

# بررسی تاثیر افزودن هافنیوم بر اکسیداسیون هم دما و مقاومت الکتریکی سوپر آلیاژ پایه نیکل جهت ساخت اتصال دهنده فلزی پیل سوختی اکسید جامد

دانیال عظیمی یانچشمه<sup>۱\*</sup>، محمد اسماعیلیان<sup>۲</sup>، کورش شیروانی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۳- دانشیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

\*عهده دار مکاتبات: Azimi\_danial1984@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۰۲)

**چکیده:** در این تحقیق تاثیر هافنیوم بر اکسیداسیون و هدایت الکتریکی سوپر آلیاژ پایه نیکل در  $1000^{\circ}\text{C}$  و ۷۵ ساعت بررسی شده است. اکسیداسیون با بررسی ریز ساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه گیری وزن و خواص الکتریکی با اندازه گیری مقاومت ویژه سطحی تحلیل شد. نتایج نشان می دهد نمونه با 0.4 Wt.% هافنیوم کمترین افزایش وزن را دارد. خاصیت عناصر فعال همانند هافنیوم در افزایش چسبندگی و تشکیل لایه آلومینا پیوسته و بدون تخلخل، سبب کم شدن آلومینیوم مورد نیاز جهت تشکیل لایه پیوسته می شود. بررسی میکروسکوپی نشان می دهد با وجود هافنیوم تمایل به لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  با ضخامت کمتر بیشتر شده، به طوری که در 0.4 Wt.% تنها لایه پیوسته و با ضخامت کم ایجاد شده است، ولی در مقادیر کمتر هافنیوم علاوه بر تشکیل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  داخلی و غیر پیوسته، لایه اکسیدی اسپینل با ضخامت بالاتر شکل گرفته است. بدون هافنیوم نیز لایه  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  متخلخل خارجی و لایه اکسیدی داخلی آلومینا ضخیم تشکیل شده است. بهبود مقاومت اکسیداسیون به دلیل انتقال اکسایش داخلی به خارجی آلومینیوم و تشکیل لایه محافظ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  پیوسته در سطح می باشد. چسبندگی لایه اکسیدی تحت تاثیر قفل مکانیکی در فصل مشترک آلیاژ/ لایه ناشی از تشکیل میخ در طی اکسایش است. دلیل بالاتر بودن مقاومت الکتریکی نمونه حاوی مقادیر کمتر و بدون هافنیوم، نفوذ اکسیژن و تشکیل لایه اکسیدی ضخیم آلومینا، کرومیاو اسپینل می باشد. با توجه به ضخامت کمتر و پیوسته آلومینا به عنوان تنها لایه اکسیدی تشکیل شده در حضور 0.4 Wt.% مقاومت الکتریکی نسبت به سایر نمونه ها کمتر می باشد.

## واژه های کلیدی:

سوپر آلیاژ پایه نیکل، پیل سوختی، اکسیداسیون، هافنیوم، مقاومت الکتریکی.

## ۱- مقدمه

فسیلی، آلودگی انرژی هسته ای و محدودیت و تجدید ناپذیری سوخت های متداول، موجب بروز مشکلات برای دستیابی به

امروزه یکی از دغدغه های مهم جوامع بشری دستیابی آسان به انرژی پاک است. در حالی که افزایش بهای انرژی سوخت

انرژی پاک شده است و یافتن منابع جدید از اهمیت ویژه ای برخوردار است. پیل‌های سوختی<sup>۱</sup> فن آوری نوینی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم بین سوخت و مواد اکسید کننده حاوی اکسیژن، انرژی الکتریکی با بازدهی بالا تولید می‌کنند. می‌توان گفت که در این نوع پیل از عمل عکس الکترولیز آب استفاده می‌شود. به عبارت دیگر از واکنش بین هیدروژن و اکسیژن، آب، حرارت و الکتریسیته تولید می‌شود. لذا منبع اصلی تامین انرژی در پیل سوختی، مواد سوختی مانند هیدروکربن‌های حاوی عنصر هیدروژن است. پیل‌های سوختی اکسید جامد یکی از متداول ترین انواع پیل سوختی می‌باشد که معمولاً در دمای بالا و در حدود ۸۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد کار می‌کنند [۱-۲]. در این شرایط نیاز به مواد مقاوم در برابر حرارت‌های بالا در حال افزایش است. آلیاژهای پایه نیکل به دلیل مقاومت سایشی و اکسایشی و همچنین خواص مکانیکی خوب در دماهای بالا، به طور گسترده ای در قطعات صنعتی پر مصرفی نظیر پره های توربین، قطعات فضاپیما، کارخانجات شیمیایی، موتورهای جت و پیل سوختی اکسید جامد<sup>۲</sup> (SOFC) مورد استفاده قرار گرفته اند. تلاشهای زیادی در جهت بهبود خواص اکسایشی آلیاژهایی که در محیط‌های بسیار خورنده و در معرض دماهای بالا قرار دارند، صورت گرفته است. غالباً پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی آلیاژهای پایه نیکل در دماهای بالا حاوی اکسیدهایی با حفاظت اکسیداسیون کم، نظیر اکسیدهای فرار غنی از کروم و اسپینل هستند [۳-۸]. علاوه بر این، تبخیر کرومی در برخی از کاربردها در دمای بالا همانند پیل سوختی اکسید جامد، می‌تواند به عنوان یک آلاینده بالقوه عمل نماید [۹-۱۲]. این در حالی است که تشکیل لایه اکسید  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  محافظ بر روی سطح آلیاژهای پایه نیکل در بهبود رفتار اکسیداسیون این قبیل آلیاژها، به دو دلیل، ضریب نفوذ کم اکسیژن و یونهای فلزی از میان ورق اکسید آلومینیوم و همچنین ثبات حرارتی و شیمیایی مناسب در دماهای بالا، بسیار مطلوب است [۱۰-۱۱]. برای افزایش احتمال تشکیل لایه اکسیدی آلومینا بر روی سطح در

