

اثر لایه نیکل اولیه آبرکاری شده روی آلومینایزینگ فولاد زنگ نزن 316 و مطالعه رفتار اکسیداسیون دمای بالای آن

عبدالسلام کریم زاده¹، علیرضا صبور روح اقدم^{2*}

1. کارشناسی ارشد مهندسی مواد، 2. دانشیار مهندسی مواد دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ ارسال: 1393/1/20، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، گروه خوردگی،

*نویسنده مسئول: sabour01@modares.ac.ir

چکیده

در این تحقیق آلیاژسازی سطحی آلومینیوم بر روی فولاد زنگ نزن 316 با استفاده از آبرکاری الکتریکی نیکل و سپس فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای انجام شده است. با انجام آلومینایزینگ بر روی فولاد زنگ نزن بدون نیکل آبرکاری شده پوشش شامل زمینه β -(Fe, Ni)Al همراه به رسوبات β -FeAl+ α -(Fe, Cr) است. در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه 10 و 20 میکرون، پوشش شامل لایه‌های β -NiAl و β -(Fe, Ni)Al است. برای نمونه با ضخامت نیکل اولیه 50 و 100 میکرون، پوشش متشکل از سه لایه شامل β -NiAl، لایه 15 میکرونی Ni_3Al و لایه نیکل باقی مانده است. مطالعه رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها نشان داده است که در نمونه‌های با ضخامت اولیه نیکل 10 و 20 میکرون رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی و در نمونه‌های با ضخامت بالاتر نیکل اکسیداسیون به صورت سینتیک زیر سهمی می‌باشد. با افزایش ضخامت نیکل اولیه از 10 تا 100 میکرون میزان تغییرات وزن کل نمونه‌های آلومینایز شده بعد از اکسیداسیون از 2/95 به $1/44\text{mg/cm}^2$ کاهش می‌یابد. اکسید آلومینیم تشکیل شده روی سطح در پایان اکسیداسیون $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ پایدار است. کلمات کلیدی: آلومیناید، پوشش، اکسیداسیون دما بالا، آبرکاری نیکل، آلومینایزینگ اکتیویته بالا.

Effect of primary electroplated Nickel layer on aluminizing of AISI 316 stainless steel and study of its high temperature oxidation behavior

A. Karimzadeh, A. Sabour Rouhaghdam*

Department of Materials engineering, Faculty of engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

*E-mail of corresponding authors: sabour01@modares.ac.ir

Abstract

Surface alloying of aluminum into AISI 316 austenitic stainless steel was prepared by electroplating nickel layer followed by a single-step high-activity aluminizing process. After aluminizing, the surface microstructure of stainless steel consist of β -(Fe, Ni)Al as matrix with β -FeAl+ α -(Fe, Cr) precipitates. Aluminized coating on specimens with 10 and 20 μm primary thickness of nickel layer made up of two layers; a thin layer of β -NiAl and a β -(Fe, Ni)Al layer. In the case of the nickel layer with thickness of 50 μm , the coating showed three layers: β -NiAl and Ni_3Al phase and layer of remained Ni was also determined. Oxidation test at 950°C was carried out for 157 hours to evaluate the coatings. By increasing primary electroplated nickel to 100 μm , the weight gain of

aluminized specimens decreased from 2.95 to 1.44g/cm². Surface morphology of oxide scale on Th 100 after oxidation for 160 h at 950°C showed the stable α -Al₂O₃ and it can be confirmed from the XRD results.

Keywords: Aluminide; Coating; High temperature Oxidation; Nickel electroplating; Single-step high-activity aluminizing

مقدمه

فولادهای زنگ نزن انتخاب مناسبی برای کاربردهای صنعتی [1-3] و تجهیزاتی مانند مبدل‌های حرارتی، پره‌های توربین و ... در دماهای بالا و تحت نوسانات حرارتی هستند [4-6]. مقاومت به اکسیداسیون فولادهای زنگ نزن در دماهای بالا به ایجاد لایه محافظ Cr₂O₃ بر روی سطح آن نسبت داده می‌شود. این لایه در دماهای بالاتر از 900°C ناپایدار خواهد بود و سطح زیرلایه را محافظت نخواهد کرد. به دلیل این که در دماهای بالاتر، فلز کروم تبخر خواهد شد و لایه محافظ Cr₂O₃ به لایه‌ای اکسیدی با خاصیت حفاظتی کمتر تبدیل خواهد شد، در نتیجه ضخامت این لایه کمتر و غنی از اکسیدهای آهن (Fe₂O₃/Fe₃O₄) خواهد شد. این پدیده تحت عنوان فروپاشی¹ لایه اکسید کروم شناخته شده است [7]. فروپاشی Cr₂O₃ در اثر مکانیزم‌های تخریب مکانیکی و شیمیایی ایجاد می‌شود [8]. بنابراین محافظت از فولادهای زنگ نزن در برابر تخریب‌های دماهای بالا ضروری است. اضافه کردن آلومینیم به صورت عنصر آلیاژی در فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای پایه‌ی نیکل به منظور ایجاد یک لایه سطحی MeAl (که Me نشان دهنده عنصر آهن یا نیکل است) سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن‌ها در دماهای بالا می‌شود. تاثیر قابل توجه آلومینیم بر روی خواص اکسیداسیون دما بالا به تشکیل لایه محافظ Al₂O₃ بر روی سطح نسبت داده می‌شود [9-12]. در هنگام اکسیداسیون دمای بالا انواع مختلف اکسیدهای ناپایدار مانند δ -Al₂O₃، θ -Al₂O₃ و γ -Al₂O₃ بر روی سطح تشکیل می‌شوند [13]. زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون یا دماهای بالاتر باعث تبدیل شکل‌های ناپایدار اکسید آلومینیوم به شکل پایدار α -Al₂O₃ می‌شود [14-15]. پوشش دهی سطحی آلومینیم بر روی فولادهای زنگ نزن به طور عمده با استفاده از روش پک سمانتاسیون انجام می‌شود. در این حالت آلومینیدهای δ -Fe₂Al₅، Fe₃Al، β -FeAl و β -(Ni,Fe)Al بر روی سطح تشکیل می‌شوند [16-19]. تشکیل این فازها به عوامل مختلفی بستگی دارد [16-17]. اخیراً با اعمال یک لایه نیکل بر روی سطح فولادهای آلیاژی [20-21] و فولاد نرم [22] و در ادامه اعمال آلومینیزینگ، آلومینیدهای نیکل مختلفی مانند NiAl، Ni₃Al و Ni₂Al₃ بر روی سطح این زیرلایه‌ها ایجاد شده است. در اینجا با استفاده از آبرکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ نزن یک لایه نیکل با ضخامت‌های مختلف ایجاد شده است. سپس با استفاده از روش آلومینیزینگ اکتیو به بالا به صورت تک مرحله‌ای، بر روی سطح نمونه‌ها پوشش آلومینید نیکلی ایجاد شده است. در این جا هدف بررسی اثر ضخامت لایه نیکل اولیه آبرکاری شده بر روی خواص اکسیداسیون بوده است و رفتار اکسیداسیون نمونه‌های با ضخامت‌های نیکل اولیه مختلف و آلومینیز شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

