



تأثیر تغییرات اکتیویته بر میکرو ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش FeNiCrAlCo ایجادشده به روش سمانتاسیون جعبه‌ای تک مرحله‌ای

ریحانه صحراپیان^۱، سید محمدمهدی هادوی^۲، حمید امیدوار^۳، سپهر مصیبی^۴

^۱. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

^۲. تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد

^۳. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

^۴. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

چکیده

فولاد آستینیتی ۳۰۴ به وسیله فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای تک مرحله‌ای در دمای ۱۲۷۳ کلوین و به مدت ۱۰ ساعت در مخلوط پودری آلومینیوم، کبالت و اکسید کروم پوشش دهی شد. نمونه فولادی به ابعاد ۸×۳×۳ میلی‌متر در سه ترکیب مختلف پوشش داده شدند و اثر تغییر ترکیب شیمیایی محفظه بر روی میکروساختار و ترکیب شیمیایی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی‌های میکروساختاری از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS و میکروسکپ الکترونی روبشی باکیفیت بالا (FESEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که تغییرات ترکیب باعث تغییر درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده پوشش و همچنین شکل رسوبات شد. در سه پوشش اعمال شده، رسوباتی به شکل‌های گل‌های چهار پر متقارن، گل‌های چهار پر نامتقارن و کروی شکل دیده شد. در همه این رسوبات عناصر سازنده اصلی آلومینیوم، نیکل و آهن بودند.

واژه‌های کلیدی: تغییرات اکتیویته، پوشش نفوذی؛ فولاد آستینیتی؛ کریستال‌های گل شکل؛ سمانتاسیون جعبه‌ای

مقدمه

صنایع تولید برق با تقاضای فزاینده‌ای برای افزایش بهره‌وری حرارتی مواجه هستند که دلیل آن مسائل زیست‌محیطی و الزام به تولید گازهای گلخانه‌ای کمتر است [۱]. در نتیجه افزایش ظرفیت دمایی آلیاژهای فritti و آستینیتی سال‌هاست که مورد توجه محققان قرار گرفته است [۳]. در دهه گذشته تلاش‌های مداومی برای بهبود مقاومت خستگی/خزشی آلیاژها در نزدیکی ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد از طریق اصلاح ترکیب شیمیایی و کنترل میکروساختار صورت گرفته است [۵]. اما از آنجائیکه میزان کروم این فولادها به اندازه کافی زیاد نیست تا بتواند مانع رشد سریع پوسته اکسیدی شود، مقاومت اکسیداسیون این گروه از فولادها پایین است [۱]. گفته می‌شود که پوشش‌ها و ترکیبات تشکیل‌دهنده آلومینا موثرترین ترکیبات در دماهای بالا هستند. در دماهای پایین تر و در حضور بخار آب Al_2O_3 در مقایسه با Cr_2O_3 و SiO_2 پایداری ترمودینامیکی بالاتری دارد که این موضوع پوشش‌های سازنده آلومینا را به انتخابی مناسب برای محیط‌های دارای بخار تبدیل می‌کند [۲]. در حال حاضر بر روی پوشش‌های آلومیناید آهن مقاوم در برابر خوردگی، بر مبنای ترکیب بین فلزی Fe_3Al مطالعاتی صورت گرفته است. ترکیب بین فلزی Fe_3Al مقاومت سولفیداسیون و اکسیداسیون دمای بالای عالی دارد [۴]. دو مسئله در رابطه با طول عمر پوشش‌های آلومیناید آهن وجود دارد (۱) مشکل رقابت‌پذیری بین پوشش $Fe-Al$ و بستر فولادی که ممکن است ضرایب انبساط حرارتی بسیار متفاوتی داشته باشند و (۲) مشکل از دست رفتن آلومینیوم پوشش به داخل بستر فولادی که فاقد آلومینیوم است [۶]. پوشش‌های نفوذی به عنوان ذخایری از عناصر سازنده اکسید عمل می‌کنند. عناصر نفوذی منطقه‌ای در سطح قطعه به ضخامت چند صد میکرون را غنی می‌کنند [۷] که می‌تواند به عنوان ذخیره برای عناصر تشکیل‌دهنده پوشش عمل کنند. می‌توان از روش سمانتاسیون جعبه‌ای برای اعمال پوشش‌های نفوذی آلومیناید استفاده کرد که برای پوشش دهی قطعات در ابعاد و اندازه‌های مختلف روشی ساده و انعطاف‌پذیر است. با این حال محدودیت اصلی در ارتباط با این روش نیاز آن به فعال‌سازی حرارتی برای ایجاد واکنش‌های سریع شیمیایی و نفوذ سریع است در نتیجه عمدتاً از این روش در دماهای بالای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود [۱]. فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای را می‌توان به دو مرحله تقسیم کرد. مرحله اول نفوذ فاز گازی است که در این مرحله تشکیل کلریدهای آلومینیوم اتفاق می‌افتد و این کلرایدها به سمت سطح قطعه نفوذ می‌کنند و مرحله دوم نفوذ حالت جامد است که آلومینیوم جدا شده به درون قطعه نفوذ می‌کند. معمولاً مطالعات ترمودینامیکی بر روی اکتیویته آلومینیوم در جعبه تمرکز دارد [۷]. مکانیزم تشکیل و رشد، فازهای ایجاد شده و میکروساختار پوشش به ترکیب شیمیایی و فشار گونه‌های بخار ایجاد شده در جعبه در دمای بالا بستگی دارد. برای پوشش‌هایی که بر روی آهن خالص و یا فولاد تشکیل می‌شوند، صرف‌نظر از ترکیب شیمیایی جعبه و شرایط رسوب‌دهی، پوشش بانفوذ درون‌گرای آلومینیوم تشکیل می‌شود [۱].

