

اسپکتروسکوپی پلاسمایی پوشش های ترکیبات بین فلزی Fe - Al - Ni و Fe - Al

مهدی صالحی
دانشیار

فخرالدین اشرفی زاده
دانشیار

مرتضی شمعیان اصفهانی
دانشجوی دوره دکترا

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

تغییرات شیب غلظتی عناصر در پوشش های نفوذی Fe - Al - Ni و Fe - Al تشکیل شده بر سطح فولاد کربنی از سطح به طرف مرکز با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفته است. روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی تکنیکی ایده آل و توانا جهت بررسی شیب غلظتی عناصر در پوشش های نفوذی است و می تواند تکمیل کننده نتایج XRD و EDX باشد. استفاده از ترکیب روش های لایه برداری، XRD و EDX به منظور بررسی و شناسایی فازهای تشکیل شده در پوشش های ضخیم، وقت گیر، مشکل و از دقت پایینی برخوردار است. روش GDOS با توجه به نرخ پراکنش بالای آن، توانایی آنالیز کلیه عناصر و سایر مزایای مربوطه، روشی آسان و سریع به منظور بررسی لایه های نفوذی تشکیل شده بر سطح نمونه های پوشش داده شده می باشد. بررسی پوشش های مزبور توسط اسپکتروسکوپی پلاسمایی بیانگر نفوذ متقابل Fe و Al در فصل مشترک پوشش و زمینه و همچنین نفوذ سربالایی C، Si و Ni می باشد.

Glow Discharge Optical Spectroscopy of Fe-Al and Fe-Al-Ni Intermetallic Coatings

F. Ashrafizadeh
Associate Professor

M. Salehi
Associate Professor

M. Shamanian
Ph.D. Student

Department of Materials,
Isfahan University of Technology

Abstract

The chemical compositional gradient of the elements in Fe-Al and Fe-Al-Ni coated carbon steel substrate has been analysed by the GDOS technique. The GDOS proved to be an ideal technique which can be used to study the depth profile concentration in relatively thick diffusion coating with much improved analytical speed.

The analysis reveals that the Al, Fe elements interdiffuse inversely at the coating substrate interface. Furthermore, these results indicate diffusion elements such as C, Si, Ni are mainly controlled by up - hill diffusion mechanism.

سیستم GDOS امروزه یکی از پیشرفته‌ترین دستگاه‌های آنالیز شیمیایی محسوب می‌گردد که قادر به آنالیز تغییرات عناصر در لایه‌های نازک، در فصل مشترک لایه با زیر لایه و در حجم می‌باشد [۱-۳]. در کار تحقیقاتی حاضر روش GDOS به منظور بررسی پوشش‌های نفوذی ترکیبات بین فلزی Fe-Al و Fe-Al-Ni تشکیل شده بر سطح فولاد ابزار کربنی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه‌هایی از فولاد ابزار کربنی C 60 W (شماره استاندارد 1.1740) پس از سنباده زنی و اسیدشویی تحت عملیات پوشش دهی قرار گرفتند. به منظور تشکیل ترکیبات بین فلزی Fe-Al از روش پودر فشرده همراه با آنیل نفوذی استفاده گردید [۴-۵] و برای تشکیل ترکیبات بین فلزی Fe-Al-Ni ابتدا بر روی تعدادی از نمونه‌های فولادی پوشش نیکلی به ضخامت‌های ۲۰ و ۴۰ μm به روش الکتروپلیتینگ ایجاد شد و سپس فرآیند آلومینایزینگ همراه با آنیل نفوذی در دما و زمان‌های مختلف انجام گردید [۴-۵]. پس از عملیات پوشش دادن و نفوذ آزمایش‌های متالوگرافی، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروآنالیز (EDX) و اسپکتروسکوپی پلاسمایی (GDOS) به منظور شناسایی فازها و ساختار انجام گرفت.

