

بررسی اثر عملیات اکسیداسیون سطحی بر رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M جهت بکارگیری در صفحات جداکننده پیل سوختی کربنات مذاب

حسین بنا متجدد
دانشکده فناوری‌های نوین
دانشگاه علم و صنعت ایران

حسین عبدوس و منصور سلطانیه
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی
دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله : ۹۳/۱۱/۰۸ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۲/۳۰)

چکیده

پایداری شیمیایی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M پس از انجام عملیات اکسیداسیون در دمای بالا، در محیط کربنات مذاب با ترکیب یوتکتیک LiNaCO_3 ، به منظور تعیین امکان جایگزینی آن در بخش آب‌بندی تر در پیل سوختی کربنات مذاب مورد بررسی قرار گرفت. دما و زمان مطلوب اکسیداسیون به ترتیب 1000°C و ۲۵ ساعت تعیین شدند. با انجام عملیات اکسیداسیون، ترکیبات اکسیدی NiO ، NiAl_2O_4 ، ZrO_2 و Al_2O_3 (به ترتیب از سطح بیرونی آلیاژ) تشکیل شدند. در زیر این ترکیبات و در فصل مشترک زیرلایه و محصولات سطحی، منطقه تخلیه‌شده از آلومینیم (Aluminium Depleted Zone-ADZ) مشاهده شد. ترکیبات اکسیدی و این لایه به عنوان عامل عدم نفوذ رو به بیرون عناصر آلیاژی از درون زیرلایه تشخیص داده شدند. پس از انجام آزمایش غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط کربنات مذاب در دمای 700°C ، ترکیبات پایدارتر در این محیط مانند LiAlO_2 ، NiCO_3 و ترکیبات CrO_3 و Na_2CrO_4 در اثر نفوذ کروم، در ضخامت بالای ADZ اضافه می‌شوند. نرخ تغییرات وزن در بازه زمان غوطه‌وری ۱۰۰ تا ۲۱۵ ساعت در دمای 700°C ، $2 \times 10^{-5} \text{g.cm}^{-2}.\text{hrs}^{-1}$ تقریب زده شد. پس از گذشت این زمان، نرخ تغییرات وزن روند کاهنده داشته، لذا ترکیبات پایدار مذکور، پس از رسیدن به مقدار مناسب، مقاومت مناسبی را در آلیاژ ایجاد می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی کربنات مذاب، صفحات جداکننده، آلیاژ IC221M، اکسیداسیون دما بالا.

Effect of surface oxidation on nickel aluminide alloy IC221M, as a replacement for separator plates in molten carbonate fuel cell

H. Abdous and M. Soltanieh

Department of Materials Engineering, Iran University of Science & Technology

H. Banna- Motajadded

School of New Technologies, Iran University of Science & Technology

(Received 28 January 2015, accepted 20 May 2015)

Abstract

Corrosion behavior of self-coated Nickel Aluminide IC221M alloys were examined in molten carbonate media with LiNaCO_3 eutectic composition, to investigate the possibility of usage in wet-seal area in molten carbonate fuel cell. The desired temperature and time of oxidation process assigned as 1000°C and 25 hours respectively. Self-coating process resulted the formation of NiO ، NiAl_2O_4 ، ZrO_2 and Al_2O_3 in order, from the outer interface. Under these compounds, in the substrate interface, an Aluminum depleted zone (ADZ) was observed. Oxide compounds together with this layer, perform as a barrier for alloying elements outward diffusion. After immersion test, more stable compounds such as NiCO_3 ، LiAlO_2 and CrO_3 ، Na_2CrO_4 (formed by Cr diffusion), were observed above the ADZ. Weight-gain rate between the 100 to 215 hours of immersion test were estimated $2 \times 10^{-5} \text{g.cm}^{-2}.\text{hrs}^{-1}$ with a decreasing trend by time progress; which means that the mentioned stable compounds, provide a suitable corrosion resistance in Base alloy, after formation of required amount.

Keywords: molten carbonate fuel cell, separator plates, IC221M alloy, high temperature self-coating.

E-mail of corresponding author: habdous@metalleng.iust.ac.ir

مقدمه

ضخامت آن تابع زمان اکسیداسیون است. در 900°C لایه‌های سطحی تا 16000 ساعت بر روی سطح باقی مانده و چسبندگی و پایداری مناسبی را نشان داده‌اند؛ اما سینتیک تشکیل ترکیبات بسیار کند است. حال آنکه با افزایش دما تا 1100°C ، نمونه‌ها بعد از 200 ساعت شروع به کاهش وزن در اثر پوسته‌پوسته شدن کرده‌اند؛ همچنین در اثر این افزایش دما مشاهده شده است که NiAl_2O_4 و Al_2O_3 هیچ‌کدام یک لایه پیوسته تشکیل نداده‌اند و اکسیداسیون با پوسته‌شدن NiO پیش می‌رود [۱۷، ۱۸، ۲۰، ۲۱].

مواد و روش آزمایش‌ها

نمونه‌های مکعبی شکل با ابعاد $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 12$ از جنس آلیاژ ریختگی IC221M با ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۱، تحت عملیات اکسیداسیون، در دمای 1000°C و اتمسفر هوا به مدت زمان‌های ۱، ۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت قرار گرفتند. عملیات اکسیداسیون به صورت هم‌دما انجام گرفت. نمونه‌های اکسید شده سپس در محیط نمک یوتکتیک مذاب با ترکیب $43\text{ wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3 - 57\text{ wt}\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ ، در دمای 700°C غوطه‌ور شدند. آزمون غوطه‌وری، مطابق شرایط منطقه آب‌بندی تر در اتمسفر هوا و بر اساس تماس مستقیم نمونه‌ها با کربنات مذاب، هم به صورت سیکلی و هم به صورت هم‌دما تا ۲۱۵ ساعت انجام گرفت. پس از تعیین زمان بهینه اکسیداسیون، نمونه‌هایی که مطابق این زمان (۲۵ ساعت) تحت عملیات اکسیداسیون سطحی قرار گرفته بودند، در مدت زمان‌های کوتاه‌تر (۱، ۵، ۱۰، ۱۷ و ۷۷ ساعت) داخل نمک مذاب غوطه‌ور شدند تا نحوه شکل‌گیری مقاومت به خوردگی تعیین شود.

