

ترمودینامیک و سینتیک رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M برای استفاده در صفحات جداکننده پیل سوختی کربنات مذاب*

حسین عبدوس^(۱) منصور سلطانیه^(۲) حسین بنا متجدد امروز^(۳)

چکیده

رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M، در محلول یونکتیکی کربنات لیتیم و کربنات سدیم مذاب، به منظور جایگزینی در بخش آب بندی تر پیل های سوختی کربنات مذاب، مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژ، به کمک روش ذوب مجدد قوسی تحت خلأ، تولید شد. مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس محصولات حاصل از غوطه وری نمونه ها در کربنات مذاب، در سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه تغییرات وزن آنها، نشان داد که آلیاژ در دو دمای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. انهدام نمونه ها، به طور عمده، با مکانیزم نفوذی و نه انجام واکنش صورت می پذیرد. انرژی فعال سازی فرایند، ۴۲۳ کیلوژول بر مول تعیین و مشخص شد که سینتیک فرایند، با نفوذ آلومینیوم در فاز γ' کنترل می شود.

واژه های کلیدی آلیاژ IC221M، کربنات مذاب، نفوذ، صفحات جداکننده.

Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior of IC221M Alloy as a Separator in Molten Carbonate Fuel Cell

H. Abdoos

M. Soltanieh

H. Banna Motejadded Emrooz

Abstract

The thermodynamic and kinetic behavior of nickel aluminide IC221M alloy in molten eutectic of lithium/sodium carbonate was investigated. The nickel aluminide IC221M alloy was produced by vacuum arc re-melting (VAR) method. Surface layer products formed after immersion in molten carbonate at 600, 650 and 700 °C were examined by SEM and XRD. The results along with weight difference calculations showed that IC221M alloy doesn't have a good resistance at 650 and 700 °C. It was evidenced that the destruction of the alloy is a diffusion-controlled process. The activation energy of the process was calculated to be 423 kJ/mol and the process kinetics were controlled by aluminum diffusion in γ' phase.

Keywords IC221M alloy, molten carbonate, diffusion, separator plate.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۸/۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

(۲) استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

(۳) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فناوری های نوین.

مقدمه

معمولاً با توجه به شرایط کاری IC-221M، اکسیداسیون سطحی در آن صورت می‌گیرد. لذا غالب تحقیقات در مورد این آلیاژ، به منظور بهینه‌سازی عملکرد آن، در شرایط اکسیدی و کاهش سرعت اکسیداسیون صورت می‌گیرد، [13-15]. با این حال ترکیبات سطحی حاصل از اکسیداسیون این آلیاژ غالباً در محیط کربنات مذاب به عنوان ترکیبات مقاوم معرفی شده‌اند و لذا می‌توان ایده استفاده از عملیات اکسیداسیون سطحی را جهت ایجاد مقاومت به خوردگی در محیط کربنات مذاب معرفی کرد. در تحقیق حاضر، تاثیر محیط کربنات مذاب بر آلیاژ بدون پوشش مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

مواد و روش آزمایش‌ها

بر اساس شرایط کاری پیل کربنات مذاب، رفتار آلیاژ در محیط نمک کربنات مذاب با ترکیب یوتکتیک $43\text{Li}_2\text{CO}_3-57\text{Na}_2\text{CO}_3$ (ترکیب به درصد وزنی بیان شده است)، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های مکعب مستطیل از آلیاژ IC-221M با ابعاد تقریبی $11 \times 5 \times 5$ میلی‌متر و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱)، در نمک مذاب غوطه ور شدند. با توجه به خوردگی بالای ترکیب کربنات مذاب مذکور، از بوته آلومینا برای انجام آزمایش استفاده شد. با توجه به دمای کاری پیل‌های کربنات مذاب، سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، به عنوان دماهای مورد بررسی انتخاب شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ IC-221M مورد استفاده

در این تحقیق

عنصر	Ni	Al	Cr	Zr	Mo	B
درصد وزنی	پایه	۷/۹	۷/۷	۱/۷	۱/۴	۰/۰۰۸

به منظور تعیین میزان و روند خوردگی آلیاژ، زمان‌های غوطه‌وری به صورت هم‌دما از ۰٫۵ ساعت تا ۱۲۵ ساعت در نظر گرفته شدند. نمونه‌ها پس از اتمام زمان غوطه‌وری به آرامی سرد و توزین شدند.

مهمترین عامل محدودکننده طول عمر در پیل سوختی کربنات مذاب، تماس مستقیم صفحات جداکننده با محیط کربنات مذاب و خوردگی این صفحات در بخش آب بندی تر می‌باشد. سوپرآلیاژهای پایه نیکل به عنوان مقاوم‌ترین مواد جهت این کاربرد معرفی شده‌اند؛ اما از نظر اقتصادی استفاده از آنها مقرون به صرفه نیست؛ لذا در غالب تحقیقات با هدف بهبود مقاومت به خوردگی صفحات جداکننده، پوشش‌های از جنس مواد مقاوم به خوردگی مانند آلومینیم و نیکل و یا ترکیبات بین فلزی آن‌ها، گزینه‌ی مناسب برای بهبود کارایی معرفی شده‌اند، [1-6]. آبکاری، پوشش‌های دوغابی، پاشش حرارتی و روش‌های رسوب بخار از جمله روش‌های پوشش‌دهی هستند که برای افزایش طول عمر صفحات جداکننده، پیشنهاد شده‌اند، [7-9]. همچنین گزارش شده است که آلیاژهای پایه نیکل مقاومت به خوردگی مناسبی در این محیط دارند، اما به لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نیستند، [10].