آلیاژهای پایه نیکل، آهن و کروم می‌توان از مقادیر بالای عنصر آلومینیوم استفاده نمود، ولی متأسفانه این سطوح بالای آلومینیوم در آلیاژهای دوگانه، معمولاً سبب کاهش خواص مکانیکی به دلیل تشکیل رسوبات آلومینیوم می‌شود [۱۳-۱۵]. افزودن عناصر آلیاژ دیگر جهت کم کردن مقدار مورد نیاز آلومینیوم جهت تشکیل لایه آلومینا می‌تواند موثر باشد. می‌توان با اضافه کردن عناصر فعال از جمله هافنیوم که منجر به تشکیل یک لایه چسبنده اکسید غنی از آلومینیوم در دماهای بالا می‌گردد، رفتار اکسایشی سوپر آلیاژهای پایه نیکل را بهبود بخشید [۱۶-۲۰]. همچنین از آنجائیکه مسیر حرکت الکترون در سطوح بوده و با توجه به بالا بودن مقاومت ویژه سطحی لایه های اکسیدی نسبت به زیر لایه، الکترون تمایل به عبور از لایه اکسیدی به سمت زیر لایه دارد، لذا مقاومت الکتریکی با کاهش ضخامت لایه اکسیدی کمتر می‌شود. همچنین هرچه خلل و فرج در فصل مشترک آلیاژ/ لایه اکسیدی کمتر باشد، هدایت الکتریکی بیشتر شده و در نهایت سبب کاهش مقاومت الکتریکی می‌شود. این امر به دلیل کم بودن مسیر های موجود جهت نفوذ اکسیژن به درون زیر لایه و یا حرکت عناصر آلیاژی از قبیل کروم و آلومینیوم به سطح جهت تشکیل لایه های اکسیدی از جمله  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و یا اسپینل های مرکب از هر دو لایه اکسیدی و یا ترکیب با نیکل می‌باشد. همچنین وجود حفرات در فصل مشترک لایه اکسیدی و زیر لایه سبب کاهش چسبندگی و در نهایت کنده شدن لایه و کاهش مقاومت به اکسیداسیون، تشکیل اکسیدهای بیشتر و ضخیم تر و در نهایت افزایش مقاومت الکتریکی ویژه سطحی می‌شود. این در حالی است که هر کدام از لایه های اکسیدی به سبب متفاوت بودن مقاومت ویژه خود تاثیرات مختلفی بر مقاومت الکتریکی سطحی آلیاژ می‌گذارند. همچنین فازهای ثانویه به عنوان یک مانع در مرز دانه عمل کرده و از نفوذ  $\text{Al}$  و  $\text{Cr}$  از زیر لایه به لایه اکسیدی ممانعت می‌کنند. از طرفی وجود فازهای ثانویه باعث انتقال بیشتر الکترونها در داخل نمونه می‌شود در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش و هدایت افزایش می‌یابد [۲۱-۲۲]. پس از

اکسایش هم دما به مدت ۷۵ ساعت در مجاورت هوا و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در یک کوره صورت گرفت. مقاومت الکتریکی نمونه های اکسید شده پس از اکسیداسیون هم دما به روش پراپ دو نقطه ای به وسیله دستگاه اندازه گیری مقاومت الکتریکی Bio-tek 601 pro اندازه گیری شد. سپس نمونه های اکسید شده در رزین اپوکسی مانت شده و با استفاده از سمباده های کاربرد سیلیسیوم تا زبری ۵۰۰۰ ساییده شدند. برای بررسی و تشخیص لایه های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL-30) مجهز به طیف نگار پراکنده انرژی (EDS) و X-ray استفاده گردید. برای شناسایی ترکیب عناصر فازهای موجود در ورقه های اکسید، از تحلیل EDS و Xray-map استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در اکسیدها، آزمایشهای XRD را با استفاده از یک پراش سنج مدل Siemens D-500 با گستره شعاع در رنج ۲۸-۲۰ درجه و با عرض گام 0.02 درجه ای صورت پذیرفت.

### ۳- نتایج و بحث

بر اساس نتایج بدست آمده، نرخ رشد اکسید آلومینا و متعاقب آن مقاومت الکتریکی ویژه سطحی به میزان زیادی به ترکیبات آلیاژها بستگی دارد.

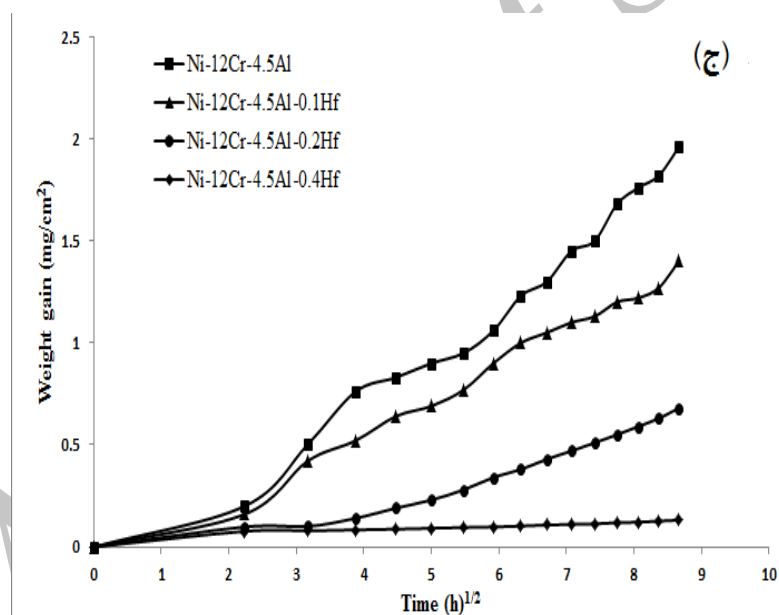
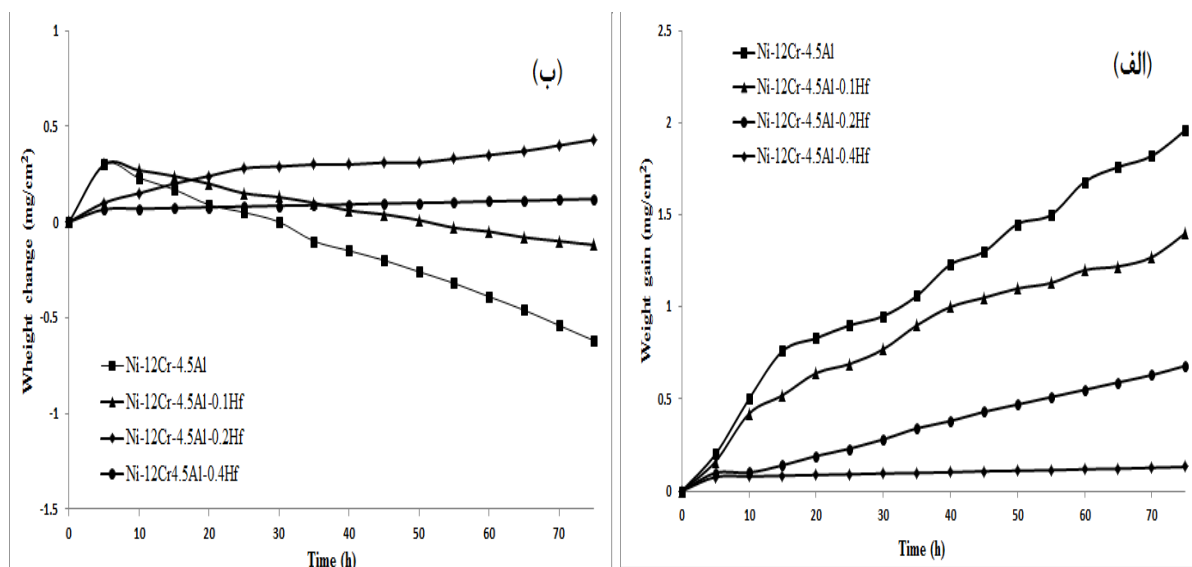
#### ۳-۱- رفتار اکسیداسیون

سینتیک اکسایشی نمونه ها پس از ۷۵ ساعت اکسایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با نمودارهای تغییرات وزن بر حسب زمان اکسایش به عنوان تابعی برای مطالعه رفتار اکسیداسیون، در شکل ۱ نشان داده شده است.

