

بررسی رفتار اکسیداسیون هم‌دما و سیکلی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ پوشش داده شده با رسوب هم‌زمان آلومینیوم و تیتانیوم

محمد محمودی صالح‌آباد^۱، مرتضی زند رحیمی^۱ و هادی ابراهیمی^{۲*}

۱. بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲. بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۵/۰۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲)

چکیده- برای افزایش مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ فولادها می‌توان عناصر مختلفی از جمله آلومینیوم، کروم، سیلیسیم، تیتانیوم و یا ترکیبی از آنها را روی سطح نفوذ داد. در این تحقیق با استفاده از فرایند سمانتاسیون فشرده پوشش هم‌زمان آلومینیوم-تیتانیوم روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۳۰ AISI ایجاد شد. پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. پوشش حاصل شامل دو لایه به ضخامت حدود ۱۴ میکرومتر بود. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس وجود فازهای FeTi، TiO_۲، AlTi، Al_۳Ti و Al_۵Ti را نشان داد. اکسیداسیون هم‌دما و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد روی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار انجام شد. نتایج اکسیداسیون هم‌دما و سیکلی نشان داد پوشش نفوذی آلومینیوم-تیتانیوم باعث بهبود مقاومت به اکسیداسیون فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۳۰ AISI شد.

واژه‌های کلیدی: فولاد ۴۳۰ AISI، سمانتاسیون فشرده، رسوب آلومینیوم-تیتانیوم، اکسیداسیون.

Investigation of Isothermal and Cyclic Oxidation Behavior of Codeposited 430 Ferritic Stainless Steel with Aluminum and Titanium

M. Mahmoudi Saleh Abad¹, M. Zandrahimi¹ and H. Ebrahimifar^{2*}

1. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

2. Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology.

Abstract: In order to improve the oxidation and hot corrosion resistance of steels, various elements including aluminum, chromium, silicon, titanium or combination of these elements can be diffused on to the surface of steel. In this study, aluminum and titanium were simultaneously co-deposited onto the AISI 430 ferritic stainless steel substrate by the pack cementation process. Coating was examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The coating consisted of two layers with the thickness of approximately 14 microns. The results obtained by XRD showed the existence of FeTi, TiO₂, AlTi, Al₃Ti and Al₅Ti phases in the coating. Isothermal oxidation and cyclic oxidation were carried out at 1000°C. It was showed that the diffusional coating of aluminum-titanium led to the improvement of cycle and isothermal oxidation resistance.

Keywords: AISI 430 steel, Pack cementation, Aluminum-titanium deposition, Oxidation.

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

۱- مقدمه

فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ حاوی ۱۸-۱۶ درصد کروم و همچنین میزان کربن نسبتاً کم (کمتر از ۰/۱۲ درصد) بوده و از زمینه‌ای فریتی برخوردار است [۱]. این آلیاژ در صنایع شیمیایی، هسته‌ای، نفت، گاز و نظامی کاربرد دارد. این دسته از فولادها، با ایجاد یک سد اکسیدی جداکننده (Cr_2O_3)، زیرلایه را از اتمسفر احاطه کننده محافظت می‌کنند؛ به طوری که درجه حفاظت تابع ضخامت لایه اکسیدی، پیوستگی و چسبندگی آن است [۲]. این پوسته در دماهای بالا تبخیر شده و باعث کاهش شدید مقاومت به اکسیداسیون می‌شود [۳]. بنابراین برای افزایش مقاومت به اکسیداسیون و جلوگیری از تبخیر کروم می‌توان از یک لایه پوشش محافظ استفاده کرد. بهترین پوشش‌ها برای کاربرد دمای بالا پوشش‌های نفوذی هستند [۴].

فرایندهای پوشش‌دهی نفوذی بیشتر از نیم قرن است که به‌عنوان یک روش مقرون به‌صرفه در اعمال پوشش‌های مقاوم در برابر عوامل محیطی مضر مانند اکسیداسیون، خوردگی و... به‌کار می‌روند. در واقع در این فرایندها با غنی کردن سطح از عناصری چون Al ، Cr ، Si ، B ، Ti ، Sn و... لایه‌های مقاوم به سایش، خوردگی و اکسیداسیون دمای بالا ایجاد می‌شود. (تشکیل پیوندهای شیمیایی، پوششی چسبنده به‌وجود می‌آورد که باعث افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی خواهد شد). به‌طور کلی در صنعت توربین‌های گازی این نوع پوشش‌دهی به‌دلیل مقاوم‌سازی قطعه در دمای بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵].

ترکیبات بین فلزی $Al-Fe$ که در طول فرایند پوشش‌دهی شکل می‌گیرند، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی فولادها را از طریق اکسیداسیون ترجیحی آلومینیوم بهبود می‌بخشند که نتیجه آن تشکیل پوسته پایدار Al_2O_3 است. این پوشش به‌عنوان یک مانع محافظ، که ماده زیرین را از محیط مهاجم جدا می‌کند عمل می‌کند. معمولاً آلیاژهای آهن، نیکل، کبالت و مس با آلومینیوم پوشش داده می‌شوند [۶]. ترکیبات بین فلزی سیستم $Ti-Al$ و آلیاژهای پایه آنها از لحاظ تکنولوژی اهمیت فراوانی

دارند. چنین ترکیباتی استحکام تسلیم خوب در دمای بالا، مشخصه خزشی و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون عالی دارند. خصوصیات مفید ذکر شده باعث شده است که آنها را به‌عنوان مواد ساختاری دمای بالا برای صنایع هوا-فضا، موتورها و کاربردهای دیگر جذاب سازد [۷].