جهت آشکارسازی ریزساختار از محلول آشکارساز گلیسیریا، متشکل از گلیسیرین، اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی ۲-۲-۱، در دمای 60°C استفاده شد. تصویربرداری از مقاطع نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی

تماس مستقیم صفحات جداکننده با کربنات مذاب و خوردگی این صفحات در بخش آب‌بندی‌تر، مهم‌ترین عامل کاهش طول عمر پیل‌های سوختی کربنات مذاب است [۱، ۲]. در حال حاضر از فولاد زنگ نزن برای ساخت صفحات جداکننده استفاده می‌شود. پیشنهاد شده است که ایجاد ترکیباتی مانند LiAlO_2 به وسیله پوشش دهی فولاد زنگ نزن و انجام عملیات ثانویه، می‌تواند مقاومت به خوردگی را افزایش دهد [۳، ۴]. 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، گزینه مناسب برای بهبود کارایی معرفی شده‌اند [۵-۱۰]. آبکاری، پوشش‌های دوغابی، پاشش حرارتی و روش‌های رسوب بخار از جمله روش‌های پوشش دهی هستند که برای افزایش طول عمر صفحات جداکننده، پیشنهاد شده‌اند [۳، ۴، ۱۱]. همچنین گزارش شده که آلیاژهای پایه نیکل مقاومت به خوردگی مناسبی در این محیط دارند، اما به لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نیستند [۱۲]. آلیاژ IC221M، یک آلیاژ پایه نیکل آلومیناید است که قابلیت تولید ارزان را نیز دارد، لذا می‌تواند پیشنهاد مناسبی برای جایگزینی صفحات جداکننده در این بخش باشد. فرآیند اکسیداسیون دما بالای این آلیاژ در تحقیقات نسبتاً اندکی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳-۱۹]. دمای فرآیند اکسیداسیون در این تحقیقات بیشتر 900°C ، 1000 و 1100 بوده و زمان‌های طولانی اکسیداسیون در نظر گرفته شده است. گزارش شده است که اولین اکسید تشکیل شده بر روی سطح NiO است که با گذشت زمان، NiAl_2O_4 و Al_2O_3 ترکیباتی هستند که رشد غالب را دارند [۱۷، ۱۸]. همچنین مشاهده شده که Cr_2O_3 و NiCr_2O_4 در زیر خارجی‌ترین لایه اکسید تشکیل شده‌اند. در زیر تمام لایه‌های اکسیدی یک منطقه تخلیه‌شده از آلومینیم (ADZ) مشاهده شده است که

در این منطقه تخلیه شده از آلومینیم (ADZ) به دلیل کاهش درصد آلومینیم و در نتیجه کاهش دمای تشکیل یوتکتیک، فاز γ' ریزدانه تری تشکیل می شود که در قسمت پایین این منطقه، این رسوبات قابل مشاهده هستند. نقشه آنالیز عنصری نیز تجمع آلومینیم در بالای ADZ و همچنین کاهش مقدار نیکل در سطح را نشان می دهند.

الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه اکسید شده به مدت ۲۵ ساعت (شکل ۲) نشان دهنده حضور ترکیبات NiO، ZrO_2 ، Al_2O_3 ، $NiAl_2O_4$ و محلول جامد نیکل است.

بنابراین به نظر می رسد که عملیات اکسیداسیون سطحی توانسته است مقادیر قابل قبولی از ترکیبات مقاوم در برابر خوردگی در محیط کربنات مذاب را در سطح ایجاد کند. به بیان دیگر، نیکل و آلومینیم در سطح آلیاژ با تشکیل ترکیبات اکسیدی و اسپینل مانع از نفوذ یون های لیتیم و سدیم به سمت زیرلایه شده اند. مطابق شکل ۳ مشاهده می شود که با افزایش زمان اکسیداسیون، وزن نمونه ها نیز

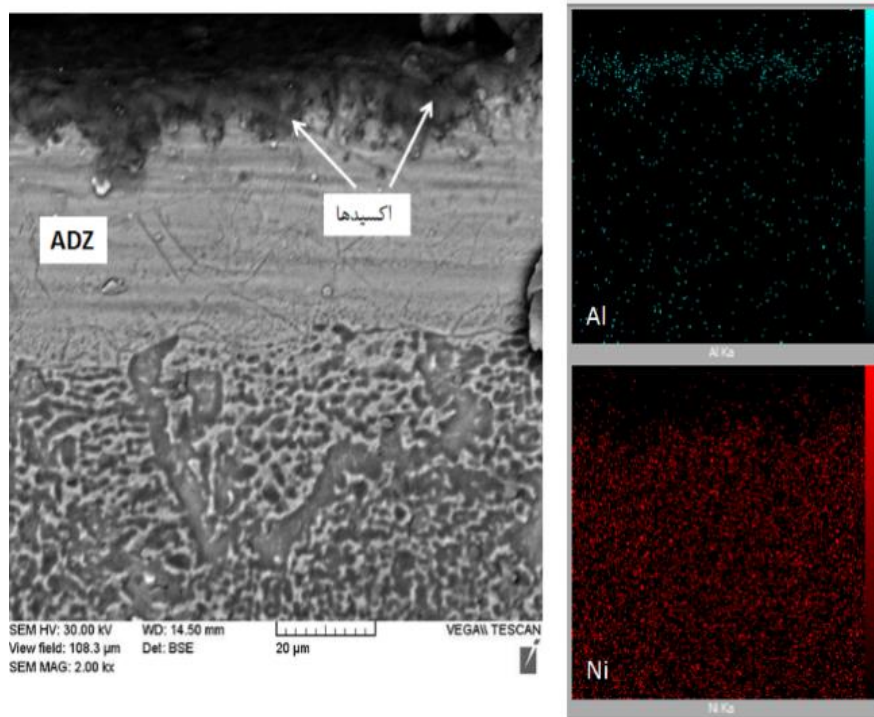
صورت گرفت. برای آنالیز عنصری در سطح نیز از شناساگر EDX استفاده شد. آنالیز فازی توسط آزمون پراش اشعه ایکس به دو روش نرمال و گریزینگ صورت گرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ IC221M 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

