



ایجاد پوشش FeNiCrAlCo به روش سمانتاسیون جعبه‌ای تک مرحله‌ای بر روی فولاد آستینیتی ۳۰۴

ریحانه صحرائیان^۱، سید محمد مهدی هادوی^۲ حمید امیدوار^۳، نوید نوربخش^۴

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

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

^۳ تهران، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

^۴. بندرعباس، پالایشگاه گاز سرخون قشم

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. برای آنالیز نمونه‌ها میکروسکپ نوری (OP)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS و میکروسکپ الکترونی روبشی با کیفیت بالا (FESEM) و پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر سطح مقطع قطعه پوشش داده شده تأیید کننده تشکیل پوشش به ضخامت ۶۰ میکرومتر است. پوشش از رسوبات گل شکل در زمینه یکدست تشکیل شده است. سایز بزرگ‌ترین این رسوبات ۱ میکرومتر تشخیص داده شد. رسوبات با ابعاد ۲۵۰ نانومتر نیز مشاهده شد. آنالیزها نشان دادند که رسوبات شکل گرفته از نیکل، آهن و آلومینیوم غنی است. آلومینیوم و کبالت به صورت یکنواخت در پوشش توزیع شده‌اند و مشاهده شد که عمق نفوذ کبالت از آلومینیوم بیشتر است. نتایج آنالیز فازی بیانگر حضور فازهای Al_3Fe ، $FeAl_3$ ، $\beta-Ni-Al$ و $AlCo$ در پوشش است.

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

مقدمه

افزایش ظرفیت دمایی آلیاژهای فریتی و آستیتی برای استفاده در نیروگاه‌های تولید برق به دلیل بهره‌وری انرژی و به تبع آن کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی، در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۱]. برای ژنراتورهای تولید برق از بخار انتظار می‌رود که دمای کاری بخار از ۵۸۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد فعلی تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در آینده نزدیک افزایش پیدا کند [۲]. تلاش‌های مداومی در طول دهه گذشته برای بهبود استحکام مکانیکی فولاد و مقاومت خستگی / خزشی آن در دماهای بالای از طریق اصلاح ترکیب شیمیایی و کنترل میکرو ساختار انجام گرفته است که این کار به کاهش میزان کروم و در نتیجه کاهش مقاومت فولاد در برابر اکسیداسیون منجر شده است.

فولادها برای کار در محیط‌های اکسیدکننده و سولفیدکننده بر اساس شکل‌گیری پوسته محافظ Cr_2O_3 طراحی شده‌اند [۳]. پوسته‌های Cr_2O_3 حفاظت کافی در برابر اکسیداسیون را در دماهای نسبتاً پایین به وجود می‌آورند. اما اکسیداسیون آن‌ها در دماهای نزدیک ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تشکیل اکسید CrO_3 فرار می‌شود. در عمل بسته به سرعت گاز این دما بین ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد است [۴]. در نتیجه به منظور اجتناب از هزینه‌های مرتبط با به‌کارگیری مواد با گرید بالاتر برای کار در چنین محیط‌هایی، یک راه استفاده از پوشش‌های محافظ در برابر اکسیداسیون است. تحقیقات بسیاری نشان داده‌اند که پوشش‌های نفوذی آلومیناید، مقاومت اکسیداسیون را به دلیل تشکیل پوسته پایدار و چسبنده آلومینا به میزان قابل توجهی بهبود می‌بخشد. به عنوان مثال پوشش‌های آلومیناید آهن به منظور مقاومت در برابر خوردگی داغ در محیط‌های اکسیدکننده، سولفیدکننده و کربوره‌کننده در پالایشگاه‌های نفت خام و پتروشیمی بر روی فولاد اعمال می‌شوند. این پوشش‌ها توسط نفوذ آلومینیوم به سطح به وسیله فرایندهای جامد، مایع و بخار تولید می‌شود. با این حال پوشش‌های باکیفیت بالا از لحاظ ضخامت و یکنواختی ترکیب اغلب توسط فرایندهای بخار مانند سمانتاسیون جعبه‌ای و CVD اعمال می‌شوند [۵]. فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای یک فرایند ساده ترموشیمیایی است که برای غنی‌سازی سطح آلیاژ از Al به منظور تشکیل ترکیبات بین فلزی نیکل یا آهن انجام می‌شود [۶]. در فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای قطعه همراه با پودری که حاوی عناصر پوشش به صورت خالص یا آلیاژی، اکتیواتور نمک هالیدی و یک پرکننده خنثی (معمولاً آلومینا) است، در یک محفظه دیرگداز قرار می‌گیرد و سپس کل مجموعه تا یک دمای مناسب حرارت داده می‌شود که در آن دما فعال‌ساز هالیدی با عناصر پوشش واکنش می‌دهند و یک سری از بخارهای هالیدی را به وجود که عناصر پوشش را به سطح قطعه می‌آورد و این عناصر از طریق نفوذ حالت جامد به درون سطح قطعه نفوذ می‌کنند. به خوبی نشان داده شده است که اصلاح ترکیب شیمیایی pack و مکانیزم رشد درون‌گرای پوشش، اگر بانفوذ رو به بیرون عناصر قطعه همراه شود، می‌تواند برای ایجاد پوشش‌های پیچیده‌ای که با فرایندهای معمول سمانتاسیون جعبه‌ای امکان‌پذیر نیست، مورد استفاده قرار گیرد.