اولین تحقیق بر روی تاثیر عناصر فعال بر رفتار اکسیداسیون سوپر آلیاژ پایه نیکل [۲۰] تحقیقات گسترده ای بر روی تاثیر عناصر فعال در آلیاژهای تشکیل دهنده آلومینا انجام شده است. افزودن عناصر فعال می تواند سبب بهبود در رفتار اکسایشی سوپر آلیاژ پایه نیکل می شود. هافنیوم به عنوان یک عنصر فعال رایج می تواند مقاومت اکسیداسیون و چسبندگی لایه اکسیدی تشکیل شده سیستمهای آلیاژی پایه نیکل در دماهای بالا را افزایش دهد. در این حالت به دلیل ضخامت کم لایه اکسیدی و اکسیداسیون انتخابی و تشکیل آلومینای پیوسته، در حضور هافنیوم مقاومت الکتریکی ویژه سطحی نیز کمتر خواهد شد [۲۳-۲۶]. علی رغم تمایل بسیار زیادی که نسبت به استفاده از Hf و عناصر فعال دیگر وجود دارد اطلاعات نسبتا کمی درباره تاثیر افزودن مقادیر مختلف Hf بر مقاومت اکسیداسیون و الکتریکی و خواص مکانیکی سیستمهای آلیاژی Ni-Cr-Al وجود دارد. هدف از این تحقیق، مطالعه رفتار اکسیداسیون و مقاومت الکتریکی در سیستم آلیاژی Ni-Cr-Al در حضور درصد های مختلف هافنیوم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد است.

#### ۲- مواد و روش انجام تحقیق

سه آلیاژ Ni-12Cr-4.5Al-XHf حاوی 0.1, 0.2, 0.4 wt.% Hf و یک نمونه بدون Hf به وسیله کوره ذوب القایی تحت خلا و در قالب دوغابی نمونه کشش دمبل شکل با اندازه استاندارد که به وسیله قالب مومی تهیه شده بود، ریخته گری و تهیه گردید. برای حذف تنش های مکانیکی باقیمانده و حصول اطمینان از همگن بودن ساختار آلیاژها، هر ۴ شمش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و در محیط حاوی آرگون با فشار ۱ اتمسفر بازپخت شدند. جهت کنترل خواص مکانیکی نمونه های آلیاژ سازی شده، تمامی نمونه ها به وسیله دستگاه Instron تحت آزمایش کشش قرار گرفتند. سپس نمونه های مستطیلی با ابعاد 10mm\*10mm\*3mm از شمشها بریده شدند. تمام نمونه ها (۴ نمونه) پیش از آزمایش اکسایش، با ورقه های SiC تا زبری ۸۰۰ ساییده شده و سپس در اتانول روغن زدایی شدند. آزمایشات



شکل (۱): نمودار: (الف): افزایش وزن، (ب): تغییرات وزنی و (ج): منحنی های پارابولیک، بر حسب زمان برای نمونه های مختلف پس از اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و زمان ۷۵ ساعت

شکل ۱ (الف) نشان داده شده است، آلیاژ پایه در کل مدت فرآیند اکسایش رشد سریع لایه اکسیدی را نشان داده و در زمان ۷۵ ساعت در حدود بیش از 2 mg/cm<sup>2</sup> افزایش وزن داشته است. درحالی که، افزایش وزن کلی آلیاژهای حاوی 0.4wt.% Hf پس از گذشت ۷۵ ساعت تنها به میزان حدود 0.14 mg/cm<sup>2</sup> رسیده است. شیب نمودار شکل ۱ (الف) در نمونه حاوی 0.1

شکل ۱ (الف) و (ب) نمودار افزایش وزن و تغییرات وزنی متناظر آن را پس از اکسایش نشان می دهند. منحنی های پارابولیک این نمونه ها نیز به عنوان تابعی از سرعت رشد لایه اکسیدی، در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است. بیشترین افزایش وزن مربوط به نمونه پایه (Ni-12Cr-4.5Al) و کمترین آن مربوط به آلیاژ حاوی 0.4 wt.% Hf می باشد. همان گونه که در

اکسایش و خوردگی می شوند. ثابت نرخ پارابولیک برای Ni-Cr-Al-0.4Hf حدود دوازده برابر کوچکتر از آلیاژ پایه بدون Hf و حدود ده و پنج برابر کوچکتر از دو آلیاژ دیگر حاوی Hf یعنی آلیاژهای حاوی 0.1 و 0.2 wt.% Hf بوده است.

