

# ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل آلومیناید - نانو الماس بر روی سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی ایکس

حمید کاویانی، سیدمحمد مهدی هادوی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۹۸/۰۶/۱۳ - پذیرش مقاله: ۹۸/۱۰/۱۴)

## چکیده

سختی و رفتار سایشی پوشش‌های آلومینایدی محافظ با تقویت کردن آنها توسط مواد سختی مانند الماس می‌تواند بهبود یابد. در این تحقیق، پیش از عملیات آلومینیوم‌دهی به روش سماتاسیون جعبه‌ای، لایه میانی نیکل-نانو الماس به روش آبکاری الکتریکی روی سطح سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی ایکس ایجاد شد. آبکاری الکتریکی لایه نیکل نانو الماس با استفاده از جریان مستقیم پیوسته و حمام آبکاری الکتریکی نیکل واتس حاوی مقادیر ۱ و ۴ گرم در لیتر نانو ذرات الماس انجام گرفت. نمونه‌های آبکاری شده و غیرآبکاری شده در مخلوط پودری متشکل از پودرهای آلومینیوم، کلرید آمونیوم و آلومینا با عملیات دو مرحله‌ای در دمای  $760^{\circ}\text{C}$  آلومینیوم‌دهی شده و سپس در دمای  $1080^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شدند. مقاطع عرضی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس و آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی شدند. نتایج نشان داد که در فرایند آلومینیوم‌دهی، حضور ذرات نانوالماس در پوشش نیکل - نانوالماس در مسیر نفوذ، باعث طولانی‌شدن مسیر نفوذ آلومینیوم و نیکل شده و در نتیجه مقدار آلومینیوم لایه بالایی پوشش تشکیل شده افزایش یافته و باعث شد که لایه کامپوزیت تشکیل شده به لایه  $\text{NiAl}$  غنی از آلومینیوم تبدیل شود. سختی پوشش اصلاح شده با نانوالماس به طور قابل توجهی بیشتر از پوشش بدون نانوالماس بدست آمد، به طوری که ریزسختی پوشش بدون نانوالماس حدود  $663$  ویکرز و پوشش حاوی ذرات نانوالماس حدود  $968$  ویکرز گزارش شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش آلومیناید نفوذی، آبکاری نانو کامپوزیتی، نانوالماس، سماتاسیون جعبه‌ای، هستلوی ایکس.

## Synthesis of Nickel Aluminide- Nano Diamond Composite Coating on Hastelloy X Ni-Base Superalloy

Hamid Kaviani, Sayed Mohammad Mehdi Hadavi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

(Received 14 September 2019, accepted 4 January 2020)

### Abstract

The wear and hardness properties of the protective aluminide coatings can be enhanced by reinforcing the surface, using hard materials such as diamonds. In this research, prior to the aluminizing process by pack cementation, an intermediate Nickel-Nano diamond (Ni-ND) layer was fabricated on the surface of the Ni-based superalloy Hastelloy X with electroplating process. The electroplating of Ni-ND layer was accomplished by continuous direct current in nickel Watts electroplating bath containing 1 and 4 g/l ND particles. The coated and uncoated samples were aluminized by pack cementation method using aluminum, ammonium chloride and alumina powders. The aluminizing process was designed as a two-step procedure at  $760^{\circ}\text{C}$  following the annealing process at  $1080^{\circ}\text{C}$ . The cross-sections of the coated specimens were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) analysis. The results showed that during aluminizing process, the nano-diamond particles prolonged the nickel and aluminum diffusion path and as a consequence, the aluminum content of the coating layer was increased. This gave rise to the conversion of the Ni-based intermediate composite layer into an aluminum-rich  $\text{NiAl}$  layer. The hardness of the treated coating with ND particles was significantly higher than the untreated coating in a way that microhardness of the coating with no ND particles was 663 Vickers while the coating containing ND particles showed a value of about 968 Vickers.

**Keywords:** Diffusion aluminide coating, nanocomposite electroplating, Nanodiamond, pack cementation, Microhardnes.

**Email of corresponding :** s.hadavi@modares.ac.ir.

## مقدمه

برخورد ذرات موجود در محیط به سطح قطعه از یک سو و انحلال سطح فلز در اثر واکنش با محیط از سوی دیگر اتفاق می‌افتد. از جمله محیط‌های حاوی ذرات ساینده در این شرایط می‌توان به کمپرسور هوا، محفظه احتراق و بخش آگزوز اشاره کرد. اثر همزمان سایش و خوردگی می‌تواند حالت‌های مختلفی را برای قطعه ایجاد کنند که در این صورت شرایطی ایجاد می‌شود که در آن لایه محافظ آسیب‌دیده و خوردگی آلیاژ بدون محافظ رخ دهد. یکی از روش‌های کنترل خوردگی سایشی، استفاده از مواد مقاوم به سایش است که در آن با استحکام بخشیدن به پوشش ایجاد شده می‌توان خواص سایشی پوشش را بهبود بخشید [۵، ۶].

در این پژوهش سعی شده است که پوشش آلومیناید نیکل حاوی ذرات سخت نانوالماس بر سطح سوپر آلیاژ پایه نیکل هستلوی ایکس<sup>۱</sup> اعمال شود تا بدین صورت ضمن داشتن لایه ترکیب بین فلزی آلومیناید نیکل و داشتن مقاومت به خوردگی در اثر ایجاد این لایه غنی از آلومینیم، سختی پوشش نیز افزایش یافته و مقاومت به سایش آن بهبود یابد. لذا ابتدا یک لایه آبکاری الکتریکی از نیکل به همراه نانو ذرات الماس بر سطح زیرلایه نشانده شد و در مرحله بعد پوشش نفوذی آلومینایدی به روش سمانتاسیون جعبه‌ای اعمال گردید.

## مواد و روش آزمایش‌ها

سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی ایکس با ترکیب ذکر شده در جدول ۱ به عنوان زیرلایه انتخاب شد. نمونه‌ها در ابعاد  $10 \times 10 \times 1$  میلی‌متر با استفاده از سیم‌برش، تهیه شدند. نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده سیلیکون کارباید تا گریت ۶۰۰ سنباده‌زنی شدند. چربی‌زدایی نمونه‌ها با استون انجام شد. در مرحله بعدی، به منظور فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها به مدت ۶۰ ثانیه در اسیدکلریدریک ۵ مولار

در طراحی موتور توربین گازی، انتخاب دمای ورودی توربین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است به گونه‌ای که کارایی و بازده موتورهای توربین‌های گازی به عنوان تابعی از دمای کاری تعریف می‌شود. در حقیقت افزایش دمای ورودی توربین منجر به بهبود قابل توجه عملکرد و بازده موتور خواهد شد. جهت توسعه عملکرد و بازده بالاتر موتورهای توربین گازی، نیاز به ارتقای عملکرد قطعات قسمت‌های داغ توربین برای تحمل بار دمایی بالاتر است. بدین منظور یکی از راهکارهای موجود، استفاده از پوشش‌های مناسب در قسمت‌های داغ توربین گازی است. یکی از متداول‌ترین انواع پوشش‌های دمای بالا، پوشش‌های نفوذی است که بوسیله نفوذ عناصر محافظ به سطح زیرلایه ایجاد می‌شوند. روش سمانتاسیون جعبه‌ای، روشی ساده و ارزان برای ایجاد پوشش‌های نفوذی است [۱]. آلومیناید نیکل، به عنوان یکی از انواع ترکیبات بین‌فلزی، در سال‌های اخیر به دلیل پتانسیل بالا برای کاربردهای دمای بالا، نقطه ذوب بالا، مقاومت بسیار خوب در برابر تخریب‌های محیطی و پایداری مکانیکی و شیمیایی خوب در دماهای بالا، توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است. البته به منظور کاهش هزینه‌های فرآیندی و بهبود خواص شکل‌پذیری و خزش برای استفاده از این ترکیبات بین‌فلزی به صورت کاربردی به تحقیقات بیشتری نیاز است. برای استفاده کامل از خواص منحصر به فرد این نوع ترکیب بین‌فلزی، بسیاری از محققان تلاش کرده‌اند تا از این ترکیب به عنوان مواد پوشش محافظ استفاده کنند [۲-۴]. از طرف دیگر، با توجه به تاثیر مخرب سایش در قطعات ساخته شده از سوپرآلیاژ و پوشش محافظ خوردگی مانند آلومیناید نیکل، سعی شده است تا با افزودن دیگر عناصر، مقاومت به سایش این پوشش‌ها افزایش یابد. از مهم‌ترین سازوکارهای غالب تخریب در موتور توربین‌های هوایی، خوردگی سایشی است که در آن

