

تشکیل پوشش NiAl با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای، بررسی ریزساختار و مکانیزم تشکیل آن

عبدالسلام کریمزاده و علیرضا صبور روح اقدم

دانشکده‌ی فنی مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله : ۹۱/۰۳/۶ - پذیرش مقاله : ۹۲/۰۱/۲۴)

چکیده

در این تحقیق ابتدا ریزساختار و تشکیل فاز NiAl با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالای اصلاح شده (تک مرحله‌ای) در دمای ۱۰۸۰°C و آلومینایزینگ اکتیویته بالای مرسوم (دو مرحله‌ای) در دمای ۸۵۰°C مقایسه شده است. مکانیزم تشکیل فاز NiAl در آلومینایزینگ اکتیویته بالا - دمای بالا در زمان‌های مختلف ۰/۲۵، ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت و در دمای ۱۰۸۰°C بر روی نیکل آبکاری شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از طریق بررسی میزان نیکل موجود در فاز NiAl بررسی شده است. نتایج نشان داده است که حتی در زمان کوتاه ۰/۲۵ ساعت نیز فاز NiAl تشکیل شده است. در زمان ۰/۲۵ ساعت NiAl با درصد آلومینیوم بیشتر از ۵۰%at و در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت NiAl با درصد آلومینیوم کمتر از ۵۰%at تشکیل شده است. در حالت کلی مکانیزم تشکیل پوشش در این فرایند با توجه به سینتیک نفوذ Al در فاز NiAl، ابتدا به صورت نفوذ به داخل آلومینیوم است، در ادامه نفوذ هم‌زمان آلومینیوم و نیکل انجام می‌گیرد و در نهایت نفوذ نیکل به بیرون حکم‌فرما خواهد شد. بررسی ریزساختار پوشش‌های تشکیل شده با میکروسکوپ نوری، فاز شناسی با XRD و ترکیب شیمیایی پوشش با میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDS انجام گرفت.

واژه‌های کلیدی: آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای، آلومینایزینگ اکتیویته بالای مرسوم، زمان آلومینایزینگ، نیکل، آلومینیوم، فاز NiAl، Ni₂Al₃، Ni₃Al، نفوذ به داخل آلومینیوم، نفوذ به بیرون نیکل.

Formation of NiAl aluminide coating using a single-step high activity aluminizing process, study of microstructure and mechanism of formation

A. Karimzadeh and A. Sabour Rouhaghdam

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

(Received 26 May 2012, accepted 13 April 2013)

Abstract

In this study microstructure and formation of NiAl phase using a modified (single-step) high activity aluminizing at 1080°C have been compared with those of common (two-step) high activity aluminizing at 850°C. The mechanism of this process has been investigated by carrying out the aluminizing process on electroplated Nickel on 316 stainless steel substrate at 1080°C in different durations of 0.25, 1, 2, 4 and 8 h (by investigation the Ni content in NiAl). Results showed that even in a short duration of 0.25 h the NiAl phase was formed. In 0.25 h NiAl phase with more than 50%at. of Al was formed while NiAl phase with less than 50%at. of Al was formed at 1, 2, 4 and 8 h. It is concluded that the mechanism of formation of NiAl coatings takes place primarily by inward Al diffusion initially, followed by an intermediate stage when the growth involves both inward Al and outward Ni diffusion and In the final stage, the outward diffusion of Ni dominates the coating formation process. The microstructure of the coatings sections were observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The phase analysis and the coating composition were investigated by XRD and EDS respectively.

Keywords: Single-step high activity aluminizing, common high activity aluminizing, Aluminizing duration, Al, Ni, NiAl, Ni₂Al₃ and Ni₃Al phase, inward diffusion of Al, outward diffusion of Ni

E-mail of corresponding author: : sabour01@modares.ac.ir

مقدمه

اصلاح و بهبود سطح به منظور بهبود عملکرد و افزایش طول عمر کارکرد، می‌تواند بر روی بسیاری از قطعات مهندسی اعمال شود. پوشش‌های آلومینایزینگ می‌توانند در کاربردهای از دمای متوسط تا بالا مورد استفاده قرار گیرند [۱]. پوشش‌های نفوذی آلومینایدی اغلب برای محافظت قطعات در برابر اکسیداسیون دمای بالا اعمال می‌شوند که باعث تشکیل یک لایه پایدار، متراکم، چسبنده، نازک و پیوسته α - Al_2O_3 بر روی سطح می‌شود [۲-۴]. روش پوشش‌دهی نفوذی به طور وسیعی برای ایجاد پوشش‌های آلومینایدی بر روی آلیاژهای پایه‌ی نیکل استفاده می‌شود [۵]. با انجام فرایند آلومینایزینگ بر روی آلیاژهای پایه‌ی نیکل آلومینایدی‌های $NiAl$ ، Ni_2Al_3 ، $NiAl_3$ و Ni_3Al می‌توانند تشکیل شوند [۶]. ترکیب فازی پوشش‌های نفوذی تشکیل شده توسط اکتیویته محیط مورد استفاده برای فرایند آلومینایزینگ، دمای آلومینایزینگ، ترمودینامیک واکنش‌های تشکیل آلومیناید، سینتیک فرایند نفوذ و ترکیب شیمیایی و فازی فلز پایه تعیین می‌گردد [۶-۷].

