

ایجاد و ارزیابی ساختاری پوشش آلومینایدی بهینه شده با لایه آبکاری

نیکل-کبالت به روش دوغابی روی سوپرآلیاژ پایه نیکل

محمد رضا معصومی بالاشادهی، علیرضا صبور روح اقدم، محمدحسین اله یارزاده بیدگلی

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

(دریافت مقاله: ۹۸/۰۶/۲۰ - پذیرش مقاله: ۹۸/۱۲/۱۵)

چکیده

در این پژوهش ایجاد و ارزیابی ساختاری پوشش آلومینایدی اصلاح شده با اعمال یک لایه آبکاری نیکل / نیکل-کبالت قبل از پوشش دهی مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا توسط فرآیند آبکاری الکتریکی در شرایط مشخص، لایه‌هایی به ضخامت ۲۲-۲۳ میکرومتر از نیکل خالص و نیکل - ۴۵٪ کبالت به صورت جداگانه روی نمونه‌هایی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی X اعمال گردید. پس از آن به کمک روش دوغابی فرآیند آلومینیم دهی روی نمونه‌های آبکاری شده و یک نمونه آبکاری نشده توسط عملیات حرارتی مشخص انجام پذیرفت. پوشش‌های به دست آمده به ضخامت ۱۴۲-۱۴۸ میکرومتر به وسیله پراش سنج پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه برداری عنصری بررسی شدند. با توجه به نتایج به دست آمده، فاز مطلوب β -NiAl در هر سه نمونه و β -CoAl در نمونه با پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت به خوبی ایجاد شدند. پیش‌لایه آبکاری با ایجاد یک حالت سد نفوذی از نفوذ عناصر کروم و آهن تا ۴/۵ برابر و مولیبدن تا ۲/۵ برابر به نواحی بالایی پوشش‌ها کاست. همچنین، نیکل موجود در پیش‌لایه آبکاری مصرف نیکل موجود در آلیاژ زیرلایه را کاهش داد. در نتیجه ترکیب آلیاژ پایه در نمونه‌های دارای پیش‌لایه آبکاری، کمتر تحت الشعاع فرآیند پوشش دهی نفوذی قرار گرفت. کبالت موجود در لایه آبکاری نمونه با پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت نیز، به مقدار آن در نواحی بالایی پوشش تا ۷ برابر افزود. این موضوع امکان تشکیل فازهای کبالت آلومیناید را افزایش داد که تشکیل β -CoAl در نواحی بالایی پوشش، مؤید آن بود.

واژه‌های کلیدی: هستلوی X، آبکاری نیکل - کبالت، پوشش نفوذی آلومینایدی، دوغابی.

Formation and Structure Evaluation of Optimized Slurry Aluminide Coating by Nickel-Cobalt Electroplating Layer on Nickel-Base Superalloy

Mohammad Reza Masoumi Balashadehi, Alireza Sabour Rouhaghdam, Mohammad Hossein Allahyarzadeh Bidgoli

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

(Received 11 September 2019, accepted 5 March 2020)

Abstract

In this research, formation and structure evaluation of optimized slurry aluminide coating by applying a pre-coating of Ni/Ni-Co electroplated layer on Ni-base superalloy were studied. First, some pure Ni and Ni-45Co (at. %) layers were deposited on Ni-base superalloy, Hastelloy-X, samples separately by electroplating process at the specified conditions and 22-23 μm thickness. Subsequently, the slurry aluminizing process was carried out on the pre-plated and a not-plated samples via the specified heat treatment. The obtained coatings with 142-148 μm thickness were investigated by X-ray diffractometer and scanning electron microscope equipped by energy-dispersive X-ray spectroscopy, and elemental mapping. According to the obtained results, β -NiAl desirable phase in all three samples and β -CoAl in the Ni-Co pre-plated sample were formed, definitely. The pre-plated layer reduced the diffusion of Cr and Fe, up to 4.5 times of magnitude and Mo, up to 2.5 times of magnitude to the upper parts of coatings by forming a diffusion barrier state. Present Ni in the pre-plated layer decreased the consumption of present Ni in the substrate alloy, too. Accordingly, the composition of substrate alloy in the pre-plated samples was less affected by diffusion coating process. Also, the present Co in the pre-plated layer of the Ni-Co pre-plated sample increased its amount, up to 7 times of magnitude in upper parts of the coating. This subject improved the possibility of formation of cobalt aluminide phases which confirmed by the formation of β -CoAl in upper parts of the coating.

Keywords: Hastelloy-X, Nickel-Cobalt electroplating, Diffusion aluminide coating, Slurry.

Email of corresponding author: sabour01@modares.ac.ir.

مقدمه

بین فلزی در اثر واکنش بین فلز مذاب و عناصر زیرلایه به وجود آمده و پایدار گردند [۵،۶].

با گسترش روزافزون کاربرد پوشش‌های نفوذی و اهمیت افزایش کارایی این نوع پوشش‌ها، به تدریج عناصر کاربردی دیگری مانند پلاتین [۷]، سیلیسیم [۸]، کروم [۹] و غیره به آن‌ها در کنار عنصر اصلی افزوده شده است. یکی از این عناصر کاربردی که در دهه‌ی اخیر مورد توجه قرار گرفته، کبالت است که از عناصر پایه در قطعات مورد استفاده در دماهای بالا بوده و کمک زیادی به افزایش مقاومت به اکسیداسیون و ویژه‌تر خوردگی دمای بالای قطعات و پوشش‌ها می‌نماید [۱۰]. کپانو^۱ و ژوو^۲ آلومینیم و کبالت را طی فرآیند تک‌مرحله‌ای سمانتاسیون جعبه‌ای به سطح یک سوپراآلیاژ پایه نیکل نفوذ داده و علاوه بر ساختار، رفتار اکسیداسیون و خوردگی آن را در دمای بالا بررسی کردند [۱۱،۱۲]. سرواستاوا^۳ و همکارانش، پوشش کامپوزیتی حاوی سه عنصر آلومینیم، نیکل و کبالت را روی یک فولاد زنگ‌نزن توسط فرآیند دومرحله‌ای آبکاری الکتریکی/عملیات حرارتی ایجاد نموده و ساختار، پایداری حرارتی و رفتار اکسیداسیون و خوردگی دمای بالای آن را مورد بررسی قرار دادند [۱۳،۱۴]. فان^۴ و همکارانش، پوشش آلومینایدنیکل اصلاح‌شده با کبالت را طی فرآیند دومرحله‌ای سمانتاسیون جعبه‌ای/رسوب شیمیایی فاز بخار روی یک سوپراآلیاژ پایه نیکل ایجاد نموده و در کنار ساختار، رفتار اکسیداسیون (چرخه‌ای و هم‌دما) و خوردگی (نوع اول و دوم) آن را در دمای بالا مورد بررسی قرار دادند [۱۵-۱۷]. همچنین، ما^۵ و همکارانش ساختار و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش آلومینایدنیکل اصلاح‌شده با کبالت ایجاد شده به روش سمانتاسیون جعبه‌ای روی یک سوپراآلیاژ پایه نیکل را مورد بررسی قرار دادند [۱۸].

