استخدام اوكسيد الدسبيريوم (Dy_2O_3) كحاجز حراري في عملية طلاء نوع من الفولاذ المقاوم للصدأ

محمود احمد حمود رنا هشام محمود إدريس عيدان غدير

قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة الموصل

(أستلم 13/ 9 /2012 ؛ قُبل 16 /12/ 2013)

الملخص

إن الظروف الصعبة التي تعاني منها بعض المواد نتيجة ظروف عملها استوجب طلاؤها لحمايتها وزيادة أعمارها في الخدمة وعند اختيار نظام الحماية يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار ثلاثة عوامل رئيسية وهي الاستخدام وتركيب الأساس ونظام الحماية نفسه. وفي هذه الدراسة تم اختبار أنواع معينة من الطلاء الانتشاري بطريقة السمنتة (الطلاء الألوميني المنفرد، الطلاء بالحاجز الحراري) وفي درجة حرارة ($1000^{\circ}C$) وبالمدة الزمنية (2,4,6) ساعات. وتبين أن الوزن المكتسب للألمنيوم أثناء الطلاء وسمك الطلاء يخضع لقانون القطع المكافئ لكلا النوعين من الطلاءات الأمر الذي يؤكد إن عملية الطلاء تكون محكمة بعملية الانتشار وإن معدلاتهما تزداد مع زيادة درجات الحرارة. أما الاختبار فقد تم في منصهر كلوريد الصوديوم في درجة ($1000^{\circ}C$) وبطريق الدورات الحرارية كل ثلاث ساعات تخرج النماذج وتوزن ثم تعاد مرة ثانية إلى الفرن وأظهرت نتائج التقييم لهذه الطلاءات إن الطلاء المنفرد قد وفر حماية لمدة جيدة للمعدن قيد البحث في حين إن النموذج القياسي غير المطلي قد انهار خلال الدورات الأولى من الاختبار أما الطلاء بالحاجز الحراري قد وفر حماية للسبيكة طوال مدة التعرض ويعزى ذلك إلى الالتصاقية الجيدة للقسرة الأوكسيدية الواقية ($\alpha-Al_2O_3$).

الكلمات الدالة: الطلاء بالحواجز الحرارية، الطلاء الانتشاري، الألمنة التقليدية، التآكل الحار، سبائك الحديد، حماية المعادن.

The Use of Dy_2O_3 as Thermal Barrier in Aluminide Coating on One Type of Stainless Steel

Mahmood A. Hamood Rana H. Mahmood Edrees E. Kidder

Department of Physics/ College of Science/ University of Mosul

ABSTRACT

The working hard conducts that some material suffer from lead us to protect it from corrosion and give long life. When we select protective system we shall take three points, the work place, base structure and the protective system it self. In this study, we test two types of diffusion coated by cementation (Single Aluminized Coating, Thermal Barrier Coating) at ($1000^{\circ}C$) with (2,4,6 h). The up take of aluminum and coating thickness obeys the parabola rule so that the coating process obeys diffusion process and the weight gain rate increase with the temperature increased. The other objective of this study was to see the degradation behavior of the systems during thermal cycling (three hour cycles in enhanced hot – salt solution). The single aluminized has good protects while the uncoated sample failed after five cycles. The thermal barrier coating has an excellent protection during the test time because of the good adhesion of Al_2O_3 layer.

Keywords: Thermal Barrier Coating, Diffusion Coating, Iron Alloy Aluminizing, Hot Corrosion.

المقدمة

يعدّ الصلب الأوستنايتي أكثر أنواع الصلب استعمالاً نظراً لما يمتاز به من خواص ميكانيكية ومقاومة تآكل جيدتين، لذا يكثر استعماله في الصناعات البتروكيمياوية وفي التطبيقات التي تتطلب درجات حرارة عالية وعدد من أجزاء المحركات التوربينية الغازية (Mudali et al., 2004). يحتوي الصلب الأوستنايتي نوع (AISI 304) قيد البحث على (18%) من وزنه على عنصر الكروم، وإن هذه النسبة تعدّ كافية لتكوين القشرة الأوكسيدية (Cr_2O_3) الواقية من التآكسد في درجات الحرارة العالية. وتتعرض هذه القشرات إلى التساقط أثناء الدورات الحرارية بسبب اختلاف معامل التمدد الحراري مع معامل تمدد الأساس، ويستمر تكوين هذه القشرة على سطح السبيكة بعملية الاندمال (Healing) مما يؤدي إلى استنفاد عنصر الكروم من السبيكة. تحتوي هذه السبيكة على نسبة قليلة من الكربون (0.03%) تؤدي إلى تكوين كاربيدات الكروم التي تترسب عند الحدود الحبيبية فضلاً عن تكوينها مركبات كلوريدية (Cr_2Cl_3) عند استخدامها في الأوساط الحاوية على الكلور ومركباته وهذه المركبات تعمل على زيادة أخرى في استنفاد عنصر الكروم مما يؤدي إلى تناقص نسبته المثوية ومن ثم انهيار السبيكة كلياً.