در این تحقیق سعی بر این است تا اثر تغییر ترکیب شیمیایی پودر بر روی میکروساختار پوشش $FeNiCrAlCo$ مورد بررسی قرار گیرد. برای اعمال این پوشش از مخلوط پودرهای Al ، Co و Cr_2O_3 و روش سمانتاسیون جعبه‌ای تک مرحله‌ای استفاده شد.

مواد و روش تحقیق

بستر فولادی استفاده شده در این آزمایش فولاد آستینیتی ۳۰۴ با ترکیب شیمیایی (C) ۰/۰۶۳٪، (Cr) ۱۸/۴٪، (Ni) ۸/۸٪، (Mn) ۱/۳٪، (S) ۰/۰۰۶٪، (Cu) ۰/۰۲۲٪ و (Fe) ۷۱/۲۱٪ بود. این قطعات در ابعاد ۸×۳×۳ میلی متر بریده شدند. قبل از عملیات پوشش دهی تمامی قطعات فولادی با کاغذ ساینده SiC تا شماره ۸۰۰ سمباده زده شده و سپس در محلول استون در حمام التراسوند تمیز شدند. پس از آن در استوانه‌های فولادی به قطر ۳۵ میلی متر و ارتفاع ۶۰ میلی متر و در میان مخلوط پودر قرار داده شدند. درب محفظه با سرپوش بسته شده و به منظور اطمینان از آب بندی کامل مجموعه، درزها توسط چسب سیلیکون درزگیری شد. ترکیب شیمیایی پودرهای مختلف مورد استفاده در عملیات پوشش دهی در جدول ۱ آورده شده است. عملیات پوشش دهی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. نرخ حرارت دهی ۱۵ °C/min بود. پس از عملیات پوشش دهی نمونه‌ها برای رسیدن به دمای محیط در کوره سرد شدند. اندازه ذرات پودری مورد استفاده در آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

برای مطالعه میکروساختار و تغییرات ایجاد شده در اثر تغییر ترکیب شیمیایی مخلوط پودری از روش‌های میکروسکوپی استفاده شد. مطالعات قبل و بعد از اچ کردن نمونه‌ها انجام گرفت و سطح مقطع و ترکیب شیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکپ نوری و میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکپ الکترونی باکیفیت بالا (FESEM) مجهز به EDS بررسی شدند و توزیع عناصر به دست آمد. ضخامت لایه اکسیدی با استفاده از عکس‌های SEM تعیین شد.