پوشش‌های نفوذی یکی از قدیمی‌ترین و البته مقرون‌به‌صرفه‌ترین پوشش‌های ایجاد شده جهت افزایش مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ قطعات مورد استفاده در دماهای بالا مانند پره‌های توربین‌های گازی هستند. یکی از پرکاربردترین این پوشش‌ها پوشش آلومینیدی است که در حین سرویس‌دهی با تشکیل لایه پایدار و چسبنده آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) روی سطح، مقاومت به اکسیداسیون پوشش و قطعه را افزایش می‌دهد. با توجه به کاربرد مواد پرهزینه‌ای نظیر سوپراآلیاژهای پایه نیکل و کبالت در ساخت قطعات مورد استفاده در دماهای بالا، استفاده از چنین پوشش‌هایی با ویژگی تولید آسان و ارزان بودن، عمر کاری این مواد را افزایش داده و از صرف هزینه‌های بالای ساخت قطعات جدید تا حد زیادی می‌کاهد [۱،۲].

پوشش‌های نفوذی به روش‌های مختلفی از جمله سمانتاسیون جعبه‌ای، دوغابی و رسوب شیمیایی بخار قابل ایجاد هستند. در روش دوغابی، سطح موردنظر نمونه به جرم کنترل شده‌ای از یک محلول متشکل از پودر ماده اصلی برای نفوذ مانند آلومینیم و یک سیستم ناقل (حلال + هم‌بند) به صورت کاملاً یکنواخت آغشته می‌گردد. در ادامه پوسته اعمالی از دوغاب خشک گردیده و نمونه مذکور در کوره قرار می‌گیرد تا فرآیند نفوذ در دما، زمان و اتمسفر معین انجام پذیرد [۳،۴].

از مزایای روش دوغابی می‌توان به اعمال پوشش بر یک قسمت مشخص از قطعه، توانایی اعمال پوشش روی قطعات بزرگ و پیچیده، جلوگیری از اتلاف مواد اولیه برای اعمال پوشش و قابلیت آلیاژسازی آن اشاره نمود. برخلاف فرآیند سمانتاسیون جعبه‌ای که بر پایه واکنش‌های شیمیایی در دمای بالا است و یا روش رسوب شیمیایی بخار که نیازمند بخار شدن ماده اصلی است، در فرآیند دوغابی کافی است زمینه تا حدی گرم شود تا فازهای

¹ Qiao

² Zhou

³ Srivastava

⁴ Fan

⁵ Ma

درصد وزنی عناصر آن به وسیله طیف‌سنجی نشری به دست آمد و در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی و درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ پایه به دست آمده به روش طیف‌سنجی نشری.

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

در ابتدا نمونه‌هایی از آلیاژ بالا به صورت ورق مستطیل به ابعاد $۱۵ \times ۴/۵ \times ۱/۵$ میلی‌متر برش زده شدند. سپس فرآیند لبه‌گیری آن‌ها به منظور حذف اثر لبه صورت پذیرفت. در مرحله دوم، به منظور از بین بردن اکسیدهای سطحی و ایجاد زبری یکنواخت، تمام سطوح نمونه‌ها با کاغذهای ۲۲۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ تحت سنباده‌زنی قرار گرفتند. در مرحله سوم، فرآیند چربی‌گیری سطوح به کمک استون در دستگاه فراصوت به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت. در مرحله چهارم، فرآیند فعال‌سازی سطوح نمونه به کمک محلول ۲۰ درصد وزنی اسید سولفوریک و چگالی جریان $۱۰/۷۵$ آمپر بر دسی‌مترمربع در دمای اتاق و به مدت ۲ دقیقه انجام شد [۱]. کاتد انتخاب شده در این مرحله از جنس فولاد ساده بود.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، اجرای فرآیند آبکاری الکتریکی آغاز گردید. در این پژوهش، دو حمام با مقدار کبالت‌سولفات متفاوت تهیه گردید که ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است حمام اول بدون کبالت‌سولفات، در جهت ایجاد لایه‌ای از نیکل خالص و حمام دوم دارای ۴۰ گرم بر لیتر کبالت‌سولفات، در جهت ایجاد لایه‌ای از نیکل-کبالت تهیه گردیدند.

عنصر کبالت و آلیاژهای پایه آن در عین کارایی فوق‌العاده بسیار هزینه‌بر بوده و بیشتر در بخش‌های حساس به کار گرفته می‌شوند. همچنین این امکان وجود دارد که روش‌های تولید پوشش‌های آلومینایدی در پژوهش‌های گذشته، در کل یا بخشی از فرآیند تولید، با روش‌های ساده‌تر و کم‌هزینه‌تری جایگزین گردند.

هدف انجام این پژوهش، ایجاد لایه غنی از کبالت در نواحی بالایی پوشش آلومینایدی به کمک ماده نسبتاً ارزان‌تر کبالت‌سولفات و از طریق روش آبکاری الکتریکی [۱۹،۲۰] برای آلیاژهای دارای کبالت کمتر بوده است. این روش از نظر اجرا و کنترل ترکیب، ساده بوده و همچنین دارای هزینه‌ی پایین‌تری از نظر اقتصادی است و می‌تواند هزینه‌ی تمام شده پوشش‌های نهایی را پایین آورد. لذا این موضوع به عنوان نوآوری این پژوهش مورد توجه قرار گرفته است.

