

بررسی رفتار اکسیداسیون و الکتریکی فولاد AISI 304 پوشش داده شده با کبالت برای کاربرد پیل های سوختی اکسید جامد

محمد رضا عاشور زاده^۱، مرتضی زند رحیمی^{۲*}، هادی ابراهیمی فر^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

*مسئول مکاتبات: M.Zandrahimi@uk.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹)

چکیده: مقاومت به اکسیداسیون و هدایت الکتریکی فولادهای زنگ نزن مورد استفاده به عنوان صفحات اتصال دهنده در پیل های سوختی اکسید جامد را می توان با استفاده از یک لایه پوشش رسانا و محافظ بهبود داد. در این پژوهش فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 در یک مخلوط پایه پودری کبالت به روش سمانتاسیون فشرده پوشش داده شد. از آزمون اکسیداسیون همدمای برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون نمونه های پوشش دار و بدون پوشش استفاده شد. همچنین مقاومت سطحی ویژه (ASR) به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون همدمای در دمای 800°C اندازه گیری شد. میکروساختار لایه پوشش و نمونه های اکسید شده توسط میکروسکوپ الکترونی SEM و دستگاه پراش پرتو ایکس بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه های پوشش داده شده با کبالت مقاومت به اکسیداسیون بهتری نسبت به نمونه های بدون پوشش از خود نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد که افزایش زمان اکسیداسیون موجب افزایش ASR می شود. همچنین لایه پوشش کبالت در طول فرآیند اکسیداسیون همدمای تبدیل به اسپینل های CoCr_2O_4 و Co_3O_4 ، CoFe_2O_4 شد. اسپینل های کبالت مقدار ASR ($27/4\text{m}\Omega\text{ cm}^2$) کمتری را در مقایسه با نمونه بدون پوشش ($60/5\text{m}\Omega\text{ cm}^2$) از خود نشان دادند.

واژه های کلیدی:

پوشش، اکسیداسیون، مقاومت سطحی ویژه (ASR)، فولادزنگ نزن آستنیتی AISI 304، پیل سوختی اکسید جامد.

۱- مقدمه

اتمسفر کاری کاتد و آند، هدایت الکتریکی بالا و تطابق ضریب انبساط حرارتی عالی با سایر اجزا باشند. کاهش دمای کاری پیل های سوختی اکسید جامد به کمتر از 850°C ، استفاده از آلیاژهای فلزی به عنوان صفحات اتصال دهنده را مقدور می سازد. مواد فلزی دارای مزیت هایی شامل: سهولت تولید، هزینه کم، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا هستند. در میان آلیاژهای فلزی،

صفحات اتصال دهنده به عنوان یک جز اصلی در پیل های سوختی اکسید جامد در نظر گرفته می شوند (SOFCs) که به طور فیزیکی گازهای سوختی و اکسید کننده را از هم جدا می کنند. این صفحات گازها را در الکترودها توزیع می کنند و اتصال الکتریکی بین پیل ها را برقرار می کنند. به دلیل دمای کاری نسبتاً بالای این پیل ها، صفحات اتصال دهنده باید دارای خصوصیتی مانند، مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا در

۱۲۰۰ پولیش و با دستگاه آلتراسونیک در محلول استون و متانول چربی گیری شدند. از پودرهای کبالت، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیوم با دانه بندی ۱، ۱۸۰-۷۰ و ۲۴۰ میکرون استفاده شد. بهترین ترکیب پودر بدست آمده توسط محققین برای پوشش دهی کبالت به صورت ۱۰٪ وزنی Co، ۳٪ وزنی NH₄Cl به عنوان فعال کننده و ۸۷٪ وزنی Al₂O₃ به دست آمد. همچنین مناسب ترین دما و زمان برای بدست آوردن بهترین کیفیت پوشش از لحاظ چسبندگی و عدم تخلخل ۱۰۰۰ °C به مدت زمان ۵ ساعت می باشد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد ضد زنگ آستنیتی AISI 304

Element	Fe	Ni	Cr	Si	Mn
wt. %	71.12	8.36	18.34	0.65	1.53

برای انجام عملیات پوشش دهی از کوره تحت گاز آرگون استفاده شد. بعد از انجام عملیات پوشش دهی وزن نمونه ها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری شد. به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون، از آزمون اکسیداسیون همدم در دمای ۸۰۰ °C استفاده شد. برای انجام آزمون اکسیداسیون همدم از ۱۰ نمونه‌ی پوشش دار و ۱۰ نمونه‌ی بدون پوشش استفاده شد. بعد از انجام آزمون، وزن نمونه‌ها توسط ترازو اندازه گیری شد.

برای اندازه گیری مقاومت سطحی ویژه (ASR) نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش از تجهیزات نشان داده شده در شکل (۱) استفاده شد. سیم های پلاتینی به یک طرف نمونه ها که پولیش داده شده بودند، جوش داده شد. به منظور جلوگیری از چسبیدن نمونه‌ها به یکدیگر و آلیاژ شدن و ایجاد نتایج غلط، نمونه‌های جوش داده شده با سیم‌های پلاتینی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی-گراد پیش اکسیداسیون شدند. برای جلوگیری از عدم اتصال احتمالی نمونه‌ها از اتصالات نگه دارنده استفاده شد. به منظور اندازه گیری مقادیر ASR از یک منبع جریان ثابت، با دانسیته‌ی جریان ۲۵۰۰ ma cm استفاده شد و ولتاژ توسط ولت متر در هر ۳۰ دقیقه اندازه گیری شد. با استفاده از قانون

فولادهای زنگ نزن یکی از بهترین مواد برای استفاده در این پیل ها هستند [۱-۶].