نتایج و بحث

پس از انجام عملیات پوشش دهی سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکپ الکترونی بررسی شد که نتایج آن در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود با تغییر ترکیب شیمیایی مخلوط پودر ماهیت پوشش تحت تأثیر قرار گرفته است. بطوریکه در نمونه سوم پوشش فاقد ضخامت یکنواخت است و این ضخامت از ۱۷۵ تا ۳۷ میکرومتر متغیر است. علاوه بر این، نکته قابل توجه در رابطه با این پوشش تک لایه بودن آن و تشکیل مرز دانه‌ها در پوشش است که به خوبی در تصویر نمایان است. در شکل ۱(۳) که تصویر سطح مقطع پوشش قبل از اچ کردن را نشان می‌دهد، رسوبات چهار پر به صورت کامل متقارن دیده می‌شوند. تصاویر دقیق تر این رسوبات در شکل ۳(۱) نشان داده شده و کاملاً مشخص است که این رسوبات به شکل گل‌هایی هستند که در اثر مونتاژ هشت گلبرگ دندانه‌دار تشکیل شده است. یک مکانیزم ممکن برای رشد چنین کریستال‌هایی جوانه زنی دانه‌هایی با ساختار کریستالی مکعبی و سپس رشد ترجیحی این دانه‌ها در جهت <۱۱۱> و رشد آهسته تر در جهت <۰۰۱> که در نهایت به شکل گیری کریستال‌هایی با چنین ساختاری منتهی خواهد شد. آنالیز EDS انجام شده از این رسوبات که در شکل توسط نقطه A نشان داده شده، حاکی از میزان بالاتر نیکل در این پوشش نسبت به سایر پوشش‌های به دست آمده است. آنالیز نقطه‌ای از ماتریس پوشش که در شکل با نقطه

B مشخص شده است نشان می‌دهد که این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها از میزان آلومینیوم کمتر و کروم بالاتری برخوردار است که با توجه به ترکیب شیمیایی مخلوط استفاده‌شده که در آن کمترین میزان آلومینیوم و بیشترین میزان اکسید کروم استفاده شده است، موضوعی دور از انتظار نیست. مشارکت بالای نیکل برای تشکیل رسوبات (نیکل به میزان ۳۰ درصد وزنی در رسوبات حضور دارد) باعث کاهش میزان این عنصر در زمینه پوشش تا میزان ۳/۳۸ درصد وزنی شده است. میزان بسیار بالای کروم هم در رسوبات و هم در زمینه دلیلی برای اثبات نفوذ کروم از مخلوط پودر پوشش به قطعه است که علی‌رغم اضافه شدن آلومینیوم و کبالت نه تنها درصد وزنی کروم افتی را نشان نداده بلکه افزایش نیز داشته است.

پوشش تشکیل شده در نمونه دوم پوشش ۳ لایه با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر است. همان‌گونه که در شکل ۲(۳و۲) دیده می‌شود ضخامت لایه اول ۲۰ میکرومتر ضخامت لایه دوم ۲۵ و ضخامت لایه سوم ۵۵ میکرومتر است. لایه اول لایه‌ای متخلخل است که ترک‌های بسیاری در آن دیده می‌شود. این ترک‌ها گهگاه تا لایه دوم نیز ادامه داشته‌اند. لایه دوم لایه‌ای بسیار متراکم است که در بعضی از نقاط آن حفراتی دیده شده است در فصل مشترک لایه اول و لایه دوم تخلخل‌های فراوانی وجود دارد که به صورت خطی از حفرات دیده می‌شود. منطقه سوم منطقه‌ای با رسوبات سفید رنگ درشت است که احتمالاً در اثر مشارکت سایر عناصر آلیاژی فولاد در تشکیل پوشش و به تبع آن تغییرات حد حلالیت به وجود آمده‌اند. در تصویر میکرو ساختار پوشش که در شکل ۱(۲) نشان داده شده است، به خوبی مشخص است که در اینجا رسوبات تشکیل شده شکلی کاملاً کروی دارند. در حقیقت آنچه که رشد صفحات کریستالی و شکل‌گیری رسوبات را تحت تأثیر قرار می‌دهد ترکیب شیمیایی محیط و تأثیر متفاوت آن بر رشد جهات مختلف کریستالی است. ابعاد این رسوبات کروی شکل در قسمت‌های بالایی و پایینی پوشش متفاوت است و با حرکت از سطح بیرونی پوشش به سمت داخل قطعه اندازه این رسوبات بزرگ‌تر می‌شود. با این حال در همه قسمت‌ها توزیع رسوبات یکنواخت است. با توجه به نتایج آنالیز EDS نشان داده شده در جداول ۳ و ۴، می‌توان دریافت که درصد وزنی عناصر آلومینیوم، نیکل و کروم در این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها اختلاف کمتری دارند که با توجه به ثابت بودن سایر پارامترها در زمان فرایند پوشش دهی، شاید همین امر باعث ایجاد رسوباتی به شکل کره شده باشد. میزان آلومینیوم در زمینه و رسوبات این پوشش از دو نمونه دیگر بیشتر است که نشان از انتقال خوب آلومینیوم به بستر فولادی دارد. نکته قابل توجه در رابطه با این پوشش کمترین میزان نیکل در زمینه پوشش و رسوبات است که دلیل آن نفوذ کروم و آلومینیوم از پودر پوشش به درون قطعه و متعاقب آن کاهش قابل توجهی در درصد نیکل است. کاهش میزان آهن در زمینه پوشش نیز موید همین مطلب است. میزان کبالت در پوشش هنوز هم کمتر از ۰/۵ درصد وزنی است.

