

# تشکیل پوشش آلومیناید نیکل اصلاح شده با سیلیسیم به روش فرآیند تک مرحله‌ای اکتیویته بالا – دما بالا بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل

احسان حسین خان نژاد<sup>۱\*</sup>، بهروز قاسمی<sup>۲</sup>، کریم زنگنه مدار<sup>۳</sup>، یوسف علی‌زاد فرزین<sup>۱</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه سمنان ehsanhkhani66@gmail.com

۲- استادیار دانشکده مهندسی مواد دانشگاه سمنان bghasemi@semnan.ac.ir

۳- دانشیار دانشگاه مالک اشتر تهران

## Formation of Si-modified Nickel-Aluminide coating applied throughout a single step high activity-high temperature process on Nickel base superalloy

E. Hosseinkhan Nejad<sup>1\*</sup>, B. Ghasemi<sup>2</sup>, K. Zangenehmadar<sup>3</sup>, Y. Alizad Farzin<sup>1</sup>

1-MSc, department of Metallurgy and material engineering, Semnan University, E-Mail: ehsanhkhani66@gmail.com

2-Assistance professor, Faculty of Metallurgy and material science, Semnan University. E-Mail: bghasemi@semnan.ac.ir

3-Associate professor, Malek Ashtar University

### چکیده

در این پژوهش خواص پوشش آلومیناید نیکل اصلاح شده با سیلیسیم بر روی سوپر آلیاژ اینکونل ۱۰۰ با استفاده از آلومینایزینگ اکتیویته بالا – دما بالا تک مرحله‌ای بررسی شده است. این پوشش در زمان‌های ۱ و ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C با استفاده از مخلوط پودری ۵ و ۱۰ درصد وزنی Al و Si به همراه آلومینا و فعالساز  $NH_4Cl$  ایجاد گردید. بررسی ریزساختار، توزیع فاز و ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی مجهز به EDS/WDS و شناسایی فاز به وسیله XRD انجام گرفت. نتایج نشان داد با استفاده از فرآیند اکتیویته بالا-دما بالا تک مرحله‌ای رسوب Al و Si امکانپذیر است، به طوری که با کاهش Al و Si در مخلوط پودری از ۱۰ به ۵ درصد وزنی عمق منطقه غنی از سیلیسیم از ۵۰ به ۲۰  $\mu m$  کاهش مییابد. همچنین در مدت ۱ ساعت با استفاده از مخلوط ۱۰ درصد وزنی، فاز NiAl هایپراستوکیومتری با آلومینیم بیش از ۵۰ درصد اتمی و در مدت ۱ و ۳ ساعت با مخلوط ۵ درصد وزنی، فاز NiAl هیپوستوکیومتری با آلومینیم کمتر از ۵۰ درصد اتمی تشکیل می‌گردد. نتایج میکروسختی نشان داد سختی پوشش از ۴۴۹ VHN در زیرلایه تا ۱۰۰۳ VHN در منطقه نفوذ درهم در اثر حضور کاربیدهای سخت با ترکیبهای پیچیده افزایش مییابد. واژه‌های کلیدی: سمانتاسیون جعبه‌ای، اصلاح شده با سیلیسیم، سوپر آلیاژ اینکونل ۱۰۰، اکتیویته بالا، آلومینایزینگ.

### Abstract

In this research properties of Single-Step High temperature-High activity Si-modified Nickel Aluminide coating on superalloy Inconel 100 at 1000 and 1100°C have been investigated. Si-modified NiAl coating were prepared using 5 and 10 percent mass of Al and Si powders as well as  $Al_2O_3$  and  $NH_4Cl$  activators. Microstructure, phase distribution and coating composition of as-coated specimens were analyzed by using OM, SEM equipped with EDS/WDS and XRD. The results showed that co-precipitation of Al and Si using Single-Step High Temperature-High Activity process can be achieved. By reducing Al and Si amount in the pack from %10 to %5 in mass, the coating depth enriched by Si decrease from 50 to 20  $\mu m$ . In 1 hour, With %10 in mass pack hyperstoichiometric NiAl phase with more than %50 at of Al was formed while after 1 and 3 h aluminizing with %5 in mass pack, hypostoichiometric NiAl phase with less than %50 at of Al was formed. Micro hardness test results have shown that hardness of formed surface coating varies from 449 VHN in substrate to 1003 VHN in interdiffusion zone duo to presence of various carbides with complex composition.

**Keywords:** pack cementation, Si-modified, Inconel 100 superalloy, high activity, Aluminizing.

(کد: ۹۱۱۰۶۲)

## مقدمه

در مواد یکپارچه تامین و بهبود هم زمان خواص سطحی و حجمی بسیار دشوار است (Rafeei, Rastegari, Arabi, 2010, p.206). ترکیبات بر پایه آلومیناید نیکل ساده و آلومیناید نیکل اصلاح شده با پلاتین را می‌توان به عنوان پوشش‌های نفوذی اعمال شده بر روی قطعات از جنس سوپرآلیاژهای پایه نیکل یا پایه کبالت مورد استفاده قرار داد (Mohamadi and hagni 2008, p.669. pomeroy, 2005, p.223. Swadzba) روش سمانتاسیون جعبه‌ای از نیازهای اولیه برای قطعات به کار رفته در دمای بالا مانند پره‌های توربین به شمار می‌رود (Goward and can- non, 1988, p.150). مطالعات زیادی در مورد واکنش‌های شیمیایی شکل گرفته در بسته پودری به کمک نرم‌افزارهای شبیه‌ساز ترمودینامیکی (Jacobson, 1992, p.33. Sivakumar and siegel, 1976, p.1073. Kung, ) و ریزساختار پوشش‌های آلومیناید نیکل با استفاده از فرآیند سمانتاسیون جعبه‌ای انجام گرفته است (Wolmer and et al, 2003, p.83. Xiang, Burnell, Datta, 2003, p.5673. Dutta and et al, 2011, p.31). از جمله خواص پوشش‌های آلومیناید نیکل می‌توان به نقطه ذوب بالا، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی مناسب، خواص مکانیکی عالی در محیط‌های خشن و چگالی کم اشاره نمود. به همین منظور این مواد به عنوان مواد پایدار در کاربردهای دما بالا شناخته می‌شوند (Dey, 2003, p.248). از طرف دیگر افزودن مقادیر کافی از عناصر آلیاژی سیلیسیم (Si) (Zheng and et al, 1991, p.39. Swadzba, Lucjan, 1994, p.619) کروم (Cr) (Xiang and et al, 2009, p.1225)، هافنیم (Hf) (Gao and et al, 2013, p.57)، روتتیوم (Ru) (Bai Bo and et al, 2013, p.2721) و ایتریوم (Y) (Zhao, Xiongcheng and Chungen, 2014, p.223) به پوشش ایجاد شده جهت افزایش مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی قطعات ضروری است. استفاده از فرآیند سمانتاسیون جعبه‌ای شرایط را برای رسوبدهی هم زمان عناصر آلیاژی سیلیسیم، کروم و هافنیم برای ایجاد پوشش محافظ با خواص عالی فراهم می‌کند. محققین تاکنون شرایط ترمودینامیکی مورد نیاز برای رسوب آلومینیم و سیلیسیم بر روی آلیاژهای مختلف را با استفاده از فرآیند مرسوم اکتیویته بالا دو مرحله‌ای مطابق با استاندارد PWA73 و استفاده از آلیاژ یونکتیک Si12%-Al و فرآیند اکتیویته پایین تک مرحله‌ای به کمک نرم‌افزارهای مختلف شبیه‌ساز ترمودینامیکی نظیر ترموآک مورد ارزیابی قرار داده‌اند (Arabi and et al, 2008, p.39. Kircher, McMordie and et al, 2006, p.2475). Brossard and et al, 2006, p.2475) و خواص اکسیداسیون و خوردگی داغ آن‌ها را با دیگر پوشش‌های آلومینایدی