نتایج و بحث

شکل ۱ ریزساختار سطحی آلیاژ بعد از عملیات اکسیداسیون را نشان می دهد. مشاهده می شود که اکسیدهای سطحی به صورت لایه های ممتد و قابل تفکیک نیستند و تمامی ترکیبات تشکیل شده، در محدوده تیره رنگ روی سطح قرار دارند. در زیر لایه ترکیبات اکسیدی و اسپینل ها، منطقه ای با رنگ روشن با ضخامت قابل توجه مشاهده می شود که نقشه آنالیز عنصری نشان دهنده غنی بودن این منطقه از نیکل و فقیر بودن آن از آلومینیم است.

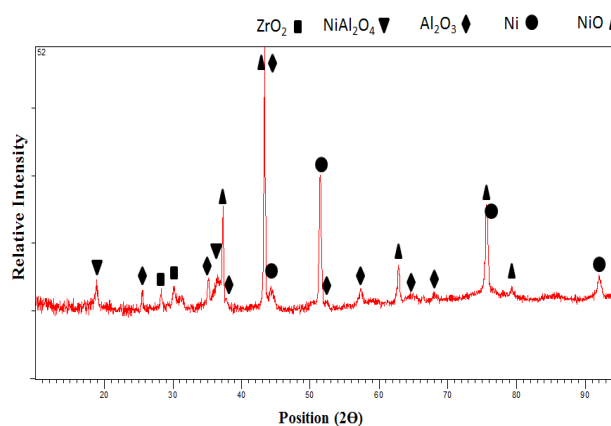


شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع نمونه ی اکسید شده به مدت ۱۰۰ ساعت حکاکی شده، به همراه نقشه توزیع عناصر نیکل و آلومینیم.

گزارش شده که با گذشت زمان، اکسیدهای پایدار گسترش یافته و ترکیبات نیمه پایدار مانند اکسید نیکل به ترکیب پایدارتری مانند اسپینل $NiAl_2O_4$ تبدیل می‌شوند، [۱۷]؛ اما بیشینه زمان اکسیداسیون در این تحقیق (۱۰۰ ساعت)، کمتر از مدت زمان لازم برای وقوع چنین واکنش‌هایی است، لذا می‌توان ترکیب لایه‌های سطحی را تا این زمان تقریباً ثابت فرض کرد.

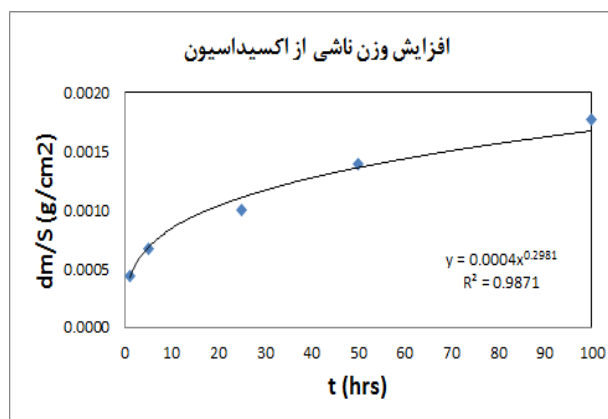
مطابق شکل ۵ در بزرگنمایی بیشتر مشخص است که با افزایش زمان اکسیداسیون ضخامت ADZ به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، اما ترکیبات اکسیدی سطح تغییر ضخامت چندانی نمی‌دهند. علت این موضوع این است که ADZ و ترکیبات اکسیدی تشکیل شده بر روی آن، به‌عنوان سدی در مقابل نفوذ رو به بیرون عناصر آلیاژی عمل می‌کند و رشد لایه‌های اکسیدی با گذشت زمان از طریق این لایه‌ها کنترل می‌شود.

پس از آزمایش غوطه‌وری نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت به صورت هم‌دما، مشاهده شد که نمونه‌ها افزایش وزن جزئی داشتند، لذا به نظر می‌رسد که عملیات اکسیداسیون باعث ایجاد مقاومت به خوردگی در آلیاژ ریختگی شده است. مطابق شکل ۶ مشاهده می‌شود که میزان افزایش وزن بعد از غوطه‌وری با افزایش زمان اکسیداسیون کاهش می‌یابد، لذا هر چه مدت زمان اکسیداسیون افزایش پیدا کرده است، میزان پایداری آلیاژ در محیط مذاب خورنده بیشتر شده است. در نمونه‌هایی که به مدت زمان ۱ و ۵ ساعت اکسید شده‌اند، مشاهده می‌شود که افزایش وزن با نرخ تقریباً ثابتی ادامه می‌یابد؛ با توجه به ضخامت کم لایه‌های سطحی حاصل از عملیات اکسیداسیون در این نمونه‌ها، می‌توان گفت که این نمونه‌ها در حال خورده شدن هستند. روند افزایش وزن در سایر نمونه‌ها متفاوت است. شکل ۷ که بخشی از نمودار شکل ۶ است، نشان‌دهنده این مطلب است که افزایش وزن در نمونه‌هایی که به مدت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت تحت



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه اکسید شده به مدت ۲۵ ساعت.

