

فصل سوم

روش تجربی

روش تحقیق در این پژوهش شامل مراحل کلی به شرح زیر است:

۳-۱- تولید پودرهای اسپینلی $Cu_xMn_{3-x}O_4$ ($0/9 \leq x \leq 1/3$) با استفاده از روش گلیسین-نیترات همراه با آسیا-کاری مکانیکی

در این مرحله پودرهای اسپینلی $Cu_xMn_{3-x}O_4$ ($0/9 \leq x \leq 1/3$) با استفاده از روش گلیسین-نیترات تولید شدند [۵۲]. لازم به ذکر است که مطابق با نمودار فاز مس-منگنز (شکل ۳-۱)، در دمای کاری پیل سوختی اکسید جامد (۷۵۰ درجه سانتیگراد)، محدوده‌ی استوکیومتری ذکر شده به صورت تک‌فاز اسپینلی خواهد بود [۵۳]. به منظور تهیه‌ی پودرهای اسپینلی، مقادیر مناسب از نیترات مس ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Sigma Aldrich، خلوص ۹۸٪)، نیترات منگنز ($Mn(NO_3)_2$ ، خلوص ۹۸/۵٪) در حجم کوچکی آب دیونیزه حل شدند تا محلول‌های آبی شفاف ایجاد شوند.

نسبت‌های مختلف گلیسین به نیترات (G/N) شامل ۰/۵۶ (سوخت ناکافی^۱)، ۱/۱۱ (استوکیومتریک^۲) و ۱/۶۷ (غنی از سوخت^۳) در نظر گرفته شدند تا اثرات نسبت G/N بر روی رفتار احتراق مورد بررسی قرار گیرد. محلول‌ها در یک ظرف استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن با ظرفیت ۴ لیتر ریخته و به مدت ۱ ساعت بر روی یک گرم‌کن/همزن مغناطیسی^۴ هم زده شدند.

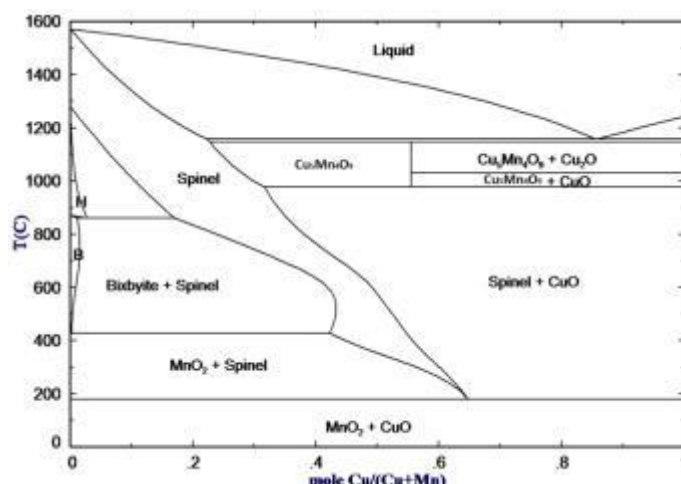
¹ - Fuel-deficient

² - Stoichiometric

³ - Fuel-rich

⁴ - Heater/stirrer

در ادامه، عملیات گرمادهی محلول‌ها تا دمای ۳۸۰ درجه‌ی سانتیگراد صورت گرفت تا در ابتدا آب اضافی تبخیر شده و یک ژل ویسکوز حاصل شود. به این ژل ویسکوز پیش‌ساز^۱ اطلاق شده و در اثر ادامه‌ی گرمادهی یک واکنش خوداحتراق^۲ در آن انجام شد. در اثر انجام واکنش خوداحتراق، حجم زیادی از فازهای گازی آزاد و خاکستر سیاه رنگ حجیمی بر جای ماند. واکنش احتراق (شامل حذف آب دیونیزه، شکل‌گیری پیش‌ساز و انجام واکنش خوداحتراقی) در زمانی کمتر از ۱۵ دقیقه کامل و زمان واقعی احتراق کمتر از ۵ ثانیه برآورد شد.



شکل ۳-۱- نمودار فازی مس-منگنز در حضور هوا [۵۳].

