فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۹، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۹

پوشش اسپینل مس و منگنز روی فولاد زنگ‌نزن فریتی به منظور کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آرین نوروزی، منصور سلطانیه*، سعید رستگاری

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* Mansour_soltanieh@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

پیل سوختی اکسید جامد؛ پوشش اسپینلی مس-منگنز؛ رسوب‌دهی الکتروفورتیک؛ عملیات حرارتی اکسیدی

چکیده:

نیاز بشر به انرژی پاک سبب توسعه روش‌های نو همچون پیل‌های سوختی اکسید جامد برای تولید انرژی شده است. امروزه فولادهای زنگ‌نزن فریتی به عنوان اتصال‌دهنده برای پیل‌های سوختی اکسید جامد شناخته شده‌اند. رشد بیش‌ازحد پوسته اکسیدی و مسمومیت کرومی، مهمترین موانع بر سر راه استفاده از اتصال‌دهنده‌های فولادی در پیل سوختی اکسید جامد به شمار می‌آیند. برای رفع این مشکلات پوشش‌های مختلفی معرفی شده و روش‌های گوناگونی برای ایجاد آن‌ها توسعه یافته است. در سال‌های اخیر استفاده از پوشش‌های اسپینلی منگنزدار به واسطه‌ی هدایت الکتریکی بالای آن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش به منظور ایجاد پوشش اسپینلی مس-منگنز، با روش رسوب‌دهی الکتروفورتیک هم‌زمان اکسیدهای مس و منگنز و به دنبال آن عملیات حرارتی اکسیدی برای سنتز اسپینل روی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ انجام شد. عملیات حرارتی سنتز به مدت ۴۰ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بررسی‌های فازی و میکروسکوپی از سطح مقطع و سطح پوشش، نشان داد که اسپینل مس-منگنز با موفقیت روی زیرلایه سنتز شد.

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی و انرژی پاک در دنیای امروزی توجه زیادی را به خود جلب کردند. کاهش روزافزون ذخایر سوخت‌های فسیلی و بروز مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف آن‌ها، مانند آلودگی هوا در اثر انتشار گازهای گلخانه‌ای و گرمایش زمین علت اصلی این افزایش توجه است. پیل سوختی یک دستگاه الکتروشیمیایی است که تا زمانی که سوخت و اکسنده برای سیستم تأمین شود، با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی، انرژی شیمیایی سوخت را به طور پیوسته به انرژی الکتریکی (و مقداری حرارت) تبدیل می‌کند. وقتی هیدروژن خالص به عنوان سوخت در پیل سوختی استفاده شود، فقط آب و انرژی از سیستم خارج می‌شوند. به همین دلیل یک روش تولید انرژی پاک با بازدهی بالا است [۱].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

پیل‌های سوختی انواع گوناگونی دارند و به طرق مختلف دسته‌بندی می‌شوند. اساس این دسته‌بندی‌ها نوع الکترولیت، دمای کاری پیل (پایین، متوسط و بالا) و نوع یون حامل بار (کاتیون و آنیون) است. در واقع نوع الکترولیت مورد استفاده در پیل است که دمای کاری و یون عبوری را تعیین می‌کند و از این رو می‌توان گفت که اصلی‌ترین و رایج‌ترین نوع طبقه‌بندی نیز بر همین اساس است. پیل سوختی اکسید جامد از یک اکسید سرامیکی به‌عنوان الکترولیت بهره می‌برد، از نوع دما بالا و آنیونی (O^{2-}) محسوب می‌شود[۲].

به منظور افزایش توان تولیدی، پیل‌های سوختی به صورت توده طراحی و استفاده می‌شوند. اتصال‌دهنده علاوه بر برقراری مسیری برای عبور الکترون‌ها از کاتد یک سلول به آند سلول مجاور، مانع اختلاط مستقیم هیدروژن و اکسیژن می‌شود[۳]. کاهش ضخامت الکترولیت بدون تاثیر بر مقاومت نفوذی آن، سبب کاهش دمای کاری پیل سوختی اکسید جامد به بازه ۶۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و امکان استفاده از اتصال‌دهنده فلزی به جای پروسکایت‌های سرامیکی شد[۴]. هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، مهم‌ترین علت جایگزینی این مواد است. در میان تمام گزینه‌های موجود برای اتصال‌دهنده‌های فلزی، فولادهای زنگ‌نزن فریتی به دلیل هزینه کم، ساخت آسان، تطابق خوب ضریب انبساط حرارتی با سایر اجزا و مقاومت به اکسید شدن خوب، مناسب‌ترین گزینه هستند. این دسته از آلیاژها به علت داشتن درصد وزنی بالای کروم، با تشکیل لایه نازکی از کرومیا (Cr_2O_3) روی سطح از آن در برابر اکسید شدن محافظت می‌کنند[۵ و ۶]. فولادهای زنگ‌نزن فریتی نیز با وجود ویژگی‌های امیدوارکننده خود، با چالش‌های جدی در شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد مواجه هستند[۶ و ۷]:

- نرخ بالا و غیر قابل قبول اکسید شدن و در نتیجه افزایش مقاومت ویژه سطحی[۱] (ASR)
- کمانش و پوسته شدن[۲] لایه اکسیدی در اثر اعمال چرخه‌های حرارتی و تخریب اتصال‌دهنده
- تبخیر گونه‌های با ظرفیت بالای کروم با تشکیل اجزای فراری چون CrO_3 و یا $Cr(OH)_2O_2$ و تشکیل رسوب Cr_2O_3 در سمت کاتد (مسمومیت کاتدی[۳])