در این تحقیق با استفاده از فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای پوشش آلومینید نفوذی اصلاح شده به وسیله کروم و کبالت بر روی فولاد آستینیتی ۳۰۴ اعمال شده و میکرو ساختار پوشش و فازهای تشکیل شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

قطعه استفاده شده در این آزمایش فولاد آستینیتی ۳۰۴ است که در ابعاد $8 \times 3 \times 3$ میلی‌متر بریده شد. ترکیب شیمیایی فولاد در جدول ۱ داده شده است. سپس برای حذف آلودگی‌ها و لایه‌های اکسیدی در سطح، قطعات با استفاده از کاغذ ساینده SiC تا شماره ۸۰۰ سمباده زده شد و به منظور اطمینان از حذف کامل آلودگی‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در محلول استون در حمام التراسوند تمیز شد.

مخلوط پودر استفاده شده برای فرایند پوشش دهی شامل (پودر آلومینا با مش ۱۸۰) (۷۱/۴۴٪)، پودر کبالت ۲۰ میکرون (۱۲٪)، پودر آلومینیوم ۴۵ میکرون (۸/۵۶٪)، نشادور (۳/۲٪)، نمک NaCl (۰/۸٪)، اکسید کروم ۶۳ میکرون (۰/۴٪) بود. که همگی درصدهای گزارش شده درصد وزنی است. قطعه به همراه این مخلوط پودری در محفظه‌های استوانه‌ای شکل به قطر ۳۵ میلی‌متر و ارتفاع ۶۰ میلی‌متر قرار داده شد. درب محفظه با سرپوش بسته شده و به منظور اطمینان از آب بندی کامل مجموعه، درزها توسط چسب سیلیکون درزگیری شد. محفظه استفاده شده از جنس فولاد ۳۰۴ ساخته شده و در فرایند جداگانه‌ای آلومینایز شده بود. سپس کل مجموعه به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره قرار داده شد. نرخ حرارت دهی $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ بود. پس از عملیات پوشش دهی نمونه‌ها برای رسیدن به دمای محیط در کوره سرد شدند.

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 EDX بررسی شدند و توزیع عناصر به دست آمد. ضخامت لایه اکسیدی با استفاده از عکس‌های SEM تعیین شد. فازهای تشکیل شده در پوشش با استفاده از پراش سنجی اشعه X (XRD) بررسی شد. برای تفسیر نتایج XRD و شناسایی فازهای تشکیل شده نرم‌افزار X'Pert High Score مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

مورفولوژی سطح

نمونه‌های پوشش داده شده سطحی کاملاً صاف و رنگ خاکستری روشن داشتند و فرایند پوشش دهی تغییری در لبه‌های قطعه ایجاد نکرد. معمولاً در پوشش‌های اعمال شده بر روی نیکل مشاهده شده است که تنها در دمای بالا و/یا اکتیویته بالای آلومینیوم پوشش به سمت داخل رشد می‌کند ولی در آهن خالص و فولاد دیده شده که صرف نظر از ترکیب شیمیایی محفظه و شرایط پوشش دهی، پوشش معمولاً بانفوذ آلومینیوم به سمت داخل تشکیل می‌شود [۲]. در این بررسی نیز هیچ یک از ذرات پودری مورد استفاده در فرایند پوشش دهی، در