افزایش می‌یابد. این افزایش وزن به مقدار بسیار جزئی است، لذا می‌توان گفت پایداری ترکیبات اکسیدی در طی زمان مناسب بوده و اکسیدهای تشکیل شده بر زیر لایه، بعضی متراکم هستند.



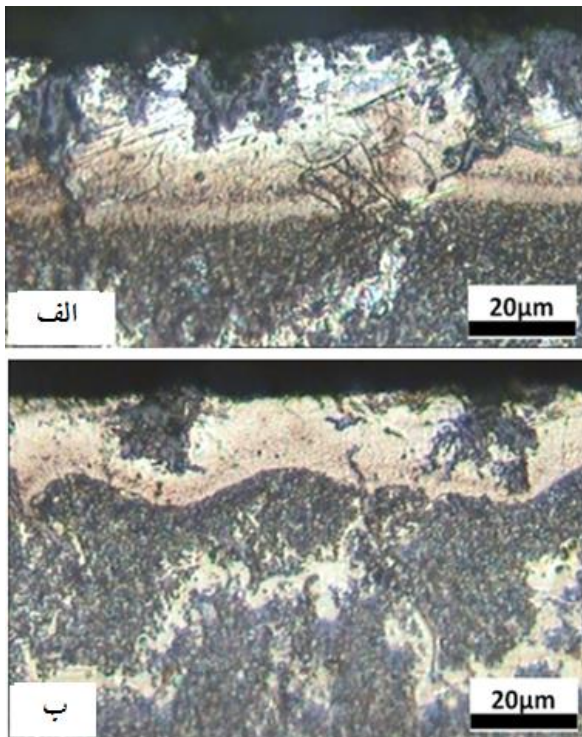
شکل ۳. نمودار افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون بر حسب زمان عملیات.

ریزساختار آلیاژ در سطح نیز نشان می‌دهد که با گذشت زمان ترتیب منطقه اکسیدی و ADZ ثابت است. در شکل ۴ دیده می‌شود که با گذشت زمان تنها به ضخامت مناطق، بخصوص ADZ افزوده می‌شود. به عبارت دیگر با تشکیل جزایر اسپینل و لایه‌های نسبتاً متراکم اکسید نیکل و اکسید آلومینیم آلیاژ به شرایط نیمه پایداری در سطح رسیده است.

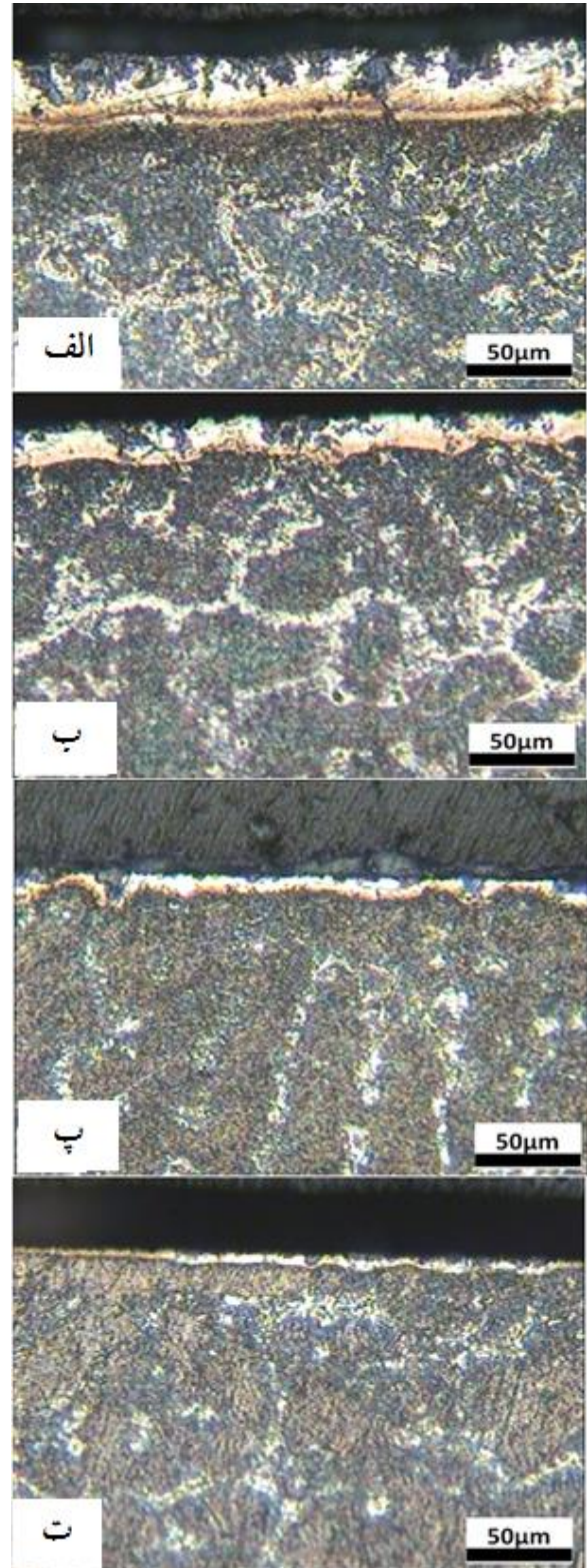
عملیات اکسیداسیون قرار گرفته‌اند، نرخ کاهش دارد. در نهایت به نظر می‌رسد وزن نمونه‌ها به یک مقدار همگرا می‌شود. این موضوع بیانگر این نکته است که مقاومت به خوردگی در هر سه نمونه به وجود آمده است.