با وجود تلاش‌هایی که تا کنون برای بهبود عملکرد این اتصال‌دهنده‌ها از طریق عملیات سطحی و اصلاح آلیاژی انجام شده، امکان رفع کامل مشکلات ذکر شده (به‌ویژه مسمومیت کاتدی) از این روش‌ها وجود نداشته است. این مسئله پژوهشگران را ناگزیر به سمت پوشش‌دهی اتصال‌دهنده‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی سوق داده است. از میان پوشش‌های متداولی که برای این منظور توسعه یافتند، پوشش‌های اسپینلی بهترین عملکرد را از خود نشان داده‌اند. اسپینل‌ها علاوه بر هدایت الکتریکی مناسب و تطابق قابل قبول ضریب انبساط حرارتی با زیرلایه، در جلوگیری از نفوذ کروم و بهبود رفتار اکسید شدن نیز موفق عمل کرده‌اند[۶ و ۸]. پتریک و لینگ[۹] اسپینل‌های مختلف را از لحاظ هدایت الکتریکی و ضریب انبساط حرارتی مقایسه کرده‌اند. بر اساس این پژوهش Co_3O_4، $CuFe_2O_4$، $Mn_xCo_{3-x}O_4$ و $Cu_xMn_{3-x}O_4$ (x بین ۱ تا ۱/۵) به‌عنوان بهترین گزینه‌ها در میان اسپینل‌ها برای این منظور معرفی شدند. اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ با $۲۲۵S.cm^{-1}$

[1] Area Specific Resistance
[2] Spalation
[3] Cathode Poisoning

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

بیشترین هدایت الکتریکی در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد را به خود اختصاص داده است و اختلاف چشم‌گیری با سایر اسپینل‌های موجود و خود لایه کرومیا دارد. هم‌چنین ضریب انبساط حرارتی آن $۱۲/۲\times۱۰^{-۶}K^{-1}$ در بازه ۱۰۰۰–۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است که تطابق خوبی با زیرلایه ($۱۱/۵–۱۴/۰\times۱۰^{-۶}K^{-1}$[۶]) دارد[۹].

پوشش‌های اسپینلی منگنزدار تا کنون از روش‌های گوناگونی بر زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن فریتی ایجاد شدند و همگی در برطرف کردن چالش‌های ذکر شده موفق عمل کردند. در این میان می‌توان به روش‌های رسوب‌دهی فاز بخار با پرتو الکترونی [۱۰]، کندوپاش مگنترون[۱۱]، اسکرین پرینت[۱۲ و ۱۳]، سل–ژل[۱۴]، روش‌های اسپری (پلاسما[۱۵] و ایروسل[۱۶])، رسوب‌دهی الکتریکی (آبکاری[۲۰–۱۷] و الکتروفوریتک [۴ و ۲۸–۲۱]) اشاره نمود. در سال‌های اخیر به دلیل آسان بودن فرایند، هزینه کم، نرخ بالای رسوب‌گذاری و کیفیت بالای پوشش ایجاد شده، توجه بیشتری به روش‌های رسوب‌دهی الکتریکی شده است. یکی از مزایای این روش‌ها قابلیت استفاده برای پوشش زیرلایه‌های با شکل هندسی پیچیده است. روش الکتروفورتیک در مقایسه با روش آبکاری، امکان انتخاب گستره وسیع‌تری از مواد را در اختیار می‌گذارد و علاوه بر این می‌توان اکسیدهای عناصر واکنش‌زا را نیز به سادگی در بستر لایه اکسیدی محافظ قرار داد[۷].

باطنی و همکاران[۱۷ و ۱۸]، سبزعلیان و همکاران[۱۹] و رنجبر و همکاران[۲۰] همگی پوشش اسپینلی مس–منگنز را با آبکاری لایه‌ای و در پی آن عملیات حرارتی اکسیدی با موفقیت بر فولاد AISI-430 ایجاد نمودند و به صورت‌های گوناگون در شرایط کاری پیل آزمودند. با وجود موفقیت کاربردی این پوشش‌ها در زمینه‌های مورد بحث، مشکلاتی چون چسبندگی ضعیف مس به زیرلایه، حساسیت شدید فرایند آبکاری منگنز به pH و چگالی جریان الکتریکی، و هم‌چنین امکان تشکیل ترک و جدا شدن پوشش از زیرلایه به علت عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و لایه‌های فوقانی در این روش وجود دارد[۱۹]. سان و همکاران[۴ و ۲۱] پس از سنتز پودرهای اسپینل مس–منگنز با ابعاد زیرمیکرونی با استفاده از فرایند سنتز احتراقی گلایسن–نیترات (GNP)، آن را به روش رسوب‌دهی الکتروفورتیک بر زیرلایه فولادی Crofer 22 APU نشاندند و در ادامه برای دستیابی به یک لایه پوششی متراکم، نمونه‌ها را تحت عملیات ترمومکانیکی قرار دادند. در این روش نیز با وجود نتایج کاربردی موفقیت‌آمیز، انجام یک مرحله سنتز پودر اسپینل پیش از پوشش‌دهی اجتناب ناپذیر است.