پوشش تشکیل شده دیده نشد، که تأیید کننده این مطلب است که پوشش بانفوذ عناصر به سمت داخل تشکیل شده است. مطالعات میکروسکوپی در طول سطح مقطع نشان دادند که پوشش تشکیل شده بر روی فولاد ضد زنگ AISI ۳۰۴ بیشتر از ۶۰ میکرومتر ضخامت داشت. تصاویر متالوگرافی سطح مقطع پوشش در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۲ نیز نشان دهنده تصویر SEM سطح مقطع پوشش است. همان گونه که مشاهده می شود ضخامت پوشش در طول قطعه یکنواخت است. همچنین پوشش چسبندگی مناسبی را به زیر لایه نشان می دهد.

آنالیز میکروساختار و ترکیب شیمیایی پوشش

تصویر FESEM از سطح مقطع پوشش تشکیل شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در این تصویر رسوبات در پوشش به وضوح دیده می شوند. آنالیز EDS از زمینه و رسوبات انجام شد و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود در این رسوبات کبالت وجود ندارد و رسوبات از Al غنی است. رسوبات تشکیل شده دارای ۴۸/۰۱٪ آلومینیوم، ۱۲/۹۹٪ آهن و ۳۶/۵۲٪ نیکل است. برای تعیین ترکیب احتمالی این رسوبات از نمودار فازی سه تایی کمک گرفته شد که بر اساس نمودار فازی Ni-Al-Fe که در شکل ۴ نشان داده شده است، فاز سه تایی پایدار فاز Al_1Fe_3Ni است. علی رغم اینکه در مطالعاتی که پیش از این انجام شده به دلیل انحلال پذیری اندک کروم، معمولاً رسوبات غنی از کروم در پوشش دیده شده اند [۲]، در اینجا میزان کروم رسوبات ناچیز و در حدود ۳ درصد وزنی است در حالی که ماتریس زمینه در حدود ۱۶ درصد وزنی کروم دارد. شاید دلیل آن انحلال پذیری خوب کروم در دمای بالا در زمینه آهن باشد که با رسوب فاز Al_1Fe_3Ni در دمای ۱۱۰۰، در صد عناصر آهن، نیکل و آلومینیوم ماتریس کم شده و در نتیجه زمینه برای انحلال پذیری بهتر کروم فراهم می شود.

نسبت مولی آهن به آلومینیوم در پوشش ۰/۲۷ است که در تطابق با کار انجام شده توسط ژیانگ و همکاران است [۲]. پس از اچ کردن با محلول ماربل کل پوشش توسط محلول اچ خورده شد و رسوبات به شکل گل های چهار پر که دارای گلبرگ های دنداندار بود، باقی ماند. اندازه این رسوبات ۱ میکرومتر است و به صورت یکنواخت در کل ساختار پوشش پراکنده شده اند. شاید دلیل احتمالی تشکیل چنین کریستال هایی تفاوت در سرعت رشد صفحات {۱۱۱} و {۱۰۰} باشد. حدس بر این است که ترکیب شیمیایی پوشش به گونه ای رشد کریستال ها را تحت تأثیر قرار می دهد که این رشد در جهت <۱۱۱> تسریع شده است [۸].

برای مطالعه توزیع عناصر در پوشش در امتداد سطح مقطع، از نقشه عناصر استفاده شده که نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود علی رغم حضور اندک کبالت در پوشش توزیع این عنصر در کل پوشش یکنواخت است. آلومینیوم و کبالت علاوه بر حضور در پوشش تا عمقی پایین تر از پوشش نیز نفوذ کرده اند که عمق نفوذ کبالت در قطعه بیشتر از آلومینیوم است. نیروی محرکه نفوذ کبالت و آلومینیوم در فولاد گرادیان غلظت شیمیایی بین سطح و قطعه ایست که پوشش داده می شود. و چون غلظت این دو عنصر در سطح