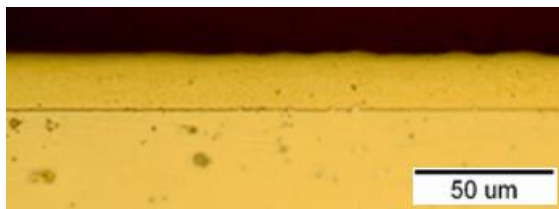
<sup>۱</sup> Hastelloy X

عرضی نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور تحلیل فازی نمونه‌ها استفاده شد و فازها با استفاده از نرم افزار Xpert High Score شناسایی شدند. برای سختی‌سنجی پوشش‌ها از ریزسختی‌سنج (Buehler)، مدل ۶۰۰۴۴ استفاده شد. تمام میکروسختی‌سنجی‌ها از سطح مقطع پوشش‌ها، در مقیاس ویکرز (فرورونده الماسی) و تحت بار ۱۰۰ g به مدت ۱۵ ثانیه صورت گرفت. میکروسختی‌سنجی برای هر نمونه، ۵ بار در هر طرف نمونه و در نقاط مختلف تکرار شد و میانگین آن‌ها به همراه انحراف معیار، گزارش شد.

### نتایج و بحث

#### آبکاری نیکل و نیکل نانو کامپوزیتی

شکل ۱ سطح مقطع زیرلایه هستلوی ایکس را بعد از پوشش آبکاری نیکل ساده و پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-نانوالماس در غلظت‌های ۱ g/l و ۴ g/l در لیتر حمام آبکاری نشان می‌دهد. مطابق شکل، ذرات نانو الماس در سراسر پوشش قرار گرفته و تا حدودی آگلومره شده‌اند. ساختار پوشش‌های اعمال شده دارای پیوستگی مناسب و عاری از هرگونه حفره و غیریکنواختی هستند. مشاهدات صورت گرفته با میکروسکوپ نوری نشان داد که ضخامت پوشش ایجادشده با توجه به زمان آبکاری در بازه  $20 \pm 3 \mu\text{m}$  قرار دارد.



غوطه‌ور گردیده و در نهایت جهت آماده‌سازی برای لایه‌نشانی، با استون شستشو و خشک شدند.

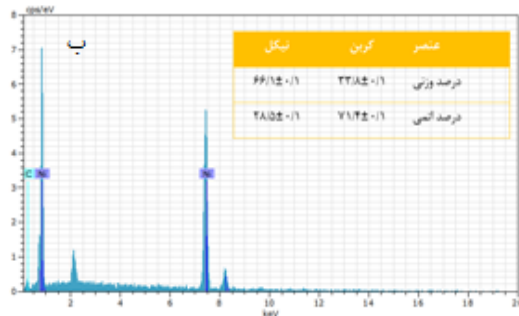
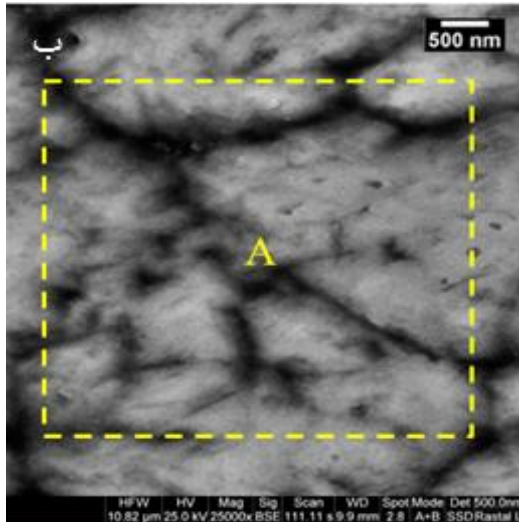
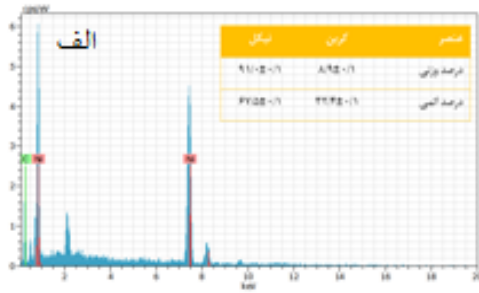
جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ هستلوی ایکس مورد استفاده در این پژوهش (درصد وزنی)

عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی
نیکل	۰/۲	آلومینیم	۰/۰۲	پایه	وانادیم
کروم	۰/۵۱	منگنز	۰/۰۷	کربن	۲۰/۸۰
کبالت	۰/۳۴	تنگستن	۰/۱۵	تیتانیم	۱/۲۶
آهن	۰/۲۲	سیلیسیم	۰/۰۲	هافنیم	۱۹/۶۷
مولیبدن	۰/۰۴	مس	۰/۰۱	سرب	۸/۱۰

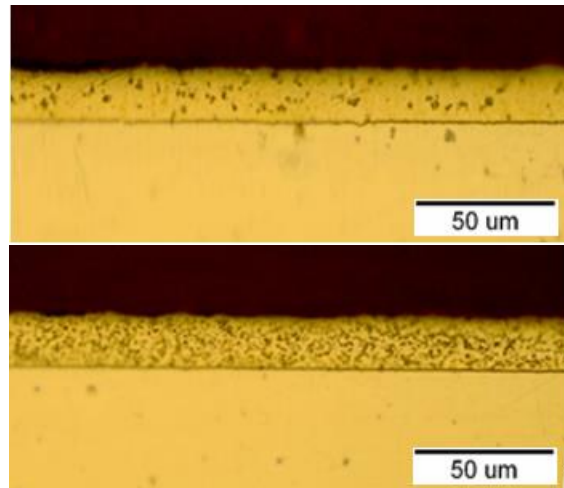
حمام واتس<sup>۲</sup> متداول (سولفات نیکل ۳۲۰ g/l، کلرید نیکل ۴۰ g/l، اسید بوریک ۵۰ g/l) حاوی ۱ و ۴ گرم بر لیتر نانو ذرات الماس برای آبکاری نیکل مورد استفاده قرار گرفت. نانو ذرات الماس (با اندازه کمتر از ۵ نانومتر) به همراه  $0.1 \text{ g/cm}^3$  سدیم دودسیل سولفات (SDS) (به عنوان عامل فعال‌کننده سطح) به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm هم‌زده شد تا ذرات در محلول پخش شوند. محلول قبل از استفاده به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از امواج اولتراسونیک، همگن شد. چگالی جریان، دما و pH حمام به ترتیب در مقادیر  $6 \text{ A/dm}^2$ ،  $60^\circ\text{C}$  و ۳/۵ تنظیم شد. آبکاری الکتریکی کامپوزیت نیکل-نانو الماس به مدت ۳۰ دقیقه تا رسیدن به ضخامت  $20 \pm 3$  میکرومتر انجام شد.

