

## Research Paper

### Hot corrosion properties of iron aluminide coatings produced via a two stages process on plain carbon steel

\*Peiman Omranian Mohammadi<sup>1</sup>, Ramin Raiszadeh<sup>2</sup>, Hamid Reza Shahverdi<sup>3</sup>

1- PhD Candidate, Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2- Professor of Metallurgy and Materials Science, Dept. of Metallurgy and Materials Science, School of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran.

3- Associate Professor of Metallurgy and Materials science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Citation:** Omranian Mohammadi P, Raiszadeh R, Shahverdi H.R. Hot corrosion properties of iron aluminide coatings produced via a two stages process on plain carbon steel. Metallurgical Engineering 2017; 20(2) 109-120 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.62591.1130>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.62591.1130>

#### **ABSTRACT**

The isothermal high temperature corrosion behavior of an Fe<sub>3</sub>Al coating coated on plain carbon steel through tungsten inert gas (TIG) surface alloying with current of 40A was studied in the atmosphere of air. The specimens were tested at 700 and 900 °C for 4–100 h. SEM, EDS and XRD analyses were utilized to study the oxidation behavior of the iron aluminide intermetallic coating. The weight gain data determined a parabolic rate law. The results also revealed that the initial scale formed on the coating was predominately  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which was substituted by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after about 64 hours. The SEM observation and XRD results illustrated that at shorted times, when the  $\theta$  phase was stable, spalling was more usual while with the increase in the amount of the  $\alpha$  phase the spalling decreased significantly. The EDS results confirmed the presence of aluminum oxide at shorted times and iron oxide at longer times.

**Keywords:** TIG surface alloying, high temperature oxidation, Fe<sub>3</sub>Al coating

■.....■

\* **Corresponding Author:**

**Peiman Omranian Mohammadi, MSc.**

**Address:** Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

**Tel:** (+98) 9111252061

**E-mail:** pomranian@eng.uk.ac.ir

## خواص خوردگی دمای بالای پوشش‌های آلومیناید آهن تولید شده به روش دو مرحله‌ای روی فولاد ساده کربنی

\*پیمان عمرانیان محمدی<sup>۱</sup>، رامین رئیس‌زاده<sup>۲</sup>، حمیدرضا شاهرودی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، بخش مهندسی مواد و معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.  
۲- استادا، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.  
۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران، ایران.

### چکیده

رفتار خوردگی پوشش آلومیناید آهن  $Fe_3Al$  حاصل از عملیات آلیاژسازی سطحی با استفاده از روش TIG در جریان ۴۰ آمپر روی فولاد ساده کربنی در محیط هوا مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش خوردگی در دماهای ۷۰۰ و ۹۰۰ °C و زمان‌های ۴ تا ۱۰۰ ساعت انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی و تفرق اشعه ایکس برای بررسی میکروساختار پوشش و رفتار اکسیداسیون آن مورد استفاده قرار گرفتند. داده‌های مربوط به افزایش وزن نمونه‌ها مورد تحلیل قرار گرفت و بررسی ثوابت نرخ خوردگی حاکی از برقراری قانون پارابولیکی خوردگی بود. نتایج بررسی‌ها روی فازهای حاصل از خوردگی نشان داد که در مراحل اولیه فاز اکسید آلومینیم  $\theta$  تشکیل شده اما در زمان‌های طولانی‌تر با آلومینای پایدار  $\alpha$  جایگزین می‌شود. در تصاویر SEM مشخص است که در دماها و زمان‌های پایین‌تر که فاز  $\theta$  پایدار است پدیده پوسته‌ای شدن بیشتر مشاهده می‌شود اما با غلبه‌ی فاز  $\alpha$  این پدیده کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی با TIG، اکسیداسیون دمای بالا، پوشش  $Fe_3Al$

### ۱. مقدمه

کاربرد صنعتی آلومینایدهای آهن به صورت بالک به دلیل انعطاف پذیری پایین آن‌ها بسیار محدود است. انعطاف پذیری پایین مشکلات فنی قابل ملاحظه‌ای را در تولید این مواد ایجاد می‌کند. در عوض استفاده این مواد به صورت پوشش جایگزینی منطقی است (۱، ۲).

آلومینایدهای آهن مواد بسیار مناسبی برای صنایع تولید نیرو که در آن‌ها قطعات در معرض محیط اکسیدی و سولفوری هستند می‌باشند (۱، ۲) از این رو مطالعات وسیعی در زمینه خوردگی اکسیدی این ترکیبات بین فلزی صورت گرفته است (۶-۱۲). گویلمانی و همکاران (۹) اکسیداسیون دمای بالای پوشش‌های  $Fe_{40}Al$  ایجاد شده به وسیله‌ی روش افشانش حرارتی را در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C بررسی نمودند. آن‌ها نشان دادند که در دمای ۹۰۰ °C حضور لایه‌هایی از فازهای هماتیت و آلومینا باعث محافظت سطح نمونه از خوردگی گردید. این محققین در دمای ۱۰۰۰ °C فاز آلفا  $Al_2O_3$  که توسط کره‌هایی از اکسید آهن پوشیده شده بودند را مشاهده نمودند. در مطالعه‌ی دیگر ژانگ و همکارانش (۶) اثر طول سیکل خوردگی بر رفتار اکسیداسیون

در کاربردهای صنعتی دمای بالا، مقاومت به خوردگی در دمای بالا از اهمیت چشمگیری برخوردار می‌گردد. از طرفی یافتن فولادهایی که این نیاز را برآورده سازند می‌تواند مشکل باشد (۱). از این رو در چنین صنایعی همواره درخواست وسیعی برای مواد جدید چه به صورت قطعات یکپارچه<sup>۱</sup> و یا پوشش، وجود دارد تا با به کارگیری آن بتوان قابلیت محافظت از خوردگی در درجه حرارت‌های بالا در انواع محیط‌های خورنده را ایجاد نمود (۲). آلومیناید آهن  $Fe_3Al$  یکی از بهترین انتخاب‌ها به عنوان ماده پوششی مقاوم به خوردگی دمای بالا در محیط‌های اکسیدی و سولفیدی است (۳-۶). این آلیاژها دارای قیمت پایین و مقاومت به خوردگی بهتر در مقایسه با آلیاژهای سنتی پایه نیکل و فولادهای زنگ نزن می‌باشند. مقاومت به خوردگی آن‌ها به لایه سطحی اکسید آلومینیم مستحکم و چسبنده‌ای که در شرایط مختلف محیطی پایدار است مربوط می‌شود (۴-۶).

1. Bulk

\* نویسنده مسئول:

پیمان عمرانیان محمدی

نشانی: آمل - خیابان امام خمینی - مرکز علمی کاربردی فذا

تلفن: ۹۱۱۱۲۵۲۰۶۱ (+۹۸)

پست الکترونیکی: pomranian@eng.uk.ac.ir

کلوین اکسیداسیون به صورت پارابولیکی و در دو مرحله بوده که در مرحله اول با اکسیداسیون سریع و تشکیل فاز آلفا و مقادیر کمی فاز تتا و در مرحله دوم با اکسیداسیون آرام و تشکیل فقط فاز آلفا همراه بود. در دماهای ۱۲۷۳ و ۱۳۷۳ کلوین، اکسیداسیون به صورت کاملاً پارابولیکی بوده و فاز حاصل از نوع آلفا بود. در دماهای بالای ۱۴۲۳ کلوین، ثوابت نرخ پارابولیکی اکسیداسیون با گذشت زمان کاهش یافتند.