مکانیزم کار دستگاه GDOS در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]. نمونه در یک محفظه کم فشار به عنوان کاتد قرار گرفته و گاز آرگون وارد محفظه می‌شود. با اعمال یک ولتاژ نسبتاً بالا بین آند و کاتد (۵۰۰ تا ۱۰۰۰ V)، گاز آرگون یونیزه شده و یون‌های شتابدار آن نمونه را بمباران می‌نمایند. در نتیجه این امر اتم‌های هدف از سطح جدا گردیده و به دنبال آن در هاله پلازما برانگیخته می‌شوند. کنده شدن اتم‌های هدف منجر به ایجاد حفره‌هایی می‌گردد که توسط میکروسکوپ الکترونی و یا حتی میکروسکوپ نوری قابل رؤیت می‌باشند. الکترون‌های حاصل از اتم‌های برانگیخته شده مزبور توسط مجموعه‌ای از آینه‌های مسطح و مقعر، کانونی و هدایت گردیده و گسیل آنها به صورت متصل به یک اسپکترومتر صورت می‌گیرد. سپس الکترون‌ها به صورت تک رنگ به یک تکثیر کننده فوتون هدایت می‌شوند. بالاخره بعد از طی مراحل مختلفی آنها به

صورت طول موج‌های متعدد به دستگاه ثبت ارسال و در آنجا به صورت شدت نسبی بر حسب طول موج و یا شدت نسبی بر حسب زمان نشان داده می‌شوند. لذا بر این مبنا که شدت هر طیف مشخصی از یک عنصر هدف متناسب با دانسیته آن عنصر در ناحیه ایست که تحت پلازما قرار گرفته، در نتیجه درصد وزنی آن عنصر مشخص می‌گردد، همچنین با مشخص بودن نرخ پراکنش می‌توان محور افقی (زمان) را به صورت فاصله از سطح نمونه در جه بندی نمود. نرخ پراکنش بستگی به ولتاژ، جریان و ترکیب شیمیایی نمونه داشته و معمولاً بین ۱۰-۱ $\mu\text{m}/\text{min}$ است [۶]. در جدول ۱ توانایی‌های GDOS با چند روش آنالیز سطحی دیگر مقایسه شده است [۷].

- روش GDOS در مقایسه با سایر روش‌ها دارای مزایا و معایب زیر می‌باشد [۸]:
- توانایی آنالیز کلیه عناصر (حتی H, N, O).
- عدم نیاز به خلاء بالا.
- سهولت روش و سریع بودن آن.
- هزینه‌های اولیه و راه‌اندازی کمتر در مقایسه با سایر روش‌ها.
- توانایی بررسی سریع پروفیل غلظتی در لایه‌های نازک در حد نانومتر تا لایه‌های ضخیم در حد چند ده میکرومتر.
- استفاده در محیط‌های صنعتی به منظور بررسی کیفیت.
- هیچگونه اطلاعاتی در رابطه با باندهای شیمیایی نمی‌دهد.
- عدم امکان اندازه‌گیری مستقیم عمق پراکنش یافته.
- نمونه بایستی هادی یا نیمه هادی باشد، با توسعه‌های اخیر در روش (r.f glow discharge) آنالیز مواد غیر هادی نیز امکان پذیر است.

۳- نتایج و بحث

بررسی سطح مقطع متالوگرافی نمونه‌های فولادی که فقط آلومینایز شده‌اند، نشان می‌دهد که بر سطح آنها لایه‌هایی از ترکیبات بین فلزی Fe-Al با ضخامت مجموعاً ۱۱۰ μm تشکیل گردیده است، ساختار میکروسکوپی مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس با استفاده از تکنیک لایه برداری بر روی هر سه لایه تشکیل شده بر سطح انجام