سپس فرایند آلومینیوم‌دهی به روش سماتاسیون جعبه‌ای و در قالب عملیات دومرحله‌ای صورت گرفت. جهت انجام فرایند سماتاسیون جعبه‌ای، نمونه‌ها در مخلوط پودری شامل ۱۵٪ آلومینیوم، ۲۰٪ کلرید آمونیوم و ۸۳٪ آلومینا (برحسب درصد وزنی)، به مدت ۲ ساعت در دمای  $760^\circ\text{C}$  و به مدت ۴ ساعت در دمای  $1080^\circ\text{C}$  آنیل شدند. مقطع

<sup>۲</sup> Watts

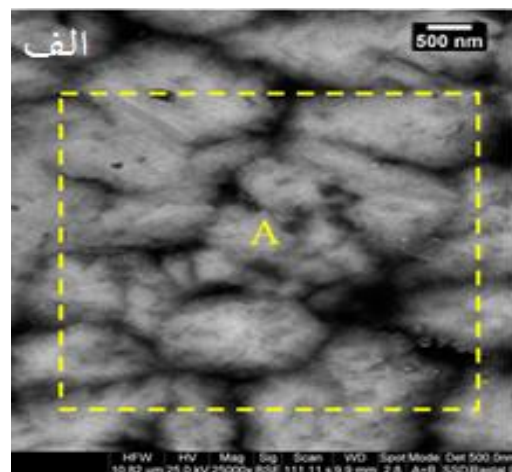


شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز شیمیایی EDS از مورفولوژی سطح پوشش آباری نانو کامپوزیتی نیکل-نانوالماس (الف) ۱ g/l، (ب) ۴ g/l.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع زیرلایه هستلوی ایکس (الف) بعد از آباری، (ب) بعد از آباری از سطح مقطع نمونه ۱ g/l، (ج) ۴ g/l نانو الماس.

شکل ۲ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی سطح به همراه آنالیز شیمیایی پوشش کامپوزیتی نیکل-نانوالماس را نشان می‌دهد. این شکل حضور نانو الماس در پوشش را تایید می‌کند. آنالیز توزیع نقطه‌ای عناصر در پوشش نانو کامپوزیتی نیکل نانو الماس نیز نشان می‌دهد که ذرات حاوی کربن بصورت یکنواخت در سطح پوشش توزیع شده‌اند (شکل ۳). با توجه به شکل‌های نشان داده شده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند آباری پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-نانوالماس مقدار مناسبی از الماس را در پوشش جای داده است.

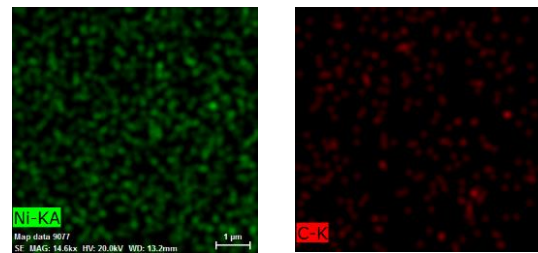
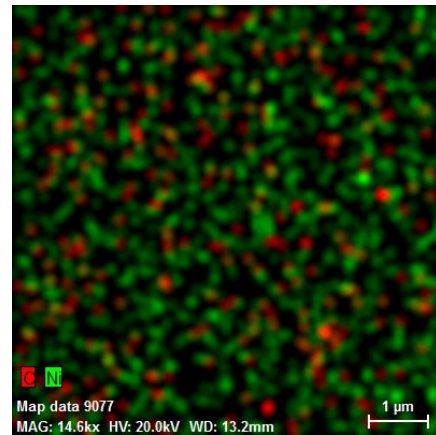


### آلومینوم دهی نفوذی

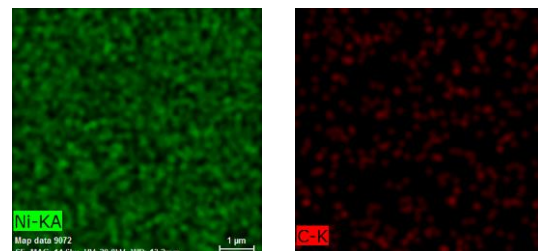
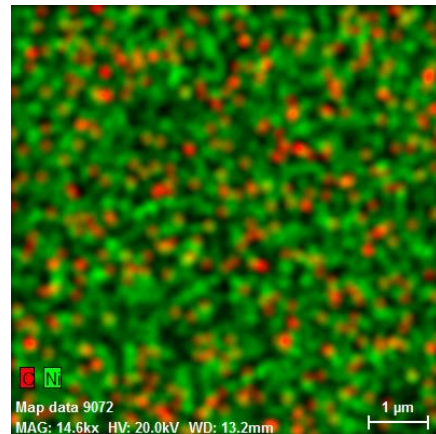
شکل ۴ الف تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش آلومیناید تشکیل شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پوشش حاصل حاوی زمینه خاکستری و فاز سفیدرنگی است که در زمینه پخش شده است. با توجه به شکل دیده می‌شود که پوشش به صورت سه لایه (۱، ۲ و ۳) به همراه لایه بین نفوذی ۴ است. با توجه به تصویر میکروسکوپی و ترکیب شیمیایی نواحی ۱ تا ۴ و انطباق آن با دیاگرام فازی سه‌تایی [۷] Ni-Al-Fe (شکل ۵) و دوتایی [۸] Ni-Al (شکل ۶) می‌توان گفت که پوشش حاصل به صورت ترکیبی از آلومینایدها است. الگوی پراش اشعه‌ی X، وجود فاز ذکر شده در سطح را تأیید می‌نماید. البته در حالت کلی آلومیناید به صورت  $Al_mM_n$  است که M مجموع عناصر آهن، کرم و نیکل است. فاز سفیدرنگ موجود در زمینه نیز یک فاز آلومینایدی است که درصد کروم بالایی دارد.

شکل ۴ ب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش آلومیناید تشکیل شده بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل را نشان می‌دهد. منطقه ۱ لایه جدیدی است که در شکل ۴ الف دیده نمی‌شود که می‌توان آن را در نتیجه وجود لایه آبکاری نیکل که بر سطح آلیاژ پایه نیکل هستلوی ایکس ایجاد شده است، دانست. بدون در نظر گرفتن منطقه ۱، ریزساختار سایر مناطق مشابه با ریزساختار معمول بدون آبکاری پوشش آلومیناید نفوذی به سمت داخل است که شامل، یک ناحیه پر رسوب در سطح (منطقه ۲)، یک ناحیه بدون رسوب در مجاورت فصل مشترک پوشش / زیرلایه (منطقه ۳) و منطقه بین نفوذی (۴) با تراکم بالایی از رسوبات حاوی عناصر مولیبدن و کرم است.