در مطالعه ای دیگر راتو و همکارانش (۱۲) اثر آلومینیم بر روی رفتار اکسیداسیون آلیاژهای Fe-Al-C را بررسی نمودند. برای این کار ترکیبات Fe-8Al-1C، Fe-10Al-1C، Fe-16Al-1C را تحت دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C قرار داده شدند. در این مطالعه مشخص شد که مقاومت به اکسیداسیون این آلیاژها با کاهش مقدار آلومینیم از ۱۶ به ۱۰ درصد کاهش می‌یابد و زمانی که مقدار آلومینیم به ۸ درصد کاهش می‌یابد، تمایل بیشتری به اکسیداسیون نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که کربن برای مقاومت به اکسیداسیون بسیار مضر است به ویژه زمانی که مقدار آلومینیم کمتر است. علاوه بر این‌ها در این مطالعه مشخص شد که در آلیاژهای با بیش از ۱۰ درصد آلومینیم تنها اکسید آلومینیم شکل می‌گیرد در حالی که در آلیاژهای با ۸ درصد آلومینیم اکسید آلومینیم همراه با اکسید آهن مشاهده شده است به طوری که اکسید آهن در لایه بالایی و اکسید آلومینیم نزدیک به زیر لایه است.

پوشش‌های آلومیناید آهن به روش‌های مختلفی چون رسوب نشانی شیمیایی بخار (CVD) (۵، ۶، ۱۳، ۱۴)، غوطه‌وری داغ (۱۵، ۱۶)، لایه نشانی لیزری (۴)، آلیاژسازی لیزری (۲)، سمانتاسیون (۱۷) و واکنش‌های درجا (۱) ایجاد شده‌اند. به طور کلی دو رویکرد اصلی برای تولید آلومیناید‌های آهن وجود دارد: یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای. در روش‌های یک مرحله‌ای به دلیل وجود فصل مشترک کاملاً متفاوت بین لایه و زیرلایه ساختار، ترکیب و ضخامت بین پوشش و زیرلایه تغییر کرده و باعث ایجاد خواص دمایی مختلف و عمر اکسیداسیون متفاوت می‌گردد. رویکرد دوم بر اساس ایجاد لایه سطحی اولیه و سپس انجام عملیاتی به منظور دستیابی به آلومیناید آهن غنی از آهن می‌باشد.

یکی از روش‌های مورد استفاده برای اصلاح سطحی فولادها و سایر آلیاژها ذوب سطحی زیرلایه پیش پوشش داده شده به وسیله منابع حرارتی مثل قوس الکتریکی است. سهی و همکارانش (۱۸) سطح چدن داکتیل آستمبر شده را در ضخامت‌های مختلف با مولیبدن و کرم پوشش دادند و به روش ذوب سطحی با TIG آلیاژسازی نمودند به طوری که ابتدا پودر حاوی عنصر آلیاژی را به وسیله چسب سیلیکات سدیم روی سطح چدن قرار داده و سپس سطح نمونه را ذوب نمودند. این محققین ساختار و فازهای حاصل از فرآیند را بررسی کردند. سنتز درجای SiC روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به روش TIG نیز توسط سونر و همکارانش

آلومیناید آهن پوشش داده شده روی فولادهای آستنیتی و فریتی در دمای ۷۰۰ °C و در محیط هوا و بخار آب را بررسی کردند. نتایج این محققین نشان داد که متلاشی شدن پوشش ایجاد شده بر هر دو زیرلایه فولاد فریتی Fe-9Cr-1Mo و آستنیتی 304L در سیکل‌های با بسامد بالا (سیکل‌های یک ساعت) در زمانی کمتر از ۲۰۰۰ ساعت و در سیکل‌های با بسامد پایین (سیکل‌های ۱۰۰ ساعت) در زمانی بیش از ۴۰۰۰ ساعت اتفاق افتاد. بابو و همکارانش (۷) اکسیداسیون دمای بالای آلومیناید‌های پایه Fe<sub>3</sub>Al را در محیط اکسیژن مورد مطالعه قرار دادند به طوری که ترکیب Fe-25Al در دماهای ۱۳۳۰، ۱۴۲۵ و ۱۵۳۰ کلوین و ترکیبات Fe-28Al، Fe-24Al-5Ti، 5Cr-Fe-24Al، Fe-28Al-30Al-4Cr هر یک در دمای ۱۳۳۰ کلوین تحت اکسیداسیون قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان داد که روند افزایش وزن حاصل از اکسیداسیون از قانون نرخ پارابولیکی تبعیت کرده و ارزیابی ثابت نرخ پارابولیک نشان داد که این پارامتر مستقل از روش اکسیداسیون بوده است. همچنین نتایج بررسی فازهای اکسیدی نشان داد که در ترکیب Fe-25Al در دماهای بالا فاز آلفا Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل گردید. در یکی دیگر از مطالعات، مونتیلگره و همکاران (۱۱) رفتار اکسیداسیون فویل‌های ۲۰۰ میکرونی Fe-40Al را بررسی نمودند. بررسی‌ها در محیط هوا و در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ °C و برای مدت زمان ۱۰۰۰ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که در دمای ۹۰۰ °C و در مراحل اولیه اکسیداسیون دو فاز آلومینیدی آلفا و تتا ایجاد گردید اما بعد از ۱۰۰۰ ساعت، تنها فاز آلفا شناسایی شد. به طوری که در ۱۱۰۰ °C تنها فاز آلفا دیده شد. چسبندگی میان فلز و لایه اکسیدی نیز در دمای ۱۱۰۰ °C مناسب ارزیابی شد که به تنش‌های فشاری باقی مانده در لایه اکسید مرتبط است. در مطالعه‌ای که توسط چان و همکارانش (۸) انجام شد به خوردگی دمای بالای آلومیناید‌های آهن با ساختار B2 پرداخته شد. در این مطالعه آزمایش‌ها در دماهای ۷۵۰ تا ۱۰۰۰ °C به صورت هم‌دما و تحت اتمسفر ۲۰ درصد اکسیژن و ۸۰ درصد نیتروژن روی دو نوع آلومیناید، یکی دوتایی و دیگری ODS با حضور Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> جهت افزایش استحکام مکانیکی انجام شد. نتایج نشان داد که در محدوده دمایی مذکور در مدت زمان کمتر از ۴۸ ساعت، نرخ اکسیداسیون آلیاژهای ODS کمتر از آلیاژهای دوتایی است. مورفولوژی اکسید حاصل در دماهای کمتر سیگاری شکل<sup>۲</sup> و در دماهای بالا و زمان‌های بیشتر سوزنی شکل بود. از لحاظ فازی نیز در هر دو آلیاژ، تنها فاز آلفا Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشخیص داده شد. لانگ و همکارانش (۱۰) رفتار اکسیداسیون ورق‌های Fe-40Al را در دماهای بین ۱۰۷۳ و ۱۴۷۳ کلوین بررسی نمودند. این آزمایش‌ها در محیط هوا و به صورت هم‌دما حداکثر تا مدت زمان ۶۰۸/۴ کیلو ثانیه انجام شد. نتایج نشان داد که در دماهای کمتر از ۱۲۲۳

روی خطوط موازی با همپوشانی ۵۰٪ روبش کرد. از مقطع عرضی قطعات پوشش داده شده نمونه‌هایی برش داده شد و پس از مانع و پولیش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت.

آزمایش اکسیداسیون دمای بالا روی نمونه‌های پوشش داده شده در اتمسفر هوا انجام شد. بدین منظور از کوره تیوبی با محفظه‌ی واکنشی از جنس کوارتز استفاده شد. آزمایش اکسیداسیون همدمای در دماهای ۷۰۰ و ۹۰۰ C° برای مدت زمان‌های ۴، ۱۶، ۶۴ و ۱۰۰ ساعت انجام شد و وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمایش توسط ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری گردید. نرخ جریان گاز هوا در این آزمایش ۱ mL min<sup>-1</sup> بود. سطح و سطح مقطع نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون با استفاده از SEM، EDS و XRD مورد مطالعه قرار گرفت.