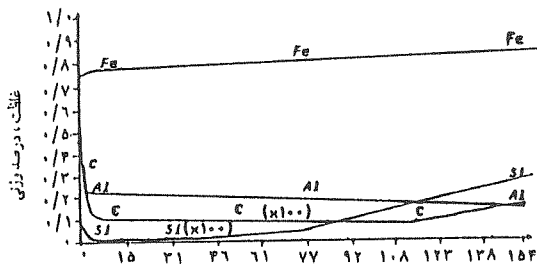
گرفت. نتایج آزمایش‌ها بیانگر تشکیل Fe_2Al_5 در لایه اول و $FeAl$ و Fe_3Al در لایه‌های بعدی می‌باشد. همین نمونه با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که غلظت Al و Fe در حد فاصل لایه اول به نسبت ۵۰ درصد وزنی Al و ۵۰ درصد وزنی Fe می‌باشد که مناسب جهت تشکیل Fe_2Al_5 می‌باشد (با مقایسه با دیاگرام فاز). پس از آن افت شدیدی در غلظت Al مشاهده می‌گردد که باتوجه به تغییرات غلظت Al و Fe و مقایسه آن با دیاگرام فاز $Fe-Al$ معلوم می‌شود که لایه‌های بعدی بایستی $FeAl$ و Fe_3Al باشند. تشکیل ترکیب بین فلزی Fe_2Al_5 بر سطح نمونه‌های آلومینایز شده و همچنین شیب تغییرات شدید در غلظت Al و Fe در فصل مشترک پوشش - زیر لایه که سبب ایجاد شیب تغییرات شدید در پروفیل سختی می‌گردد، بیانگر لزوم استفاده از عملیات آنیل نفوذی بر روی نمونه‌ها می‌باشد. پس از فرآیند آلومینایزینگ نمونه‌های فولادی، به منظور تشکیل ترکیبات بین فلزی مناسب بر سطح، تحت عملیات آنیل نفوذی به مدت ۳۰ ساعت در دمای $900^\circ C$ قرار گرفتند. انجام آزمایش‌های پراش پرتو ایکس بیانگر تشکیل $FeAl$ در لایه اول و Fe_2Al_5 در لایه دوم می‌باشد. همین نمونه با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که انجام عملیات آنیل نفوذی علاوه بر افزایش عمق نفوذ، سبب کاهش غلظت Al و Fe می‌شود. از مقایسه آن با دیاگرام $Fe-Al$ چنین استنباط می‌شود که تا عمقی حدود $100\mu m$ نسبت Al به Fe در گستره لازم جهت تشکیل $FeAl$ است و از عمق $100\mu m$ تا $250\mu m$ این نسبت در محدوده مناسب برای تشکیل Fe_3Al می‌باشد. نفوذ متقابل آهن و آلومینیوم نقش مهمی را در چسبندگی پوشش به زیر لایه ایفا می‌نماید. مشاهده تغییرات غلظت کربن و سیلیسیم در فواصل نزدیک به سطح نشان دهنده تمایل کربن و سیلیسیم برای انباشته شدن در سطح می‌باشد. پدیده حرکت یک عنصر در خلاف شیب غلظتی خود به «نفوذ سربالایی»^(۱) موسوم بوده و در سیستم $Fe-C-Si$ مشاهده گردیده است [۹].

سطح مقطع متالوگرافی نمونه فولادی که پس از ایجاد $20\mu m$ پوشش نیکلی آن در دمای $1050^\circ C$ آلومینایز شده، بیانگر آن است که پوشش حاصل از دو لایه تشکیل شده که در مجموع ضخامتی در حدود

$250\mu m$ دارد. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس با استفاده از تکنیک لایه برداری بر روی هر دو لایه انجام گرفت که نتایج حاصل بیانگر تشکیل $NiAl$ در لایه اول و $FeAl$ در لایه دوم می‌باشد. همین نمونه با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۵ نشان داده شده است. باتوجه به تغییرات غلظت Al ، Fe و Ni تا حدود $100\mu m$ و مقایسه آن با دیاگرام‌های فاز $Al-Ni$ و $Fe-Al-Ni$ نتیجه می‌گردد که لایه اول ترکیب بین فلزی $NiAl$ خواهد بود. همچنین تغییرات غلظت Al و Fe از عمق $100\mu m$ تا $250\mu m$ و مقایسه آن با دیاگرام فاز $Fe-Al$ بیانگر تشکیل $FeAl$ در لایه دوم می‌باشد. شیب غلظتی آرام در پوشش‌های نفوذی تشکیل شده بر سطح فولاد سبب ایجاد شیب سختی آرام گردیده است و بنابر این پوشش‌های مزبور از چسبندگی مناسبی با زمینه برخوردارند. تشکیل ترکیب بین فلزی $AlNi$ در اولین لایه بیانگر نفوذ به طرف خارج نیکل در طی فرآیند آلومینایزینگ در دمای $1050^\circ C$ می‌باشد که با توجه به نحوه تغییرات غلظت Ni در لایه نفوذی (شکل ۵) نفوذ به طرف خارج نیکل کاملاً مشهود می‌باشد [۱۰]. تغییرات غلظت کربن و سیلیسیم نیز بیانگر تمایل کربن و سیلیسیم برای انباشته شدن در سطح می‌باشد.