نرخ کاهش افزایش وزن می‌تواند نشان‌دهنده احتمال پایداری ترکیبات سطحی در زمان‌های بالاتر باشد، لذا با فرض این پایداری می‌توان پیش‌بینی کرد که عملیات اکسیداسیون می‌تواند عامل ایجاد مقاومت به خوردگی آلیاژ در بلندمدت باشد. همگرایی نمودارهای افزایش وزن در شکل ۷ به این معنی است که مقدار و یا ضخامت ترکیبات اکسیدی حاصل از عملیات اکسیداسیون برای تشکیل ترکیباتی که به صورت پایدار حین غوطه‌وری ایجاد می‌شوند، در هر سه زمان اکسیداسیون کافی است.

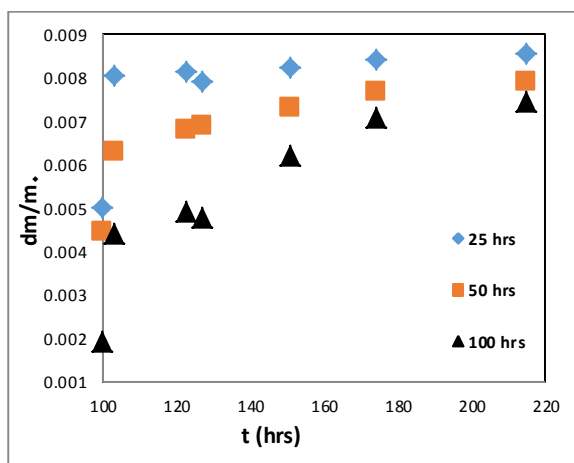
بنابراین در بین زمان‌های اکسیداسیون در نظر گرفته شده، زمان ۲۵ ساعت نسبت به زمان ۱۰۰ ساعت، تاثیر مشابهی



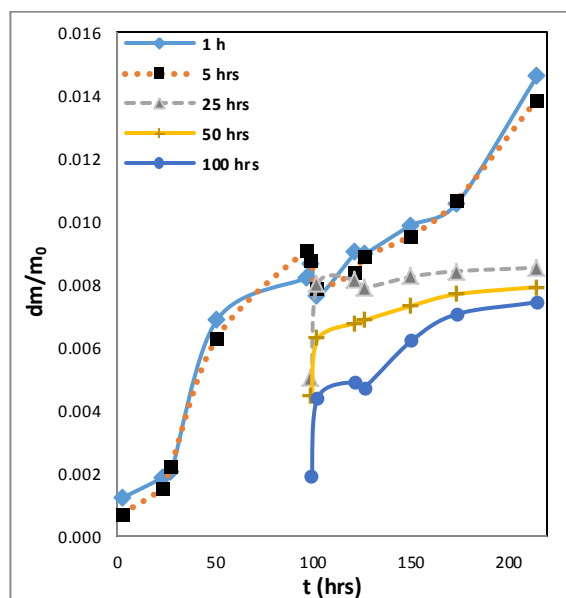
شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری از مقاطع نمونه‌های اکسید شده به مدت ۱۰۰ (الف) و ۲۵ (ب) ساعت.



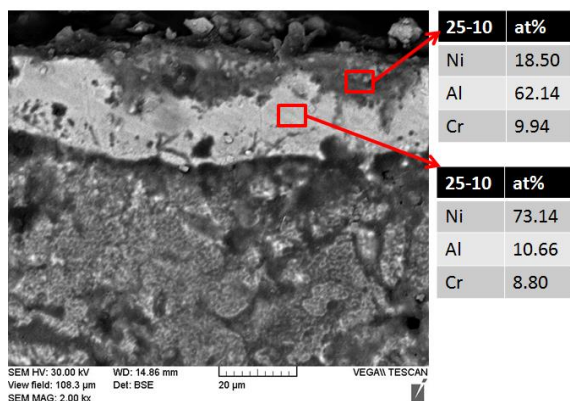
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به ریزساختار نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان ۱۰۰ (الف)، ۲۵ (ب)، ۵ (پ) و ۱ (ت) ساعت در 1000°C .



شکل ۷. روند افزایش وزن در نمونه‌های اکسید شده حین آزمایش غوطه‌وری در دمای ۷۰۰°C.



شکل ۶. نمودار افزایش وزن نمونه‌های اکسید شده پس از آزمون غوطه‌وری.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع نمونه ۲۵ ساعت اکسید شده، پس از ۱۰ ساعت غوطه‌وری به همراه نتایج آنالیز عنصری از مناطق مشخص شده.

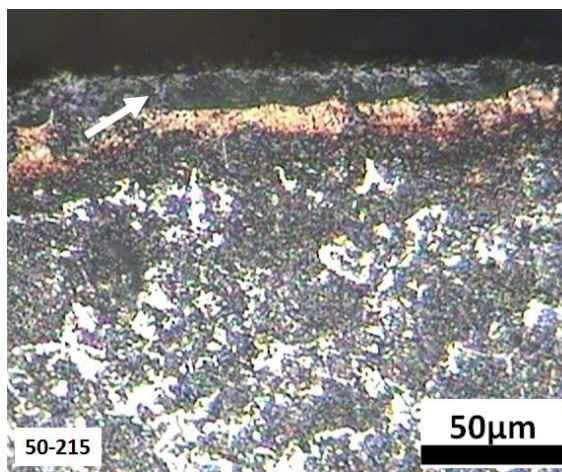
و به بیان دیگر انجام واکنش میان کربنات مذاب و ترکیبات سطحی حاصل از اکسیداسیون است. نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس نشان دهنده تغییر ترکیب لایه‌های سطحی با افزایش زمان غوطه‌وری در نمونه‌های اکسید شده به مدت ۲۵ ساعت است. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های اکسید شده، ترکیباتی مانند NiCO_3 ، Al_2O_3 ، CrO_3 ، LiAlO_2 ، Na_2CrO_4 و LiNiO_2 بر روی سطح به میزان قابل توجه حضور پیدا می‌کنند.