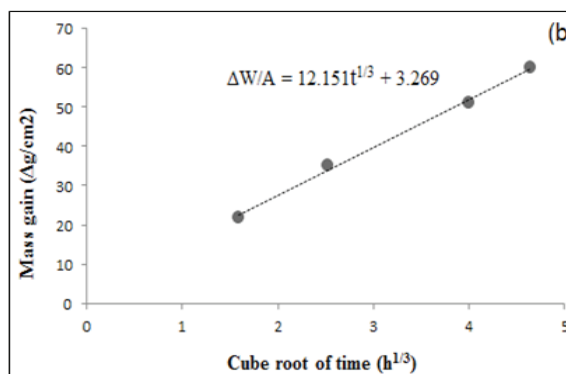
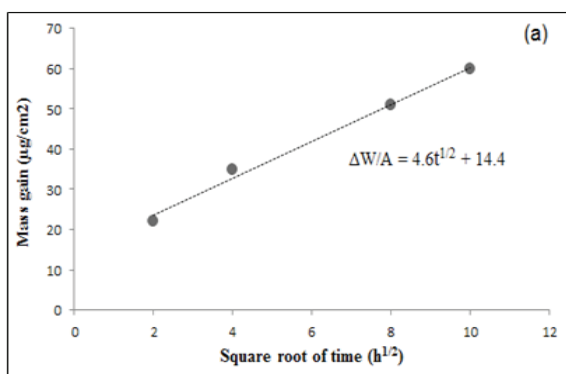
### ۳. نتایج و بحث

#### بررسی سینتیک اکسیداسیون

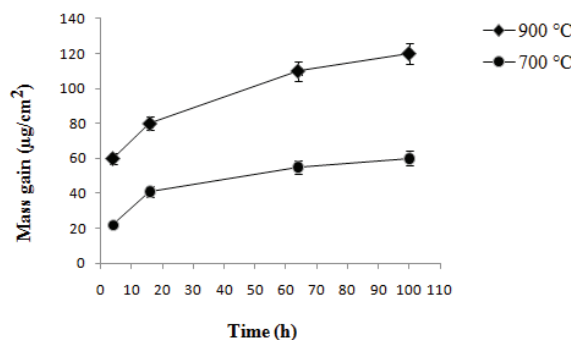
شکل ۱ تغییر جرم نمونه‌های پوشش داده شده در حین آزمایش اکسیداسیون در محیط هوا را در دو دمای ۷۰۰ و ۹۰۰ C° نسبت به زمان را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار جرم با دما و زمان افزایش یافت. رابطه ۱ قانون کلی حاکم بر نرخ اکسیداسیون را نشان می‌دهد. در این رابطه  $\Delta W/A$  افزایش جرم، A سطح اکسید شده، t زمان، K ثابت نرخ اکسیداسیون و n ثابتی که تعیین کننده قانونی است که اکسیداسیون از آن تبعیت می‌کند. اگر n برابر ۰/۵ باشد قانون پارابولیک سهمی، و اگر ۰/۳۳ باشد، قانون پارابولیک مکعبی حاکم است. در شکل ۲ و ۳ منحنی قانون سهمی و مکعبی از داده‌های آزمایش خوردگی عبور داده شده و ضرایب مربوطه در جدول ۱ نمایش داده شده‌اند.

معادله ۱.

$$\Delta W/A = Kt^n$$



شکل ۲. رفتار اکسیداسیون پارابولیک  $Fe_3Al$  در دمای ۷۰۰ C° (a) قانون سهمی (b) قانون مکعبی



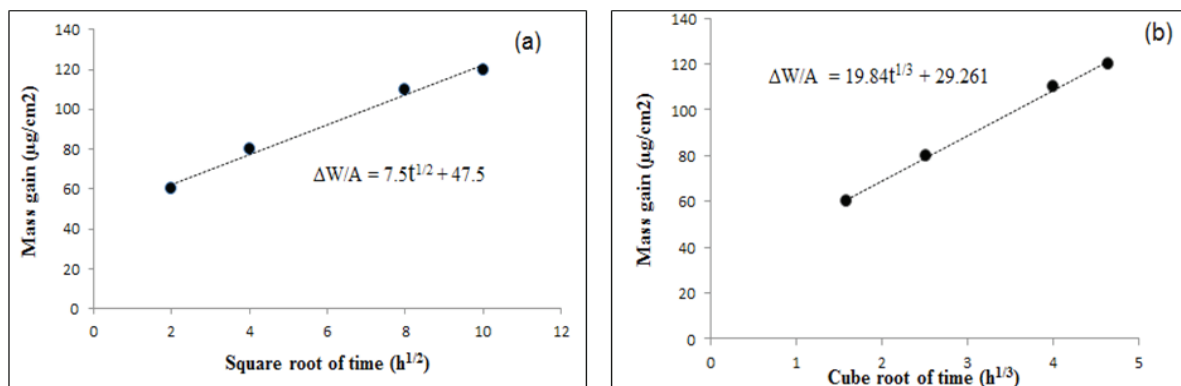
شکل ۱. منحنی تغییر جرم برای اکسیداسیون پوشش  $Fe_3Al$  در هوا و در دماهای مختلف

(۱۹) مورد مطالعه قرار گرفت. کارهای مشابهی نیز روی چدن داکتیل (۲۰)، فولاد کم کربن (۲۱) و فولاد ۸۶۲۰ (۲۲) انجام شد.

هدف از مطالعه حاضر اولاً بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش آلومیناید آهن ایجاد شده به وسیله روش دو مرحله ای شامل آلومینیم دهی به روش غوطه‌وری داغ و ذوب سطحی با استفاده از روش TIG در اتمسفر هوا می‌باشد. ثانیاً جهت مطالعه‌ی متلاشی شدن پوشش بعد از زمان‌های طولانی در دمای بالاست که به واسطه کاهش مقدار آلومینیم و تغییرات کیفی در پوشش اتفاق می‌افتد.

### ۲. مواد و روش تحقیق

پوشش آلومیناید آهن  $Fe_3Al$  روی فولاد ساده کربنی ایجاد شد. برای این منظور از ورق‌های فولاد ساده کربنی آلومینایز شده به ضخامت ۱/۵ میلیمتر و ترکیب شیمیایی ۰/۱۵ درصد (وزنی) کربن، ۰/۶ درصد منگنز و ۰/۱ درصد سیلیسیم استفاده شد. سطح ورق‌ها به کمک ماشین جوشکاری TIG (Pars-Digital PSQ 250 AC/DC) و با جریان الکتریکی ۴۰ آمپر ذوب و آلیاژسازی گردید. الکتروود ثابت بوده و ماده زیرپایه تحت گاز محافظ آرگون روی میز با سرعت ۵ mm/s حرکت نمود. با این روش الکتروود کل سطح را



شکل ۳. رفتار اکسیداسیون پارابولیک Fe<sub>3</sub>Al در دمای ۹۰۰ °C در (a) قانون سهمی (b) قانون مکعبی

جدول ۱. نتایج داده‌های پردازش شده از تغییر جرم نمونه‌های اکسید شده در محیط هوا و مقایسه نرخ خوردگی با کار دیگران

نمونه	دما (°C)	n	K(μg.cm-2.h-1/2)	R2
Fe <sub>3</sub> Al	۷۰۰ °C	۰/۵	۴/۶	۰/۹۹۱۱
		۰/۳۳	۱۲/۱۵	۰/۹۹۷۱
	۹۰۰ °C	۰/۵	۷/۵	۰/۹۸۹۰
		۰/۳۳	۱۹/۸	۰/۹۹۷۹
بابو	چان	سایر محققین		
۰/۲	۰/۶	K(μg.cm-2.h-1/2)		