خاکستر سیاه حجیم و متخلخل حاصله، در یک هاون دستی سرامیکی خرد شده و سپس پودرهای برجای مانده به منظور حذف هر گونه گلیسین و نیترات باقیمانده و یا محصولات ناخواسته‌ی حاصل از احتراق، تحت عملیات حرارتی کلسینه با اتمسفرهای متفاوت قرار گرفتند. جدول ۳-۱ شرایط مختلف عملیات حرارتی کلسینه را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱- شرایط مختلف عملیات حرارتی کلسینه‌ی پودرهای اسپینلی

دما (درجه‌ی سانتیگراد)	زمان (ساعت)	اتمسفر
۵۰۰	۲	هوا
۵۰۰	۲	آرگون (۹۹/۹۹۹٪)

پس از انتخاب اتمسفر مناسب، پودرهای کلسینه شده (نمونه‌ی I) تحت انجام آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند تا علاوه بر کاهش اندازه‌ی ذرات پودر، آگلومره‌های حاصل از فرآیند روش گلیسین-نیترات نیز شکسته شوند. در این راستا، از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پرنرژی^۳ (Fritsch, Mono mill Pulverisette 6 classic line model) دارای یک محفظه‌ی آسیا از جنس زیرکونیا با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر و گلوله‌های زیرکونیا با قطر ۲ میلی‌متر در محیط اتیل الکل^۴ استفاده شد. پارامترهای آسیاکاری مکانیکی در جدول ۳-۲ خلاصه شده است.

¹ - Precursor

² - Autoignition

³ - High-energy planetary ball mill

⁴ - Ethyl alcohol

جدول ۳-۲- پارامترهای آسیا کاری مکانیکی پودرهای اسپینلی کلسینه شده

مقدار	پارامتر آسیا کاری مکانیکی
۲۸ به ۱	نسبت وزنی گلوله - به - پودر
۶۰	میزان پر شدن محفظه (درصد)
۵۰۰	سرعت چرخش (دور بر دقیقه)
۱ و ۳	زمان آسیا کاری (ساعت)

پس از اتمام آسیا کاری و حذف اتیل الکل در دستگاه تبخیرکننده^۱، پودرهای آسیا شده جمع آوری و به مدت ۱ ساعت در یک دستگاه آون با دمای ۶۷ درجه سانتیگراد خشک شدند. در ادامه و به منظور بررسی اثر اندازه دانه بر رفتار رسانایی الکتریکی، پودرهای کلسینه شده قبل (نمونه I) و بعد از ۱ و ۳ ساعت آسیا کاری (به ترتیب نمونه‌های II و III)، تحت فشار تک محوره‌ی ۵۰ مگاپاسکال به شکل دیسک‌هایی با ابعاد ۱۰×۱۰ میلی‌متر درآمدند.

نتایج به دست آمده تا پایان این مرحله، همانگونه که در فصل ۳ ارائه شده، حاکی از آن بود که نمونه‌ی II در مقایسه با نمونه‌های I و III، رسانایی الکتریکی به مراتب بالاتری نشان داد. لذا، کلیه‌ی ترکیبات استوکیومتری $Cu_xMn_{3-x}O_4$ ($0/9 \leq x \leq 1/3$) پس از تولید و انجام عملیات کلسینه، به مدت ۱ ساعت آسیا کاری شدند. سپس این پودرها به شکل دیسک‌هایی با ابعاد مذکور درآمد و پیش از انجام آزمون رسانایی الکتریکی و بررسی اثر میزان مس، در دمای ۱۲۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت با نرخ گرمایش ۳ درجه‌ی سانتیگراد بر دقیقه سینتر شدند.

۳-۲- مشخصه‌یابی میکروساختاری پودرهای اسپینلی

۳-۲-۱- آنالیز پراش پرتوی ایکس XRD

الگوهای پراش پرتوی ایکس پودرهای اسپینلی با به کارگیری یک دستگاه پراش سنج Rigaku با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۱۰۰ میلی آمپر، تابش $Cu(K\alpha)$ با طول موج ۰/۱۵۴۰۵۶ نانومتر و اندازه‌ی گام ۰/۰۵ درجه در محدوده‌ی ۲۰-۷۰ درجه ثبت شدند. جهت انجام آنالیز فازی، الگوهای پراش پرتوی ایکس بدست آمده با استفاده از نرم‌افزار Jade9, 2012 مورد ارزیابی قرار گرفتند.

