

بررسی رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ بر روی فولاد زنگ‌نزن AISI 430

یکتا اسماعیلی زندی^۱، هادی ابراهیمی‌فر^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

* نویسنده مسئول: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۹

چکیده

فولادهای زنگ‌نزن گستره وسیعی از آلیاژهایی هستند که در صنایع شیمیایی، نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با وجود کاربرد این فولاد در تجهیزاتی از جمله پیل سوختی اکسید جامد، پره توربین‌ها، مبدل حرارتی، نیروگاه برق، صنایع هسته‌ای و هوا و فضا، کارکرد این فولادها به دلیل نرخ بالای رشد لایه اکسیدی مختل می‌شود. یکی از راه‌های رفع این مشکل، اعمال یک لایه پوشش مقاوم در برابر اکسیداسیون بر روی زیرلایه است. پوشش کامپوزیتی پایه نیکل به همراه ذرات اکسیدی، از جمله پوشش‌های با مقاومت بالا در برابر سایش، خوردگی و اکسیداسیون می‌باشد. در پژوهش حاضر، پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ بر روی فولاد AISI 430 به روش آבקاری الکتریکی اعمال شد. به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون در دمای بالا، فولاد بدون پوشش و پوشش دار در معرض آزمون‌های اکسیداسیون هم دما و سیکلی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. برای مشاهده مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و شناسایی فازها از تفرق اشعه X استفاده شد. نتایج نشان داد نمونه‌های پوشش دار به دلیل محدود کردن نرخ نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم و نفوذ به سمت داخل آنیون اکسیژن مقاومت بیشتری در برابر اکسیداسیون نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند.

کلیدواژه: پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ، فولاد AISI 430، آבקاری الکتریکی، اکسیداسیون.

Ni-Al₂O₃ Composite Coating on AISI 430 Stainless Steel

Y. Zandi¹, H. Ebrahimifar^{2*}

¹ Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Jomhoori Eslami Blvd, Kerman, Iran

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

* **Corresponding Author:** H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Submission: 2023, 11, 15 **Acceptance:** 2024, 06, 08

Abstract

Stainless steels are a wide range of alloys that are used in the chemical, oil and gas industries. Despite the use of these steels in equipment such as solid oxide fuel cells, turbine blades, heat exchangers, power plants, nuclear and aerospace industries, the performance of these steels is disturbed due to the high growth rate of the oxide layer. One of the ways to solve this problem is to apply An oxidation -resistant coating on the substrate. Nickel-based composite coating with oxide particles is one of the coatings with high resistance against wear, corrosion and oxidation. In the present study, Ni-Al₂O₃ composite coating was applied on AISI 430 steel by electroplating method. In order to investigate the oxidation behavior at high temperature, uncoated and coated AISI 430 steel were subjected to isothermal and cyclic oxidation tests at a temperature of 800 °C. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe morphology and X-ray diffraction was used to identify the phases. Results obtained showed that the coated samples were more resistant to oxidation than uncoated Ones, due to limiting the outward diffusion of chromium cations and the inward diffusion of oxygen anions.

Keywords: Ni-Al₂O₃ composite coating, AISI 430 steel, electroplating, oxidation.

۱ - مقدمه

در میان آلیاژهای مقاوم به اکسیداسیون، آلیاژهای پایه کروم به ویژه فولادهای زنگ‌زن فریتی مانند AISI 430 به علت هزینه پایین و قابلیت تغییر شکل پذیری بالا ترجیح داده می‌شوند [۱ و ۲]. از کاربردهای فولاد زنگ‌زن فریتی می‌توان به ساخت صفحات اتصال‌دهنده در پیل سوختی اکسید جامد، مخازن نگهداری اسید نیتریک، پره توربین‌ها، مبدل حرارتی، نیروگاه برق، مصارف خانگی، صنایع هسته‌ای و هوا و فضا اشاره کرد [۳ و ۴].

فولادهای زنگ‌زن فریتی پایه آهن - کروم به عنوان صفحات اتصال‌دهنده در پیل‌های سوختی اکسید جامد به جای سرامیک‌ها یا سوپر آلیاژهای پایه نیکل در نظر گرفته شده اند. کاهش دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد به کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد و مزیت‌های اقتصادی این آلیاژها باعث استفاده از این مواد شده است. یکی از مشکلات فولادهای زنگ‌زن در دماهای بالا نرخ بالای رشد لایه اکسیدی است. دو تکنیک می‌تواند برای کاهش نرخ اکسیداسیون به کار گرفته شود. روش اول استفاده از آلیاژهای جدید و روش دوم اعمال یک لایه پوشش مقاوم در برابر اکسیداسیون بر روی زیر لایه است [۵]. در این میان، پوشش‌های کامپوزیتی پایه نیکل به همراه فاز تقویت کننده ذره ای، از جمله پوشش‌های کاربردی در این زمینه محسوب می‌شوند [۶]. پوشش کامپوزیتی زمینه نیکل به همراه فاز تقویت کننده دارای مقاومت سایشی بالا [۷]، مقاومت به خوردگی مناسب [۸] و خاصیت روانکاری بسیار مطلوبی است [۹]. به همین علت تحقیقات گسترده ای در راستای بهینه سازی آن‌ها از جمله مورفولوژی و نوع ذرات مورد استفاده در آن‌ها انجام شده است [۱۰]. روش‌های متعددی برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ‌زن فریتی وجود دارد که می‌توان به آبکاری الکتریکی [۱۱]، رسوب الکتروشیمیایی آندی [۱۲]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون اشاره کرد [۱۳ و ۱۴]. آبکاری الکتریکی در مقایسه با سایر روش‌های تولید مواد نانو کریستالی به دلیل مزایایی از جمله ارزان بودن، عملی بودن و اقتصادی بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. از دیگر مزایای رسوب دهی الکتریکی می‌توان به صرف هزینه کمتر نسبت به سایر روش‌ها، کنترل آسان عوامل مؤثر بر اندازه دانه و ترکیب شیمیایی اشاره کرد [۱۵]. فنک و همکاران [۱۶] مقاومت به اکسیداسیون پوشش نیکل - آلومینا را بررسی کردند. آن‌ها پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ را بر روی دیسکی از جنس فولاد معمولی با استفاده از حمام وات ایجاد کردند. نتایج

تحقیق آن‌ها نشان داد نمونه‌های پوشش دار مقاومت بیشتری در برابر اکسیداسیون دارند. در مطالعه گنگ و همکاران [۱۷] مقاومت به اکسیداسیون پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ برای به کارگیری در پیل سوختی اکسید جامد بررسی شد. برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی ورق فولادی SUS430 از حمام وات با استفاده از روش آبکاری الکتریکی استفاده شد. آنها تست اکسیداسیون را برای نمونه‌های خام و نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد انجام دادند. نتایج پژوهش آنها نشان داد نمونه‌های پوشش دار افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش داشت.