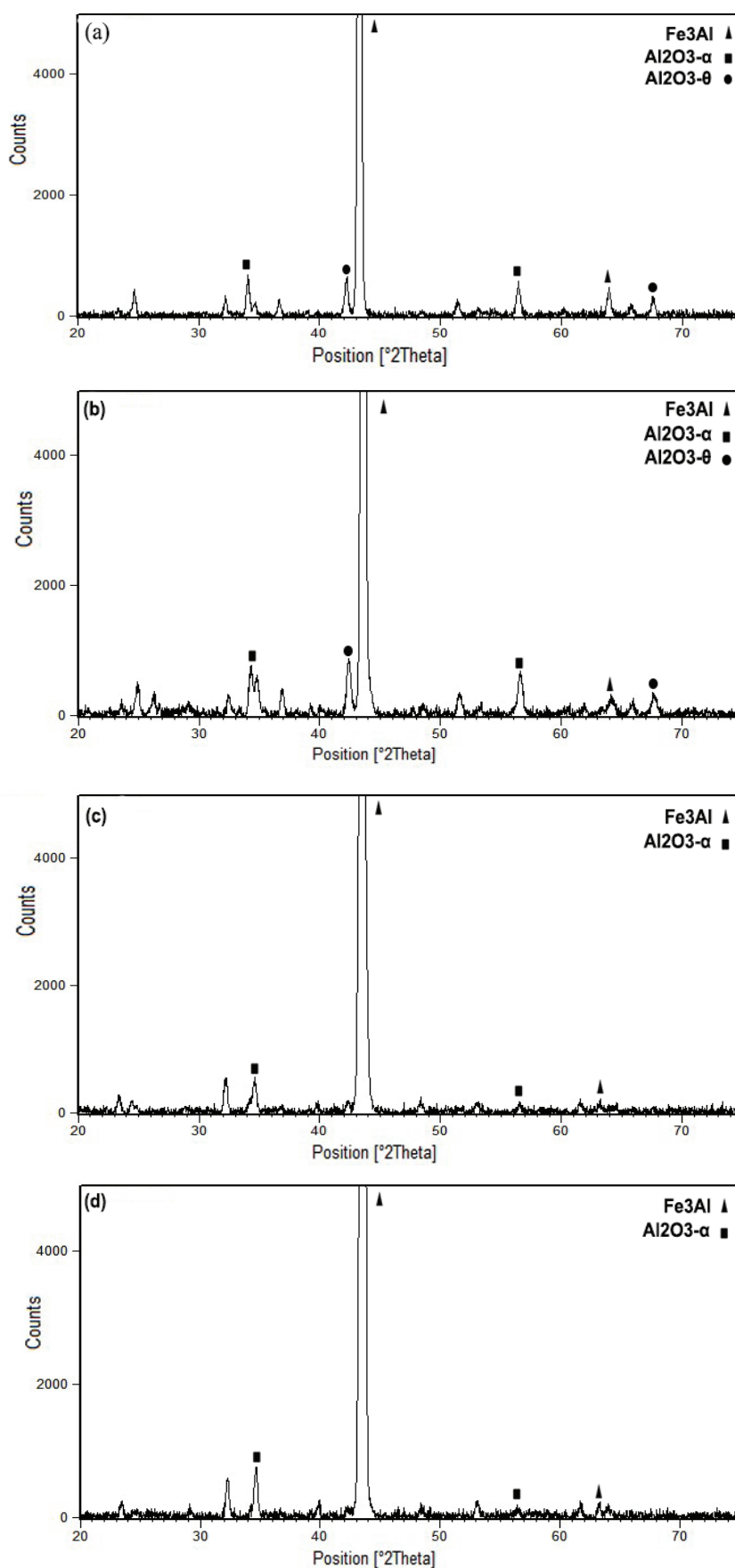
را مشاهده نکردند و روند تغییرات وزن مشابه آنچه در این مطالعه صورت گرفت، اتفاق افتاد. در حالی که در مطالعه چان (۸) و همکارانش روی خوردگی همین پوشش‌ها در دمای ۷۵۰ تا ۱۰۰۰ °C دو رفتار متفاوت مشاهده شد. در دمای ۷۵۰ تا ۹۰۰ °C از روند افزایش وزن از قانون پارابولیک تبعیت کرد و نموداری بدون نوسان رسم شد اما در دمای ۹۰۰ °C قانون پارابولیک حاکم نبوده و شرایط افزایش وزن به گونه‌ای بود در ابتدا یک افزایش سریع در وزن و سپس به اشباع رسیده و تغییر وزن بسیار اندکی اتفاق افتاد. بنابراین در نتایج حاضر بررسی همزمان دو قانون مذکور منطقی به نظر می‌رسد. اگرچه اغلب محققین در این مورد هم نظرند که اکسیداسیون ترکیبات بین فازی آلومیناید آهن از قانون نرخ پارابولیکی تبعیت می‌کند، اما همان‌طور که نتایج نیز نشان دادند، تغییر شرایط خوردگی (همانند دما و زمان) و البته محصولات حاصل از آن بر پارامترهای این قانون اثر می‌گذارد.

#### بررسی میکروساختار پوشش بعد از اکسیداسیون

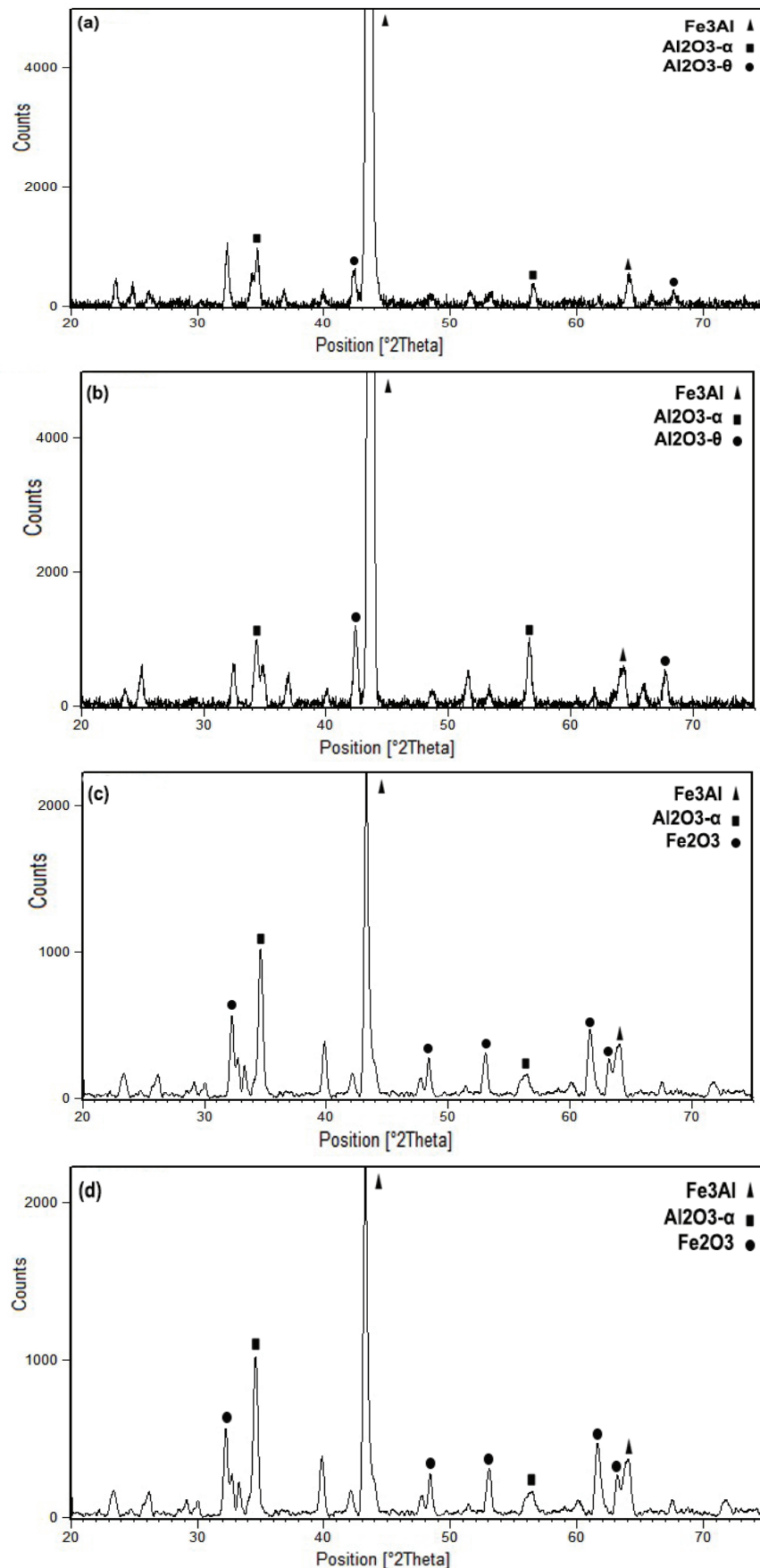
نتایج XRD نشان می‌دهد که در دماهای ۷۰۰ و ۹۰۰ °C و زمان‌های اکسیداسیون ۴ و ۱۶ ساعت Fe<sub>3</sub>Al فاز غالب بوده و در کنار آن فاز اکسید آلومینیم به صورت پیک‌هایی ضعیف نشان داده است (شکل ۴a، ۴b، ۵a و ۵b). کوتاه بودن ارتفاع این پیک‌ها نشانگر نازک بودن این لایه اکسیدی است. علاوه بر این پیک کلیه صفحات کریستالی