ترکیبات بین فلزی نظیر $TiAl$ ، Ti_2Al ، $TiAl$ ، $FeAl$ ، Fe_2Al و... مواد منحصر به فردی برای کاربردهای ساختاری هستند که به‌دلیل خواص خوردگی و اکسیداسیون دمای بالای عالی آنها است [۸]. این ترکیبات حاوی مقدار کافی آلومینیوم هستند که در محیط‌های اکسیدان لایه نازک آلومینا را تشکیل می‌دهند که اغلب فشرده و محافظ هستند. ویژگی این ترکیبات شامل مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون دمای بالای عالی، خواص استحکام دمای بالای خوب، چگالی کم و نقطه ذوب نسبتاً بالا است [۹].

با توجه به اینکه تاکنون پژوهشی در ارتباط با تأثیر پوشش $Al-Ti$ روی رفتار اکسیداسیون فولاد ۴۳۰ AISI انجام نگرفته در این تحقیق پوشش نفوذی آلومینیوم-تیتانیوم به‌روش سماتاسیون فشرده روی فولاد فوق رسوب داده شد و رفتار اکسیداسیون هم‌دما و سیکلی فولاد پوشش داده شده مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از زیرلایه فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۳۰ AISI استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول (۱) آورده شده است. ابتدا از این فولاد نمونه‌هایی به ابعاد $3 \times 5 \times 10$ میلی‌متر تهیه شد. سپس این نمونه‌ها توسط سمباده ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها در محلول استون توسط آلتراسونیک چربی‌گیری شدند. از پودرهای فلزی آلومینیوم، تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیوم با دانه‌بندی ۴۵، ۱۲۰ و ۲۴۰ میکرومتر استفاده شد. نمونه در میان یک ترکیب پودری مشخص طبق جدول (۲) در قالب‌های استوانه‌ای از جنس فولاد ضد زنگ به ارتفاع ۳۰ میلی‌متر و قطر ۲۰ میلی‌متر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI ۴۳۰

C	Cr	Si	Mn	P	S	Fe
۰/۱۲	۱۷/۳	۰/۸۵	۰/۹۲	۰/۰۳	۰/۰۳	۸۰/۷۵

جدول ۲- ترکیب پودر، دما و زمان فرایند پوشش‌دهی به‌روش سماتاسیون فشرده

ترکیب پودر	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (ساعت)
Al+ Ti %۱۵+ NH ₄ Cl %۵+ Al ₂ O ₃ %۸۰	۹۵۰	۵

دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۵ دقیقه خارج از کوره انجام شد.

۳- نتایج و بحث

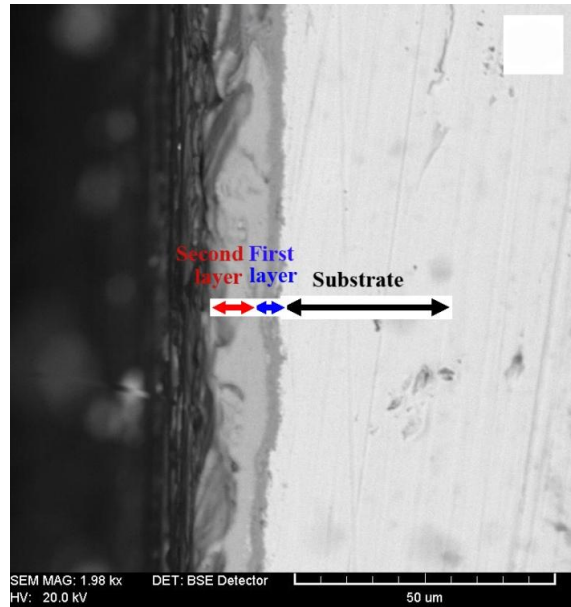
۳-۱- میکروساختار پوشش نفوذی Al-Ti

شکل (۱) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع عرضی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI ۴۳۰ پوشش داده شده توسط رسوب هم‌زمان آلومینیوم و تیتانیوم (شکل ۱-الف) و پروفیل غلظت عناصر نفوذی که با استفاده از آزمون نقطه‌ای طیف‌سنجی توزیع انرژی رسم شده است (شکل ۱-ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مشاهده می‌شود ضخامت لایه پوشش حدود ۱۴ میکرومتر است. پوشش از دو لایه تشکیل شده است که ضخامت لایه اول سه میکرومتر و لایه دوم ۱۱ میکرومتر است. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی روی زیرلایه داشته و هیچ‌گونه جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی‌شود. در پروفیل غلظت عناصر (شکل ۱-ب)، غلظت تیتانیوم در سطح پوشش بالغ بر ۴۰ درصد و غلظت آلومینیوم نزدیک به ۲۰ درصد است. غلظت تیتانیوم در عمق ۱۲ میکرومتری از سطح به مقدار ۷۰ درصد اتمی می‌رسد و سپس غلظت آن در عمق ۱۴ میکرومتری از سطح به مقدار ۹ درصد اتمی می‌رسد.