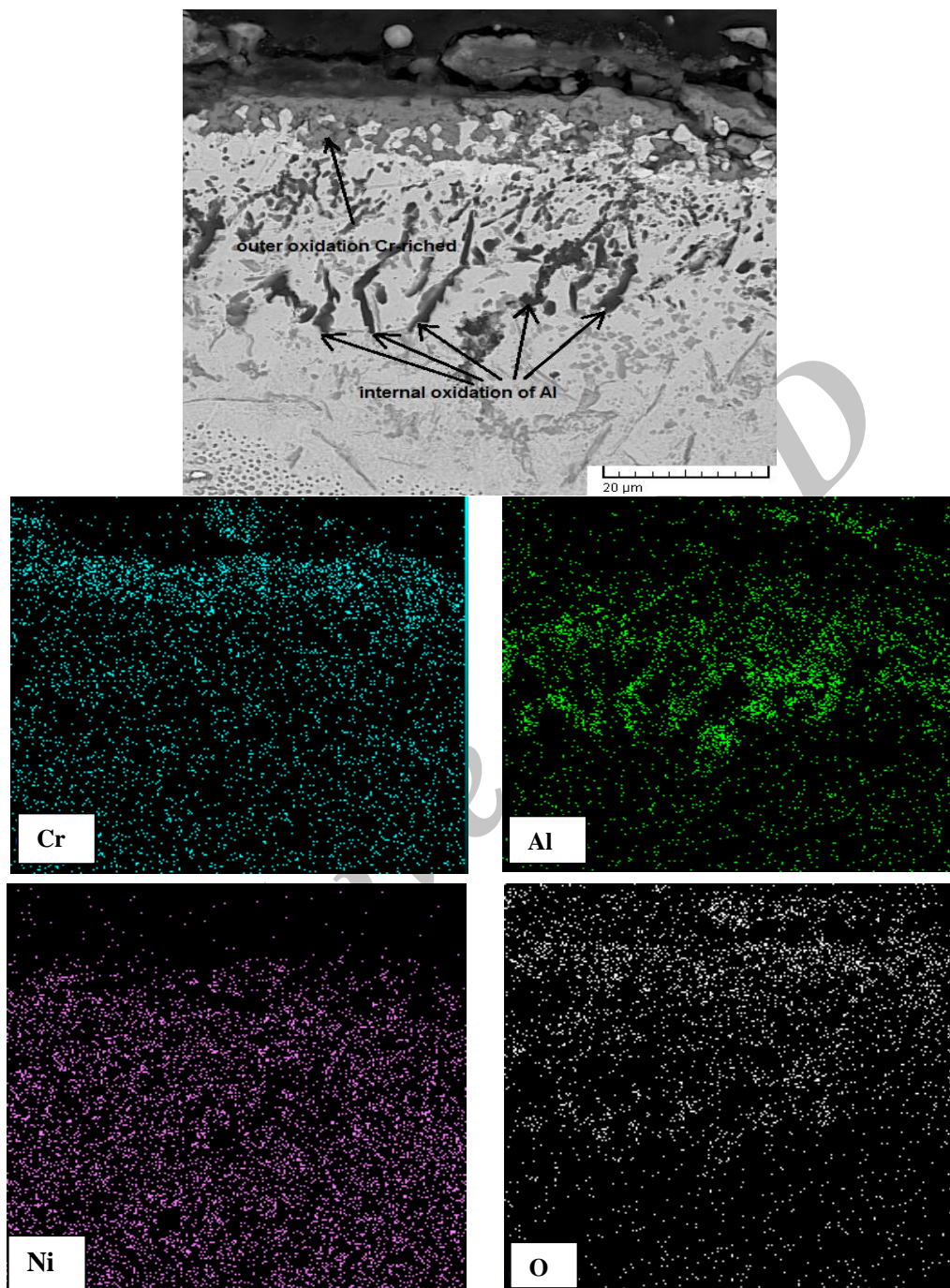
### ۳-۲- مطالعات ریز ساختاری

تحلیل ESD و X-ray map و ساختار میکروسکوپی مقطع عرضی لایه اکسیدی نمونه اولیه بدون اضافه نمودن هافنیوم پس از گذشت ۷۵ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در این نمونه جدایش شدیدی وجود دارد و اکسید باقیمانده از یک لایه خارجی و متخلخل غنی از کروم به همراه اکسید داخلی آلومینیوم با مجموع ضخامت حدود ۱۲ میکرومتر، تشکیل شده است. همچنین در آلیاژ Ni-12-Cr-4.5Al-0.1Hf شکل ۳(الف) لایه اکسیدی ضخیم که چسبندگی خوبی نداشته در سطح نمونه شکل گرفته است.

لایه اکسیدی برای این نمونه نیز دو لایه تشکیل شده شامل، یک لایه اسپینل خارجی با ضخامت تقریبی ۷ میکرومتر و یک لایه داخلی  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با ضخامت کمتر از ۳ میکرومتر می باشد. این در حالی است که در نمونه حاوی 0.2 wt.% Hf ترتیب لایه اکسیدی مشابه نمونه قبل، یک لایه خارجی اسپینل و لایه داخلی آلومینا بوده ولی با این تفاوت که ضخامت هر دو لایه نسبت به نمونه قبلی کمتر و در مجموع در حدود ۸ میکرومتر شده است (شکل ۳(ب)).

با افزایش مقدار Hf در آلیاژ به میزان 0.4 wt.% Hf لایه بسیار نازک (کمتر از ۲/۵ میکرومتر) و چسبنده ای از اکسید آلومینا بر روی سطح تشکیل شده است و دیگر نشانی از لایه اکسیدی اسپینل در نمونه مشاهده نمی گردد.

Hf wt.% حتی در زمان اکسایش نزدیک به ۷۵ ساعت همچنان بالاست که نشان دهنده تشکیل یک لایه اکسید غیر محافظ بر روی سطح بوده که سبب افزایش ضخامت لایه اکسیدی و نرخ اکسیداسیون بالاتر این نمونه شده است. در حالی که با افزایش زمان اکسایش در نمونه با هافنیوم بالاتر Ni-12Cr-4.5Al-0.2Hf و Ni-12Cr-4.5Al-0.4Hf، افزایش وزن به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. دلیل این امر رشد یک ورقه محافظ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی سطح است. برای بررسی میزان چسبندگی لایه اکسیدی به زیرلایه از نمودار تغییرات وزنی (شکل ۱(ب)) که بر اساس کنده شدن لایه های اکسیدی با چسبندگی کم از سطح نمونه در اثر ضربه می باشد، استفاده شده است. پس از گذشت تنها ۲۵ ساعت از زمان اکسایش، جدایش لایه اکسیدی در آلیاژ پایه و بدون هافنیوم، رخ داده است و در نتیجه کاهش وزن زیادی مشاهده می گردد، در حالی که با توجه به نمودار شکل ۱(الف) این نمونه بیشترین افزایش وزن در زمان اکسیداسیون و اکسایش شدید را نشان داده است. همین رویه با سرعت کمتر در نمونه حاوی 0.1 wt.% Hf نیز مشاهده می گردد. در این نمونه نیز که اکسایش زیادی در زمان اکسیداسیون نشان داده است، چسبندگی کمی از خود نشان داده و لایه اکسیدی از سطح نمونه کنده شده و کاهش وزن را در شکل ۱(ب) نشان داده است. اما در نمونه های Ni-12Cr-4.5Al-0.2Hf و Ni-12Cr-4.5Al-0.4Hf، حتی پس از گذشت ۷۵ ساعت نیز تقریباً هیچ جدایشی مشاهده نشد، که نشان دهنده چسبندگی عالی ورق اکسیدی به زیرلایه است. نرخ رشد پارابولیک ( $k_p$ ) را می توان از شیب نمودار  $\Delta W/A$  بر حسب  $t^{1/2}$  که در شکل ۱(ج) نشان داده شده است، ارزیابی نمود. شیب نمودار برای نمونه ها با درصد ۰ تا ۰/۴ درصد هافنیوم به ترتیب برابر 0.2032 و 0.1516 و 0.0653 و 0.0162 ( $mg/cm^2 h^{1/2}$ ) محاسبه شد. از این نمودار و اعداد محاسبه شده، می توان نتیجه گرفت نرخ رشد لایه اکسیدی در نمونه بدون هافنیوم بسیار بالاتر از سایر نمونه ها بوده و روی هم رفته آلیاژ پایه سریعتر اکسید می شود. در حالی که آلیاژهای حاوی Hf نسبت به آلیاژهای سه تایی Ni-Cr-Al آهسته تر دچار