روش تحقیق

مواد مورد استفاده

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن 316 با ترکیب شیمیایی (بر حسب %wt) 0/003S، 0/0110P، 0/850Mn، 0/410Si، 0/046C، 0/030W، 0/057V، 0/180Cu، 0/080Co، 10/400Ni، 2/100Mo، 17/200Cr استفاده برای تهیه حمام‌های آبرکاری و همچنین پودرهای مورد استفاده در سمانتاسیون پودری همراه با دانه بندی آن‌ها در جدول 1 ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی نظیر انواع اسیدها که در ساخت محلول‌های اچ یا برای شستشوی نمونه‌ها استفاده شده از نوع مواد با خلوص آزمایشگاهی بوده است.

جدول 1. مشخصات مواد و ترکیبات شیمیایی مورد استفاده

موارد مصرف	نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت تولید کننده و میزان خلوص
------------	----------	---------------	-------------------------------

¹. Breakdown

Scharlau – خلوص آزمایشگاهی	NiSO ₄ .6H ₂ O	سولفات نیکل	
Daejung – خلوص آزمایشگاهی	NiCl ₂ . 6H ₂ O	کلرید نیکل	
Merck – بسیار خالص	NaC ₁₂ H ₂₂ SO ₄	سدیم دو دسیل سولفات	آبکاری نیکل
روسی – خلوص 99/99	Ni	آند نیکل	
Merck – خلوص آزمایشگاهی	C ₇ H ₅ NO ₃ S	ساختارین	
Daejung – خلوص آزمایشگاهی	H ₃ BO ₃	اسید بوریک	
آلمانی – خلوص 99٪ (اندازه ذرات 50-100 میکرون)	Al ₂ O ₃	پودر اکسید آلومینیوم	سمانتاسیون
آلمانی – خلوص 99٪ (میانگین دانه بندی 50 میکرون)	Al	پودر آلومینیوم	پودری
آلمانی – خلوص 99٪ (اندازه ذرات 50-100 میکرون)	NH ₄ Cl	کلرید آمونیوم	

روش تحقیق

1. آماده سازی نمونه‌ها

جهت انجام تحقیق نمونه‌ها با ابعاد $10 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ برش داده شدند. سپس نمونه‌ها با سنباده‌های 400 تا 1200 سنباده زده شدند. برای آماده سازی ابتدا چربی گیری در استون و بعد از خشک کردن، اسیدشویی مطابق با استاندارد ASTM A 380 انجام گرفت. فعال کردن سطح ابتدا در محلول 65٪ حجمی اسید کلریدریک 37٪ [23] و سپس در محلول شامل 65٪ حجمی اسید سولفوریک 98٪ همراه با 5٪ حجمی اسید فلتودریک 52٪ با دانسیته جریان 30 A/dm^2 و در دمای 20°C [24] انجام شد. در نهایت نمونه‌ها در حمام وود قرار گرفتند. در حمام وود فعال شدن سطح و ایجاد لایه‌ای بسیار نازک از نیکل روی زیرلایه به طور همزمان انجام می‌شود.

2. آبکاری الکتریکی نمونه‌ها

برای ایجاد لایه‌ی نیکل، آبکاری الکتریکی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM B254 انجام گرفته است. اما ابتدا به منظور تأمین چسبندگی مناسب لازم است که سطح نمونه‌های فولاد زنگ نزن 316 به دلیل وجود لایه‌ی پسیو فعال گردد. برای این منظور از محلول‌های ذکر شده و حمام وود¹ مطابق جدول 2 استفاده شد. در مرحله‌ی دوم، آبکاری در حمام واتس مطابق (جدول 2) انجام گرفت. در واقع حمام واتس اصلی آبکاری است که برای تهیه‌ی ضخامت مورد نظر نیکل (10، 20، 50 و 100 میکرون) استفاده شده است.

جدول 2. ترکیب و شرایط حمام‌های مورد استفاده

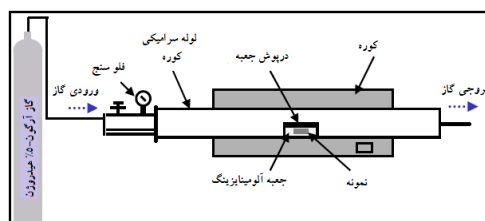
پارامتر	مقدار/شرایط
کلرید نیکل	240g/L
هیدروکلریک اسید 37٪	120mL/L
آند	نیکل
دما	25°C
زمان	2min
دانسیته جریان (کاتدی)	16/2A/dm ²
pH	1/5
سولفات نیکل	300g/L
کلرید نیکل	35g/L
اسید بوریک	35g/L
سدیم دو دسیل سولفات	0/6g/L

¹ . Wood's Nickel Strike

نیکل	آند
50°C	دما
2/5A/dm ²	دانشسته جریان (کاتدی)
3/5	pH

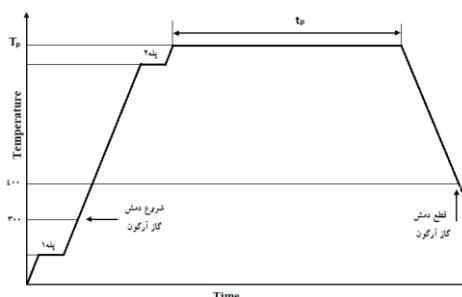
3. فرایند آلومینایزینگ

مخلوط پودری (پودر پک) مورد استفاده در فرایند آلومینایزینگ شامل 10٪ پودر آلومینیوم با خلوص 99/99٪ به عنوان عنصر نفوذی، 2٪ کلرید آمونیوم به عنوان فعال کننده و 88٪ پودر آلومینا به عنوان پرکننده بوده است. این مواد به مدت یک ساعت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای کاملاً مخلوط گردیدند. نمونه‌ها بعد از اسید شویی درون مخلوط پودری در جعبه‌ها جایگذاری شدند. ابتدا جعبه‌ها با استفاده از گل نسوز به طور کامل آب‌بندی شدند. برای انجام آلومینایزینگ از کوره مقاومتی لوله‌ای استفاده گردید. جهت کالیبراسیون کوره دمای داخل آن با استفاده از یک ترموکوپل خارجی اندازه‌گیری شد. خطای نمایشگر کوره در حدود 20°C بود.