به دلیل اینکه تاکنون پژوهشی در زمینه تأثیر پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ بر مقاومت به اکسیداسیون فولاد زنگ‌زن AISI 430 با روش آبکاری الکتریکی انجام نشده است، در پژوهش حاضر بر روی فولاد فوق، پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شد. سپس جهت بررسی مقاومت به اکسیداسیون پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ آزمون‌های اکسیداسیون هم دما در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲۰۰ ساعت و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به تعداد ۵۰ سیکل برای نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش انجام شد.

۲ - مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ‌زن فریتی AISI 430 به عنوان زیر لایه استفاده شد. آنالیز عنصری این فولاد در جدول ۱ آمده است. ابتدا نمونه‌های فولادی AISI 430 به ابعاد $10 \times 5 \times 3$ سانتی متر تهیه شد. نمونه‌ها با کاغذ سمباده SiC تا شماره ۱۲۰۰ پولیش شدند. سپس با دستگاه آلتراسونیک در محلول استون، چربی گیری و خشک شدند. جهت فعال سازی سطح نمونه‌ها، به مدت ۴۵ ثانیه در اسیدسولفوریک ۱۰٪ سطح نمونه‌ها اچ شدند و بعد از آن آبکاری شروع شد. ابتدا پودرها با هم مخلوط شده و با استفاده از آب مقطر حجم محلول به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. قبل از انجام آبکاری محلول الکترولیت به مدت ۴۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. جهت افزایش دما و همزن مغناطیسی از دستگاه هیتز مگنت مدل Alfa-HS860 استفاده شد. هم چنین برای تنظیم pH محلول، از اسید سولفوریک و سود و برای اندازه گیری pH از پی اچ متر مدل TES-1380 استفاده شد. ترکیب شیمیایی حمام آبکاری و شرایط آبکاری در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز عنصری فولاد زنگ‌زن AISI 430

Element	C	Cr	Mn	Si	P	S	Fe
Wt. %	0.12	17.1	0.92	0.5	0.02	0.023	balance

جدول ۲- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری و شرایط آبکاری

Coating mixtures		Electrodeposition parameters/materials	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300.00 g/L	Current density	$70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.00 g/L	pH	4.5
H_3BO_3	40.00 g/L	Plating time	20 min
SDS	0.01 g/L	Plating temperature	60°C
Al_2O_3	8.00 g/L	Cathode	AISI 430 stainless steel
		Anode	Nickel plate

System تحت ولتاژ ۴۰ کیلووات و جریان ۳۰ میلی آمپر با تابش $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) استفاده شد. فازهای موجود با استفاده از نرم افزار X'pert Highscore شناسایی شدند.

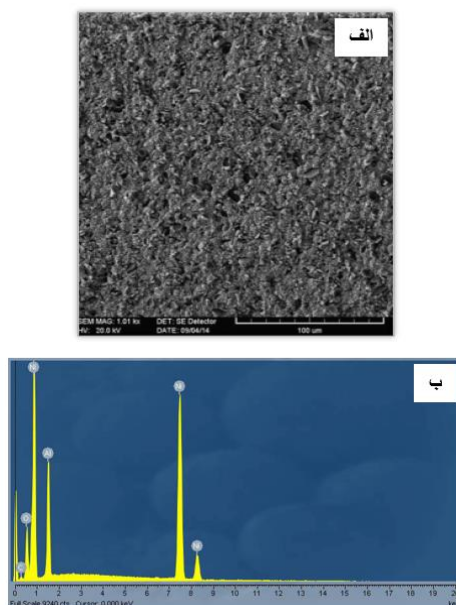
۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

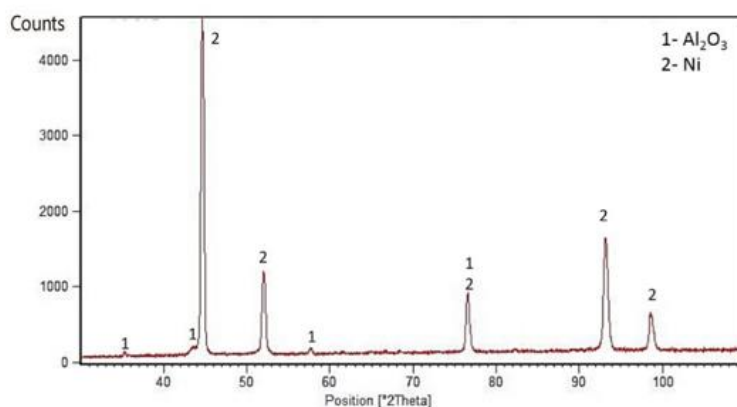
شکل ۱ تصویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش (شکل ۱-الف) و آنالیز عنصری (EDS) (شکل ۱-ب) پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ رسوب داده شده بر روی فولاد AISI 430 را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود در سطح پوشش ایجاد شده هیچگونه تخلخل و ترکی وجود ندارد. وجود هرگونه حفره و تخلخل میزان چسبندگی پوشش را کاهش می دهد. علاوه بر این، تخلخل ها و ترک ها این امکان را فراهم می کنند که عوامل حاوی سولفور و همچنین یون اکسیژن که باعث اکسیداسیون و رشد لایه اکسیدی می شود از این مسیرها عبور کنند و به زیرلایه فولادی برسند و باعث تخریب زیرلایه شوند. سطح پوشش یکنواخت بوده و آگلومره شدن ذرات رخ نداده است، زمینه آن شامل فاز نیکل است که ذرات آلومینا در آن پراکنده شده است. آنالیز عنصری پوشش، عناصر آلومینیوم، نیکل و اکسیژن را نشان می دهد.

شکل ۲ آنالیز XRD از سطح نمونه پوشش داده شده را نشان می دهد. فازهای پوشش کامپوزیتی شامل Al_2O_3 و Ni است.

