اساس آنالیز تفکیک انرژی (EDS)، درصد عنصر منگنز در سطح پوشش MnMCO در مقایسه با نمونه MCO افزایش یافته است و همچنین اثری از عناصر Cr و Fe به صورت ترکیبات اکسیدی (Cr_2O_3 و Fe_2O_3) در آنالیز عنصری از سطح نمونه‌ها مشاهده نشد.

مهمترین موضوع در مورد مواد اتصال‌دهنده فلزی، مقاومت به اکسیداسیون پایین در مدت زمان طولانی عملکرد پیل سوختی اکسید جامد است. مطالعه هدایت الکتریکی و رشد پوسته اکسیدی بر روی اتصال‌دهنده به وسیله آزمون اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه (ASR) انجام می‌شود. مقدار ASR (بر حسب $m\Omega\ cm^2$) نمونه‌ها بر اساس رابطه اهم محاسبه می‌شود [۶]:

$$ASR = V \times S / 2I \qquad (۱)$$

که در آن V ولتاژ، I جریان اعمالی و S مساحت سطح تماس نمونه است. ضریب ۱/۲ نشان دهنده سهم یک طرف از سطح پوشش داده شده در محاسبه ASR است. تغییرات ASR با زمان اکسیداسیون در دمای ۸۰۰°C برای نمونه‌های بدون پوشش، MCO و MnMCO در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. افزایش مقدار ASR به دلیل رشد پیوسته پوسته اکسیدی بر روی سطح زیرلایه است. نمونه MnMCO کمترین مقدار ASR ($۵/۸۳\ m\Omega\ cm^2$) در مقایسه با نمونه MCO ($۱۳/۸\ m\Omega\ cm^2$) و نمونه بدون پوشش ($۱۳۷\ m\Omega\ cm^2$) است. هدایت الکتریکی بالای نمونه MnMCO می‌تواند به دلیل چسبندگی مناسب پوسته اکسیدی و چگالی بالای آن بعد از اکسیداسیون دمای بالا باشد، در حالی که هدایت الکتریکی زیرلایه بدون پوشش به شدت تضعیف می‌شود. همچنین در مقایسه با نمونه MCO، هدایت یونی پایین نمونه MnMCO اثر مطلوبی بر کاهش ضخامت پوسته اکسیدی تشکیل شده در زیر سطح دارد. اسپینل اکسید منگنز-کبالت دارای هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به اکسید کروم است.

شکل ۴ (ب) منحنی‌های غیر هم دمای تغییرات ASR بعد از ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. لگاریتم ASR/T به صورت خطی با معکوس دما (1/T) تغییر می‌کند که نشان دهنده رفتار آرینیوسی هدایت الکتریکی نمونه‌ها است [۶]:

$$ASR / T = A \exp(E_a / kT) \qquad (۲)$$

که در آن A ضریب ثابت، T دمای مطلق، E_a انرژی فعالسازی و k ثابت بولتزمن است. انرژی فعالسازی از شیب نمودارهای خطی در شکل ۴ (ب) محاسبه شد. مقدار بالای انرژی فعالسازی ۶۴ kJ/mole برای نمونه MnMCO نشان دهنده هدایت الکتریکی بالاتر آن در گستره دمایی ۵۰۰ الی ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است که با مقدار ۲۸/۵ kJ/mole برای SUS430 قابل مقایسه است. هدایت الکتریکی در اسپینل ها بر پایه منگنز-کبالت به‌وسیله‌ی مکانیزم تبادل جفت‌های Mn^{3+}/Mn^{4+} در مکان‌های اکتاهدرال انجام می‌شود [۷]. افزوده شدن منگنز به ترکیب منگنز-کبالت (نمونه MnMCO) نه‌تنها منجر به تشکیل

www.SID.ir

Archive of SID

کاتیون‌ها با ظرفیت‌های چند گانه در مکان‌های اکتاهدرال می‌شود بلکه باعث تبدیل Mn^{2+}و Mn^{3+}به Mn^{3+} و Mn^{4+} با توجه به رعایت محدودیت بار خنثی می‌شود. درنتیجه، حضور کاتیون‌ها با ظرفیت‌های چندگانه در مکان‌های اکتاهدرال، هدایت الکتریکی را تسهیل می‌کند.