برای تعیین اندازه دانه‌های پودرهای اسپینلی نانو کریستال دو روش به کار گرفته شد.

الف- ارزیابی میزان پهن شدن پیک‌های پراش پرتوی ایکس در اثر آسیا کاری مکانیکی:

در این روش برای تعیین اندازه دانه‌های پودر اسپینلی از معادله‌ی ویلیامسون-هال [۵۴] استفاده می‌شود:

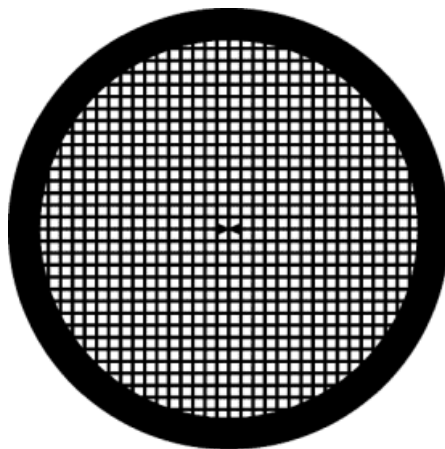
$$\beta \cos \theta = k\lambda/d + \eta \sin \theta \quad (۱-۳)$$

^۱ - Evaporator

در جایی که β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM)^۱ پیک‌های پراش، η کرنش داخلی شبکه، θ زاویه پراش براگ^۲، λ طول موج پرتوی ایکس بکار گرفته شده (۰/۱۵۴۰۵۶ نانومتر)، d میانگین اندازه دانه و k ثابت شرر^۳ (۰/۹) است. هنگامی که نمودار $\beta \cos\theta$ نسبت به $\sin\theta$ با به کارگیری تمامی پیک‌های اسپینل در الگوی پراش، رسم شود خط مستقیمی به دست می‌آید که شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب η و $0.9\lambda/d$ است.

ب- با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۴ مدل (JEOL JEM-2100F-200kV) و میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی (FESEM)^۵ مدل (Philips, electron optics B.V., Netherlands).

نمونه‌سازی ذرات پودر اسپینلی برای مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری بصورت زیر انجام شد: ابتدا یک سوسپانسیون بسیار رقیق حاوی ۰/۵ گرم از ذرات پودر اسپینلی و ۲۰۰ میلی لیتر الکل اتیلیک (با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد) تهیه شد. سوسپانسیون بدست آمده درون یک حمام آلتراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز به مدت ۱ ساعت قرار گرفت تا توزیع یکنواختی از ذرات پودر بدست آید. سپس، بوسیله‌ی یک پیپت مقدار بسیار کمی از سوسپانسیون (در حد چند میلی لیتر) برداشته و بر روی یک شبکه‌ی مسی استاندارد^۶ (SPI Supplies) G300 square mesh با ضخامت ۳۰ میکرومتر، قطر خارجی ۳ میلیمتر، قطر داخلی ۲/۵ میلیمتر، مش^۷ ۳۰۰ (برحسب خط براینچ) و میزان عبوردهی^۷ ۴۰ درصد قرار داده شد.



شکل ۳-۲- تصویر شماتیک از شبکه‌ی مسی استاندارد G300 square mesh

سپس، به منظور تبخیر الکل باقیمانده شبکه‌ی مسی درون یک آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه گرمادهی شد. در نهایت، شبکه‌ی مسی خشک شده حاوی ذرات پودر اسپینلی برای انجام مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده قرار گرفت.

^۱ - Full width at half maximum

^۲ - Bragg

^۳ - Scherrer

^۴ - Transmission electron microscopy

^۵ - Field emission electron microscopy

^۶ - Standard copper grid

^۷ - Transmission

۳-۲-۲- آنالیز حرارتی TG/DTA^۱

آنالیز حرارتی TG/DTA (Rheometric Scientific, USA) بر روی پیش‌ساز حاصل از فرآیند گلیسین-نیترات، در اتمسفر هوای در گردش و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در محدوده‌ی دمایی ۲۵-۷۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، به منظور بررسی دقیق دمای واکنش‌های آب‌زدایی^۲، احتراق و حذف سوخت تجزیه نشده انجام گرفت.