برای آبکاری از یک نمونه فولادی به عنوان کاتد و نمونه نیکل خالص به عنوان آنود در حمام آبکاری استفاده شد. آبکاری الکتریکی با استفاده از منبع تغذیه مدل PROVA 8000 انجام شد. پس از انجام آبکاری، نمونه ها توسط آب مقطر شستشو داده شدند. وزن نمونه ها با ترازوی مدل AND GF-300 و با دقت $10^{-4} \times 1$ اندازه گیری شد. برای بررسی رفتار اکسیداسیون از آزمون های اکسیداسیون همدم و اکسیداسیون سیکلی استفاده شد برای انجام آزمون اکسیداسیون همدم از ۹ نمونه پوشش دار و ۹ نمونه بدون پوشش استفاده شد. نمونه ها به ترتیب به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در درون کوره تحت اتمسفر محیط در هوای ساکن قرار گرفتند. بعد از انجام تست وزن نمونه ها توسط ترازویی با دقت $10^{-4} \times 1$ گرم محاسبه شد. برای انجام تست اکسیداسیون سیکلی از یک نمونه پوشش دار و یک نمونه بدون پوشش استفاده شد. نمونه ها تحت ۵۰ سیکل قرار گرفتند. هر سیکل شامل حرارت دهی درون کوره با اتمسفر هوای ساکن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت و ۱۵ دقیقه خنک شدن در هوای آزاد بود. وزن نمونه ها بعد از هر ۵ سیکل توسط ترازو اندازه گیری شد. برای تشخیص و بررسی مورفولوژی سطح نمونه های پوشش داده شده و بدون پوشش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل MV Camscan ۲۳۰۰ همراه با میکرو آنالیز گر (EDS) و ولتاژ کاری ۲۰ کیلوولت استفاده شد. برای شناسایی فازهای موجود در نمونه ها از دستگاه پراش پرتو ایکس نوع Philips، MPD، X'pert-



شکل ۱- تصویر SEM (الف) و آنالیز عنصری (ب) سطح پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

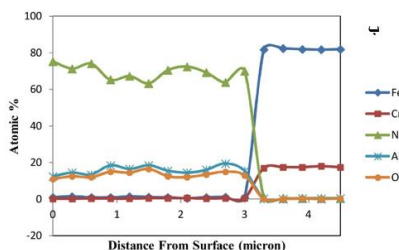
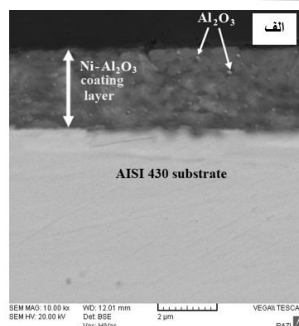


شکل ۲- آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شده بر روی فولاد AISI 430

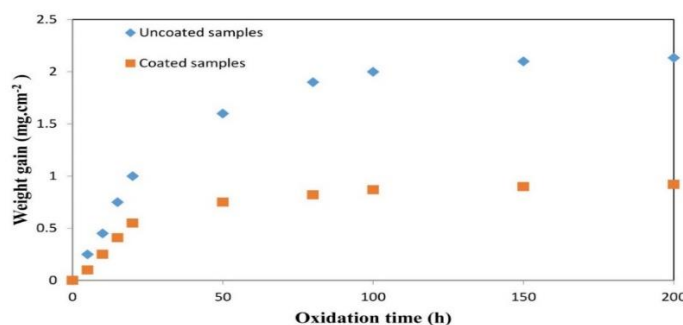
بررسی رفتار اکسیداسیون هم دما

مقایسه منحنی افزایش وزن نمونه‌های AISI 430 بدون پوشش و پوشش داده شده به عنوان تابعی از زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. تغییرات وزنی پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون، برای نمونه‌های پوشش دار 0.92 میلی گرم بر سانتی متر مربع و برای نمونه‌های بدون پوشش، 2.13 میلی گرم بر سانتی متر مربع می باشد. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش داده شده نشان دهنده بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون می باشد.

شکل ۳ تصویر SEM (شکل ۳- الف) و تحلیل EDS (شکل ۳- ب) از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده با پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی به زیرلایه داشته و هیچ گونه تخلخل و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نمی‌شود. ضخامت پوشش تشکیل شده بر روی تمام سطح زیر لایه فولادی تقریباً یکنواخت و برابر 3 میکرومتر تعیین شد.



شکل ۳ - (الف) تصویر SEM و (ب) تحلیل EDS از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده.



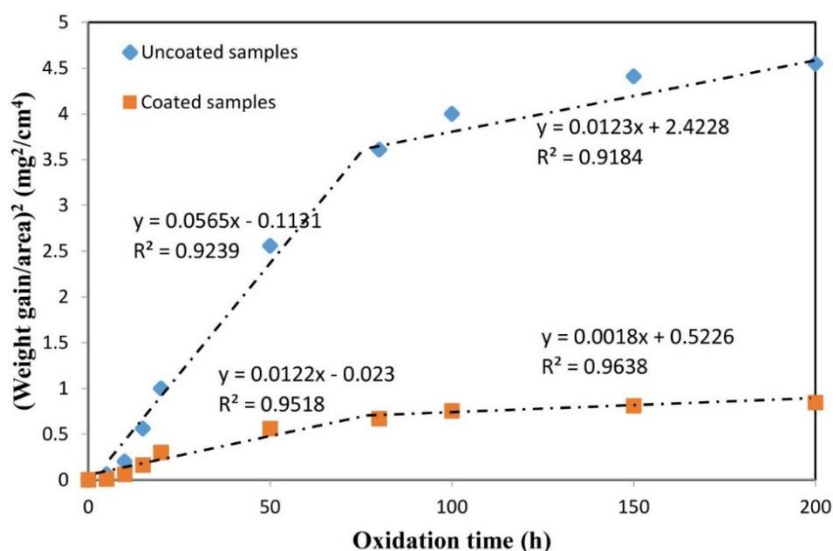
شکل ۴ - مقایسه منحنی افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده بر حسب زمان

اکسیداسیون است و به صورت متداول برای اندازه گیری مقاومت به اکسیداسیون استفاده می‌شود. با افزایش زمان اکسیداسیون افزایش وزن به صورت خطی افزایش می‌یابد. با توجه به معادله (۱) مقدار K_p برای نمونه‌های بدون پوشش تا ۸۰ ساعت اکسیداسیون، $1.55 \times 10^{-4} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ محاسبه شد. مقدار K_p برای این نمونه‌ها در محدوده ۸۰ تا ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون، $3.33 \times 10^{-4} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ محاسبه شد. همچنین مقدار K_p برای نمونه‌های پوشش دار تا ۸۰ ساعت اکسیداسیون، $3.23 \times 10^{-4} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ و در محدوده ۸۰ تا ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون، $2.77 \times 10^{-4} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ محاسبه شد. با توجه به مقادیر K_p بدست آمده سرعت اکسیداسیون نمونه‌های بدون پوشش در هر دو مرحله بیشتر از سرعت اکسیداسیون نمونه‌های پوشش دار است که نشان دهنده غیر محافظ بودن سطح در برابر اکسیداسیون است.