ضرایب تعیین R<sup>2</sup> نشان داده شده در جدول ۱ مشخص نمودند که در دمای ۷۰۰ °C نمودار تطابق مناسبی با هر دو قانون سهمی و مکعبی داشت با این تفاوت که نمودار با قانون مکعبی به مقدار کمی منطبق‌تر است این مطلب هم از مقادیر R<sup>2</sup> و هم از نمودار شکل ۲ قابل درک است. اما با افزایش دما به ۹۰۰ °C تطابق منحنی از قانون سهمی کاهش یافته و نسبت به قانون مکعبی افزایش پیدا نمود. در هر دو حالت با افزایش دما ثابت نرخ اکسیداسیون افزایش یافت، به طوری که در قانون سهمی از ۴/۶ در ۷۰۰ °C به ۷/۵ در ۹۰۰ °C تغییر نمود. در مطالعه‌ی مونتیلگره و همکارانش (۱۱) نیز مشابه این مکانیزم مشاهده شد به گونه‌ای که در مطالعه‌ی رفتار اکسیداسیون دمای بالای Fe<sub>4</sub>OAl با افزایش دما از ۹۰۰ به ۱۱۰۰ °C قانون نرخ پارابولیکی از توان n برابر ۰/۵ به ۰/۳ کاهش یافت به ویژه در زمان‌های طولانی‌تر و بعد از ۱۰ ساعت. بابو و همکارانش (۷) معتقدند که اکسیداسیون دمای بالا پدیده پیچیده‌ای است که ثابت نرخ اکسیداسیون در آن نه تنها به عوامل خارجی، بلکه به ساختار و ترکیب محصولات حاصل از واکنش نیز بستگی دارد. بنابراین کاملاً منطقی است که یک قانون نرخ اکسیداسیون واحد به تنهایی قادر به پیش‌بینی مکانیزم خوردگی حاکم نباشد. ژانگ (۶) و همکارانش نیز در بررسی تغییر جرم حین اکسیداسیون پوشش آلومیناید آهن در محیط هوا هیچ‌گونه حمله پرشتابی

3. Coefficient of determination



شکل ۴. تفرق اشعه ایکس حاصل از پوسته اکسیدی تشکیل شده در دمای ۷۰۰ °C برای (a) ۴ ساعت (b) ۱۶ ساعت (c) ۶۴ ساعت (d) ۱۰۰ ساعت



شکل ۵. تفرق اشعه ایکس حاصل از پوسته اکسیدی تشکیل شده در دمای ۹۰۰ °C برای (a) ۴ ساعت (b) ۱۶ ساعت (c) ۶۴ ساعت (d) ۱۰۰ ساعت

و نواحی تیره احتمالاً اسپینل‌هایی هستند که با پیشرفت اکسیداسیون و توسعه‌ی اکسیدهای آلومینیم حجمشان کاهش یافت. بر اساس نظر مونتیلگره (۱۱) این می‌تواند ناشی از اکسیداسیون نواحی از ماده زیرلایه باشد که دارای ناهمگنی‌های شیمیایی است. البته نتایج حاصل از EDS (شکل ۸) از نقاطی که با علامت ضربدر در شکل ۶ مشخص شده‌اند نیز تایید کرد که نواحی روشن لایه اکسیدی، شامل نواحی از آلومینا بوده که مناطقی تیره از اکسیدهای (Fe, Al) را پوشش داد. جدول ۲ نیز مقادیر هریک از عناصر حاضر در شکل ۸ را نشان می‌دهد.

تصاویر SEM از زمان‌های طولانی آزمایش نشان می‌دهد که فرایند پوسته‌ای شدن<sup>۴</sup> در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کوتاه‌تر بیشتر گردید که در شکل ۹ نشانه‌هایی از این پدیده که به صورت ترک خود را نشان می‌دهد، با فلش نشان داده شده است. بابو و همکارانش (۷) در مطالعه‌ی اکسیداسیون دمای بالای  $Fe_3Al$  نیز مشابه چنین اتفاقی را در دمای ۱۲۲۵ کلوین مشاهده نمودند. به عقیده آن‌ها این اتفاق کاملاً منطقی به نظر می‌رسد زیرا احتمال وجود آلومینای انتقالی  $\theta$  در دماهای پایین‌تر بیشتر است و این اتفاق می‌تواند مربوط به حضور آن‌ها باشد. در واقع تشکیل اکسید آلومینیم  $\theta$  با تشکیل حفراتی در فصل مشترک فلز-اکسید همراه بود که منجر به پوسته‌ای شدن لایه اکسیدی گردید. اما با جوانه زنی اکسید آلومینیم  $\alpha$  حفرات پر شده و منجر به کاهش پوسته‌ای شدن و افزایش چسبندگی لایه اکسیدی شد.

در دمای  $900^\circ C$  و زمان ۴ ساعت (شکل ۷a) ساختار تا حد زیادی مشابه آنچه در دمای  $700^\circ C$  و زمان‌های کوتاه مشاهده شد بود. همان‌طور که قبلاً هم توضیح داده شد این مطلب نشان می‌دهد که فرایند اکسیداسیون علاوه بر وابستگی به دما به زمان اکسیداسیون نیز وابسته است. اما در زمان‌های طولانی‌تر ۱۶ و ۶۴ ساعت (شکل ۷b و ۷c) و با جایگزین شدن اکسید آلومینیم پایدار آلفا یک ساختار نسبتاً یکنواخت مشاهده شد با این تفاوت که در دوره‌ی اکسیداسیون ۶۴ ساعته با مصرف بیشتر آلومینیم و کاهش مقدار آلومینیم، نشانه‌هایی از حضور  $Fe_2O_3$  در تصاویر SEM مشخص است که در تطابق با نتایج حاصل از XRD نیز بود. نتایج EDS (شکل ۱۰ و جدول ۳) از نواحی مشکوک به حضور این فاز نیز تشکیل اکسیدهای آهن را تایید کرد. با افزایش زمان به ۱۰۰ ساعت (شکل ۷d) حضور اکسید آهن مشخص‌تر بوده و مقدارش نیز افزایش یافت که با تحلیل فوق منطقی به نظر می‌رسد. در واقع از تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت مناسبی در این دما و زمان در مقابل اکسیداسیون صورت نگرفت.