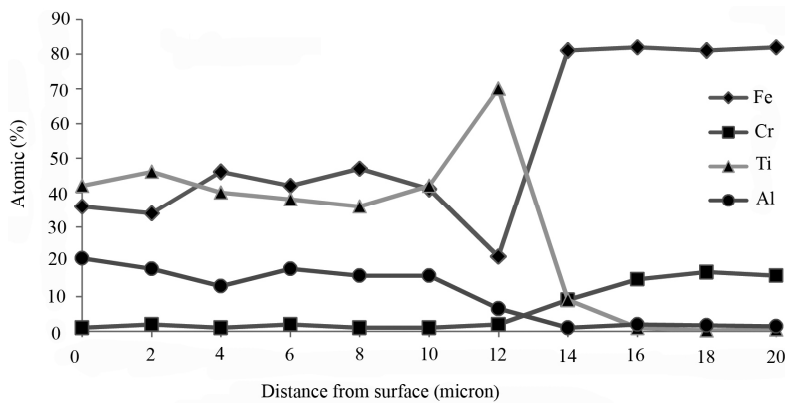
به‌طور کلی تشکیل پوشش‌های نفوذی در فرایند سماتاسیون فشرده به دو صورت انجام می‌شود. در حالت اول رشد لایه پوشش توسط نفوذ به‌سمت بیرون عناصر زیرلایه صورت می‌گیرد که در این حالت دمای فرایند بالاست و غلظت مقدار فعال کننده کم است. در حالت دوم رشد لایه پوشش توسط نفوذ به‌سمت

به‌صورت فشرده قرار گرفتند. درب قالب‌ها توسط چسب نسوز درزگیری شد. قالب‌ها به‌منظور آب‌بندی به‌مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس در درجه حرارت‌های مختلف و زمان‌های متفاوت در اتمسفر آرگون تحت عملیات سماتاسیون قرار گرفتند تا پوشش بهینه به‌دست آید. برای رسیدن به بهترین کیفیت پوشش از نظر چسبندگی و عدم وجود ترک و یکنواختی پوشش بایستی فاکتورهای فرایند سماتاسیون فشرده را بهینه کرد. فاکتورهای مؤثر در فرایند سماتاسیون فشرده شامل دما، زمان و مقدار فعال کننده است. برای رسیدن به بهترین کیفیت پوشش، پوشش‌دهی در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همچنین پوشش‌دهی در ۵ زمان ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ ساعت انجام شد. مقدار فعال کننده نیز به مقادیر ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ درصد به مخلوط پودری اضافه شد. بهترین رسوب ایجاد شده تحت شرایط ذکر شده در جدول (۲) آورده شده است. بعد از عملیات پوشش‌دهی نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شدند. جزئیات فرایند در جدول (۲) آورده شده است. بررسی مورفولوژی سطح و سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) (MV 2300 Cam scan) همراه با میکرو آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی^۲ (EDS) انجام شد. شناسایی فازهای موجود روی سطوح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۳ نوع Philips با تابش (۱/۵۴۰۵) آنگسترم ($\lambda = \text{Cu K}\alpha$) و به مدت زمان ۴۰ دقیقه صورت گرفت.

فرایند اکسیداسیون هم‌دما به مدت ۲۰۰ ساعت در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. فرایند اکسیداسیون سیکنی نیز به تعداد ۵۰ سیکل در کوره الکتریکی به‌صورت ۶۰ دقیقه داخل کوره در



(الف)



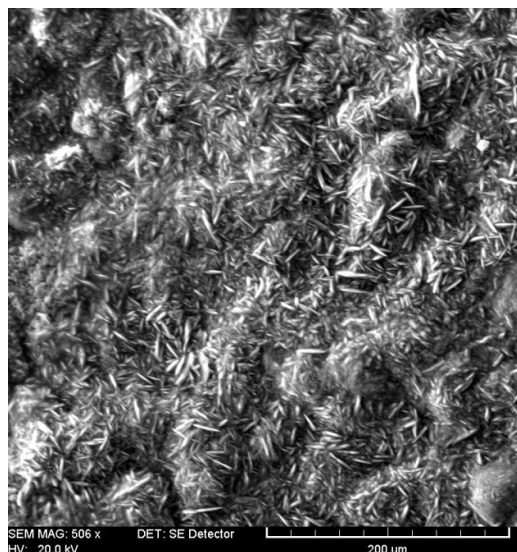
(ب)

شکل ۱- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده آلومینیوم و تیتانیوم و ب) پروفیل غلظت عناصر نفوذی در لایه پوشش بعد از پنج ساعت پوشش دهی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد

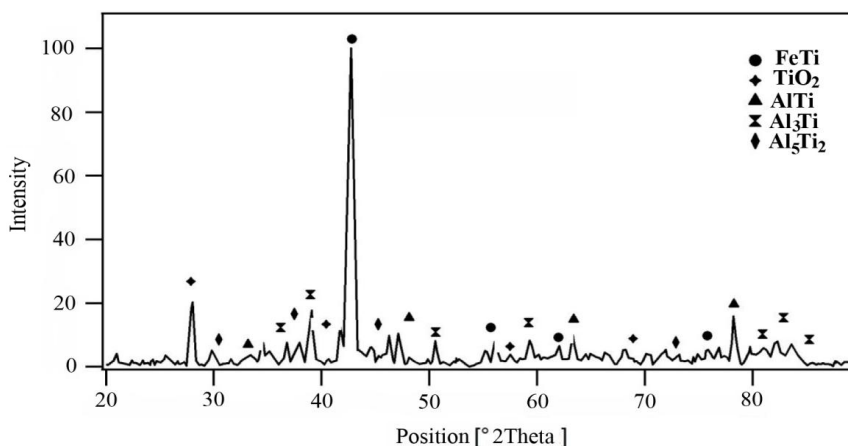
هم‌زمان چون در زمان‌های اولیه پوشش دهی غلظت تیتانیوم و فعال کننده زیاد است غلظت این عنصر در لایه پوشش بالاست. با گذشت زمان و تغییر شرایط ترمودینامیکی به دلیل کاهش غلظت تیتانیوم و آلومینیوم، ترکیبات جدید در لایه دوم تشکیل شده و شیب غلظت تیتانیوم تغییر می‌کند.

همان‌گونه که از تصویر پروفیل غلظت مشخص است غلظت آلومینیوم به تدریج از سطح به سمت زیرلایه کاهش می‌یابد. این شیب ترکیبی ملایم، یک انتقال یکنواخت از ضریب

داخل عناصر پوشش صورت می‌گیرد که در این حالت دمای فرایند پایین است و غلظت مقدار فعال کننده بالاست [۱۰ و ۱۱]. در تحقیق حاضر با توجه به اینکه دمای پوشش دهی بالا بوده و مقدار فعال کننده کم است رشد لایه نفوذی آلومینیوم-تیتانیوم توسط نفوذ به سمت بیرون عناصر زیرلایه صورت می‌گیرد. لایه اول پوشش حاوی مقدار زیادی تیتانیوم است (فاصله حدود ۱۲ میکرومتری از سطح). دلیل غلظت بالای تیتانیوم در این لایه نفوذ به سمت بیرون عنصر آهن و تخلیه شدن زیرلایه از این عنصر است.



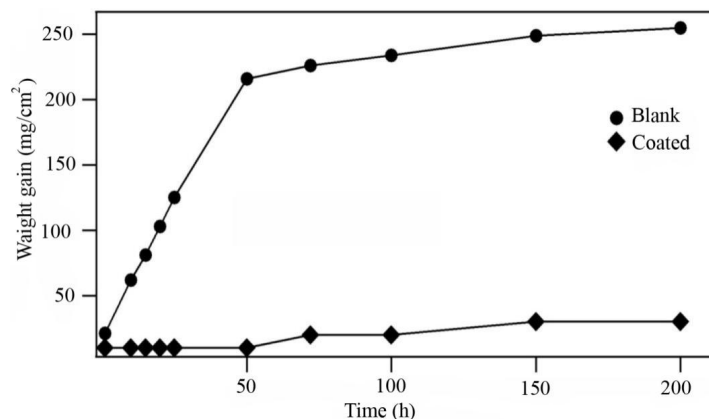
شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی سطحی پوشش آلومینیوم- تیتانیوم بر روی زیرلایه AISI ۴۳۰ بعد از پنج ساعت پوشش دهی در دمای ۹۵° درجه سانتی گراد



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم و تیتانیوم بعد از پنج ساعت پوشش دهی در دمای ۹۵° درجه سانتی گراد

پوشش نفوذی آلومینیوم- تیتانیوم شامل فازهای $AlTi$ ، TiO_2 ، $FeTi$ ، Al_5Ti_2 و Al_3Ti است. فاز غالب پوشش ترکیب $FeTi$ است که با پروفیل غلظت (شکل ۱-ب) همخوانی دارد. در لایه پوشش فاز $TiAl$ نیز تشکیل شده است. $TiAl$ در دیگرام فازی $Al-Ti$ گستره ترکیبی وسیعی دارد و تا نقطه ذوب پایدار است [۷]. بنابراین این فاز می تواند منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون شود. تشکیل فاز اکسیدی TiO_2 در پوشش به علت حضور مقادیر اکسیژن در محفظه پوشش دهی است. حذف کامل اکسیژن از محفظه های

انبساط حرارتی را بیان می کند که باعث بی عیب بودن پوشش در طول سرد کردن از دمای رسوب دهی می شود در نتیجه هیچ گونه ترک یا میکروترک در پوشش وجود ندارد. همچنین شکل (۲) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی سطحی پوشش آلومینیوم- تیتانیوم را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود هیچ گونه حفره و ترکی در سطح پوشش دیده نمی شود. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده با آلومینیوم و تیتانیوم را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود



شکل ۴- منحنی افزایش وزن نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش اکسید شده به‌عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اکسیداسیون هم‌دما در ۲۰۰ ساعت