بیش از قطعه است، این عناصر به درون قطعه نفوذ می‌کنند. غلظت آلومینیوم در طول پوشش تقریباً ثابت است اما در سطح مقطع پوشش/قطعه به صورت ناگهانی افت کرده و به صفر می‌رسد و همین افت ناگهانی نشان‌دهنده رشد پوشش با مکانیزم نفوذی است [۲]. با توجه به نتایج آنالیز EDS دیده می‌شود که میزان آهن در رسوبات کمتر از پوشش و قطعه است و همچنین غلظت آهن در ماتریس پوشش نیز کمتر از قطعه است که می‌تواند به دلیل غنی شدن سطح بالایی از عناصر دیگر و به تبع آن کاهش درصد آهن در پوشش باشد. بر عکس آهن غلظت نیکل در پوشش و به خصوص رسوبات بیشتر از زمینه فولاد است. احتمالاً غنی شدن پوشش از نیکل به این دلیل است که در دمای بالا نفوذ نیکل تسریع می‌شود و چون غلظت نیکل در سطح کمتر از قطعه است، بر اساس قانون نفوذ فیک گرادیان غلظت به گونه‌ای خواهد بود که نیکل به سمت بیرون نفوذ خواهد کرد و در حضور شرایط مناسب (دما و زمان) رسوبات Al_1Fe_3Ni تشکیل می‌شود.

نتایج XRD از سطح پوشش در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که فازهای تشکیل شده در شرایط پوشش $FeAl_3$ و $Al_{13}Fe_4$ است که مشخصه‌ای از نفوذ آلومینیوم به داخل ماتریس فولاد و نفوذ نیکل و آهن به سمت بیرون است [۳]. علاوه بر این در نتایج آنالیز XRD فاز $\beta-Ni-Al$ دیده شد که در تطابق با یافته‌های کوئت^۱ است که تشکیل این فاز را در منطقه بیرونی فولاد آستینیتی در سمانتاسیون جعبه‌ای گزارش کرده‌اند [۹]. همچنین پیک‌های فازهای $AlCo$ ، $AlCrFe_2$ و $AlFe_{0.23}Ni_{0.77}$ ، در آنالیز فازی دیده شد. پیک $AlCo$ در 2θ ۸۲.۴۹۰ باید کوتاه تر از پیک 2θ ۳۱.۲۲۷ باشد. که در اینجا دلیل بلندتر بودن آن احتمال به این موضوع مربوط است که این پیک با پیک ترکیب دیگر همپوشانی دارد. در مورد $AlFe_3$ هم پیک 2θ ۸۱.۲۸۹ برخلاف انتظار بلند تر از پیک اصلی در 2θ ۴۴.۱۸۷ است.

نتیجه‌گیری

- (۱) پوشش $FeNiCrAlCo$ به ضخامت ۶۰ میکرومتر در یک مرحله اعمال بر روی فولاد ۳۰۴ شد.
- (۲) عناصر آلومینیوم و کبالت به صورت یکنواخت در طول پوشش پراکنده شده‌اند و عمق نفوذ کبالت از آلومینیوم بیشتر است.
- (۳) پوشش از رسوبات گل شکل Al_1Fe_3Ni تشکیل شده که به خوبی در سرتاسر پوشش پراکنده شده‌اند.
- (۴) فازهای تشکیل شده در فرایند پوشش دهی شامل $Al_{13}Fe_4$ ، $FeAl_3$ ، $\beta-Ni-Al$ و $AlCo$ است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی پالایشگاه گاز سرخون قشم انجام شده است.

^۱ choquet

مراجع

۱. 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
۲. Z.D. Xiang and P.K. Datta, "Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels", *Acta Materialia*, ۵۴, ۲۰۰۶, ۴۴۵۳-۴۴۶۳
۳. F.J. Pe´rez and M.P. Hierro, " Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels", *Surface and Coatings Technology*, ۱۲۰-۱۲۱, ۱۹۹۹, ۱۵۱-۱۵۷
۴. F.J. P´erez and M.P. Hierro, " Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI ۳۰۴ stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, ۱۴۵, ۲۰۰۱, ۱-۷
۵. J.T. John and G.B. Kale, " A kinetic model for iron aluminide coating by low pressure chemical vapor deposition" , *Thin Solid Films*, ۴۶۶, ۲۰۰۴, ۳۳۱- ۳۳۸
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, ۴۹۵۵-۴۹۶۶
۹. P.A. Choquet - E.R. Naylor - Robert A. Rapp "Simultaneous chromizing and aluminizing of iron-base alloys", *Mat. Sci. Eng. A* ۱۲۱, ۱۹۸۹, ۴۱۳-۴۱۸.