پوشش‌های آلومینایزینگ معمولاً به صورت اکتیویته بالا یا اکتیویته پایین انجام می‌شوند [۸-۱۰]. در بین آلومینایدی‌های نیکل $NiAl$ بهترین خواص را از نظر مقاومت به اکسیداسیون دمای بالا و کاربرد در دماهای بالا دارد. انواع پوشش‌های $NiAl$ با استفاده از روش سماتاسیون جعبه‌ای می‌توانند ایجاد شوند [۸ و ۱۱]:

(۱) نوع اکتیویته بالا: در این حالت اکتیویته‌ی پودر آلومینیوم بالا و دمای فرایند $700-850^\circ C$ می‌باشد. در این نوع، نفوذ آلومینیوم به سمت داخل از نفوذ نیکل به سمت خارج سریع‌تر انجام می‌گیرد و یک لایه‌ی سطحی ترد شامل $\delta-Ni_2Al_3$ تشکیل می‌شود و در نتیجه عملیات حرارتی در دمای $1000-1200^\circ C$ برای تغییر فاز $\delta-Ni_2Al_3$ به $\beta-NiAl$ مورد نیاز است. به همین خاطر به آن آلومینایزینگ دو مرحله‌ای گفته می‌شود.

(۲) نوع اکتیویته پایین: در این حالت اکتیویته‌ی پودر آلومینیوم پایین و نیکل به سمت خارج نفوذ می‌کند. در این حالت دمای فرایند $1000-1200^\circ C$ است و فاز $\beta-NiAl$ در یک مرحله تشکیل می‌شود با این تفاوت که مقدار آلومینیوم کمتری نسبت به پوشش اکتیویته بالا دارد.

به آلومینایزینگ اکتیویته بالا یا دو مرحله‌ای، آلومینایزینگ دما پایین گفته می‌شود و همچنین فرایند آلومینایزینگ یک مرحله‌ای یا اکتیویته پایین را آلومینایزینگ دما بالا می‌نامند [۱۲].

در تحقیق حاضر بر خلاف روش‌های مرسوم فرایند آلومینایزینگ، فرایند اکتیویته بالا در دمای بالا نیز انجام شده است و طی یک مرحله پوشش $NiAl$ ایجاد شده است. به همین دلیل این فرایند با عنوان فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای نامیده شده است. همچنین مکانیزم تشکیل $NiAl$ با انجام فرایند در زمان‌های مختلف و ریزساختار آن با فرایند اکتیویته بالای دو مرحله‌ای مقایسه شده است. برای این منظور از زیرلایه‌ی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ استفاده شده است. ولی برای تشکیل فاز $NiAl$ بر روی این زیرلایه که نیکل کافی ندارد لازم است که یک لایه نیکل بر روی سطح آبکاری شود. از آنجایی که آبکاری بر روی آلیاژهای حاوی کروم (فولاد زنگ نزن ۳۱۶) به دلیل تشکیل لایه پسیو مشکل بوده بنابراین برای ایجاد چسبندگی مطلوب لازم است که تمهیدات ویژه‌ای اتخاذ گردد. برای این منظور آبکاری به صورت دو مرحله‌ای انجام شده است.

اهمیت موضوع تحقیق از آن جهت است که مطابق تقسیم بندی‌های کلی و مرسوم فرایند آلومینایزینگ، در فرایندهای متداول آلومینایزینگ اکتیویته بالا معمولاً به صورت دو مرحله‌ای انجام می‌گیرد، اما در اینجا این فرایند تنها به صورت یک مرحله انجام می‌گیرد. اهمیت این موضوع از این جهت که با انجام تنها یک مرحله به منظور تشکیل فاز مطلوب $NiAl$ علاوه بر این که از نظر زمان، انرژی و اقتصادی به صرفه خواهد بود، از بار حرارتی ایجاد شده بر روی نمونه در دمای بالا نیز کاسته خواهد شد.

مواد و روش آزمایش‌ها

در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با ترکیب شیمیایی (بر حسب %wt) $0.046C$ ، $0.041Si$ ، $0.085Mn$ ، $0.011P$ ، $0.003S$ ، $0.020Cr$ ، $0.010Mo$ ، $0.040Ni$ ، $0.008Co$ ، $0.018Cu$ ، $0.057V$ ، $0.030W$ استفاده شده است. مشخصات مواد مورد استفاده برای تهیه حمام‌های آبکاری و همچنین پودرهای مورد استفاده در سمانتاسیون پودری در جدول (۱) ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی نظیر انواع اسیدها که در ساخت محلول‌های اچ یا برای شستشوی نمونه‌ها استفاده شده از نوع مواد با خلوص آزمایشگاهی بوده است.