ومن هنا ظهرت الحاجة إلى التغطية السطحية لهذه السبائك بهدف تحسين أدائها وزيادة مقاومتها للأجواء التآكلية دون الحاجة إلى إجراء تغييرات في تصميم السبائك وتعقيدها الصناعية.

وبالاعتماد على هذه العوامل، فإن القشرة المتكونة على السبيكة قد تكون:

I. خليطاً من الأكاسيد تكونت من عناصر مختلفة للسبيكة.

II. أوكسيداً واحداً (Single Oxide) لعنصر معين في السبيكة.

III. أوكسيداً واحداً أو أكاسيد عديدة على شكل طبقة خارجية مع أكاسيد داخلية لعناصر محددة.

فالحالة الأولى هي حالة التآكسد العام، والتي تتكون في بداية مرحلة التآكسد وتعرف بالأكسدة الوقتية أو العابرة (Transient Oxidation)، يتبعها نمو الأوكسيد الأكثر استقراراً. أما في الحالة الثانية يحدث التآكسد الانتقائي أي أن عنصراً منفرداً من عناصر السبيكة فقط سوف يتأكسد.

أما في الحالة الثالثة، وهي الأكثر شيوعاً والأكثر أهمية، فبسبب الفعالية العالية لعناصر محددة، والانتشار الداخلي للأوكسجين يسبب ترسيب أكاسيد داخل السبيكة أسفل القشرة الخارجية، أي يحدث تأكسداً داخلياً (Internal Oxidation) ومن الجدير بالذكر أن تكون الأوكسيد الداخلي يمكن أن يكون مفيداً في بعض الأحيان، فهو يمكن أن يقوي (Strengthen) السبيكة الأساس، إذا ما تكوّن عند الحدود الحبيبية للسبيكة، حيث يحد من انزلاق (Sliding) الحبيبات. إلا أن استمرارية التآكسد يتسبب في تأكسد الحبيبات نفسها ومن ثم انهيارها، (Khana, 2004).

إن طبيعة الأوكسيد المتكون يلعب دوراً هاماً في عملية التآكسد حيث أن هذا الأوكسيد قد يكون غير ثابت أو مستقر، كما هي الحال مع أوكسيد الذهب حيث أن الأكسدة لا تحدث أو قد يكون متطايراً (أوكسيد الموليبدنيوم)، (الخرجي والشريف، 1987).

Mechanism of Hot Corrosion

آلية التآكل الحار

إن التآكل الحار يعد نوعاً من أنواع التعرية التي تحصل للسبائك المعدنية نتيجة لترسبات الملوثات مثل أملاح كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) و كلوريد الصوديوم ($NaCl$) على سطح السبيكة وإن مصدر هذه الأملاح هو الهواء المشبع بالأملاح أو تكون الكبريتات أثناء احتراق الوقود وتعتمد عملية التآكل الحار بشكل كبير جداً على درجة الحرارة حيث يزداد معدل التآكل بزيادة درجة الحرارة. إن من مشاكل دراسة التآكل الحار للسبائك المختلفة المطلية وغير المطلية هي أن آلية التآكل تتغير مع الزمن لذلك فإن عوامل التآكل الحار تؤخذ كدالة للزمن (Khana, 2004).

