



## ایجاد پوشش اسپینل اکسید منگنز و مس روی فولاد زنگ‌نزن AISI-۴۳۰ از طریق آبکاری پالسی و عملیات حرارتی بعدی جهت استفاده در صفحات اتصال دهنده پیل سوختی اکسید جامد

زهرا رنجبرنوری<sup>۱</sup>، منصور سلطانیه<sup>۲</sup>، سعید رستگاری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. دانشگاه علم و صنعت ایران-دانشکده مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)

<sup>۲</sup>. دانشگاه علم و صنعت ایران-دانشکده مهندسی مواد (استاد)

<sup>۳</sup>. دانشگاه علم و صنعت ایران-دانشکده مهندسی مواد (دانشیار)

### چکیده

فولادهای زنگ‌نزن فریتی گزینه‌ای مناسب برای استفاده به عنوان اتصال دهنده پیل‌های سوختی اکسید جامد هستند، اما با استفاده از اتصال دهنده‌های فولادی در دمای بالا و زمان طولانی کاری پیل سوختی اکسید جامد مشکلاتی ایجاد می‌شود که عبارتند از: مسمومیت کاتد با کروم به واسطه تبخیر کروم و پوسته شدن اکسید سطحی در اثر تنش‌های حرارتی سیکلی. یکی از راه‌حل‌های رفع این مشکلات ایجاد پوششی محافظ/رسانا روی اتصال دهنده می‌باشد. در بین پوشش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند، اسپینل فلزات واسطه خواص الکتریکی بهتری از خود نشان می‌دهند و قابلیت جلوگیری از نفوذ کروم بهتری دارند. از این رو در پژوهش حاضر، به منظور بهبود مشکلات فوق بر روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI-۴۳۰ پوشش فلزی Mn-Cu از طریق آبکاری پالسی ایجاد گردید و سپس به منظور تبدیل لایه‌های فلزی به اسپینل، اکسیداسیون در اتمسفر هوا در  $750^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. نتایج شناسایی فازی از طریق پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل فاز اسپینل  $(\text{Mn,Cu})_2\text{O}_4$  را نشان داد و ارزیابی میکروساختاری مقطع عرضی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS نشان داد که پوشش اسپینل  $(\text{Mn,Cu})_2\text{O}_4$  به طور موثری از نفوذ بیرون کروم جلوگیری کرد، همچنین لایه‌های پوشش چسبندگی خوبی به زیرلایه داشتند.

**واژه‌های کلیدی:** پیل سوختی اکسید جامد، اتصال دهنده، پوشش، آبکاری پالسی، اسپینل اکسید منگنز و مس.

<sup>۱</sup>. Zahra\_ranjbar@metaleng.iust.ac.ir

## مقدمه

مقدمه پیل سوختی وسیله‌ای است الکتروشیمیایی که انرژی شیمیایی سوخت را از طریق انجام واکنش شیمیایی با اکسیژن و یا دیگر عوامل اکسیدکننده، مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۱, ۲]. پیل‌های سوختی انواع مختلفی دارند که اساس کار همه آنها شبیه یکدیگر است و تفاوت اساسی آنها در ویژگی‌های شیمیایی الکترولیت است که در بین آنها پیل سوختی اکسید جامد به علت راندمان و دمای کاری بالاتر، بیشتر مورد توجه است. دمای کاری بالای این نوع پیل سوختی منجر به عدم نیاز به کاتالیست‌های گران قیمت شده است و نیز برای استفاده از سوخت‌های مختلف نیازی به مبدل‌های سوخت ندارد [۲].