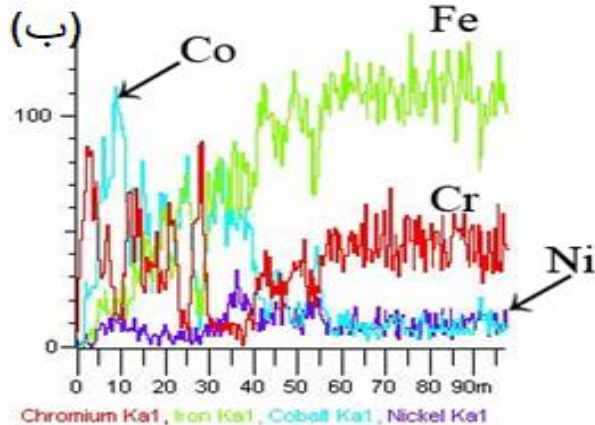
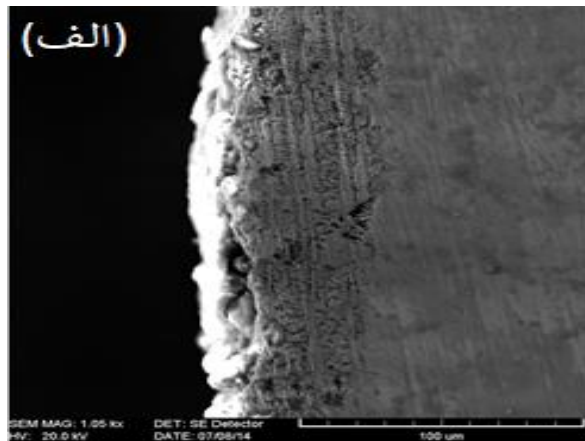
به هر حال زیر لایه برهنه برای مدت طولانی بعد از کارکرد در دمای بالا پایدار نمی ماند که این به دلیل رشد پیوسته لایه اکسیدی کرومیا و تبخیر Cr(VI) است که این خود می تواند الکترولیت و کاتد را آلوده کند و کارکرد پیل سوختی را دچار مشکل کند. یکی از موثرترین اقدامات برای بهبود خصوصیات این صفحات اتصال دهنده استفاده از یک لایه پوشش بر روی زیر لایه به منظور بهبود هدایت الکتریکی، کاهش رشد لایه های اکسیدی و کاهش تبخیر کروم است. تحقیقات اخیر بر روی ایجاد پوشش های محافظ - رسانا متمرکز شده اند. تکنیک های متعددی برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ نزن به کار گرفته شده است. این تکنیک ها شامل آبرکاری الکتریکی [۷-۱۰] رسوب الکترو شیمیایی آندی، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده است [۱۱-۱۵]. تکنیک سمانتاسیون فشرده به دلیل هزینه ی کم، چسبندگی خوب لایه رسوب داده شده بر روی زیر لایه و کاربرد گسترده آن، مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به اینکه تا کنون از پوشش نفوذی کبالت برای بررسی رفتار اکسیداسیون و الکتریکی فولاد زنگ نزن AISI 304 استفاده نشده است در این تحقیق، این موضوع بررسی شده است.

هدف از این تحقیق بررسی اثر پوشش نفوذی کبالت بر روی مقاومت به اکسیداسیون و مقاومت سطحی ویژه (ASR) فولاد زنگ نزن AISI 304 بود. برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون، از اکسیداسیون همدم در دمای ۸۰۰ °C استفاده شد. همچنین رفتار الکتریکی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای اندازه گیری ۸۰۰ °C شد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق از فولاد فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. برای ایجاد پوشش از این فولاد قطعاتی به ابعاد 10mm×5mm×2mm تهیه شد. در مرحله‌ی بعد نمونه ها با کاغذ سنباده SiC تا شماره

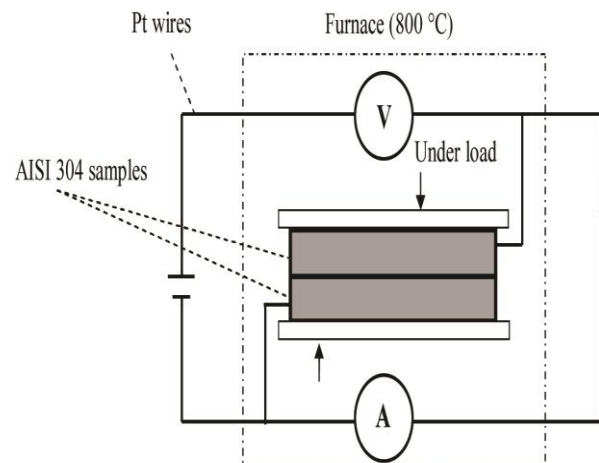
کبالت تک لایه بوده و ضخامت آن حدود ۴۰ میکرون است. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی بر روی زیر لایه داشته و هیچ گونه جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیر لایه و پوشش دیده نمی شود. در آنالیز EDS (شکل ۲-ب) پروفیل غلظت نشان می دهد که میزان نفوذ کبالت از سطح به سمت زیر لایه کاهش می یابد.



شکل (۲): تصویر (الف): SEM و (ب): آنالیز EDS، از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده با کبالت در دمای $800^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت

شکل (۳) مورفولوژی سطحی نمونه بدون پوشش و پوشش نفوذی کبالت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ را نشان می دهد. نمونه بدون پوشش (شکل ۳-الف) سطحی تقریباً یکدست و یکنواخت را نشان می دهد. همچنین پوشش نفوذی کبالت (شکل ۳-ب) نیز سطحی یک دست و یکنواخت را نشان می دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می شود هیچ گونه حفره و ترکی در سطح پوشش دیده

اهم و اطلاعات بدست آمده مقادیر ASR محاسبه شد. به منظور به دست آوردن مقاومت توزیع شده در اتصالات استفاده شده و سیم ها، دو سیم پلاتینی به دو طرف یک نمونه ی بدون پوشش جوش داده شدند و نتایج بدست آمده از نتایج آزمون اصلی کم شد. اندازه گیری ASR به عنوان تابعی از دما و زمان در هوای ساکن در کوره الکتریکی انجام شد.