یکی از چالش‌های ایجاد پوشش به روش رسوب‌دهی الکتروفورتیک انجام انواع عملیات حرارتی روی پوشش و زیرلایه است. معمولا پس از رسوب‌دهی، یک یا چند مرحله عملیات حرارتی به منظور تف‌جوشی یا متراکم‌تر شدن پوشش ایجاد شده، انجام می‌شود. در این پژوهش سعی شده است که با انجام یک مرحله رسوب‌دهی هم‌زمان اکسیدهای مس و منگنز به جای آبکاری لایه‌ای این عناصر و انجام تنها یک مرحله عملیات حرارتی به منظور سنتز فاز اسپینل و متراکم کردن آن پس از رسوب‌دهی، روشی ساده‌تر و متفاوت برای ایجاد این پوشش ابداع گردد. پتریک و همکارانش[۲۹] شرایط تشکیل انواع اسپینل مس–منگنز از

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

اکسیدهای آن‌ها را بررسی کردند. پودرهای اسپینلی با ترکیب اسمی گوناگون $Cu_xMn_{3-x}O_4$ به روش واکنش حالت جامد بین پودرهای CuO و MnO_2، پس از آسیاکاری و پرس سنتز شدند. طبق نتایج این پژوهش فاز اسپینل در دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌گردد. البته بسته به ترکیب شیمیایی اسپینل، دمای تشکیل و فازهای پایدار در کنار آن متغیر خواهد بود.

برای x= ۱/۱ فاز اسپینل در بازه دمایی ۷۰۰ تا ۸۲۵ درجه سانتی‌گراد موجود است؛ در دمای کمتر از ۷۰۰ درجه Mn_2O_3 و بیشتر از ۹۵۰ درجه فاز رومبوهدرال $CuMnO_2$ در کنار اسپینل وجود دارد. نتایج مشابهی برای x = ۰/۸ به دست آمده است. با این تفاوت که بازه دمایی اسپینل تک‌فاز ۷۷۵ تا ۹۷۵ درجه سانتی‌گراد بود و بالاتر از ۱۱۲۵ درجه سانتی‌گراد فاز $CuMnO_2$ به کلی از بین می‌رود. برای x= ۱/۳ که هدف اصلی پژوهش حاضر در ایجاد پوشش است، بازه دمایی اسپینل تک‌فاز ۴۲۵ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. در دمای کمتر از آن Mn_2O_3 و بیشتر از آن CuO در کنار اسپینل مورد انتظار است. البته بدیهی است که کاهش دمای سنتز نیاز به زمان‌های بسیار طولانی‌تری برای سنتز کامل را به همراه دارد. در همین مقاله گزارش شده که در دماهای کمتر از ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد رسیدن به تعادل و فازهای نهایی عملاً ممکن نبوده است[۲۹].

۲- فعالیت‌های تجربی

تمام مواد مصرفی در این پژوهش از درجه آزمایشگاهی و با خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪ بود. روش‌های آنالیز در این پژوهش شامل توزین، کوانتومتری، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بود.

سوسپانسیونی پایدار با غلظت ۲۰g/L از اکسیدهای مس و منگنز (CuO و MnO_2) با نسبت وزنی ۱:۱، در بستر آلی اتانول-استون با نسبت حجمی ۱:۱، پس از آماده‌سازی با امواج فراصوت (با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز) به مدت ۳۰ دقیقه و با استفاده از PVP (Poly vinyl pyrrolidone و MW=۳۰۰۰۰Da) به عنوان پراکنده‌ساز تهیه شد. ورق فولادی AISI-430 (با ضخامت ۱ میلی‌متر) به عنوان زیرلایه برگزیده شد. پس از آماده‌سازی زیرلایه (برش، پوساب‌زنی و چربی‌زدایی) و با استفاده از این سوسپانسیون، پوششی متشکل از اکسیدهای مس و منگنز، به روش رسوب‌دهی الکتروفورتیک هم‌زمان، بر آن ایجاد شد. رسوب‌دهی الکتروفورتیک با ولتاژ اعمالی ۱۰۰ ولت، فاصله الکترودها ۱۰ میلی‌متر و زمان ۸ دقیقه انجام شد. کیفیت سطحی و ترکیب شیمیایی عنصری این پوشش با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل VEGA II ساخت شرکت TESCAN در کشور جمهوری چک) مجهز به آنالیز EDS بررسی شد.

برای اطمینان از حذف کامل PVP، نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. معمولا پس از رسوب‌دهی الکتروفورتیک عملیات حرارتی تفجوشی به منظور متراکم‌تر شدن پوشش و کاهش تخلخل و ترک‌های احتمالی انجام می‌گیرد. اما در