در این پژوهش ابتدا عنصر کاربردی کبالت با درصد معینی در کنار نیکل به روش آبکاری الکتریکی روی سطح نمونه از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی X اعمال گردید سپس آلومینیم به روش دوغابی روی آن نفوذ داده شد تا پوشش نهایی آلومینایدنیکل روی سطوح نمونه تشکیل شود. اعمال نیکل اضافه در کنار کبالت نیز در درجه اول به جهت عدم تهی شدن آلیاژ زیرلایه از عنصر مهم نیکل و تغییر خواص آن بود. در ادامه به کمک پراش سنج پرتو ایکس^۶ و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس^۸ و نقشه‌برداری عنصری^۹، اثرات لایه آبکاری اعمالی و ارزیابی ساختاری پوشش‌های به دست آمده مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش آزمایش‌ها

در این پژوهش از سوپرآلیاژ پایه نیکل هستلوی X به عنوان نمونه زیرلایه استفاده شد که ترکیب شیمیایی و

^۶ X-ray Diffractometer (XRD)

^۷ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۸ Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

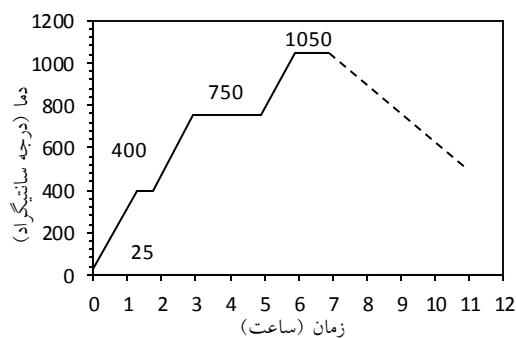
^۹ Elemental Mapping

جدول ۲. حمام مورد استفاده جهت فرآیند آبکاری الکتریکی [۲۱].

نام ماده	مقدار (گرم بر لیتر)	کشور سازنده و درجه خلوص
کبالت سولفات	۴۰۰	آلمان (مرک) - آزمایشگاهی
نیکل سولفات	۲۰۰	آلمان (مرک) - آزمایشگاهی
نیکل کلرید	۳۵	آلمان (مرک) - آزمایشگاهی
اسید بوریک	۳۰	ترکیه (اتی معدن) - آزمایشگاهی
سدیم دودسیل سولفات	۰/۶	ایران (دکتر مجلی) - آزمایشگاهی

۵۵٪ سیستم ناقل بود که در آن نسبت همبند به حلال، ۱ به ۱۰ در نظر گرفته شده بود [۲۲].

پس از یکنواخت و چسبناک شدن دوغاب، سطوح هر سه نمونه به جرم کنترل شده‌ای از آن به کمک یک قلم‌مو آغشته و پس از اعمال یکنواخت به مدت ۱۵ ساعت در هوای آزاد خشک گردیدند. نسبت جرم به سطح دوغاب خشک شده برای نمونه‌ها بین ۱۵-۲۰ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع کنترل گردید. پس از خشک شدن نمونه‌ها، همگی آن‌ها در کوره لوله‌ای (با حداکثر دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) تحت گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ قرار گرفتند و چرخه حرارتی انتخابی [۲۲] برای نفوذ آلومینیم و تشکیل پوشش آلومینیدی به کوره اعمال گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. چرخه حرارتی فرآیند نفوذ و تشکیل پوشش آلومینیدی.

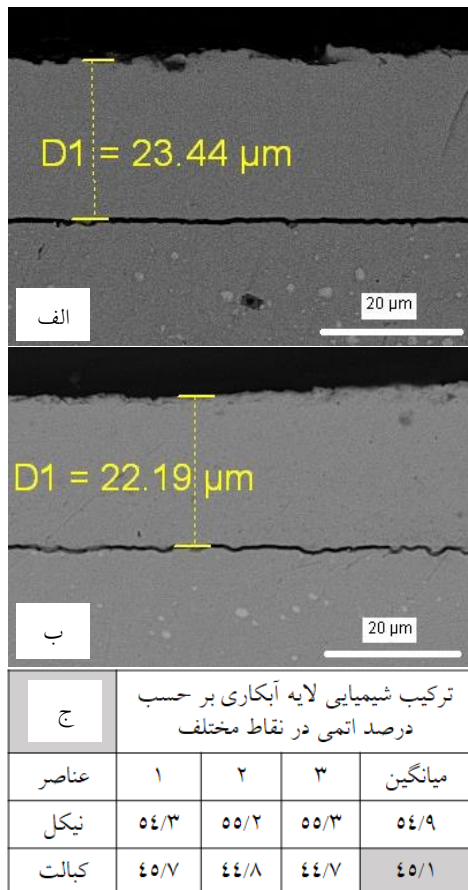
با توجه به این شکل، نمونه‌ها ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ماندند تا پخت ماده همبند انجام پذیرد. سپس در دو مرحله، به مدت ۲ ساعت در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱ ساعت در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت دما قرار گرفتند تا فرآیند نفوذ به طور کامل انجام و فازهای مطلوب تشکیل گردند. سرعت گرمایش کوره در کل، ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود. پس از اتمام چرخه حرارتی فرآیند نفوذ، نمونه‌ها در کوره به مرور خنک شده و سپس به آرامی از داخل کوره خارج گردیدند و به کمک سنباده ۸۰۰ باقی‌مانده مواد دوغاب از روی سطح‌شان برداشته شد.

فرآیند آبکاری به صورت جریان مستقیم و در مدت زمان ۳۰ دقیقه و چگالی جریان اعمالی ۵ آمپر بر دسی‌متر مربع برای هر نمونه انجام پذیرفت. همچنین حمام‌ها در تمام مدت زمان انجام فرآیند، در یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر در شرایط تحت کنترل دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۴ و سرعت گردش برابر ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داشتند. آند انتخاب شده نیز از جنس نیکل خالص بود.

پس از مرحله آبکاری الکتریکی و بررسی نتایج آن، مرحله پوشش‌دهی نفوذی برای سه نمونه الف) بدون لایه آبکاری، ب) با لایه آبکاری نیکل خالص و ج) با لایه آبکاری نیکل-کبالت آغاز گردید. در این مرحله نیز ابتدا چربی‌گیری سطح به کمک استون برای هر نمونه به مدت ۵ دقیقه در دستگاه فراصوت انجام پذیرفت. در ادامه، جهت فعال‌سازی سطوح، نمونه‌ها به مدت ۱۰ ثانیه در محلول اسیدی شامل ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک + ۷۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک + ۳۳ میلی‌لیتر آب دیونیزه + ۱ گرم سدیم کلرید غوطه‌ور شده و سپس با آب دیونیزه شست‌وشو گردیدند.