شکل ۵ منحنی مربع افزایش وزن نمونه‌های فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده با کامپوزیت نیکل-آلومینا به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. مربع افزایش وزن بر واحد سطح به صورت خطی با افزایش زمان اکسیداسیون افزایش پیدا می‌کند که این نشان دهنده پیروی از قانون اکسیداسیون سهمی است. قانون اکسیداسیون سهمی در معادله (۱) نشان داده شده است.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = K_p t \quad (1)$$

در معادله ۱ ΔW (mg) افزایش وزن، A (cm^2) مساحت سطح نمونه، t (s) زمان اکسیداسیون و K_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$) ثابت نرخ سهمی است و شیب نمودار خطی برابر با مقدار K_p است. ثابت نرخ سهمی یک خاصیت ذاتی آلیاژهای مقاوم در برابر



شکل ۵- مربع افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش و پوشش دار بر حسب زمان در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد

خارج رشد می‌کند. در طی اکسیداسیون‌های طولانی مدت و یا اکسیداسیون‌های دمای بالا، جای خالی کاتیونی به سمت داخل حرکت کرده و با تجمع در فصل مشترک اکسید- فلز، باعث ایجاد حفره و تخلخل در این منطقه می‌شوند و چسبندگی پوسته به زمینه را کاهش می‌دهند [۲۱].

علت متفاوت بودن نرخ افزایش وزن نمونه‌ها در ساعات اولیه اکسیداسیون نسبت به ساعات بعدی، عدم وجود لایه محافظ بر روی سطح و اکسیداسیون سریع تا تشکیل یک لایه اکسیدی پیوسته بر روی سطح است و در ادامه اکسیداسیون با افزایش زمان با تشکیل لایه اکسیدی محافظ بر روی سطح نمونه افزایش وزن نمونه‌ها سرعت کمتری پیدا می‌کند. شیب منحنی در نمونه بدون پوشش در مرحله اول، ۰/۰۱۲ می‌باشد در حالی که شیب این منحنی در مرحله دوم، ۰/۰۰۱ می‌باشد (شکل ۴). مقایسه رفتار اکسیداسیون هم دما پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ و فولاد AISI 430 در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۰۰ ساعت نشان می‌دهد که با گذشت زمان نمونه‌های بدون پوشش افزایش وزن بیشتری نسبت به نمونه‌های پوشش دار از خود نشان می‌دهند. در اکسیداسیون هم دما نرخ اکسیداسیون برای نمونه‌های بدون پوشش بیشتر از نمونه‌های پوشش دار است.

از آن جایی که ذرات آلومینا در پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان ذرات بی اثر هستند، هنگام اکسیداسیون

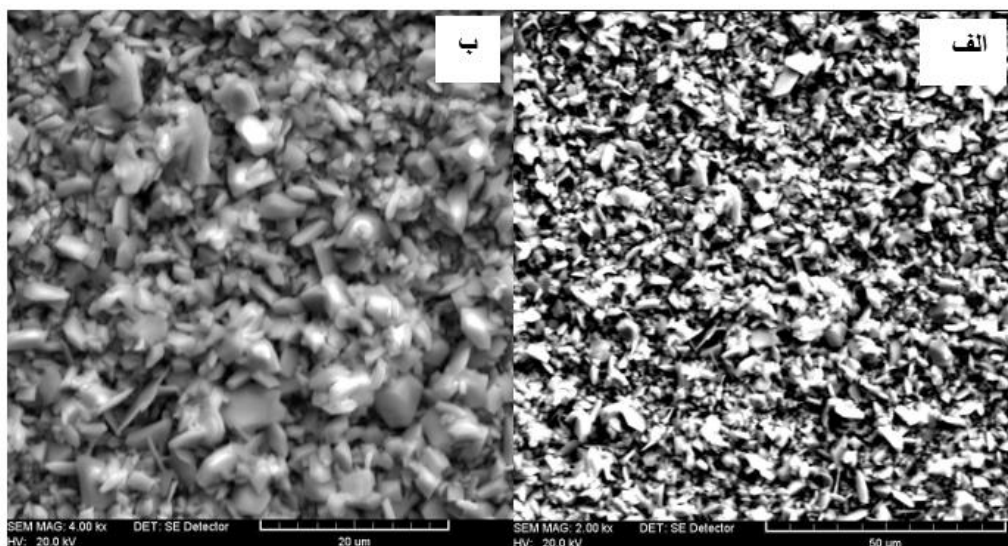
سرعت اکسیداسیون نمونه‌های بدون پوشش و پوشش دار را می‌توان به دو مرحله تقسیم نمود. در زمان‌های اولیه اکسیداسیون، اکسید آهن (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO) و اسپینل $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ تشکیل می‌شود [۱۸]. از آن جایی که این فازها دارای چگالی بالایی از عیوب هستند آنیون اکسیژن را براحتی از خود عبور می‌دهند. به همین دلیل شیب نمودار تا ۸۰ ساعت اول اکسیداسیون زیاد است و با گذشت زمان شیب نمودار کم می‌شود، زیرا با گذشت زمان کل سطح توسط پوسته‌های اکسیدی پوشانده شده و سرعت اکسیداسیون را کاهش می‌دهد. هم چنین عنصر کروم می‌تواند به طرف فصل مشترک فلز- اکسید نفوذ کرده و شرایط را برای تشکیل کرومیا (Cr_2O_3) فراهم سازد [۱۹]. از آن جایی که یون‌های آهن (Fe^{3+} , Fe^{2+}) تحریک پذیری بیشتری نسبت به یون‌های کروم دارند، فصل مشترک فلز - گاز توسط یون‌های آهن احاطه می‌شود، در نتیجه یک پوسته اکسیدی از نوع اکسید آهن در سطح بیرونی زیرلایه تشکیل می‌شود. از آن جایی که این اکسید متخلخل است، یون‌های اکسیژن می‌توانند از آن عبور کرده و شرایط را برای تشکیل کرومیا فراهم می‌شود و یک فیلم اکسیدی غنی از کروم تشکیل می‌شود [۲۰]. این پوسته از نفوذ عناصر آلیاژی دیگر به بیرون و نفوذ ناخالصی‌های گازی به داخل جلوگیری می‌کند. اکسید کروم اکسید نوع P بوده و با نفوذ کاتیون‌های کروم به سمت

در دمای بالا بر رشد پوسته اکسیدی NiO اثر می‌گذارند. هر چه مقدار نانو ذرات Al_2O_3 در رسوب بیشتر باشد، بدلیل کاهش نرخ اکسیداسیون و افزایش چسبندگی پوسته اکسیدی مقاومت به اکسیداسیون بیشتر می‌شود [۱۶]. ذرات Al_2O_3 موجود در پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان فاز ثانویه عمل می‌کنند. پوشش نانو کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ رشد لایه اکسیدی NiO را تحت تاثیر قرار می‌دهد. پوشش باعث افزایش انسجام بین دانه‌های NiO می‌شود که از جوانه زنی و انتشار ترک در مرز دانه‌ها جلوگیری می‌کند [۱۶].