۱. آماده سازی نمونه‌ها

جهت انجام تحقیق نمونه‌ها با ابعاد $10 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ برش داده شدند. سپس نمونه‌ها با سنباده‌های ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زده شدند. برای آماده سازی ابتدا چربی گیری در استون و بعد از خشک کردن، اسیدشویی مطابق با استاندارد ASTM A 380 انجام گرفت. برای فعال کردن سطح از اسید کلریدریک ۶۵٪ [۱۳] و محلول ۶۵٪ حجمی اسید سولفوریک ۹۸-۹۵٪ با ۵٪ در حجمی اسید فلئودریک ۵۲٪ در دانسیته جریان 30 A/dm^2 در دمای 20°C [۱۴] همراه با حمام وود انجام گرفته است.

جدول ۱. مشخصات مواد و ترکیبات شیمیایی مورد استفاده.

موارد مصرف	نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت تولید کننده و میزان خلوص
	سولفات نیکل	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Scharlau - خلوص آزمایشگاهی
	کلرید نیکل	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Daejung - خلوص آزمایشگاهی
	سدیم دو دسیل سولفات	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{22}\text{SO}_4$	Merck - بسیار خالص
آبکاری نیکل	آند نیکل	Ni	روسی - خلوص ۹۹/۹۹
	ساختارین	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	Merck - خلوص آزمایشگاهی
	اسید بوریک	H_3BO_3	Daejung - خلوص آزمایشگاهی
	پودر اکسید آلومینیوم	Al_2O_3	آلمانی - خلوص ۹۹٪
سمانتاسیون پودری	پودر آلومینیوم	Al	آلمانی - خلوص ۹۹٪
	کلرید آمونیوم	NH_4Cl	آلمانی - خلوص ۹۹٪

۲. آبکاری الکتریکی نمونه‌ها

برای ایجاد لایه نیکل، آبکاری الکتریکی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM B254 انجام گرفته است. اما ابتدا به منظور تأمین چسبندگی مناسب لازم است که سطح نمونه‌های فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به دلیل وجود لایه پسیو فعال گردد. برای این منظور از حمام وود^۱ مطابق جدول (۲) استفاده شد.

حمام وود به رنگ سبز زیتونی بوده و هنگام قرار دادن نمونه‌ها در آن حجم بسیار بالایی از حباب روی سطح نمونه‌ها تشکیل می‌شد.

^۱ Wood's Nickel Strike

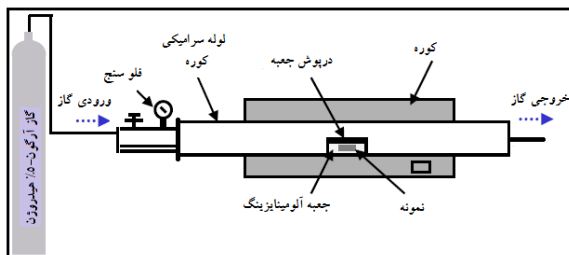
فرایند آلومینایزینگ

مخلوط پودری (پودر پک) مورد استفاده در فرایند آلومینایزینگ شامل پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان عنصر نفوذی، کلرید آمونیوم به عنوان فعال کننده و پودر آلومینا به عنوان پرکننده مطابق جدول (۴) است.

جدول ۴. ترکیب و شرایط جعبه‌ی سمانتاسیون.

ترکیب پودری جعبه	
Al (%/۱۰)	
NH ₄ Cl (%/۲)	
Al ₂ O ₃ (%/۸۸)	

این مواد به مدت یک ساعت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای کاملاً مخلوط گردیدند. نمونه‌ها بعد از چربی گیری درون مخلوط پودری در جعبه‌ها جایگذاری شدند. ابتدا جعبه‌ها با استفاده از گل نسوز به طور کامل آب‌بندی شدند. سپس جهت خروج رطوبت و گازها در طی فرایند گرم شدن سوراخ‌های ریزی در محل‌های آب‌بندی بین جعبه و درپوش ایجاد گردید. برای انجام آلومینایزینگ از کوره مقاوم‌تی لوله‌ای استفاده گردید. جهت کالیبراسیون کوره دمای داخل آن با استفاده از یک ترموکوپل خارجی اندازه گیری شد. خطای نمایشگر کوره در حدود ۲۰°C بود.



شکل ۱. شماتیک کوره مورد استفاده جهت فرایند آلومینایزینگ.

برای ایجاد محیط خنثی از گاز Ar-5%H₂ با خلوص ۹۹/۹۹٪ با جریان ۱۰۰ mL/min استفاده گردید. آلومینایزینگ در دمای (T_p) و زمان (t_p) انجام گرفت. روند گرمایشی در شکل (۲) نشان داده شده است. جهت مقایسه، فرایند اکتیویته بالای مرسوم نیز انجام شد، که در مرحله‌ی اول در دمای

جدول ۲. ترکیب و شرایط حمام وود

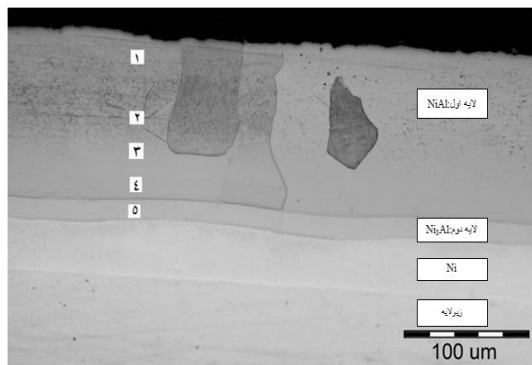
پارامتر	مقدار/شرایط
کلرید نیکل	۲۴۰ g/L
هیدروکلریک اسید ۳۷٪	۱۲۰ mL/L
آند	نیکل
دما	۲۵°C
زمان	۲ min
دانسیته جریان (کاتدی)	۱۶/۲ A/dm ²
pH	۱/۵