تک سلول پیل سوختی شامل آند، کاتد و الکترولیت است که به تنهایی پتانسیل‌های الکتریکی نسبتاً کوچکی (حدود ۰/۷ ولت) تولید می‌کند، بنابراین به منظور جمع‌آوری ولتاژ و توان خروجی مطلوب برای کاربردهای عملی تک سلول‌های پیل سوختی را روی هم و یا به صورت سری کنار هم قرار می‌دهند. برای برقراری ارتباط الکتریکی بین تک سلول‌های همسایه از اتصال دهنده‌های رسانا استفاده می‌شود. در واقع اتصال دهنده، اتصال الکتریکی بین آند یک تک سلول و کاتد تک سلول دیگر را برقرار می‌کند و نیز یک مانع فیزیکی برای جدا سازی و آب بندی دو محفظه (یعنی آند و کاتد) به منظور جلوگیری از اختلاط گازها (مثل اکسیژن و هیدروژن) و جلوگیری از کاهش کاتد یا اکسایش آند به علت نشت می‌باشد. لذا برای انجام وظایف خود باید هدایت الکتریکی بالا، پایداری در هر دو اتمسفر اکسیدکننده و احیاکننده و تطابق ضریب انبساط حرارتی با سایر اجزای پیل سوختی داشته باشد [۳-۵]. همانطور که اتصال دهنده نقش‌های متعددی دارد، مواد مورد نیاز برای اتصال دهنده‌های پیل سوختی اکسید جامد، در میان تمام اجزای پیل، از حساسیت بیشتری برخوردار هستند [۵, ۶]. به طور کلی دو نوع اتصال دهنده سرامیکی و فلزی وجود دارد. اتصال دهنده‌های فلزی مزایای زیادی نسبت به اتصال دهنده‌های سرامیکی دارند از جمله پایداری، هدایت الکتریکی و حرارتی، ساخت آسان و هزینه پایین. در بین اتصال دهنده‌های فلزی، فولاد زنگ‌نزن فریتی به علت هزینه پایین، تطابق ضریب انبساط حرارتی خوب با سایر اجزای پیل سوختی و مقاومت به اکسیداسیون خوبی که دارد، بهترین کاندیدا برای استفاده در اتصال دهنده است [۷-۱۱]. با این وجود مشکل اصلی استفاده از این نوع اتصال دهنده‌ها تبخیر کروم تحت اتمسفر اکسیدکننده در دمای بالا است که منجر به مسمومیت کاتد با کروم و در نتیجه کاهش عملکرد پیل سوختی می‌شود [۶, ۱۲].

اعمال پوشش‌های محافظ روشی مناسب برای کاهش نرخ اکسیداسیون اتصال دهنده‌های فلزی و ممانعت از تبخیر کروم است. این پوشش‌ها باید هدایت الکتریکی بالایی داشته باشند، ضریب نفوذ کروم و اکسیژن در پوشش تا حد امکان کم باشد، ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه باهم تطابق خوبی داشته باشند و از نظر ترمودینامیکی در هر دو اتمسفر اکسیدکننده و احیاکننده در دمای کاری پیل سوختی پایدار باشند [۱۰, ۱۳]. در بین پوشش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند، اسپینل فلزات واسطه خواص الکتریکی بهتری از خود

نشان می دهند و قابلیت جلوگیری از نفوذ کروم بهتری دارند [۱۴]. پتربیک<sup>۱</sup> و لینگ<sup>۲</sup> [۱۳] خواص الکتریکی و حرارتی اسپینل های گوناگون را ارزیابی کردند و گزارش کردند که بیشترین هدایت الکتریکی را اسپینل های اکسید منگنز و مس و اسپینل های اکسید منگنز و کبالت دارند. محققین بیان کرده اند که  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  و  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  (x بین ۱ تا ۱.۵) می توانند پوشش های مناسبی برای اتصال دهنده پیل سوختی باشند [۱۳، ۱۴]. این پوشش ها بر روی زیرلایه فلزی به روش های مختلفی اعمال می شوند که عبارتند از: پاشش حرارتی، آبکاری، رسوب دهی به وسیله لیزر پالسی، سل ژل، پوشش دهی دوغابی، اسکرین پریتنینگ، رسوب شیمیایی بخار، مگنترون اسپاترینگ و ... . اخیراً آبکاری الکتریکی فلزات و به دنبال آن اکسیداسیون به عنوان روشی نوین برای ایجاد پوشش اسپینلی مطرح شده است [۱۴].

هدف از این پژوهش، ایجاد پوشش محافظ/رسانای اسپینل اکسید منگنز و مس بر روی فولاد زنگ نزن فریتی AISI-۴۳۰ از طریق آبکاری پالسی و به دنبال آن اکسیداسیون در دمای بالا است و میکروساختار و ترکیب پوشش ایجاد شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز پراش اشعه ایکس مورد ارزیابی قرار گرفته است.

### مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن فریتی AISI-۴۳۰ با ترکیب شیمیایی ۰.۲۰٪ سیلیسیم، ۰.۴٪ منگنز، ۰.۰۱٪ فسفر، ۰.۵۹٪ نیکل، ۱۵.۵۴٪ کروم و ۸۳.۲۶٪ آهن به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای ایجاد پوشش ورقی از فولاد زنگ نزن فریتی AISI-۴۳۰ با ضخامت ۰.۶ mm به صورت مستطیل هایی با ابعاد  $4 \times 1.5 \text{ cm}^2$  به کار گرفته شد. در مرحله بعد نمونه ها توسط کاغذ سنباده SiC تا شماره ۱۰۰۰ سنباده زده شد. سپس با ۱۰٪ NaOH در دمای  $80^\circ\text{C}$  چربی زدایی شدند و در نهایت در محلول حاوی ۲۰٪  $\text{HNO}_3$  و ۵٪  $\text{HF}$  اسیدشویی شدند. نمونه ها بلافاصله پس از مرحله اسیدشویی و شست و شو با آب مقطر، از طریق آبکاری پالسی در دمای اتاق پوشش داده شدند و پس از آن در دمای  $750^\circ\text{C}$  در اتمسفر هوا اکسید شدند.

آند از جنس پلاتین بود و به همراه الکتروود کاری در یک محفظه قرار داشت. ابتدا مس و سپس منگنز روی سطح فولاد زنگ نزن با نسبت مولار ۲:۳ آبکاری شدند. برای آبکاری مس از حمام سولفات مس حاوی ۱.۵M سولفات مس ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) و ۰.۸M اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) با  $\text{pH} = 1 \pm 0.1$  استفاده شد [۱۵]. دانسیته جریان متوسط  $48 \text{ mA/cm}^2$ ، فرکانس ۱۰۰ Hz و چرخه کاری ۸۰٪ بود.

برای آبکاری منگنز از حمام سولفاتی حاوی ۰.۳M سولفات منگنز ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )، ۱M سولفات آمونیوم  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  و ۰.۳M هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ( $\text{H}_2\text{NO} \cdot \text{HCl}$ ) استفاده شد [۱۶]. pH اولیه حمام  $1 \pm 0.1$  و دانسیته جریان متوسط  $125 \text{ mA/cm}^2$  انتخاب شد. فرکانس ۱۰۰ Hz و چرخه کاری ۸۰٪ بود. نمونه های

<sup>۱</sup> Petric

<sup>۲</sup> Ling

پوشش داده شده به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای  $750^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر هوا اکسید شدند و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، مورد ارزیابی های ریزساختاری و فازی قرار گرفت.

### نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش دار پس از ۲۴ ساعت اکسیداسیون در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر هوا را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه های پوشش داده شده، حضور فاز اسپینل مکعبی  $(\text{Mn,Cu})_2\text{O}_4$  را بعد از ۲۴ ساعت اکسیداسیون در  $750^{\circ}\text{C}$  به عنوان فاز غالب در پوشش نشان داد.

مورفولوژی سطح پوشش اسپینلی اکسید منگنز و مس روی فولاد زنگ نزن AISI-۴۳۰ در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که سطح با کریستال های اکسیدی چگال به خوبی پوشیده شده است. تصویر SEM از سطح پوشش بعد از اکسیداسیون میکروساختار همگنی را نشان می دهد و هیچ ترکی روی سطح پوشش دیده نمی شود.

تصویر میکروسکوپی و نقشه توزیع عناصر در مقطع عرضی نمونه با پوشش اسپینلی اکسید منگنز و مس پس از ۲۴ ساعت اکسیداسیون در  $750^{\circ}\text{C}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. پوشش ایجاد شده چسبندگی خوبی به سطح زیرلایه داشته و هیچ گونه جدایش و ناپیوستگی بین زیرلایه و پوشش حین گرمایش و سرمایش مشاهده نمی شود که به دلیل تطابق خوب ضریب انبساط حرارتی با زیرلایه است. در پوشش تخلخل هایی بسته دیده می شود، که حضور تخلخل در پوشش می تواند مربوط به اثر کرکندال به علت نفوذ به بیرون مس طی اکسیداسیون باشد [۱۵].