شکل ۴ ج تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش آلومیناید تشکیل شده بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری



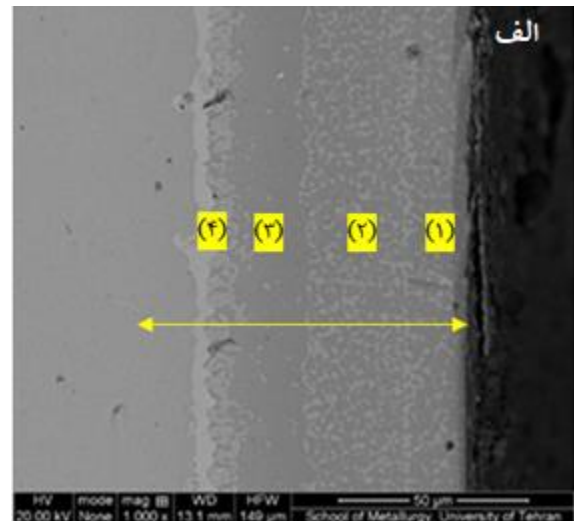
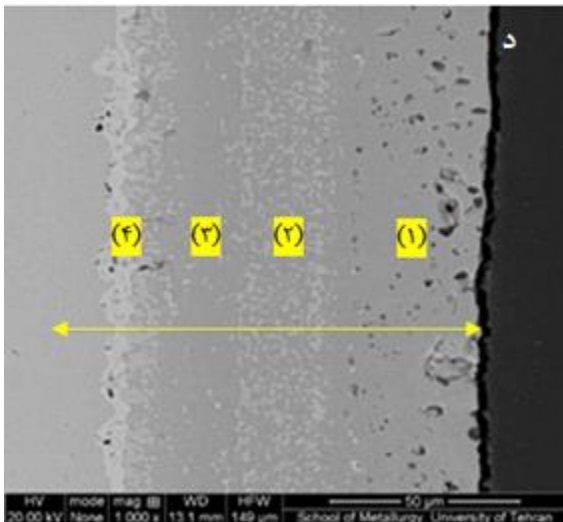
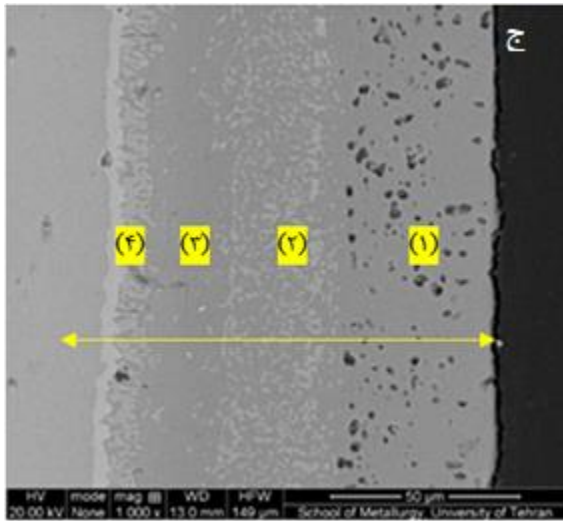
(الف)



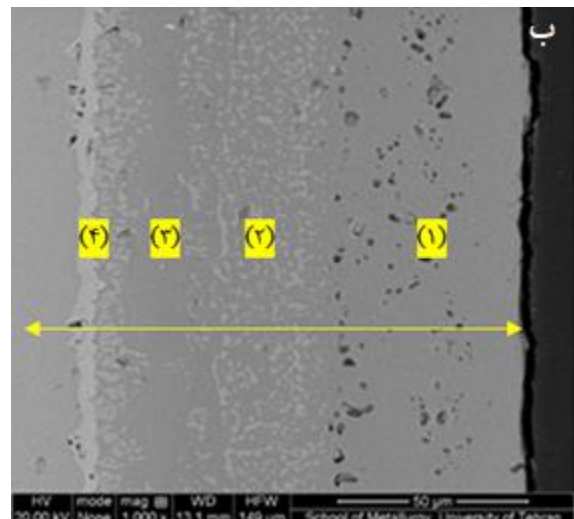
(ب)

شکل ۳. آنالیز توزیع نقطه‌ای پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-نانو الماس در غلظت‌های مختلف نانو الماس. (الف) ۱ g/l، (ب) ۴ g/l.

شده با نیکل حاوی ۱ g/l نانو الماس در حمام آبکاری را نشان می‌دهد. مقایسه شکل ۴ ج با شکل ۴ ب نشان می‌دهد که در منطقه ۱ ریزساختار پوشش تشکیل شده حاوی الماس نسبت به پوشش آلومیناید آبکاری ساده، تعداد حفره‌ها افزایش یافته است. شکل ۴ د تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش آلومیناید تشکیل شده بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل حاوی ۴ g/l نانو الماس در حمام آبکاری را نشان می‌دهد. از مقایسه شکل ۴ ج با شکل ۴ د می‌توان نتیجه گرفت که مهاجرت حفره‌ها به سمت سطح رخ داده است. همچنین ضخامت لایه‌ها تغییر یافته بگونه‌ای که ضخامت در ناحیه ۲ که حاوی عناصر کرم و آهن است با افزایش مقدار نانوذرات الماس کاهش می‌یابد.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (الف) پوشش آلومیناید تشکیل شده بر روی آلیاژ هستلوی ایکس، (ب) پوشش آلومیناید بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل. (ج) پوشش آلومیناید بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل به همراه ۱ g/l نانو الماس و (د) پوشش آلومیناید بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل به همراه ۴ g/l نانو الماس.

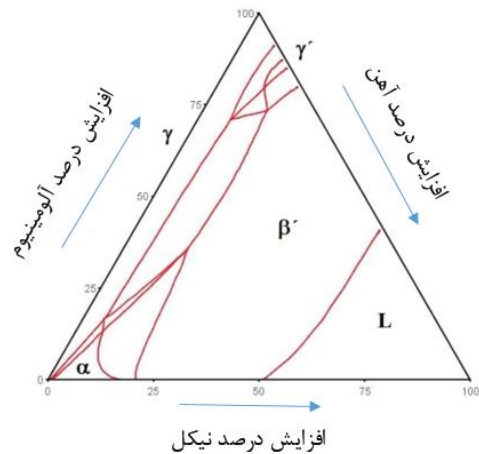


نتایج آنالیز EDS مربوط به ترکیب شیمیایی نقاط تعیین شده در جدول ۲ آمده است. با توجه به این نتایج می‌توان مناطق مختلف پوشش را با توجه به محدوده‌ی ترکیب شیمیایی و دیاگرام فازی Al-Ni-Fe (شکل ۵) و Al-Ni (شکل ۶) مشخصه‌یابی نمود.

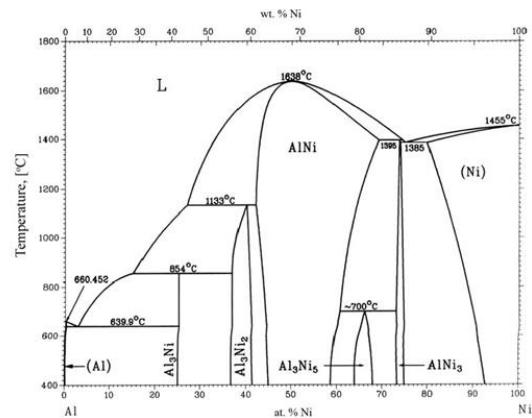
در نمونه پوشش نفوذی بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبرکاری شده با نیکل (ب در جدول ۲)، منطقه ۱ با توجه به غلظت اتمی بالاتر نیکل نسبت به آلومینیوم، فاز  $\beta_{Ni}$  است. اتم‌های دیگر موجود در این ناحیه در جایگاه بین‌نشینی اتمی نیکل در فاز NiAl قرار دارند.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) لایه‌های مربوط به (الف) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده، (ب) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده آبرکاری شده با نیکل، (ج) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده آبرکاری شده با نیکل به همراه ۱ g/l نانو الماس و (د) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده آبرکاری شده با نیکل به همراه ۴ g/l نانو الماس