در مرحله‌ی دوم، آبکاری در حمام واتس مطابق جدول (۳) انجام گرفت. در واقع حمام واتس حمام اصلی آبکاری است که برای تهیه‌ی ضخامت مورد نظر نیکل استفاده شده است. هدف از آبکاری تأمین نیکل مورد نیاز جهت ایجاد فاز NiAl در مرحله‌ی آلومینایزینگ می‌باشد. وان آبکاری مورد استفاده بشری با حجم ۲۰۰ cc بود که به صورت غیر مستقیم حرارت داده می‌شد. برای آبکاری نمونه‌ها آندهای نیکل در طرفین نمونه با فاصله‌ی ۳ سانتی‌متر قرار داده می‌شد محلول با استفاده از مگنت با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده می‌شد جهت کنترل دمای حمام از دماسنج جیوه‌ای با دقت ±۱°C استفاده شد. ضخامت‌های آبکاری با مشاهدات میکروسکوپی (بررسی سطح مقطع)، تغییرات وزن و قانون فارادی کنترل شده است. ضخامت لایه‌ی نیکل آبکاری شده بر روی نمونه‌ها بین ۱۰۰ تا ۱۱۰ میکرون بوده است.

جدول ۳. ترکیب و شرایط حمام واتس

پارامتر	مقدار/شرایط
سولفات نیکل	۳۰۰ g/L
کلرید نیکل	۳۵ ml/L
سدیم دو دسیل سولفات	۰/۶ g/l
آند	نیکل
دما	۵۰°C
دانسیته جریان (کاتدی)	۲/۵ A/dm ²
pH	۳/۵

ترکیب شیمیایی حاصل از آنالیز EDS مربوط به نواحی مشخص شده در جدول (۵) آورده شده است. ضخامت لایه‌ی نیکل آبکاری شده در این نمونه ۱۱۰ میکرون بوده است.



شکل ۳. پوشش تشکیل شده در دمای ۱۰۸۰°C به مدت ۲/۵ ساعت در مخلوط پودری با ترکیب 88% Al₂O₃+10% Al+2% NH₄Cl.

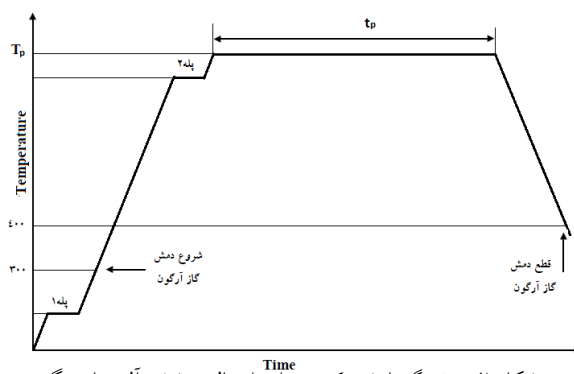
جدول ۵. ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نقاط پوشش نفوذی تشکیل شده در دمای ۱۰۸۰°C.

شماره ناحیه	ترکیب شیمیایی			
	Al	Fe	Cr	Ni
۱	۴۵/۰۹	۰/۸۴	-	۵۴/۰۷
۲	۴۴/۶۲	۰/۹۶	-	۵۴/۴۲
۳	۴۴/۳۷	۱/۰۱	-	۵۴/۶۲
۴	۳۹/۷۴	۱/۸۹	۰/۲۴	۵۸/۱۳
۵	۲۸/۲۱	۲/۲۲	۰/۳۱	۶۹/۲۶

با توجه به ترکیب شیمیایی نقاط داده شده، ترکیب لایه‌ی اول (نقاط ۱، ۲، ۳ و ۴) با توجه به دیگرام فازی نیکل-آلومینیوم (در دمای ۱۰۸۰°C فاز NiAl در محدوده‌ی ۳۶-۵۸ at Al است) فاز NiAl می‌باشد. نتایج XRD پوشش مذکور در شکل (۴) نشان داده شده است. این نتایج وجود فاز NiAl را در سطح تأیید می‌نماید و می‌توان گفت که لایه‌ی آلومینایدی بیرونی از جنس NiAl می‌باشد. ضخامت پوشش NiAl برای این نمونه ۱۲۰ میکرون اندازه‌گیری شد.

لایه‌ی دوم (نقطه‌ی ۵) در شکل (۳) فاز Ni₃Al می‌باشد. با توجه به دیگرام فازی پایداری این فاز در دمای ۱۰۸۰°C

۸۰۰°C با همان ترکیب مخلوط پودری قبلی نفوذ دهی آلومینیوم به سمت داخل صورت گرفت و سپس طی یک عملیات حرارتی مجدد در دمای ۱۰۵۰°C تثبیت فاز مورد نظر NiAl انجام شد. جهت بررسی مکانیزیم تشکیل پوشش در فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای، آلومینایزینگ در دمای ۱۰۸۰°C در زمان‌های ۰/۲۵، ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت انجام گرفت.