شکل 1. شماتیک کوره مورد استفاده جهت فرایند آلومینایزینگ.

برای ایجاد محیط خنثی از گاز Ar-5%H₂ با خلوص 99/99٪ با جریان 100mL/min استفاده گردید. آلومینایزینگ در دمای 1080°C (T_p) به مدت زمان 2/5 ساعت (t_p) انجام گرفت. روند گرمایشی در شکل (2) نشان داده شده است.



شکل 2. روند گرمایشی کوره برای اعمال پوشش آلومینایزینگ.

4. تست اکسیداسیون

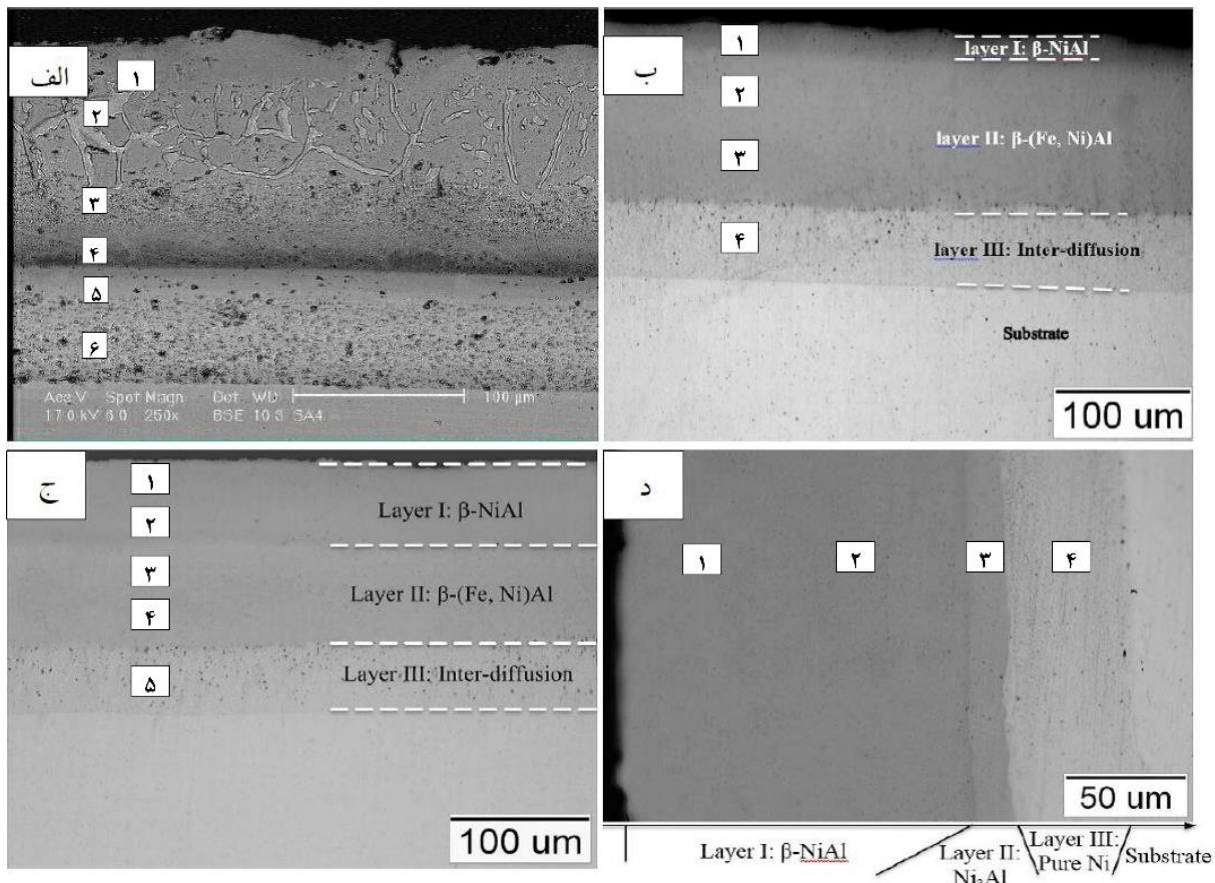
برای بررسی رفتار اکسیداسیون نمونه‌های آلومینایز شده با ضخامت‌های مختلف نیکل اولیه‌ی آبکاری شده در دمای بالا، نمونه‌ها در دمای 950°C در داخل کوره در اتمسفر آزمایشگاه قرار گرفتند. نمونه‌های تا دمای اکسیداسیون گرم شده، در آن دما نگه داشته شده و بعد از سرد شدن در داخل کوره، وزن آن‌ها با استفاده از ترازوی دقیق اندازه‌گیری شده و دوباره در داخل کوره قرار داده شده‌اند و تا زمان مورد نظر این سیکل انجام شده است.

نمونه‌های متالوگرافی مطابق با استاندارد ASTM-E3 (مقطع زنی نمونه‌ها، مانع گرم نمونه‌ها، پرداخت مکانیکی با استفاده از کاغذ سنباده 400 تا 2500 و اچ نمونه‌ها نیز با استفاده از استاندارد ASTM E407-07) تهیه شده‌اند. برای مشخص کردن فازها از دستگاه الگوی پراش اشعه‌ی X فیلیپس مدل PHILIPS X PERT مجهز به کنترل کننده کامپیوتری X و برای بررسی ریز ساختار پوشش و

همچنین مشخص شدن ترکیب شیمیایی پوشش از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX51M و میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips (SEM) مجهز به EDX مدل CAMSCAN MV-2300 استفاده شده است.

نتایج و بحث

ریزساختار فولاد زنگ نزن آلومینایز شده در دمای 1080°C به روش تک مرحله‌ای در شکل 3-الف آورده شده است. ریزساختار نمونه‌های آلومینایز شده با لایه نیکل اولیه آبکاری شده با ضخامت‌های 10، 20 و 50 میکرون در شکل‌های 3-ب، ج و د نشان داده شده است.