آزمایش غوطه‌وری در محیط کربنات مذاب بر روی چهار ترکیب $\text{Ni}_3\text{Al}, \text{NiAl}_3, \text{NiAl}, \text{Ni}_2\text{Al}_3$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان داده است ترکیب NiAl که نقطه ذوب بالاتری نیز دارد، مقاومت به خوردگی بهتری در این محیط از خود نشان می‌دهد [1,11]؛ با این وجود به نظر می‌رسد تحلیلی برای رفتار خوردگی این ترکیبات در محیط کربنات مذاب ارائه نشده است و در غالب تحقیقات رویکرد انتخاب ماده مقاوم در محیط کربنات مذاب، طول عمر ماده در تماس با این محیط بوده است، لذا غالباً مکانیزمی برای نحوه خوردگی فلز و یا پوشش در این محیط ارائه نشده است.

آلیاژ IC-221M، عضوی از گروه آلیاژهای بر پایه ترکیب بین فلزی آلومیناید نیکل (Ni_3Al)، با خواص مشابه سوپرآلیاژهای پایه نیکل است. به دلیل درصد بالای فاز γ در این آلیاژ، افت خواص مکانیکی در آن تا حدود دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، مشاهده نمی‌شود، اما در دماهای بالاتر، سیر نزولی خواهد یافت، [12].

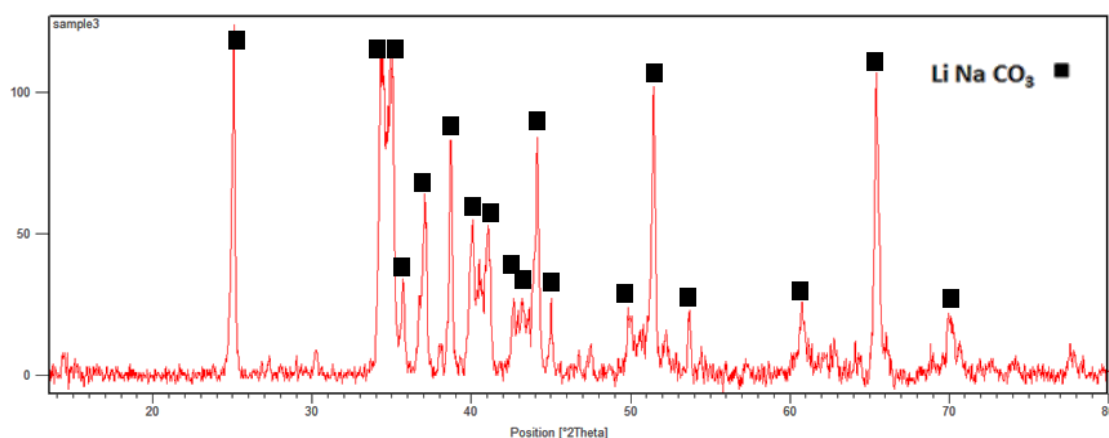
درشت ساختار در مقطع عرضی می توان گفت تشکیل آن ها به موازات سطح است. همچنین محصولات در محل های نزدیک به سطح زیرلایه (که به مرور زمان ابعاد آن کاهش یافته است) هم عرض نمونه ی مربوطه بعد از غوطه وری در نمک مذاب هستند، لذا ترتیب تشکیل این محصولات از قسمت بیرونی به سمت داخل و سطح زیرلایه است.

مطابق شکل (۳) تصاویر الکترون برگشتی حاصل از مقطع یکی از نمونه ها، نشان می دهد که ریزساختار این محصولات شامل دو فاز عمده بوده (سیاه و سفید رنگ) که متناوبا در طول محصولات سطحی از فصل مشترک آلیاژ و محصولات تا بیرونی ترین لایه (فصل مشترک محصولات و نمک مذاب) تکرار شده اند.

بررسی و شناسایی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و شناسایی فازی با تکیه بر آزمون پراش پرتو ایکس صورت گرفت.

نتایج و بحث

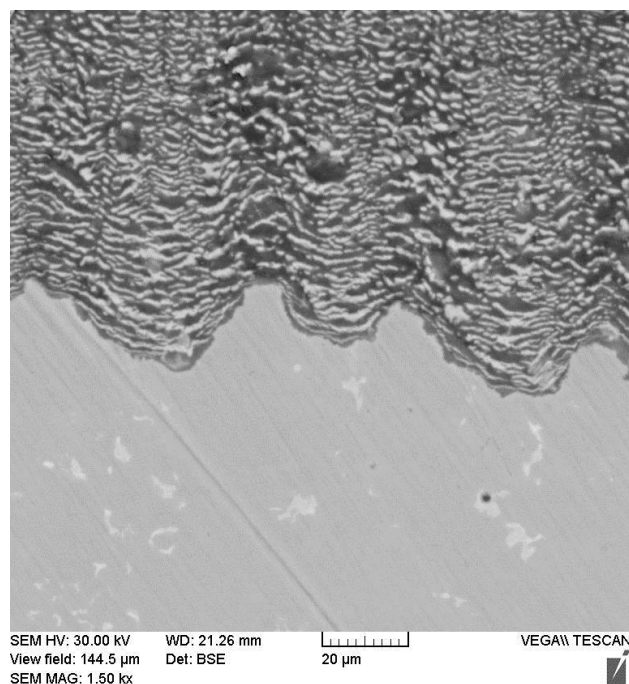
پس از ۱۲۵ ساعت غوطه وری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که بر روی تمامی وجوه نمونه های با شکل مکعب مستطیل، محصولاتی به صورت منظم رشد کرده اند و تقریباً تمام نمونه تبدیل به این محصولات شده است. مطابق شکل (۲) مشخص است که تشکیل این محصولات در طی زمان تدریجی بوده است و ایجاد آن ها ناشی از رخداد ناگهانی یک واکنش و یا فعال شدن یک سازوکار خوردگی نیست. این محصولات ترد بوده و با توجه به ظاهر