در دمای  $900^\circ C$  علی‌رغم احتمال بالاتر مینی بر مشاهده‌ی بیشتر  $Al_2O_3-\alpha$  ترک‌های ناشی از پوسته‌ای شدن

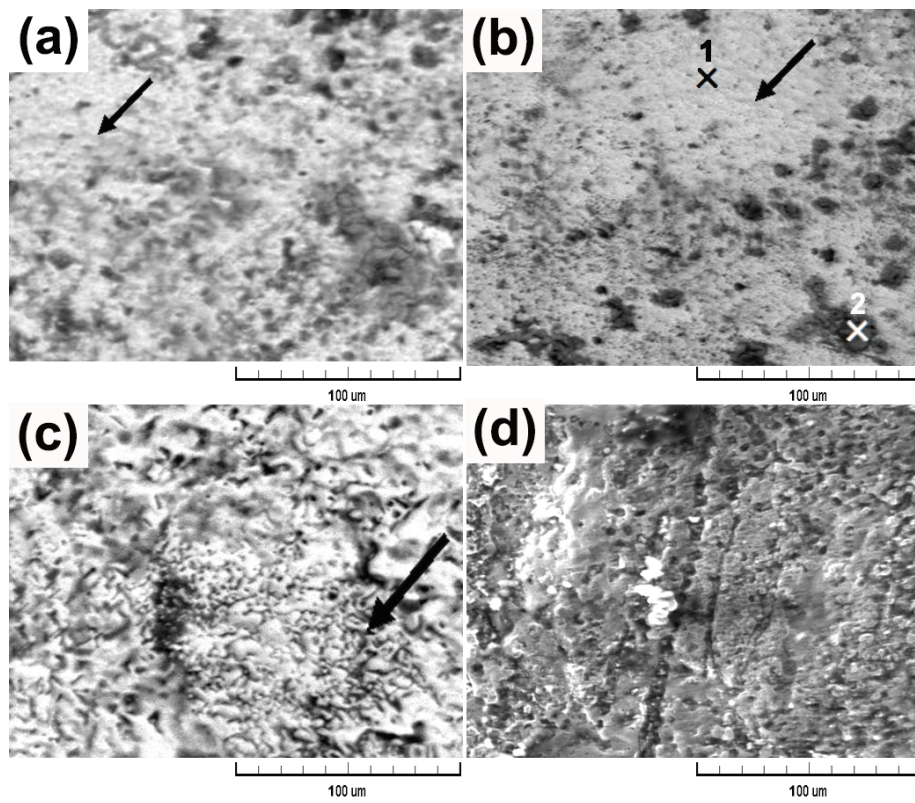
اکسید نیز در نتایج XRD دیده نمی‌شود که احتمالاً به علت کم بودن شدتشان در پس زمینه محو شده‌اند. اما با افزایش زمان اکسیداسیون به ۶۴ و ۱۰۰ ساعت، پیک‌های فاز Fe-Al نسبت به شرایط قبلی تضعیف شده و فاز شبه پایدار آلومینای  $\theta$  جای خود را به فاز آلومینای آلفا داده است. در واقع در این مطالعه مشخص شد که طبیعت تشکیل پوسته اکسیدی روی ترکیبات بین فلزی دوتایی علاوه بر دما با زمان نیز تغییر می‌کند. اساساً موادی در مقابل خوردگی دمای بالا مناسب هستند که محصولات خوردگی پایداری را روی سطح ماده تشکیل دهند. آهن و آلومینیم خالص هر دو رفتار اکسیداسیون پارابولیک دارند، با این تفاوت که آلومینیم لایه اکسیدی محافظ تشکیل داده اما اکسید آهن به آسانی از سطح ماده جدا می‌شود.

مشاهدات انجام شده در زمان‌های کوتاه‌تر (۴ و ۱۶ ساعت) در هر دو دمای  $700^\circ C$  و  $900^\circ C$  مبنی بر عدم حضور اکسید آهن و حضور اکسیدهای آلومینیم نشان از نفوذ یون‌های  $Al^{3+}$  به سمت خارج دارد. پایداری پوسته در مقابل تشکیل اکسید آهن نشان داد که غلظت آلومینیم موجود در پوشش کافی بود به طوری که انتقال اتم‌های آلومینیم به سطح از تشکیل اکسیدهای آهن جلوگیری کرد. در زمان‌های طولانی‌تر آلومینای  $\alpha$  جای آلومینای  $\theta$  را گرفت. مکانیزمی که منجر به این اتفاق می‌شود اول نفوذ اتم‌های آلومینیم به خارج و دوم نفوذ اکسیژن به داخل است. در دمای  $900^\circ C$  و زمان‌های طولانی ۶۴ و ۱۰۰ ساعت علاوه بر اتفاقات فوق اکسیدهای آهن  $Fe_2O_3$  نیز مشاهده شد. حضور این اکسیدها نشان از تضعیف مقاومت به اکسیداسیون پوشش دارد که به واسطه کاهش مقدار آلومینیم سیستم است. بر اساس مطالعه‌ی توماسوچیز و همکارانش (۲۳) در سیستم‌های آهن-آلومینیم بسته به غلظت آلومینیم، شرایط پوسته‌های اکسیدی تغییر می‌کند به طوری که کاهش مقدار آلومینیم تا زیر ۷ درصد وزنی منجر به تشکیل همزمان اکسیدهای آهن و آلومینیم می‌شود. پینت و همکارانش (۲۴) نیز در مطالعه‌شان محدوده بحرانی برای تشکیل لایه اکسیدی محافظ را ۵ تا ۱۶ درصد وزنی آلومینیم گزارش نمودند، که با افزایش دما مقدار آلومینیم لازم افزایش می‌یابد.

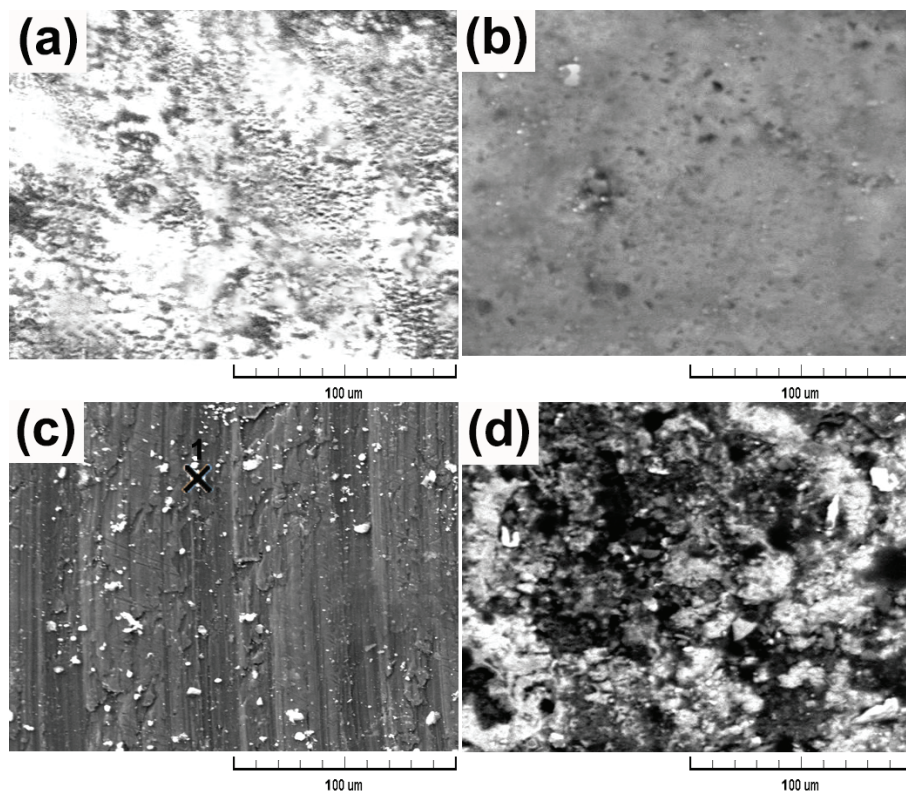
تصاویر SEM از سطح نواحی اکسید شده نیز نتایج حاصل از XRD را تایید می‌کند به گونه‌ای که در دمای  $700^\circ C$  در طول مدت ۴ و ۱۶ ساعت کره‌های اکسیدی شکل گرفت (در شکل های ۶a و ۶b با فلش مشخص شده است) و با افزایش دوره زمانی رشد کرد و به تدریج ساختار سیگاری شکل تشکیل گردید (در شکل ۶c و ۶d با فلش مشخص شده است). همان‌طور که در تصاویر SEM مشخص است در زمان‌های کوتاه‌تر سطح نمونه‌های اکسید شده شامل نواحی بزرگ روشنی است که مناطق سیاه کوچکی را پوشش داده‌اند. نواحی روشن آلومینا بوده