شکل 3، الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده در دمای 1080°C به مدت 2/5 ساعت و در پودر با ترکیب $88\% \text{Al}_2\text{O}_3$ (ب، ج و د) به ترتیب پوشش آلومینایز تشکیل شده بر روی نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه 10، 20 و 50 میکرون. $+ 10\% \text{Al} + 2\% \text{NH}_4\text{Cl}$

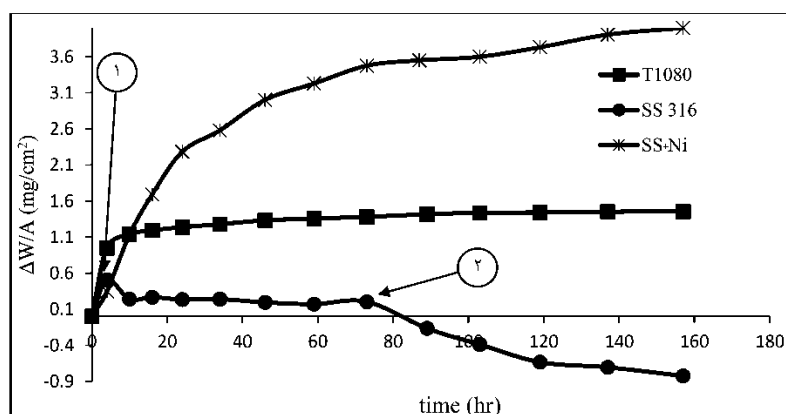
جدول 3، ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نواحی مشخص شده در شکل 3

نمونه	شماره ناحیه	ترکیب شیمیایی				فاز پوشش
		Al	Fe	Cr	Ni	
فولاد زنگ نزن آلومینایز شده	1	34/87	38/83	7/41	18/88	(Fe,Ni)Al
	2	44/23	34/97	19/59	1/20	(Fe,Ni)Al
	3	34/05	45/52	10/97	9/46	(Fe,Ni)Al
	4	30/76	46/77	11/90	10/57	(Fe,Ni)Al
	5	1/54	71/31	20/48	6/67	رسوبات سفید رنگ
	6	3/43	70/26	22/90	3/41	لایه بین نفوذی

	1	47/52	4/03	1/38	47/07	NiAl
ضخامت نیکل	2	41/26	13/17	6/11	29/46	(Fe,Ni)Al
اولیه 10 میکرون	3	39/40	9/76	6/18	44/66	(Fe,Ni)Al
	4	1/43	76/06	20/44	2/07	لایه بین نفوذی
	1	46/07	4/61	1/02	48/30	NiAl
ضخامت نیکل	2	45/59	6/13	2/13	46/15	NiAl
اولیه 20 میکرون	3	36/14	34/86	5/36	23/64	(Fe,Ni)Al
	4	31/33	39/31	10/82	18/54	(Fe,Ni)Al
	5	3/03	72/62	17/53	6/82	لایه بین نفوذی
	1	47/27	0/83	-	51/90	NiAl
ضخامت نیکل	2	45/43	1/37	0/47	52/73	NiAl
اولیه 50 میکرون	3	27/32	2/14	0/68	69/86	Ni ₃ Al
	4	1/59	4/53	0/84	93/04	Ni

مطالعات قبلی [25] و بررسی ریزساختارهای به دست آمده با استفاده از XRD و EDX و دیاگرام‌های فازی نشان داده شده است که ریزساختار لایه بیرونی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده شامل رسوبات β -(Fe, Ni)Al به عنوان زمینه و رسوبات سفید رنگ α -FeAl+ β -(Fe, Ni)Al در داخل آن است. در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه 10 و 20 میکرون پوشش شامل لایه‌های β -NiAl و β -(Fe, Ni)Al است. برای نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه 50 میکرون پوشش شامل سه لایه β -NiAl، Ni₃Al و نیکل باقی مانده است. برای نمونه با 100 میکرون نیکل اولیه نیز ریزساختار مشابه با نمونه 50 میکرون نیکل اولیه حاصل شده است. مکانیزم تشکیل پوشش‌های آلومیناید نیکل با استفاده از روش آلومینایزینگ اکتویته بالا به روش تک مرحله‌ای در کار دیگری بیان شده است [26].

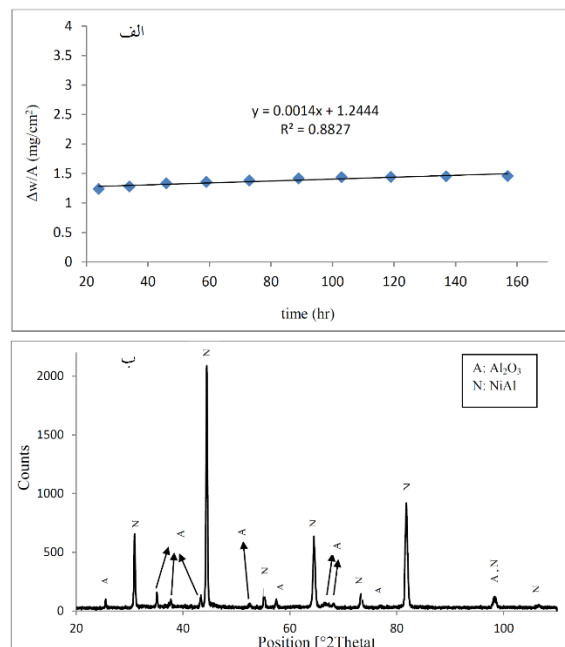
ایجاد آلومیناید نیکل بر روی خواص اکسیداسیون فولاد زنگ نزن آلومینایز شده تاثیر خواهد داشت. در شکل 4 منحنی تغییرات وزن نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه 100 میکرون و آلومینایز شده در دمای 1080 °C (T1080)، نمونه‌ی فولاد زنگ نزن بدون اعمال هر گونه پوشش (SS 316) و همچنین نمونه‌ی فولاد زنگ نزن آبرکاری شده با ضخامت 100 میکرون لایه‌ی نیکل اولیه (SS+Ni)، در آزمایش اکسیداسیون تک دما (دمای 950°C) نشان داده شده است.



شکل 4، منحنی تغییرات وزن نمونه‌های: آلومینایز شده در دمای بالا، فولاد زنگ نزن و فولاد زنگ نزن آبرکاری شده.