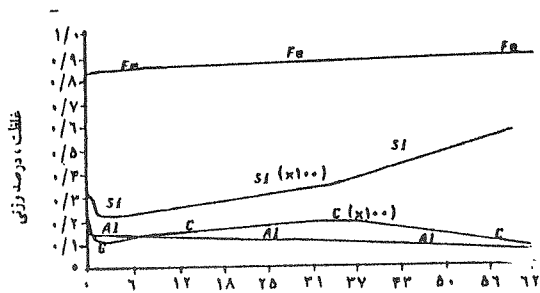
۴ - نتیجه گیری

- در این پژوهش نتایج زیر حاصل گردید:
- ۱ - روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی (GDOS) روشی توانا به منظور بررسی تغییرات غلظت عناصر در پوشش‌های نفوذی می‌باشد.
 - ۲ - با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی بررسی شیب غلظتی عناصر به طور پیوسته در لایه‌های نفوذی امکان پذیر است.
 - ۳ - در طی فرآیند آلومینایزینگ همراه با آنیل نفوذی بهینه ساختار دو لایه‌ای متشکل از ترکیبات بین فلزی $Fe-Al$ بر سطح نمونه‌های فولادی آلومینایز شده و ساختار دو لایه‌ای متشکل از ترکیبات بین فلزی $Fe-Al-Ni$ بر سطح نمونه‌های فولادی که پس از ایجاد پوشش نیکلی بر سطح آنها آلومینایز شده‌اند، تشکیل می‌گردد. بررسی جزئیات پوشش‌های حاصل با استفاده از روش اسپکتروسکوپی پلاسمایی به نحو بسیار عالی امکان پذیر است.
 - ۴ - بررسی نتایج حاصل شده بیانگر نفوذ متقابل Al و



فاصله از سطح، میکرومتر

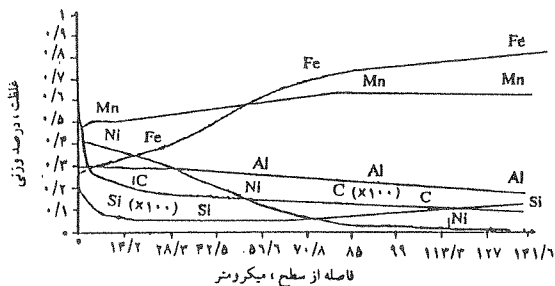
(الف) از سطح تا عمق ۱۴۱ μm



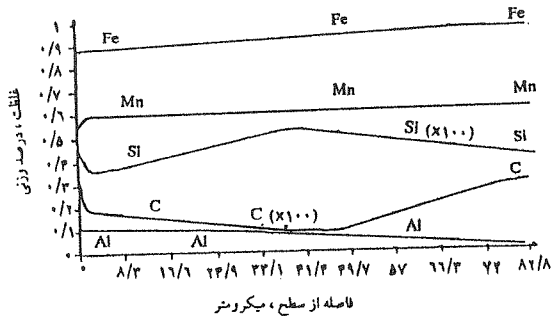
فاصله از سطح، میکرومتر

(ب) از عمق ۱۴۱ μm تا حدود ۲۲۴ μm

شکل (۲) نمودار تغییرات غلظت عناصر در پوشش های نفوذی آلومینیم تشکیل شده بر سطح نمونه فولادی که پس از آلومینایزینگ به مدت ۳۰ ساعت آنیل نفوذی شده است.