در نمونه اول پوشش ساختار بسیار جالبی دارد. همان‌طور که در شکل ۲(۱) مشاهده می‌شود این پوشش ساختاری تک لایه دارد که در میان آن جزایری از رسوبات وجود دارد. پوشش در ضخیم‌ترین قسمت ۲۸ میکرون ضخامت دارد. با توجه به شکل ۱(۱) مشخص می‌شود که در این جا نیز پوشش‌ها چهار پر هستند اما برخلاف حالت اول، متقارن نبوده و در جهات مختلف اندازه‌های متفاوتی دارند. سایز تقریبی این رسوبات ۱

میکرومتر است. توزیع آن در کل پوشش یکنواخت است. در این پوشش در مقایسه با دو پوشش دیگر بیشترین میزان کبالت در زمینه دیده می‌شود و تنها رسوباتی که در آن‌ها کبالت دیده شده است به این پوشش تعلق دارد. برای مشخص شدن ترکیب شیمیایی رسوبات و با توجه به این موضوع که سه عنصر اصلی سازنده رسوبات آهن، آلومینیوم و نیکل است از نمودار فازي AL-Fe-Ni کمک گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود تنها ترکیب سه‌تایی $Al_{11}Fe_3Ni$ است، که در محدوده باریکی از ترکیب شیمیایی پایدار است.

نتیجه‌گیری

- ۱) عناصر آلومینیوم، کبالت و کروم از مخلوط پودر پوشش به درون قطعه نفوذ کردند.
- ۲) با کاهش میزان آلومینیوم در مخلوط پودر پوشش دهی، میزان آلومینیوم در رسوبات افزایش می‌یابد. اما روند مشابهی برای سایر عناصر دیده نمی‌شود.
- ۳) در هر سه پوشش در میان عناصر تشکیل دهنده رسوبات آهن بیشترین درصد وزنی را به خود اختصاص داده بود.
- ۴) با تغییر ترکیب شیمیایی پودر پوشش دهی شکل رسوبات تغییر کرد و رسوبات بسته به ترکیب شیمیایی پودر دارای شکل‌های گل‌های چهار پر متقارن، گل‌های چهار پر نامتقارن و کروی داشتند.
- ۵) در رسوبات کروی شکل کمترین اختلاف درصد وزنی عناصر آلومینیوم، کروم و نیکل وجود داشت.