نتیجه‌گیری

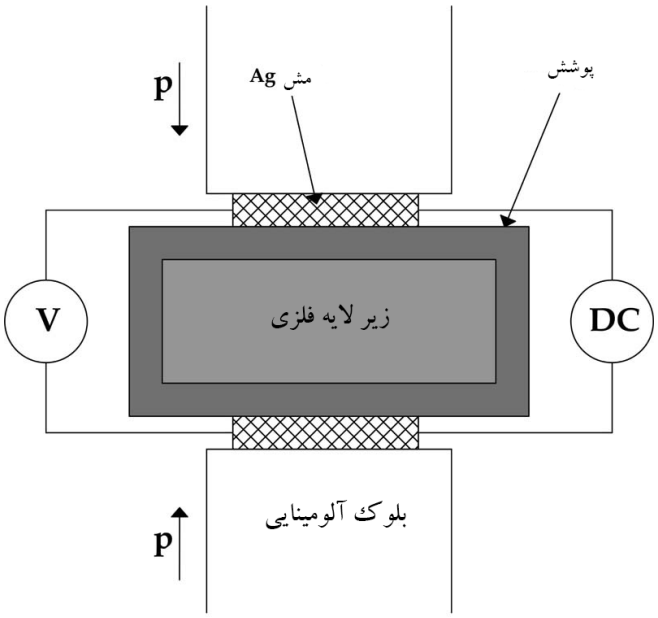
از ترکیب روش‌های پوشش‌دهی اسپری و تلقیح ازطریق محلول نیترات منگنز برای ایجاد پوشش اصلاح شده اسپینل اکسید منگنز-کبالت بر روی اتصال‌دهنده آلیاژ SUS430 استفاده شد. بعد از اکسیداسیون در دمای ^{o}C ۸۰۰ برای مدت زمان ۲۵۰ ساعت، مقدار ASR برای نمونه MnMCO $\Omega\ cm^2$ به دست آمد که در مقایسه با آلیاژ SUS430 ($\Omega\ cm^2$) کاهش قابل توجهی داشته است. هدایت الکتریکی بالای نمونه پوشش اصلاح شده MnMCO آن را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای پوشش محافظ اتصال دهنده‌های مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد مطرح می‌کند.