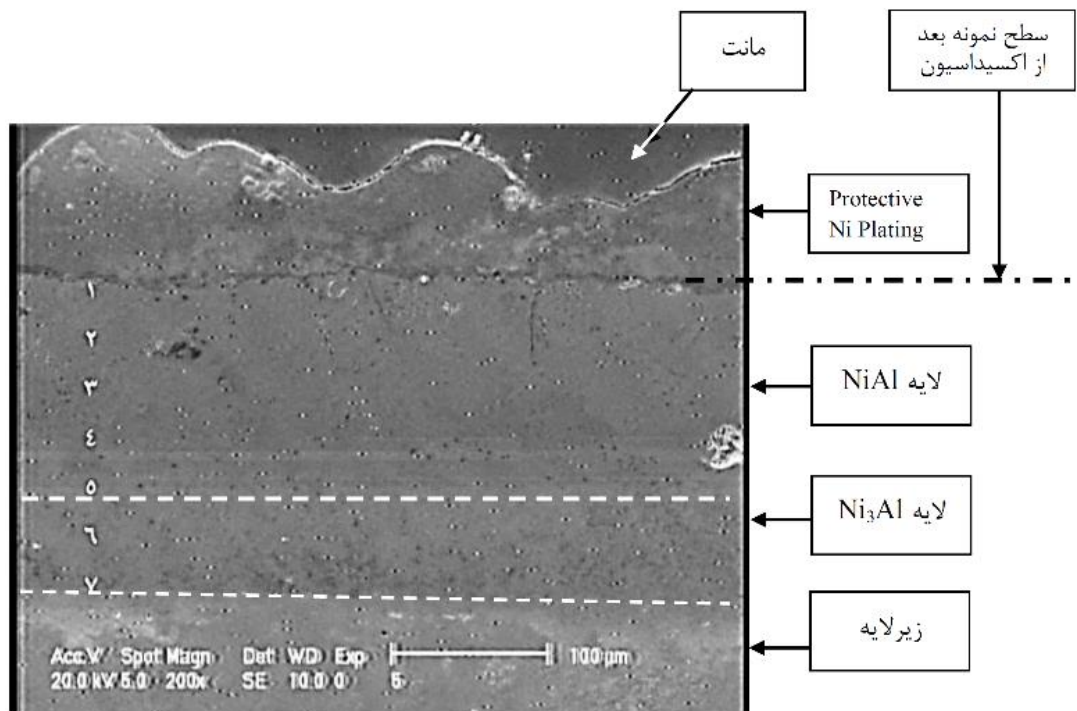
همان طور که در شکل مشاهده می‌شود در نمونه‌ی T1080 در مراحل اولیه (حدود 16 ساعت) سرعت اکسیداسیون زیاد می‌باشد اما پس از گذشت این زمان اولیه‌ی 16 ساعت، سرعت اکسیداسیون تا پایان مدت زمان آزمایش تقریباً ثابت می‌ماند. رابطه‌ی تغییر وزن

با زمان بعد از تشکیل لایه‌ی اکسیدی مربوط به نمونه T1080 از زمان 24 تا 157 ساعت در شکل 5-الف نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود ثابت نرخ اکسیداسیون در این بازه $3/8 \times 10^{-7} \frac{\text{mg}}{\text{s.cm}^2}$ است. دلیل عدم تغییرات در نرخ اکسیداسیون در نمونه T1080 بعد از زمان اولیه 16 ساعت، تشکیل لایه‌ی اکسیدی محافظ می‌باشد. در واقع پوشش تشکیل شده بر روی این نمونه از جنس آلومیناید نیکل NiAl است و این فاز دارای حدود 47٪ اتمی آلومینیوم است. در نتیجه زمانی که در دمای بالا قرار می‌گیرد، آلومینیوم موجود در آن اکسید شده و باعث افزایش وزن در نمونه می‌شود. بعد از تشکیل اکسید محافظ Al_2O_3 بر روی سطح، نمونه در برابر اکسید شدن محافظت می‌شود. یک لایه‌ی محافظ لایه‌ای است فشرده، همگن، پیوسته و چسبنده و با سرعت رشد آهسته. همچنین این لایه توانایی ترمیم ترک‌های ایجاد شده در آن را در ادامه‌ی اکسیداسیون دارد، که این ویژگی‌ها در اکسید Al_2O_3 وجود دارد. برای اکسید آلومینیوم نسبت PB برابر 1/28 است و مطابق رابطه‌ی Pilling-Bedworth، چون این نسبت بین 1 و 2 قرار دارد، در نتیجه اکسید آلومینیوم یک لایه‌ی محافظ، چسبنده، پیوسته و محکم است. نتایج XRD وجود اکسید Al_2O_3 را روی سطح تأیید می‌نماید. در شکل 5-ب نتایج الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به نمونه‌ی T1080 بعد از 157 ساعت اکسیداسیون نشان داده شده است.



شکل 5، الف) رابطه‌ی تغییر وزن با زمان در نمونه‌ی T1080 در بازه‌ی 24 تا 157 ساعت. ب) نتایج XRD نمونه T1080 بعد از اکسیداسیون.

یکی دیگر از عوامل در طول عمر یک پوشش آلومینایدی در اکسیداسیون دمای بالا، علاوه بر سرعت تشکیل لایه‌ی اکسیدی سطحی محافظ، پایداری فاز NiAl است [27-28]. در شکل 6 سطح مقطع نمونه‌ی T1080 بعد از آزمایش اکسیداسیون نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی حاصل از نتایج آنالیز EDS مربوط به نقاط مشخص شده در جدول 4 آورده شده است.



شکل 6، تصویر میکروسکوپ نوری مربوط به نمونه‌ی T1080 بعد از آزمایش اکسیداسیون.

جدول 4، ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نقاط مشخص شده در شکل 6

شماره ناحیه	ترکیب شیمیایی			
	Al	Fe	Cr	Ni
1	56/31	0/63	-	43/06
2	49/63	0/81	0/79	48/77
3	46/38	1/02	0/81	51/79
4	42/96	1/29	0/80	54/95
5	39/54	1/63	0/85	57/98
6	35/87	1/36	1/06	61/71
7	28/20	2/61	0/85	68/34

بعد از آزمایش اکسیداسیون ساختار پوشش آلومینایدی همچنان به صورت دو لایه است، با این تفاوت که بر ضخامت لایه‌ی Ni_3Al افزوده شده است. جنس لایه‌ها با استفاده از آنالیز EDS شناسایی شده است. نمونه‌ی T1080 قبل از فرایند اکسیداسیون علاوه بر لایه‌های $NiAl$ و Ni_3Al یک لایه نیکل خالص نیز بین زیر لایه و فاز Ni_3Al داشته است، که بعد از آزمایش اکسیداسیون نیکل این لایه به سمت خارج حرکت کرده و با آلومینیوم فاز $NiAl$ تشکیل فاز آلومیناید نیکل غنی از نیکل را داده است. به همین دلیل بر ضخامت لایه‌ی Ni_3Al افزوده شده است. ضخامت این لایه قبل از اکسیداسیون حدود 15 میکرون بوده است. ضخامت این لایه بعد از اکسیداسیون تقریباً 60 میکرون است. البته ممکن است هنگام فرآیند اکسیداسیون به دلیل نفوذ آلومینیوم از پوشش به طرف سطح و واکنش آن با اکسیژن و تشکیل Al_2O_3 در سطح، پوشش از آلومینیوم فقیر شده و در نتیجه به مرور زمان نسبت نیکل به آلومینیوم افزایش می‌یابد و به تدریج فاز آلومیناید $NiAl$ که فاز زمینه در پوشش است به فاز Ni_3Al تبدیل می‌شود.