مراجع

- ۱) Z.D. Xiang and P.K. Datta, "Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels", *Acta Materialial*, ۵۴, ۲۰۰۶, ۴۴۵۳-۴۴۶۳
- ۲) B. A. Pint and Y. Zhang, " Performance of Al-rich oxidation resistant coatings for Fe-base alloys", *Materials and Corrosion* , ۶۲, ۲۰۱۱, No. ۶
- ۳) Y. Zhang , B.A. Pint, " Effect of nitrogen on the formation and oxidation behavior of iron aluminide coatings", *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۰ , ۲۰۰۵, ۱۲۳۱ – ۱۲۳۵
- ۴) R.N. Wright and T.C. Totemeier, " Microstructure and Properties of Iron Aluminide Coatings"
- ۵) Y. Zhang and B.A. Pint, "Effect of cycle length on the oxidation performance of iron aluminide coatings", *Surface & Coatings Technology*, ۱۸۸-۱۸۹, ۲۰۰۴, ۳۵- ۴۰
- ۶) Z. D. Xiang and S. R. Rose, " Long-term oxidation kinetics of aluminide coatings on alloy steels by low temperature pack cementation process", *J Mater Sci*, ۴۱, ۲۰۰۶, ۷۳۵۳-۷۳۶۰
- ۷) Lijun Zhang and Yong Du, " Thermodynamic description of the Al-Fe-Ni system over the whole composition and temperature ranges: Modeling coupled with key experiment", *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, ۳۱, ۲۰۰۷, ۵۲۹-۵۴۰
- ۸) Shang-Wei Chou, and Chun-Ling Zhu, "Controlled Growth and Magnetic Property of FePt Nanostructure: Cuboctahedron, Octapod, Truncated Cube, and Cube" , *Chem. Mater*, ۲۱, ۲۰۰۹, ۴۹۵۵-۴۹۶۱

جدول ۱: اندازه ذرات پودری استفاده شده در آزمایش

Co	Al	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	نوع پودر
۲۰	۴۵	۶۳	۸۲	اندازه ذرات پودر (میکرومتر)

جدول ۲: ترکیب شیمیایی مخلوط پودر مورد استفاده در عملیات پوشش دهی

شماره نمونه	AL%	Co%	NH ₄ Cl%	NaCl%	Cr ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %
۱	۷.۸۴	۱۸	۳.۸	۰.۲	۱	۶۹.۱۶
۲	۹.۵۲	۴	۲.۴	۱.۶	۸	۷۴.۴۸
۳	۹.۷۶	۲	۲.۲	۱.۸	۹	۷۵.۲۴

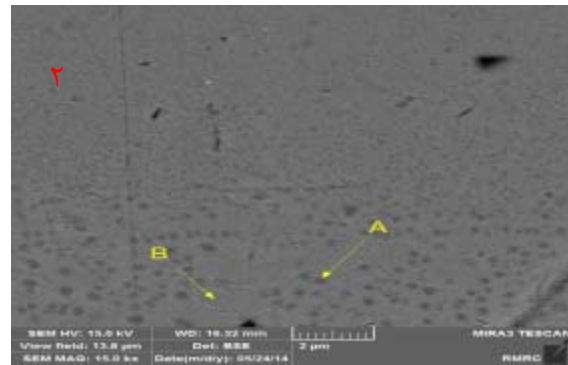
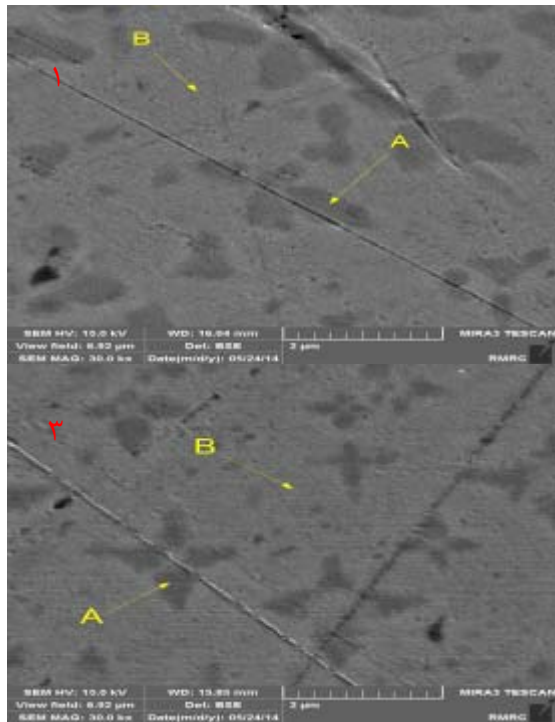
جدول ۳: نتایج آنالیز EDS برای نقطه A در پوشش های مختلف

نمونه اول	نمونه دوم	نمونه سوم	عناصر موجود در پوشش
۱۹.۵۵	۱۷.۵۴	۱۶.۴۲	Al
۵.۱۶	۱۴.۱۱	۱۱.۳۰	Cr
۴۴.۳۵	۵۱.۶۹	۴۱.۵۸	Fe
۲.۹۵	۰.۰۰	۰.۰۰	Co
۲۸.۰۰	۱۶.۶۷	۳۰.۷۰	Ni