نقشه توزیع عناصر در نمونه نشان می دهد که مس و منگنز به خوبی در هم نفوذ کرده اند و لایه پوشش یکنواختی خوبی دارد و می توان گفت طی اکسیداسیون لایه های فلزی، مس نفوذ به بیرون در پوشش منگنز داشته است اما نفوذ به داخل مس زیاد نبوده و منگنز نیز به داخل در میان لایه مس نفوذ کرده است. نقشه توزیع آهن و کروم در مقطع عرضی نشان می دهد که حین اکسیداسیون مقداری آهن به بیرون نفوذ کرده است اما توزیع کروم در سراسر مقطع عرضی ممانعت موثر پوشش اسپینلی را از نفوذ به بیرون کروم نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد مقدار کروم در سطح پوشش تقریباً به صفر رسیده است.

به منظور به دست آوردن داده های کمی از نقاط علامت گذاری شده در شکل ۳ آنالیز نقطه ای با استفاده از EDS تهیه شد و داده ها در جدول ۱ آورده شده است. طبق داده های EDS می توان گفت که تقریباً هیچ کرومی به سطح پوشش نفوذ نکرده است و روشن است که حضور پوشش اسپینل مانع از نفوذ به بیرون کروم شده است. بر اساس جدول ۱، آنالیز نقطه ۱ بیانگر کاهش چشم گیر نفوذ کروم به سطح است و نقطه ۲ تجمع کروم در فصل مشترک پوشش/زیرلایه را نشان می دهد. از آنجایی که حین تبدیل لایه های فلزی به اسپینل در زمان های اولیه که

هنوز اسپینل تشکیل نشده است محافظتی از زیرلایه صورت نمی‌گیرد، زیرلایه اکسید می‌شود و پوسته اکسیدی غنی از کروم در فصل مشترک پوشش/زیرلایه تشکیل می‌گردد [۱۳]. این لایه در آنالیز پراش اشعه ایکس مشاهده نشد که ممکن است به دلیل استحفاظ لایه اسپینل بالایی باشد.

### نتیجه‌گیری

(۱) روش آبکاری الکتریکی و به دنبال آن اکسیداسیون در دمای بالا روشی مناسب برای ایجاد پوشش اسپینل اکسید منگنز و مس روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI-۴۳۰ است و نیز پوشش ایجاد شده چسبندگی خوبی به زیرلایه دارد.

(۲) فاز اسپینل اکسید منگنز و مس پس از ۲۴ ساعت اکسیداسیون لایه‌های فلزی مس و منگنز در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر هوا ایجاد می‌شود.

(۳) حضور پوشش اسپینل اکسید منگنز و مس به طور موثری مانع از نفوذ کروم به بیرون در دمای بالا می‌شود و در نتیجه از کاهش عملکرد پیل سوختی ناشی از مسمومیت کاتد با کروم جلوگیری می‌کند.

### مراجع

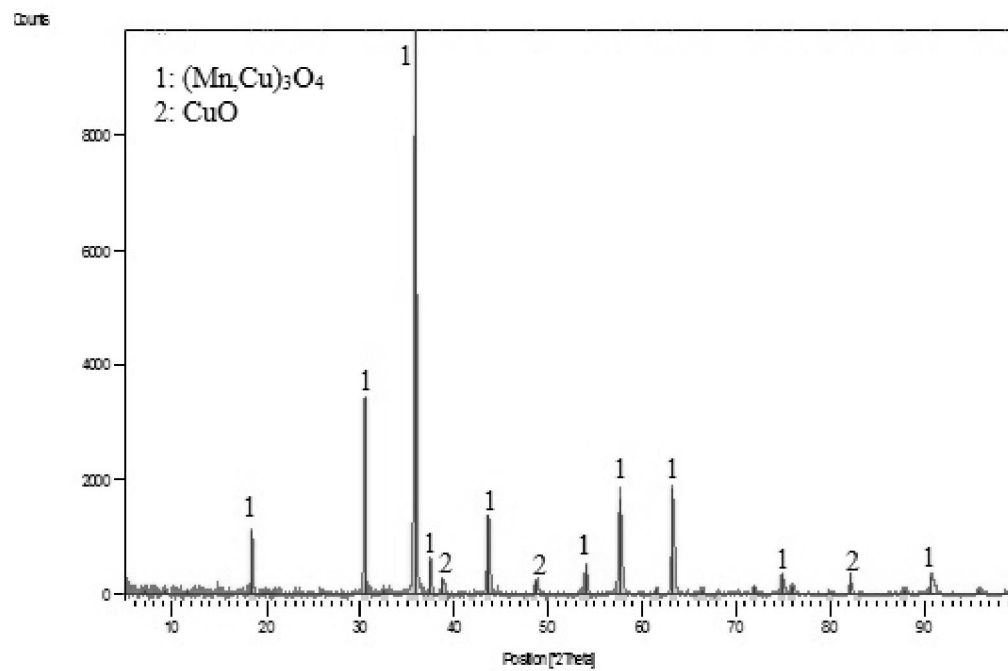
۱. Eg and G. Services, Fuel cell handbook [electronic resource], U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Inc. Morgantown ۲۰۰۴.
۲. S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies," *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, ۱۶, ۲۰۱۲, ۹۸۱-۹۸۹.
۳. J. W. Fergus, "Materials challenges for solid-oxide fuel cells," *JOM*, ۵۹, ۲۰۰۷, ۵۶-۶۲.
۴. A. L. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, and R. Raj, "Flash-sintering of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  spinel for solid oxide fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, ۱۹۶, ۲۰۱۱, ۲۰۶۱-۲۰۶۵.
۵. W. Zhu and S. Deevi, "Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance," *Journal of Materials Research Bulletin*, ۳۸, ۲۰۰۳, ۹۵۷-۹۷۲.
۶. W. Zhu and S. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science and Engineering*, ۳۴۸, ۲۰۰۳, ۲۲۷-۲۴۳.
۷. X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties," *Journal of Solid State Ionics*, ۱۷۶, ۲۰۰۵, ۴۲۵-۴۳۳.
۸. S. Linderoth, "Controlled reactions between chromia and coating on alloy surface," *Journal of Surface and Coatings Technology*, ۸۰, ۱۹۹۶, ۱۸۵-۱۸۹.