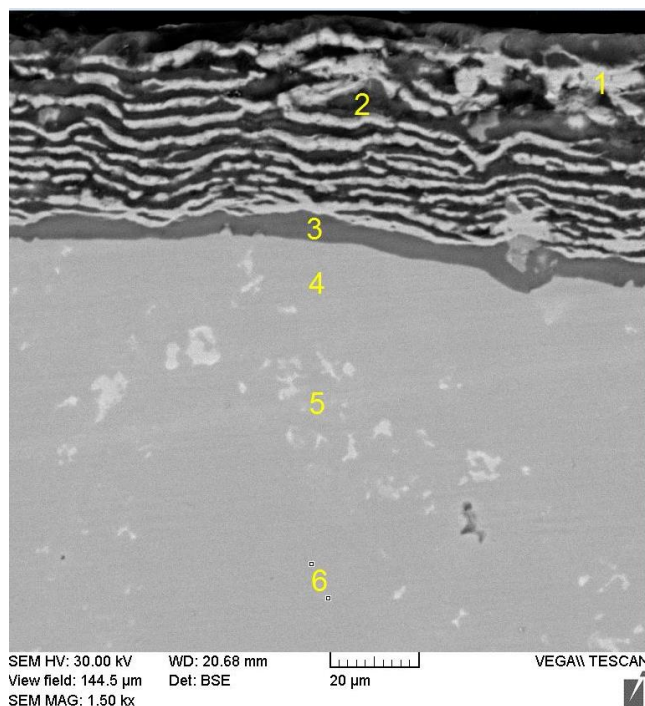
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از نمک منجمد شده پس از ۲۰۰ ساعت آزمایش غوطه وری



شکل ۲ نمونه های آلیاژ ریختگی بعد از آزمایش غوطه وری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه محصولات سطحی حاصل بر روی وجوه آنها



شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از فصل مشترک زیرلایه و محصولات سطحی نمونه‌ی غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در ۶۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۴ تصویر حاصل از میکروسکوپی الکترونی از نمونه‌ی غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

نتایج آنالیز عنصری (EDX) از اجزا رسوب، نشان‌دهنده این مطلب است که بخش‌های سیاه‌رنگ همان‌طور که در شکل (۴) و جدول (۲) مشخص است، غنی از آلومینیم و بخش‌های سفیدرنگ غنی از نیکل

هستند.

است. هم‌چنین وزن نمونه‌ها بعد از جدا کردن رسوب از روی سطح، روند کاهشی را طی کرده است. بنابراین می‌توان گفت نمونه‌ها در حین غوطه‌وری برای تشکیل محصولات خوردگی به‌صورت مداوم مصرف شده‌اند و حالت تشکیل لایه‌ی محافظ، در نمونه‌ها به وجود نیامده است. در شکل (۵)، نمودار تغییرات وزن نمونه‌ها (تغییرات وزن نمونه‌ها به همراه محصولات خوردگی در سطح آن‌ها بر اساس وزن اولیه، در نظر گرفته شده است)، بر حسب زمان غوطه‌وری رسم شده است. از نمودار، اثرگذاری مستقیم دما بر میزان خوردگی قابل مشاهده است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد میزان افزایش وزن، نشان‌دهنده شدت خوردگی در مقایسه با دو دمای دیگر است.

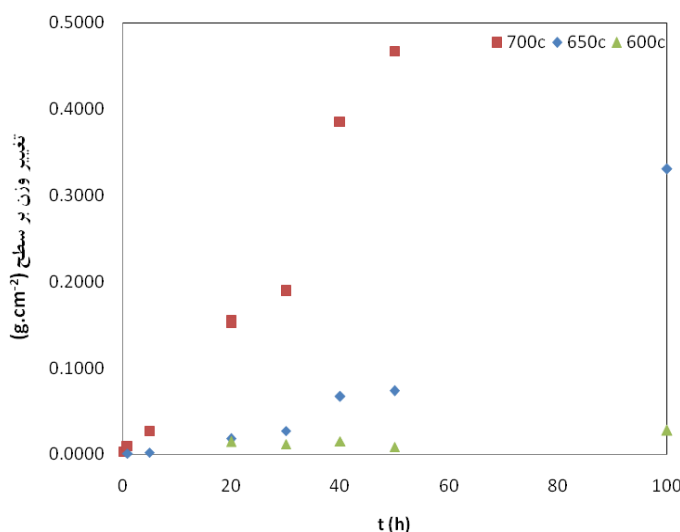
تصاویر میکروسکوپی نشان‌دهنده یکسان بودن ریزساختار در نمونه‌های مربوط به هر سه دما است. مطابق شکل (۶) در بازه دمایی آزمایش غوطه‌وری، ریزساختار محصولات سطحی خوردگی به‌صورت لایه‌های سفید و سیاه با آنالیز عنصری مشابه است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که نوع رفتار آلیاژ IC-221M در محیط کربنات مذاب مستقل از دما بوده و در اینجا با افزایش دمای نمک مذاب، تنها میزان شکل‌گیری محصولات سطحی تشدید خواهد شد.

جدول ۲ درصد اتمی مناطق مشخص شده در شکل (۴)