جدول ۴: نتایج آنالیز EDS برای نقطه B در پوشش های مختلف

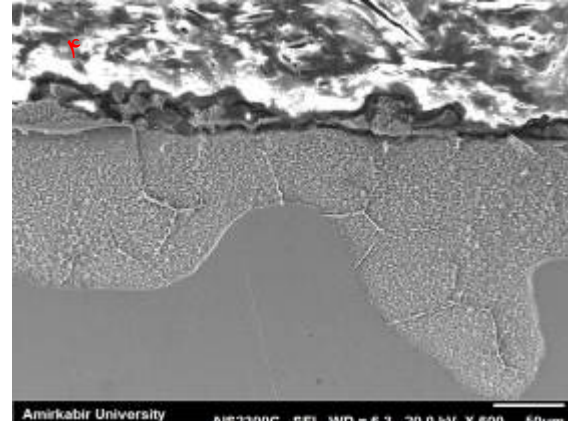
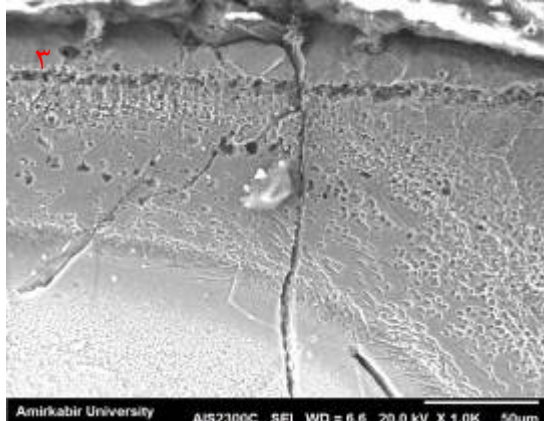
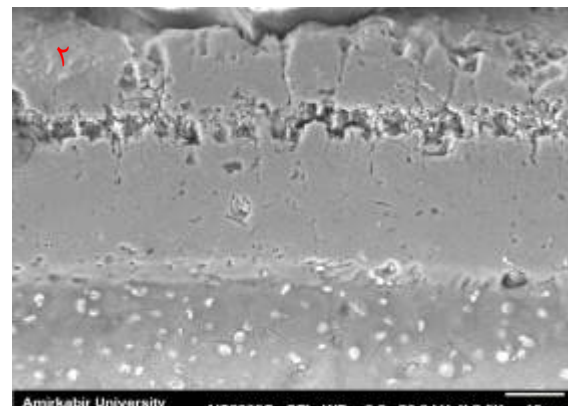
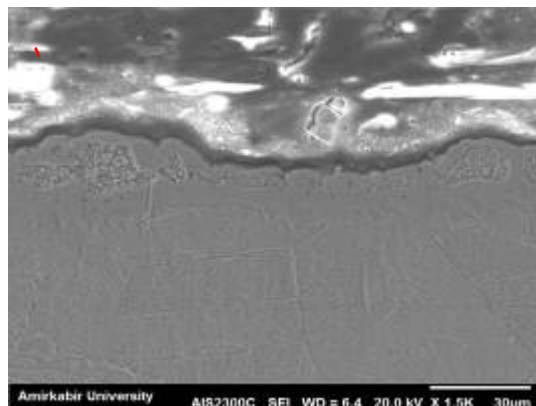
نمونه اول	نمونه دوم	نمونه سوم	عناصر موجود در پوشش
۵.۲۹	۱۱.۲۷	۳.۷۳	Al
۱۰.۶۲	۱۸.۸۰	۲۰.۱۰	Cr
۷۵.۴۰	۶۷.۱۵	۷۲.۳۳	Fe
۳.۱۴	۰.۳۶	۰.۴۵	Co
۵.۵۶	۲.۴۱	۳.۳۸	Ni