در این پژوهش از روش دوغابی جهت آلومینیم‌دهی نفوذی در سطوح نمونه‌ها استفاده گردید. دوغاب تهیه شده شامل پودر آلومینیم (ساخت آلمان، با درجه خلوص آزمایشگاهی و اندازه دانه زیر ۲۰ میکرومتر)، چسب آلی پلی‌وینیل‌الکل (ساخت چین، با درجه خلوص آزمایشگاهی) به عنوان همبند و آب دیونیزه به عنوان حلال بود. درصد وزنی مواد سازنده ترکیب دوغاب به صورت ۴۵٪ پودر آلومینیم و

گردید (شکل ۲ ج). لذا اولین نمونه آبکاری شده، به صورت نیکل خالص و دومین نمونه، به صورت نیکل - ۴۵٪ کبالت برای اجرای فرآیند آلومینیم دهی در کنار نمونه بدون پیش لایه آبکاری، در نظر گرفته شدند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پوشش های آبکاری نیکل خالص (الف) و نیکل-کبالت (ب) و ترکیب شیمیایی لایه آبکاری نیکل-کبالت طبق طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (ج)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مقاطع پوشش ها را پس از آلومینیم دهی و پرداخت سطحی نشان می دهد. با توجه به شکل، در هر سه نمونه پوشش دارای سه ناحیه بالایی، میانی و بین نفوذی بود. ضخامت پوشش ها، با توجه به محاسبه گرافیکی برای هر سه نمونه بین ۱۴۲-۱۴۸ میکرومتر اندازه گیری شد. عمده ضخامت پوشش مربوط به دو ناحیه بالایی و میانی بود و ناحیه بین نفوذی نازک و برای هر سه نمونه بین ۳-۶ میکرومتر اندازه گیری شد. وجه تمایز پوشش ها در ناحیه بالایی آن ها

به جهت بررسی تعداد و نوع فازهای تشکیل شده در پوشش های آلومینیدی، پراش سنجی پرتو ایکس با اطلاعات دامنه زاویه 2θ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر و آنتی کاتد مس انجام پذیرفت. همچنین به جهت مشاهده ساختار پوشش ها و محاسبه میزان و پراکندگی عناصر در آن ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیفسنج پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه برداری عنصری استفاده گردید. در این مرحله پیش از مشخصه یابی، ابتدا نمونه ها مقطع زنی و مانت شده سپس سنباده زنی (تا ۲۵۰۰) و پولیش (با محلول آلومینا ۱ و ۰/۳ میکرومتر) گردیدند. این فرآیند پس از انجام هر دو مرحله آبکاری و آلومینیم دهی به طور جداگانه صورت گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مقاطع پوشش ها را پس از آبکاری و پرداخت سطحی نشان می دهد. با توجه به این تصاویر، لایه های ایجاد شده کاملاً یکنواخت و بدون تخلخل بود و با توجه به تعیین ضخامت گرافیکی بر روی تصاویر، ضخامت ها نزدیک به هم و بین ۲۲-۲۳ میکرومتر به دست آمد که برای ادامه پژوهش مطلوب بود. دلیل این موضوع این بود که ضخامت کمتر می توانست مانع اجرای کامل یکی از اهداف وجود لایه آبکاری یعنی تهی شدن آلیاژ زیر لایه از نیکل شود. همچنین، ضخامت بیشتر می توانست تا حدودی مانع شرکت یافتن لازم عناصر کاربردی آلیاژ زیر لایه در پوشش نفوذی نهایی شده و پوشش را تهی از فازهای مطلوب نماید [۲۳].

لازم به توضیح است که جهت مشخص شدن مرز بین آلیاژ زیر لایه و لایه آبکاری در همه نمونه ها از محلول حکاکی محتوی ۵ گرم کلرید مس + ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک + ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه بهره گرفته شد.

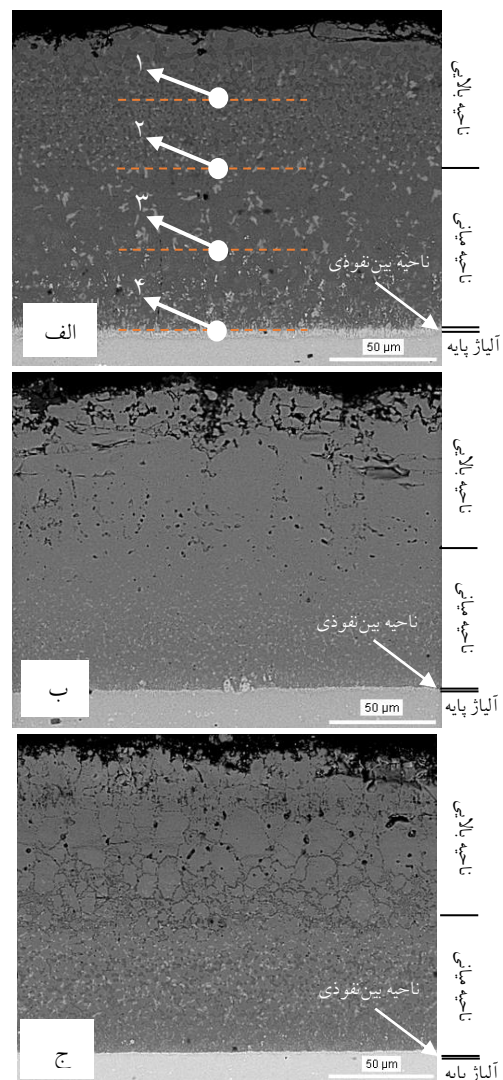
با استفاده از طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس درصد اتمی عنصر کبالت در لایه آبکاری نیکل-کبالت با در نظر گرفتن میانگین سه نقطه در پوشش، حدوداً ۴۵٪ محاسبه

جدول ۳ عناصر اصلی تشکیل دهنده پوشش و مقدارشان را برحسب درصد اتمی نشان می دهد. جهت حصول این جدول، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در چهار خط هم راستا در هر مقطع (مشخص شده در شکل ۴ الف) به صورت نقاطی (میانگین حداقل سه نقطه) در ناحیه بالایی (نقطه ۱)، مرز ناحیه میانی و بالایی (نقطه ۲)، ناحیه میانی (نقطه ۳) و ناحیه بین نفوذی (نقطه ۴) محاسبه گردید. درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده فازهای روشن و پراکنده در نواحی میانی پوشش ها نیز به صورت جداگانه به کمک این روش محاسبه گردید. نتایج نشان داد که در نمونه بدون پیش لایه آبکاری و نمونه با پیش لایه آبکاری نیکل - کبالت، این فازها دارای درصد اتمی بالایی از عنصر کروم هستند اما در نمونه با زیر لایه آبکاری نیکل خالص ترکیب شیمیایی آن ها به زمینه نزدیک تر است.