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

این پژوهش، عملیات حرارتی علاوه بر اهداف ذکر شده، با هدف تولید اسپینل مس-منگنز از اکسیدهای آن‌ها انجام شد. با توجه به تاثیر دو متغیر دما و زمان در پایداری فازها و کیفیت پوشش، بررسی شرایط مناسب برای عملیات حرارتی با ثابت گرفتن عوامل زمان و دما انجام شد. برای این کار دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۰ ساعت در نظر گرفته شد. عملیات حرارتی، با کوره مافل مقاومتی با ترموکوپل نوع K در اتمسفر هوا انجام شد. لازم به ذکر است برای جلوگیری از بروز ترک و جدا شدن پوشش از زیرلایه، نمونه‌در کوره با نرخ گرمایش ۷/۵ درجه بر دقیقه گرم و در در همان محیط کوره تا دمای محیط سرد شد. بررسی مورفولوژی سطحی و سطح مقطع پوشش اسپینلی با استفاده از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. هم‌چنین آنالیز فازی و عنصری پوشش با روش‌طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD و EDS) انجام شد. در انجام آنالیزهای XRD از دستگاه مدل DRON-8 ساخت شرکت Bourevestnik در کشور روسیه مجهز به لامپ مس (k_α=۱/۵۴۰۶۰Å) استفاده شد. نمونه‌ها در محدوده زاویه‌ای ۸۰-۱۰=۲θ درجه با گام‌هایی به فواصل ۰/۰۴ درجه و زمان نگهداری ۰/۵ ثانیه در هر گام، تحت تابش پرتو ایکس قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی این فولاد پس از انجام کوانتومتری و طبق استاندارد ASTM A240 در جدول ۱ آورده شده است. مقایسه نتیجه این آنالیز با درصد عناصر موجود در استاندارد، تطابق قابل قبول این آلیاژ را با فولاد AISI-430 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عناصر آهن و کروم مهم‌ترین عناصر فولادهای زنگ‌نزن فریتی هستند. مقدار کروم در این آلیاژ ۱۷/۰ درصد وزنی است. همین درصد بالای کروم در فولادهای زنگ‌نزن فریتی است که سبب تشکیل لایه کرومیا در شرایط اکسیدی و محافظت از آن می‌گردد.

جرم لایه رسوب حاصل از رسوب‌دهی الکتروفورتیک با شرایط مذکور، ۲/۸ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع اندازه‌گیری شد. نتایج EDS نشان داد، هر دو اکسید مس و منگنز به صورت همگن در این فرایند بر سطح زیرلایه نشانده شد. نقشه توزیع عناصر در شکل ۱ آورده شده است. طبق این شکل تمام عناصر به صورت یکنواخت در سطح نمونه پخش شده‌اند. عناصر کربن و نیتروژن مربوط به PVP به کار رفته در سوسپانسیون است. هم‌چنین تعداد و تراکم نقاط مربوط به عناصر آهن و کروم که در زیرلایه هستند بسیار کمتر از این نقاط برای عناصر مس، منگنز و اکسیژن است. این امر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی عنصری زیرلایه بر اساس درصد وزنی

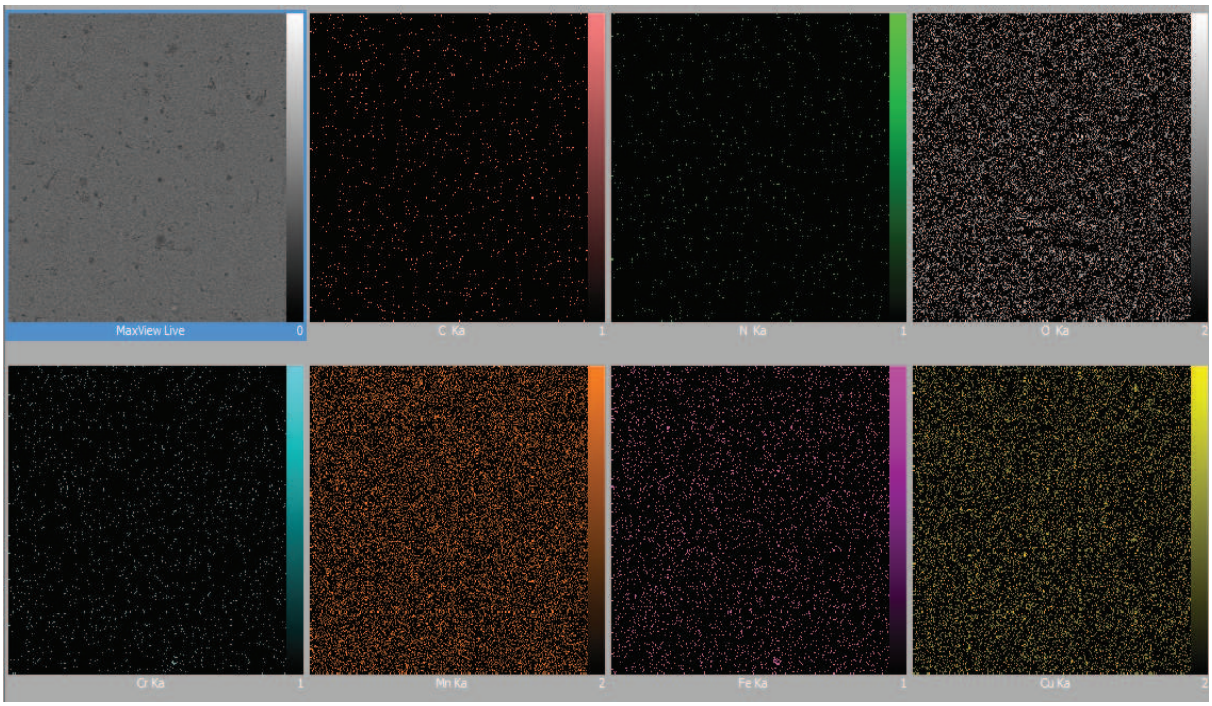
درصد عنصر	Fe	Cr	Mn	C	P	S	Si	Ni	سایر
نتیجه کوانتومتری	باقی	۱۷/۰	۰/۵۷	۰/۰۵	۰/۰۳۷	۰/۰۰۶	۰/۲۷	۰/۱۳	<۰/۲
ASTM A240 [۳۰]	باقی	۱۶/۰-۱۸/۰	۱/۰۰	۰/۱۲	۰/۰۴۰	۰/۰۳۰	۱/۰۰	۰/۷۵	-