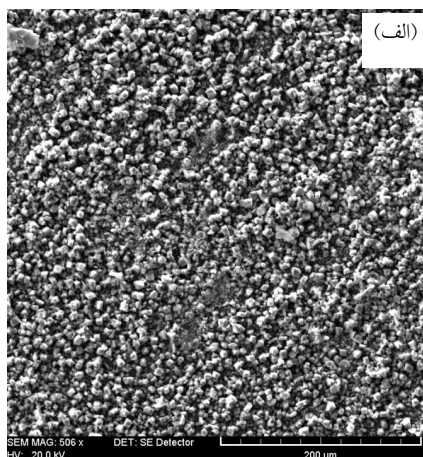
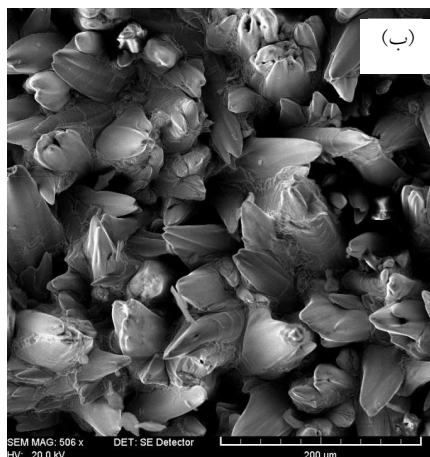
هنگامی که اکسیداسیون پیشرفت می‌کند، از بین می‌رود و بعد از چندین ساعت اکسایش در دمای بالاتر از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، اکسید کروم توسط تبخیر شدن از بین می‌رود [۱۵]. بنابراین در دمای بالاتر از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد زمینه بدون لایه محافظ در معرض محیط اکسید کننده قرار می‌گیرد.

تغییرات وزن برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده با رسوب هم‌زمان آلومینیوم-تیتانیوم بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۲۵۲/۴۶ و ۲۸/۹۳ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع به‌دست آمد. به‌وضوح مشخص است که پوشش به‌طور مؤثر زیرلایه را از اکسیداسیون محافظت کرده است. بعد از اکسیداسیون یک لایه اکسیدی سیاه رنگ روی سطح نمونه‌های بدون پوشش تشکیل شد که در برخی از قسمت‌های آن ترک ایجاد شده بود. سطح نمونه‌های پوشش‌دار قبل از انجام تست نقره‌ای رنگ بود که بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون بدون ترک خوردن به خاکستری تیره تبدیل شد. شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۵-الف) و نمونه پوشش‌دار (شکل ۵-ب) را نشان می‌دهد. شکل (۵-الف) نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد که در این تصویر لایه اکسید شامل ذرات هرمی شکل با اندازه‌های ۱۰-۲ میکرومتر است. این ذرات هرمی شکل اکسید کروم هستند که آنالیز پراش

پوشش‌دهی تقریباً امری غیرممکن است و همواره مقداری اکسیژن در محفظه‌های پوشش باقی می‌ماند و در دماهای بالا با عنصر فعال‌تر واکنش داده و ترکیب اکسیدی می‌دهد [۱۲].

۳-۲- بررسی رفتار اکسیداسیون هم‌دما

به‌منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون هم‌دما، نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. شکل (۴) منحنی تغییرات وزن نمونه پوشش‌دار و بدون پوشش را به‌عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد. افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش در تمامی زمان‌ها بیشتر از نمونه‌های پوشش‌دار است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های بدون پوشش، کرومیا به‌تنهایی نتوانسته است زیرلایه را در برابر اکسیداسیون محافظت کند و این نشان‌دهنده بهبود مقاومت به اکسیداسیون با استفاده از لایه پوشش است. نرخ اکسیداسیون تا ۵۰ ساعت اولیه اکسیداسیون هم‌دما بیشتر از زمان‌های بعدی است. این به‌دلیل عدم وجود لایه‌ای محافظ روی سطح است که موجب افزایش نرخ اکسیداسیون در زمان‌های اولیه می‌شود. با گذشت زمان نرخ اکسیداسیون به‌دلیل تشکیل پوسته Cr_2O_3 کاهش می‌یابد. زمانی که فولاد زنگ‌نزن کروم‌دار در معرض اتمسفر اکسید کننده قرار می‌گیرد کروم به‌صورت انتخابی اکسید شده و پوسته مقاوم Cr_2O_3 را تشکیل می‌دهد [۱۳ و ۱۴]. در دماهای بالا، لایه Cr_2O_3 بیرونی



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مورفولوژی سطح نمونه: الف) بدون پوشش و ب) نمونه پوشش داده شده، بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