شکل (۱): تصویر شماتیک برای اندازه گیری مقاومت سطحی ویژه

برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع عرضی نمونه های پوشش داده شده با کبالت و نمونه های اکسید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با مدل (Cam scan MV 2300) استفاده شد. میکروآنالیز (EDS) نیز هم زمان به صورت خطی انجام شد. با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) نوع Philips با تابش $K\alpha Cu$ فازهای موجود در نمونه های پوشش داده شده با کبالت و اکسید شده شناسایی شدند. برای بررسی زبری سطوح و بررسی میزان تخلخل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد.

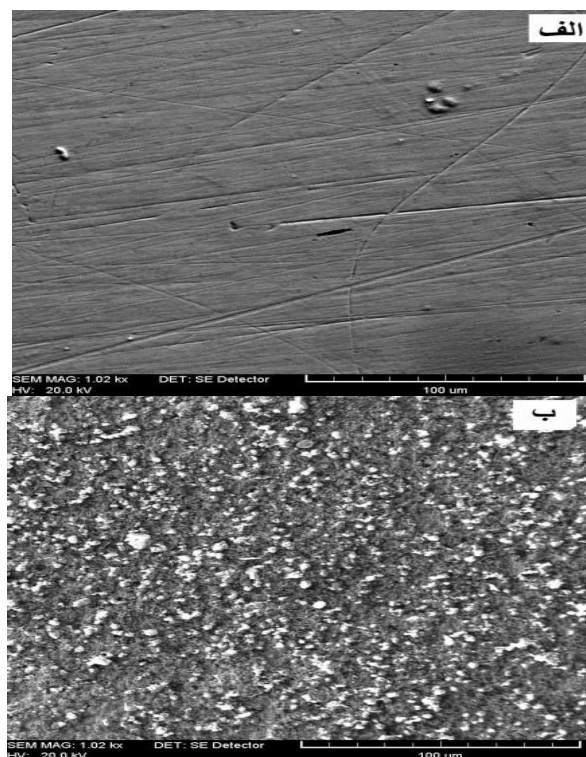
۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش دهی زیر لایه

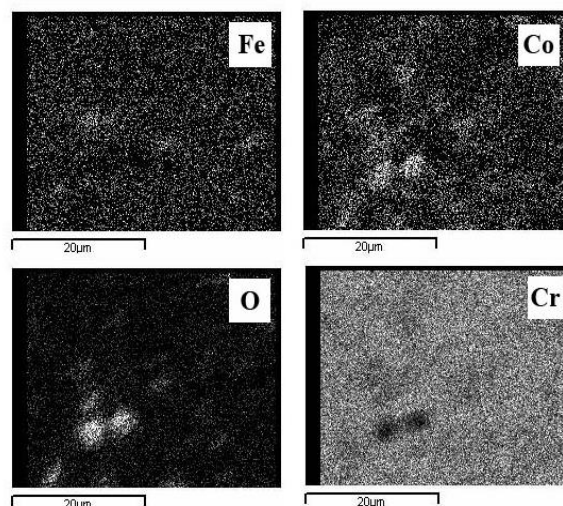
شکل (۲) تصویر SEM (شکل ۲-الف) و آنالیز EDS (شکل ۲-ب) از پوشش کبالت بر روی زیر لایه فولاد آستنیتی را نشان می دهد. همان طور که در تصویر SEM مشاهده می شود، پوشش

تصاویر مورفولوژی سه بعدی، دو بعدی و اندازه گیری اندازه ذرات به دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مربوط به نمونه بدون پوشش (شکل ۵) و نمونه پوشش داده شده با کبالت (شکل ۶) به ترتیب در شکل های ۵ (الف-ج) و ۶ (الف-ج) آورده شده است. زبری سطح برای نمونه بدون پوشش $121/25$ nm و برای نمونه پوشش داده شده $231/42$ nm بدست آمد. زبری سطح نشان دهنده سطح پرداخت بر روی نمونه بدون پوشش و سرعت رشد پوشش در نمونه پوشش دار است. تصویر دو بعدی بدست آمده از سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۵-ب) و نمونه پوشش دار (شکل ۶-ب) نشان دهنده سطحی تقریباً یک دست و یکنواخت است. در برخی از نقاط تخلخل هایی دیده می شود که در نمونه پوشش دار این تخلخل ها بیشتر از نمونه بدون پوشش است. اندازه دانه در نمونه بدون پوشش (شکل ۵-ج) طبق بردار های a و b به ترتیب برابر با $1/19 \mu\text{m}$ و $1/34 \mu\text{m}$ بدست آمد. اندازه گیری a و b برای نمونه پوشش داده شده (شکل ۶-ج) به ترتیب برابر با 851 nm و 943 nm بدست آمد. تصاویر AFM بدست آمده از نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش دار نشان می دهد که مقدار تخلخل در نمونه پوشش دار بیشتر از نمونه بدون پوشش است.

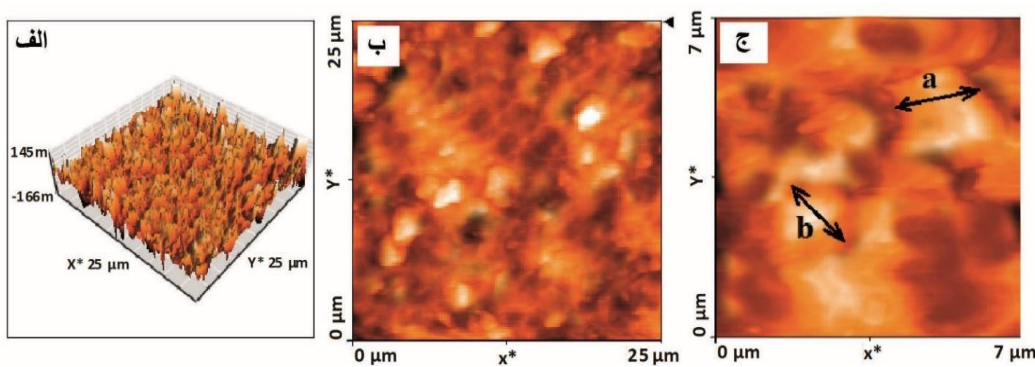
نمی شود. شکل (۴) توزیع عناصر الیازی Co، Fe، Co، Cr را نشان می دهد. نقشه توزیع عناصر نشان دهنده توزیع یکنواخت عناصر در سطح پوشش نفوذی کبالت است.