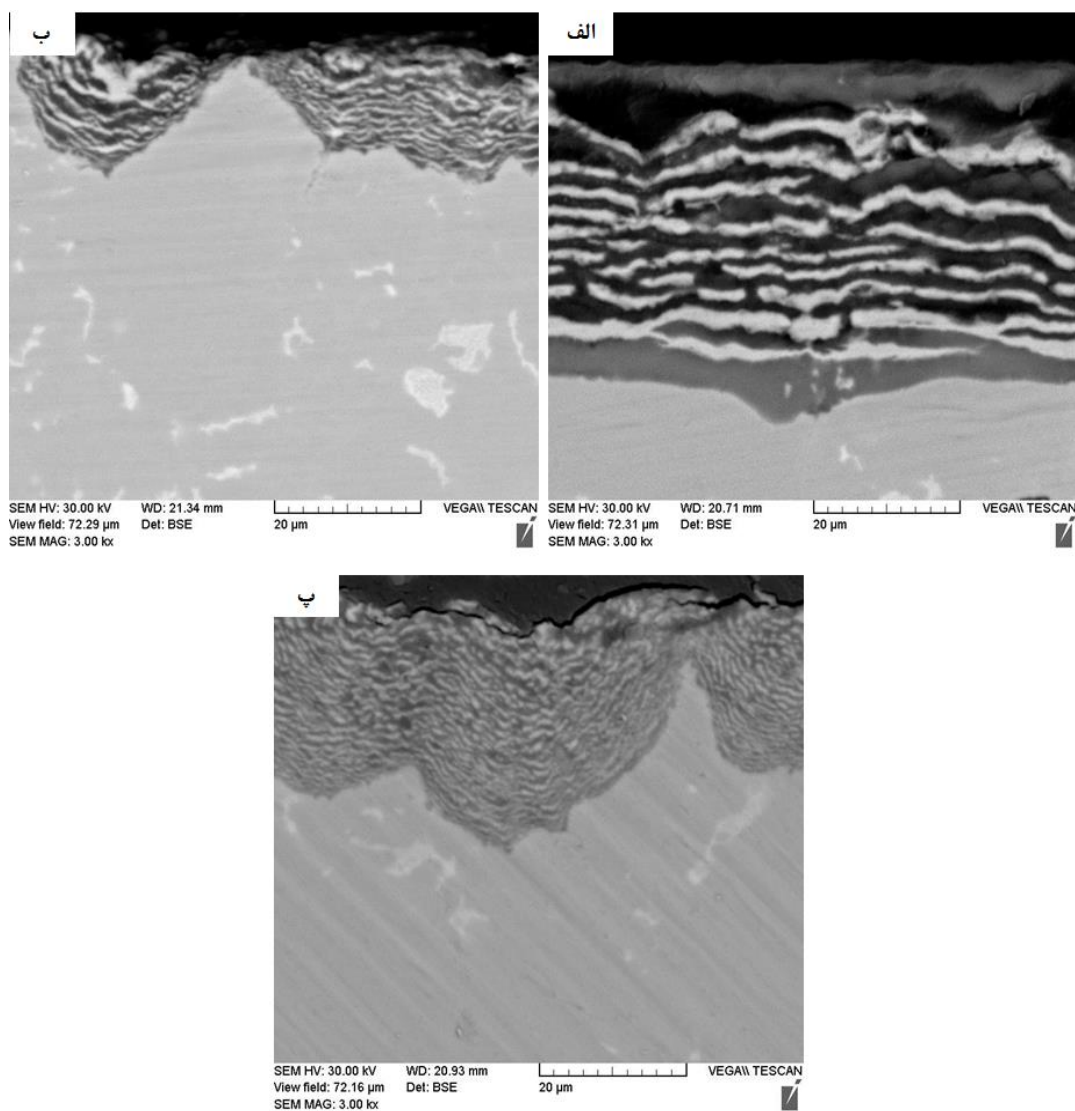
Zr	Cr	Ni	Al	
۱,۶	۳,۹	۷۰,۵	۱۸,۵	لایه سفید (۱)
۲,۰	۱۲,۱	۳۳,۶	۴۵,۵	لایه سیاه (۲)
۱,۲	۱۲,۸	۴۸,۹	۳۳,۳	لایه خاکستری (۳)
۱,۱	۷,۸	۶۸,۷	۱۹,۱	زیرلایه

عوامل موثر در فرایند

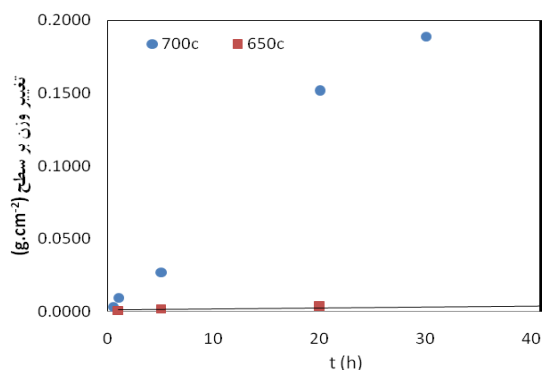
دمای غوطه‌وری. در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و بعد از گذشت ۱۲۵ ساعت، نمونه آلیاژ تقریباً به‌طور کامل به محصولات خوردگی تبدیل شد. با کاهش دما به ۶۵۰ درجه سانتیگراد، میزان خوردگی نیز کاهش داشت، اما نمونه همچنان با ظاهری مشابه دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد خورده شد. در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و تا مدت‌زمان غوطه‌وری ۱۰۰ ساعت، پوسته تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها به مقدار بسیار کمتری نسبت به دماهای بالاتر مشاهده شد و همچنین روند تدریجی تشکیل لایه‌های سطحی تا مدت‌زمان ۱۰۰ ساعت دیده نشد. مقادیر وزن نمونه‌ها بعد از آزمایش، بیانگر افزایش وزن با طی زمان در نمونه‌ها



شکل ۵ نمودار افزایش وزن نمونه‌ها در آزمایش غوطه‌وری

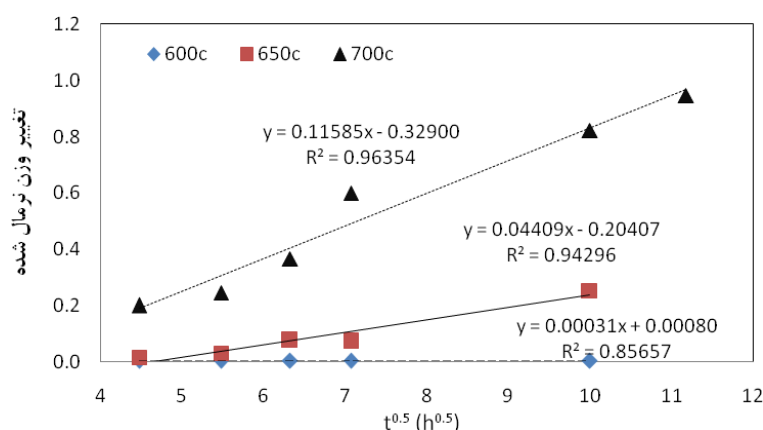


شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه‌های آزمایش غوطه‌وری: الف) ۱۰۰ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (ب) ۲۰ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد و (پ) ۲۰ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۷ نمودار افزایش وزن، بعد از آزمایش غوطه‌وری در دو دمای ۷۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد

زمان غوطه‌وری. مطابق شکل (۷)، به‌طور کلی می‌توان گفت که نقش افزایش زمان در آزمون غوطه‌وری، پیشروی میزان خوردگی است. حتی در زمان‌های کم نیز تغییرات وزن وجود دارد، اما مقدار آن ناچیز است. همچنین این شکل، نشان‌دهنده تأثیر بیشتر تغییرات دما در میزان خوردگی است. بنابراین هر دو عامل دما و زمان، عامل تشدید خوردگی هستند، اما تأثیری بر روی شکل و نحوه خوردگی آلیاژ نداشته‌اند.



شکل ۸ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن نفوذ)؛ مقادیر مطلق اختلاف وزن رسم شده است

با استفاده از اطلاعات جدول (۴) و رسم نمودار تغییرات لگاریتم ثابت سرعت برحسب عکس دمای کلونین، (شکل ۹)، مقدار انرژی فعالسازی معادل ۲۳ کیلوژول بر مول، به دست می‌آید.

در تحقیقاتی که برای تعیین انرژی فعالسازی نفوذ عناصری مانند آلومینیم و نیکل انجام شده است، این مقدار برای نفوذ در ترکیب Ni₃Al به ترتیب Q_{Ni} in ۲۲۵-۳۰۱ kJ/mol و Q_{Al} in Ni₃Al = ۴۰۹ kJ/mol = Ni₃Al اندازه‌گیری و گزارش شده است، [16-18]. همچنین مقادیر انرژی فعالسازی نفوذ در خود برای نیکل در حدود ۲۴۶ کیلوژول بر مول و برای آلومینیم ۱۵۰ کیلوژول بر مول محاسبه شده است، [19,20]. به این ترتیب، مقدار انرژی فعالسازی محاسبه شده نزدیک به مقدار انرژی فعالسازی لازم برای نفوذ آلومینیم در فاز γ' است و لذا فرایند خوردگی آلیاژ زیرلایه کنترل شونده توسط نفوذ آلومینیم است. اگر فرض شود واکنش شیمیایی کنترل‌کننده فرایند است، درجه واکنش در معادله سرعت $x = k.t^n$ معادل یک خواهد بود و با استفاده از ثوابت نمودارهای خطی نرخ تغییر وزن بر حسب زمان در دماهای مختلف، مطابق شکل (۱۰) و ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلونین، شکل (۱۱)، می‌توان انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.

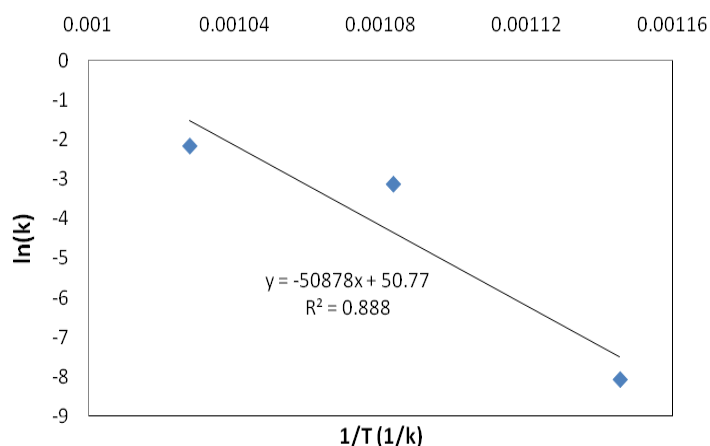
عامل کنترل‌گر فرایند

به منظور تعیین انرژی فعالسازی در حین فرایند خوردگی زیرلایه، می‌توان از میزان کاهش وزن آلیاژ زمینه، در هنگام انجام عملیات غوطه‌وری، استفاده کرد. شکل (۸)، نمودار کاهش وزن زیرلایه بعد از جداسازی محصولات سطحی را در سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. عدم مشاهده ترکیب جدید در محصولات سطحی، می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که فرایند خوردگی آلیاژ هم‌ارز با فرایند تشکیل محصولات خوردگی است؛ بنابراین استفاده از نمودار کاهش وزن در تعیین انرژی فعالسازی می‌تواند نتیجه‌ای را ارائه دهد که در صورت استفاده از نمودار افزایش وزن نیز انتظار می‌رود داده‌ای مشابه آن حاصل شود.

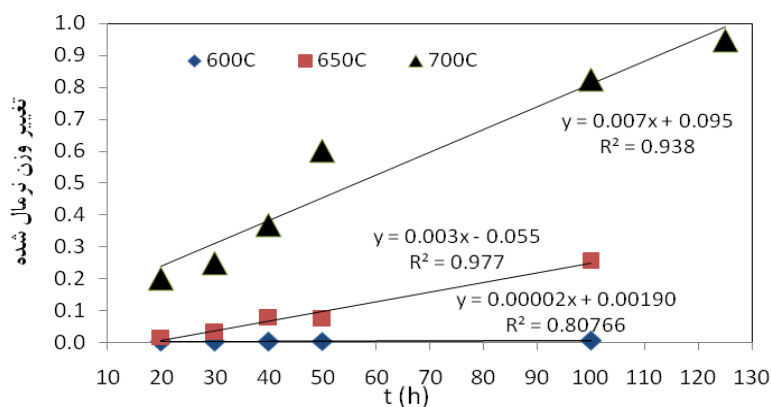
با در نظر گرفتن این مطلب که نفوذ فعال شونده‌ی با دما باشد، با استفاده از مقادیر ثابت سرعت در شکل (۸) می‌توان انرژی فعالسازی را به وسیله‌ی معادله آرنیوسی ($A=B \exp(-Q/RT)$) محاسبه کرد.