جدول ۱: آنالیز فولاد استفاده شده در آزمایش

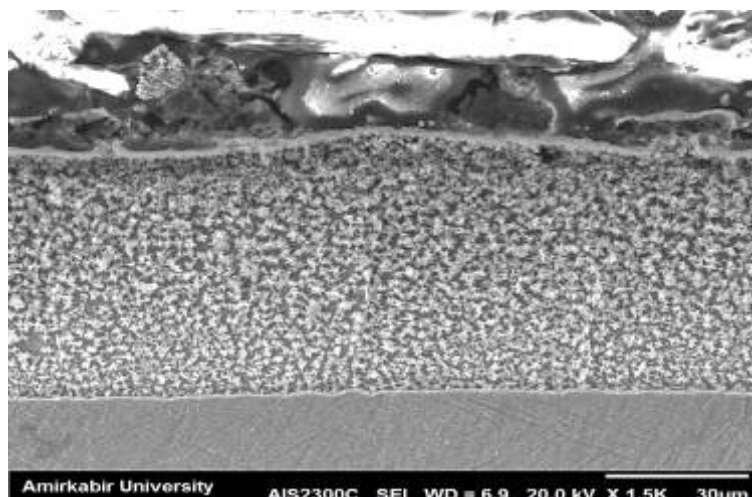
عنصر	C	Cr	Ni	Mn	Mo	S	p	Ti	Cu	Fe
ماده	۰/۰۶۳	۱۸/۴	۸/۸	۱/۳	۰	۰/۰۶	۰	۰	۰/۲۲	۷۱/۲۱
درصد وزنی										

جدول ۱: نتایج آنالیز EDS از رسوبات تشکیل شده در پوشش

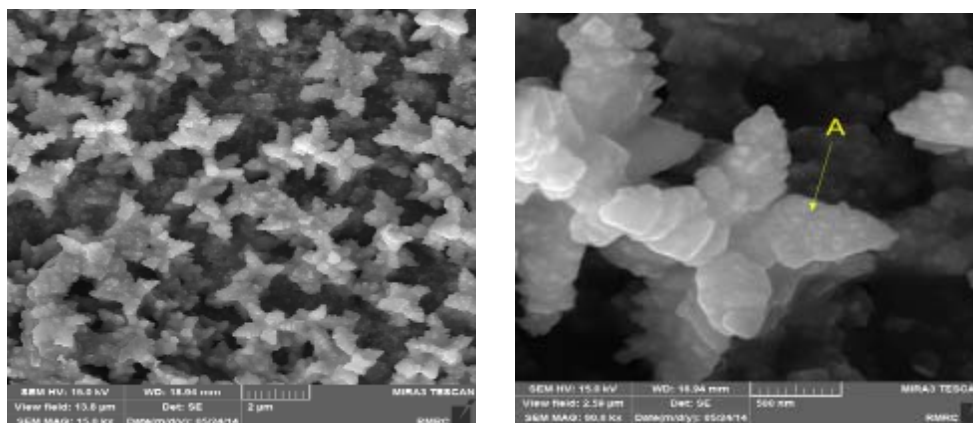
عنصر مورد استفاده در پوشش	Al	Cr	Fe	Co	Ni
درصد وزنی	۳۰/۱۷	۳	۱۶/۹۰	۰	۴۹/۹۴
درصد اتمی	۴۸/۰۱	۲/۴۸	۱۲/۹۹	۰	۳۶/۵۲