۳-۲-۳- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)^۳

مورفولوژی سطحی و آنالیز میکروساختاری پودرهای بلافاصله پس از تولید^۴ و آسیا شده، از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips, electron optics B.V., Netherlands) و عبوری (JEOL JEM-2100F) مورد بررسی قرار گرفت.

لازم به ذکر است که چگالی نسبی دیسک‌های تولید شده برای آزمون رسانایی الکتریکی نیز از طریق روش ارشمیدوس^۵ اندازه‌گیری شد.

۳-۳- اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی

رسانایی الکتریکی دیسک‌های تولید شده، با استفاده از روش 4-probe DC در محدوده‌ی دمایی ۶۵۰-۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد در هوا اندازه‌گیری شد. رسانایی σ از طریق معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$\sigma = L/RA \quad (۲-۳)$$

در جایی که L ضخامت نمونه، A سطح مقطع الکتروود و R مقاومت است که بر اساس قانون اهم و با استفاده از روش 4-probe DC تعیین می‌شود. به منظور همگن‌سازی حامل‌های بار الکتریکی و حذف رطوبت باقیمانده، پیش از انجام آزمون رسانایی الکتریکی، دیسک‌ها تحت عملیات حرارتی در ۱۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. همچنین، قبل از شروع آزمون، خمیر نقره بر هر دو سطح نمونه‌ها اعمال و به مدت ۱ ساعت در ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد عملیات حرارتی شدند. لازم به ذکر است که در ادامه‌ی این پژوهش، ترکیب $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ انتخاب و بر روی فولاد زنگ‌نزن فریتی پوشش داده شد.

^۱ - Thermal gravimetric and differential thermal analysis

^۲ - Dehydration

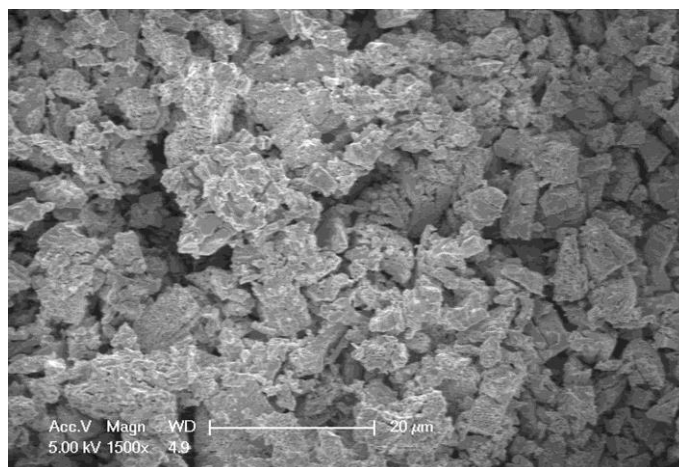
^۳ - Transmission electron microscopy

^۴ - As-prepared

^۵ - Archimedes

۳-۴- تولید و مشخصه‌یابی پودرهای کامپوزیتی $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3$

به منظور تولید پودرهای کامپوزیتی، ابتدا پودر تجاری La_2O_3 (ساخت ژاپن، خلوص ۹۹/۹۹٪) که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن در شکل ۳-۳ آورده شده است، به مدت ۵ ساعت آسیاکاری شد تا اندازه‌ی ذرات پودر کاهش یافته و در ادامه توزیع یکنواختی از ذرات پودرهای کامپوزیتی $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ -12 wt.% La_2O_3 و $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ -22 wt.% La_2O_3 به دست آید. سپس پودرهای اسپینلی ۱ ساعت آسیا شده با مقادیر مناسب از پودر La_2O_3 که از قبل ۵ ساعت آسیاکاری شده بودند مخلوط شده و این مجموعه برای اختلاط بهتر، به مدت ۱ ساعت دیگر آسیاکاری شد.



شکل ۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پودر تجاری La_2O_3 .

شرایط آسیاکاری مکانیکی پودرهای کامپوزیتی در جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۳- پارامترهای آسیاکاری مکانیکی پودرهای کامپوزیتی

مقدار	پارامتر آسیاکاری مکانیکی
۲۸ به ۱	نسبت وزنی گلوله - به - پودر
۶۰	میزان پر شدن محفظه (درصد)
۵۰۰	سرعت چرخش (دور بر دقیقه)
۱	زمان آسیاکاری پودر اسپینلی همراه با پودر La_2O_3 (ساعت)

آنالیزهای پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی مجهز شده با طیف‌سنج توزیع انرژی به ترتیب برای فازیابی و سپس بررسی مورفولوژی سطحی/آنالیز عنصری پودرهای کامپوزیتی تولید شده، به کار گرفته شدند.