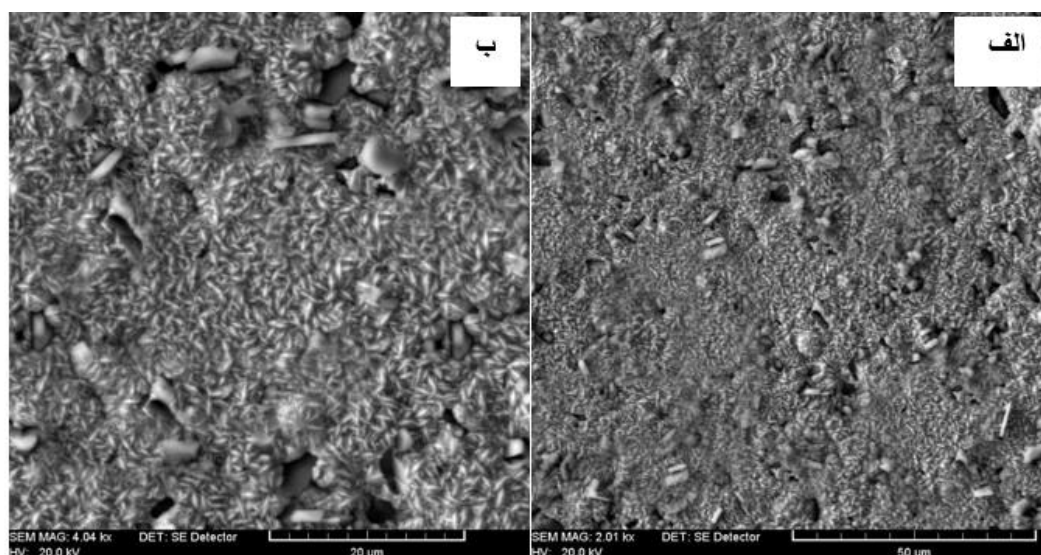
شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون پوشش (شکل ۶-الف) و نمونه پوشش دار (شکل ۶-ب) پس از اکسیداسیون تحت دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود، لایه سطحی ایجاد شده بر سطح نمونه بدون پوشش شامل فازهای Fe_2O_3 ، MnCr_2O_4 ، Mn_2CrO_4 و Cr_2O_3 می‌باشد. وجود اسپینل $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ ناشی از حضور مقدار کم منگنز در این فولاد می‌باشد. این فاز در فولادهای زنگ‌زن فریتی که مقدار کمی منگنز دارند در محدوده دمایی ۶۵۰-۸۵۰ درجه سانتی گراد مشاهده شده است. سایر محققین نیز به این نتیجه رسیدند که تشکیل فاز اسپینل بر روی لایه کرومیا به ضریب بالای نفوذ یون‌های منگنز مربوط می‌شود $(D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Cr}})$ [۲۱-۲۴]. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس از سطح فولاد AISI 430 پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد فازهای Al_2O_3 ، NiO ، NiAl_2O_4 و Fe_2O_3 را نشان می‌دهد.

شکل ۷ تصویر SEM از نمونه بدون پوشش را بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در بزرگنمایی $2000\times$ و $4000\times$ نشان می‌دهد. بر روی سطح نمونه بدون پوشش یک لایه اکسیدی سیاه رنگ تشکیل شده که در برخی از قسمت‌های آن ترک ایجاد شده است (شکل ۷-الف). پوسته تشکیل شده بر روی نمونه بدون پوشش شامل ذرات هرمی شکل با اندازه‌های ۳-۵/۵ میکرون می‌باشد. بر روی سطح نمونه‌های بدون پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد، ذرات هرمی شکل اسپینل MnCr_2O_4 و ذرات سوزنی شکلی اکسید کروم تشکیل شده است (شکل ۷-ب). این ذرات در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۲۲]. همانطوریکه در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود سطح نمونه بدون پوشش در بعضی از قسمت‌ها دچار ترک شده است. این ترک‌ها ناشی از تفاوت در ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه و اکسیدهای تشکیل شده بر روی سطح است. تشکیل اسپینل $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ و فازهای کرومیا و هماتیت بر روی سطح نمونه بدون پوشش نشان دهنده غیر محافظ بودن سطح در برابر واکنش‌های اکسیداسیون است.

شکل ۸ تصویر SEM نمونه پوشش دار را بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در بزرگنمایی $2000\times$ و $4000\times$ نشان می‌دهد. سطح نمونه پوشش دار قبل از انجام اکسیداسیون نقره‌ای رنگ بود که بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون بدون ترک خوردن به خاکستری تیره تبدیل شد (شکل ۸-الف). لایه پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد شامل ذرات هرمی شکل با اندازه‌های ۱-۶ میکرون است (شکل ۸-ب).



شکل ۷- تصویر SEM نمونه بدون پوشش اکسید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰۰ ساعت (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰، (ب) بزرگنمایی ۴۰۰۰



شکل ۸- تصویر SEM نمونه پوشش دار اکسید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰۰ ساعت (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰، (ب) بزرگنمایی ۴۰۰۰

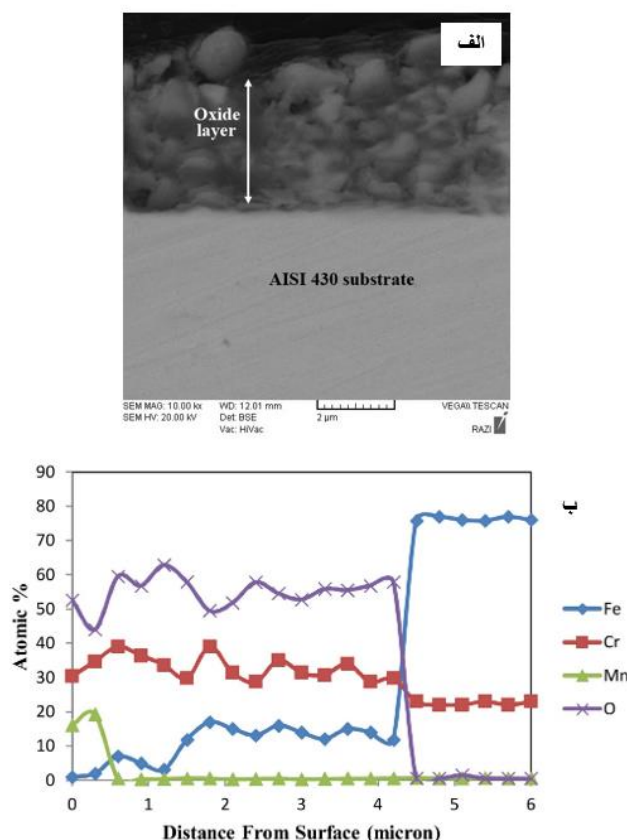
اکسیدی همانطور که در شکل ۹- الف و ب نشان داده شده است حدود ۴ میکرومتر است. تحلیل XRD تایید می‌کند که لایه داخلی اکسید کروم و لایه خارجی اکسید اسپینلی MnCr_2O_4 به علاوه مقدار کمی Fe_2O_3 می‌باشد (شکل ۶). لایه اکسید نیکل چسبندگی خوبی به لایه اکسید داخلی و نیز زیر لایه فولادی دارد (شکل ۱۰- الف).