مراجع

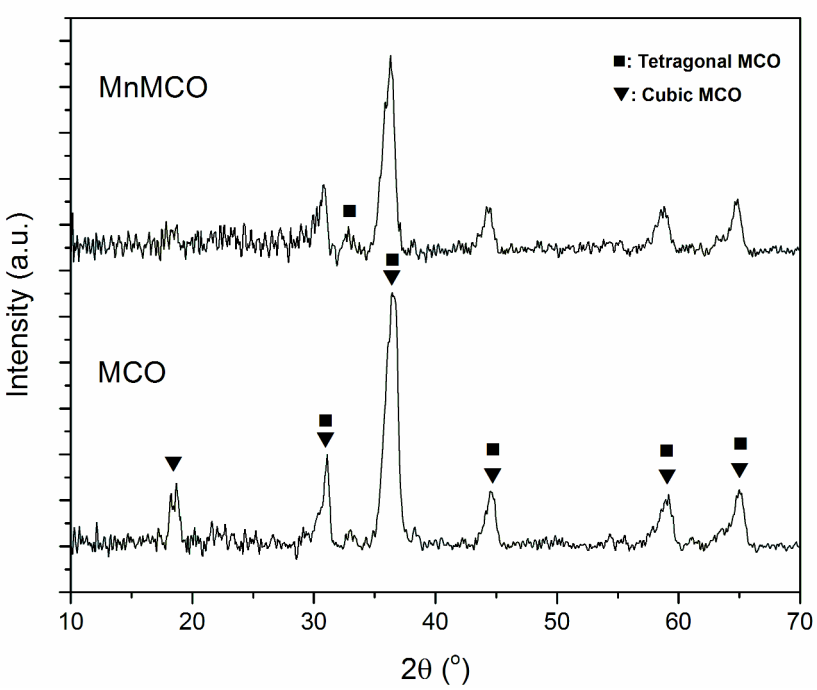
1. J. Wu and X. Liu, "Recent Development of SOFC Metallic Interconnect", Journal of Materials Science & Technology, 26, 2010, 293-305.
2. H. R. Farnoush, H. Abdoli and S. Bozorgmehri, "Cu-Doped Nano- La0.8Sr0.2MnO3 Protective Coatings on Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell Application", Procedia Materials Science, 11, 2015, 628-33.
3. S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins and M. Sennour, "Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys", Journal of Power Sources, 171, 2007, 652-62.
4. K. H. Jo, J. H. Kim, K. M. Kim, I.-S. Lee and S.-J. Kim, "Development of a new cost effective Fe–Cr ferritic stainless steel for SOFC interconnect", International Journal of Hydrogen Energy, 40, 2015, 9523-9.
5. N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey and 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, 195, 2010, 1529-42.
6. P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola and S. Fontana, "ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects", Surface and Coatings Technology, 202, 2007, 1221-5.
7. T. Brylewski, W. Kucza, A. Adamczyk, A. Kruk, M. Stygar, M. Bobruk and J. Dąbrowa, "Microstructure and electrical properties of Mn1+xCo2−xO4 (0≤x≤1 (٥.spinels synthesized using EDTA-gel processes", Ceramics International, 40, 2014, 13873-82.

www.SID.ir

Archive of SID



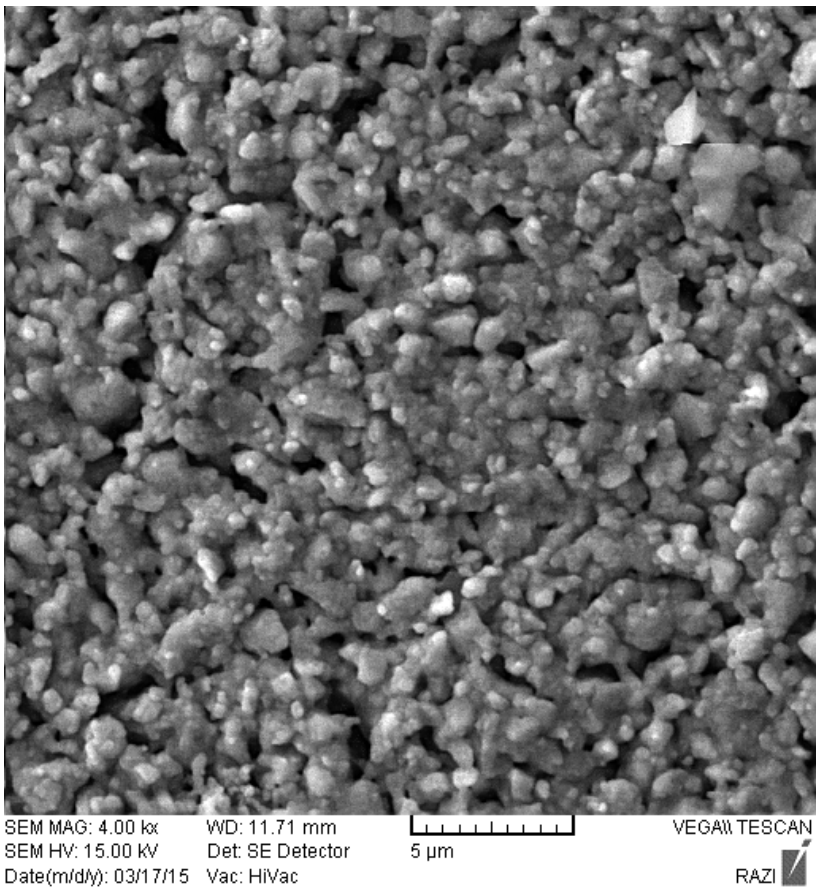
شکل ۱: تصویر شمایی از آزمون اندازه‌گیری مقاومت سطحی ویژه.