إن دراسة التآكل الحار في منصهر كلوريد الصوديوم ($NaCl$) يتضمن دراستين، فإما أن تكون دراسة التآكل في درجات حرارية أقل من درجة انصهار ملح كلوريد الصوديوم ($810^\circ C$) أو أعلى من درجة الانصهار. وقد أشارت عدة أبحاث إلى تكون

كرومات الصوديوم (Na_2CrO_4) بعملية Oxychloridation نتيجة تفاعل الكروم أو اوكسيد الكروم مع ملح كلوريد الصوديوم والأوكسجين عندما تكون درجات الحرارة دون درجة الانصهار. إن تفاعل منصهر الملح مع المعدن الأساس والأوكسجين بعملية Oxychloridation يؤدي إلى تكوين اوكسيد المعدن وصوديوم حاوي على الأوكسجين والكلورين (Wang and He, 2002)، وهناك ثلاث اتجاهات لتفاعل الكلورين وهي:

- 1- يتحرر الى الغلاف الجوي.
 - 2- يذوب في شبكة اوكسيد الكروم (Cr_2O_3) مما يؤدي إلى زيادة فراغات الكاتيونات ويعجل في أكسدة الشبكة أو المعدن.
 - 3- يتفاعل مع الأساس مكونا كلوريد المعدن الأساس. وهي مركبات وسطية لتفاعلات chloridatio / oxidation.
- حسب قوانين الترموداينمك فان الكروم يمتلك ألفة عالية للتفاعل مع الكلورين لتكوين كلوريد المعدن بينما النيكل يكون خاملا في هذا الاتجاه ويبقى في الشبكة الأساس وان عملية تكوين الكوريدات يؤدي إلى هجرة هذه العناصر الى الخارج مخلفة مكانها فراغات في الشبكة الأساس وبالنتيجة تملأ هذه الفراغات بمنصهر الملح الموجود فضلا عن إن الحديد والكروم يذوبان في المنصهر ويتبخران نتيجة تكوين أكاسيد طيارة أو يتحدان مع الأوكسجين. ويمكن أن يتكون كلوريد المعدن وان ايونات المعدن تذوب في منصهر الملح ومن ثم تتبخر أو تنتشر إلى الخارج وتتفاعل مع الأوكسجين مكونة طبقة غير واقية non-protective duplex-layer scales. إن طبقة اوكسيد الكروم تحتل المناطق الداخلية بينما اوكسيد الحديد يظهر في الطبقات الخارجية ونتيجة لذلك تتكون فراغات تملأ من قبل منصهر الملح وكذلك النمو السريع للأوكسيد يؤدي إلى تشقق طبقة الحماية وبذلك تهرب الكلوريدات وتبقى اكاسيد العناصر في القشرة الثانوية للأساس. وبذلك فإن الطبقة الخارجية ستكون غير قادرة على منع منصهر ($NaCl$) من التغلغل إلى الداخل لذلك فان الطبقة الخارجية ستصبح عبارة عن خليط من الأكاسيد المسامية المطعمة بالأملاح، كما أنها لا تكون ذات التصاقية جيدة. ومن الجدير بالذكر فإن الفجوات تلعب دوراً مهماً في آلية التآكل الحار، حيث أن هذه الفجوات تتكون في القشرة الثانوية (Subscale) خلال مراحل التآكل كافة بسبب فعل الانتشار نحو الخارج، وغالباً ما يترسب منصهر الملح في هذه الفجوات عند السطح البيني (القشرة-المعدن)، وبفعل درجة الحرارة والزمن فان محتوى هذه الفجوات سيتغلغل إلى الداخل مما يؤدي إلى انهيار الطبقة الحامية ومن ثم فشل الشبكة.
- (Higginson et al., 2006) (Seifedine,) (2008)

Pack Cementation

السمنة

تعدّ هذه الطريقة من أوسع طرائق الطلاء الانتشاري استخداماً لما تتميز به من مميزات، فهي من الطرائق الفعالة وغير المكلفة لإنتاج طلاء ذي مقاومة للتأكسد والتآكل الحار في درجات الحرارة العالية، كما تتميز بسهولة إنجازها وملاءمتها لأنواع مختلفة من السبائك مثل (Fe- , Ni- , Co-Based)، كما ان الطلاء بهذه الطريقة يكون منتظماً ومتجانساً في السمك والتركيب، (Houngninou et al., 2003).

ففي هذه الطريقة يتم غمر الجزء المراد طلاؤه في مزيج من معدن الطلاء (المنيوم، نيكل، كروم) والمادة المنشطة وهي إحدى الهاليدات المتطايرة مثل (NH_4Cl) أو (NH_4Br) التي تقوم بنقل عنصر الطلاء من المصدر إلى الجزء المراد طلاؤه، أما (Al_2O_3) فهي تمنع تكثف المزيج حيث يوضع المزيج في بودقة مصنوعة من الألومينا ويتم إغلاقها من الطرفين وتوضع في فرن مفرغ من الهواء بهدف منع التأكسد، وتسخن إلى درجة حرارة تتراوح ما بين ($750^{\circ}C - 1150^{\circ}C$)، (Khana, 2004)؛ (Korinko et al., 2001). ويمكن من خلال هذه الطريقة إنجاز العديد من الطلاءات مثل الألمنة (Aluminizing) والكرمنة (Cromizing) والسلكنة (Siliconizing)، كما أنها تسمح باستخدام تغطيات مشتركة مثل (Cr/Al) أو (Al/Si) أو ($Cr/Al/Si$)؛ (Squillace et al., 1999).