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

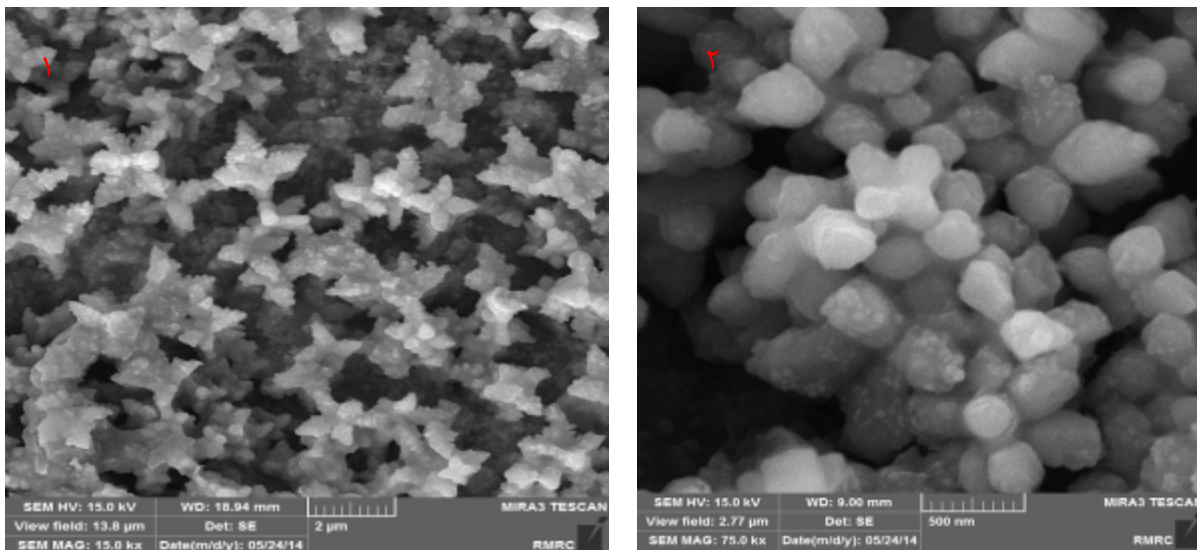


شکل ۱: تصویر FESEM سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده‌شده پیش از اچ کردن (۱) نمونه اول (۲) نمونه دوم (۳) نمونه سوم

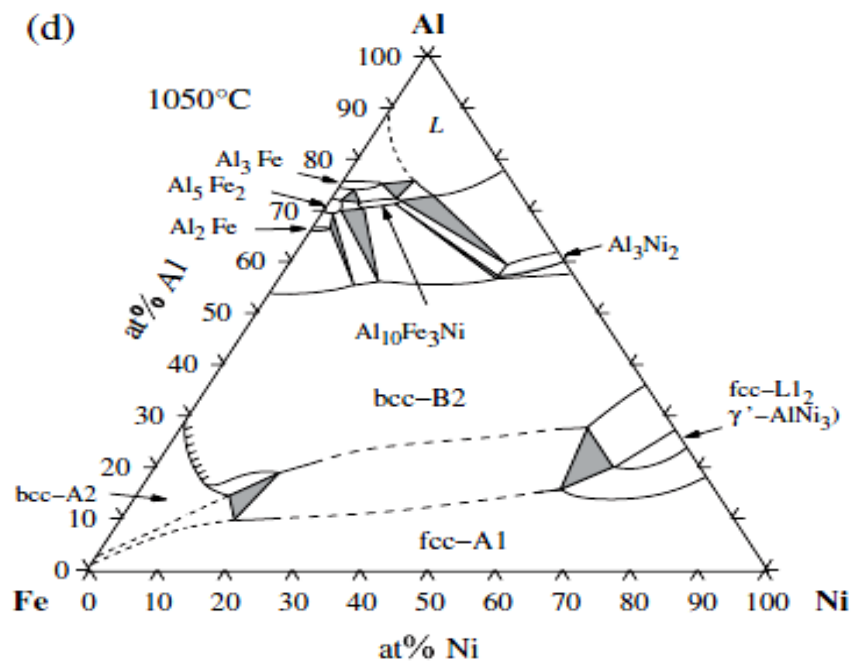
سوم



شکل ۲: تصاویر SEM سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده‌شده پس از اچ (۱) نمونه اول (۲) و (۳) نمونه دوم و (۴) نمونه سوم



شکل ۳: رسوبات گلبرگ شکل ایجاد شده



شکل ۴: نمودار فازی [v] Fe-Al-Ni