جدول ۴ مقادیر متغیرهای موردنیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن

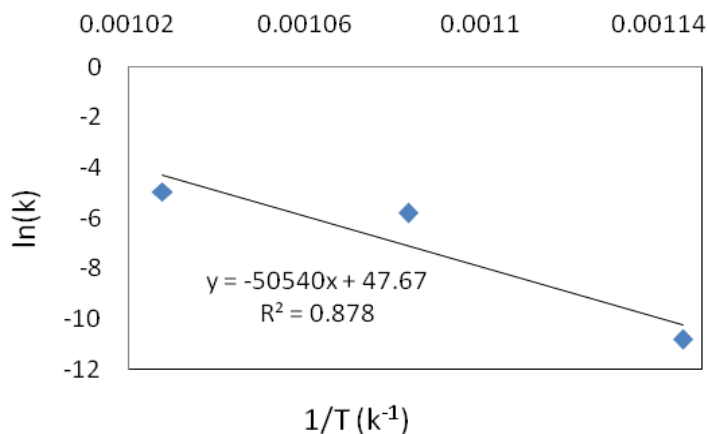
T (k)	1/T	k (1/h ^{0.5})	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۱۰۲۸	۰/۱۱۵۸۵	-۲/۱۵۵۴۶
۹۲۳	۰/۰۱۰۸۳	۰/۰۰۴۴۰۹	-۳/۱۲۱۵۲
۸۷۳	۰/۰۱۱۴۵	۰/۰۰۰۳۱	-۸/۰۷۸۹۴



شکل ۹ نمودار رسم شده بر اساس اطلاعات جدول (۴)



شکل ۱۰ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش)

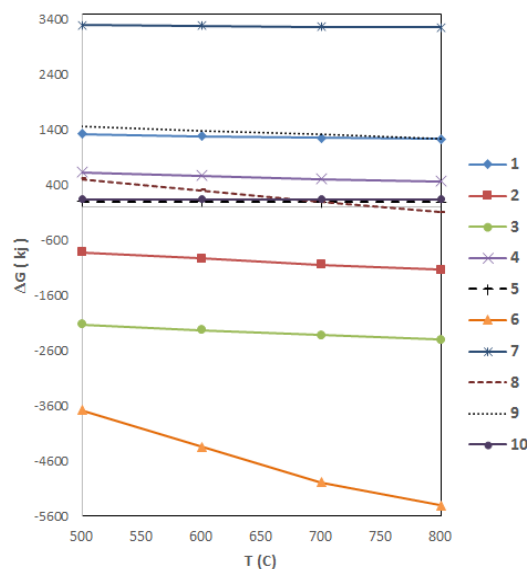


شکل ۱۱ نمودار تعیین انرژی اکتیواسیون فرایند، با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش شیمیایی

ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلونین، تعیین می‌شود. این مقدار معادل ۴۲۰/۵ کیلوژول بر مول

انرژی فعالسازي واکنش(های) موثر، همانند حالت قبل، با کمک شیب نمودار تغییر وزن بر حسب زمان و

آزمون پراش پرتو ایکس (شکل ۱۳)، وجود ترکیباتی مانند Al_2O_3 و یا $NiAl_2O_4$ به مقدار قابل توجه را رد می‌کند. بنابراین با وجود محاسبه‌ی انرژی فعالسازی با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش، می‌توان گفت اگر واکنشی انجام شود، در سازوکار خوردگی تاثیری ندارد و مقدار محصولات آن بسیار جزئی است.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات انرژی آزاد واکنش‌های موجود در جدول (۶)

ساختار ناشی از غوطه وری در کربنات مذاب

شکل (۱۳) بیانگر عدم حضور ترکیبات بین فلزی نیکل و آلومینیم در محصولات سطحی است؛ به این معنی که حتی فاز γ' نیز در این محصولات دیده نمی‌شود. حضور نمک یوتکتیک در محصولات سطحی، به مقدار قابل توجه، نشان‌دهنده‌ی ورود این نمک در حالت مذاب به داخل لایه‌های سطحی است و این به معنی متخلخل بودن محصولات خوردگی است. همچنین مشاهده‌ی فاز یوتکتیک در الگوی پراش نشان می‌دهد که یون‌های موجود در نمک مذاب در طی آزمایش غوطه‌وری تقریباً به همان صورت باقی می‌مانند و با عناصر زیرلایه تشکیل ترکیب نمی‌دهند. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه‌های سطحی، پیشروی خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه‌های سطحی صورت می‌گیرد.

محاسبه می‌شود. مقدار انرژی فعالسازی واکنش‌های محتمل در سیستم، در تحقیقات پیشین ذکر نشده‌اند و لذا امکان تطبیق این عدد برای تعیین واکنش کنترل‌کننده، از طریق داده‌های تجربی وجود ندارد.

جدول ۵ مقادیر متغیرهای مورد نیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن (با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش)

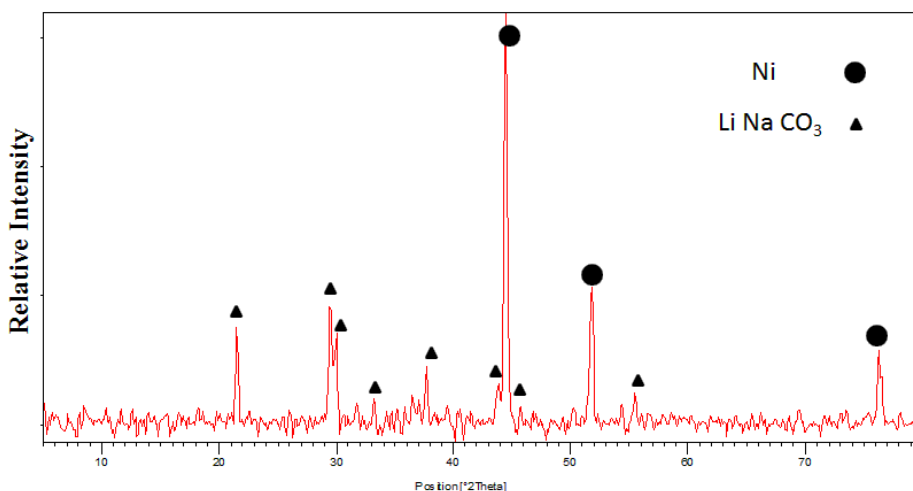
T	1/T	k (1/h)	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۰۱۰۲۸	۰/۰۰۷۲	-۴/۹۳۳۶۷
۹۲۳	۰/۰۰۱۰۸۳	۰/۰۰۳	-۵/۸۰۹۱۴
۸۷۳	۰/۰۰۱۱۴۵	۰/۰۰۰۰۲	-۱۰/۸۱۹۸