ومن العوامل المؤثرة في نوعية الأطوار المتكونة ومواصفات طبقة الطلاء المنجزة بهذه الطريقة هي العوامل الآتية،

(Levin *et al.*, 1998):

1. مكونات المزيج المحضر.
2. تركيب السبيكة الأساس.
3. درجة الحرارة.
4. زمن المعاملة الحرارية.

إن استخدام الألمنيوم في الطلاء بطريقة السمنتة يدعى بالألمنة وتعني إشباع سطح المنتج بالألمنيوم عن طريق انتشار ذرات الألمنيوم إلى داخل المعدن المراد طلاؤه مكوناً سبيكة مختلفة تماماً عن تركيب المعدن الأساس، وهي إحدى عمليات الترسيب الكيميائي البخار (CVD) (Bayer and Wynna, 1996) فالتفاعلات الكيميائية التي تحدث خلال هذه العملية هي مشابهة لتلك الموجودة في الـ (CVD) ولكنها تختلف في أنها تجري داخل بودقة الطلاء وكذلك يكون مدى انتقال بخار معدن الطلاء قصيراً جداً من المسحوق إلى الجزء المراد طلاؤه (Tatsai and Ehuang, 2000).

Mechanism of Pack Cementation

آلية عملية السمنتة

إن آلية السمنتة تكون متشابهة لكل معادن الطلاء سواء استخدم الألمنيوم أو الكروم أم السليكون أو غيرها من معادن الطلاء. وتتضمن عملية الانتشار هذه حدوث الآليتين الآتيتين:

1. تجهيز أو نقل مادة الطلاء إلى سطح المعدن المراد طلاؤه

تتم عملية نقل مادة الطلاء إلى سطح المعدن المراد طلاؤه خلال الطور الغازي، ويشترط أن تمتلك حاملات معدن الطلاء التي هي إحدى الهاليدات المتطايرة ضغطاً بخارياً أعلى من ضغط المعدن المراد طلاؤه (Shahrer, 1994)، ويكون التفاعل مع سطح السبيكة ترسيب الألمنيوم بالشكل الآتي، (Squillace *et al.*, 1999):

حيث إن $(3 \geq Y \geq 1/3)$

إن تكوين هاليدات مادة الطلاء (AlX_n) هي الخطوة الرئيسية في نقل مادة الطلاء إلى سطح المعدن حيث إن $(X = \text{F, Cl, Br})$ ، $(n < 3)$. فعند استخدام كلوريد الألمنيوم كمادة منشطة في مسحوق الطلاء فإنها تتحلل عند درجة حرارة (427°C) نتيجة التسخين مكونة غاز الأمونيا (NH_3) و كلوريد الهيدروجين (HCl)، وهذا الأخير بدوره يتحد مع مسحوق الألمنيوم الموجود داخل البودقة مكوناً كلوريد الألمنيوم (AlCl_3) والذي بدوره يتحد مع مسحوق الألمنيوم مرة أخرى مكوناً أحادي كلوريد الألمنيوم (Monochloride) أي (AlCl)، فقد وجد أن هذا الهاليد يمثل الوسط الذي ينتقل خلاله الألمنيوم إلى سطح السبيكة عند استخدام (NH_4Cl) كمنشط في عملية الألمنة، ونظراً لأن فاعلية الألمنيوم في الخليط أعلى من فعاليته في السبيكة فسينتقل الألمنيوم مع السطح وينتشر خلاله، وبعدها سيصبح الهاليد حراً ليتفاعل مرة أخرى مع الألمنيوم وتستمر العملية لحين نفاذ الألمنيوم من الخليط. (Khana, 2004).