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

نشان‌دهنده ضخامت نسبتا زیاد لایه پوششی است که سبب شده اطلاعات کمتری از زیرلایه بدست آید. این امر در آنالیز عنصری EDS که در جدول ۲ آورده شده، نیز مشخص است. درصد وزنی آهن و کروم به ترتیب ۱/۵ و ۰/۴ اندازه‌گیری شد. هم‌چنین درصد وزنی برابر مس و منگنز در پوشش، تمایل یکسان اکسیدهای این دو عنصر در رسوب‌دهی الکتروفورتیک را نشان می‌دهد. مقدار کسر اتمی $\frac{Cu}{Cu+Mn}$ در پوشش با توجه به این جدول ۰/۴۷ است و ترکیب اسپینل مورد انتظار $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ خواهد بود.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های ثانویه از سطح پوشش خام را نشان می‌دهد. یکنواختی و کیفیت سطحی پوشش قابل قبول است. با توجه به ریزدانه بودن پودرهای اکسیدی در سوسپانسیون، ساختار پوشش نیز متشکل از ذرات بسیار ریز با ابعاد زیر میکرونی است. همین مسئله سبب شده که در این تصاویر تخلخل قابل ملاحظه‌ای به چشم نخورد. البته میکروترک‌هایی با چگالی سطحی کم در سطح مشاهده می‌گردد که قابل چشم‌پوشی است.



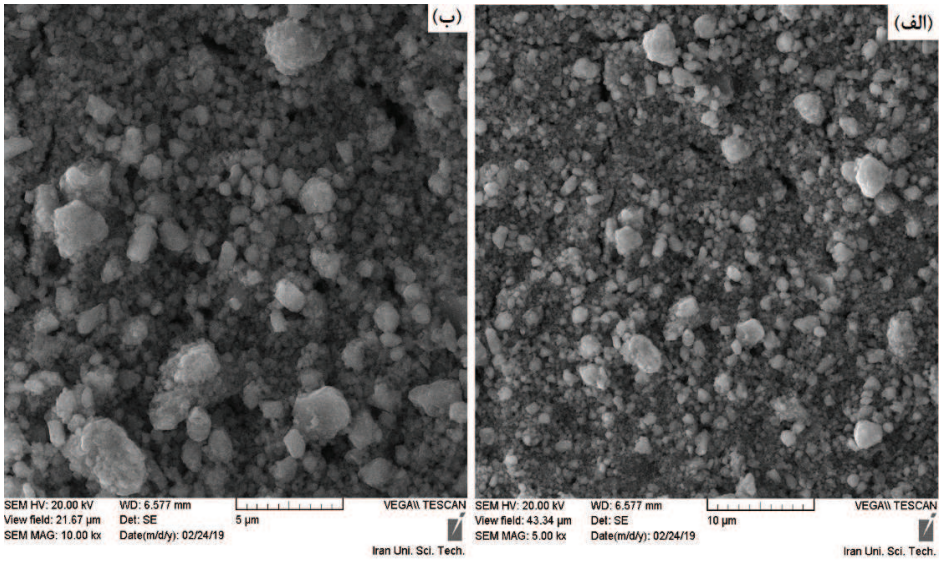
شکل ۱- نقشه توزیع عناصر از سطح پوشش خام پس از رسوب‌دهی الکتروفورتیک با استفاده از EDS

جدول ۲- ترکیب شیمیایی عنصری پوشش خام پس از رسوب‌دهی الکتروفورتیک با استفاده از EDS

عنصر	مس	منگنز	اکسیژن	آهن	کروم	کربن	نیتروژن
درصد وزنی	۲۲/۸	۲۲/۵	۴۲/۴	۱/۵	۰/۴	۶/۱	۴/۳
درصد اتمی	۸/۴	۹/۶	۶۲/۰	۰/۶	۰/۲	۱۲/۰	۷/۲

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح پوشش خام پس از رسوب‌دهی الکتروفورتیک