مطابق جدول (۶) با در نظر گرفتن ترکیب نمک مذاب و عناصر و فازهای موجود در آلیاژ، می‌توان گستره‌ای از واکنش‌های محتمل را پیشنهاد داد. بررسی مقادیر اختلاف انرژی آزاد و صفر بودن فشار محصولات گازی در ابتدای فرایند، در این واکنش‌ها نشان می‌دهد که غالباً امکان انجام آن‌ها وجود دارد. در شکل (۱۲)، برخی از واکنش‌های محتمل در این مجموعه و تغییرات انرژی آزاد آن‌ها با دما نشان داده شده است.

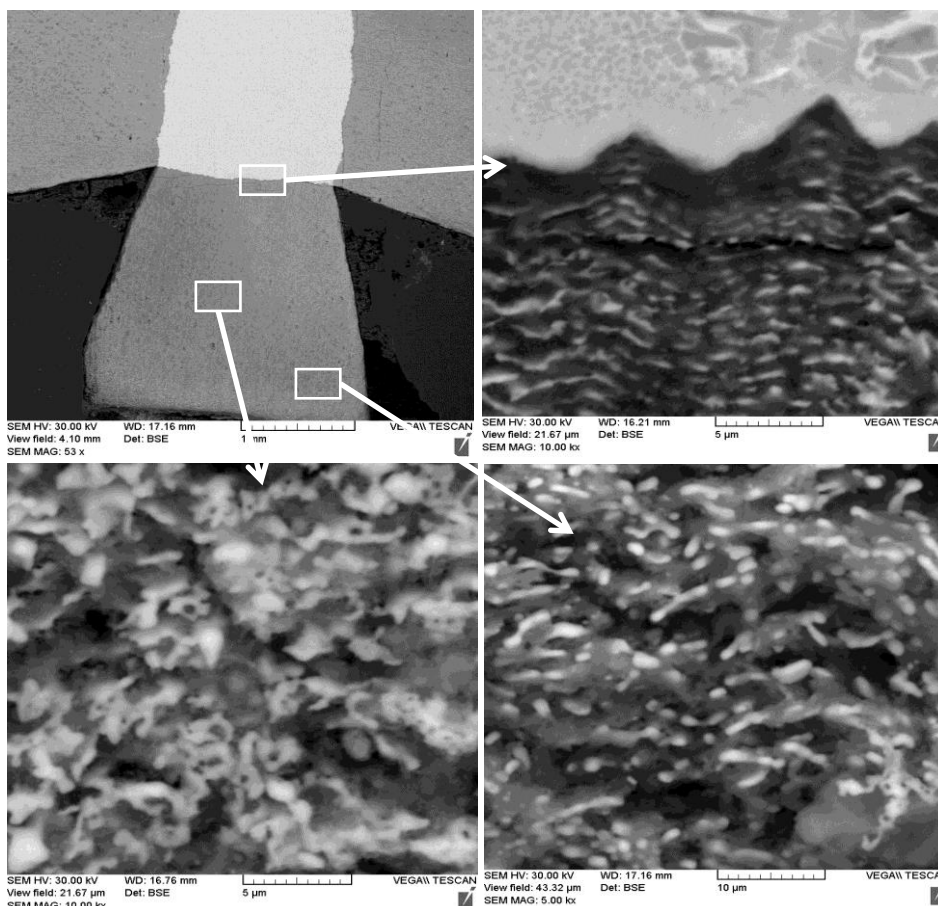
جدول ۶ برخی از واکنش‌های محتمل در حین آزمایش غوطه‌وری

۱	$3Li_2CO_3(l) + 4Al = Al_4C_3 + 3Li_2O + 3CO_2(g)$
۲	$3Na_2CO_3(l) + 2Al = 3Na_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۳	$3Li_2CO_3(l) + 2Al = 3Li_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۴	$Li_2CO_3(l) + Ni = Li_2O + NiO + CO(g)$
۵	$Li_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Li + CO_2(g)$
۶	$5Al + 12Li_2CO_3(l) + Ni_3Al = 12Li_2O + 3NiO + Al_2O_3 + 12CO(g)$
۷	$2.5Ni_3Al + Al_2O_3 = 4.5NiAl + 3NiO$
۸	$3Na_2CO_3(l) + 2Al = Al_2O_3 + 6Na + 3CO_2(g)$
۹	$Na_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Na + CO_2(g)$
۱۰	$Ni_3Al = 3Ni + Al$

با وجود امکان‌پذیر بودن برخی از واکنش‌ها، نتایج



شکل ۱۳ الگوی پراش پرتو ایکس از محصولات سطحی نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

است. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه‌های سطحی، پیشروی خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه‌های سطحی صورت می‌گیرد.

شکل (۱۴)، تصویر میکروسکوپی سطح مقطع نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به همراه محصولات سطحی بر روی آن

شده و در زیر سطح اولیه لایه‌ای متخلخل و فقیر از نیکل و یا غنی از آلومینیم و کروم بر جا می گذارد. تخلخل موجود در این لایه‌ها موجب تماس مجدد زیرلایه (آلیاژ) با محیط نمک مذاب شده و فرایند تکرار می شود.