2. الانتشار داخل المعدن أو السبيكة الأساس

هناك عمليتان رئيستان تحدثان عند سطح السبيكة، الأولى انتشار الألمنيوم إلى داخل السبيكة الأساس، والثانية هي انتشار عنصر أو عناصر السبيكة الأساس إلى الطبقة السطحية. وكلتا هاتين العمليتين محكومتان بطاقة تكوين المركبات وانحدار التركيز. وبصورة عامة انتشار الألمنيوم (معدن الطلاء) إلى داخل السبيكة يتوقف على درجة الحرارة، زمن الألمنة وتركيز مسحوق الألمنيوم في خليط الطلاء.

Materials and Equipment

المواد والأجهزة المستخدمة

1 . سبيكة من الصلب المقاوم للصدأ (AISI- 304 Stainless Steel) تحتوي على النسب الوزنية الموضحة بالجدول (1). وقد تم تقطيع السبيكة المذكورة أعلاه إلى شرائح بأبعاد ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$).

الجدول 1: تركيب سبيكة الصلب المقاوم للصدأ (AISI 304)

Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	N	Ni	Fe
Wt. %	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18	0.1	8	Base

2. مزيج من مسحوق الألمنيوم النقي Al ومسحوق كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) كمادة منشطة وأوكسيد الألمنيوم النقي (Al_2O_3) لمنع تكتل المزيج، وبالنسب الوزنية الآتية (25%)، (5%) و (70%) لكل من (Al)، (NH_4Cl) و (Al_2O_3) على التوالي.

3. أنبوب معدني مقاوم للحرارة مفتوح من أحد الطرفين.

4. مضخة تفريغ Rotary Pump.

5. فرن كهربائي Tubular Furnace.

6. مسيطر لدرجة الحرارة Temperature Controller.

7. ميزان كهربائي حساس دقته (0.0001 gm) Electric Balance.

8. جهاز حيود الأشعة السينية XRD.

9. مجهر ضوئي مجهز بكاميرا Optical Microscope.

Sample Preparation for Coating

تهيئة العينات للطلاء

تعد عملية تهيئة العينات للطلاء من الوسائل الضرورية المهمة جداً لنجاح عملية الطلاء. فبعد عملية تقطيع السبيكة تم إجراء عملية التنعيم (Grinding) والصلق (Polishing) للعينات لإزالة الأكاسيد الموجودة على السطح باستخدام ورق التنعيم المصنوع من مادة كاربيد السيليكون وبدرجات نعومة مختلفة ابتداءً من (220) ومروراً بـ (320 و 400) لحين الوصول إلى الدرجة النهائية (1200)، تم غسل العينات بالماء المقطر ومن ثم بالميثانول لإزالة المواد الدهنية العالقة وبعدها بالأسيتون للتجفيف السريع ثم بالماء المقطر.

Single Stage Aluminide Coating

الطلاء المنفرد بالألمنيوم

تمت عملية الطلاء بالألمنيوم بمرحلة واحدة بطريقة السمنتة (Pack Cementation) التي تعتمد أساساً على عمليات الانتشار وذلك بوضع النموذج في بودقة تحتوي على مسحوق الطلاء. علماً أن عمليات الطلاء قد تمت بدرجة حرارة 1000°C وبالمُدد الزمنية (2، 4، 6) ساعة وكالاتي.

1- الطلاء بالألمنيوم بدرجة حرارة 1000°C

إن الألمنيوم المكتسب (Uptake) الناتج من عملية الألمنة يزداد مع الزمن وفقاً لعلاقة القطع المكافئ وكما في الشكل (1) مما يشير إلى أن عملية الانتشار هي التي تحكم عملية الطلاء، وكذلك علاقة سمك الطلاء الناتج كدالة للزمن والتي تخضع لقانون القطع المكافئ أيضاً. وبضم الجدول (2) معدلات الوزن المكتسب ومعدلات السمك الناتج من الطلاء للمُدد الزمنية (2، 4، 6) ساعة بدرجة حرارة 1000°C .

الشكل 1: وزن الألومنيوم المكتسب كدالة للزمن للنماذج المؤلمة فقط

الجدول 2: تفاصيل معدلات وزن الالمنيوم المكتسب للسبيكة (AISI-304) المؤلمة بدرجة حرارة (1000 °C).