الف	ترکیب شیمیایی پوشش بر حسب درصد اتمی					
	منگنز	مولیبدن	کروم	آهن	آلومینیوم	نیکل
۱	۰/۷	۲/۱	۸/۰	۱۴/۱	۳۹/۸	۳۵/۰
۲	۰/۳	۳/۴	۱۳/۹	۱۴/۹	۳۸/۶	۲۸/۶
۳	۰/۲	۰/۴	۲/۱	۶/۹	۴۸/۴	۴۱/۸
۴	۰/۸	۱/۰	۱۵/۶	۱۳/۸	۲۸/۳	۴۰/۳
ب	ترکیب شیمیایی پوشش بر حسب درصد اتمی					
	منگنز	مولیبدن	کروم	آهن	آلومینیوم	نیکل
۱	۰/۱	۰/۳۵	۱/۳	۰/۴	۴۶/۲	۵۱/۲
۲	۰/۲	۱۱/۷	۱۳/۶	۴/۰	۴۰/۶	۲۹/۶
۳	۰/۲	۶/۵	۹/۲	۱/۶	۴۶/۲	۳۶/۰
۴	۰/۶	۱۴/۳	۱۴/۰	۰/۵	۲۷/۱	۴۳/۳
ج	ترکیب شیمیایی پوشش بر حسب درصد اتمی					
	کربن	مولیبدن	کروم	آهن	آلومینیوم	نیکل
۱	۲۳/۲	۰/۴	۲/۰	۳/۲	۳۷/۷	۳۳/۳
۲	۱۱/۰	۲/۲	۳۱/۶	۷/۱	۲۷/۱	۲۰/۶
۳	۶/۹	۱/۳	۲۶/۵	۶/۵	۲۴/۵	۳۳/۲
۴	۹/۱	۱/۱	۳۳/۷	۸/۲	۱۹/۸	۲۶/۶
د	ترکیب شیمیایی پوشش بر حسب درصد اتمی					
	منگنز	مولیبدن	کروم	آهن	آلومینیوم	نیکل
۱	۲۳/۶	۰/۵	۱/۲	۲/۰	۴۱/۰	۳۱/۳
۲	۹/۵	۲/۸	۲۷/۱	۸/۲	۲۸/۳	۲۳/۳
۳	۳۲/۲	۰/۶	۳/۵	۴/۷	۲۶/۹	۳۱/۶
۴	۱۰/۳	۱/۰	۳۶/۳	۹/۵	۱۸/۰	۲۳/۵

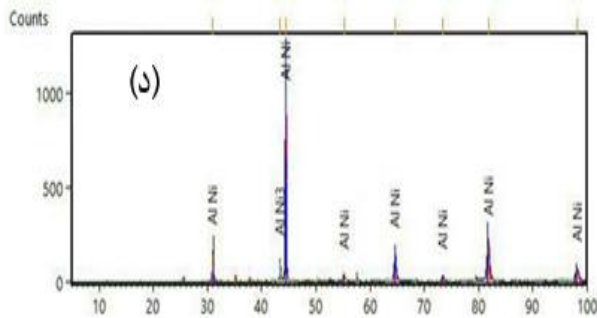
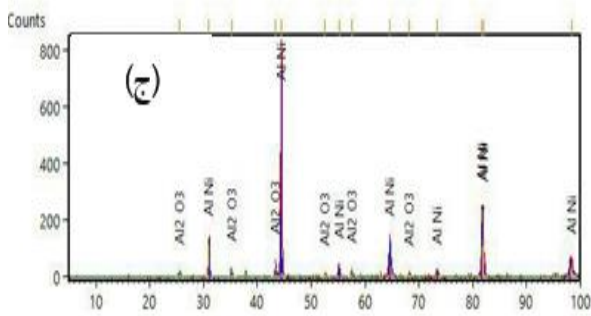


شکل ۵. دیاگرام فازی Ni-Al-Fe در دمای ۱۱۰۰°C [۷]



شکل ۶. دیاگرام فازی Ni-Al [۸].

در نمونه پوشش نفوذی تشکیل شده بر روی آلیاژ هستلوی ایکس (الف در جدول ۲)، در منطقه ۱ و ۲ با توجه به ترکیب شیمیایی و نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس، می‌توان گفت که پوشش حاصل حاوی فاز آلومیناید نیکل -  $\beta$  است که در آن عناصری مانند آهن، کروم و مولیبدن حل شده‌اند. از طرف دیگر، منطقه ۳ نیز ترکیبی شبیه به منطقه‌های ۱ و ۲ دارد با این تفاوت که مقدار آهن، کروم و مولیبدن آن به مراتب کمتر از مقدار این عناصر در منطقه‌های ۱ و ۲ است. البته در حالت کلی آلومیناید به صورت  $Al_mM_n$  است که M به صورت تجمع عناصر نیکل، کروم و آهن است. منطقه ۴ نیز با توجه به غلظت بالای عناصر مختلف یک ناحیه بین‌نفوذی به شمار می‌رود که تراکم بالایی از رسوبات حاوی آهن و کروم دارد.



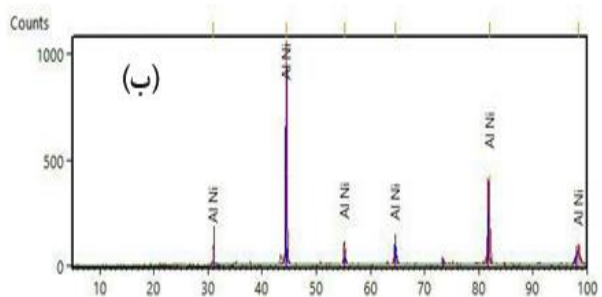
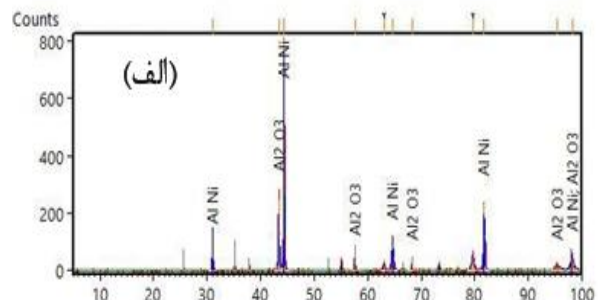
شکل ۷. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به (الف) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده، (ب) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده آبکاری شده با نیکل، (ج) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده آبکاری شده با نیکل به همراه ۱ g/l نانو الماس و (د) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده آبکاری شده با نیکل به همراه ۴ g/l نانو الماس.

شکل ۸ آنالیز EDS خطی نمونه‌های آلومینوم دهی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در نمونه آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده (الف و ب)، ترکیب شیمیایی عنصر نیکل در داخل آلیاژ هستلوی ایکس که بلافاصله پس از پوشش آلومیناید تشکیل شده قرار دارد، نسبت به فلز پایه کاهش یافته است. تخلیه زیرلایه از عنصر نیکل باعث افت خواص آلیاژ می‌شود که ممکن است در حین سرویس دهی باعث ایجاد مشکلاتی در سامانه شود.