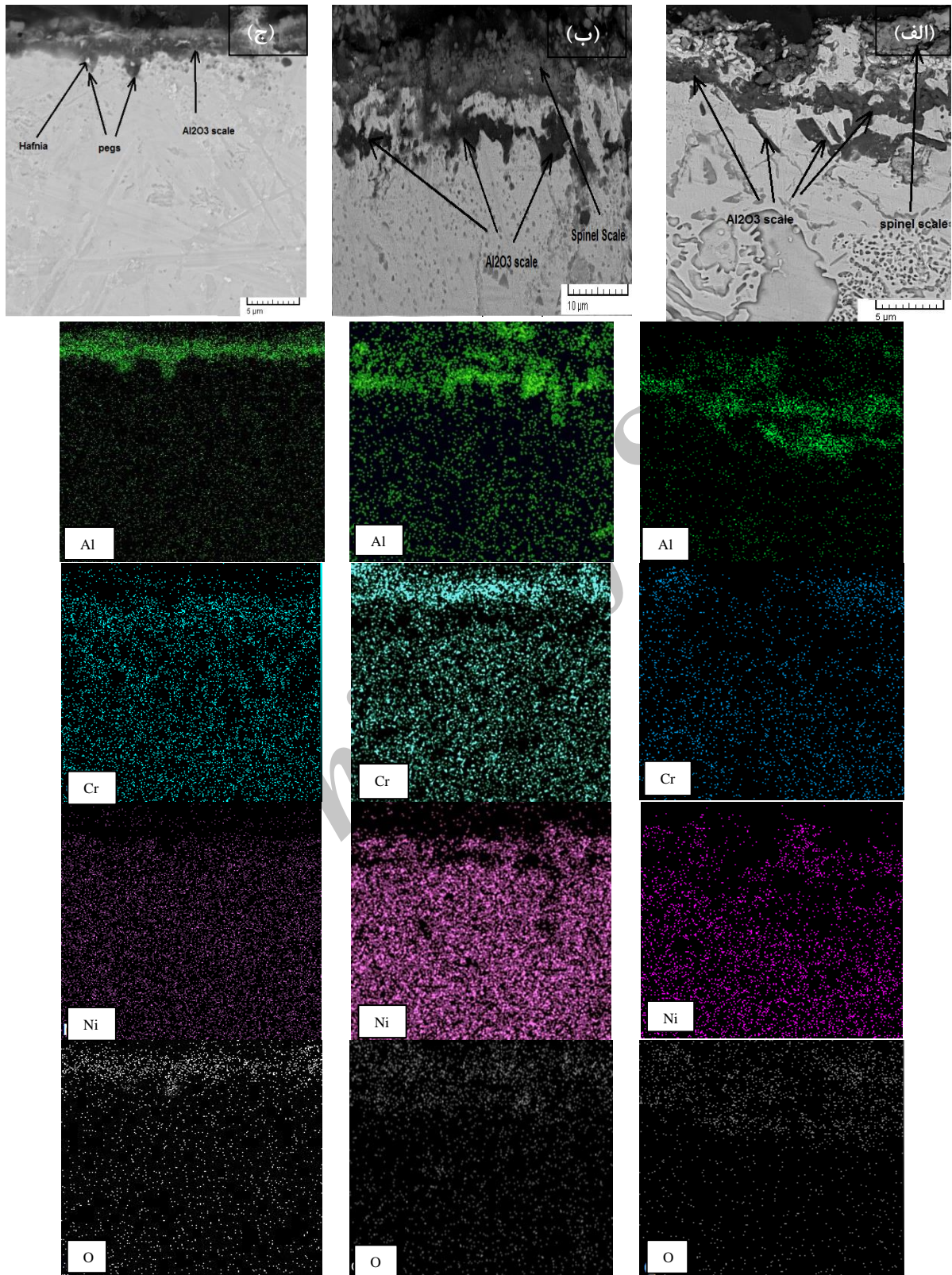


شکل (۲): تصاویر SEM و آنالیز XRay map نمونه Ni-12Cr-4.5Al پایه پس از ۷۵ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد

مکانیکی<sup>۴</sup> سبب افزایش چسبندگی لایه اکسیدی به زیر لایه می شود [۲۷-۲۸].

یکی دیگر از ویژگی های آلیاژ Ni-12Cr-4.5Al-0.4Hf، تشکیل میخ<sup>۳</sup>هایی است که در زیر لایه وجود دارد و در شکل ۳ (ج) با پیکان نشان داده شده اند. این میخ ها با ایجاد قفل های





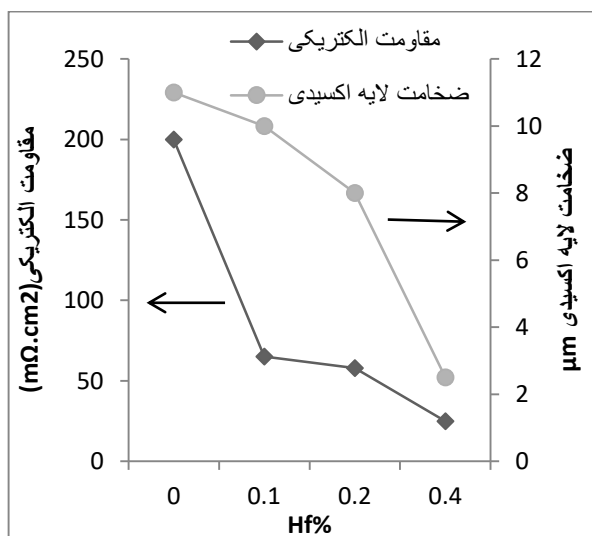
شکل (۳): تصاویر SEM و آنالیز XRay نمونه Ni-12Cr-4.5Al-0.1Hf: (الف)، Ni-12Cr-4.5Al-0.2Hf: (ب)، Ni-12Cr-4.5Al-0.4Hf و

(ج): پس از ۷۵ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد

نفوذ بیشتر اکسیژن از درون لایه اکسیدی هافنیا، سبب ایجاد لایه اکسیدی آلومینیوم در نواحی اطراف اکسید هافنیوم می شود ( نقاط سفید در شکل ۳ ج). در این شرایط میخ های اکسیدی شکل گرفته سبب افزایش چسبندگی لایه اکسیدی به زیر لایه می شود.