شکل ۲. روند گرمایشی کوره برای اعمال پوشش آلومینایزینگ.

نمونه‌های متالوگرافی مطابق با استاندارد ASTM-E3 (مقطع زنی نمونه‌ها، مانت گرم نمونه‌ها، پرداخت مکانیکی با استفاده از کاغذ سنباده ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ و اچ نمونه‌ها نیز با استفاده از استاندارد ASTM E407-07) تهیه شده‌اند. برای مشخص کردن فازها از دستگاه الگوی پراش اشعه‌ی X فیلیپس مدل PHILIPS X PERT مجهز به کنترل کننده کامپیوتری X و برای بررسی ریز ساختار پوشش و همچنین مشخص شدن ترکیب شیمیایی پوشش از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX51M و میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips (SEM) مجهز به EDX مدل CAMSCAN MV-2300 استفاده شده است.

نتایج و بحث

مقایسه‌ی فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالای تک مرحله‌ای با فرایند دو مرحله‌ای

در شکل (۳) پوشش تشکیل شده با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای در دمای ۱۰۸۰°C به مدت ۲/۵ ساعت و در مخلوط پودری با ترکیب 88% Al₂O₃+10% Al+2% NH₄Cl نشان داده شده است.

جدول ۶. ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نقاط پوشش نفوذی تشکیل شده در دمای 800°C

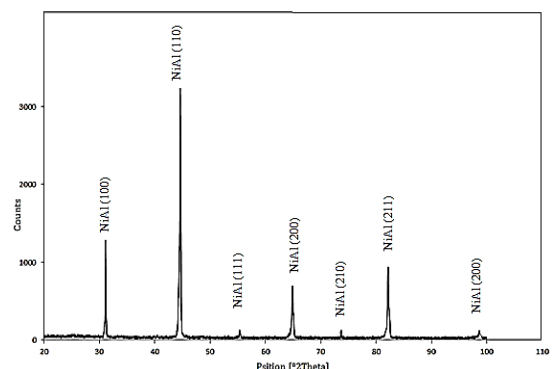
شماره ناحیه	ترکیب شیمیایی			
	Al	Fe	Cr	Ni
۱	۶۴/۱۱	۰/۸۶	-	۳۶/۰۳
۲	۶۳/۸۲	۰/۸۶	-	۳۵/۲۲
۳	۶۱/۵۹	۰/۹۳	۰/۲۴	۳۷/۲۴
۴	۵۹/۳۸	۱/۰۱	۰/۳۹	۳۹/۲۲

با توجه به دیاگرام فازی نیکل-آلومینیوم محدوده‌ی تشکیل فاز Ni_2Al_3 در دمای 800°C حدود $63\text{--}59\text{at\% Al}$ است. در نتیجه با توجه به دیاگرام فازی و نتایج آنالیز EDX مربوط به نواحی (نقاط ۱، ۲، ۳ و ۴) مشخص شده در شکل (۵) فاز آلومینایدی تشکیل شده از نوع Ni_2Al_3 است. ضخامت این لایه حدود 83 میکرون است. نتایج الگوی پراش اشعه‌ی X وجود فاز آلومیناید نیکلی Ni_2Al_3 را در سطح در نمونه‌ی آلومینایز شده در دمای پایین (800°C) تأیید می‌نماید.

آلومینایزینگ در دمای 800°C بر اساس تقسیم بندی Goward و Boone [۱۱] فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت دو مرحله‌ای (فرایند اکتیویته بالا- دمای پایین) می‌باشد. مکانیزم تشکیل پوشش بستگی به درجه حرارت و فعالیت آلومینیوم در داخل محفظه پوشش‌دهی دارد. البته جزئیات ساختار و ترکیب دقیق اجزاء آن به آلیاژ پایه بستگی دارد. پس با توجه به موارد بالا در فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا- دمای پایین علاوه بر تشکیل فاز Ni_2Al_3 امکان تشکیل فازهای دیگری نیز وجود دارد که در مطالعات فراوانی [۶ و ۸ و ۱۳-۱۵] این مطلب نشان داده شده است. برای دستیابی به پوشش مطلوب NiAl، عملیات حرارتی ثانویه (فرایند نفوذی) لازم است تا فاز ترد Ni_2Al_3 به فاز مورد نظر NiAl تبدیل گردد. در شکل (۷) اثر عملیات نفوذی در دمای 1050°C به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون بر روی پوشش تشکیل شده با آلومینایزینگ در دمای 800°C (شکل (۵)) نشان داده شده است.

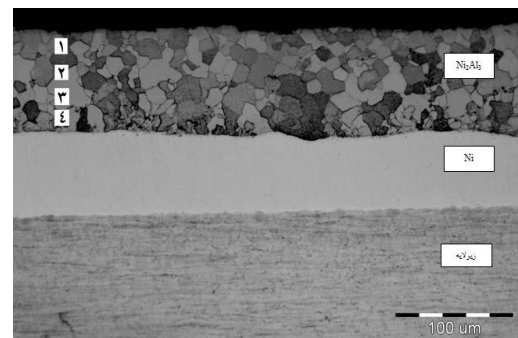
محدوده‌ی $26\text{--}29\text{at\% Al}$ است. ضخامت لایه‌ی Ni_3Al تقریباً 15 میکرون می‌باشد.