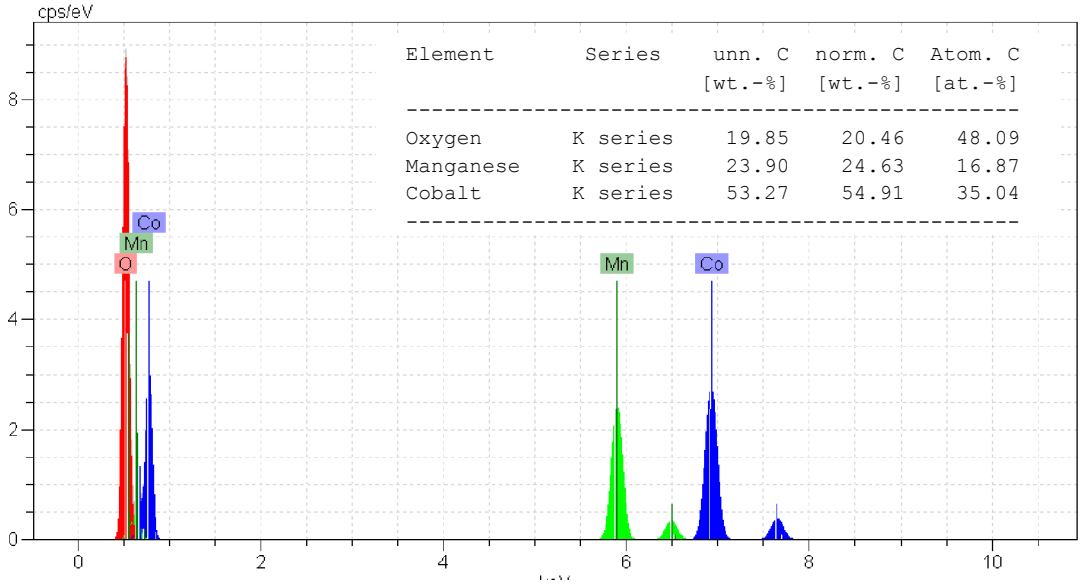


شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های MCO و MnMCO بعد از ۲۵۰ ساعت نگهداری در دمای ۸۰۰ °C.