جدول ۱- مشخصات شیمیایی مواد پودری استفاده شده.

مورد مصرف	نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده-خلوص
سمانتاسیون جعبه‌ای	پودر سیلیسیم	Si	99.9%-Sigma Aldrich
	پودر آلومینیم	Al	99%-Merck
	کلرید آمونیوم	NH <sub>4</sub> Cl	99%-Merck
	آلومینا	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	آلمانی-99%

ساده، آلومیناید نیکل اصلاح شده با کروم مقایسه کرده‌اند (Wu and et al, 2011, p.496. Wang, Liang, Chen and Leu, 2003, p.27).

در پژوهش حاضر علاوه بر روش‌های مرسوم و متداول دما پایین- اکتیویته بالا (LTHA) دو مرحله‌ای و دما بالا- اکتیویته پایین (HTLA) تک مرحله‌ای، از فرآیند آلومینایزینگ اکتیویته بالا - دما بالا (HTHA) تک مرحله‌ای استفاده گردید. از طرف دیگر استفاده از پودرهای خالص از نقطه نظر امکان کنترل ترکیب بسته و خواص پوشش رسوبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین ریزساختار، توزیع عناصر آلیاژی، سختی پوشش، مورفولوژی لایه‌های محافظ پوشش آلومیناید نیکل اصلاح شده با سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش پژوهش

### آماده سازی نمونه سوپر آلیاژ

در این پژوهش سوپر آلیاژ پایه نیکل ریخته‌گری شده اینکونل ۱۰۰ با ترکیب شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) Mn1/0, 5Al, Ti, 1Fe+1V و 10 Co و 53Mo+14/6Cr به منظور ایجاد سطوحی یکنواخت نمونه‌ها در ابعاد ۳×۱۰×۱۰ mm با استفاده از وایرکات بریده شدند و با استفاده از سنباده تا شماره ۱۲۰۰ پولیش گردیدند. در نهایت با استفاده از امواج التراسونیک در حمام استون- اتانول چربی‌های احتمالی بر روی سطح نمونه‌ها حذف گردیدند.

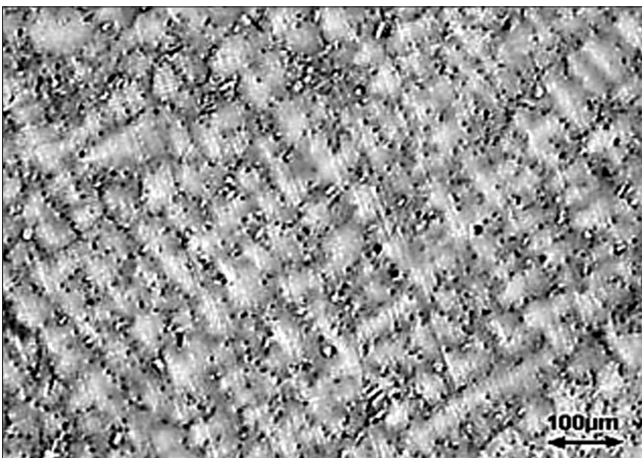
### مراحل پوشش‌دهی

مخلوط پودری (بسته پودری) در فرآیند آلومینایزینگ از ۴۰ گرم از مجموع پودرهای آلومینیم و سیلیسیم به عنوان منبع اصلی رسوب‌دهی، نمک آمونیم کلرید به عنوان فعال‌ساز و آلومینا به عنوان رقیق‌کننده استفاده گردید. اطلاعات مواد مصرفی در جدول ۱ آورده شده است.

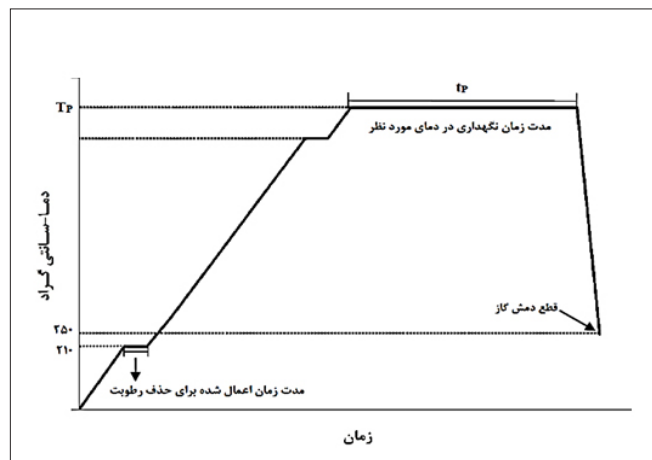
بسته‌های پودری بر اساس ترکیب‌های جدول ۲ پس از آسیاکاری به مدت ۵ ساعت در محفظه و گلوله‌های زیرکونیایی کاملاً مخلوط و همگن گردیدند. در ادامه مخلوط پودری تهیه شده در بوتله‌های آلومینایی قرار داده شد و درب آن‌ها با استفاده از سیمان نسوز به عنوان درپوش آب‌بندی شدند. همچنین سوراخ‌های ریزی بر روی درپوش سیمانی به منظور خروج رطوبت و گازهای ایجاد شده در طی فرآیند پوشش‌دهی ایجاد گردید.

جدول ۲- ترکیب بسته و زمان نگهداری استفاده شده در سمانتاسیون جعبه‌ای.

شماره نمونه	زمان (ساعت)	دما (°C)	درصد وزنی مواد مصرفی در ترکیب بسته
۱	۱	۱۰۰۰	Al 10%- Si 10% - NH4Cl5% - Al2O375%
۲	۳	۱۰۰۰	Al 10%- Si 10% - NH4Cl5% - Al2O375%
۳	۱	۱۱۰۰	Al 10%- Si 10%- NH4Cl5% - Al2O375%
۴	۳	۱۱۰۰	Al 10%- Si 10%- NH4Cl5% - Al2O375%
۵	۱	۱۰۰۰	Al 5%-Si 5% - NH4Cl5% - Al2O385%
۶	۳	۱۰۰۰	Al 5%-Si 5% - NH4Cl5% - Al2O385%
۷	۱	۱۱۰۰	Al 5%-Si 5% - NH4Cl5% - Al2O385%
۸	۳	۱۱۰۰	Al 5%-Si 5% - NH4Cl5% - Al2O385%



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری از ماکروساختار سوپرآلیاژ اینکونل ۱۰۰ ریخته‌گری شده.