در این پوشش دانه‌ها به صورت ستونی بزرگ می‌باشند. دلیل وجود رنگ‌های متفاوت پوشش جهت‌گیری متفاوت دانه‌ها می‌باشد که بعد از اچ شیمیایی به صورت رنگ‌های تیره و روشن دیده می‌شود. در پوشش‌ها دانه‌های ستونی درشت نسبت به دانه‌های کوچک عملکرد بهتری در ارتباط با کارکرد در دمای بالا دارند [۶].

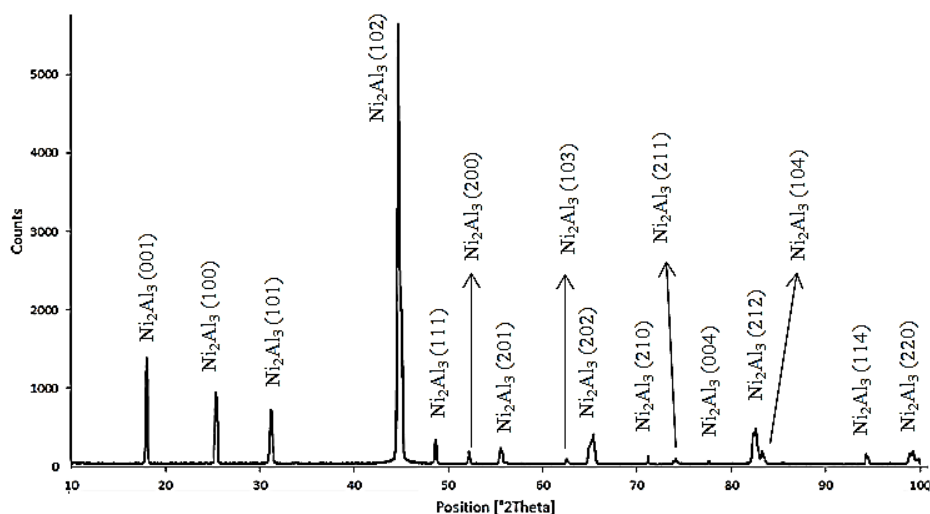


جدول ۶. ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) نقاط پوشش نفوذی تشکیل شده در دمای 800°C .

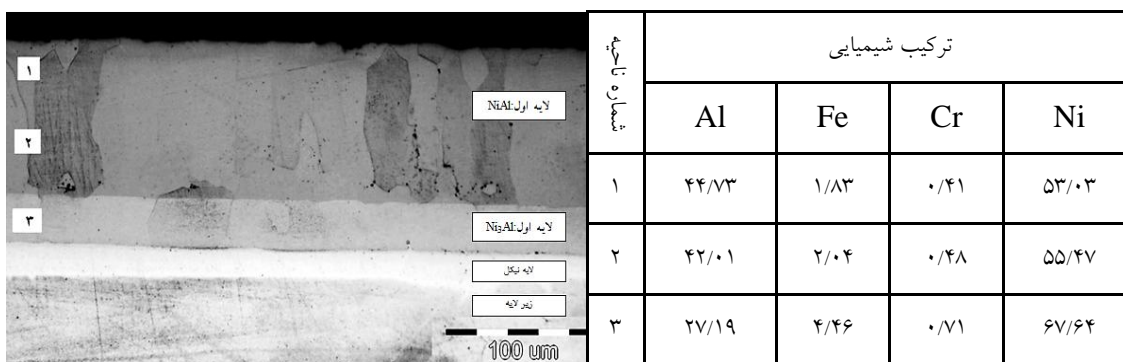
در شکل (۵) پوشش تشکیل شده پس از فرایند آلومینایزینگ در دمای 800°C به مدت $2,5$ ساعت و در مخلوط پودری با همان ترکیب قبلی نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی حاصل از آنالیز EDS در نواحی مشخص شده در پوشش در جدول (۶) آورده شده است. ضخامت لایه‌ی اولیه‌ی نیکل آبکاری شده در این نمونه تقریباً 105 میکرون بوده است.



شکل ۵. پوشش تشکیل شده در دمای 800°C به مدت $2,5$ ساعت در مخلوط پودری با ترکیب $88\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Al} + 2\% \text{NH}_4\text{Cl}$



شکل ۶. نتایج الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به نمونه‌ی آلومینایز شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۲/۵ ساعت.