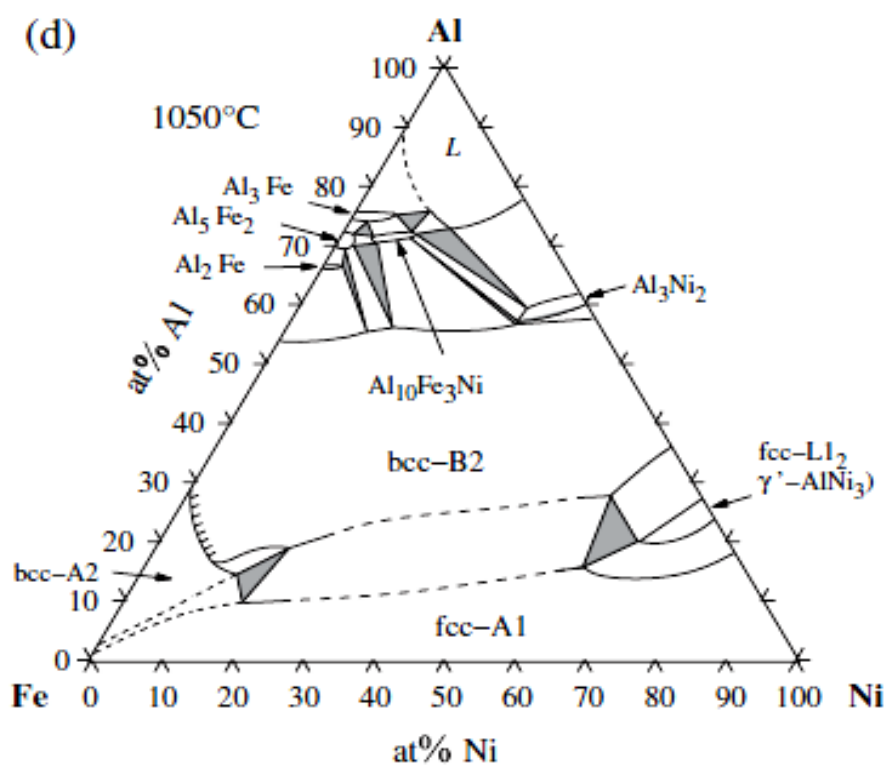
شکل ۱: تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه آزمایشی پس از اچ در محلول ماربل



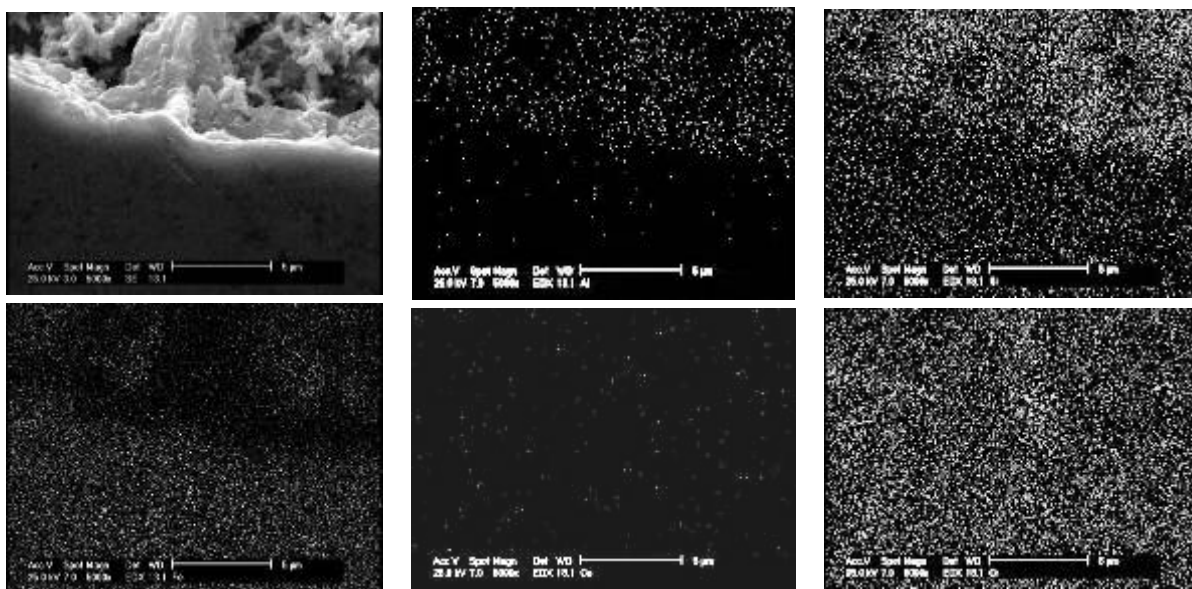
شکل ۲: تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده پس از اچ با محلول ماربل