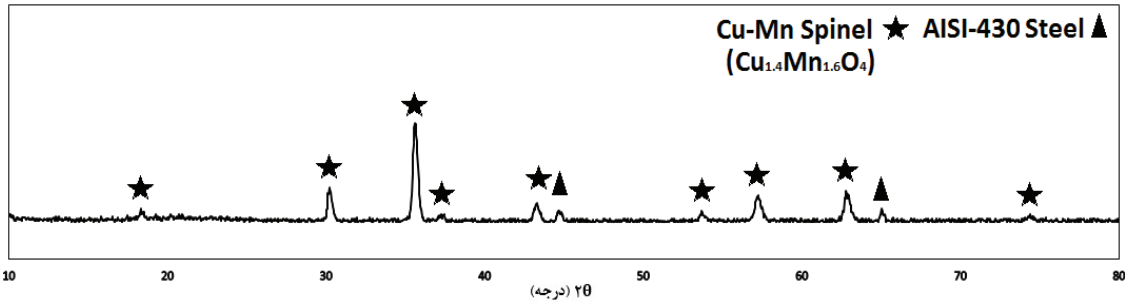
شکل ۳ نتیجه بررسی فازی در آزمایش سنتز اسپینل را نشان می‌دهد. طبق پژوهش پتریک و همکارانش[۲۹]، درکنار فاز اسپینلی مقداری فاز CuO به عنوان واکنش‌دهنده اضافه مورد انتظار بود. در این نمونه پوشش تک‌فاز اسپینلی $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ بر زیرلایه تشکیل شده است و اثری از اکسید مس در پوشش دیده نمی‌شود. البته این موضوع می‌تواند به علت کمتر بودن مقدار CuO در این نمونه باشد. زیرا با کاهش درصد یک فاز از شدت پیک‌های مربوط به آن فاز کم می‌گردد و در این صورت امکان حذف پیک‌های مربوط به آن فاز در زمینه وجود دارد. به علت زمان بسیار طولانی‌تر عملیات حرارتی نسبت به پژوهش مذکور، واکنش در این حالت پیشروی بیشتری کرده و از مقدار فاز CuO کاسته و به مقدار فاز اسپینل افزوده شده است. برای اسپینل‌های مس-منگنز با مقدار کسر اتمی $\frac{Cu}{Cu+Mn}$ بین ۰/۴ تا ۰/۵، دمای ذوب بین ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد عنوان شده است. با این فرض که دمای تف‌جوشی پودر ۰/۸-۰/۶ نقطه ذوب آن باشد، دمای تف‌جوشی برای این پودر باید در بازه ۸۵۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد. اما افزایش دمای تف‌جوشی، منجر به نفوذ شدیدتر عناصر آهن و کروم پیش از سنتز اسپینل به درون پوشش می‌گردد. به همین دلیل از افزایش دما صرف نظر و برای رسیدن به تراکم بیشتر از زمان طولانی‌تر بهره گرفته شد.

شکل ۴ تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح پوشش عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل پوشش تشکیل شده پس از عملیات حرارتی ساختاری همگن و تک لایه‌ای دارد. ضخامت میانگین این پوشش به صورت تقریبی ۲۸ میکرون اندازه‌گیری شد. جدول ۳ نتایج آنالیز عنصری در سطح مقطع این پوشش را نشان می‌دهد. از این جدول برای محاسبه مقدار کسر اتمی $\frac{Cu}{Cu+Mn}$ در پوشش استفاده شد. مقدار آن ۰/۴۷ و بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رفت ترکیب اسپینل $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ محاسبه می‌گردد. با توجه به درصد بسیار کم عناصر آهن و کروم

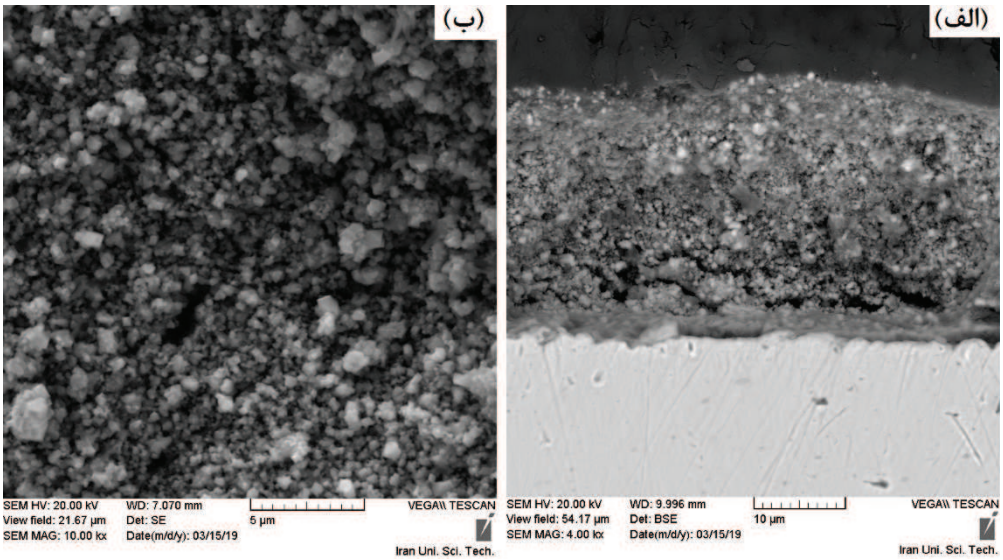
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

(کمتر از ۵ درصد وزنی) در این جدول، پوشش ایجاد شده پس از ۴۰ ساعت عملیات حرارتی در شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد، به خوبی از خروج کروم از زیرلایه و مسمومیت کاتدی جلوگیری نموده است. به علاوه وجود یک لایه غنی از کروم در سطح مقطع پوشش نشان از موفقیت پوشش در جلوگیری از مسمومیت کاتدی است. این امر در نقشه توزیع عناصر در این نمونه که در شکل ۵ آورده شده، به خوبی مشهود است.