شکل ۱- روند گرمایشی کوره برای پوشش‌دهی آلومینایزینگ.

پرتو ایکس (XRD) در محدوده زاویه ۱۰ تا ۷۰ درجه به کمک دستگاه Bruker مدل D8-advance با استفاده از تابش  $\text{CuK}_\alpha$  با طول موج  $(\lambda = 5418/1 \text{ \AA})$  مورد بررسی قرار گرفت. ریز ساختار سوپرآلیاژ ریخته‌گری شده با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX51 و ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش آلومیناید ایجاد شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Vega-Tescan XMU 510 مجهز به آنالیز طیف سنج پراش پرتو ایکس EDS/WDS مورد بررسی قرار گرفت. آزمون میکروسختی ویکرز با استفاده از دستگاه Future-Tech مدل FM-۸۰۰ در لایه‌های مختلف پوشش با نیروی ۲۰ گرم با مدت زمان نگهداری ۱۰ ثانیه انجام گرفت.

### نتایج و بحث

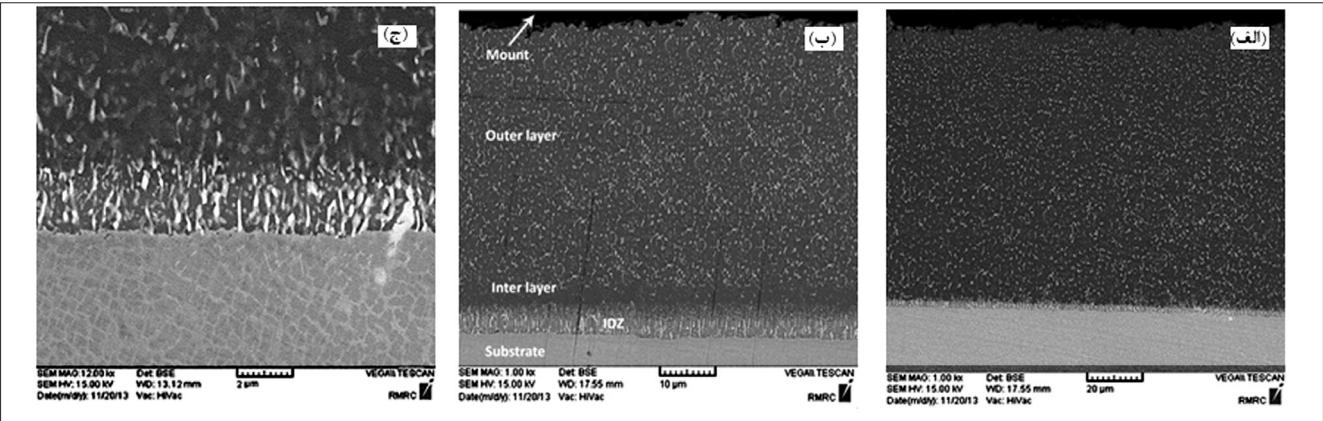
#### مقایسه پوشش ایجاد شده در دمای ۱۰۰۰°C و ۱۱۰۰°C

در شکل ۲ ماکروساختار سوپرآلیاژ اینکونل ۱۰۰ ریخته‌گری شده آورده شده است. همچنین در شکل ۳ و ۴ به ترتیب ریزساختار پوشش ایجاد شده در دمای ۱۰۰۰°C نشان داده شده است. همان‌طور

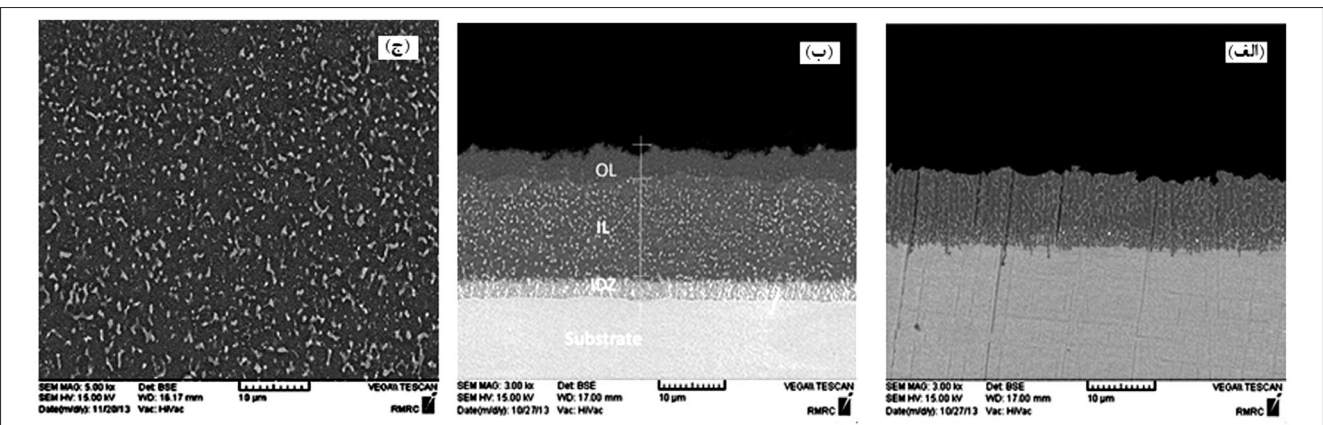
برای انجام آلومینایزینگ از کوره مقاومتی با لوله‌ی کوارتزی با دقت دمایی ۱۰°C استفاده گردید. برای ایجاد محیط خنثی از گاز آرگون با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ با جریان ۵ Lit/min استفاده گردید. آلومینایزینگ در دمای (TP) ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C و زمان (tP) ۱ و ۳ ساعت با نرخ حرارت‌دهی ۱۰°C/min انجام شد. بسته‌های آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۱۰°C تحت دمش گاز آرگون به منظور حذف هرگونه رطوبت احتمالی حرارت داده شدند. روند گرمایشی فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۱ نشان داده شده است. در نهایت بوتله‌ها پس از اتمام زمان فرآیند آلومینایزینگ درون کوره سرد شده و نمونه‌ها خارج و تمیز گردیدند.

### مشخصه‌یابی

نمونه ریخته‌گری شده از جنس سوپرآلیاژ اینکونل ۱۰۰ با استفاده از محلول با ترکیب ۵ گرم  $\text{CuCl}_{2(s)} + ۱۰۰$  میلی‌لیتر  $\text{HCl} + ۱۰$  میلی‌لیتر اتانول  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) + ۱۰$  میلی‌لیتر گلیسرین اچ گردید. آنالیز فاز نمونه‌های پوشش‌دهی شده توسط آزمون پراش



شکل ۳- تصویر مقطع عرضی از نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، نمونه (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) منطقه نفوذ در هم نمونه ۲.