4. Spalling





شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش Fe<sub>3</sub>Al اکسید شده در دمای ۷۰۰ °C برای (a) ۴ ساعت (b) ۱۶ ساعت (c) ۶۴ ساعت (d) ۱۰۰ ساعت



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش Fe<sub>3</sub>Al اکسید شده در دمای ۹۰۰ °C برای (a) ۴ ساعت (b) ۱۶ ساعت (c) ۶۴ ساعت (d) ۱۰۰ ساعت

جدول ۲. مقدار عناصر موجود در نقاط ۱ و ۲ مشخص شده در شکل ۶b (درصد اتمی)

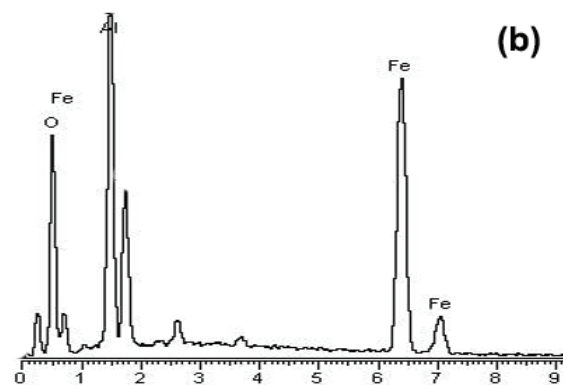
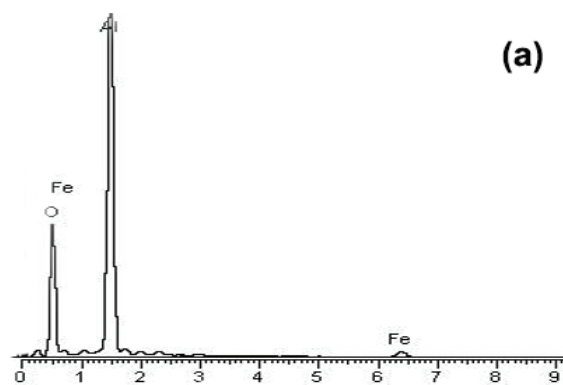
نقطه	Fe	Al	O
۱	۱/۰	۳۱/۵	۶۷/۵
۲	۲۳/۶	۲۶/۱	۵۰/۳

جدول ۳. مقدار عناصر موجود در نقطه ۱ مشخص شده در شکل ۷c (درصد اتمی)

نقطه	Fe	O
۱	۴۳/۵	۵۶/۵

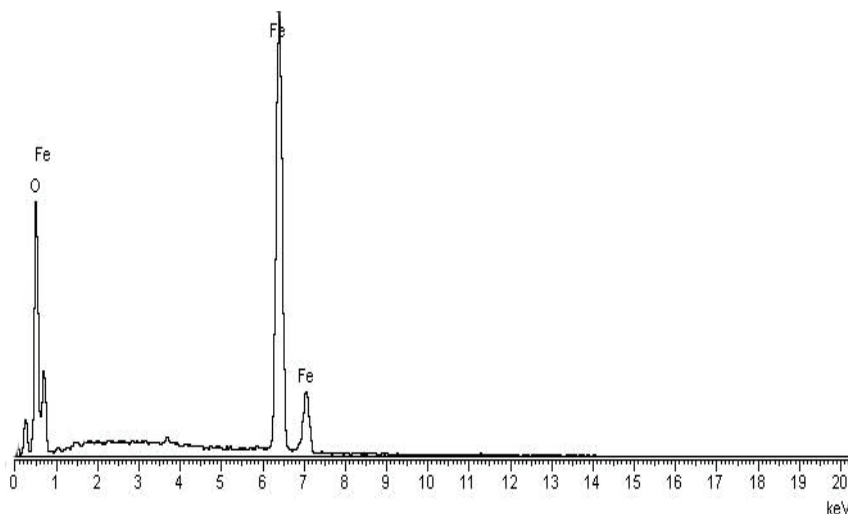
#### ۴. نتیجه‌گیری

۱. نرخ اکسیداسیون  $Fe_3Al$  از قانون پاربولیک تبعیت کرد به طوری که در دمای  $700^\circ C$  قانون سهمی و در دمای  $900^\circ C$  قانون مکعبی حاکم بود.
۲. اکسیداسیون در دماهای  $700^\circ C$  و  $900^\circ C$  در زمان‌های کوتاه ۴ و ۱۶ ساعت منجر به تشکیل اکسید آلومینیم  $\alpha$  و  $\theta$  شد.
۳. اکسیداسیون در دماهای  $700^\circ C$  و  $900^\circ C$  در زمان‌های طولانی ۶۴ و ۱۰۰ ساعت باعث تبدیل فاز  $\theta$  به  $\alpha$  شد.
۴. مقاومت به اکسیداسیون در دمای  $700^\circ C$  عالی ارزیابی شد اما در دمای  $900^\circ C$  در زمان‌های طولانی تر برخلاف زمان‌های کوتاه مقاومت به اکسیداسیون کاهش یافت.
۵. فرایند پوسته ای شدن در دمای  $700^\circ C$  کاملاً مشهود بود اما در دمای  $900^\circ C$  به دلیل غلبه‌ی فاز آلومینای آلفا بر تتا کاهش یافت.

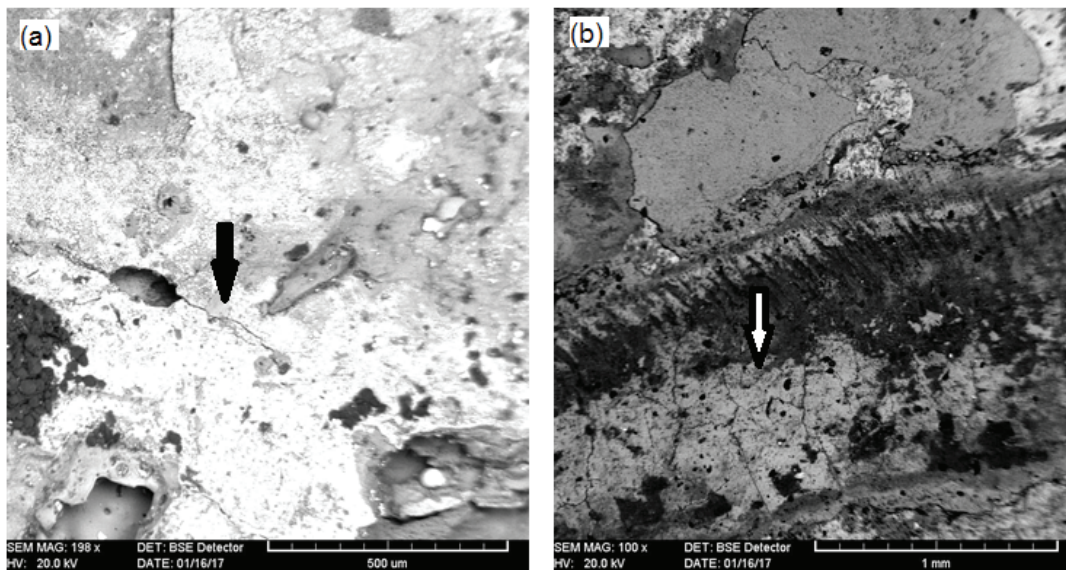


شکل ۸. نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در شکل ۶b (a) نقطه ۱ (b) نقطه ۲