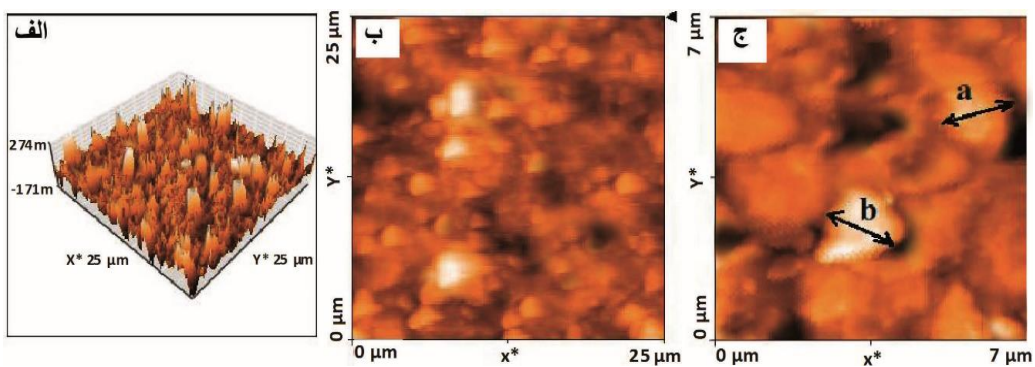
شکل (۳): تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه: (الف): بدون پوشش و (ب): نمونه پوشش داده شده با کبالت



شکل (۴): توزیع عناصر الیازی Co، Fe، Co، Cr از سطح پوشش نفوذی کبالت



شکل (۵): تصویر AFM از سطح نمونه بدون پوشش



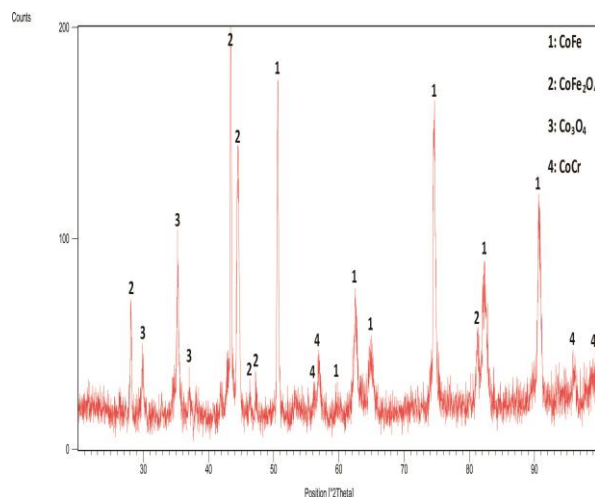
شکل (۶): تصویر AFM نمونه پوشش داده شده با کبالت

وجود فازهای $CoFe$ و $CrCo$ در الگوی پراش اشعه ایکس، به علت نفوذ به بیرون یون آهن و کروم و همچنین نفوذ به داخل یون کبالت است. همچنین در پوشش فازهای Co_3O_4 و $CoFe_2O_4$ نیز مشاهده می شود. تشکیل این اکسیدها در پوشش به علت حضور مقداری اکسیژن در محفظه های پوشش دهی است. حذف کامل اکسیژن از این محفظه ها تقریباً امری غیر ممکن است و همواره مقداری اکسیژن در آن ها باقی می ماند و در دماهای بالا با عنصر فعال تر واکنش داده و ترکیب اکسیدی می دهد [۱۸].

۳-۲- بررسی رفتار اکسیداسیون

به منظور ارزیابی مقاومت پوشش در طول شرایط کاری پیل های سوختی اکسید جامد، نمونه های پوشش دار و بدون پوشش در معرض آزمون اکسیداسیون همدم قرار گرفتند. مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه های پوشش دار و نمونه های بدون پوشش که در دمای $800^\circ C$ و به مدت زمان ۲۰۰ ساعت تحت اکسیداسیون

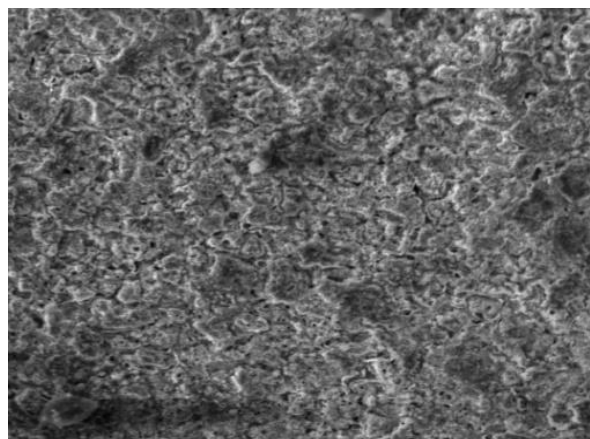
شکل (۷) آنالیز XRD نمونه پوشش داده شده با کبالت را نشان می دهد. نتایج XRD نمونه پوشش داده شده با کبالت وجود فازهای $CoFe$ ، Co_3O_4 ، $CoFe_2O_4$ و $CrCo$ را روی سطح نشان می دهد.