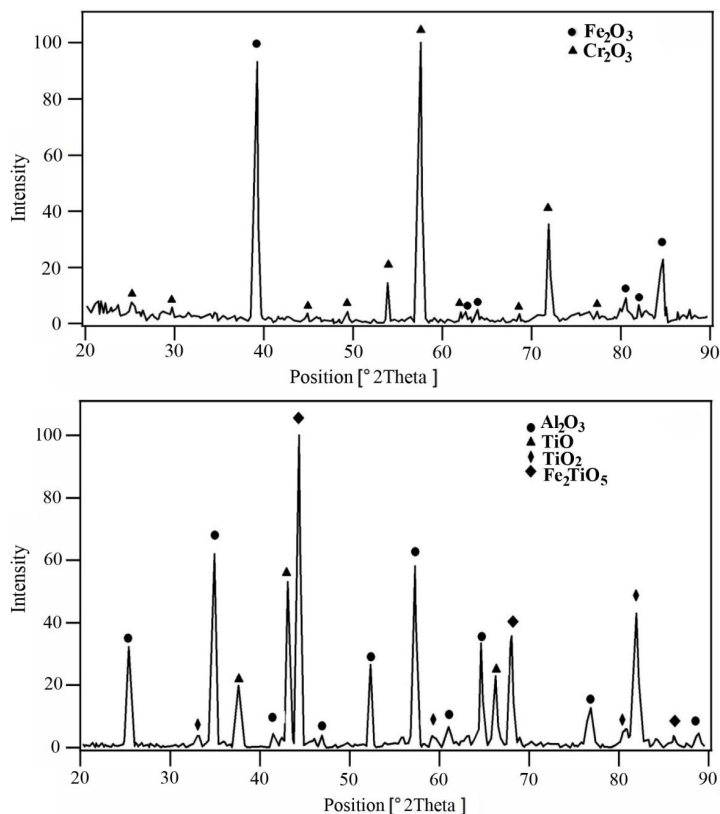
و [۱۸]. به دلیل اینکه یون‌های آهن (Fe^{+2} و Fe^{+3}) تحرک‌پذیری بیشتری نسبت به یون کروم دارند بنابراین فصل مشترک فلز-گاز توسط یون‌های آهن احاطه می‌شود، در نتیجه یک پوسته اکسیدی از نوع اکسید آهن در سطح خارجی زیرلایه تشکیل می‌شود. اما به دلیل متخلخل بودن این اکسید با عبور یون‌های اکسیژن از آن و تغییر فشار اکسیژن در فصل مشترک پوسته-زیرلایه کرومیا تشکیل می‌شود [۱۹ و ۲۰].

در الگوی پراش نمونه‌های پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون فازهای TiO_2 ، Al_2O_3 ، $FeTiO_3$ و Ti_2Al مشاهده می‌شود. فازهای $FeTi$ ، TiO_2 ، $AlTi$ ، Al_2Ti ، Al_3Ti و Ti_3Al موجود در پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما تبدیل به فازهای Al_2O_3 ، TiO_2 و $FeTiO_3$ شدند. در حین عملیات اکسیداسیون فاز $FeTi$ طی یک فرایند در اثر جدایش سطحی منجر به تشکیل فازهایی همچون $Fe_2Ti_3O_x$ ، $FeTiO_x$ ، TiO_2 یا TiH_x می‌شود [۱۵]. این فاز در دمای ۳۷۷ درجه سانتی‌گراد فعال شده و به دو عنصر Fe و Ti تبدیل می‌شود [۲۱ و ۲۲]. تیتانیوم طی یک فرایند به TiO_2 تبدیل می‌شود و آهن اکسید شده و منجر به تشکیل Fe_2O_3 می‌شود. Fe_2O_3 با TiO_2 واکنش داده و اکسیدهای سه‌تایی را تشکیل می‌دهند و یا در دماهای بالا Fe_3O_4 را به وجود می‌آورد [۱۶].

پرتو ایکس نیز وجود آنها را تأیید می‌کند (شکل ۶- الف). همچنین بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما تعدادی ترک در سطح نمونه بدون پوشش مشاهده شد. اکسید کروم اکسید نوع P است که با نفوذ کاتیون‌های کروم به سمت خارج رشد می‌کند. بنابراین در فرایندهای اکسیداسیون با مدت طولانی و یا اکسیداسیون در دماهای بالا، جاهای خالی کاتیونی به سمت داخل حرکت کرده و با تجمع در فصل مشترک اکسید-فلز، باعث ایجاد حفره و تخلخل در این ناحیه می‌شوند و چسبندگی پوسته به زمینه را کم می‌کنند و در نتیجه باعث ایجاد ترک و تورق در پوسته اکسیدی می‌شوند [۱۶]. شکل (۵- ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه پوشش‌دار را نشان می‌دهد. در این تصویر لایه پوشش ذرات سوزنی شکل با اندازه‌های ۶۰-۲۰ میکرومتر است.

شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بدون پوشش (شکل ۶- الف) و نمونه‌های پوشش داده شده (شکل ۶- ب) بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون را نشان می‌دهد. در الگوی پراش نمونه‌های بدون پوشش، ترکیبات کرومیا و هماتیت مشاهده می‌شوند.

تشکیل اکسید آهن مربوط به نفوذ به سمت بیرون کاتیون‌های آهن و نفوذ به سمت داخل آنیون اکسیژن است [۱۷]



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه: الف) بدون پوشش و ب) پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