۳-۵- تولید و مشخصه‌یابی پودرهای اسپینلی آرایش شده با لانتانیم $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x=0.3,0.5$)

جهت تولید پودرهای اسپینلی آرایش شده با لانتانیم، مقادیر مناسب از نترات لانتانیم ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Samchun، خلوص ۹۸٪) و سایر نترات‌های فلزی به همراه گلیسین که در بخش ۳-۱ ذکر شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. سایر مراحل تولید مشابه مراحل تولید پودرهای اسپینلی ساده بوده (بخش ۳-۱) و بلافاصله پس از عملیات کلسینه، پودرهای آرایش شده مطابق با مشخصات جدول ۳-۲ به مدت ۱ ساعت آسیاکاری مکانیکی شدند. همانند پودرهای

کامپوزیتی، از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی/طیف سنج توزیع انرژی برای مشخصه یابی این پودرها بهره گرفته شد.

۳-۶- انجام فرآیند پوشش دهی بر روی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430

در این پژوهش از قطعات دیسکی شکل با ابعاد 18×1 Ø میلی متر که از یک ورق تجاری از جنس AISI 430 برشکاری شده بودند، به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این قطعات در جدول ۳-۴ آورده شده است.

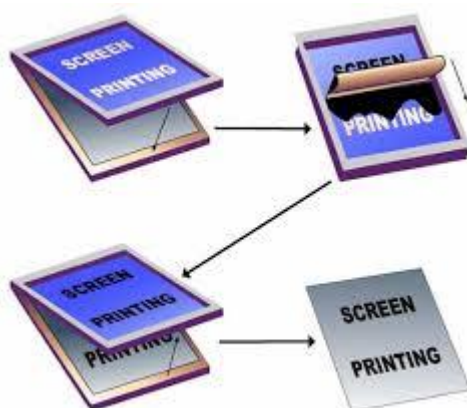
جدول ۳-۴- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 430

عنصر	Cr	Mn	C	Si	S	P	Fe
غلظت (wt.%)	۱۷/۴	۰/۴۷	۰/۰۴	۰/۲۹	۰/۰۰۴	۰/۰۳	باقیمانده

در ابتدا، سطح قطعات زیرلایه توسط صفحات SiC تا شماره ۶۰۰ سنباده زنی شد. این کار با هدف کاهش عیوب سطحی و حذف غیریکنواختی ترکیب شیمیایی ناشی از فرآیند تولید ورق که هر دو رفتار اکسیداسیون آلیاژ را تحت تأثیر قرار می-دهند، انجام گرفت.

در ادامه، تمامی قطعات صیقلکاری شده، به مدت ۱۵ دقیقه در حمام استون تحت انجام عملیات آلتراسونیک (فرکانس ۴۰ کیلو هرتز) قرار گرفته و سپس توسط اتیل الکل شستشو شده و در دستگاه آون با درجه حرارت ۶۷ درجه سانتیگراد خشک شدند تا بقایای احتمالی مواد حاصل از صیقلکاری حذف گردد.

به منظور تهیه دوغاب پوشش، پودرهای تولید شده با یک چسباننده مناسب با نسبت ۱:۱ مخلوط و عملیات همگن سازی در یک هاون سنگی دستی به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. سپس، این دوغاب با استفاده از روش چاپ صفحه ای بر روی سطح دیسک های آماده سازی شده اعمال شد. شکل ۳-۴ نشان دهنده تصویر شماتیک فرآیند چاپ صفحه ای است.



شکل ۳-۴- تصویر شماتیک فرآیند چاپ صفحه ای.