### ۳-۳- مقاومت الکتریکی

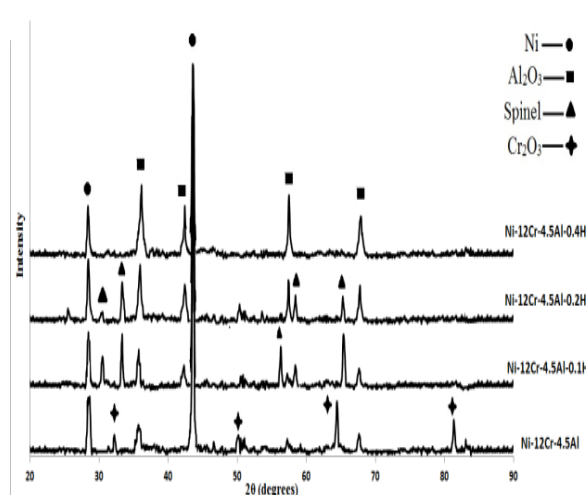
شکل شماره ۵ نتایج آزمون مقاومت الکتریکی نمونه پایه و نمونه های با درصد های مختلف هافنیوم را بعد از اکسیداسیون در زمان ۷۵ ساعت و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در مقابل ضخامت لایه اکسیدی، نشان می دهد. با افزایش درصد هافنیوم مقاومت الکتریکی ویژه سطحی نمونه های اکسید شده نسبت به نمونه بدون هافنیوم کاهش پیدا کرده است.



شکل (۵): نتایج آزمون مقاومت الکتریکی و ضخامت اندازه گیری شده لایه اکسیدی بر حسب تغییرات هافنیوم پس از اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و زمان ۷۵ ساعت

نتایج نشان می دهد بعد از ۷۵ ساعت مقاومت الکتریکی نمونه حاوی 0.4 wt.% Hf در حدود سه برابر کوچک تر از نمونه بدون هافنیوم شده است، در حالی که نتایج نمونه ها با هافنیوم مختلف در مقایسه با یکدیگر تغییرات قابل ملاحظه ای نشان

برای بدست آوردن اطلاعاتی درباره ترکیب فازی لایه های اکسید تشکیل شده بر روی آلیاژهای مختلف از پراش اشعه X استفاده گردید. الگوهای XRD تمام نمونه ها پس از ۷۵ ساعت اکسایش در هوا و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. این الگوها با طیفهای EDS بدست آمده از تحلیل SEM در شکل های ۲ و ۳ تطابق دارد.



شکل (۴): نتایج XRD مربوط نمونه های اکسید شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و ۷۵ ساعت برای درصد های مختلف هافنیوم

همان گونه که در بالا اشاره گردید، تشکیل میخ های اکسیدی با مرکزیت اکسید هافنیوم، نقش بسیار مهمی در بهبود چسبندگی لایه اکسیدی به زیرلایه ایفا می کنند. مکانیزم این پدیده را می توان با تشکیل اکسید های هافنیوم (در نواحی غنی از Hf) در غلظت های بالای این عنصر در ترکیب شیمیایی و در مراحل اولیه اکسیداسیون و با گذشت زمان تشریح کرد. در این حالت اکسید آلومینیوم نیز در سطح نمونه شکل گرفته است. با توجه به مورفولوژی اکسید آلومینیوم و هافنیوم و متخلخل تر بودن اکسید هافنیا، امکان نفوذ اکسیژن از طریق اکسید هافنیوم بیشتر است و به همین دلیل فرآیند اکسایش در این نواحی سریعتر از هر جای دیگری رخ می دهد. در این مناطق نفوذ فصل مشترک آلیاژ/اکسید به درون زیرلایه نسبت به مناطقی که تنها اکسید آلومینیوم تشکیل شده است، قابل ملاحظه می باشد. در ادامه با



نداده است. همانطور که اشاره شد، افزودن هافنیوم به آلیاژ Ni-Cr-Al می تواند نرخ کلی اکسایش را به میزان قابل ملاحظه ای کاهش دهد. به طوریکه کمترین نرخ در نمونه حاوی 0.4 wt.% Hf بدست آمد در حالی که کاهش میزان هافنیوم نرخ اکسایش را افزایش می دهد. علاوه بر این، نتایج به روشنی نشان می دهند که افزایش Hf جدایش لایه را کاهش داده است. به طور کلی، افزایش مقدار Hf (تا 0.4wt%)، تغییر عمده ای در ترکیب لایه اکسیدی، میزان چسبندگی به زیرلایه و تغییر در ضخامت ایجاد می کند و به همین دلیل سبب افزایش مقاومت در برابر اکسایش هم دما، کاهش تشکیل لایه اکسیدی، کاهش ضخامت لایه و در نتیجه کاهش مقاومت الکتریکی ویژه سطحی نمونه های حاوی هافنیوم شده است. افزایش مقاومت به اکسیداسیون و کاهش مقاومت الکتریکی غالباً به دو دلیل صورت می گیرد؛ اولاً حضور Hf سبب ترغیب آلیاژ به تشکیل لایه اکسیدی  $Al_2O_3$  و جلوگیری از تشکیل اسپینل و سایر اکسید ها با سرعت رشد سریع می گردد، ثانیاً با افزودن مقادیر کافی هافنیوم، میخ های اکسیدی از لایه به آلیاژ نفوذ کرده و اکسید را به زیرلایه می چسباند. علاوه بر این، هافنیوم سبب ریز شدن ضخامت لایه اکسیدی، در اثر کم شدن خلل و فرج اکسید شکل گرفته، می شود. همچنین چسبندگی بالا و تخلخل کم لایه های اکسیدی در نمونه با غلظت بالای هافنیوم سبب می شود که نفوذ اکسیژن به زیر لایه به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش یابد. در این حالت با توجه به انتخابی شدن تشکیل لایه اکسیدی و شکل گیری اکسید آلومینیوم نسبتاً همگن و یکنواخت، از تشکیل لایه های اکسیدی متخلخل کروم و اسپینل در کنار  $Al_2O_3$  جلوگیری می گردد. در این شرایط علی رغم بالا بودن ضریب مقاومت ویژه لایه اکسیدی آلومینا نسبت به سایر اکسید ها، مقاومت ویژه سطحی نمونه با 0.4 wt.% Hf نسبت به سایر نمونه ها کمتر می باشد.