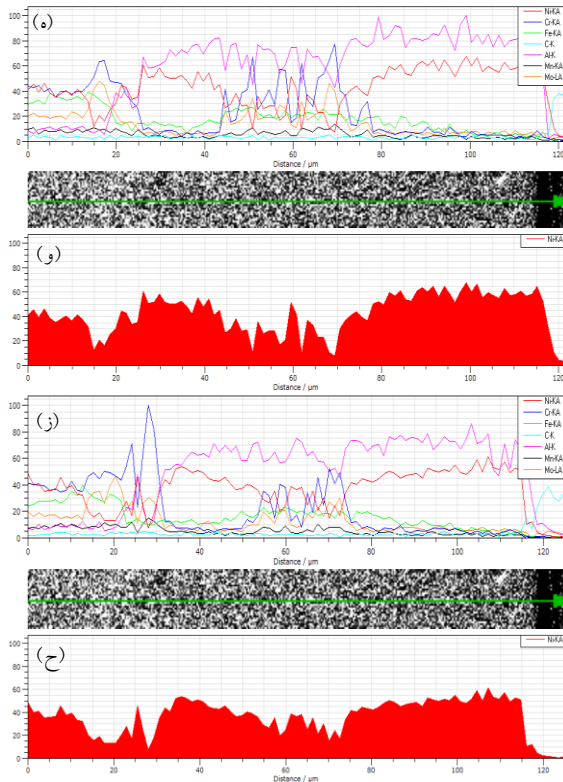
نتایج آنالیز خطی آلیاژ هستلوی ایکس آلومینوم دهی شده پس از آبکاری نیکل (ج و د) نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی عنصر نیکل در داخل آلیاژ هستلوی ایکس که بلافاصله پس از پوشش آلومیناید تشکیل شده قرار دارد، نسبت به فلز پایه کاهش یافته ولی، با این تفاوت که ضخامت ناحیه مربوط به کاهش نیکل نسبت به حالت قبل کوچک‌تر شده است که می‌توان نتیجه گرفت بخشی از

در نمونه پوشش نفوذی بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل به همراه ۱ g/l نانو الماس در حمام آبکاری (ج در جدول ۲)، مقدار آلومینوم افزایش و مقدار نیکل کاهش داشته است که این تغییر بوجود آمده را می‌توان ناشی از اضافه شدن نانوالماس به لایه آبکاری دانست که منجر به تشکیل فاز بتا غنی از آلومینوم می‌گردد. برای نمونه پوشش نفوذی بر روی آلیاژ هستلوی ایکس آبکاری شده با نیکل به همراه ۴ g/l نانو الماس در حمام آبکاری (د در جدول ۲)، نیز مشابه حالت قبل، مقدار آلومینوم افزایش داشته است.

نتایج XRD در شکل ۷ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه X برای همه نمونه‌ها، وجود فاز بتا نیکل در سطح را تأیید می‌نماید.





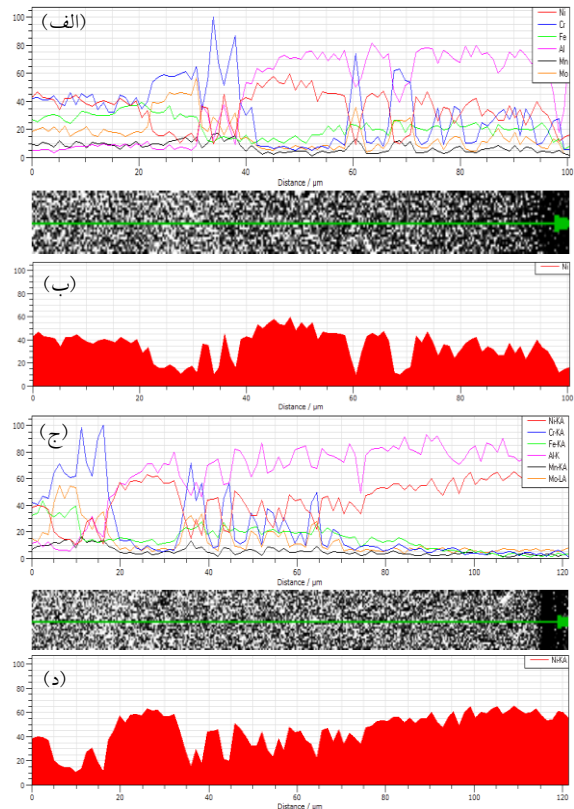


شکل ۸. نتایج خطی عناصر مختلف و بخصوص عنصر نیکل در نمونه‌های (الف، ب) هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده (ج، د) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده پس از آبکاری نیکل. (ه، و) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده پس از آبکاری نیکل به همراه  $1 \text{ g/l}$  نانو الماس. (ز، ح) آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده پس از آبکاری نیکل به همراه  $4 \text{ g/l}$  نانو الماس.

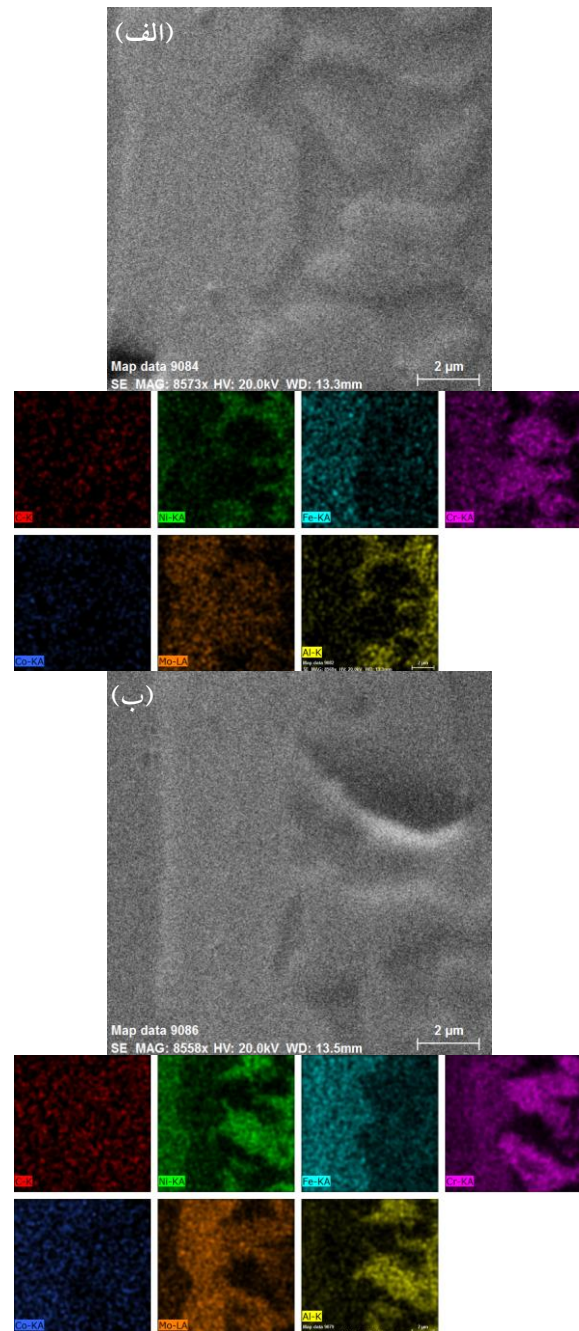
شکل ۹ آنالیز توزیع نقطه‌ای پوشش آلومینایدی تشکیل شده در نمونه‌های حاوی نانوالماس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع تقریباً یکنواختی از نانو الماس در پوشش صورت گرفته است. پراکندگی مناسب نانو ذرات الماس باعث می‌شود کیفیت خواص پوشش تشکیل شده دقت بالاتری را در اندازه‌گیری‌های بعدی نشان دهد. مقایسه پوشش آلومیناید حاوی  $4 \text{ g/l}$  نانو الماس با پوشش آلومیناید حاوی  $1 \text{ g/l}$  نانو الماس در حمام آبکاری نیکل، نشان‌دهنده افزایش نانو ذرات الماس در پوشش است.