در ایجاد مقاومت به خوردگی دارد؛ لذا انتخاب زمان ۲۵ ساعت به عنوان زمان بهینه اکسیداسیون از نظر اقتصادی مناسب‌تر است. با توجه به مقادیر افزایش وزن در این نمونه، نرخ خوردگی آن حدود $2 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hrs}^{-1}$ تقریب زده می‌شود. این مقدار مربوط به بازه زمانی آزمایش غوطه‌وری است و مشخص است که در ادامه با افزایش زمان غوطه‌وری، این نرخ رو به کاهش می‌رود. ریزساختار سطحی آلیاژ پس از غوطه‌وری مشابه ریزساختار حاصل از اکسیداسیون است. مطابق شکل ۸ مشاهده می‌شود که ADZ در نمونه باقی مانده است و نتایج آنالیز عنصری نشان می‌دهد ترکیب شیمیایی آن تفاوت چندانی با پیش از غوطه‌وری ندارد.

غوطه‌وری نمونه‌های اکسید شده به مدت ۲۵ ساعت نشان داد که رنگ ظاهری نمونه در طی این زمان‌های غوطه‌وری بتدریج از رنگ سبز به خاکستری و در نهایت سیاه تغییر کرده است. شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش زمان غوطه‌وری، بر ضخامت مجموع ترکیبات اکسیدی در سطح افزوده می‌شود؛ این مسأله در کنار افزایش وزن جزیی در نمونه‌ها، نشان دهنده تشکیل ترکیبات جدید بر روی سطح

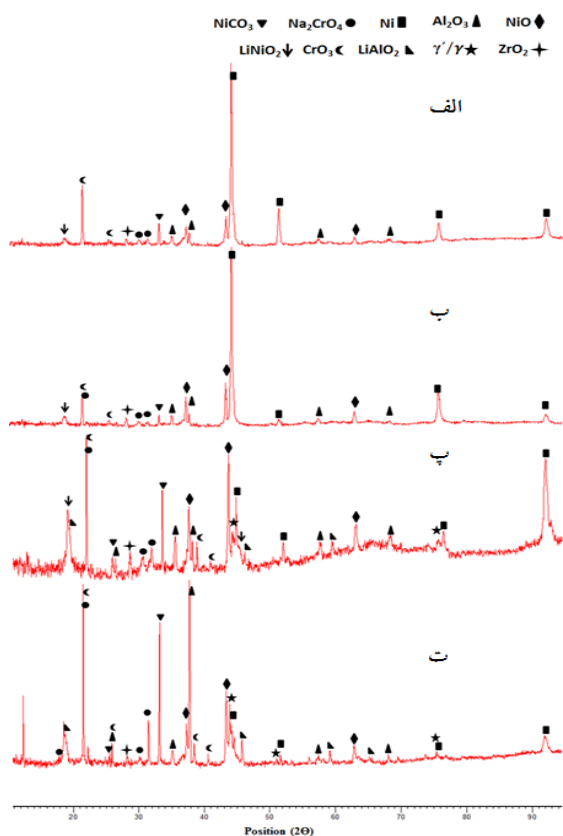
از این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که اکسیدها و ترکیبات حاصل در اثر غوطه‌وری، از همان ابتدای امر تشکیل می‌شوند، اما مقدار آن‌ها ناچیز است. همچنین با گذر زمان علاوه بر افزایش مقدار این ترکیبات در سطح، ترکیبات جدید مانند NiCO_3 ، LiAlO_2 ، Na_2CrO_4 و LiNiO_2 که در محیط کربنات مذاب پایدارتر هستند، تشکیل می‌شوند.

جهت تعیین ترتیب حضور ترکیبات سطحی، از روش گریزینگ برای تهیه الگوی پراش استفاده شد. برای تهیه



شکل ۹. تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع نمونه ۵۰ ساعت

اکسیدشده پس از ۲۱۵ ساعت غوطه‌وری. پیکان سفید محل افزایش ضخامت (لایه سیاه‌رنگ) در سطح را نشان می‌دهد.

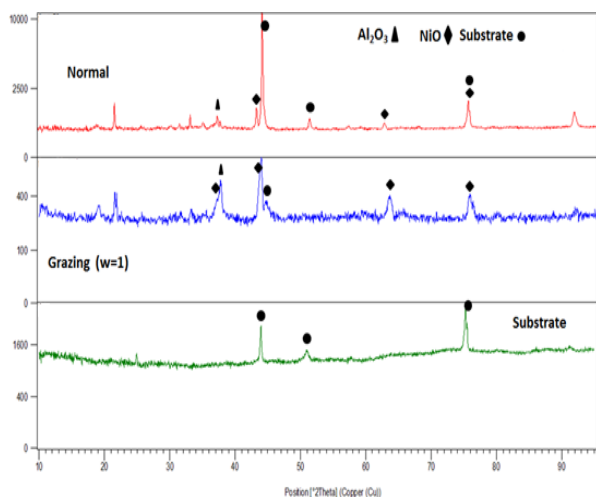


شکل ۱۰. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس از نمونه‌های ۲۵ ساعت اکسیدشده، بعد از آزمون غوطه‌وری به مدت: الف) ۱ ساعت؛ ب) ۵ ساعت؛ پ) ۱۰ ساعت؛ ت) ۱۷ ساعت.

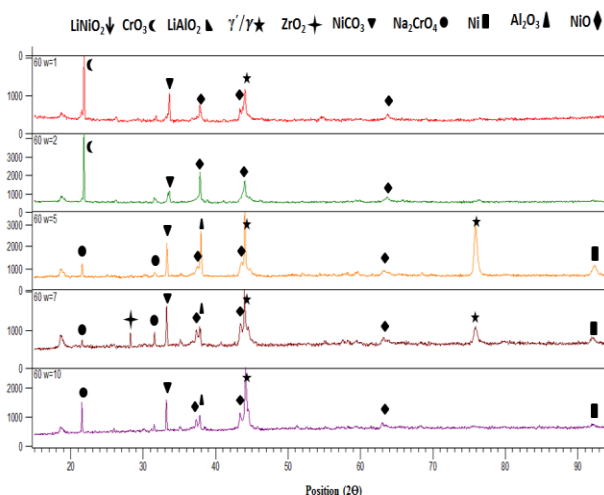
این الگو، نمونه ۲۵ ساعت اکسیدشده، پس از ۱۷ ساعت غوطه‌وری انتخاب شد؛ به دلیل اینکه به نظر می‌رسد نمونه حین غوطه‌وری، شرایط پایداری یافته است.