Temp. °C	Coating Time (h)	Av. Weight gain (gm/cm ²)
1000	2	0.1114
	4	0.1777
	6	0.2134

وبما أن السبيكة المستخدمة قيد البحث هي ذات أساس حديد فإن طلاءها بالألومنيوم يؤدي إلى تكوين أحد أطوار المركبات الوسيطة (حديد - ألومنيوم)، وهذا ما قد حصل فعلاً فقد أظهرت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية XRD الشكل (2) تعقيدات كثيرة من حيث عدد الأطوار الناتجة ولكنها أكدت تكوين الطور الغني بالألومنيوم (Fe_2Al_5) بشكل أساسي وهذا يدل على أن الطور الأساسي المتكون لا يتغير بزيادة زمن الطلاء وإنما يتغير فقط بتغير درجة الحرارة وتركيز مسحوق الطلاء أو تركيب السبيكة الأساس، وهذا ما أكده الباحثون (Morsi et al., 2001) ؛ (Chen et al., 2003).

الشكل 2: مخطط حيود الأشعة السينية للنماذج المؤلمة في درجة حرارة (1000 °C) لمدة ساعتين

ويوضح الجدول (3) نتائج تحليل حيود الأشعة السينية للعينة المطلية لمدة نموذج لهذا النوع من الطلاء، إذ تبين من نموذج الحيود، الشكل (2)، ظهور ذروات لمركبات وسطية تعود لأطوار (حديد - ألومنيوم) مثل (Fe_2Al_5) الذي ظهر بشكل أساسي و (Fe_3Al) بذروات قوية، إلا أن هناك عدداً من الذروات الضعيفة تشير إلى وجود ما يعتقد بأنه الطور ($FeAl$)، كما أكد التحليل وجود ذروات لمركبات وسطية تعود إلى (ألومنيوم - كروم) مثل (Al_7Cr) و (Al_9Cr_4).

الجدول 3: نتائج فحص الأشعة السينية (XRD) للعينة المطلية بدرجة حرارة $1000^\circ C$ لمدة ساعتين

نوع الطور	الشدة النسبية
Fe_2Al_5	Vs
Fe_3Al	S
$FeAl$	W
Vs = very strong S = strong	W = weak

أشارت نتائج الأشعة السينية الشكل (3) إلى أن المنطقة الخارجية قد تكونت بفعل الانتشار الداخلي للألمنيوم مكونة المحلول الجامد لبعض المركبات الوسطية للحديد-ألومنيوم مثل ($FeAl$, Fe_4Al_{13} , Fe_2Al_5). يبدو من ذلك إن المنطقة الداخلية قد تكونت بفعل مساهمة الانتشار الخارجي للحديد بعد تناقص فعالية الألمنيوم وتكوين الطور (Fe_3Al) الذي أشارت إلى وجوده نتائج الأشعة السينية بذروات أقل شدة، ومن أجل استيضاح حدوث هذه الآلية فقد تم دراسة آلية الطلاء حيث تشير إلى زيادة الوزن المكتسب للألمنيوم مع الزمن خلال عملية الطلاء وفقاً لعلاقة القطع المكافئ الشكل (1). إن استنزاف الحديد من هذه المنطقة أدى إلى ترسب مركبات العناصر الأخرى للسبيكة والتي تكون قابلية ذوبانها محدودة مثل الكروم.

اختبار طلاءات الألمنيوم المنفردة المحضرة بدرجة حرارة $1000^\circ C$

Testing of Single Aluminide Coatings Prepared at $1000^\circ C$

أن الطلاءات الناتجة بالمُدَّ الزمني (2، 4) ساعة في درجة $1000^\circ C$ تعتمد على أطوار الحديد الغنية بالألمنيوم (Fe_2Al_5) و ($FeAl$) وأظهرت دراسة التآكل الحار الدوري للنماذج المؤلمنة وغير المؤلمنة بأن النماذج غير المؤلمنة فشلت بعد خمس دورات نتيجة تساقط القشرة الأوكسيدية بعد كل دورة من الدورات نتيجة تكون الأوكسيد الطيار (المتبخر) (Cr_3O_4) (Volatile Oxide) والأكاسيد سريعة النمو (NiO , Fe_2O_3) وهما السبب في انفصال القشرة الأوكسيدية الجدول (4) وذلك لانخفاض درجة انصهارهما أما النماذج المؤلمنة فقط فقد أظهر الطلاء حماية جيدة للمعدن من التآكل الحار وكما هو مبين من منحنى تغير (الوزن - الزمن) الشكل (1)، حيث لوحظ هناك نقصان بالوزن ولكن بشكل قليل الأمر الذي أدى إلى عدم انهيار السبيكة بعد 100 ساعة من الاختبار القاسي في منصهر كلوريد الصوديوم بسبب ان القشرة الأوكسيدية الواقية (Al_2O_3) ما زالت موجودة وتتمتع بالتصاقية مقبولة وهي المسؤولة عن توفير الحماية للطلاء وإن تساقطها بشكل محدود من بعض مناطق السطح الخارجي لم يؤدي إلى الانهيار الكامل. وبمقارنة نتائج كبرته هذه الطلاءات مع نتائج كبرته العينة غير المطلية نتعرف على مدى الحماية التي وفرتها هذه الطلاءات للسبيكة كما هو مبين في الشكل (3). أما النماذج المؤلمنة بوجود الحاجز الحراري فقد أثبتت كفاءة عالية جداً بسبب عدم تأثرها بهذا الاختبار.