نیکل مصرفی برای تشکیل پوشش آلومیناید از طریق نیکل آبکاری شده تأمین شده است. نتایج آنالیز EDS خطی آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده پس از آبکاری نیکل به همراه  $1 \text{ g/l}$  نانو الماس در حمام آبکاری (ه و و) نشان می‌دهد که مشابه حالت قبل، ترکیب شیمیایی عنصر نیکل در داخل آلیاژ هستلوی ایکس که بلافاصله پس از پوشش آلومیناید تشکیل شده قرار دارد، نسبت به فلز پایه کاهش یافته است. تفاوتی که این ناحیه با ناحیه قبل دارد این است که فقیر شدن زیرلایه از نیکل از حالت قبل کمتر است.

همان‌طور که در نتایج آنالیز EDS خطی آلیاژ هستلوی ایکس آلومینیوم‌دهی شده پس از آبکاری نیکل به همراه  $4 \text{ g/l}$  نانو الماس در حمام آبکاری (ز و ح) مشاهده می‌شود، تخلیه شدن عنصر نیکل از زیرلایه نسبت به حالت اول کاهش یافته ولی همچنان در فصل مشترک پوشش و زیرلایه کاهش نیکل زیرلایه ادامه دارد.



تشکیل لایه  $Ni_2Al_3$  (فصل مشترک سوپراآلیاژ /  $Ni_2Al_3$ ) به سمت داخل حرکت می کند و به دلیل حلالیت محدود عناصر آلیاژی زیرلایه در  $Ni_2Al_3$ ، رسوب گذاری این عناصر در داخل لایه  $Ni_2Al_3$  رخ می دهد [۹، ۱۰]. در مرحله دوم آلومینیوم دهی، با قرارگیری نمونه ها در دمای بالا (بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد که در این دما موبیلیته  $Ni$  بالا است)، پدیده آنیل نفوذی صورت می گیرد. در اثر این رخداد، لایه جدید  $\beta_{Ni}$  تشکیل می شود که همراه با رشد به سمت بیرون است و درست زیر لایه  $Ni_2Al_3$  شکل می گیرد. آلومینیوم مورد نیاز به منظور رشد  $\beta_{Ni}$  از طریق لایه  $Ni_2Al_3$  تامین می شود و باعث کاهش آلومینیوم در فاز  $Ni_2Al_3$  می شود. با توجه به کمبود آلومینیوم در فاز  $Ni_2Al_3$ ،  $\beta_{Ni}$  به  $\beta_{Al}$  تبدیل می شود. [۱۱]. توزیع ذرات نانو الماس را می توان با حرکت فصل مشترک متحرک  $Ni_2Al_3$  / زیرلایه، به سمت داخل توضیح داد [۱۲]. توانایی فصل مشترک متحرک برای انتقال ذرات، به طور معکوس با اندازه ذره متناسب است [۱۲]، بنابراین ممکن است نانو ذرات الماس، توسط جبهه واکنش تشکیل  $Ni_2Al_3$  منتقل شوند. حفرات کرکندال اغلب در زوج های نفوذی مانند  $Al-Ni$  [۱۳، ۱۴]، و نیز در زیرلایه های نیکل غیر آلیاژی آلومینیوم دهی شده مشاهده می شوند [۱۱]. در مقابل، سوپراآلیاژ پایه نیکل آلومینیوم دهی شده معمولاً پوششی با ریزساختار بدون حفره ایجاد می کند. با نفوذ به سمت داخل آلومینیوم و تشکیل  $Ni_2Al_3$ ، حجم لایه نیکل موجود در این لایه بطور قابل توجهی افزایش می یابد. چنین انبساط حجمی می تواند با پدیده هایی مانند افزایش ضخامت، تغییر شکل و تشکیل حفره همراه باشد. [۱۵] تحقیقات انجام گرفته در مورد آلومینیوم دهی آلیاژهای پایه نیکل در دماهای پایین (مشابه با دمای مورد استفاده در مرحله اول آلومینیوم دهی، به عنوان مثال کمتر از ۷۵۰ درجه سانتیگراد) نشان می دهد که معمولاً پوشش  $Ni_2Al_3$ ، به طور متراکم رشد می کند [۹-۱۷]، اما مطابق با مشاهدات صورت گرفته در پژوهش حاضر، افزایش حجم با افزایش



شکل ۸. آنالیزتوزیع نقطه‌ای پوشش آلومیناید حاوی (الف) ۱ g/l و (ب) ۴ g/l نانو الماس در حمام آبکاری نیکل.

هرچند در تحقیق حاضر پس از ۴ ساعت در دمای ۱۰۸۰ درجه سانتیگراد، فاز  $NiAl$  حاصل شده، در بعضی از مراجع ذکر شده است که در مرحله اول آلومینیوم دهی، اتم های آلومینیوم با نفوذ به زیرلایه باعث تشکیل لایه  $Ni_2Al_3$  شده و با گذشت زمان فرایند آلومینیوم دهی، فاز  $NiAl$  تشکیل می شود [۹ و ۱۰]. در ادامه جبهه واکنش

آلومینایدی شده که در نتیجه یک ساختار ریزدانه تشکیل می‌شود. ریزدانه بودن ساختار باعث افزایش مرزدانه شده که این مرزدانه‌ها به‌عنوان موانعی در مسیر حرکت نابجایی‌ها قرار گرفته و باعث قفل شدن آن‌ها می‌شود. همچنین مرزدانه‌ها از تغییر فرم پلاستیک نیز جلوگیری می‌کنند. علاوه بر این با توجه به سختی بالای الماس انتظار می‌رود که پوشش حاوی نانو الماس سختی بالاتری نسبت به پوشش بدون نانو الماس داشته باشد. داده‌های به دست آمده از آزمون ریزسختی این مطلب را تأیید می‌کند که پوشش‌های آلومینایدی حاوی نانو الماس سختی بالاتری را نسبت به سایر پوشش‌ها دارند.

جدول ۳. مقادیر ریزسختی به دست آمده از نمونه‌های مختلف.

نمونه تحت آنالیز	ریزسختی ویکرز (HV)
زیرلایه	۲۳۱ ± ۷٪
پوشش آلومینایدی	۶۶۳ ± ۹٪
پوشش آلومینایدی همراه نیکل آبکاری	۵۵۸ ± ۱٪
پوشش آلومینایدی همراه نیکل آبکاری + ۱ نانو الماس	۹۲۴ ± ۴٪
پوشش آلومینایدی همراه نیکل آبکاری + ۴ نانو الماس	۹۶۸ ± ۳٪

### نتیجه‌گیری

در تحقیق صورت گرفته بر روی سوپراآلیاژ هاستالوی ایکس، فرایند پوشش نفوذی آلومینایزینگ به روش سمانتاسیون بسته ای در شرایطی که ذکر شده است، صورت گرفته است. تاثیر آبکاری نیکل بدون و حاوی ۱ و ۴ گرم بر لیتر در الکترولیت در فرایند آلومینایزینگ مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتایج زیر بعنوان حاصل این تحقیق بیان می‌شود:

(۱) ریزساختار پوشش نهایی (پوشش نفوذی بر لایه نیکل /نانو الماس) و پوشش نفوذی بر لایه نیکل از نظر نوع و ترتیب لایه‌ها مشابه است و البته در ضخامت لایه‌های تشکیل شده، درصد عناصر فازهای مشابه و مکان حفره‌های موجود در پوشش تفاوت دارند. همچنین در