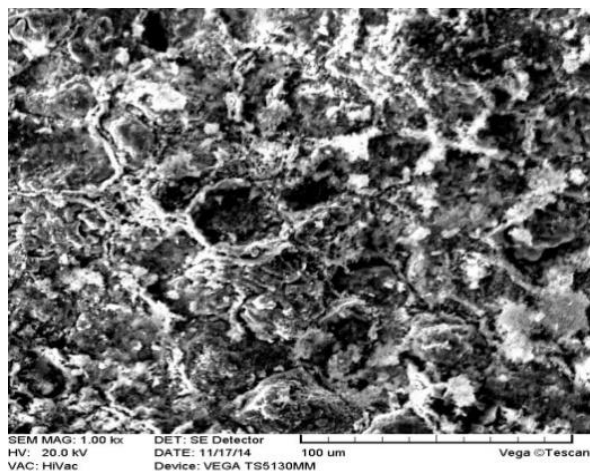
شکل (۷): آنالیز XRD از نمونه پوشش داده شده با کبالت

افزایش وزن کمتر نمونه های پوشش داده شده نسبت به نمونه های بدون پوشش نشان دهنده این است که پوشش نفوذی کبالت به طور موثرتری زیر لایه را از اکسیداسیون محافظت می کند. بعد از اکسیداسیون نمونه های پوشش داده شده سطحی خاکستری و روشن وبدون تورق و ترک را از خود نشان دادند در حالی که سطح نمونه ی بدون پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون به خاکستری تیره تبدیل شد و در برخی از نواحی ترک خورد .

شکل (۹) تصویر SEM از سطح نمونه بدون پوشش بعد از ۱۰۰ ساعت (شکل ۹-الف) و ۲۰۰ ساعت (شکل ۹-ب) اکسیداسیون همدمما نشان می دهد.



(الف)

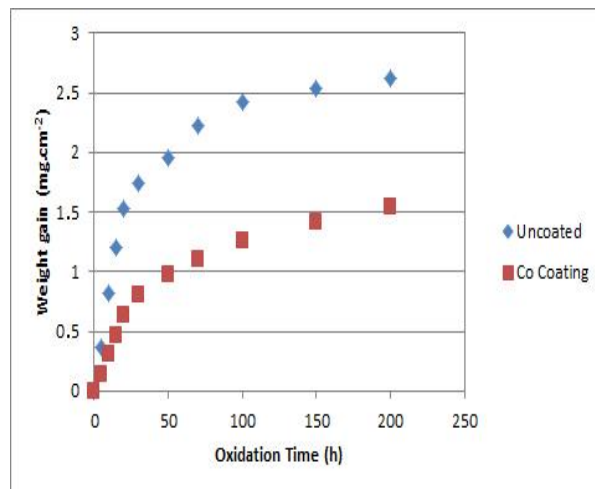


(ب)

شکل (۹): تصویر SEM از مورفولوژی سطح آلیاژ پایه بعد از: (الف): ۱۰۰ و

(ب): ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ °C

قرار گرفتند، در شکل (۸) نشان داده شده است. تغییرات وزن برای نمونه های پوشش دار بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون $2/62 \text{ mg/cm}^2$ و برای نمونه های بدون پوشش $1/54 \text{ mg/cm}^2$ بدست آمد. در اکسیداسیون همدمما نرخ اکسیداسیون اولیه برای نمونه های بدون پوشش بسیار بیشتر از نمونه های پوشش دار است.

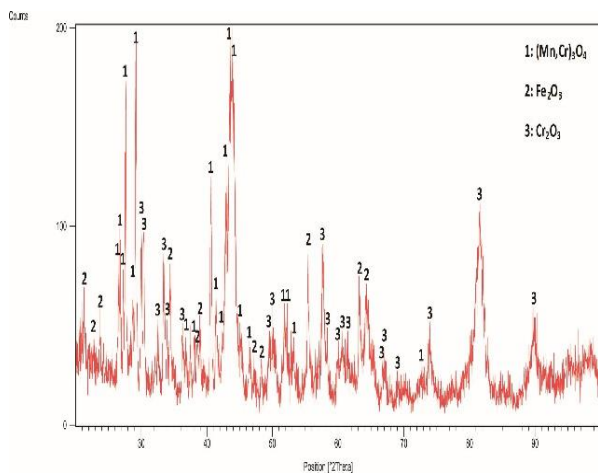


شکل (۸): مقایسه افزایش وزن آلیاژ پایه و نمونه های پوشش داده شده با کبالت به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی-گراد

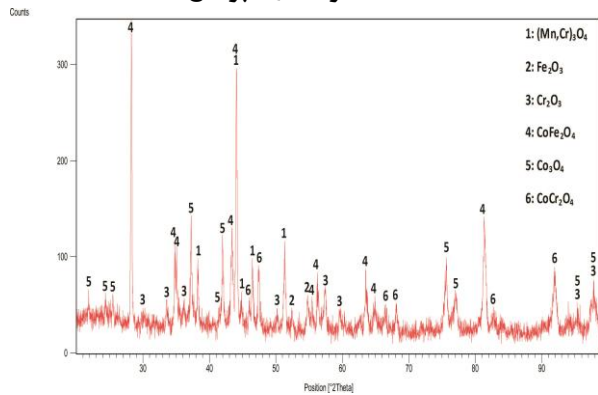
یکی از دلایل آن می تواند تشکیل اکسیدهای غیر محافظ آهن و اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ باشد [۱۹-۲۰]، زیرا این فازها دارای چگالی بالایی از عیوب بوده و براحتی یونهای منفی مخرب (اکسیژن، سولفور و کلر) را از خود عبور می دهند. البته با گذشت زمان پوسته های اکسیدی ذکر شده رشد کرده و چسبندگی خود را از دست می دهند و شرایط را برای نفوذ کروم بطرف فصل مشترک فلز-اکسید و تشکیل کرومیا (Cr_2O_3) فراهم می سازند [۲۱].