۹. S. Linderoth, P. Hendriksen, M. Mogensen, and N. Langvad, "Investigations of metallic alloys for use as interconnects in solid oxide fuel cell stacks," *Journal of materials science*, ۳۱, ۱۹۹۶, ۵۰۷۷-۵۰۸۲.
۱۰. J. Wu and X. Liu, "Recent development of SOFC metallic interconnect," *Journal of materials science & technology*, ۲۶, ۲۰۱۰, ۲۹۳-۳۰۵.
۱۱. Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, and J. W. Stevenson, "Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications," *Journal of the Electrochemical Society*, ۱۵۰, ۲۰۰۳, A۱۱۸۸-A۱۲۰۱.
۱۲. K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. Peck, and R. Weiss, "Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes," *Journal of the Electrochemical Society*, ۱۴۳, ۱۹۹۶, ۳۶۴۲-۳۶۴۷.
۱۳. A. Petric and H. Ling, "Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures," *Journal of the American Ceramic Society*, ۹۰, ۲۰۰۷, ۱۵۱۵-۱۵۲۰.
۱۴. 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*, ۱۹۵, ۲۰۱۰, ۱۵۲۹-۱۵۴۲.
۱۵. M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng, and A. Petric, "Spinel coatings for UNS ۴۳۰ stainless steel interconnects," *Journal of Surface and Coatings Technology*, ۲۰۱, ۲۰۰۷, ۴۶۷۷-۴۶۸۴.
۱۶. Y. Wang, Master Thesis, McMaster University, ۲۰۱۳.

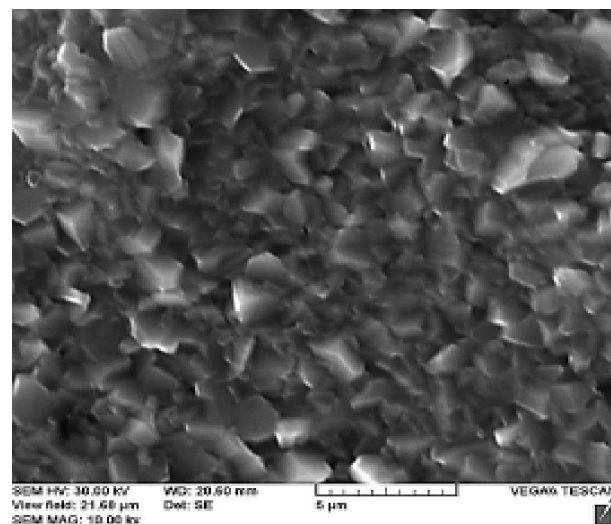
جدول ۱: آنالیز نقطه ای نمونه با پوشش اسپینل اکسید منگنز و مس، نقاط در شکل ۳ نام گذاری شده اند.