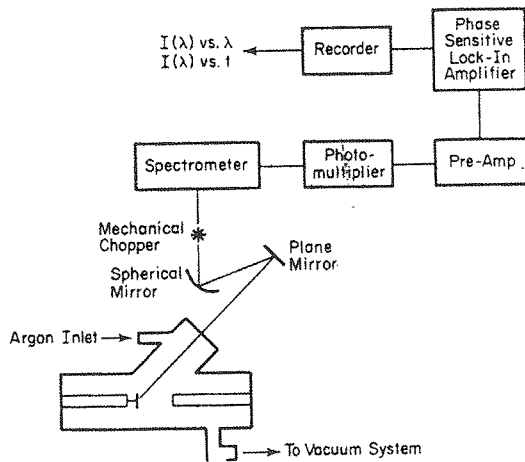
(الف) از سطح تا عمق ۱۴۱ μm



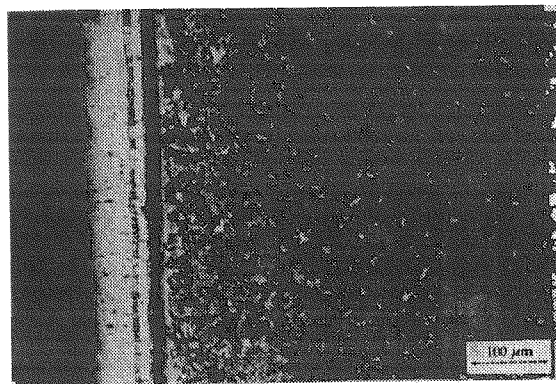
(ب) از عمق ۱۴۱ μm تا حدود ۲۲۴ μm

شکل (۵) نمودار تغییرات غلظت عناصر در پوشش های نفوذی آلومینیم-نیکل تشکیل شده بر سطح نمونه فولادی که پس از ایجاد ۲۰ μm پوشش نیکلی بر سطح آن در دمای ۱۰۵۰ °C آلومینایز شده است.

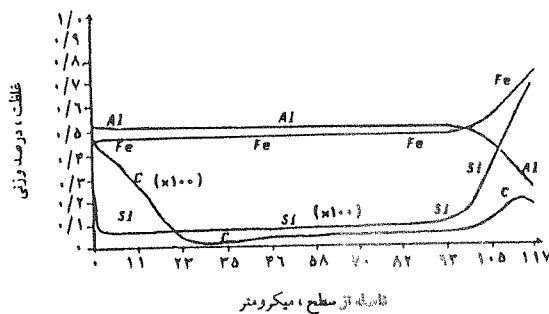
Fe در فصل مشترک پوشش - زیر لایه و نفوذ به طرف خارج Si, C و Ni می باشد.



شکل (۱) نمایش شماتیک مکانیزم آنالیز در سیستم GDOS [۴].



شکل (۲) ریز ساختار پوشش های نفوذی آلومینیم بر روی فولاد.



فاصله از سطح، میکرومتر

شکل (۳) نمودار تغییرات غلظت عناصر در پوشش های نفوذی آلومینیم تشکیل شده بر سطح فولاد آلومینایز شده.

جدول (۱) مقایسه تکنیک های آنالیز سطوح [۷].

Parameter	Technique				
	AES	XPS	RBS	SIMS	GDOES
Excitation	electrons	X-rays	ions	ions	ions
Emission	electrons	electrons	ions (E)	ions (m/e)	hv (optical)
Typical information depth (nm)	1	1	1-1000	0.6	10
Lateral resolution	15 nm-30 μm	5 μm-10 mm	1 mm	50 nm-10 mm	1 mm-10 mm
Detect limit	0.1 at%	0.1 at%	0.1 at%	1 ppb-10ppm	1 ppm
Detect elements	All except H, He		All except H	All	All
Chemical bond	yes	yes	no	yes	no

زیر نویس ها

1 - Uphill Diffusion

مراجع

- [1] T. Bell and Y. Sun, Proceeding of the 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering, IFHT 95, Isfahan, IRAN (1995), pp. 21.
- [2] J. E. Greene and J. M. Whelan, J. Appl. Phys. 1973, Vol. 44, No. 9 . pp. 2509.
- [3] M. Y. Al-Jaroudi et al., Thin Solid Films, 1991, pp. 195.
- [۴] مرتضی شمعیان اصفهانی، مهدی صالحی و فخرالدین اشرفی زاده، سمپوزیوم فولاد ۷۵، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۳ الی ۵ مهر ماه ۱۳۷۵، صفحه ۳۸۶.
- [۵] مرتضی شمعیان اصفهانی، مهدی صالحی، فخرالدین اشرفی زاده، نشریه علمی - پژوهشی امیرکبیر، سال نهم، شماره ۳۴، ۱۳۷۶، صفحه ۱۳۷.
- [6] A. Bengtson, Spectrochim, Acta, 1994, 49B, pp. 411.
- [7] S. Hofman, in ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, 1994, pp. 669.
- [8] Glow Discharge Spectroscopies, Ed. R. K. Marcus, Plenum Press, New York, 1983.
- [9] P. Shewman, Diffusion in Solids, 1989, USA, TMS.
- [10] R. Pichoir, Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, 1978, Applied Science Publishers.