جدول ۳. ترکیب شیمیایی پوشش آلومینیدی نمونه بدون پیش لایه آبکاری (الف)، با پیش لایه آبکاری نیکل خالص (ب) و با پیش لایه آبکاری نیکل کبالت (ج).

ترکیب شیمیایی پوشش بر حسب درصد اتمی						
الف						
مولیبدن	کبالت	آهن	کروم	نیکل	آلومینیم	نقاط
۱/۹	۱/۳	۸/۷	۷/۷	۲۳/۴	۵۷/۰	۱
۱/۴	۱/۱	۸/۸	۹/۴	۲۴/۰	۵۵/۳	۲
۲/۰	۱/۰	۹/۷	۱۱/۲	۲۵/۴	۵۰/۷	۳
۸/۹	۲/۲	۲۱/۶	۲۸/۵	۲۷/۸	۱۱/۰	۴
ب						
مولیبدن	کبالت	آهن	کروم	نیکل	آلومینیم	نقاط
۰/۷	۰/۵	۰/۳	۱/۰	۴۰/۳	۵۷/۲	۱
۰/۶	۰/۲	۱/۴	۱/۲	۴۱/۵	۵۵/۱	۲
۲/۱	۰/۵	۸/۹	۱۲/۰	۳۰/۰	۴۶/۵	۳
۸/۸	۱/۳	۱۸/۴	۳۴/۶	۲۱/۸	۱۵/۱	۴
ج						
مولیبدن	کبالت	آهن	کروم	نیکل	آلومینیم	نقاط
۰/۷	۹/۷	۳/۰	۲/۲	۲۸/۸	۵۵/۶	۱
۰/۶	۵/۴	۳/۱	۳/۳	۲۱/۲	۶۶/۴	۲
۲/۶	۰/۷	۹/۷	۱۳/۲	۲۱/۲	۵۲/۶	۳
۵/۵	۱/۴	۱۳/۵	۲۲/۸	۲۵/۴	۳۱/۴	۴

و مربوط به وجود مقداری تخلخل در نمونه های دارای پیش لایه آبکاری بود که علت این موضوع را می توان عمدتاً وجود تخلخل های نهفته در لایه آبکاری اولیه دانست که در زمان فرآیند نفوذ آلومینیم آشکار گردیده اند [۲۴]. لذا وجود این تخلخل ها در ناحیه بالایی پوشش می تواند نشان گر جایگاه اولیه لایه آبکاری باشد و نیز تائید نماید که سازوکار غالب تشکیل پوشش، نفوذ رو به داخل آلومینیم بوده است. وجه تشابه این پوشش ها نیز مربوط به ناحیه میانی شان و وجود فازهای پراکنده و روشن در مقطع پوشش هر سه نمونه بود.

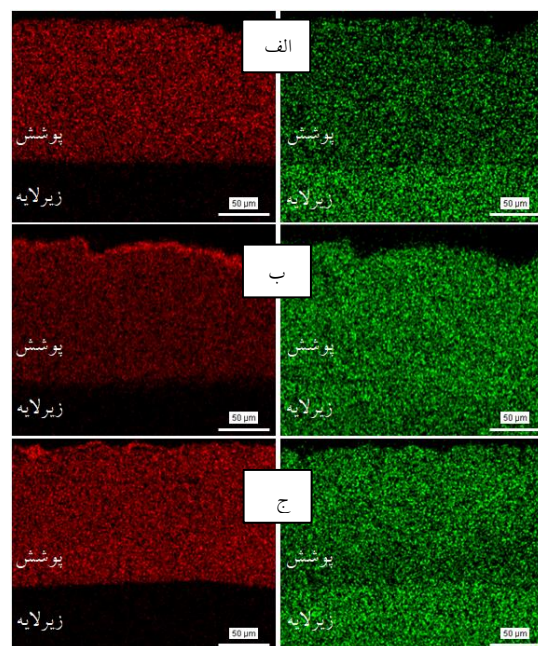


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع پوشش آلومینیدی نمونه بدون پیش لایه آبکاری (الف)، با پیش لایه آبکاری نیکل خالص (ب) و با پیش لایه آبکاری نیکل کبالت (ج).

نتایج جدول ۳ پیرامون عنصر نیکل توانسته نتیجه حضور پیش‌لایه آبکاری در دو نمونه به ویژه نمونه با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص را به‌طور واضح نشان دهد. وجود نیکل اضافه در این نمونه، درصد اتمی این عنصر را در نواحی میانی و بالایی پوشش تا نزدیک به دو برابر افزایش داده است. لذا نگرانی بابت خروج بیش از حد نیکل از آلیاژ زیرلایه در این نمونه وجود نداشته است. این موضوع در نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت (ناحیه بالایی آن) نیز مشابه نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص، البته با شدت کمتری قابل مشاهده بود. نقشه پراکندگی عنصر نیکل نیز تراکم این عنصر را در دو نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نسبت به نمونه بدون این پیش‌لایه نشان داد.

شکل ۵ نقشه پراکندگی دو عنصر کروم و آهن را در مقاطع پوشش‌های آلومینیدی در هر سه نمونه نشان می‌دهد. عناصر آهن و کروم که از عناصر اصلی سازنده آلیاژ زیرلایه بوده و از طریق نفوذ رو به خارج در ترکیب شیمیایی پوشش شرکت کردند، در نمونه بدون پیش‌لایه آبکاری، درصد اتمی یکنواختی در نواحی میانی و بالایی داشتند اما در دو نمونه دیگر مقدار آن‌ها در نقاط ۱ و ۲ کاهش محسوسی داشت. این موضوع نشان داده که لایه آبکاری موجود در این دو نمونه مانند یک سد نفوذی عمل کرده و از ورود این عناصر به ناحیه بالایی پوشش‌ها جلوگیری نموده که این موضوع در نمونه با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص شدیدتر نیز بود. این موضوع را می‌توان ناشی از ضریب نفوذ و تحرک اتمی کمتر دو عنصر کروم و آهن در نیکل نسبت به کبالت دانست [۲۵، ۲۶]. لذا حضور کبالت در لایه آبکاری اولیه نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت قدرت نفوذ این دو عنصر را نسبت به پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص افزایش داده است. موضوع دیگر در رابطه با این دو عنصر، درصد اتمی بالاتر آن‌ها در ناحیه بین‌نفوذی (نقطه ۴) در هر سه نمونه بوده که می‌توان دلیل آن را نزدیکی به ترکیب آلیاژ زیرلایه در نظر گرفته و