نقطه	منگنز		مس		کروم		آهن	
	وزنی %	اتمی %	وزنی %	اتمی %	وزنی %	اتمی %	وزنی %	اتمی %
۱	۴۷۵۱	۵۰.۵۲	۳۲.۴۵	۳۵.۳۰	۰.۴۳	۰.۳۸	۱۶.۲۱	۱۵.۵۰
۲	۷.۸۹	۸.۰۵	۱۶.۵۵	۱۸.۷۶	۴۰.۲۹	۳۷.۳۷	۳۴.۷۱	۳۴.۵۸
۳	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۶۳	۰.۷۲	۱۵.۹۶	۱۴.۸۹	۸۳.۰۷	۸۳.۲۳

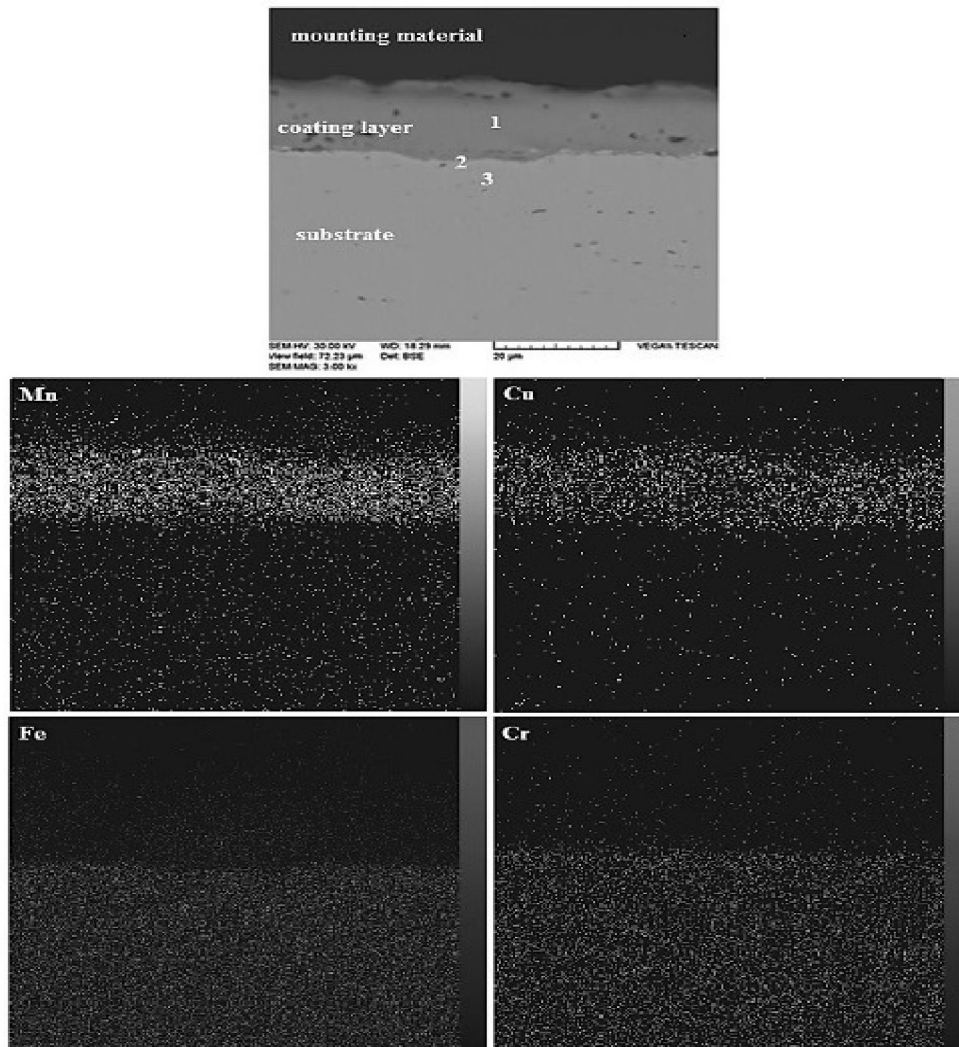
پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با پوشش مس-منگنز پس از ۲۴ ساعت اکسیداسیون در  $750^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۲: مورفولوژی سطح پوشش اسپینلی اکسید منگنز و مس روی فولاد زنگ نزن AISI-۴۳۰.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی و نقشه توزیع عناصر در نمونه با پوشش اسپینل اکسید منگنز و مس.