همان گونه که از تصاویر SEM مشخص است، در نمونه فاقد هافنیوم علاوه بر تشکیل اکسید متخلخل کرومیا در سطح و لایه خارجی نمونه، اکسید های پراکنده و داخلی آلومینیوم نیز در زیر

لایه اکسیدی سطحی ایجاد شده است که به دلیل افزایش مقاومت ویژه ترکیبی و مجموع هر دو لایه سبب افزایش مقاومت ویژه سطحی کل نمونه خواهد شد. در خصوص نمونه ها با درصد Hf 0.1-0.2 wt.% نیز علاوه بر تشکیل لایه اکسیدی داخلی آلومینیوم، یک لایه اکسیدی اسپینل که معمولاً ترکیبی از اکسید های نیکل با کروم و یا آلومینیوم می باشد در سطح خارجی شکل گرفته است و سبب افزایش مجموع مقاومت ویژه اکسید و در نتیجه مقاومت ویژه سطحی کل نمونه شده است. علاوه بر این همان گونه که مشخص می باشد، ضخامت لایه اکسیدی در حضور Hf 0.4 wt.% به دلیل تخلخل کم و اکسیداسیون انتخابی نسبت به سایر نمونه ها بسیار کمتر می باشد. در این حالت مسافت عبوری الکترون از بین لایه های اکسیدی با مقاومت بالا کوتاه تر می شود. نتایج حاصل از اندازه گیری مقاومت الکتریکی ویژه سطحی مویید این مطلب می باشد که در حضور Hf به دلیل کاهش ضخامت لایه اکسیدی و تک بودن نوع اکسید شکل گرفته، مقاومت الکتریکی کاهش پیدا کرده است.

همچنین تشکیل فاز  $\gamma$  در زیر لایه سوپر آلیاژ پایه نیکل در دماهای بالا به عنوان سدی جهت نفوذ عناصر آلیاژی به سطح نمونه و تشکیل بیشتر لایه اکسیدی، عمل می نماید [۲۲]. این فاز های ثانویه که ترکیبات بین فلزی می باشند ( $Ni_3Al$ ) در ضخامت های کم لایه اکسیدی ( به عنوان مثال در نمونه حاوی Hf 0.4 wt.%) به انتقال الکترون و رسانایی نمونه کمک می کند.

### ۳-۴- استحکام شکست

با توجه به تاثیر هافنیوم در کاهش مقدار بحرانی آلومینیوم مورد نیاز جهت تشکیل آلومینا و در نتیجه کم بودن آلومینیوم در ترکیب شیمیایی، خواص مکانیکی نمونه های حاوی هافنیوم کاهش نسبتاً کمی نشان داده است و مقدار استحکام شکست آنها جهت ساخت اتصال دهنده فلزی پیل سوختی بسیار مطلوب می باشد. نتایج حاصل از آزمون کشش در جدول شماره ۱

الکتریکی ویژه سطحی کاهش پیدا کرده است. همچنین به دلیل کاهش مقدار بحرانی Al مورد نیاز جهت تشکیل آلومینیوم در حضور هافنیوم، می توان مقدار غلظت این عنصر (Al) در نمونه را کاهش داد و در نتیجه با کاهش رسوب آلومینیوم در نمونه از کاهش شدید مقاومت به شکست جلوگیری کرد.

#### ۵- مراجع

- [1] S. P. S. Badwal & K. Foger, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review", *Ceramics International*, Vol. 22, pp. 257-265, 1996.
- [2] J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson & J. Zhang, "SOLID OXIDE FUEL CELLS Materials Properties and Performance", Taylor & Francis Group, pp. 179-213.
- [3] C. N. Tharamani & S. M. Mayanna, "Studies on the development and characterization of Ni-Cr alloys for fuel cell applications", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, pp. A412-414, 2006.

[۴] ع. مرتضایی و م. شمعیان، "اثر عملیات حرارتی پیرسازی بر ریساختار، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی سوپرآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۸۱۷"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره چهارم، صفحه ۲۰۵-۲۱۳، ۱۳۹۴.

[۵] س. س. خلیفه سلطانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و ف. نعیمی، "بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش های MCrAlY اعمال شده به روش HVOF"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره سوم، صفحه ۶۷-۸۰، ۱۳۹۵.

- [6] S. H. Cho, S. B. Park, J. H. Lee, J. M. Hur & H. S. Lee, "Corrosion behavior of Ni-based structural materials for electrolytic reduction in lithium molten salt", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 412, pp. 157-164, 2011.
- [7] S. J. Park, S. M. Seo, Y. S. Yoo, H. W. Jeong & H. Jang, "Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys", *Corrosion Science*, Vol. 90, pp. 305-312, 2015.
- [8] V. P. Deodshumukh, S. J. Matthews & D. L. klarstorm, "High temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-

گردآوری شده است. همان گونه که در جدول نشان داده شده است استحکام شکست نمونه ها پس از افزودن عنصر هافنیوم به آنها نسبت به نمونه پایه کاهش یافته است. اعداد بدست آمده نشان می دهد با وجود کاهش مقادیر آزمایش، استحکام شکست نمونه های تولیدی نسبت به استحکام شکست فولاد زنگ نزن فریتی (350 MPa) که معمولاً در ساخت اتصال دهنده پیل سوختی استفاده می شود، بالاتر بوده و استحکام نمونه های تولیدی جهت ساخت اتصال دهنده مناسب می باشند.

جدول (۱): استحکام شکست نمونه های آلیاژ سازی شده با درصد های مختلف هافنیوم

نمونه	0% Hf	0.1% Hf	0.2% Hf	0.4% Hf
$\sigma_f$ (MPa)	800	700	656	600

با حضور هافنیوم در ترکیب شیمیایی، انجماد آلیاژ به شکل انجماد جهت دار و ستونی انجام می پذیرد. همچنین با تغییر شکل گیری ساختار فاز های کاربیدی از حالت پیوسته و توزیع آنها در نمونه سبب کاهش اندکی در میزان استحکام نمونه ها شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

اضافه نمودن هافنیوم به عنوان یک عنصر افزودنی فعال به آلیاژ Ni-Cr-Al در بهبود خواص الکتریکی و مقاومت اکسیداسیون آلیاژ پایه نیکل مناسب می باشد. اصلی ترین تاثیر افزودن هافنیوم ارتقا چسبندگی لایه اکسیدی به زیرلایه و کاهش نرخ رشد لایه است. آلیاژ حاوی 0.4 wt.% Hf به دلیل تشکیل یک لایه نازک و محافظ  $Al_2O_3$  تک فاز بر روی سطح، در بین تمام نمونه های بررسی شده از نظر مقاومت در برابر اکسایش همدم، بهترین گزینه بود. علاوه بر این، تشکیل میخ های اکسیدی که از لایه اکسیدی به آلیاژ نفوذ کرده است سبب افزایش چسبندگی شده است. در این حالت به دلیل تشکیل یک لایه اکسید پیوسته آلومینیوم با ضخامت کم در مقایسه با سایر نمونه ها، مقاومت