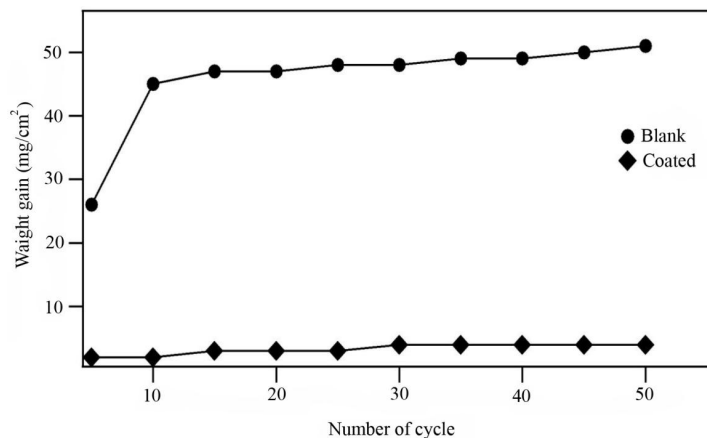
نمونه‌های بدون پوشش به‌عنوان تابعی از تعداد سیکل در شکل (۷) نشان داده شده است. در تمامی سیکل‌ها نمونه‌های پوشش‌دار افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند. تغییرات وزن برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار بعد از ۵۰ سیکل به ترتیب ۵۱/۱۲ و ۳/۵۴۲ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع به‌دست آمد. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش‌دار شده و عدم وجود ترک در پوشش نشان‌دهنده مقاومت بیشتر پوشش نفوذی Al-Ti در برابر تنش‌های حرارتی است. کاهش نرخ نفوذ یون‌ها توسط لایه پوشش موجب کاهش وزن کمتر این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش شد.

شکل (۸) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون پوشش (شکل ۸-الف) و نمونه پوشش‌دار شکل (۸-ب) را بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون نشان می‌دهد.

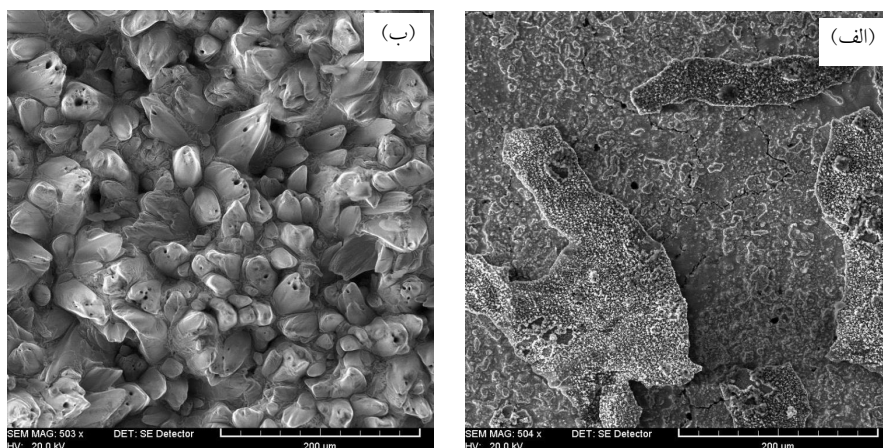
تشکیل اکسیدهای محافظ Al₂O₃، TiO₂، TiO و Fe₂TiO₅ در پوشش نفوذی Al-Ti منجر به تغییرات وزن کمتر این نمونه‌ها نسبت به زیرلایه بدون پوشش شد. لایه پوشش در نمونه‌های پوشش‌دار به دلیل محدود کردن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و نفوذ به داخل آنیون اکسیژن منجر به افزایش وزن کمتر این نمونه‌ها و در نتیجه کاهش رشد لایه Cr₂O₃ نسبت به زیرلایه بدون پوشش شد.

۳-۳- بررسی رفتار اکسیداسیون سیکلی

به‌منظور بررسی مقاومت نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار در برابر تنش‌های حرارتی از اکسیداسیون هم‌دما در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. نمونه‌ها تحت ۵۰ سیکل اکسیداسیون قرار گرفتند. مقایسه منحنی تغییرات وزن نمونه‌های پوشش‌دار شده با رسوب هم‌زمان آلومینیوم و تیتانیوم و



شکل ۷- منحنی افزایش وزن نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش اکسید شده به‌عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اکسیداسیون سیکلی طی ۵۰ سیکل



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مورفولوژی سطح نمونه: الف) بدون پوشش و ب) و نمونه پوشش داده شده بعد از اکسیداسیون سیکلی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

لایه اکسیدی شد. این موضوع توسط محققین دیگر نیز مشاهده شده است [۱۸ و ۱۹]. پوسته ترک خورده مسیرهای دیفوزیونی برای کاتیون‌ها و آنیون‌ها را به سمت خارج و داخل فراهم می‌کند و از طریق مهاجرت آسان یون‌ها، لایه اکسیدی با نرخ بیشتری رشد می‌کند [۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

۱. پوشش هم‌زمان Al-Ti روی زیرلایه AISI ۴۳۰ به‌روش سماتاسون فشرده رسوب داده شد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه ترکی در سطح نمونه پوشش‌دار وجود ندارد (شکل ۸-ب) در حالی که در سطح نمونه بدون پوشش ترک و تورق دیده می‌شود (شکل ۸-الف). عدم وجود ترک در نمونه‌های پوشش‌دار به دلیل تطابق ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش است. پوسته‌دار شدن و ترک خوردن در اثر عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه اکسیدی و زیرلایه است [۲۳ و ۲۴]. عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی کرومیا و هماتیت با زیرلایه و مقاومت پایین هماتیت در برابر تنش‌های حرارتی باعث ترک خوردن و پوسته شدن

Al₃Ti و AlTi₂ بود.