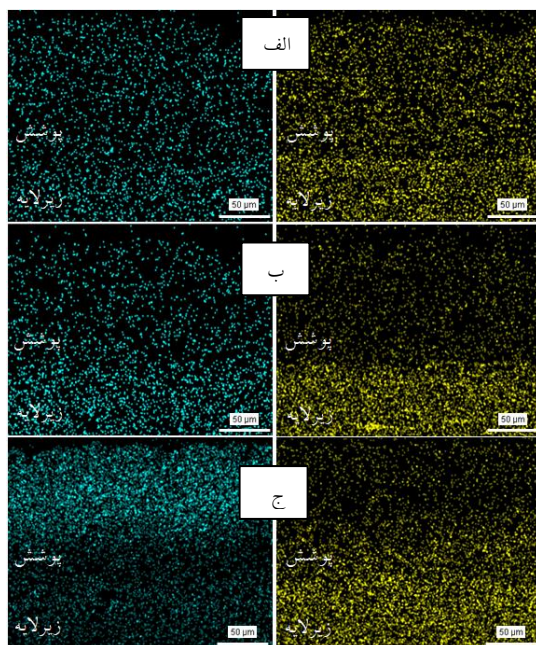
با توجه به نتایج مندرج در جدول ۳، درصد اتمی آلومینیم در نواحی میانی و بالایی (در حدود ۹۶٪ ضخامت کل پوشش که نقاط ۱، ۲ و ۳ در آن قرار دارند) در هر سه نمونه با توجه به نمودار دوتایی نیکل-آلومینیم [۲] توانسته نشان دهد که امکان تشکیل فازهای آلومینیدی کاملاً وجود دارد. مقدار این عنصر در ناحیه بین‌نفوذی (نقطه ۴) در هر سه نمونه بسیار پایین‌تر از نقاط دیگر بوده که به‌نظر می‌رسد تمایل به تشکیل فازهای غیرآلومینیدی (برپایه عناصر کروم و آهن) در کنار آلومینیدها ایجاد شده باشد. شکل ۴ نقشه پراکندگی عناصر آلومینیم و نیکل را در مقاطع پوشش‌های آلومینیدی در هر سه نمونه نشان می‌دهد. با توجه به نقشه‌های پراکندگی آلومینیم مشخص بوده که این عنصر در آلیاژ زیرلایه اولیه وجود نداشته و تمام آلومینیم از طریق پوسته دوغابی به پوشش نفوذ کرده است.



شکل ۴. نقشه پراکندگی عناصر آلومینیم (سمت چپ) و نیکل (سمت راست) در پوشش آلومینیدی نمونه بدون پیش‌لایه آبکاری (الف)، با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص (ب) و پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت (ج).

موضوع توانسته زمینه تشکیل فازهای کبالت آلومیناید را که اثر مطلوبی خصوصاً در مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌ها دارند، افزایش دهد [۲۷]. میزان این عنصر در نقاط ۳ و ۴ پوشش در نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت مشابه دو نمونه قبلی، پایین بوده که دلیل آن نزدیکی به ترکیب آلیاژ زیرلایه و نیز خاصیت سد نفوذی لایه آبکاری اولیه بوده است.

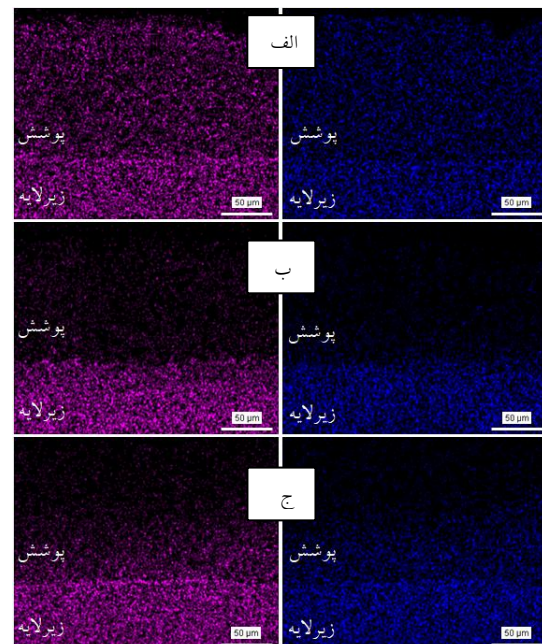
دیگر عنصر مهم پوشش‌ها، مولیبدن بوده که منشأ آن همانند کروم و آهن از آلیاژ زیرلایه بود و بر طبق نتایج جدول ۳، میزان آن در نواحی پایینی پوشش در هر سه نمونه بیشتر از نواحی بالایی آن بوده است. این عنصر نیز متأثر از خاصیت سد نفوذی لایه آبکاری اولیه در نمونه‌های دارای این پیش‌لایه، مهاجرت کمتری از سمت آلیاژ زیرلایه به نواحی بالایی پوشش‌ها داشته و مشابه عناصر کروم و آهن، میزان آن در ناحیه بین‌نفوذی (نقطه ۴) به ترکیب زمینه نزدیک‌تر بوده است.



شکل ۶. نقشه پراکندگی عناصر کبالت (سمت چپ) و مولیبدن (سمت راست) در پوشش آلومینیدی نمونه بدون پیش‌لایه آبکاری (الف)، با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص (ب) و با پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت (ج).

شکل ۷ نتایج پراش سنجی پرتو ایکس را در هر سه نمونه پس از آلومینیدهی نشان می‌دهد. با توجه به شکل، فاز

پیش‌بینی کرد باعث تشکیل فازهای غیرآلومینیدی و آلومینیدی پیچیده در این ناحیه شده‌اند. البته این دو عنصر به‌ویژه آهن در ناحیه بین‌نفوذی نمونه‌های دارای پیش‌لایه آبکاری متأثر از خاصیت سد نفوذی لایه آبکاری دارای کاهش در درصد اتمی شده‌اند.



شکل ۵. نقشه پراکندگی عناصر کروم (سمت چپ) و آهن (سمت راست) در پوشش آلومینیدی نمونه بدون پیش‌لایه آبکاری (الف)، با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص (ب) و با پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت (ج).