شکل ۹ تصویر SEM و تحلیل EDS از مقطع عرضی نمونه بدون پوشش و شکل ۱۰ تصویر SEM و تحلیل EDS از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد. سطح نمونه بدون پوشش شامل یک لایه خارجی غنی از اکسید منگنز- کروم و یک لایه داخلی غنی از اکسید کروم است که با نتایج سایر محققین مطابقت دارد [۱۴ و ۲۲]. ضخامت این لایه‌های

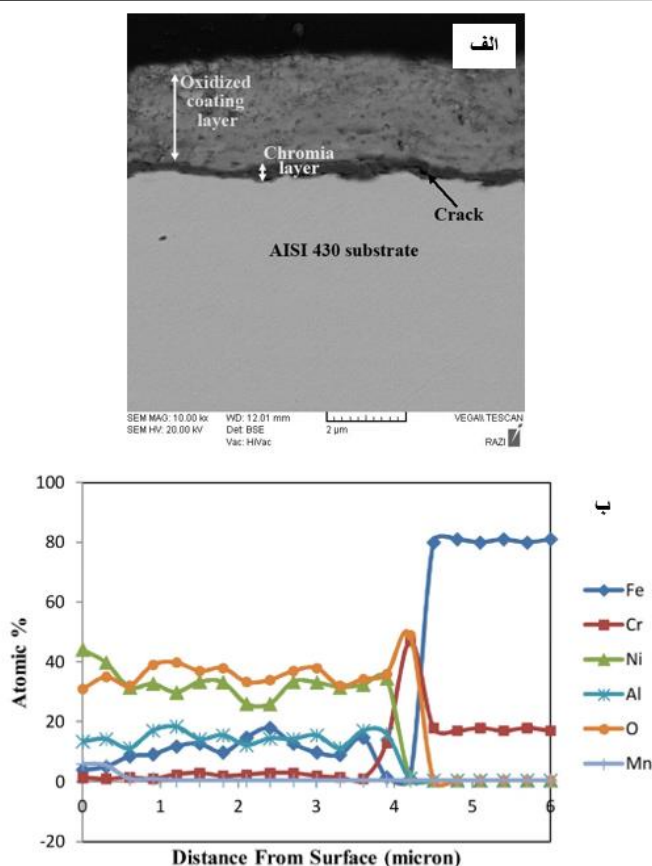
از اکسید آهن است. بنابراین لایه Cr_2O_3 در فصل مشترک پوشش و زیرلایه تشکیل می‌شود [۶ و ۱۵].

مقایسه تصاویر شکل ۹ و ۱۰ نشان می‌دهد که ضخامت لایه Cr_2O_3 تشکیل شده بر روی نمونه بدون پوشش حدود ۴ میکرومتر است، در حالی که ضخامت لایه Cr_2O_3 تشکیل شده بر روی نمونه پوشش داده شده حدود ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. بنابراین لایه پوشش نرخ رشد لایه Cr_2O_3 را به حدود یک هشتم کاهش داده است. این لایه پوشش محافظ از نفوذ کروم به سمت خارج و نفوذ اکسیژن به سمت داخل فولاد جلوگیری نموده و به همین دلیل نرخ رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 را کاهش داده است [۱۳ و ۱۷].

نفوذ عناصر در فصل مشترک پوشش و زیرلایه مسئله رایجی است. تحقیقات نشان داده است که منگنز، آهن و کروم می‌توانند از طریق مکانیزم نفوذ حجمی و از طریق مکانیزم مرزدانه در اسپینل‌های Ni و Mn-Cr در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نفوذ کنند. ابتدا همزمان با تشکیل پوشش Ni- Al_2O_3 ، نفوذ Ni از پوشش به زیرلایه و نفوذ Fe و Cr از زیرلایه به سمت پوشش رخ می‌دهد اما مقدار نفوذ این عناصر بسیار کم است. Fe و Cr در طول مراحل اولیه اکسیداسیون نیز نفوذ می‌کنند که این امر منجر به مشاهده Fe در پروفایل لایه اکسیدی بعد از اکسیداسیون شده است (شکل ۱۰ - ب). از آنجایی که انرژی آزاد منفی تشکیل اکسید کروم بیشتر از انرژی آزاد تشکیل اکسید آهن است، اکسید کروم پایدارتر



شکل ۹ - (الف) تصویر SEM و (ب) تحلیل EDS از سطح مقطع عرضی نمونه بدون پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون همدم در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.



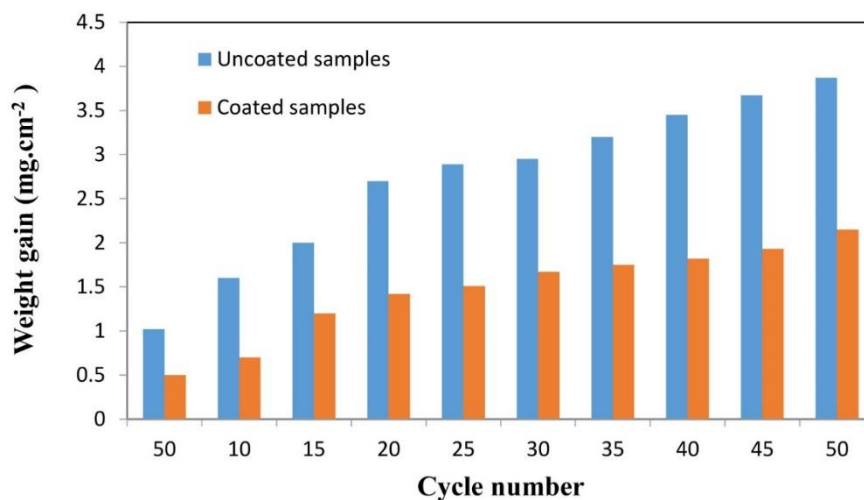
شکل ۱۰: (الف) تصویر SEM و (ب) تحلیل EDS از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمای در هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