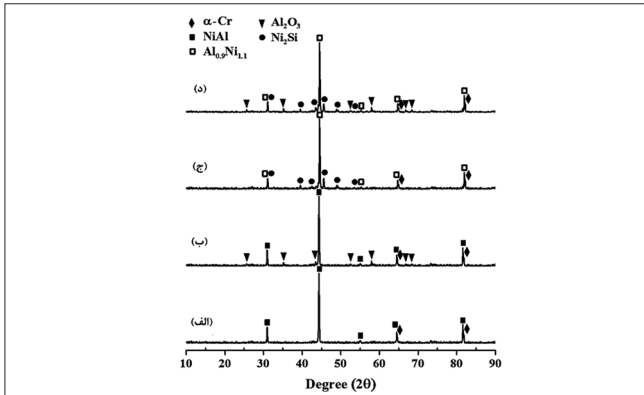


شکل ۴- تصویر مقطع عرضی از نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، نمونه (الف) نمونه ۵، (ب) نمونه ۶ و (ج) منطقه رسوبات میانی نمونه ۶.

آزاد و به سطح زیرلایه نفوذ می‌کنند. از طرف دیگر هالیدهای  $\text{SiCl}_3\text{H}$  و  $\text{SiCl}_2$ ،  $\text{SiCl}_4$ ،  $\text{SiCl}_3\text{H}_3$ ،  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  مسئول رسوب‌دهی سیلیسیم هستند. با این وجود پیش‌بینی آن که کدام هالید چه مقدار سیلیسیم را رسوب می‌دهد امکان‌پذیر نیست (Xiang and Datta, 2003, p.136). حضور ذرات پراکنده (شکل ۳-ب، لایه خارجی) و تغییرات غلظت آلومینیم (شکل ۵) از سطح تا عمق پوشش نشان دهنده آن است که پوشش در مراحل اولیه شکل‌گیری در اثر نفوذ به سمت داخل آلومینیم و سیلیسیم ایجاد شده است. همچنین وجود منطقه باریک نفوذ در هم در فصل مشترک پوشش و زیرلایه نشان دهنده نفوذ به سمت خارج نیکل از زیرلایه اصلی است.

طبی مطالعاتی که توسط شنکار و همکارانش (Shankar and Sei- gle, 1987, p.1467) انجام شده است، مشخص گردید نفوذ آلومینیم در فاز  $\text{NiAl}$  غنی از آلومینیم و نفوذ نیکل در فاز  $\text{NiAl}$  غنی از نیکل زیاد است. از این رو نفوذ به سمت داخل آلومینیم از لایه سطحی و نفوذ به سمت خارج نیکل از زمینه باعث تشکیل فاز  $\text{NiAl}$  سطحی می‌شود. به علاوه در مخلوط ۱۰ درصد وزنی آلومینیم و سیلیسیم با در دسترس بودن آلومینیم از لایه‌ی هاپراستوکیومتری سطحی و نفوذ نیکل از زیرلایه، منطقه میانی عاری از رسوب ایجاد می‌گردد. همچنین در این

که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد پوشش ایجاد شده دارای دو ناحیه کاملاً مجزای خارجی و منطقه نفوذ در هم (IDZ) در زیر لایه سطحی است. با استفاده از مخلوط پودری حاوی ۱۰ درصد وزنی آلومینیم لایه خارجی پوشش از ناحیه سطحی حاوی ذرات بسیار ریز و پراکنده از عناصر کروم، مولیبدن و کبالت و ناحیه میانی عاری از رسوبات تشکیل شده است. این در حالی است که در مخلوط پودری حاوی ۵ درصد وزنی آلومینیم ناحیه سطحی عاری از رسوبات پراکنده بوده و ناحیه میانی حاوی ذرات ریز و پراکنده است. در شکل ۵ آنالیز پروفیل عمق نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  تا قبل از منطقه نفوذ در هم آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد، آلومینیم و سیلیسیم از هالیدهای موجود در بخار بسته بر روی سطح سوپرآلیاژ رسوب کرده و با نفوذ به سمت داخل، لایه‌ی غنی از آلومینیم و سیلیسیم را ایجاد می‌کنند. بر اساس پژوهش‌هایی که توسط اسکولاس و همکارانش (Squillace, 1999, p.118) انجام شده است، مشخص گردید که هالیدهای  $\text{AlCl}_2$  و  $\text{AlCl}$  به دلیل فشار بخار و آلومینیم بیشتر نسبت به هالید  $\text{AlCl}_3$  در فرآیند سمانتاسیون جعبه‌ای تأثیر بیشتری خواهند داشت. علاوه بر این در هالید  $\text{AlCl}_3$  یون‌های آلومینیم به سختی



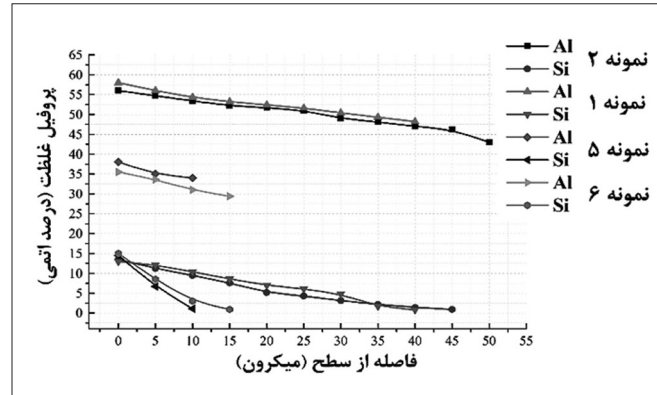
شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲، (ج) نمونه ۵ و (د) نمونه ۶.

دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، با استفاده از مخلوط ۱۰ درصد وزنی آلومینیم فاز  $\text{NiAl}$  به عنوان فاز اصلی پوشش در لایه خارجی ایجاد شده است، در حالی با استفاده از مخلوط ۵ درصد وزنی فاز اصلی  $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{1.1}$  همراه با پیک‌های ضعیف مربوط به فاز  $\text{Ni}_2\text{Si}$  شناسایی شده است (شکل ۶ ج و د). می‌توان نتیجه گرفت کسر حجمی بسیار کمی از فاز  $\text{Ni}_2\text{Si}$  در اثر افزایش موضعی غلظت سیلیسیم در لایه خارجی پوشش حضور دارد. به علاوه حضور پیک‌های مربوط به اکسید آلومینیم می‌تواند در اثر گیر افتادن ذرات آلومینا استفاده شده در مخلوط پودری در حین رشد به سمت خارج پوشش ایجاد شده باشد.