شکل ۶ نقشه پراکندگی دو عنصر کبالت و مولیبدن را در مقاطع پوشش‌های آلومینیدی در هر سه نمونه نشان می‌دهد. عنصر کبالت بعد از نیکل، دیگر عنصر مهم در این پژوهش بوده است. با توجه به نتایج جدول ۳، کبالت در نمونه بدون پیش‌لایه آبکاری، پایین‌ترین درصد اتمی را بین دیگر عناصر موجود در نواحی مختلف پوشش داشته و این موضوع در نمونه با پیش‌لایه آبکاری نیکل خالص به دلیل خاصیت سد نفوذی شدیدتر نیز بوده است. در نمونه دارای پیش‌لایه آبکاری نیکل-کبالت، با ورود این عنصر از طریق پیش‌لایه آبکاری (نزدیک به ۴۵ درصد اتمی از ترکیب لایه) میزان آن در نقاط ۱ و ۲ پوشش افزایش محسوسی داشته که در شکل ۶ ج کاملاً مشهود بوده است. این

نتیجه گیری

(۱) ایجاد لایه های نیکل خالص و نیکل-کبالت (با نزدیک به ۴۵٪ اتمی کبالت در زمینه) با ضخامت تقریباً یکسان (۲۲-۲۳ میکرومتر) و عدم وجود تخلخل، توسط فرآیند آبرکاری الکتریکی در همه نمونه ها به صورت کاملاً موفقیت آمیز انجام پذیرفت.

(۲) فرآیند آلومینیم دهی نفوذی به روش دوغابی و با ایجاد ضخامت تقریباً یکسان (۱۴۲-۱۴۸ میکرومتر) و یکنواخت در همه نمونه ها به صورت کاملاً موفقیت آمیز انجام پذیرفت.

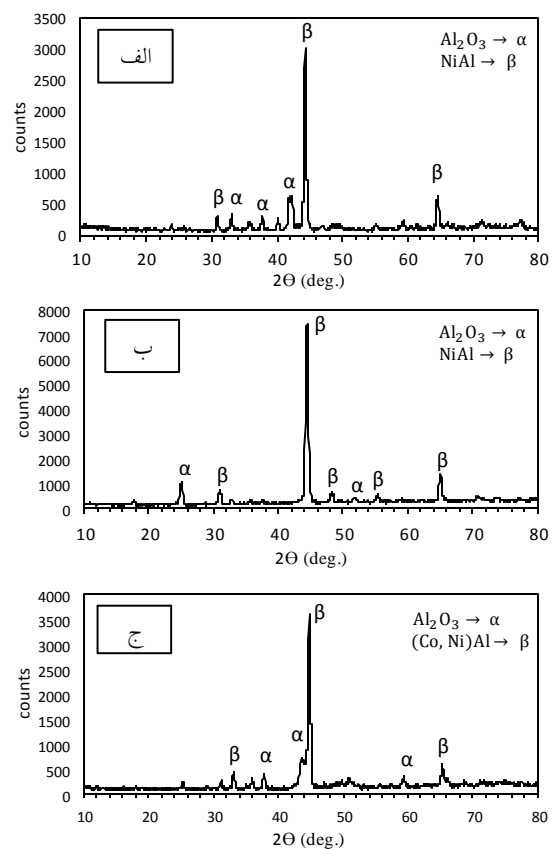
(۳) با توجه به غالب بودن درصد اتمی آلومینیم در نواحی میانی و بالایی پوشش های آلومینایدی و حضور تخلخل در ناحیه بالایی پوشش های دارای پیش لایه آبرکاری که مؤید جایگاه اولیه لایه آبرکاری پیش از نفوذ بوده، می توان نتیجه گرفت که سازوکار غالب تشکیل پوشش ها در اکثر مراحل گرمادهی، نفوذ رو به داخل آلومینیم بوده است.

(۴) لایه آبرکاری اولیه در نمونه های دارای این پیش لایه، با ایجاد یک خاصیت سد نفوذی از ورود بیش از حد عناصر کروم، آهن (تا ۴/۵ برابر) و مولیبدن (تا ۲/۵ برابر) از آلیاژ پایه به سمت نواحی بالایی پوشش جلوگیری کرده است. لذا نتیجتاً ترکیب، ساختار و بالطبع خواص مکانیکی و خزشی آلیاژ پایه نباید تغییر مخربی در این دو نمونه داشته باشد.

(۵) نیکل موجود در لایه آبرکاری اولیه در نمونه های دارای این پیش لایه، از مصرف نیکل موجود در آلیاژ زیرلایه در پوشش نهایی به طور مؤثری کاسته است. این موضوع در نمونه دارای پیش لایه آبرکاری نیکل خالص بسیار محسوس تر بود. (افزایش درصد اتمی نیکل تا ۱/۷ برابر در نواحی بالایی پوشش)

(۶) عنصر کبالت که در نمونه دارای پیش لایه آبرکاری نیکل-کبالت از طریق حضور در این لایه در پوشش نهایی شرکت بیشتری داشته، با افزایش درصد اتمی خود در

نیکل آلومیناید در هر سه نمونه به صورت β -NiAl به طور موفقیت آمیز تشکیل گردیده است. پیشتر درصد اتمی آلومینیم در جدول ۳ نشان داده بود که امکان تشکیل فازهای آلومینایدی وجود داشته و نتایج شکل ۷ تأییدی بر این موضوع بوده است. در نمونه با پیش لایه آبرکاری نیکل-کبالت علاوه بر نتیجه بالا، فاز کبالت آلومیناید به صورت β -CoAl نیز مشاهده شد که به دلیل هم پوشانی به همان صورت β در نمودار نشان داده شد. این موضوع نیز تأییدی بر پیش بینی ها در مورد تشکیل فاز کبالت آلومیناید در اثر افزایش درصد اتمی کبالت در پوشش آلومینایدی بوده است. در نمودارها همچنین فاز Al_2O_3 نیز دیده شد که می تواند نتیجه کارکرد ناقص گاز محافظ حین فرآیند آلومینیم دهی و نفوذ مقدار کمی اکسیژن در سطح نمونه باشد.



شکل ۷. نمودار پراش پرتو ایکس پوشش آلومینایدی نمونه بدون پیش لایه آبرکاری (الف)، با پیش لایه آبرکاری نیکل خالص (ب) و با پیش لایه آبرکاری نیکل-کبالت (ج).