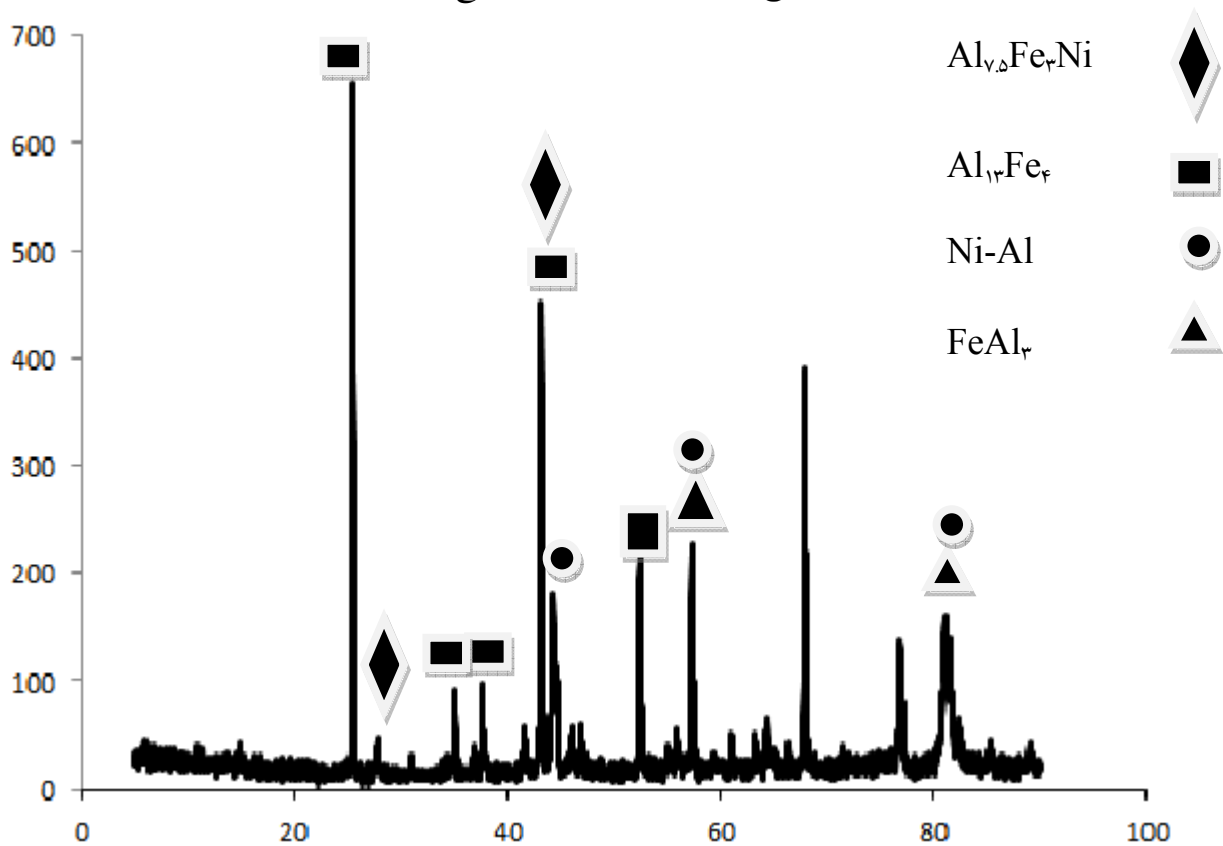
شکل ۳: تصاویر FESEM از لایه پایینی پوشش



شکل ۴: نمودار فازی [γ] Fe-Ni-Al



شکل ۵: تصاویر SEM از سطح مشترک پوشش/قطعه و توزیع عناصر در قطعه، پوشش و رسوبات



شکل ۶: نتایج آنالیز XRD از سطح پوشش