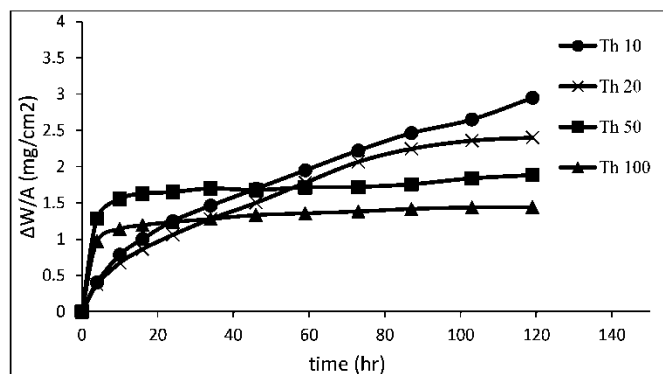
همان طور که در شکل 4 دیده می‌شود تغییرات وزن ناشی از اکسیداسیون در نمونه‌ی فولاد زنگ نزن آبدکاری شده (SS+Ni) نسبت به نمونه‌ی با پوشش آلومینایدی (T1080) بیشتر است و با گذشت زمان مانند نمونه‌ی T1080 تغییرات وزن ثابت نمی‌شود و رفتار اکسیداسیون آن به صورت سهمی است. مطابق مطالعات [29] انجام شده لایه‌ی اکسید تشکیل شده بر روی سطح نیکل از جنس NiO

بوده و خاصیت محافظتی کمی دارد، اما در پوشش آلومینایدی خاصیت محافظتی عالی مشاهده شده است. اگر چه برای اکسید نیکل NiO نسبت PB برابر 1/7 بوده و به عنوان یک اکسید محکم و چسبنده است اما شرط کافی نمی باشد.

در مورد رفتار اکسیداسیون فولاد زنگ نزن بدون پوشش (SS 316) مشاهده می شود که ابتدا افزایش وزن اتفاق می افتد. دلیل این امر تشکیل اکسید بر روی سطح است. اما چون این اکسید محافظ و چسبنده نیست، در نتیجه در اثر تنش جدا شده و کاهش وزن اتفاق می افتد. پس از افزایش وزن مشاهده شده یک روند ثابت کاهش و افزایش وزن مشاهده می شود. در نهایت کاهش شدید وزن در زمان 89 ساعت اتفاق می افتد. این کاهش وزن را می توان به دو مورد نسبت داد:

1- ترک خوردن و جدا شدن پوسته ی اکسیدی از فلز پایه ناشی از گسترش تنش های رشد و تنش های حرارتی. محل (1) مشخص شده در شکل 4 را می توان به این دلیل نسبت داد.

2- تبخیر اجزاء اکسیدی که در فولاد زنگ نزن لایه ی اکسیدی از جنس اکسید کروم Cr_2O_3 بوده و این اکسید در دماهای بالا فرار است. محل (2) مشخص شده در شکل 4 مربوط به اکسیداسیون فولاد زنگ نزن را می توان به این مورد نسبت داد. با افزایش ضخامت لایه ی نیکل بر روی سطح فولاد زنگ نزن تا یک حدی ضخامت پوشش آلومیناید نیکل NiAl افزایش می یابد. بنابراین انتظار می رود که ضخامت لایه ی نیکل آبرکاری شده بر روی رفتار اکسیداسیون دمای بالای نمونه ها تأثیر داشته باشد. در شکل 7 رفتار اکسیداسیون دمای بالای نمونه های آلومینایز شده در دمای $1080^{\circ}C$ به مدت 2/5 ساعت و در مخلوط پودری با ترکیب $88\% Al_2O_3 + 10\% Al + 2\% NH_4Cl$ ، با ضخامت های مختلف نیکل آبرکاری شده، در دمای $950^{\circ}C$ نشان داده شده است. Th 10، Th 20، Th 50 و Th 100 به ترتیب نمونه های با لایه ی اولیه ی نیکل 10، 20، 50 و 100 میکرون هستند.



شکل 7، منحنی تغییرات وزن نمونه های آلومینایز شده با ضخامت های مختلف نیکل اولیه در آزمایش اکسیداسیون تک دما در دمای $950^{\circ}C$.

در نمونه های با ضخامت نیکل اولیه ی 50 و 100 میکرون در ابتدا تغییرات وزن بالا است، زیرا در مراحل ابتدایی لایه ی اکسید محافظ Al_2O_3 بر روی سطح تشکیل می شود. نمونه Th 100 همان نمونه T1080 در شکل 4 است که در اینجا به منظور مقایسه ضخامت های مختلف نیکل اولیه آورده شده است. با تقریب نسبتاً خوبی رفتار اکسیداسیون نمونه ی Th 100 را می توان به صورت لگاریتمی مطابق رابطه ی زیر در نظر گرفت.

$$y = 0.0881 \ln(x) + 0.9782, R^2 = 0.9832 \quad (1)$$

در نمونه ی با ضخامت اولیه ی نیکل 50 میکرون نیز می توان رابطه ی مشابهی به صورت زیر تعریف نمود:

$$y = 0.1125 \ln(x) + 1.2743, R^2 = 0.9876 \quad (2)$$

از مشخصه های رفتار اکسیداسیونی موادی که به صورت لگاریتمی هستند این است که لایه ی اکسید تشکیل شده بر روی سطح در این مواد بسیار نازک است و همان طور که قبلاً بیان شد تشکیل این لایه بیشتر به مراحل اولیه (زمان های اولیه) اکسیداسیون نسبت داده می شود.

مطابق تقسیم‌بندی‌های شاتس [30] این نوع رفتار اکسیداسیون را می‌توان در دسته‌ی پوشش‌های محافظ تقسیم‌بندی نمود که سینتیک آن‌ها به صورت زیر سهمی¹ است. در واقع در اکسیداسیون آلیاژها پس از زمان انتقالی (در اینجا تقریباً 16 ساعت) اکسیداسیون با اکسیدی که کم‌ترین نرخ رشد را دارد کنترل می‌شود (اکسید Al_2O_3). همین امر باعث کاهش نرخ اکسیداسیون در مقایسه با مراحل ابتدایی می‌شود و در نتیجه منحنی اکسیداسیون پس از زمان انتقالی، در زیر منحنی امتداد یافته از منحنی اولیه قرار می‌گیرد و باعث ایجاد رفتار زیر سهمی می‌شود.