8. K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-738LC in Na₂SO₄-20 wt.% NaCl melt at 750°C*, Corrosion Science, 45(2003) 1011–1021.
9. R.E. Malush, P. Deb and D.H. Boone, *Structure and 900 °C hot corrosion behavior of chromium-modified platinum aluminide coatings*, Surface and Coatings Technology, 36(1988) 13–26.
10. A. Rahman, V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra and R. Ambardar, *Hot corrosion of nanostructured Cr/Co-Al coatings*, Surface Engineering, 28(2012) 285–293.
11. M. Qiao and C. Zhou, *Codeposition of Co and Al on nickel base superalloys by pack cementation process*, Surface & Coatings Technology, 206(2012) 2899-2904.
12. M. Qiao and C. Zhou, *Hot corrosion behavior of Co modified NiAl coating on nickel base superalloys*, Corrosion Science, 63(2012) 239-245.
13. M. Srivastava, J.N. Balaraju, B. Ravisankar, C. Anandan and V.K.W. Grips, *High temperature oxidation and corrosion behaviour of Ni/Ni-Co-Al composite coatings*, Applied Surface Science, 263(2012) 597–607.
14. M. Srivastava, J.N. Balaraju, B. Ravisankar and V.K.W. Grips, *Comparison in the oxidation and corrosion behavior of aluminum and alumina-reinforced Ni/Ni-Co alloy coatings*, Metallurgical and Materials Transactions A, 44(2013) 696–707.
15. Q.X. Fan, S. M. Jiang, D.L. Wu, J. Gong and C. Sun, *Preparation and hot corrosion behaviour of two Co modified NiAl coatings on a Ni-based superalloy*, Corrosion Science, 76(2013) 373-381.
16. Q.X. Fan, X. Peng, H.J. Yu, S.M. Jiang, J. Gong and C. Sun, *The isothermal and cyclic oxidation behaviour of two Co modified aluminide coatings at high temperature*, Corrosion Science, 84(2014) 42-53.
17. Q.X. Fan, S.M. Jiang, H.J. Yu, J. Gong and C. Sun, *Microstructure and hot corrosion behaviors of two Co modified aluminide coatings on a Ni-based superalloy at 700°C*, Applied Surface Science, 311(2014), 214-223.
18. C. Ma, C. Zhou, and J. Sun, *Electrochemical corrosion behavior of the cobalt modified aluminide coating in 3.5 wt% NaCl solutions*, Progress in Natural Science: Materials International, 28-1(2018) 85-89.

ناحیه بالایی پوشش آلومینیدی (تا ۷ برابر)، زمینه تشکیل فازهای کبالت آلومیناید را بیش از پیش افزایش داده است. لذا پیش بینی شد که این موضوع تاثیر محسوسی بر مقاومت به اکسیداسیون و ویژه تر خوردگی داغ داشته باشد. (۷) با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس، تشکیل فازهای آلومینیدی مطلوب β -NiAl در هر سه نمونه و β -CoAl در نمونه دارای پیش لایه آبکاری نیکل-کبالت، به طور قطع انجام گرفته است. این نتایج مؤید تفسیر نتایج طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس بودند که نشان داده بود امکان تشکیل فازهای آلومینیدی در نواحی میانی و بالایی پوشش کاملاً وجود دارد.

تشکر و قدردانی

از آقایان دکتر عبدالسلام کریم زاده، مهندس علی ذاکری و مهندس حمید کاویانی در آزمایشگاه تکنولوژی سطح به جهت راهنمایی‌ها و کمک‌های سازنده‌شان تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

1. M.J. Donachie and S.J. Donachie, *Superalloys A Technical Guide (Second Edition)*, ASM International, (2002).
2. J.R. Davis, *Nickel, cobalt, and their alloys*, ASM International, (2000).
3. M.C. Meelu, A.T. Jones and B.G. MacMordie, *Multiplex Aluminide-Silicide Coating*, U. S. Patent 5,547,770, (1996).
4. D.L. Deadmore and S.G. Young, *Silicon-Slurry Aluminide Coatings*, U.S. Patent 4,374,183, (1983).
5. R.P. Jackson, J.A. Travis and R.B. Teel, *Slurry Coating Process*, U.S. Patent 3,989,863, (1976).
6. A. Ruder, H.P. Buchkremer, H. Jansen, W. Mallener and D. Stöver, *Wet powder spraying-a process for the production of coatings*, Surface and Coatings Technology, 53-1(1992) 71-74.
7. C. Leyens, B.A. Pint and I.G. Wright, *Effect of composition on the hot corrosion resistance of NiAl and (Ni, Pt)Al*, NACE - Int. Corros. Conf. Ser. (2000) 15–22.

19. M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaezaei, and A. Sabour Rouhaghdam, *Electrodeposition on superalloy substrates: a review*, Surface Review and Letters, 23-1(2016) 1630001.

20. A. Karimzadeh, M. Aliofkhaezaei and F.C. Walsh, *A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: microstructure, properties and applications*, Surface and Coatings Technology, 372(2019) 463–498.

21. E.P. Harbulak, *Electroplating nickel, cobalt, nickel-cobalt alloys and binary or ternary alloys of nickel, cobalt and iron*, U.S. Patent 4,036,709, (1977).

22. B. Bouchaud, B. Rannou, and F. Pedraza, *Slurry aluminizing mechanisms of Ni-based superalloys incorporating an electrosynthesized ceria diffusion barrier*, Materials Chemistry, and Physics, 143(2013) 416-424.

۲۳. کریم زاده عبدالسلام، بررسی پارامترهای تاثیرگذار آلومینایزینگ در تشکیل فاز $NiAl$ بر روی فولاد ۳۱۶ آبکاری شده، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۰.

24. X. Zhou and Y. Shen, *Beneficial effects of CeO_2 addition on microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni nanocrystalline coatings*, Surface and Coatings Technology, 235(2013) 433-446.

25. Y.W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, *Computational Study of Atomic Mobility in Co-Fe-Ni Ternary Fcc Alloys*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 29-4(2008) 312-321.

26. J. Chena, Y. Liua, G. Shengb, F. Leia, and Z. Kang, *Atomic Mobilities, Interdiffusivities and Their Related Diffusional Behaviors in fcc Co-Cr-Ni Alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 621(2015) 428-433.

۲۷. معصومی بالاشادهی محمدرضا، بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش آلومینایدی بهینه شده با لایه آبکاری نیکل-کبالت به روش دوغابی روی سوپرآلیاژ پایه نیکل، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۷.