بزرگنمایی $400\times$ از سطح نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. در این تصویر ذرات ریز اسپینل با اندازه‌های ۲-۵/۰ میکرون بر روی سطح قرار گرفته‌اند. بزرگنمایی بالاتر از مورفولوژی سطح نمونه‌های بدون پوشش (۱۲-ب) وجود ذرات هرمی شکل اسپینل $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ را بر روی سطح نمونه‌های بدون پوشش نشان می‌دهد که آسیب پذیر بودن سطح را در برابر اکسیداسیون ثابت می‌کند. این فاز در آلیاژهای Fe-Cr مانند ZMG 232 و SUS 430 که تحت اکسیداسیون سیکلی قرار گرفته‌اند نیز مشاهده شده است [۲۲ و ۲۳]. تصویر SEM یک نمونه پوشش دار بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در بزرگنمایی $200\times$ و $400\times$ در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گونه ترکی در سطح پوشش وجود ندارد (شکل ۱۳-الف). تصویر SEM نمونه پوشش دار بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون با بزرگنمایی $400\times$ حضور ذرات هرمی شکل با اندازه‌های ۵-۵/۰ میکرون را نشان می‌دهد (شکل ۱۳-ب).

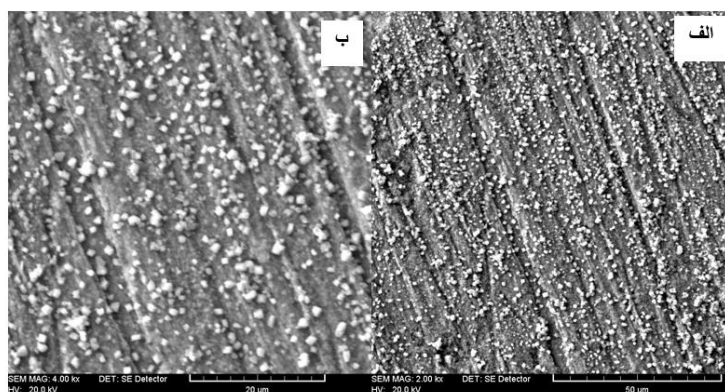
۳-۲- بررسی رفتار اکسیداسیون سیکلی

مقایسه منحنی تغییرات وزن نمونه‌های فولاد AISI 430 بدون پوشش و پوشش داده شده به عنوان تابعی از تعداد سیکل در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در تمامی سیکل‌ها نمونه‌های پوشش داده شده افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش داشتند. تغییرات وزن برای نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش بعد از ۵۰ سیکل به ترتیب $2/15 \text{ mg/cm}^2$ و $3/87 \text{ mg/cm}^2$ به دست آمد. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش داده شده نشان دهنده مقاومت بیشتر نمونه در برابر تنش‌های حرارتی است.

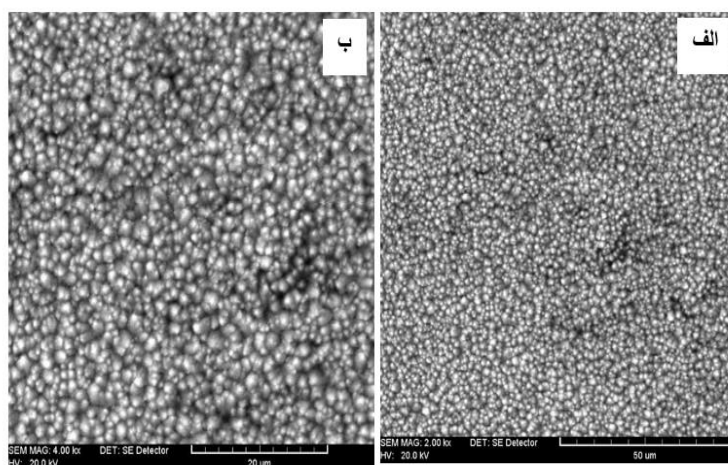
به طور کلی تشکیل فازهای ذکر شده بر روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 430 نتوانسته آن را در برابر اکسیداسیون محافظت کند. شکل ۱۲ تصویر SEM یک نمونه بدون پوشش را در بزرگنمایی $200\times$ و $400\times$ نشان می‌دهد. بر روی سطح نمونه بدون پوشش یک لایه اکسیدی سیاه رنگ تشکیل شده که در برخی از قسمت‌های آن ترک ایجاد شده است (شکل ۱۲-الف). شکل ۱۲-ب تصویر SEM با



شکل ۱۱ - مقایسه افزایش وزن نمونه پوشش دار و بدون پوشش به صورت تابعی از تعداد سیکل در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۲ - تصویر SEM از سطح نمونه بدون پوشش بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰، (ب) بزرگنمایی ۴۰۰۰



شکل ۱۳ - تصویر SEM از سطح نمونه پوشش دار بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰، (ب) بزرگنمایی ۴۰۰۰

کمتری را نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند.

مقایسه رفتار اکسیداسیون سیکلی پوشش کامپوزیتی Ni- Al_2O_3 و فولاد AISI 430 در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۵۰ سیکل نشان می‌دهد که با افزایش زمان نمونه‌های بدون پوشش افزایش وزن بیشتری نسبت به نمونه‌های پوشش دار از خود نشان دادند. نمونه‌های بدون پوشش بیشترین میزان افزایش وزن را بعد از ۵۰ سیکل در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد از خود نشان دادند. کاهش نرخ نفوذ یون‌ها توسط لایه پوشش موجب کاهش وزن کمتر این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش است.

ترک و پوسته دار شدن اکسید در تست اکسیداسیون سیکلی با توزیع تنش‌های حرارتی در پوسته اکسیدی مرتبط است. در طول گرم و سرد کردن، پوسته اکسیدی دچار تنش حرارتی می‌شود. البته پارامترهای دیگر از جمله سرعت رشد اکسید، حداکثر و حداقل دما، سرعت گرم و سرد کردن، طولانی بودن سیکل و ترکیب شیمیایی آلیاژ بر روی مقاومت به اکسیداسیون سیکلی اثر می‌گذارند [۲۱]. پوسته ترک خورده مسیرهای نفوذ را برای حرکت کاتیون‌ها و آنیون‌ها به سمت داخل و خارج فراهم می‌سازد و لایه اکسیدی با نرخ بیشتری رشد می‌کند [۱۴]. در اکسیداسیون هم دما نرخ اکسیداسیون برای نمونه‌های بدون پوشش بیشتر از نمونه‌های پوشش دار است. تمامی نمونه‌های پوشش دار افزایش وزن