www.SID.ir

Archive of SID

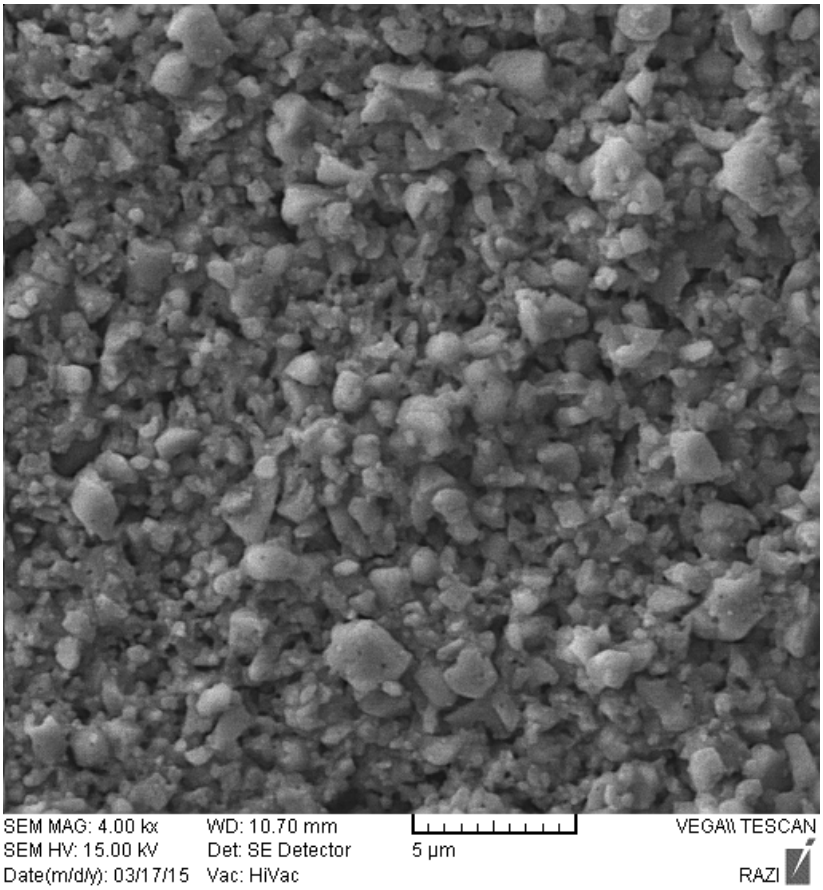


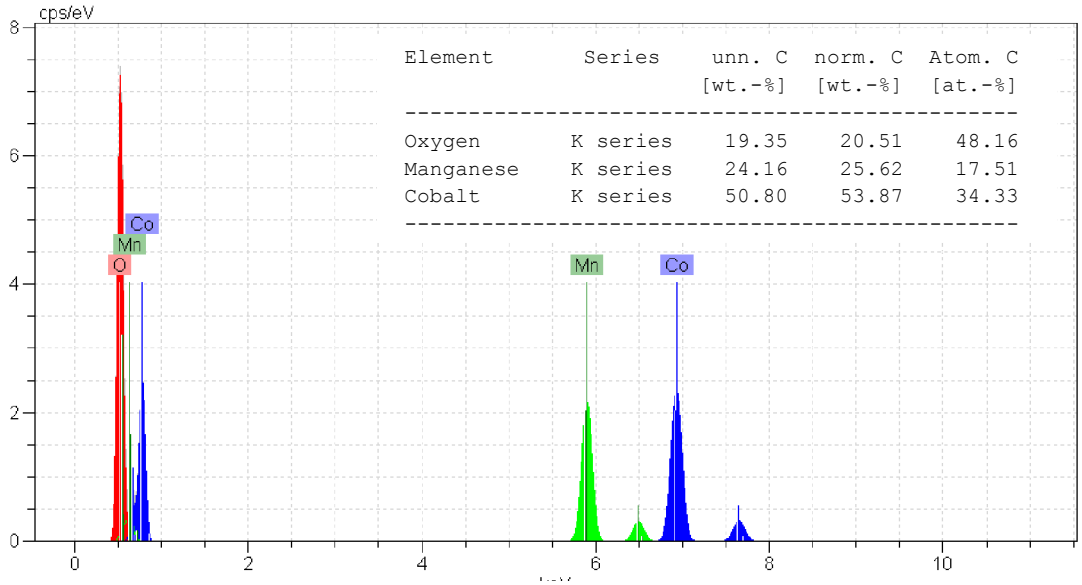


(الف)