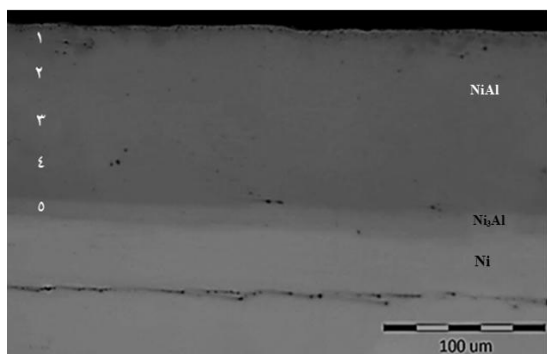


شکل ۷. اثر عملیات حرارتی ثانویه در دمای ۱۰۵۰°C به مدت ۲ ساعت بر روی پوشش در آلومینایز شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۲/۵ ساعت در مخلوط پودری با ترکیب ۰.۸۸% Al₂O₃ + ۱۰% Al + ۲% NH₄Cl.

از ویژگی پوشش آلومینایز شده در دمای ۸۰۰°C علاوه بر ساختار ترد و نامطلوب Ni₂Al₃، وجود دانه‌های ریز و هم‌محور است. اما زمانی که این پوشش تحت عملیات نفوذی ثانویه قرار می‌گیرد، به فاز NiAl با دانه‌های ستونی درشت تبدیل می‌شود. اما در نمونه‌ی آلومینایز شده با استفاده از فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای این ویژگی‌ها طی آلومینایزینگ در ۱۰۸۰°C حاصل شده است.

مکانیزم تشکیل پوشش در فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای

نتایج آنالیز EDS نواحی مشخص شده در شکل (۷) وجود فاز NiAl را در پوشش نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پوشش تشکیل شده در این حالت به صورت دو لایه (ضخامت کل حدود ۱۲۱ میکرون) می‌باشد، که لایه اول، لایه‌ی NiAl (با ضخامت ۹۲ میکرون) و لایه‌ی دوم مطابق ترکیب شیمیایی ناحیه ۳ در شکل (۷) فاز Ni₃Al (ضخامت ۲۹ میکرون) می‌باشد. در فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای ضخامت لایه Ni₃Al تقریباً ۱۵ میکرون می‌باشد. لایه داخلی نسبت به پوشش تشکیل شده در فرایند اکتیویته بالای یک مرحله‌ی تقریباً دو برابر می‌باشد که می‌تواند بر روی پایداری پوشش در دماهای بالا تأثیر داشته باشد.

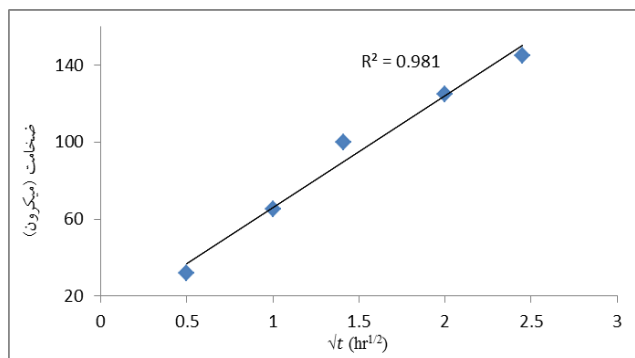


شکل ۸. پوشش تشکیل شده در دمای ۱۰۸۰°C و ترکیب پودر ۱۰% Al + ۲% NH₄Cl + ۸۸% Al₂O₃ و در زمان‌های آلومینایزینگ: الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۱ ساعت، ج) ۲ ساعت و د) ۴ ساعت.

با افزایش زمان معمولاً ضخامت لایه‌ی آلومیناید نیکل NiAl افزایش می‌یابد و ضخامت لایه‌ی نازک Ni₃Al تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند (حدود ۱۵ میکرون)، که احتمالاً به این دلیل که ضریب نفوذ در هم Ni₃Al کوچک‌تر از NiAl است، می‌باشد. رشد لایه‌های پوشش در فرایند آلومینایزینگ با دما به صورت تابعی سهمی [۱۷-۱۹] می‌باشد. در واقع ضخامت به صورت تابعی از جذر مدت زمان افزایش می‌یابد، که مطابق با رابطه‌ی زیر می‌باشد:

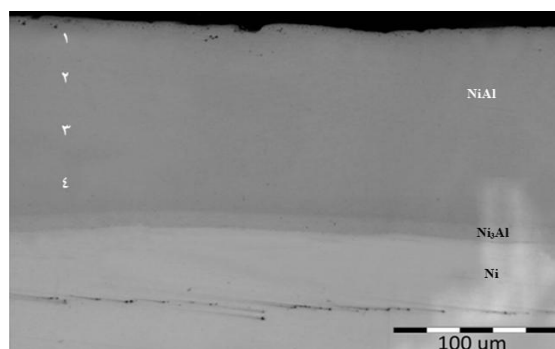
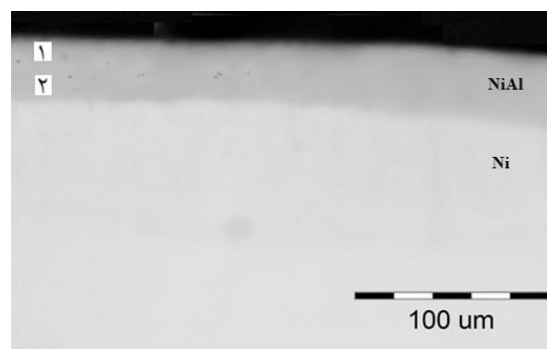
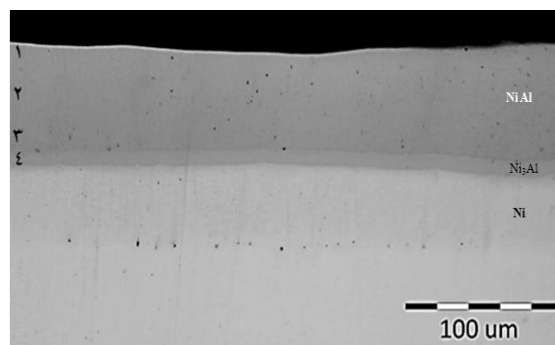
$$x = kt^{1/2} + C \quad (1)$$