نتیجه‌گیری

- پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شده بر روی فولاد AISI 430 به روش آبرکاری الکتریکی عاری از هرگونه عیب مانند حفره و ترک بود و هم چنین پوشش حاصله حاوی فازهای Al_2O_3 و Ni بود.
- مقادیر کمتر افزایش وزن در طی آزمایش اکسیداسیون هم دما، برای نمونه‌های با پوشش نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان دهنده مقاومت به اکسیداسیون بیشتر نمونه‌های بدون پوشش است. به طوری که افزایش وزن نمونه‌های با پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون 0.92 mg/cm^2 و افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش بعد از مدت زمان مشابه 2.13 mg/cm^2 بود.
- ثابت نرخ اکسیداسیون هم دما برای نمونه‌های با پوشش تا ۸۰ ساعت اکسیداسیون $1.0 \times 10^{-4} \text{ gr}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ و در محدوده ۸۰ تا ۲۰۰ ساعت $1.0 \times 10^{-4} \text{ gr}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ بود. برای نمونه‌های بدون پوشش تا ۸۰ ساعت اولیه اکسیداسیون $1.0 \times 10^{-4} \text{ gr}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ و در محدوده ۸۰ تا ۲۰۰ ساعت $1.0 \times 10^{-4} \text{ gr}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ بود. این ثابت برای نمونه‌های با پوشش کمتر از نمونه‌های بدون پوشش است.
- در اکسیداسیون سیکلی بعد از ۸۰ سیکل اکسیداسیون نمونه‌های پوشش دار افزایش وزن کمتری (2.15 mg/cm^2) نسبت به نمونه‌های بدون پوشش (3.87 mg/cm^2) از خود نشان دادند که نشان دهنده مقاومت بیشتر نمونه‌های پوشش دار در برابر تنش‌های حرارتی و اکسیداسیون سیکلی نسبت به نمونه‌های بدون پوشش است.

تشکر و قدردانی

جا دارد از استاد فقیدم جناب آقای پروفسور مرتضی زند رحیمی که دانش خود را در طول این تحقیق با من در میان گذاشتند، کمال تشکر را داشته باشم. راهنمایی و کمک او به طور قابل توجهی به من کمک کرد تا به یک حلال مستقل مسائل تبدیل شوم. یادش همیشه با من خواهد بود و صمیمانه به خانواده محترم تسلیت می‌گویم.

مراجع

- [1] Metals Handbook, Properties and Selection Iron, Steels and High Performance Alloys, forth printing, 1994.
- [2] C.H.Hsu, C.K.lin, K.H.huang, Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD (Ti,Cr)N coatings, surface & Coatings Technology Journal, Vol. 231, No. 1, 2013, Pp.380-384.
- [3] J.W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering Journal, Vol. 397, No. 1-2, 2005, Pp. 271-283.
- [4] F. Saeidpour, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Effect of ZrO_2 particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, Corrosion Science Journal, Vol. 153, 2019, Pp. 200-212
- [5] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering Journal, Vol. 348, No. 1-2, 2003, Pp 227-243.
- [6] M.Abaei, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Microstructure and oxidation of $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ composite coating on AISI 304 stainless steel, International Journal of Materials Research, Vol. 110, No. 3, 2019, Pp. 253-260
- [7] J.Li, Y.Sun, X.Sun, J.Qiao, Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania nickel nanocomposite coatings, Surface & Coatings Technology Journal, Vol. 192, No. 2-3, 2005, Pp. 331 - 335.
- [8] K.Hsu Hou, W. Hwa Hwu, S. Tsung Ke, M. Der Ger, Ni -P -SiC composite produced by pulse and direct current plating, Materials Chemistry and Physics Journal, Vol. 100, No. 1, 2006, Pp.54 -59
- [9] Z. Niu, F. Cao. Fa, W. Wang, Z. Zhang, J. Zhang, C. CAO, Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite film, Transactions of Nonferrous Metal Society of China Journal, Vol. 17, No. 1, 2007, Pp. 9-15
- [10] L. Ma, K. Zhou, Z. Li, Q. Wei, Electrodeposition of Ni-Co- Fe_2O_3 composite coatings, Central South University Technology Journal, Vol. 17, No. 2, 2010, Pp. 708-714.
- [11] X. Chen, P. Hou, C. Jacobson, S. Visco, L. De Jonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties, Solid State Ionics Journal, Vol. 176, No. 5-6, 2005, Pp.425-433
- [12] W. Wei, W. Chen, D. Ivey, Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn- Co-O system, Chemistry of Materials Journal., Vol. 19, No. 11, 2007, Pp. 2816-2822
- [13] P. Wei, X. Deng, R. Bateni, A. Petric, Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells, Corrosion Journal Vol. 63, No. 6, 2007, Pp. 529-536.
- [14] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, Solid State Ionics Journal, Vol. 183, No.1, 2011, 183, pp. 71-79.
- [15] F.Hu, K. Chan, Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform, Applied Surface Science Journal, Vol. 243, No. 1-4, 2005, Pp. 251-258
- [16] Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni- Al_2O_3 nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition, Surface & Coatings Technology Journal, Vol. 202, NO. 17, 2008, Pp. 4137-4144
- [17] S.Geng, Y. Li, Z. Ma, L. Wang, L. Li, F. Wang, Evaluation of electrodeposited Fe-Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect, Power Sources Journal, Vol. 195, No. 10, 2010, Pp. 3256-3260.
- [18] M. Landkof, A. levy, D. Boone, R. Gray, E. Yaniv, The effect of surface additives on the oxidation of chromia-forming alloys, Corrosion science Journal, Vol. 41, No. 6, 1985, Pp.344-357
- [19] E. N'Dah, S. T. Sipas, M. Hierro and F. pe'rez, f.j. Study of the cyclic oxidation resistance of Al coated ferritic steels with 9 and 12% Cr, Corrosion Science Journal, Vol. 49, No. 10, 2007, Pp.3850-3865.
- [20] I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, Initial oxidation of type 430 stainless steels with 0.09-0.9 Mn in O_2 - N_2 atmospheres at 1273 K, Corrosion science Journal, Vol. 38, No. 9, 1996, Pp.1595-1612
- [21] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, Surface & Coatings Technology Journal, Vol. 206, No. 1, 2011, Pp.75-81
- [22] J. Mah, A. Muchtar, M. Somalu, M. Ghazali, Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: A Review on Protective Coating and Deposition Techniques, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, No. 14, 2017, Pp.9219-9229.
- [23] S. Molin, Evaluation of electrodeposited Mn-Co protective coatings on Crofer22 APU steel, ceramic Technology Journal, Vol. 15, No. 2, 2018, Pp.349-360.
- [24] A. Harthoj, T. Holt, P. Moller, Oxidation behavior and electrical properties of cobalt/cerium oxide composite coating for solid oxide fuel cell interconnects, Journal of power sources, Vol. 281, No. 3, 2015, Pp.227-237.