بر اساس تحقیقاتی که ژیانگ و همکارانش (Xiang and Datta, 2003, p.136) انجام داده‌اند به نظر می‌رسد سیلیسیم رسوب کرده اکثراً به شکل محلول جامد همراه با  $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{1.1}$  ایجاد می‌گردد که در آن ترکیب محلول جامد حاوی سیلیسیم به صورت  $\text{NiAl}_{1-n}\text{Si}_n$  است. در تمام نمونه‌ها پیک‌های مربوط به  $\alpha\text{-(Cr,Mo)}$  مشاهده می‌شود اما به دلیل آن که این فاز و فاز  $\text{NiAl}$  دارای پارامتر شبکه مشابه هستند در آنالیز XRD به یکدیگر نزدیک است از این رو شناسایی و تمیز دادن این دو فاز دشوار می‌باشد. فاز ترد  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  که از فازهای متداول در فرآیند دما پایین - اکتیویته بالا دو مرحله‌ای به حساب می‌آید و به دلیل دمای بالای استفاده شده در فرآیند آلومینایزینگ و به تبع آن افزایش نفوذپذیری عنصرهای آلومینیم و نیکل، در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۶) پیک‌های فاز  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  مشاهده نگردیده است. از این رو در دمای بالا فاز  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  طبق رابطه ۱ در یک مرحله به فاز  $\text{NiAl}$  تجزیه می‌گردد (Wo and et al, 2010, p.287).



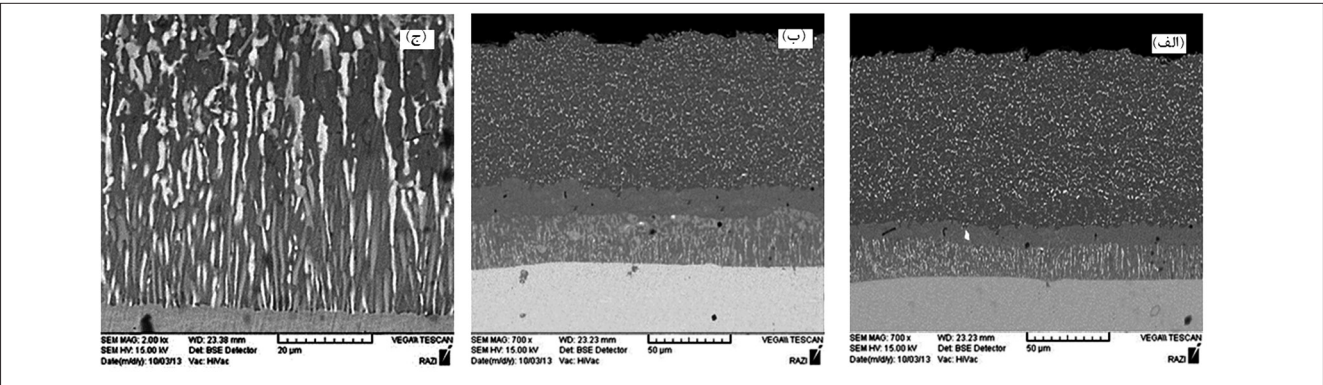
در شکل ۷ و ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  آورده شده است همچنین در شکل ۹ آنالیز



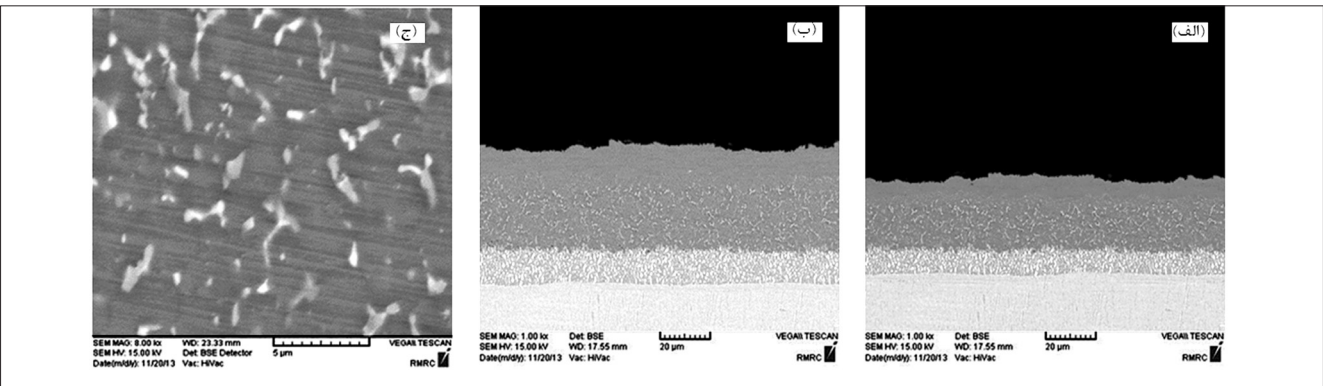
شکل ۵- آنالیز پروفیل عمق آلومینیم و سیلیسیم از سطح تا قبل از منطقه نفوذ درهم برای نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ و ۳ ساعت.

مخلوط مقدار سیلیسیم رسوب کرده از حداکثر مقدار نزدیک به ۱۴ درصد اتمی در سطح تا مقدار نزدیک به  $4/8$  درصد اتمی در عمق ۲۹ میکرون کاهش می‌یابد. به همین ترتیب در مخلوط ۵ درصد وزنی آلومینیم و سیلیسیم، مقدار سیلیسیم رسوب کرده از مقدار نزدیک به ۱۷ درصد اتمی در سطح تا مقدار نزدیک به  $2/4$  درصد اتمی در عمق ۱۰ میکرون کاهش می‌یابد. با توجه به عدم حضور سیلیسیم در زیرلایه می‌توان چنین استنباط نمود که سیلیسیم موجود در لایه پوشش ناشی از رسوب این عنصر از هالیدهای بخار غنی از سیلیسیم بر روی سطح و نفوذ به لایه سطحی است. با توجه به ضریب نفوذ بیشتر آلومینیم در مقایسه با سیلیسیم، عمق منطقه غنی از سیلیسیم نسبت به آلومینیم به مراتب کوچک‌تر می‌باشد. با استفاده از نرم افزار image z ضخامت کل پوشش برای نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۵، ۶ و ۷ (شکل ۳ و ۴) به ترتیب برابر  $44/5$ ،  $52$ ،  $12$  و  $21/7$  میکرون اندازه‌گیری شد. به علاوه اگر غلظت عنصر آلیاژی در آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس از ۳ درصد اتمی کمتر باشد به دلیل افزایش احتمال هم‌پوشانی پیک‌های ایجاد شده، نتایج بدست آمده اعتبار کافی نخواهند داشت از این رو به منظور افزایش دقت در نتایج بدست آمده از آنالیز طیف‌سنج پراش طول موج استفاده شده است. لایه سطحی ایجاد شده با مخلوط ۱۰ درصد وزنی آلومینیم، فاز  $\text{NiAl}$  هایپراستوکیومتری با بیش از ۵۰ درصد اتمی آلومینیم است. به طوری که با افزایش زمان آلومینایزینگ از ۱ به ۳ ساعت عمق منطقه فاز  $\text{NiAl}$  هایپراستوکیومتری از ۴۰ میکرون به ۲۸ میکرون کاهش می‌یابد. این در حالی است که لایه سطحی ایجاد شده با مخلوط ۵ درصد وزنی آلومینیم، فاز  $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{1.1}$  هایپواستوکیومتری است. همچنین در تمام نمونه‌ها با افزایش زمان آلومینایزینگ روند کاهش مقدار آلومینیم و سیلیسیم از سطح به عمق مشاهده می‌شود. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از پوشش‌های ایجاد شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در شکل ۶ نشان داده شده است.

بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های پوشش شده در



شکل ۷- تصویر مقطع عرضی از نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، (الف) نمونه ۳، (ب) نمونه ۴ و (ج) منطقه نفوذ در هم نمونه ۳.



شکل ۸- تصویر مقطع عرضی از نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، (الف) نمونه ۷، (ب) نمونه ۸ و (ج) منطقه رسوبات لایه میانی نمونه ۸.

پروفیل عمق پوشش ایجاد شده در این دما تا قبل از منطقه نفوذ در هم مشاهده می‌شود. بر اساس مطالعاتی که داس و همکارانش (Das, Singh and Jushi, 1998, p.2173) بر روی سوپر آلیاژ CM-247 انجام داده‌اند مشخص شده است که با کاهش غلظت آلومینیم در بسته پودری و در نتیجه کاهش مقدار رسوب آلومینیم، مکانیزم تشکیل پوشش آلومیناید نیکل تغییر می‌کند و نیکل به طور پیوسته از زیر لایه در کل ضخامت فاز NiAl میانی حاوی رسوبات پراکنده نفوذ می‌کند و با آلومینیم وارد شده از مخلوط پودری بسته به شکل فرآیند اکتیویته پایین-دما بالا واکنش می‌دهد و فاز NiAl هیپواستوکیومتری سطحی عاری از رسوبات ریز و پراکنده را ایجاد می‌نماید. پوشش ایجاد شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  همانند پوشش ایجاد شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  دارای دو ناحیه کاملاً مجزای خارجی و منطقه نفوذ در هم (IDZ) در زیر لایه خارجی است. بر اساس مطالعاتی که داتا و ژیانگ (Xiang and Datta, 2003, p.3721) انجام داده‌اند مشخص شده است که جریان نفوذ عناصر آلیاژی نیکل، کروم، کبالت کاملاً با جریان آلومینیم جبران شده است از این رو حفره‌های کرکندال در منطقه نفوذ در هم مشاهده نشده است (شکل ۷-ج).

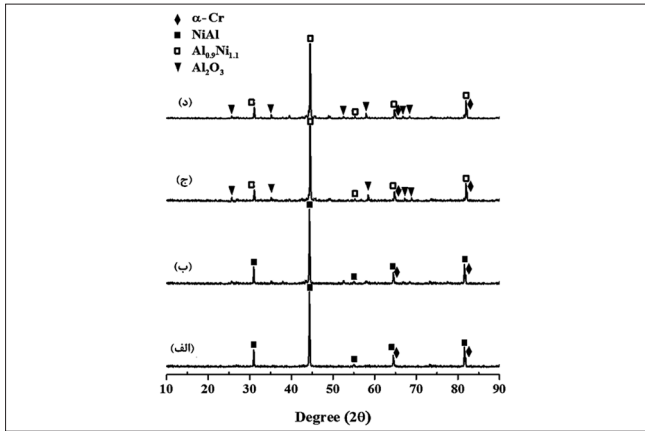
با توجه به نتایج آنالیز پروفیل عمق رسوب هم زمان آلومینیم و سیلیسیم نیز در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  امکان پذیر است. به دلیل دمای بالای آلومینایزینگ نفوذ آلومینیم و سیلیسیم به داخل افزایش می‌یابد و مقدار

آلومینیم سطحی در پوشش ایجاد شده به وسیله مخلوط پودری ۱۰ درصد وزنی آلومینیم به مقادیر کمتر از ۵۰ درصد اتمی کاهش می‌یابد. در پوشش ایجاد شده با مخلوط ۱۰ درصد وزنی آلومینیم مقدار سیلیسیم رسوب کرده از مقدار نزدیک به  $10/4$  درصد اتمی در سطح تا مقدار نزدیک به  $2/3$  درصد اتمی در عمق ۵۰ میکرون کاهش می‌یابد و با استفاده از مخلوط ۵ درصد وزنی مقدار سیلیسیم رسوب کرده از مقدار نزدیک  $11/8$  درصد اتمی در سطح تا مقدار نزدیک به  $2/6$  درصد اتمی در عمق ۲۹ میکرون کاهش می‌یابد. ترکیب لایه سطحی ایجاد شده با مخلوط ۱۰ و ۵ درصد وزنی آلومینیم فاز NiAl هیپواستوکیومتری است. نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های پوشش داده شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  در شکل ۹ نشان داده شده است. در تمامی نمونه‌ها فاز NiAl و  $\text{Ni}_{1.1}\text{Al}_{0.9}$  همراه با رسوبات  $\alpha\text{-(Cr,Mo)}$  قسمت عمده ترکیب پوشش را تشکیل داده است. با استفاده از نرم افزار image z ضخامت کل پوشش بدست آمده برای نمونه‌های شماره ۳، ۴، ۷ و ۸ (شکل ۷ و ۸) به ترتیب  $103$ ،  $116/5$ ،  $40/3$  و  $57$  میکرون اندازه‌گیری شد. از آنجایی که سیلیسیم رسوب کرده از فاز بخار به شکل محلول جامد در فاز NiAl است در نتایج آزمون پراش پرتو ایکس لایه خارجی هیچ نشانه‌ای از حضور فاز سیلیسایدی مشاهده نمی‌گردد.