با دقت در شکل ۲ که مربوط به آلیاژ اکسیدشده به مدت ۲۵ ساعت است و در مقایسه با شکل ۱۰، مشخص است که ترکیب NiAl_2O_4 در اثر غوطه‌وری در نمک مذاب جای خود را به ترکیبات پایدار در این محیط مانند NiCO_3 ، LiAlO_2 و LiNiO_2 داده است. البته با توجه به مقدار کم این ترکیب در نمونه ۲۵ ساعت اکسیدشده، مسلماً تشکیل ترکیبات جدید مذکور، با مصرف ترکیبات نیمه پایدار، مانند NiO و محلول جامد نیکل هم صورت گرفته است. برای مثال واکنش ارایه‌شده در جدول ۲، با توجه به کاهش میزان NiO نسبت به حالت قبل از غوطه‌وری، می‌تواند یکی از واکنش‌های اصلی تولید LiAlO_2 و NiCO_3 بر روی سطح باشد.

در الگوی پراش حاصل از نمونه اکسیدشده به مدت ۲۵ ساعت، ترکیبی حاوی کروم بر روی سطح دیده نشد (شکل ۲). مشاهده می‌شود که در اثر غوطه‌وری در نمک مذاب مقادیر کم این ترکیب به همراه باقی کروم محلول در سایر ترکیبات (که به سمت فصل مشترک مذاب-اکسید نفوذ می‌کند)، ترکیبات پایدارتر Na_2CrO_4 و CrO_3 را به وجود می‌آورند. البته این احتمال هم وجود دارد که CrO_3 در اثر خروج یون اکسیژن از سایر ترکیبات مانند NiO و نفوذ اتم‌های کروم محلول، به وجود بیاید.



شکل ۱۱. مقایسه الگوی پراش حاصل از آزمون پراش نرمال و روش گریزینگ در نمونه ۲۵ ساعت اکسید شده، پس از یک ساعت غوطه‌وری در دمای ۷۰۰°C.



شکل ۱۲. الگوی پراش حاصل از روش گریزینگ از نمونه ۲۵ ساعت اکسید شده، پس از ۱۷ ساعت غوطه‌وری؛ افزایش θ به معنای دریافت مشخصات لایه‌های داخلی‌تر است.

نتیجه‌گیری

از مزیت‌های تحقیق حاضر عدم استفاده از روش‌های پوشش دهی متداول مانند آبکاری و پاشش حرارتی و IVD برای این کاربرد است.

مطابق شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که سطح آلیاژ بیشتر از ترکیبات کروم مانند CrO_3 تشکیل شده است.

با افزایش زاویه θ و شناسایی لایه‌های داخلی‌تر مشخص می‌شود که لایه متراکم Al_2O_3 در ضخامت میانی قرار داشته و در فصل مشترک مذاب-اکسید وجود ندارد.

همچنین NiO بر روی سطح خارجی مقدار بیشتری داشته و با حرکت به سمت زیرلایه از مقدار آن کاسته می‌شود. در قسمت‌های زیرین و در فصل مشترک آلیاژ-اکسید، محلول جامد نیکل حضور دارد که مطابق ساختار حاصل از اکسیداسیون، رشته‌های زیرکونیم نیز در این قسمت و Al_2O_3 در بالای آن شناسایی شده است.

همچنین به دلیل حضور نیکل در فواصل مختلف از سطح ترکیبات $LiNiO_2$ و $NiCO_3$ به صورت جزایری در مناطق مختلف وجود دارند. بنابراین مشخص است که ترکیبات حاصل بر روی سطح به صورت لایه‌های متراکم و قابل تفکیک وجود ندارند و بیشتر در یک گستره از فواصل سطحی تشکیل شده‌اند. امکان‌سنجی اقتصادی استفاده از آلیاژ IC221M در صفحات جداکننده نیازمند بررسی‌های دقیق است؛ اما اگر جایگزینی صفحات جداکننده فولادی با این آلیاژ به لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیری مناسب نداشته باشد، ترکیبات حاصل از عملیات اکسیداسیون بر روی سطح می‌توانند برای ایجاد مقاومت به خوردگی به کار برده شوند.

جدول ۲. واکنش تشکیل ترکیبات پایدار حاصل از آزمون غوطه‌وری (اطلاعات به دست آمده از نرم‌افزار HSC5).

$NiO + Al_2O_3 + 2Li^+ + CO_3^{2-} = NiCO_3 + 2LiAlO_2$			
T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kJ	kJ/K	kJ
۶۰۰	۱۵۴۶/۹	۲/۲	-۳۹۶/۱
۷۰۰	-۲۵۰۸/۵	۳/۲	-۶۶۸/۵
۸۰۰	-۳۸۳۷/۷	۴/۵	-۱۰۵۷/۶