با کاهش ضخامت لایه‌ی اولیه‌ی نیکل از 50 به $20\mu m$ ، رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی خواهد بود. در مورد نمونه‌ی Th 20 با تقریب نسبتاً مناسبی رابطه‌ی اختلاف وزن بر حسب دما به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$y = -0.0002x^2 + 0.0372x + 0.1988, R^2 = 0.9891 \quad (3)$$

همان طور که از رابطه‌ی بالا دیده می‌شود رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی است. رابطه‌ی اکسیداسیون نمونه‌ی Th 10 به صورت زیر است:

$$y = 3 \times 10^{-6}x^3 - 0.0006x^2 + 0.0567x + 0.1498, R^2 = 0.9926 \quad (4)$$

که با صرف نظر کردن از $10^{-6}x^3$ رفتار اکسیداسیون به صورت سهمی خواهد بود. مواد با رفتار سهمی خاصیت حفاظتی عالی ندارند. در واقع با کاهش ضخامت لایه‌ی نیکل ضخامت پوشش آلومیناید نیکل تشکیل شده بر روی سطح کاهش یافته و در نتیجه خواص حفاظتی نیز کاهش می‌یابد. مخصوصاً در نمونه‌ی با ضخامت اولیه‌ی نیکل 10 میکرون ضخامت لایه‌ی NiAl تشکیل شده بر روی سطح بسیار نازک در حدود $15\mu m$ و مقدار عنصر آهن در پوشش نسبت به بقیه‌ی پوشش‌ها نسبتاً بالا (حدود 8٪ اتمی آهن) است. میزات تغییرات نمونه‌ها در جدول 5 آورده شده است.

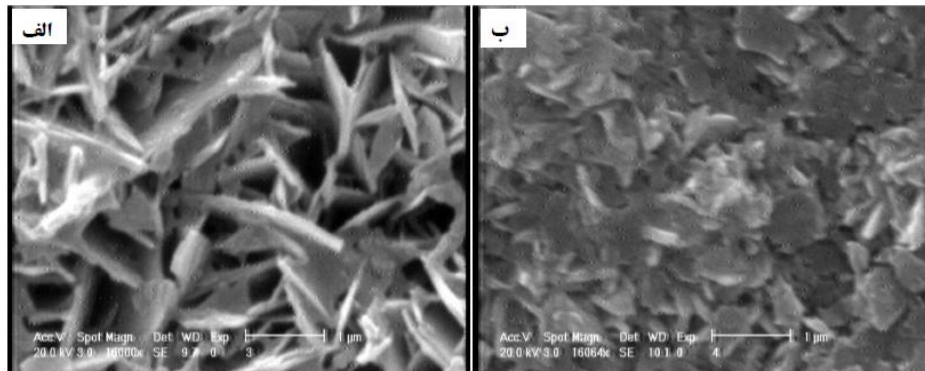
جدول 5، تغییرات وزن نمونه‌های با ضخامت اولیه‌ی نیکل مختلف بعد از 119 ساعت آزمایش اکسیداسیون

نمونه	تغییرات وزن ($\frac{mg}{cm^2}$)
Th 10	2/95
Th 20	2/40
Th 50	1/88
Th 100	1/44

از جدول 5 مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت نیکل اولیه، میزان تغییرات وزن کاهش می‌یابد. نمونه‌های Th 10 و Th 20 به دلیل تغییرات وزن بالاتر و سینتیک سهمی رفتار اکسیداسیون مناسبی ندارند. با افزایش ضخامت نیکل به 50 میکرون، تغییرات وزن به میزان زیادی کاهش می‌یابد. ضخامت 50 میکرون را می‌توان به عنوان ضخامت بهینه در نظر گرفت، زیرا اختلاف تغییرات وزن آن با نمونه Th 100 ناچیز است. اما در نمونه با ضخامت نیکل اولیه 100 میکرونی لایه نیکل باقی مانده پس از آلومینایزینگ دارای ضخامت بیشتری است. لایه نیکل بر روی فولاد زنگ‌نزن در دمای بالا به عنوان سد [31] در مقابل نفوذ عناصر آلیاژی عمل می‌کند و همان طور که در بحث پایداری پوشش بیان شد، این لایه ناپدید شده و به دیگر فازها تبدیل می‌شود. بنابراین ضخامت نیکل 100 میکرون به عنوان ضخامت بهینه در نظر گرفته می‌شود. ضخامت‌های بالاتر به دلیل محدودیت در چسبندگی به سطح قابل توجه نیستند. همان طور که قبلاً بیان شد در هنگام اکسیداسیون اکسیدهای آلومینیم ناپایداری تشکیل می‌شوند که برای محافظت در برابر دماهای بالا مناسب نیستند. افزایش زمان در معرض قرار گرفتن باعث تبدیل این اکسیدها به اکسید پایدار $\alpha-Al_2O_3$ می‌شود. سطح اکسید

¹ . Sub-parabolic oxidation

تشکیل شده بر روی نمونه Th 100 بعد از 15 ساعت اکسیداسیون در شکل 9-الف نشان داده شده است. اکسیدهای ویکرز مانند و سوزنی شکل بر روی سطح مشاهده می‌شود. مطابق مراجع مختلف [32-34] می‌توان نتیجه گرفت که اکسیدهای سوزنی شکل و ویکرز مانند شکل θ -Al₂O₃ اکسید آلومینیم است. سطح نمونه بعد از 160 ساعت اکسیداسیون در شکل 9-ب نشان داده شده است. نتایج XRD وجود α -Al₂O₃ را تایید کرده است.



شکل 9، مورفولوژی سطح لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه Th 100 بعد از اکسیداسیون در هوا در دمای 950°C به مدت الف) 25 ساعت، ب) 160 ساعت.

نتیجه گیری

در اینجا فرایند آلومینایزینگ اکتیو به بالا بصورت تک مرحله‌ای انجام گرفته و اثر ضخامت لایه نیکل اولیه آبکاری شده بر روی آن نشان داده شده است. بر اساس تحقیق انجام شده نتیجه گرفته می‌شود که:

1. ریزساختار لایه بیرونی فولاد زنگ نزن آلومینایز شده شامل رسوبات β -(Fe, Ni)Al به عنوان زمینه و رسوبات سفید رنگ β -FeAl + α -(Fe, Cr) در داخل آن است. در نمونه‌های با ضخامت نیکل اولیه 10 و 20 میکرون پوشش شامل لایه‌های β -NiAl و β -(Fe, Ni)Al است. برای نمونه‌ی با ضخامت نیکل اولیه 50 میکرون پوشش شامل سه لایه β -NiAl، β -NiAl و Ni₃Al و یک لایه نیکل باقی مانده است.
2. اعمال لایه اولیه نیکل و فرایند آلومینایزینگ بر روی فولاد زنگ نزن باعث تغییر رفتار اکسیداسیون آن شده و میزان تغییرات وزن آن بعد از 157 ساعت اکسیداسیون به میزان قابل توجهی بهبود یافته است.
3. تغییرات وزن نمونه با لایه نیکل و آلومینایز شده در ابتدا زیاد بوده که به دلیل تشکیل اکسید آلومینیم بر روی سطح آن است. این لایه اکسیدی باعث تغییرات جزئی در وزن نمونه در ادامه اکسیداسیون شده است.
4. با افزایش ضخامت لایه نیکل اولیه میزان تغییرات وزن نمونه‌های آلومینایز شده بعد از اکسیداسیون کاهش می‌یابد و سینتیک اکسیداسیون از حالت سهمی به زیر سهمی تغییر پیدا کرده و در نتیجه رفتار اکسیداسیون بهبود می‌یابد.
5. اکسید آلومینیم تشکیل شده روی سطح در پایان آزمایش اکسیداسیون از حالت‌های ناپایدار به صورت شکل پایدار α -Al₂O₃ تبدیل می‌شود.