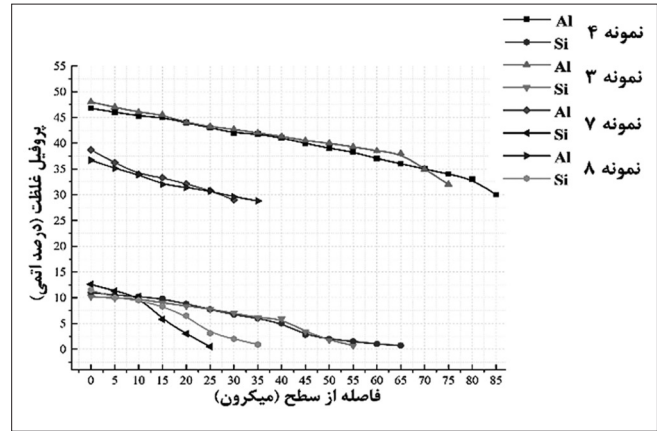
در شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نقطه اثر فرو

پروفیل عمق پوشش ایجاد شده در این دما تا قبل از منطقه نفوذ در هم مشاهده می‌شود. بر اساس مطالعاتی که داس و همکارانش (Das, Singh and Jushi, 1998, p.2173) بر روی سوپر آلیاژ CM-247 انجام داده‌اند مشخص شده است که با کاهش غلظت آلومینیم در بسته پودری و در نتیجه کاهش مقدار رسوب آلومینیم، مکانیزم تشکیل پوشش آلومیناید نیکل تغییر می‌کند و نیکل به طور پیوسته از زیر لایه در کل ضخامت فاز NiAl میانی حاوی رسوبات پراکنده نفوذ می‌کند و با آلومینیم وارد شده از مخلوط پودری بسته به شکل فرآیند اکتیویته پایین-دما بالا واکنش می‌دهد و فاز NiAl هیپواستوکیومتری سطحی عاری از رسوبات ریز و پراکنده را ایجاد می‌نماید. پوشش ایجاد شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  همانند پوشش ایجاد شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  دارای دو ناحیه کاملاً مجزای خارجی و منطقه نفوذ در هم (IDZ) در زیر لایه خارجی است. بر اساس مطالعاتی که داتا و ژیانگ (Xiang and Datta, 2003, p.3721) انجام داده‌اند مشخص شده است که جریان نفوذ عناصر آلیاژی نیکل، کروم، کبالت کاملاً با جریان آلومینیم جبران شده است از این رو حفره‌های کرکندال در منطقه نفوذ در هم مشاهده نشده است (شکل ۷-ج).

با توجه به نتایج آنالیز پروفیل عمق رسوب هم زمان آلومینیم و سیلیسیم نیز در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  امکان پذیر است. به دلیل دمای بالای آلومینایزینگ نفوذ آلومینیم و سیلیسیم به داخل افزایش می‌یابد و مقدار



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، (الف) نمونه ۳، (ب) نمونه ۴، (ج) نمونه ۷ و (د) نمونه ۸.



شکل ۹- آنالیز پروفیل عمق آلومینیم و سیلیسیم از سطح تا قبل از منطقه نفوذ درهم برای نمونه‌های پوشش شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ و ۳ ساعت.

جدول ۳- نتایج آزمون میکروسختی سنجی ویکرز (VHN).

بسته پودری	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	لایه سطحی	منطقه میانی	نفوذ درهم	زیر لایه
(الف)	۱۰۰۰	۷۰۵	۶۵۰	۹۷۰	۴۵۲
	۱۱۰۰	۶۹۶	۶۴۲	۱۰۰۳	۴۴۹
(ب)	۱۰۰۰	۶۵۵	۷۰۱	۹۲۰	۴۵۴
	۱۱۰۰	۶۵۷	۶۹۸	۹۵۸	۴۵۶

### نتیجه‌گیری

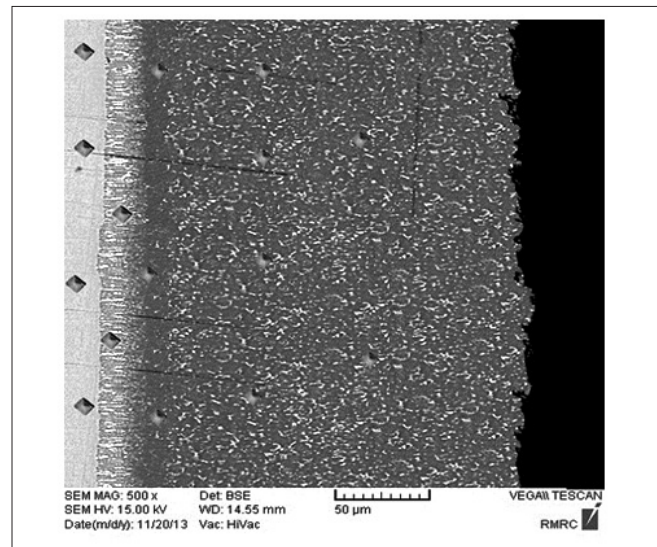
۱) با استفاده از فرآیند سمانتاسیون جعبه‌ای اکتیویته بالا-دما بالا تک مرحله‌ای امکان رسوب هم‌زمان آلومینیم و سیلیسیم و تشکیل فاز NiAl طی یک مرحله وجود دارد به طوری که غلظت سیلیسیم رسوب کرده از مقدار حداکثر ۱۷ درصد اتمی در سطح تا ۲/۳ درصد در عمق ۵۰ میکرون کاهش می‌یابد.

۲) با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیب شیمیایی بسته پودری تأثیر زیادی بر ساختار پوشش دارد به طوری که مقادیر کم آلومینیم در بسته باعث مکانیزم رشد غیر معمول فاز NiAl به سمت خارج بر خلاف رشد متداول به سمت داخل می‌شود.

۳) بر اساس نتایج آنالیز پروفیل عمق می‌توان نتیجه گرفت با استفاده از مخلوط پودری حاوی ۱۰ درصد وزنی آلومینیم و سیلیسیم درصد آلومینیم موجود در فاز NiAl بیش از ۵۰ درصد اتمی است و با کاهش مخلوط بسته به ۵ درصد وزنی مقدار آلومینیم فاز NiAl در زمان‌های مختلف کمتر از ۵۰ درصد اتمی است.

۴) در تمامی نمونه‌ها سختی پوشش ایجاد شده از زیرلایه بیشتر است و از کمترین مقدار ۴۴۹ VHN مربوط به زیرلایه تا ۱۰۰۳ VHN در منطقه نفوذ درهم حاوی رسوبات با ترکیب‌های پیچیده و سخت افزایش می‌یابد.

۵) مقایسه‌ی ضخامت پوشش ایجاد شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به



شکل ۱۱- نمونه مقطع عرضی پوشش ایجاد شده به همراه نقطه اثر فرورونده میکروسختی سنجی ویکرز.

رونده میکروسختی آورده شده است. همچنین در جدول ۳ نتایج آزمون سختی سنجی نمونه‌های پوشش شده مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده سختی در مقطع عرضی از ۴۴۹ تا ۱۰۰۳ VHN تغییر می‌کند. به دلیل حضور کاربیدهای سخت و  $\alpha$ -(Cr, Mo, Co) در منطقه نفوذ درهم (Sivakumar, 1982, p.27. Goward and boone, 1971, p.475) سختی این ناحیه نسبت به لایه‌های دیگر پوشش به مراتب بیشتر است.

17-Xiang, Z. D., Rose, S. R., Datta, P. K., & Scheeffler, M. (2009). Steam oxidation resistance and thermal stability of chromium aluminide/chromium hybrid coating on alloy steels formed at low temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 203(9), 1225-1230.