به دلیل اینکه یونهای آهن (Fe^{2+} , Fe^{3+}) تحرک پذیری بیشتری نسبت به یون کروم دارند بنابراین فصل مشترک فلز-گاز توسط یونهای آهن احاطه می شود، در نتیجه یک پوسته اکسیدی از نوع اکسید آهن در سطح خارجی زیرلایه تشکیل می شود. اما به دلیل متخلخل بودن این اکسید با عبور یونهای اکسیژن از آن و تغییر فشار اکسیژن در فصل مشترک پوسته-زیرلایه کرومیا تشکیل می شود [۲۲].

وجود اسپینل های $(Mn, Cr)_3O_4$ ، بر روی زیر لایه بدون پوشش مربوط به فولادهای زنگ نزن است که مقدار کمی منگنز دارند. این فاز بر روی آلیاژهای Fe-Cr مانند ZMG 232 و SUS 430 که مقدار کمی منگنز دارند نیز مشاهده شده است [۲۳، ۱۳]. وقتی که آلیاژ در معرض دماهای $850-650^\circ C$ قرار می گیرد لایه اسپینل که غیر محافظ است بر روی سطح تشکیل می شود [۲۴]. تشکیل لایه اسپینل بر روی لایه کرومیا می تواند به طور چشم گیری فشار بخار نمونه های قابل تبخیر کروم را کاهش دهد. سطح غیر محافظ و بدون پوشش منجر به تشکیل این فازها و در نتیجه باعث کاهش مقاومت به اکسیداسیون و کاهش هدایت الکتریکی می شود [۲۵].



(الف): نمونه بدون پوشش



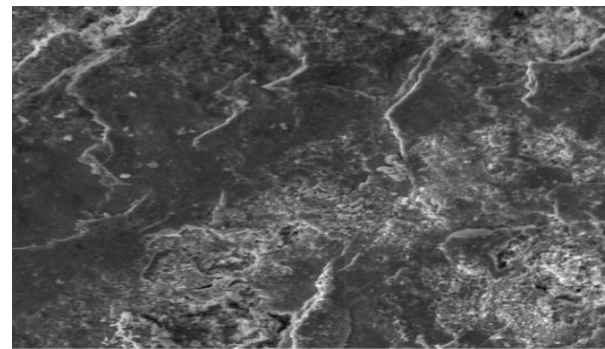
(ب): نمونه پوشش داده شده با کبالت

شکل (۱۱): آنالیز XRD از نمونه (شکل ۸-الف): بدون پوشش و (شکل ۸-

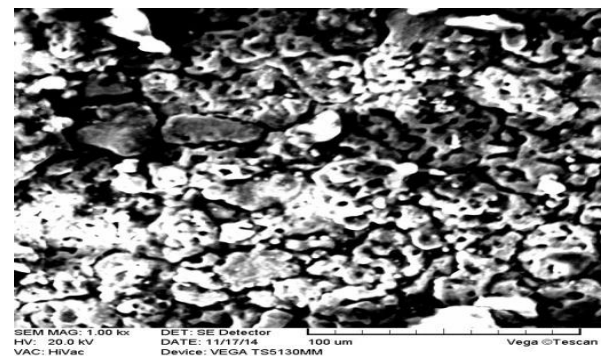
ب): نمونه پوشش داده شده با کبالت، بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در

دمای $800^\circ C$

بر روی سطح نمونه بدون پوشش یک لایه اکسیدی سیاه رنگ تشکیل شد و در برخی از قسمت ها دچار ترک شد. شکل (۱۰) تصویر SEM از سطح نمونه پوشش دار بعد از ۱۰۰ ساعت (شکل ۱۰-الف) و ۲۰۰ ساعت (شکل ۱۰-ب) اکسیداسیون همدم نشان می دهد. سطح نمونه پوشش دار قبل از انجام اکسیداسیون نقره ای رنگ بود که بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون به خاکستری تیره تبدیل شد. در هیچ کدام از نمونه های پوشش دار اکسید شده (شکل ۱۰-الف و شکل ۱۰-ب) ترک و تورق دیده نمی شود. شکل (۱۱) الگوی پراش اشعه ی ایکس نمونه بدون پوشش (شکل ۱۱-الف) و نمونه پوشش داده شده با کبالت (شکل ۱۱-ب) را بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی گراد نشان می دهد. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون پوشش (شکل ۱۱-الف)، ترکیبات $(Mn, Cr)_3O_4$ ، کرومیا (Cr_2O_3) و هماتیت (Fe_2O_3) مشاهده می شوند.



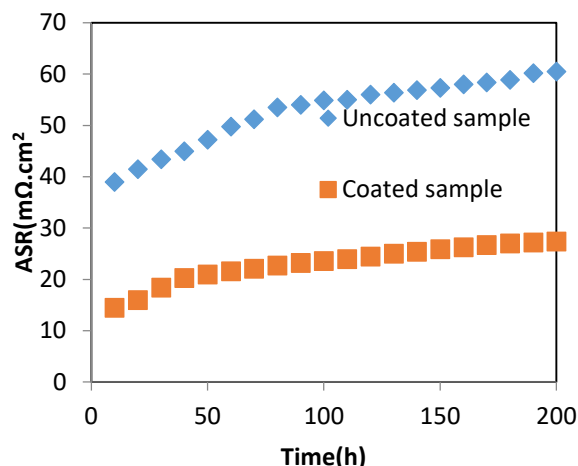
(الف)



(ب)

شکل (۱۰): تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه پوشش دار بعد از:

(الف): ۱۰۰ و (ب): ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای $800^\circ C$



شکل (۱۲): مقاومت سطحی ویژه برای آلیاژ پایه و نمونه‌های پوشش داده شده با کبالت به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای 800°C

تشکیل اسپینل‌های محافظ CoCr_2O_4 ، Co_3O_4 ، CoFe_2O_4 در نمونه‌های پوشش داده شده در طول اکسیداسیون هدایت الکتریکی نمونه‌های پوشش دار را بهبود داد. ترکیبات حاوی کبالت دارای هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به اکسیدهای تشکیل شده بر روی زیر لایه فلزی بدون پوشش هستند. هدایت الکتریکی اسپینل‌های محافظ CoCr_2O_4 و Co_3O_4 ، CoFe_2O_4 بیشتر از هدایت الکتریکی لایه اسپینل $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ ، کرومیا و هماتیت است.