www.SID.ir

Archive of SID



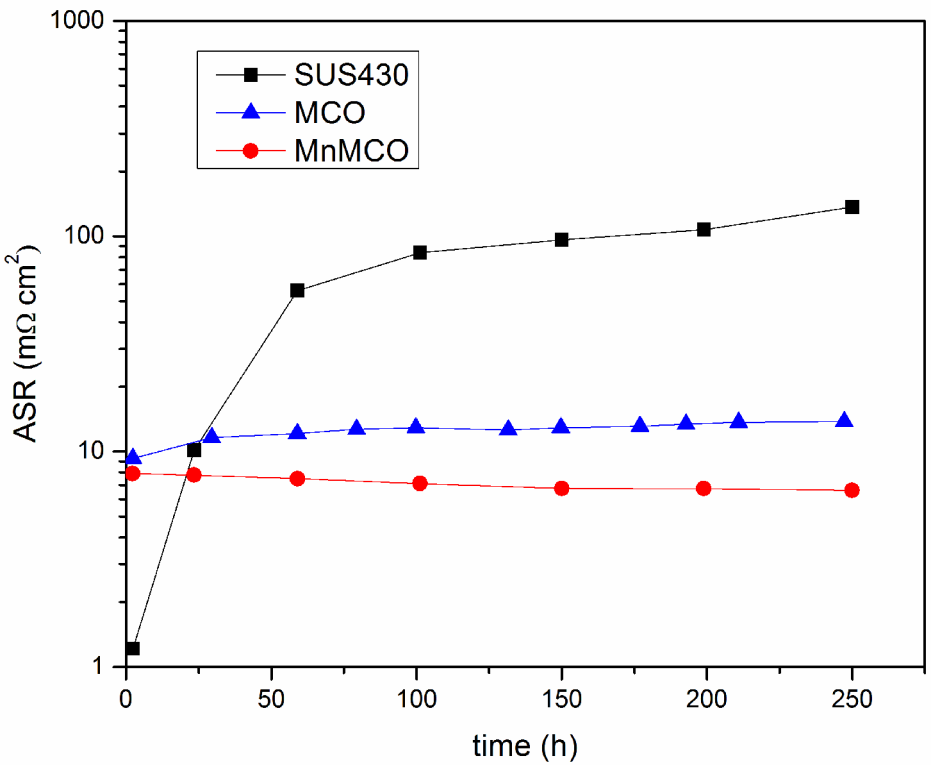


(ب)

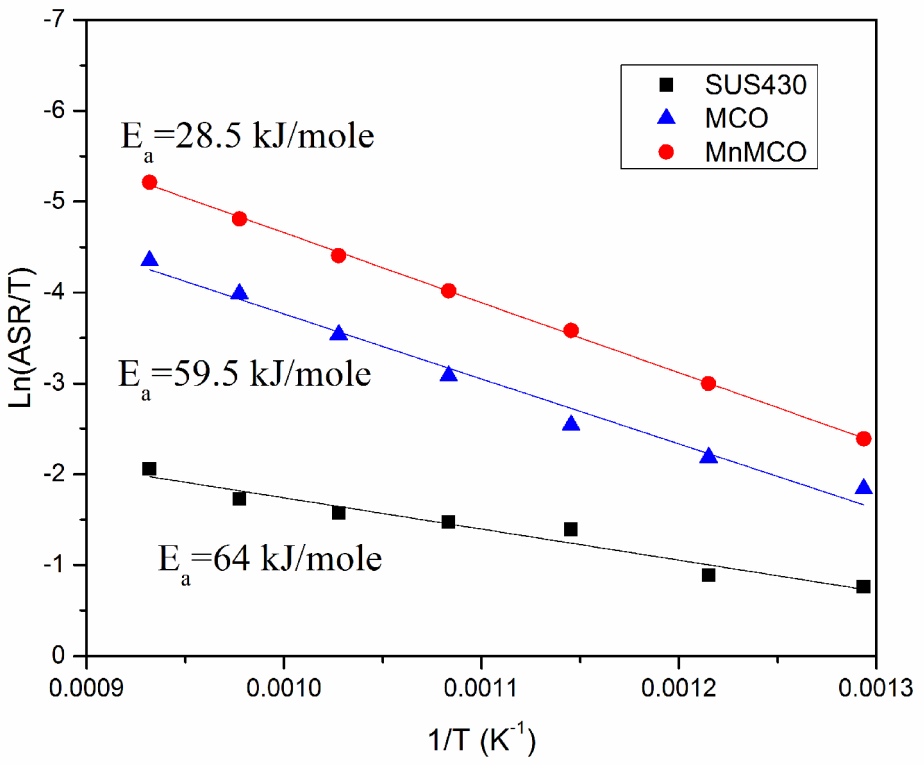
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی از سطح نمونه‌های (الف) MCO و (ب) MnMCO بعد از ۲۵۰ ساعت نگهداری در دمای ۸۰۰ °C.

www.SID.ir

Archive of SID



(الف)



(ب)

شکل ۴: مقادیر ASR به صورت تابعی از (الف) زمان و (ب) دما بعد از ۲۵۰ ساعت نگهداری در دمای ۸۰۰ °C.

www.SID.ir

Archive of SID

www.SID.ir