۴. پوشش نفوذی Al-Ti مقاومت به اکسیداسیون هم‌دما و سیکلی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ AISI را افزایش داد.

۲. پوشش ایجاد شده شامل دو لایه بدون حفره و ترک بود و غلظت آلومینیوم در سطح حدود ۲۰ و تیتانیوم حدود ۴۰ درصد بود.

۳. پوشش نفوذی Al-Ti شامل فازهای AlTi، TiO₂، FeTi،

واژه‌نامه

1. scanning electron microscopy (SEM)
2. energy-dispersive spectrometry (EDS)
3. x-ray diffraction (XRD)

مراجع

1. Hsu, C. H., Lin, C. K., Huang, K. H., and Ou, K. L., "Improvement on Hardness and Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel via PVD-(Ti,Cr)N Coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 380-384, 2012.
2. Metals Handbook, *Properties and Selection Iron, Steel and High Performance Alloys*, forth printing, Vol. 1, pp. 841-895, 1994.
3. Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, NewYork, 1966.
4. Hauffe, K., *Oxidation of Metals*, Plenum Press, NewYork, 1965.
5. Goward, G., "Progress in Coatings for Gas Turbine Airfoils", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 108, pp. 73-79, 1998.
6. Xiang, Z., and Datta, P., "Pack Aluminisation of Low Alloy Steels at Temperatures Below 700 C", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, pp. 108-115, 2004.
7. Mishin, Y., and Herzig, C., "Diffusion in the Ti-Al System", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 589-623, 2000.
8. Jordan, J., and Deevi, S., "Vacancy Formation and Effects in FeAl", *Intermetallics*, Vol. 11, pp. 507-528, 2003
9. Davis, J. R., *ASM Materialsengineering Dictionary*, ASM International, 1992
10. Bateni, M. R., Mirdamadi, S., Ashrafizadeh, F., Szpunar, J. A., and Drew, R. A. L., "Oxidation Behavior of Titanium Coated Copper Substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139, No. 2-3, pp. 192-195, 2001.
11. Kung, S. C., and Rapp, R. A., "Fundamental Kinetic Study of Aluminization of Iron by Pack Cementation at 900 C", *Surface Technology*, Vol. 32, No. 1-4, pp. 41-56, 1987.
12. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications", *Oxidation of Metals*, Vol. 84, pp. 129-149, 2015.
13. Wagner, C., "Types of Reaction in the Oxidation of Alloys", *Zeitschrift für Elektrochemie*, Vol. 63, pp. 772-782, 1959.
14. Wood, G. C., and Whittle, D. P., "Chromium Oxide Scale Growth on Iron-Chromium Alloys, The Influence of Variables on the Oxidation of Fe-28% Cr", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 115, pp. 126-132, 1968.
15. Perez, F. J., Gutierrez, A., López, M. F., Hierro, M. P., and Pedraza, F., "Surface Modification of Ion-Implanted AISI 304 Stainless Steel after Oxidation Process, X-ray Absorption Spectroscopy Analysis", *Thin Solid Films*, Vol. 415, pp. 258-265, 2002.
16. Tsai, W. T., and Huang, K. E., "Microstructural Aspect and Oxidation Resistance of Aluminide coating on 310 stainless Steel", *Thin Solid Films*, Vol. 366, pp. 237-248, 2000.
17. Brylewski, T., Nanko, M., Maruyama, T., and Przybylski, K., "Application of Fe-16Cr Ferritic Alloy to Interconnector for a Solid Oxide Fuel Cell", *Solid State Ionics*, Vol. 143, pp. 131-150, 2001.
18. Horita, T., Xiong, Y., Yamaji, K., Sakai, N., and Yokokawa, H., "Evaluation of Fe-Cr Alloys as Interconnects for Reduced Operation Temperature SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. 243-248, 2003.
19. Cooper, L., Benhaddad, S., Wood, A., and Ivey, D. G., "The Effect of Surface Treatment on the Oxidation of Ferritic Stainless Steels used for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 184, pp. 220-228, 2008.
20. Yang, Z. G., "Recent Advances in Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells", *International Materials Reviews*, Vol. 53, pp. 39-54, 2008.
21. Schlapbach, L., and Riesterer, T., "The Activation of FeTi for Hydrogen Absorption", *Applied Physics A*, Vol. 32, pp. 169-182, 1983.
22. Schlapbach, L., and Riesterer, T., "The Comparison of the Surface Properties of FeTi and Fe₂Ti₄Ox in View of the Different Hydrogen Sorption

- Behaviours”, *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 101, pp. 453-458, 1984
23. N’Dah, E., Tsipas, S., Hierro, M. P., and Pe’rez, F. J., “Study of the Cyclic Oxidation Resistance of Al Coated Ferritic Steels with 9 and 12%Cr”, *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 3850-3865, 2007.
24. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., “Influence of Oxide Scale Thickness on Electrical Conductivity of Coated AISI 430 Steel for use as Interconnect in Solid Oxide Fuel Cells”, *Ionics*, Vol. 18, pp. 615-624, 2012
25. Ebrahimifar, H., and Zandrahimi, M., “Oxidation and Electrical Behavior of AISI 430 Coated with Cobalt Spinels for SOFC Interconnect Applications”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 75-81, 2011.