مراجع

1. R. P. Ohayre and S. W. Cha, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, 2006.
2. X. Li, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, 2006.
3. A. Agüero, F. J. García de Blas, M. C. García, R. Muelas, and A. Román, *Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates*, *Surface and Coatings Technology*, 146-147(2001) 578-585.
4. F. J. Pérez, D. Duday, M. P. Hierro, C. Gómez, A. Agüero, M. C. García, R. Muela, A. Sanchez Pascual and L. Martínez, *Hot corrosion study of coated separator plates of molten carbonate fuel cells by slurry aluminides*, *Surface and Coatings Technology*, 161(2002) 293-301.
5. E. R. Hwang and S. G. Kang, *A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell*, *Power Sources*, 76(1998) 48-53.
6. Y. Kawabata, N. Fujimoto, M. Yamamoto, T. Nagoya and M. Nishida, *Long-term corrosion resistance of Al-Ni-plated material and Al-plated material in molten carbonate environment*, *Power Sources*, 86(2000) 324-328.
7. G. Lindbergh and B. Zhu, *Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment*, *Electrochimica Acta*, 46(2001)1131-1140.
8. B. Zhu and G. Lindbergh, *Corrosion Behaviour of High-Chromium Ferritic Steels in Molten Carbonate in Cathode Environment*, *Electrochimica Acta*, 46(2001)2593-2604.
9. G. Durante, S. Vegni, P. Capobianco and F. Golgovici, *High temperature corrosion of metallic materials in molten carbonate fuel cells environment*, *Power Sources*, 152(2005) 204-209.
10. S. Randström, C. Lagergren and P. Capobianco, *Corrosion of anode current collectors in molten carbonate*

درواقع عملیات اکسیداسیون آلیاژ باعث پوشش دهی سطح، توسط خود آلیاژ شده است که این موضوع از نظر توجیه اقتصادی روش تولید، امتیاز بزرگی محسوب می‌شود. نتایج تحقیق حاضر به صورت خلاصه عبارت‌اند از:

(۱) عملیات اکسیداسیون به مدت ۲۵ ساعت در دمای 1000°C باعث ایجاد مقاومت به خوردگی مناسب در محیط کربنات مذاب می‌شود. زمان‌های بالاتر اکسیداسیون، در مراحل اولیه غوطه‌وری، باعث افزایش وزن کمتری در نمونه‌ها می‌شود؛ اما پس از ۲۱۵ ساعت غوطه‌وری، نرخ کاهنده افزایش وزن، نشان‌دهنده همگرایی افزایش وزن در نمونه اکسیدشده به مدت ۲۵ ساعت با نمونه‌های اکسیدشده به مدت بیشتر است.

(۲) نرخ خوردگی آلیاژ اکسیدشده به مدت ۲۵ ساعت در بازه زمانی ۱۰۰ تا ۲۱۵ ساعت غوطه‌وری، $2 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{hrs}^{-1}$ تقریب زده شده است که با توجه به نرخ کاهنده افزایش وزن، این مقدار با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد. اکسیداسیون به مدت زمان ۵ ساعت به دلیل عدم ایجاد ضخامت کافی از ترکیبات مقاوم موردنظر، نتوانست باعث ایجاد مقاومت به خوردگی در آلیاژ شود.

(۳) در حین غوطه‌وری، ترکیباتی مانند Al_2O_3 ، CrO_3 ، LiNiO_2 ، Na_2CrO_4 ، LiAlO_2 ، NiCO_3 بر روی سطح نمونه اکسیدشده ایجاد می‌شوند که با افزایش زمان غوطه‌وری مقدار آن‌ها تا رسیدن به مقادیر پایدار، افزایش می‌یابد. این ترکیبات از نفوذ یون‌های سدیم و لیتیم به سمت زیرلایه جلوگیری می‌کنند. ترکیب CrO_3 در لایه‌های بیرونی و Al_2O_3 در لایه‌های میانی ترکیبات سطحی قرار دارد و بخشی از ADZ صرف تشکیل ترکیبات نیکل دار مانند NiCO_3 می‌شود.

11. *fuel cells*, Power Sources, 160(2006)782-788.
12. N. Fujimoto, M. Yamamoto and T. Nagoya, *Estimation of The Lifetime of Al/Ni-Plated Material For Wet-Seal Area in Molten Carbonate Fuel Cells*, Power Sources, 71(1998)231-238.
13. J. P. P. Huijsmans, G. J. Kraaij, R. C. Makkus, G. Rietveld, E. F. Sitters and H. T. J. Reijers, *an Analysis of Endurance Issues for MCFC*, Power Sources, 86(2000)117-121.
14. J. Horton, J. Cathcart and C. Liu, *Effect of chromium on early stages of oxidation of Ni₃Al alloys at 600° C*, Oxidation of metals, 29(1988)347-365.
15. A. M. Venezia, C. M. Loxton and J. A. Horton, *Temperature and pressure effects for oxygen adsorption and oxidation of Ni₃Al alloyed with chromium and zirconium*, Surface Science, 225(1990)195-205.
16. Y. Pan, T. Chuang and Y. Yao, *Long-term oxidation behaviour of Ni₃Al alloys with and without chromium additions*, Materials Science, 26(1991)6097-6103.
17. D. B. Lee and M. L. Santella, *High temperature oxidation of Ni₃Al alloy containing Cr, Zr, Mo, and B*, Materials Science and Engineering: A, 374(2004)217-223.
18. D. Lee, M. Santella, I. Anderson and G. Pharr, *Long-term oxidation of an as-cast Ni₃Al alloy at 900C and 1100C*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36(2005)1855-1869.
19. D. Lee, M. L. Santella, I. M. Anderson and G. M. Pharr, *Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni₃Al alloy*, Intermetallics, 13(2005)187-196.
20. H. B. Motejadded, M. Soltanieh and S. Rastegari, *An investigation about the effect of annealing conditions on microstructure in a Ni₃Al base alloy*, Alloys and Compounds, 486(2009)881-885.
21. D. Lee, *Effects of solution heat treatment on the microstructure, oxidation, and mechanical properties of a cast Ni₃Al-based intermetallic alloy*, Metals and Materials International, 12(2006)153-159.
22. D. Lee and M. L. Santella, *Thermal aging effects on the mechanical properties of as-cast Ni₃Al-based alloy*, Materials Science and Engineering: A, 428(2006)196-204.