فاکتورهای متعددی را می‌توان به بهبود هدایت الکتریکی نمونه‌های پوشش دار نسبت داد. این فاکتورها شامل هدایت الکتریکی زیاد لایه اسپینل تشکیل شده بر روی نمونه‌های پوشش دار و عدم وجود حفره و ترک بر روی سطح نمونه‌ها است که موجب افزایش سطح تماس و افزایش هدایت الکتریکی می‌شود [۱۴، ۲۹].

۴- نتیجه‌گیری

۱- پوشش نفوذی کبالت بر روی زیر لایه AISI 304 ایجاد شد. پوشش ایجاد شده تک لایه بود و چسبندگی خوبی بر روی زیر لایه داشت.

افزایش وزن بیشتر نمونه‌های بدون پوشش نشان دهنده این است که کرومیا نتوانسته زیر لایه را در برابر اکسیداسیون محافظت نماید. در الگوی پراش نمونه‌های پوشش داده شده با کبالت فازهای Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 ، Co_3O_4 ، CoFe_2O_4 و اسپینل $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ مشاهده می‌شود. تشکیل اسپینل‌های محافظ CoCr_2O_4 و Co_3O_4 ، CoFe_2O_4 در نمونه‌های پوشش داده شده با کبالت منجر به تغییرات کمتر وزن نسبت به زیر لایه بدون پوشش شد. لایه پوشش در نمونه‌های پوشش دار به دلیل محدود کردن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و نفوذ به داخل آنیون اکسیژن منجر به افزایش وزن کمتر این نمونه‌ها نسبت به زیر لایه بدون پوشش شد [۱۶]. همچنین در نمونه‌های پوشش دار بعد از اکسیداسیون فازهای Cr_2O_3 و اسپینل $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ نیز مشاهده می‌شود. شدت کمتر این فازها در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه‌های پوشش دار نشان دهنده محدود شدن رشد این فازها است. این موضوع در تحقیق‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۲۶].

۳-۳- بررسی رفتار الکتریکی

مقادیر ASR برای نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه‌های بدون پوشش به عنوان تابعی از زمان در شکل (۱۲) نشان داده شده است. مقادیر ASR برای نمونه‌های بدون پوشش به طور سریع افزایش می‌یابد و به مقدار $60/5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمای می‌رسد. نمونه‌های پوشش داده شده مقدار مقاومت کمتری ($27/4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) را بعد از زمان اکسیداسیون مشابه در دمای 800°C نشان دادند. فاکتورهای متعددی را می‌توان به افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌های بدون پوشش نسبت داد. فاکتور اصلی و مهم رشد لایه اکسیدی کرومیا است [۲۷]. هدایت الکتریکی هر دو لایه اسپینل $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ و کرومیا به طور قابل توجهی کمتر از زیر لایه فلزی است [۲۸]. افزایش ضخامت لایه اکسیدی باعث افزایش مقادیر ASR و افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود.

- behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect”, Corrosion Science, Vol. 153, pp. 200-212, 2019.
- [7] J. C. W. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu & M. J. Ghaz-ali. “Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition tech-niques”, International Journal of Hydrogen Hnergy, Vol. 42, pp. 9219-9229, 2017.
- [8] R. Wang, Z. Sun, U. B. Pal, S. Gopalan & S. N. Basu. “Mitigation of chromium poisoning of cathodes in solid oxide fuel cells employing $CuMn_{1.8}O_4$ spinel coating on metallic interconnect”, Journal of Power Sources, Vol. 376, pp. 100-110, 2018.
- [9] W. Wei, W. Chen & D. G. Ivey, “Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system”, Chemistry of Materials, Vol. 19, pp. 2816-2822, 2007
- [10] Y. Z. Hu, S. W Yao, C. X. Li, C. J. Li & S. L. Zhang. “In-fluence of pre-reduction on microstructure homogeneity and electrical properties of APS $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ coatings for SOFC interconnects”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, pp. 27241 -27253, 2017.
- [11] P. Wei, X. Deng, M. R. Bateni & A. Petric, “Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells”, Corrosion, Vol. 63, pp. 529-536, 2007.
- [12] X. Deng, P. Wei, M. R. Bateni & A. Petric, “Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects”, Journal of Power Sources, Vol. 160, pp. 1225-1229, 2006.
- [13] F. Bezzi, F. Burgio, P. Fabbri, S. Grilli, G. Magnani, E. Salernitano & M. Scafè, “SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 79-84, 2019.
- [14] K. Choi, W. Yang, K. HoBaik, Y. Kim, S. Lee, S. Lee & J. S. Park, “Growth kinetics and isothermal oxidation behavior of a Si pack cementation-coated Mo-Si-B alloy”, Applied Surface Science, doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.020.
- ۲- تشکیل اسپینل $(Mn, Cr)_3O_4$ ، کرومیا و سیلیکا در طول اکسیداسیون بر روی زیر لایه AISI 304 منجر به افزایش مقادیر ASR شد که این به دلیل هدایت الکتریکی کمتر این ترکیبات نسبت به زیر لایه فلزی است .
- ۳- استفاده از ترکیبات اسپینل های $CoCr_2O_4$ ، $CoFe_2O_4$ و Co_3O_4 در نمونه های پوشش داده شده با کبالت هدایت الکتریکی فولاد ضد زنگ مورد استفاده در سلول های سوختی اکسید جامد را افزایش داد.
- ۴- مقدار مقاومت ویژه سطحی بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمای در دمای $800^\circ C$ برای نمونه های پوشش داده شده با کبالت $27/4 m\Omega cm^2$ و برای نمونه های بدون پوشش $60/5 m\Omega cm^2$ به دست آمد .
- ### ۵- مراجع
- [1] W.Z. Zhu & S. C. Deevi, “Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells”, Materials Science and Engineering, Vol. 348, pp. 227-243, 2003.
- [2] W. J. Quadackers, J. Pirón-Abellán, V. Shemet & L. Singheiser, “Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells - a review”, Mater. High Temp, Vol. 20, pp. 115-127, 2003.
- [3] W. Z. Zhu & S. C. Deevi, “Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: A status on contact resistance”, Materials Research Bulletin, Vol. 38, pp. 957-972, 2003.
- [4] C. Lee & J. Bae, “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.
- [۵] پ. لسانی، ع. ر. بابائی و ا. عطائی، "بررسی رفتار اسپینل منگنز کبالتی به عنوان پوشش صفحات اتصال دهنده پیل سوختی اکسید جامد"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۴، صفحه ۹۷-۱۰۷، ۱۳۹۶.
- [6] F. Saeidpour, M. Zandrahimi & H. Ebrahimifar, “Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical

- interconnects”, Journal of power sources, Vol. 184, pp. 220, 2008.
- [25] Z. G. Yang, “Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, International Materials Reviews, Vol. 53, pp. 39, 2008.
- [26] H. Ebrahimifar & M. Zandrahimi. “Oxidation and electrical behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU steel produced by a pack cementation method for SOFC interconnect applications”, Oxid Met., Vol. 84, pp. 129-149, 2015.
- [27] N. Shaigan, D. G. Ivey & W. Chen, “Metal-oxide scale interfacial imperfections and performance of stainless steels utilized as interconnects in solid oxide fuel Cells”, J. Electrochem. Soc, Vol. 156, No. 6, pp. 765-770, 2009.
- [28] F. Saeidpour, M. Zandrahimi & H. Ebrahimifar, “Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44, pp. 3157-3169, 2019.
- [29] 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”, J. Power Sources, Vol. 195, No. 6, pp. 1529-1542, 2010.
- [15] پ. لسانی، ع. ر. بابائی و ا. عطائی، “مطالعه الکتروشیمیایی رفتار خوردگی داغ پوشش نفوذی آلومینایدی روی سوپر آلیاژ اینکونل CV13”، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۳، شماره ۱، صفحه ۵۷-۶۵، ۱۳۹۸.
- [16] H. Ebrahimifar & M. Zandrahimi, “Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel cells”, Ionics, Vol. 18, pp. 615, 2012.
- [17] H. Ebrahimifar & M. Zandrahimi, “Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications”, Solid State Ionics, Vol. 183, pp. 71, 2011.
- [18] H. Ebrahimifar & M. Zandrahimi, “Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy”, Oxidation of metals, Vol. 75, pp. 125, 2010.
- [19] M. Landkof, A. V. Levy, D. H. Boone, R. Gray & E. Yaniv, “The effect of surface additives on the oxidation of chromia-forming alloys”, Corrosion Science, Vol. 41, pp. 344, 1985.
- [20] N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Khan & S. Rahman, “Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperature in air”, Oxid Met, Vol. 43, pp. 363, 1995.
- [21] E. N’Dah, S. Tsipas, M. P. Hierro & F. J. Pérez, “Study of the cyclic oxidation resistance of Al coated ferritic steels with 9 and 12%Cr”, Corrosion Science, Vol. 49, pp. 3850, 2007.
- [22] Saeki, H. Konno & R. Furuichi, “Initial oxidation of type 430 stainless steels with 0.09-0.9 Mn in O₂-N₂ atmospheres at 1273 K”, Corrosion Science, Vol. 38, pp. 1595, 1996.
- [23] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai & H. Yokokawa, “Evaluation of Fe-Cr alloys as interconnects for reduced operation temperature SOFCs”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 150, pp. 243, 2003.
- [24] L. Cooper, S. Benhaddad, A. Wood & D. G. Ivey, “The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell

Investigating the oxidation and electrical behavior of AISI 304 steel coated with cobalt for the application of solid oxide fuel cell

Mohammad Reza Ashorzadeh¹, Morteza Zandrahimi^{2,*}, Hadi Ebrahimifar³

1- MSc Student, Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

2- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

3- Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

*Corresponding Author: M.Zandrahimi@uk.ac.ir

Abstract

oxidation and electrical conductivity of stainless steels used as interconnects in solid oxide fuel cells can be improved by using a conductive and a protective coating layer. In this study, austenitic stainless steel AISI 304 was coated in a cobalt powder base mixture by pack cementation method. Isothermal oxidation test was used to evaluate the oxidation resistance of coated and uncoated samples. Also, Area specific resistance (ASR) was measured as a function of isothermal oxidation time at 800 ° C. Microstructure of the coating layer and the oxi-dized samples were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the samples coated with cobalt showed better oxidation resistance than the uncoated ones. The results also showed that increasing the oxidation time increased the ASR. Cobalt coating layer was also converted into $CoFe_2O_4$, Co_3O_4 and $CoCr_2O_4$ spinels during the isothermal oxidation process. Cobalt spinels exhibited lower ASR (27.24 cmO) compared to the uncoated sample (60.25 cmO).

Keywords: Coating, Oxidation, Area Special Resistance (ASR), Austenitic Stainless Steel AISI 304, Solid Oxide Fuel Cell.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammad Reza Ashorzadeh, Morteza Zandrahimi, Hadi Ebrahimifar, Investigating the oxidation and electrical behavior of AISI 304 steel coated with cobalt for the application of solid oxide fuel cell, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(1), 15-25.