نتیجه گیری

آلیاژ IC-221M به صورت ریختگی و بدون پوشش دهی سطحی، مقاومت به خوردگی مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. آزمایش غوطه‌وری در دماهای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد (مخصوصاً در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد)، نشان دهنده نرخ تغییرات وزن بر حسب زمان غوطه‌وری بالایی بوده است. پس از غوطه‌وری، محصولات سطحی با ساختار میکروسکوپی لایه‌لایه، به شکل منظم بر روی وجوه نمونه تشکیل می شود. با توجه به نرخ خوردگی نمونه‌ها، دمای آزمایش غوطه‌وری تاثیر قابل توجهی در میزان خوردگی دارد و اثر زمان غوطه‌وری، کمتر از این عامل است؛ به طوری که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، تا مدت زمان ۱۰۰ ساعت، مقاومت به خوردگی آلیاژ قابل قبول بوده است. انرژی فعالسازی مربوط به فرایند تخریب، ۴۲۳ کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شد که نشان می دهد فرایند کنترل شونده با نفوذ آلومینیم است.

کوچک تر شدن زیرلایه و در واقع پس رفت فصل مشترک به سمت زیرلایه نیز نشان دهنده این موضوع و همچنین شاهدهی برای نفوذ رو به بیرون در آلیاژ است. در عین حال مشاهده کیفی درشت ساختار نشان می دهد که ضخامت مجموع زیرلایه و محصولات در حال افزایش است و لایه‌های سطحی اولیه با افزایش میزان تخلخل در آنها به صورت مداوم و منظم حجیم می شوند.

با توجه به کنترل کننده بودن نفوذ آلومینیم در فرایند، تجمع آلومینیم در زیر سطح اولیه ارجح نیست. بنابراین احتمال نفوذ غالب آلومینیم به سمت خارج، مردود است. پیش تر نیز نتایج آنالیز عنصری نشان دادند که در طی آزمون غوطه‌وری، با وجود کوچک شدن متوالی زیرلایه، تغییرات ترکیب قابل توجهی درون زیرلایه، در فواصل مختلف از سطح وجود ندارد.

همچنین به نظر می رسد، تخلخل در فاز سیاه‌رنگ بیشتر مشهود است که می تواند دلیل نفوذ رو به بیرون نیکل از این لایه‌ها باشد. با توجه به نقش نفوذ در فرایند در کنار ریزساختار محصولات سطحی و نبود مقادیر قابل توجهی از ترکیبات جدید در آنها می توان عامل اولیه شکل گیری محصولات سطحی را نفوذ غالب رو به بیرون نیکل بر روی سطح اولیه دانست؛ در نتیجه به دلیل کند بودن سرعت نفوذ آلومینیم، بر روی سطح اولیه لایه‌های غنی از نیکل به صورت متخلخل تشکیل

مراجع

1. Hwang E.R., Kang S.G., "A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 76, pp. 48-53, (1998).
2. Kawabata Y., Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., Nishida M., "Long-term corrosion resistance of Al-Ni-plated material and Al-plated material in molten carbonate environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 324-328, (2000).
3. Lindbergh G., Zhu B., "Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 1131-1140, (2001).
4. Zhu B., Lindbergh G., "Corrosion behaviour of high-chromium ferritic steels in molten carbonate in cathode environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 2593-2604, (2001).

5. Durante G., Vegni S., Capobianco P., Golgovici F., "High temperature corrosion of metallic materials in molten carbonate fuel cells environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 152, pp. 204-209, (2005).
6. Randström S., Lagergren C., Capobianco P., "Corrosion of anode current collectors in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 160, pp. 782-788, (2006).
7. Agüero A., García de Blas F.J., García M.C., Muelas R., Román A., "Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 146-147, pp. 578-585, (2001).
8. Pérez F.J., Duday D., Hierro M.P., Gómez C., Agüero A., García M.C., "Hot corrosion study of coated separator plates of molten carbonate fuel cells by slurry aluminides", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, pp. 293-301, (2002).
9. Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., "Estimation of the lifetime of Al/Ni-plated material for wet-seal area in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 71, pp. 231-238, (1998).
10. Huijsmans J.P.P., Kraaij G.J., Makkus R.C., Rietveld G., Sitters E .F., Reijers H.T.J., "An analysis of endurance issues for MCFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 117-121, (2000).
11. ASM handbook Vol. 3: alloy phase diagrams: material information society, (1992).
12. Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. Ohio, USA: ASM international, (2000).
13. Lee D., Santella M.L., Anderson I.M., Pharr G.M., "Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni₃Al alloy", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 187-196, (2005).
14. Lee D., Santella M., Anderson I., Pharr G., "Long-term oxidation of an as-cast Ni₃Al alloy at 900C and 1100C", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 1855-1869, (2005).
15. Lee D., Santella M.L., "Thermal aging effects on the mechanical properties of as-cast Ni₃Al-based alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 428, pp. 196-204, (2006).
16. Yu S., Wang C.Y., Yu T., Cai J., "Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni₃Al: An embedded atom method study", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 396, pp. 138-144, (2007).
17. Ikeda T., Almazouzi A., Numakura H., Koiwa M., Sprengel W., Nakajima H., "Single-phase interdiffusion in Ni₃Al", *Acta Materialia*, Vol. 46, pp. 5369-5376, (1998).
18. Divinski S., Frank S., Södervall U., Herzig C., "Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni₃Al and the diffusion mechanism of the minority component", *Acta materialia*, Vol. 46, pp. 4369-4380, (1998).
19. Chen S.J., Huang H.L., "Diffusion activation energies in face-centered cubic metals using the Morse potential function", *Chinese Journal of Physics*, Vol. 19, pp. 106-112, (1981).
20. Hargather C.Z., Shang S.L., Liu Z.K., Du Y., "A first-principles study of self-diffusion coefficients of FCC Ni", *Computational Materials Science*, Vol. 86, pp. 17-23, (2014).