- [17] J. C. W. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu & M. J. Ghazali, "Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195>.
- [18] Y. Niu, X. J. Zhang, Y. Wu & F. Gesmundo, "The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x= 0, 5, 10, 15 at.%) alloys in 1 atm O<sub>2</sub> at 900-1000 °C", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 4020-4036, 2006.
- [19] C. S. Giggins & F. S. Pettit, "Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000 ° and 1200 °C", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 118, pp. 1782-1790, 1971.
- [20] F. H. Stott & G. C. Wood, "The mechanism of oxidation of Ni-Cr-Al alloys at 1000 °-1200 °C", *Corrosion Science*, Vol. 11, pp. 799-812, 1971.
- [21] D. Wong Yun & H. Suk Seo, "Oxide modification by chi phase formed on oxide/metal interface of Fe-22Cr-0.5Mn ferritic stainless steel for SOFC interconnect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 5595 – 5603, 2011.
- [22] K. Fritscher, O. Schubert, C. Leyens & U. Schulz "Short-time oxidation of cast  $\gamma/\gamma'$ -Ni-Cr-Al-Ta-Re alloys at 1000 °C", *Oxidation of Metals*, Vol. 78, pp. 63-82, 2012.
- [23] P. D. Jablonski & D. E. Alman, "Oxidation resistance and mechanical properties of experimental low coefficient of thermal expansion (CTE) Ni-base alloys", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 3705-3712, 2007.
- [24] G. H. Meier, F. S. Pettit & J. L. Smialek, "The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe-base alloys", *Materials and Corrosion*, Vol. 46, pp. 232-240, 1995.
- [25] Y. Wang, J. L. Smialek & M. Suneson, "Oxidation behavior of Hf-modified aluminide coatings on inconel-718 at 1050 °C", *Journal of Coating Science and Technology*, Vol. 1, pp. 25-45, 2014.
- [26] H. Guo, L. Sun, H. Li & S. Gong, "High temperature oxidation behavior of hafnium modified NiAl bond coat in EB-PVD thermal barrier coating system", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 5732-5735, 2008.
- Al alloy in flowing air", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 4580-4587, 2011.
- [9] A. Safikhani, M. Esmailian, T. Tinatiseresht & G. Barati Darband, "High temperature cyclic oxidation behavior of ferritic stainless steel with addition of alloying elements Nb and Ti for use in SOFCs interconnect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 6045-6052, 2016.
- [10] J. Y. Choi, Y. S. Kim, I. Sah, H. C. No & C. Jang "Corrosion resistance of alloys in high temperature hydrogen iodide gas environment for sulfur-iodine thermochemical cycle", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 14557-14564, 2014.
- [11] E. Prieto Garcia, F. J. Baldenebro Lopez, I. Estrada Guel, J. M. Herrera Ramirez & R. Martinez Sanchez, "Microstructural evolution of mechanically alloyed Ni-based alloy under high temperature oxidation", *Powder Technology*, Vol. 281, pp. 57-64, 2015.
- [12] K. Yuan, R. Eriksson, R. Lin Peng, X. H. Li, S. Johansson & Y. D. Wang, "Modeling of microstructural evolution and lifetime prediction of MCrAlY coatings on nickel based superalloys during high temperature oxidation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, pp. 204-215, 2013.
- [13] B. A. Pint, "The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 188-189, pp. 71-78, 2004.
- [14] Y. Li, J. Wu, C. Johnson, R. Gemmen, X. Mao Scott & X. Liu, "Oxidation behavior of metallic interconnects for SOFC in coal syngas", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1489-1496, 2009.
- [15] P. Viklund & R. Norling R, "Cyclic long-term testing of gas turbine burner materials in reducing environments at 700 °C", *Materials and Corrosion*, Vol. 65, pp. 169-177, 2014.
- [16] R. Sachitanand, M. Sattari, J. E. Svensson & J. Froitzheim, "Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 15328-15334, 2013.

- [27] B. A. Pint, K. L. More & I. G. Wright, "The use of two reactive elements to optimize oxidation performance of alumina forming alloys", *Materials at High Temperatures*, Vol. 20, pp. 375-386, 2003.
- [28] C. Mennicke, M. Y. He, D. R. Clarke & J. S. Smith, "The role of secondary oxide inclusions (pegs) on the spalling resistance of oxide films", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 2941-2949, 2000.

۶- پی نوشت

---

- [1] Fuel cell  
[2] Solid oxide fuel cell  
[3] Pegs  
[4] Mechanical keying  
[5] Interconnect

Archive of SID

## Investigation on effect of Hafnium addition on electrical and isothermal oxidation resistance of Ni-super alloy using for metallic interconnect of SOFC

Danial Azimi-yancheshmeh<sup>1,\*</sup>, Mohammad Esmailian<sup>2</sup>, Kourosh Shirvani<sup>3</sup>

1- Ph.D Student, Advanced Materials and Renewable Energy Dept., Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

2- Assistant Prof., Advanced Materials and Renewable Energy Dept., Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

3- Associate Prof., Advanced Materials and Renewable Energy Dept., Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

\*Corresponding author: Azimi\_danial1984@yahoo.com

### Abstract

Ni-Cr-Al-Hf alloys containing 0, 0.1, 0.2 and 0.4 wt.% Hf were produced and their isothermal oxidation behavior and electrical resistance has been investigated in air for 75 h at the temperature of 1000 °C. Microstructures of the oxidized samples were examined using scanning electron microscopy (SEM) and electrical resistance was measured. The samples showed different microstructures, and oxidation behavior depending on their chemical composition. The results indicated that the sample containing 0.4 wt.% Hf had the lowest weight gain, while the weight gain of the sample without Hf was the highest. An external scale of spinel overlying a region of internal oxides precipitates formed on Ni-12Cr-4.5Al. Conversely, an external Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the samples containing Hf additions. In absence of Hf, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the major scale that formed on surface. The improvement in the oxidation resistance is believed to be due to the transition between the internal and external oxidation of aluminum, adherent and protective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer on the surface of the Ni-12Cr-4.5Al-0.4Hf alloy. It was found that the scale adhesion can be affected by mechanical keying at the alloy/scale interface resulting from the pegs' formation during oxidation. Higher electrical resistance of Alloy without Hf is due to higher thickness of oxide scale formation on surface and sample with 0.4 wt.% Hf showed lowest electrical resistance due to thinner scale of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords:** Ni- Super alloy, SOFC, Oxidation, Hafnium, Electrical Resistance.

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Danial Azimi-yancheshmeh, Mohammad Esmailian, Kourosh Shirvani, Investigation on effect of Hafnium addition on electrical and isothermal oxidation resistance of Ni-super alloy using for metallic interconnect of SOFC, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(3), 15-27.