الشكل 3: التآكل الحار للسبيكة (AISI-304) المؤلمة فقط والمؤلمة بوجود الحاجز الحراري في منصهر (NaCl) بدرجة حرارة (1000 °C).

الجدول 4: الأطوار المتكونة نتيجة الأكسدة الدورية في منصهر كلوريد الصوديوم

الأطوار المتكونة نتيجة الأكسدة الدورية في منصهر كلوريد الصوديوم بنسبة 100% (100%NaCl)						
NiCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	Cr ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	الأطوار
محتمل	ضعيف	قوي	ضعيف	وسط	قوي	الشدة

الالمنه بوجود الحاجز الحراري اوكسيد الدسبيرسيوم Dy₂O₃

إن التركيب أطلائي لا يختلف كثيرا عما هو عليه في طلاء الألومنيوم المنفرد باستثناء الفرق في السمك وظهور أطوار لعنصر Dy.

اثبت الفحص بالأشعة السينية الشكل (4) وجود الطور الأساسي لطبقة الطلاء (FeAl)، وربما وجود الطور الغني بالألمنيوم (Fe₄Al₁₃). كما كشف الفحص عن وجود أطوار متعددة من الكروم-ألومنيوم مثل (Cr₃Al₂, Cr₂Al, Cr₅Al₈) فضلا عن وجود ذرات قد تنسب للطور (DyAl) و يظهر مخطط الأشعة السينية الذرات العائدة لاوكسيد الدسبيرسيوم مما يعني إن هذا الاوكسيد قد تحلل جزئيا خلال عملية الألمنة إلى ايوناته وانتشار ايونات الدسبيرسيوم إلى داخل طبقة الطلاء واتحاده بالألمنيوم لتكوين المركب (DyAl).

الشكل 4: مخطط حيود الأشعة السينية للنماذج المؤلمة لمدة ساعتين بوجود الحاجز الحراري اوكسيد الدسبيرسيوم (Dy₂O₃).

أكسدة سبيكة الصلب الأوستينايتي (AISI-304) المؤلمة بوجود الحاجز الحراري اوكسيد الدسبيريوم (Dy_2O_3). أجريت اختبارات التآكل الحار للسبيكة بطريقة الأكسدة الدورية (Cyclic Oxidation) في منصهر (NaCl) وفي درجة (1000 °C) وأظهرت الفحوصات وحسابات فقدان في الوزن. إن طبقة الطلاء هذه اثبتت كفاءة ممتازة في مقاومة التآكل الحار، لاحظ الشكل (5) حيث لم يلاحظ أي تغير للكتلة مع الزمن طيلة فترة التعرض مما يعني عدم تساقط القشرة الأوكسيدية الواقية وهذا يدل على أن هذه القشرة تتمتع بالتصاقية جيدة.

الشكل 5: الأكسدة الدورية للسبيكة (AISI-321) المؤلمة بوجود الحاجز الحراري (Dy_2O_3) في منصهر (NaCl) بدرجة حرارة (1000 °C).

إن طبقة اوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) ما زالت موجودة على السطح بشكل قوي جدا والتي تعمل كطبقة واقية ضد التآكل. إضافة إلى وجود القشرات الأخرى مثل (Cr_3O_4)، ومن المفيد ملاحظة إعادة تكوين اوكسيد الدسبيريوم خلال عملية التعرض بعد إن كان قد اختفى خلال عملية الألمنه. وهذا يعني عدم تكون مركبات كلوريدية والتي تعتبر المسببات الرئيسية لفقدان التصاقية القشرة الواقية وتساقطها. ومن هذا يبدو إن اوكسيد الدسبيريوم يلعب دورا مهما في توفير الحماية كونه يعتبر من الحواجز الحرارية التي تقلل من تعرض الطلاء والسبيكة للحرارة كما تقلل أيضا من حدوث التبادل الانتشاري وهذا الاستنتاج الأولي قد يحتاج إلى دراسة معمقة للوصول إلى الحقائق الأخرى التي قد يؤديها هذا الأوكسيد.