مراجع

- [1] R. Zandrahimi, J. Vatandoost, H. Ebrahimifar, Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel, Journal of Materials Engineering and Performance Vol. 21, 2012, Pp. 2074-2079.
- [2] H. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cuffe, C. Issartel, S. Perrier, The influence of implanter yttrium on the cyclic oxidation behavior of 304 stainless steel, Applied Surface Science Vol. 252, 2006, Pp. 3697-3706.

- [3] I. Saeki, T. Saito, R. Furuchi, H. Konno, T. Nakamura, K. Mabuchi, M. Itoh, Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273K, *Corrosion Science* Vol. 40, 1998, Pp. 1295-1302.
- [4] G. W. Meetham, M. H. V. Voorde, *Materials for High Temperature Engineering Applications*, 1st Ed., 2000.
- [5] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, 2nd Ed., 1996.
- [6] A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, ASM International, Materials Park, 2002.
- [7] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: the effect of temperature and flow rate, *Oxidation of Metals*, Vol. 57, 2002, Pp. 193-216.
- [8] N. Otsuka, Y. Nishiyama, T. Kudo, Breakaway oxidation of TP310S stainless-steel foil initiated by Cr depletion of the entire specimen in a simulated flue-gas atmosphere, Vol. 62, 2004, Pp. 121-139.
- [9] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Diffusion and growth mechanism of Al₂O₃ scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys, *Materials Science and Engineering*, Vol. 247A, 1998, Pp. 248-262.
- [10] C. Badini, F. Laurella, Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 135, 2001, Pp. 291-298.
- [11] C. T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, P.C. Zhao, Mechanism of the oxidation and degradation of the aluminide coating on the nickel-base single-crystal superalloy DD32M, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 3641-3646.
- [12] Y.B. Zhou, H.J. Zhang, Preparation and oxidation of an Al₂O₃-modified aluminide coating, *Vacuum*, Vol. 36, 2012, Pp. 1353-1357.
- [13] T. F. An, H. R. Guan, X. F. Sun, Z. Q. Hu, Effect of the θ - α -Al₂O₃ Transformation in Scales on the Oxidation Behavior of a Nickel-Base Superalloy with an Aluminide Diffusion Coating, *Oxidation of Metals*, Vol. 54, 2000, Pp. 301-316.
- [14] C. Choux, A.J. Kulin'ska, S. Chevalier, High temperature reactivity of nickel aluminide diffusion coatings, *Intermetallics*, Vol. 16, 2008, Pp. 1-9.
- [15] D. F. Susan, A. R. Marder, Oxidation of Ni-Al-Base Electrodeposited Composite Coatings. II: Oxidation Kinetics and Morphology at 1000°C, *Oxidation of Metals*, Vol. 57, 2002, Pp. 159-180.
- [16] S. W. Green and F. H. Stott, Aluminizing of iron-nickel-base alloys for resistance to high-temperature gaseous environments, *Corrosion Science*, Vol. 33, 1992, Pp. 345-359.
- [17] D. Wang, Z. Shi, Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, *Applied Surface Science*, Vol. 227, 2004, Pp. 255-260.
- [18] T.L. Hu, H.L. Huang, D. Gan, T.Y. Lee, The microstructure of aluminized type 310 stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 3502-3509.
- [19] C. Houngniou, S. Chevalier, J. P. Larpin, High-Temperature-Oxidation Behavior of Iron-Aluminide Diffusion Coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 65, 2006, Pp. 409-439.
- [20] Z.D. Xiang, S.R. Rose, P.K. Datta, Low-temperature formation and oxidation resistance of nickel aluminide/nickel hybrid coatings on alloy steels, *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, Pp. 99-102.
- [21] Z.D. Xiang, D. Zeng, C.Y. Zhu, D.J. Wua, P.K. Datta, Degradation kinetics at 650°C and lifetime prediction of Ni₂Al₃/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3426-3434.
- [22] W. J. Cheng, C. J. Wang, Characterization of intermetallic layer formation in aluminide/nickel duplex coating on mild steel, *Materials Characterization*, Vol. 69, 2012, Pp. 63-70.
- [23] O. A. Leon, M. H. Staia and H. E. Hintermann, Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 108-109, 1998, Pp. 461-465.
- [24] J. W. Dini, *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*, Noyes Publication, 1st Ed., 1993, Pp. 61-66.
- [25] کریم زاده عبدالسلام، صبور روح اقدم علیرضا، یزدی زاد آراز، عبدالهی یاسین، ایجاد آلومیناید نیکل NiAl بر روی آلیاژهای Fe-Cr-Ni با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالای تک مرحله‌ای، سیزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح، 1391.
- [26] کریم زاده عبدالسلام، صبور روح اقدم علیرضا، تشکیل پوشش NiAl با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای، بررسی ریزساختار و مکانیزم تشکیل آن، نشریه علوم و تکنولوژی سطح، شماره 18، 1392.
- [27] G. Zhang, H. Zhang, J. Guo, Improvement of cyclic oxidation resistance of a NiAl-based alloy modified by Dy, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 2270-2275.
- [28] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Materialia*, Vol. 48, 2000, Pp. 3283-3622.
- [29] H. Rafiee, H. Arabib and S. Rastegari, "Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2010, Pp. 206-212.

- [30] M. Rohr, "Development of novel protective high temperature coatings on heat exchanger steels and their corrosion resistance in simulated coal firing environment", PHD thesis, Karl-Winnacker-Institut of DECHEMA, Frankfurt, (2005).
- [31] L. Zheng, X. Peng, F. Wang, Comparison of the dry and wet oxidation at 900°C of η -Fe₂O₅ and δ -Ni₂Al₃ coatings, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 597-603.
- [32] J. Doychak, J. L. Smialek, T. E. Mitchell, Transient oxidation of Single-Crystal β -NiAl, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 20, 1989, Pp. 499-518.
- [33] X. Peng, M. Li, F. Wang, A novel ultrafine-grained Ni₃Al with increased cyclic oxidation resistance, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 1616-1620.
- [34] H. Liu, W. Chen. Cyclic oxidation behaviour of electrodeposited Ni₃Al–CeO₂ base coatings at 1050 °C, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 3453-3478.