شکل ۳- نتیجه آنالیز XRD از نمونه پوشش‌دار پس از عملیات حرارتی سنتز اسپینل در ۷۵۰°C به مدت ۴۰ ساعت



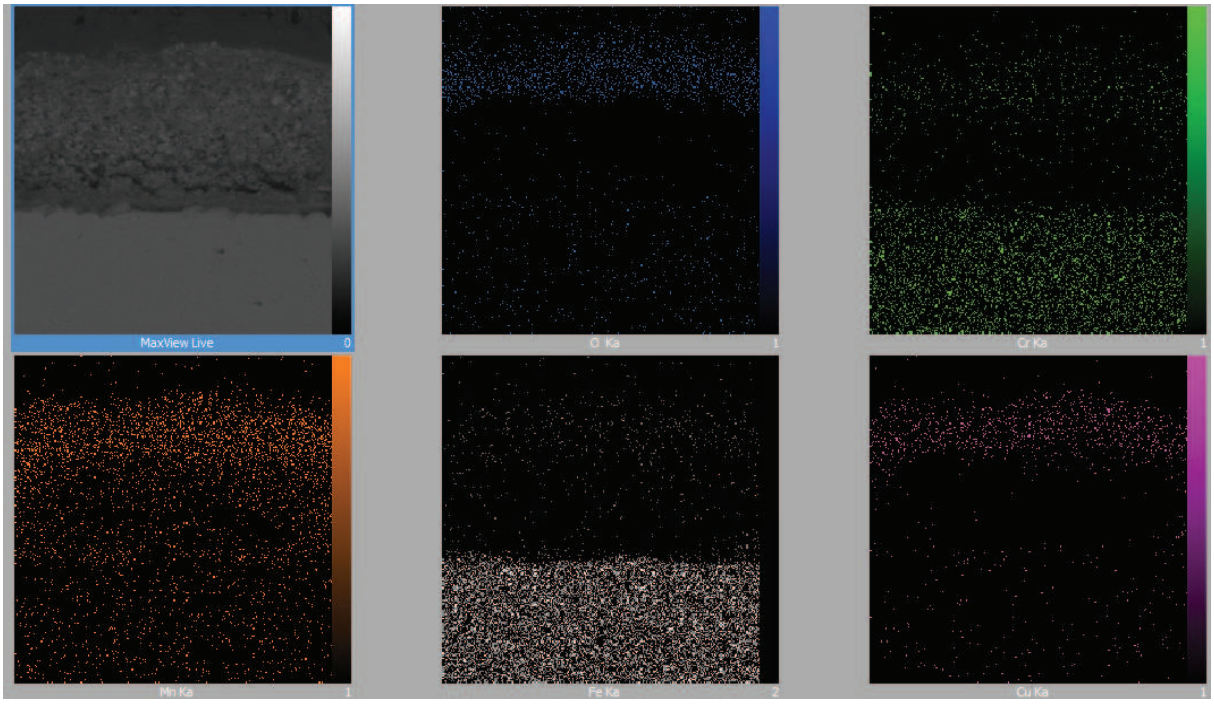
شکل ۴- تصویر SEM از (الف) سطح مقطع و (ب) سطح پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۴۰ ساعت

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری EDS از سطح مقطع پوشش

عنصر	مس	منگنز	اکسیژن	آهن	کروم
درصد وزنی	۲۴/۷	۲۴/۰	۴۱/۴	۴/۶	۵/۳
درصد اتمی	۱۰/۸	۱۲/۲	۷۱/۹	۲/۳	۲/۸

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]



شکل ۵- نقشه توزیع عناصر از سطح مقطع پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۴۰ ساعت

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش موفقیت روش نوین رسوب‌دهی الکتروفورتیک هم‌زمان اکسیدهای مس و منگنز، و به دنبال آن عملیات حرارتی اکسیدی برای سنتز پوشش اسپینلی را نشان داد. عملیات حرارتی سنتز اسپینل در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ ساعت در محیط اکسیدی، منجر به تشکیل پوشش تک‌فاز اسپینلی $Cu_{1/4}Mn_{1/6}O_4$ شد. بالا بردن دمای تفجوشی، به علت نفوذ شدید عناصر آهن و کروم از زیرلایه منجر به تشکیل ترکیبی از اسپینل‌های گوناگون از عناصر آهن، کروم، مس و منگنز خواهد شد که به علت افزایش مقاومت ویژه سطحی نامطلوب است. بنابراین برای عملیات حرارتی سنتز اسپینل و یا تفجوشی آن مناسب نیست. هم‌چنین ارزیابی کاربردی پوشش، نشان از جلوگیری از مسمومیت کاتدی پس از ۴۰ ساعت عملیات حرارتی اکسیدی در شرایط کاری پیل داشت.

مراجع

[1] G. Hoogers and E. Chen, G. Hoogers, Ed. Fuel Cell Technology handbook. CRC Press LLC, 2003.

[2] S. Revankar and P. Majumdar, Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis. CRC Press LLC, 2014.

[3] B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 6, no. 5, pp.433-455, 2002.

[4] Z. Sun, S. Gopalan, U. B. Pal, and S. N.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

Basu, "$Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ spinel coatings deposited by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU substrates for solid oxide fuel cell applications", Surface and Coatings Technology, 2016.

[5] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", Materials Science and Engineering: A, vol. 348, no. 2-1, pp. 227-243, 2003.

[6] J. Wu and X. Liu, "Recent Development of SOFC Metallic Interconnect", Journal of Materials Science & Technology, vol. 26, no. 4, pp. 239-305, 2010.

[7] J. C. W. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu, and M. J. Ghazali, "Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques", International Journal of Hydrogen Energy, 2016.