18-Cao, G. H., Yao, P. P., Fu, C., & Russell, A. M. (2013). Microstructure and oxidation behavior of Al and Hf co-deposition coatings on nickel-based superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 224, 57-61.

19-Bai, B., Guo, H., Peng, H., Peng, L., & Gong, S. (2011). Cyclic oxidation and interdiffusion behavior of a NiAlDy/RuNiAl coating on a Ni-based single crystal superalloy. *Corrosion Science*, 53(9), 2721-2727.

20-Zhao, Xiongsheng, Chungeng Zhou. (2014). Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the pack on microstructure and hot corrosion resistance of Y-Co-modified aluminide coating. *Journal of Corrosion Science*, Vol 86, 223-230.

21-Arabi, H., Rastegari, S., Salehpour, Z., Bakhshi. (2008) Formation mechanism of silicon modified aluminide coating on a Ni-base superalloy. *IUST International Journal of Engineering Science*, 19(5), 39-44.

22-Kircher, T. A., McMordie, B. G., & McCarter, A. (1994). Performance of a silicon-modified aluminide coating in high temperature hot corrosion test conditions. *Surface and Coatings Technology*, 68, 32-37.

23-Brossard, J. M., Hierro, M. P., Sánchez, L., Bolívar, F. J., & Pérez, F. J. (2006). Thermodynamical analysis of Al and Si halide gaseous precursors in CVD. Review and approximation for deposition at moderate temperature in FBR-CVD process. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2475-2483.

24-Qiong, W. U., Yang, R. B., Wu, Y. X., Li, S. S., Yue, M. A., & Gong, S. K. (2011). A comparative study of four modified Al coatings on Ni 3 Al-based single crystal superalloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 496-505.

25-Wang, K. L., Chen, F. S., & Leu, G. S. (2003). The aluminizing and Al-Si codeposition on AISI HP alloy and the evaluation of their carburizing resistance. *Materials Science and Engineering: A*, 357(1), 27-38.

26-Squillace, A., Bonetti, R., Archer, N. J., & Yeatman, J. A. (1999). The control of the composition and structure of aluminide layers formed by vapour aluminizing. *Surface and Coatings Technology*, 120, 118-123.

27-Xiang, Z. D., & Datta, P. K. (2003). Codeposition of Al and Si on nickel base superalloys by pack cementation process. *Materials Science and Engineering: A*, 356(1), 136-144.

28-Shankar, S., & Seigle, L. L. (1978). Interdiffusion and intrinsic diffusion in the Ni Al ( $\delta$ ) phase of the Al-Ni system. *Metallurgical transactions A*, 9(10), 1467-1476.

29-Bestor, M. A., Alfano, J. P., & Weaver, M. L. (2011). Influences of chromium and hafnium additions on the microstructures of  $\beta$ -nial coatings on superalloy substrates. *Intermetallics*, 19(11), 1693-1704.

30-Wu, Y., Li, X. W., Song, G. M., Wang, Y. M., & Narita, T. (2010). Improvement of the Oxidation Resistance of the Single-Crystal Ni-Based TMS-82+ Superalloy by Ni-Al Coatings with/without the Diffusion Barrier. *Oxidation of metals*, 74(5-6), 287-303.

31-Das, D. K., Joshi, S. V., & Singh, V. (1998). Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(8), 2173-2188.

32-Xiang, Z. D., & Datta, P. K. (2003). Pack cementation process for the formation of refractory metal modified aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Journal of materials science*, 38(18), 3721-3728.

33-Goward, G. W., & Boone, D. H. (1971). Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxidation of metals*, 3(5), 475-495.

34-Sivakumar, R. (1982). An evaluation study of aluminide and chromoaluminide coatings on IN-100. *Oxidation of Metals*, 17(1-2), 27-41.

مدت ۱ و ۳ ساعت (در مخلوط ۱۰ درصد وزنی Al-Si) و همچنین پوشش ایجاد شده در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت (در مخلوط ۵ درصد وزنی Al-Si) با استاندارد ASTM B875(08) و MIL-STD 341 نشان می‌دهد پارامترهای در نظر گرفته شده برای فرآیند آلومینایزینگ امکان تامین لایه محافظ با حداقل ضخامت مناسب به منظور کاربردهای عمومی و نظامی را داراست.

## منابع و مراجع

1-Rafiee, H., Arabi, H., & Rastegari, S. (2010). Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(1), 206-212.

2-Mohammadi, K., & Haghi, A. K. (2008). A study on characterization of pack-cemented aluminide coating on metals. *Journal of materials processing technology*, 201(1), 669-672.

3-Pomeroy, M. J. (2005). Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. *Materials & design*, 26(3), 223-231.

4-Swadźba, R., Hetmańczyk, M., Wiedermann, J., Swadźba, L., Moskal, G., Witala, B., & Radwański, K. (2013). Microstructure degradation of simple, Pt- and Pt+ Pd-modified aluminide coatings on CMSX-4 superalloy under cyclic oxidation conditions. *Surface and Coatings Technology*, 215, 16-23.

5-Das, D. K. (2013). Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide bond coats on Ni-base superalloys. *Progress in Materials Science*, 58(2), 151-182.

6-Goward, G. W., & Cannon, L. W. (1988). Pack cementation coatings for superalloys: a review of history, theory, and practice. *Journal of engineering for gas turbines and power*, 110(1), 150-154.

7-Kung, S. C., & Rapp, R. A. (1989). Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. *Oxidation of metals*, 32(1-2), 89-109.

8-Kung, S. C., & Rapp, R. A. (1988). Kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(3), 731-741.

9-Bianco, R., Rapp, R. A., & Jacobson, N. S. (1992). Volatile species in halide-activated diffusion coating packs. *Oxidation of metals*, 38(1-2), 33-43.

10-Sivakumar, R., & Seigle, L. L. (1976). On the kinetics of the pack-aluminization Process. *Metallurgical Transactions A*, 7(8), 1073-1079.

11-Wöllmer, S., Zaefferer, S., Göken, M., Mack, T., & Glatzel, U. (2003). Characterization of phases of aluminized nickel base superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 167(1), 83-96.

12-Xiang, Z. D., Burnell-Gray, J. S., & Datta, P. K. (2001). Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process. *Journal of Materials Science*, 36(23), 5673-5682.

13-Dutta, R. S., Majumdar, S., Limaye, P. K., Kulkarni, U. D., & Dey, G. K. (2011). Characterization of aluminides formed on superalloy 690 substrate. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 64(1-2), 31-36.

14-Dey, G. K. (2003). Physical metallurgy of nickel aluminides. *Sadhana*, 28(1-2), 247-262.

15-Zheng, Y., Cai, Y., Mo, L., & Yang, Z. (1991). Formation of Si-containing barrier in Al-Si coatings and its effect on protective capability of superalloy. *Journal of materials engineering*, 13(1), 39-46.

16-Swadźba, L. (1994, May). The Influence of Silicon on the Structure and Properties of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel Base Superalloys. In *Materials Science Forum* (Vol. 163, pp. 619-626).