پس از قرارگیری شابلون با اندازه مناسب بر روی سطح زیرلایه فولادی، دوغاب تهیه شده با استفاده از یک لیسک بر روی سطح شابلون اعمال شده و از طریق منافذ آن به سطح زیرلایه انتقال یافت. لازم به ذکر است که این فرآیند، ۵ مرتبه بر روی هر دیسک تکرار شده و پیش از هر بار تکرار، قطعه پوشش داده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آون با درجه

حرارت ۶۷ درجه سانتیگراد خشک می‌شد. در پایان، قطعات پوشش داده شده به مدت ۵ ساعت در دستگاه آون قرار گرفتند تا رطوبت باقیمانده نیز حذف شود. در ادامه، قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش، در یک کوره‌ی تیوبی دارای لوله‌ی کوآرتز، تحت شرایط مختلفی عملیات حرارتی شدند. جدول ۳-۵ شرایط مختلف عملیات حرارتی قطعات را نشان می‌دهد.

برای ردیابی مهاجرت کروم و در نتیجه بروز مسمومیت کاتدی، قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش، در آرایشی^۱ (شکل ۳-۵) که شیشه‌ساز فصل مشترک اتصال‌دهنده/کاتد در آرایه‌ی پیل‌های سوختی اکسید جامد است، مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این راستا، کاتد متخلخل LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) با ابعاد $1 \times 1 \times 18 \text{ mm}$ میلی‌متر با استفاده از روش گلیسین-نیترات، سپس ۲ ساعت عملیات کلسینه در ۸۵۰ درجه‌ی سانتیگراد، ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی و در نهایت سینترینگ در ۱۰۴۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت، آماده‌سازی شد. به منظور تهیه‌ی پودر LSCF از طریق روش گلیسین-نیترات، مقادیر مناسب از نیترات لانتانیم ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Samchun، خلوص ۹۸٪)، نیترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ، Aldrich، خلوص ۹۸٪/۵)، نیترات استرانسیوم ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Sigma Aldrich، خلوص ۹۹٪)، نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Katayama Chemicals، خلوص ۹۸٪) و گلیسین ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, Sigma) در آب دیونیزه حل شدند. حرارت‌دهی محلول آبی ایجاد شده، بر روی یک گرم‌کن انجام شد تا جایی که آب اضافی تبخیر و یک ژل ویسکوز بر جای باقی ماند. در ادامه‌ی حرارت‌دهی، پودر LSCF طی یک واکنش خوداحتراقی در ژل ویسکوز، تشکیل و سپس عملیات کلسینه در ۸۵۰ درجه‌ی سانتیگراد در هوا به مدت ۲ ساعت بر روی آن انجام شد. در راستای کاهش اندازه‌ی ذرات پودرهای کلسینه شده و بهبود رفتار سینترینگ آنها، این پودرها به مدت ۲ ساعت در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پرانرژی دارای محفظه‌ی آسیا از جنس زیرکونیا و گلوله‌های زیرکونیا با قطر ۲ میلی‌متر در محیط اتیل‌الکل، آسیاکاری مکانیکی شدند. در نهایت برای تولید قطعات کاتد متخلخل، پودرهای آسیا شده‌ی LSCF به صورت دیسک‌هایی درآمده و در دمای ۱۰۴۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در هوا سینتر شدند.

یک لایه‌ی تماسی^۲ از جنس LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) به شکل دوغاب و از طریق روش چاپ صفحه‌ای بر روی سطحی از کاتد که در ادامه در تماس با اتصال‌دهنده قرار می‌گرفت، اعمال شد. لازم به ذکر است که شرایط آماده‌سازی پودر LSM مشابه پودر LSCF در نظر گرفته شد.

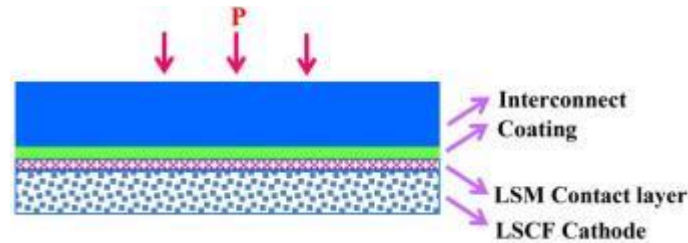
¹ - Configuration

² - Contact layer

جدول ۳-۵- شرایط مختلف عملیات حرارتی قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش AISI 430