الاستنتاجات و المناقشة

أن معدلات الوزن المكتسب وسمك الطلاء الناتج تزداد مع الزمن وفقاً لعلاقة القطع المكافئ لكلا الطلائين المنفرد والطلاء بالحاجز الحراري، الأمر الذي يؤكد أن عملية الطلاء تكون محكومة بعملية الانتشار. وأن معدلاتهما تزداد مع زيادة درجات الحرارة.

أظهرت نتائج تقييم هذه الطلاءات بطريقة الأكسدة الدورية في درجة حرارة 1000°C وبوجود المنصهر الملحي (NaCl)، أن الطلاء بالحاجز الحراري قد وفر حماية ممتازة للسبيكة طوال مدة التعرض (120) ساعة ويعزى ذلك إلى التحسن في التصاقية القشرة الأوكسيدية الواقية ($\alpha-Al_2O_3$) لهذا النظام الطلائي، ويلبها في الأداء الطلاء المنفرد بالألمنيوم. في حين انهارت السبيكة الاساس غير المطلية ولم تبد أية مقاومة خلال الدورات الأولى من الكبرتة، ويُرجح سبب ذلك إلى تكون مركبات كلوريدية واوكسيكلوريدية والأكاسيد الثنائية أسفل القشرة الأوكسيدية مما أدى إلى تشققها وفشل النماذج.

المصادر العربية

الخرجي، قحطان خلف محمد؛ والشريف، عبد الجواد محمد أحمد (1987). "التآكل - أسبابه - أنواعه - طرق الحماية منه". جامعة بغداد، بغداد، العراق.

المصادر الأجنبية

- Bayer, G.T.; Wynns, K.A. (1996). Aluminide steel for sulphidation corrosion resistance. *PTQ*.
- Chen, M.W.; Glynn, M.L.; Ott, R.T.; Hufnagel; Hemker, K.J. (2003). "Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings". *Acta. Materialia*, **51**, 279-294.
- Higginson, R.L.; Jeepson, M.A.E.; West, G.D. (2006). *Materials science and technology*. **22**(11), 1325.
- Hounginou, C.; Chevalier, S.; Larpin, J.P. (2003). Aluminde coatings on stainless steels by pack cementation : high temperature reactivity. *Ann. Chem. Sci. Mat.*, 175-184.
- Hounginou, C.; Chevalier, S.; Larpin, J.P. (2003). High temperature oxidation of aluminide coatings obtained by pack cementation. *Ann. Chem. Sci. Mat.*
- Khana, A.S. (2004). Introduction to high temperature oxidation and corrosion. *ASM International*.
- Korinko, P.S.; Scogin, J.H.; Clark, E.A. (2001). "Development of Aluminide Coatings for Hydrogen Isotope Permeation Resistance". U.S. Department of Energy.
- Levin, L.; Ginzburg, A.; Klinger, K.; Werber, T.; Kata/sman, A.; Schaaf, P. (1998). Controlled formation of surface layer by pack aluminization. *Surface and Coating Technology*, **106**, 209-213.
- Morsi, K. (2001). Review : reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *Materials Sci. and Engin.*, **299A**, 1-15.
- Mudali, U.K.; Bhuvaneswaran, N.; Shankar, P.; Khatak, H.S.; Raj, B. (2004). Intermetallic diffusion coating for enhanced hot-salt oxidation resistance of nitrogen-coating austenitic stainless steels. *Metallurgical and Material Transactions A*, **33A**.
- Seifedine, K. (2008). Corrosion Analysis of stainless steel. *European J. Scientific Research*, ISSN 1450- 216X, **22**(4), 508-516.
- Shahrour, K.M.N. (1994). Some aspects of chromium and silicon-aluminide on 321 stainless steel alloy. Thesis submitted to University of Mosul, College of Science.
- Squillace, A.; Bonettie, R.; Archer, N.J. (1999). The control of the composition and structure of aluminide layers formed by vapor aluminizing. *Surface and Coating Technology*, **153**, 120-123.
- Tatsia, W.; Enhuang, K. (2000). Microstructure aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel. *Thin Solid Films*, 164-168.
- Wang, C.J.; He, T.T. (2002). *Oxid. Met.* **58**, 415.