ضخامت [۱۲] همراه است. بنابراین، شکل‌گیری حفرات نباید به اولین مرحله آلومینیوم‌دهی نسبت داده شود. در مرحله دوم آلومینیوم‌دهی، به علت رشد  $\beta_{Ni}$  اتم‌های آلومینیوم مصرف شده و در نتیجه با کمبود اتم‌های آلومینیوم مواجه هستیم، از این رو  $Ni_2Al_3$  به  $\beta_{Al}$  تبدیل می‌شود. این تبدیل در فصل مشترک  $Ni_2Al_3 / \beta_{Ni}$  آغاز می‌شود [۱۹] و فصل مشترک  $Ni_2Al_3 / \beta_{Al}$  نیز به سمت خارج حرکت کرده تا باقیمانده  $Ni_2Al_3$  را به  $\beta_{Al}$  تبدیل کند. آلومینیوم، اتم غالب نفوذ کننده در فاز  $Ni_2Al_3$  است [۱۳، ۱۴، ۱۷، ۱۸]، در نتیجه شار  $Al$  نفوذی به خارج از  $Ni_2Al_3$ ، باید با شار معکوس جاهای خالی که به  $Ni_2Al_3$  نفوذ می‌کنند، در تعادل باشد. قابلیت نفوذ  $Al$  در سرتاسر لایه  $Ni_2Al_3$  یکسان نیست. مناطقی با تراکم بالای رسوبات، مسیرهای موجود برای نفوذ را کاهش می‌دهد. در نتیجه، شار  $Al$  به سمت داخل و نفوذ معکوس جاهای خالی نیز در مناطق حاوی رسوبات کاهش می‌یابد. بنابراین، هنگامی که جبهه واکنش از مناطق عاری از رسوب عبور می‌کند، امکان تولید جاهای خالی افزایش می‌یابد و ممکن است حفرات کرکندال<sup>۳</sup> نیز تشکیل شوند.

### بررسی ریزسختی پوشش‌ها

نتایج حاصل از آزمون ریزسختی پوشش‌ها در جدول ۳ داده شده است. از مقایسه سختی پوشش آلومیناید قبل و بعد از آبکاری مشخص می‌شود که افزودن لایه آبکاری نیکل به‌تنهایی به دلیل سختی کمتر نیکل نسبت به سایر عناصر موجود مانند تنگستن در زیرلایه باعث کاهش سختی پوشش آلومینایدی می‌شود. افزودن نانو الماس در حمام آبکاری نیکل و توزیع یکنواخت باعث می‌شود تا پس از عملیات آلومینیوم‌دهی، نانو الماس‌ها به‌عنوان مکان‌هایی ترجیحی برای ایجاد جوانه‌زنی فازهای آلومینایدی عمل کنند [۱۹]. افزایش مکان‌های ترجیحی به‌منظور جوانه‌زنی باعث افزایش دانه‌های پوشش

<sup>۳</sup> Kirkendall

*NiAl coatings with different ceria.* Wear, 263(2007) 371-378.

5. Tabakoff, W., *Erosion resistance of superalloys and different coatings exposed to particulate flows at high temperature.* Surface and Coatings technology, 120(1999)542-547.

6. Preece, C.M., *Cavitation erosion.* Treatise on Materials Science and Technology, 16 (1979) 249-308.

7. Dorantes-Rosales, Hector J., Victor M. Lopez-Hirata, Jorge L. Gonzalez-Velazquez, Nicolas Cayetano-Castro, and Maribel L. Saucedo-Muñoz., *Precipitation Process in Fe-Ni-Al-based Alloys. Superalloys*, (2015) 77.

8. Batalu, D., G. Cosmeleata, and A. Aloman, *Critical analysis of the Ti-Al phase diagrams.* UPB Sci. Bull., Series B, 68(4)(2006) 77-90.

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

10. Das, D., S. Joshi, and V. Singh, *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) (1998) 2173-2188.

11. Thevand, A., S. Poize, J-P. Crousier, and R. Streiff, *Aluminization of nickel-formation of intermetallic phases and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> coatings.* Journal of Materials Science, 16(9)(1981) 2467-2479.

12. Tan, X., X. Peng, and F. Wang, *The mechanism for self-formation of a CeO<sub>2</sub> diffusion barrier layer in an aluminide coating at high temperature.* Surface and Coatings Technology, 224(2013) 62-70.

13. Janssen, M. and G. Rieck, *Reaction diffusion and Kirkendall-effect in the nickel-aluminum system.* Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239(9)(1967) 1372-1385.

14. Shiomi, Suguru, Masao Miyake, Tetsuji Hirato, and Akihiro Sat, *Aluminide coatings fabricated on nickel by aluminium electrodeposition from DMSO<sub>2</sub>-based electrolyte and subsequent annealing.* Materials transactions, 52(6) (2011) 1216-1221.

15. Safari, M. and F.S. Nogorani, *Formation mechanism of high activity aluminide coating on Ni-CeO<sub>2</sub> coated Rene 80 alloy.* Surface and Coatings Technology, 329(2017) 218-223.

مقایسه با پوشش بدون لایه نیکل یک لایه حاوی فاز بتا بر روی سطح قرار گرفته است.

(۲) بیشترین فاز بین‌فلزی تشکیل شده در لایه بالایی در پوشش آلومیناید نیکل و آلومیناید نیکل همراه با نانو ذرات الماس، فاز NiAl غنی از آلومینیوم است.

(۳) در آزمون ریزسختی‌سنجی، سختی پوشش آلومینایدی اصلاح شده با نانو ذرات الماس نسبت به پوشش بدون نانو ذرات الماس ۷۳ درصد و نسبت به نمونه آلومینایدی بدون پوشش آبکاری ۴۶ درصد افزایش یافت.

(۴) تغییر در مقدار نانو ذرات الماس در پوشش موقعیت قرار گرفتن حفره‌های موجود در سطح را تغییر می‌دهد ولی تغییر زیادی در سختی پوشش ایجاد نمی‌کند.

(۵) پوشش تشکیل شده در حضور نانو الماس در آبکاری نیکل، فقیر شدن زیرلایه را از عنصر نیکل کاهش می‌دهد.

#### تشکر و قدردانی

از جناب آقایان مهندس مهدی طباطبایی‌مجدد، مهندس عبدالسلام کریم‌زاده و مهندس علی ذاکری از آزمایشگاه تکنولوژی سطح به جهت راهنمایی‌ها و کمک‌های سازنده ایشان تشکر و قدردانی می‌گردد.

#### مراجع

1. Lai, H., *High temperature oxidation and corrosion of ni-based superalloys for industrial gas turbines.* (2014): Chalmers University of Technology.

2. Zhang, X. and G. Sauthoff, *Analysis of relationships between cohesive energy, elastic moduli and lattice parameter of some high temperature intermetallics.* Intermetallics, 1995. 3(2): p. 137-140.

3. Wang, Y., W. Chen, and L. Wang, *Micro-indentation and erosion properties of thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings.* Wear, 2003. 254(3-4): p. 350-355.

4. Wang, Y., Y. Yang, and M. Yan, *Microstructures, hardness and erosion behavior of thermal sprayed and heat treated*

16. Zhou, Y., H. Hu, and H. Zhang, *Oxidation behavior of aluminide coatings on carbon steel with and without electrodeposited Ni-CeO<sub>2</sub> film by low-temperature pack cementation*. Vacuum, 86(2)(2011) 210-217.
17. Rashidi, A. and A. Amadeh, *Low temperature formation of aluminide layers on nanocrystalline nickel*. Intermetallics, 17(8)(2009) 672-674.
18. Liu, J.C., J. Mayer, and J. Barbour, *Kinetics of NiAl<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase growth on lateral diffusion couples*. Journal of applied physics, 64(2)(1988) 656-662.
19. Zhou, Yuhua, Xiaofeng Zhao, Chunshan Zhao, Wei Hao, Xin Wang, and Ping Xiao, *The oxidation performance for Zr-doped nickel aluminide coating by composite electrodepositing and pack cementation*. Corrosion Science, 123(2017) 103-115.