[8] 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, vol. 195, no. 6, pp. 1529-1542, 2010.

[9] Petric and H. Ling, "Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures", Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, no. 5, pp. 1515-1520, 2007.

[10] P. Gannon, V. Gorokhovsky, M. Diebert, R. Smith, A. Kayani, P. White, S. Sofie, Z. Yang, D. McCready, and S. Visco, "Enabling inexpensive metallic alloys as SOFC interconnects: An investigation into hybrid coating technologies to deposit nanocomposite functional coatings on ferritic stainless steels", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, no. 16, pp. 3672-3681, 2007.

[11] S. Geng, Q. Zhao, Y. Li, J. Mu, G. Chen, F. Wang, and S. Zhu, "Sputtered MnCu metallic coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects application", International Journal of Hydrogen Energy, 2017.

[12] Z. Yang, G. Xia, and J. W. Stevenson, "$Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 8, no. 3, p. A168, 2005.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

[13] Z. Yang, G. Xia, X. Li, and J .Stevenson, "$(Mn,Co)_3O_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, no. 16, pp. 3648-3654, 2007.

[14] J. Xiao, W. Zhang, C. Xiong, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, "Oxidation behavior of Cu-doped $MnCo_2O_4$ spinel coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, no. 22, pp. 9611-9618, 2016.

[15] S. J. Han, Z. Pala, and S. Sampath, "Plasma sprayed manganese–cobalt spinel coatings: Process sensitivity on phase, electrical and protective performance", Journal of Power Sources, vol. 304, pp. 234-243, 2016.

[16] Y. Z. Hu, L. L. Yun, T. Wei, C. X. Li, Z. Qi, G. J. Yang, C. J. Li, M. Liu, "Aerosol sprayed $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ protective coatings for metallic interconnect of solid oxide fuel cells", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, no. 44, pp. 20305-20313, 2016.

[17] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng, and A. Petric, "Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects", Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 8, pp. 4677-4684, 2007.

[18] P. Wei, X. Deng, M. R. Bateni, and A. Petric, "Oxidation and Electrical Conductivity Behavior of Spinel Coatings for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells", CORROSION, vol. 63, no. 6, pp. 529-536, 2007.

[۱۹] س. سبزعلیان، "بررسی اثر پوشش‌های اسپینلی مس-منگنز و کبالت-منگنز بر ممانعت از آلودگی الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد توسط کروم زیرلایه"، کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ایران، تهران، ۱۳۹۶.

[20] Z. Ranjbar-Nouri, M. Soltanieh, and S. Rastegari, "Applying the protective $CuMn_2O_4$ spinel coating on AISI-430 ferritic stainless steel used as solid oxide fuel cell interconnects", Surface and Coatings Technology, vol. 334, pp. 365-372, 2018.

[21] Z. Sun, R. Wang, A. Y. Nikiforov, S. Gopalan, U. B. Pal, and S. N. Basu, "$CuMn_{1.8}O_4$ protective coatings on metallic interconnects for prevention of

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

Cr-poisoning in solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 378, pp. 125-133, 2018.

[22] J. Yoo, S. K. Woo, J. Yu, S. Lee, and G. W. Park, "$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ and $(Mn_{1.5}Co_{1.5})O_4$ double layer coated by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU for SOEC interconnect applications", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 3, pp. 1542-1547, 2009.

[23] H. Zhang, Z. Zhan, and X. Liu, "Electrophoretic deposition of $(Mn,Co)_3O_4$ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 19, pp. 8041-8047, 2011.

[24] H. Abdoli and P. Alizadeh, "Electrophoretic deposition of $(Mn,Co)_3O_4$ spinel nano powder on SOFC metallic interconnects", Materials Letters, vol. 80, pp. 53-55, 2012.

[25] Y. Zhang, A. Javed, M. Zhou, S. Liang, and P. Xiao, "Fabrication of Mn–Co Spinel Coatings on Crofer 22 APU Stainless Steel by Electrophoretic Deposition for Interconnect Applications in Solid Oxide Fuel Cells", vol. 11, no. 2, pp. 332-341, 2014.

[26] F. Smeacetto, A. D. Miranda, S. C. Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application", Journal of Power Sources, vol. 280, pp. 379-386, 2015.

[27] M. Mirzaei, A. Simchi, M. A. Faghihi-Sani, and A. Yazdanyar, "Electrophoretic deposition and sintering of a nanostructured manganese–cobalt spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects", Ceramics International, vol. 42, no. 6, pp. 6648-6656, 2016.

[28] D. Szymczewska, S. Molin, V. Venkatachalam, M. Chen, P. Jasinski, and P. V. Hendriksen, "Assesment of $(Mn,Co)_3O_4$ powders for possible coating material for SOFC/SOEC interconnects", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 39th International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland 2015 Conference, vol. 104, 2015.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]

[29] P. Wei, M. Bieringer, L. M. D. Cranswick, and A. Petric, "In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases", Journal of Materials Science, vol. 45, no. 4, pp. 1056-1064, 2010.

[30] Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, ASTM A240/A240M-09a, 2009.

[31] 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", Solid State Ionics, vol. 176, no. 5, pp. 425-433, 2005.

[32] B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu, and L. Jian, "Cyclic oxidation of Mn–Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 185, no. 1, pp. 419-422, 2008.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.6.4]