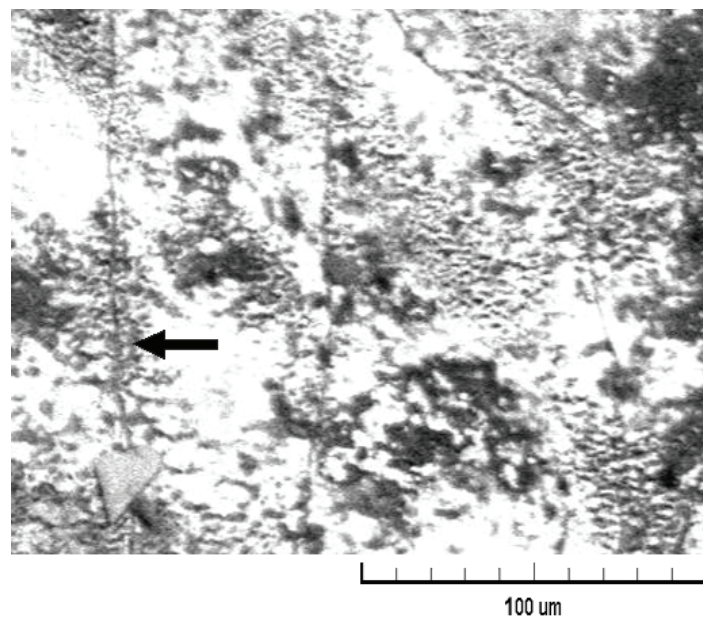
لایه اکسیدی تا حدی مشاهده شد (شکل ۱۱) که می‌تواند به دو دلیل اتفاق بیفتد. اول آن که در حین سرد شدن به دلیل تفاوت در ضریب انبساط حرارتی لایه اکسیدی و زیرلایه این امر محتمل است و دوم آنکه بر اساس گزارش ناتسن و همکارانش (۲۵)، ایجاد  $Fe_2O_3$  روی سطح و نیز تشکیل حفرات در فصل مشترک فلز-پوسته می‌تواند باعث این اتفاق گردد.



شکل ۹. نتایج آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در شکل ۷c



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوسته ای شدن سطح پوشش Fe<sub>3</sub>Al اکسید شده در دمای ۷۰۰ °C برای ۴ ساعت (a) ۱۶ ساعت (b)



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوسته ای شدن سطح پوشش Fe<sub>3</sub>Al اکسید شده در دمای ۹۰۰ °C

## References

- [1] Fan P, Riddle E, Fang ZZ, Sohn HY. Iron aluminide coatings by an in-situ reaction process. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(24):6090-4.
- [2] Emami M, Shahverdi HR, Hayashi S, Torkamany MJ. A Combined Hot Dip Aluminizing/Laser Alloying Treatment to Produce Iron-Rich Aluminides on Alloy Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013;44(7):3176-84.
- [3] Cheng W-J, Wang C-J. Characterization of intermetallic layer formation in aluminide/nickel duplex coating on mild steel. *Materials Characterization*. 2012;69:63-70.
- [4] Corbin SF, Toyserkani E, Khajepour A. Cladding of an Fe-aluminide coating on mild steel using pulsed laser assisted powder deposition. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;354(1-2):48-57.
- [5] Zhang Y, Pint BA, Cooley KM, Haynes JA. Effect of nitrogen on the formation and oxidation behavior of iron aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005;200(5-6):1231-5.
- [6] Zhang Y, Pint BA, Garner GW, Cooley KM, Haynes JA. Effect of cycle length on the oxidation performance of iron aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004;188-189:35-40.
- [7] Babu N, Balasubramaniam R, Ghosh A. High-temperature oxidation of Fe<sub>3</sub>Al-based iron aluminides in oxygen. *Corrosion Science*. 2001;43(12):2239-54.
- [8] Dang Ngoc Chan C, Huvier C, Dinhut JF. High tempera-

- ture corrosion of some B2 iron aluminides. *Intermetallics*. 2001;9(9):817-26.
- [9] Guilemany JM, Cinca N, Dosta S, Lima CRC. High-temperature oxidation of Fe40Al coatings obtained by HVOF thermal spray. *Intermetallics*. 2007;15(10):1384-94.
- [10] Lang F, Yu Z, Gedevisanishvili S, Deevi SC, Narita T. Isothermal oxidation behavior of a sheet alloy of Fe-40at.%Al at temperatures between 1073 and 1473 K. *Intermetallics*. 2003;11(7):697-705.
- [11] Montealegre MA, González-Carrasco JL, Muñoz-Morris MA. Oxidation behaviour of Fe40Al alloy strip. *Intermetallics*. 2001;9(6):487-92.
- [12] Rao VS. High temperature oxidation behaviour of Fe-Al-C alloys: an overview. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;364(1-2):232-9.
- [13] Christoglou C, Voudouris N, Angelopoulos GN. Formation and modelling of aluminide coatings on iron by a fluidised bed CVD process. *Surface and Coatings Technology*. 2002;155(1):51-8.
- [14] Pérez FJ, Pedraza F, Hierro MP, Hou PY. Adhesion properties of aluminide coatings deposited via CVD in fluidised bed reactors (CVD-FBR) on AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000;133-134:338-43.
- [15] Wei S-c, Xu B-s, Wang H-d, Jin G, Lv H. Comparison on corrosion-resistance performance of electro-thermal explosion plasma spraying FeAl-based coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(9-11):5294-7.
- [16] Lin M-B, Wang C-J, Volinsky AA. Isothermal and thermal cycling oxidation of hot-dip aluminide coating on flake/spheroidal graphite cast iron. *Surface and Coatings Technology*. 2011;206(7):1595-9.
- [17] Wang YQ, Zhang Y, Wilson DA. Formation of Aluminide Coatings on Ferritic-Martensitic Steels by a Low-Temperature Pack Cementation Process. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(16-17):2737-44.
- [18] Sohi MH, Ebrahimi M, Ghasemi HM, Shahripour A. Microstructural study of surface melted and chromium surface alloyed ductile iron. *Applied Surface Science*. 2012;258(19):7348-53.
- [19] Buytoz S, Ulutan M. In situ synthesis of SiC reinforced MMC surface on AISI 304 stainless steel by TIG surface alloying. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(12-13):3698-704.
- [20] Amirsadeghi A, Sohi MH. Comparison of the influence of molybdenum and chromium TIG surface alloying on the microstructure, hardness and wear resistance of ADI. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;201(1-3):673-7.
- [21] Eroğlu M, Özdemir N. Tungsten-inert gas surface alloying of a low carbon steel. *Surface and Coatings Technology*. 2002;154(2-3):209-17.
- [22] Çelik ON, Ulutan M, Gaşan H, Er Ü, Buytoz S. Effects of graphite content on the microstructure and wear properties of an AISI 8620 steel surface modified by tungsten inert gas (TIG). *Surface and Coatings Technology*. 2011;206(6):1423-9.
- [23] Tomaszewicz P, Wallwork GR. Observations of nodule growth during the oxidation of pure binary iron-aluminum alloys. *Oxidation of Metals*. 1983;19(5):165-85.
- [24] Pint BA, Leibowitz J, Devan JH. The Effect of an Oxide Dispersion on the Critical Al Content in Fe-Al Alloys. *Oxidation of Metals*. 1999;51(1):181-97.
- [25] Natesan K. Corrosion performance of iron aluminides in mixed-oxidant environments. *Materials Science and Engineering: A*. 1998;258(1-2):126-34.