نمونه	شرایط عملیات حرارتی
A	قطعه‌ی بدون پوشش فولاد زنگ‌نزن AISI 430 اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
B	قطعه‌ی بدون پوشش فولاد زنگ‌نزن AISI 430 اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون بلند مدت)
C	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا
D	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت
E	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت در هوا
F	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
G	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون بلند مدت)
H	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با کامپوزیت $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4-12 \text{ wt.} \% La_2O_3$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
J	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با کامپوزیت $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4-22 \text{ wt.} \% La_2O_3$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
K	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با کامپوزیت $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4-12 \text{ wt.} \% La_2O_3$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون بلند مدت)
L	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.4}La_{0.3}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
M	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.2}La_{0.5}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون کوتاه مدت)
N	قطعه‌ی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 پوشش داده شده با اسپینل $Cu_{1.3}Mn_{1.4}La_{0.3}O_4$ و احیا شده در $(Ar+/\delta H_2)$ در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و اکسید شده در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵۰۰ ساعت در هوا (اکسیداسیون بلند مدت)

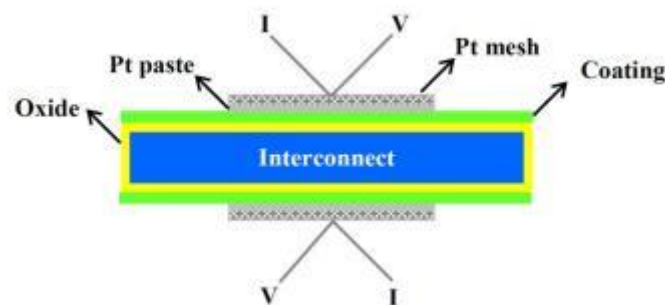
کاتد LSCF که با پوشش تر LSM آغشته شده بود، بر روی نمونه‌ی فولادی پوشش داده شده و احیا شده، قرار گرفته و در ادامه عملیات حرارتی اکسیداسیون در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵۰۰ ساعت (اکسیداسیون بلند مدت) بر روی این مجموعه انجام پذیرفت. به منظور درک عمیق‌تر از نقش پوشش‌های به کار رفته در این پژوهش در بحث مسمومیت کاتدی، آزمون مشابهی بر روی قطعات بدون پوشش که در تماس با کاتد قرار گرفته بودند، نیز انجام شد.



شکل ۳-۵- نمایش شماتیک فصل مشترک اتصال‌دهنده/کاتد در یک آرایه‌ی پیل سوختی.

۳-۷- مشخصه‌یابی پوشش

قطعات پوشش داده شده، بدون پوشش و کاتد تحت انجام آنالیزهای پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی/طیف‌سنج توزیع انرژی قرار گرفتند. کارایی الکتریکی قطعات پوشش داده شده از طریق اندازه‌گیری مقاومت ویژه‌ی سطحی (ASR) با به‌کارگیری آزمون استاندارد 4-probe area specific resistance، به عنوان تابعی از زمان در دمای ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد تا ۵۰۰ ساعت در هوا، ارزیابی شد. پیش از انجام آزمون مقاومت ویژه‌ی سطحی، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در ۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد در اتمسفر احیایی عملیات حرارتی شدند و سپس توری‌های پلاتینی^۱ به عنوان جمع‌آوری‌کننده‌های جریان^۲ در هر دو سوی قطعات پوشش داده شده نصب شدند (شکل ۳-۶). به منظور اتصال بهتر این توری‌ها به سطح پوشش، از خمیر پلاتین میان آن‌ها و سطح پوشش نیز استفاده شد. در حین انجام آزمون، جریان ثابت ۲۰۰ میلی‌آمپر از طریق سیم‌های پلاتینی به نمونه اعمال شده و تغییرات ولتاژ هر ۵۰ ساعت یک‌بار ثبت می‌شد. از آنجا که مقاومت زیرلایه‌ی فلزی در مقایسه با پوشش و لایه‌ی اکسیدی میان این دو، ناچیز است؛ لذا نتایج آزمون مقاومت ویژه‌ی سطحی به شکل قابل توجهی منعکس‌کننده‌ی کارایی الکتریکی پوشش در حین شرایط کاری پیل سوختی اکسید جامد خواهد بود. لازم به ذکر است، مقاومت الکتریکی قطعات بدون پوشش نیز در شرایط مشابهی اندازه‌گیری شد.



شکل ۳-۶- نمایش شماتیک اندازه‌گیری‌های مقاومت ویژه‌ی سطحی.

^۱ - Pt meshes

^۲ - Current collectors