که x ضخامت پوشش، k ثابت وابسته به دما و t زمان انجام فرایند آلومینایزینگ می‌باشد. نتایج آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق نیز موید همین رابطه می‌باشد چرا که منحنی ضخامت بر حسب جذر زمان (شکل ۹)) به صورت یک خط راست مطابق رابطه‌ی (۲) دیده می‌شود

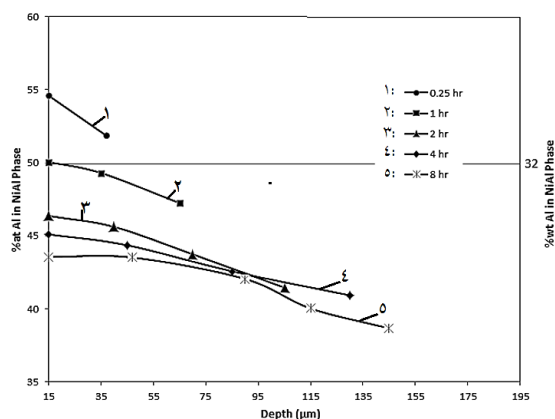


شکل ۹. رابطه‌ی ضخامت پوشش آلومیناید نیکل با زمان آلومینایزینگ در دمای فرایند ۱۰۸۰°C.

جهت بررسی مکانیزم تشکیل پوشش با استفاده از فرایند اکتیوخته بالا به صورت تک مرحله‌ای، آلومینایزینگ در زمان‌های مختلف انجام گرفته است. پوشش تشکیل شده با استفاده از فرایند آلومینایزینگ اکتیوخته بالا به صورت تک مرحله‌ای در دمای ۱۰۸۰°C و در همان مخلوط پودری در زمان‌های ۱۵ دقیقه، ۱، ۲ و ۴ ساعت به ترتیب در شکل‌های (الف)، (ب)، (ج)، (د) نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی نقاط تعیین شده در پوشش در جدول مربوط به هر کدام از شکل‌ها آورده شده است.



می‌باشد، عنصر نیکل جزء غالب نفوذ کننده در NiAl می‌باشد. اما زمانی که درصد آلومینیوم در فاز به مقدار استوکیومتری می‌رسد، نفوذ آلومینیوم غالب خواهد شد. نسبت ضریب نفوذ ذاتی D_{Ni}/D_{Al} در درصدهای آلومینیوم کمتر از ۵۰٪ اتمی در فاز NiAl بین ۳ تا ۳/۵ و در NiAl با ۵۰٪ اتمی آلومینیوم بالاتر از ۵۰٪ اتمی نسبت D_{Ni}/D_{Al} برابر ۰/۱ یا کمتر از آن می‌باشد.



شکل ۱۰. مقدار آلومینیوم در فاز NiAl در زمان‌های مختلف آلومینایزینگ در دمای فرایند ۱۰۸۰°C و در پودر ۱۰% Al+2% NH₄Cl+ 88% Al₂O₃.

پس با توجه به مطالعات مختلف انجام شده توسط محققان بر روی سیستم نفوذ آلومینیوم در فاز NiAl و نتایج حاصل می‌توان نتیجه گرفت در زمان‌های کوتاه فرایند آلومینایزینگ (زمان ۱۵ دقیقه) به دلیل تشکیل فاز NiAl با درصد آلومینیوم بالاتر از ۵۰٪ اتمی نفوذ آلومینیوم به سمت داخل انجام خواهد گرفت.

رشد پوشش بعد از شروع نفوذ به بیرون نیکل

همان‌طور که بیان شد و مطابق تحقیقاتی که [۲۱]Yong و همکارانش بر روی ترمودینامیک سیستم نیکل-آلومینیوم انجام داده‌اند، نفوذ آلومینیوم نسبت به نیکل در فازهای غنی از آلومینیوم مانند NiAl و Ni₂Al₃ غنی از آلومینیوم بسیار راحت‌تر می‌باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که تا زمانی که در پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های مختلف، فاز NiAl با درصد آلومینیوم بالا وجود داشته باشد، نفوذ آلومینیوم به

$$x = 58.10t^{1/2} + 7.88 \quad (2)$$

مقدار k برای رابطه‌ی فوق $58.10 \mu\text{m}\cdot\text{hr}^{-1/2}$ خواهد بود. در زمان صفر ضخامت پوشش با توجه به رابطه‌ی (۴) حدود ۸ میکرون خواهد بود که به عنوان خطای آزمایش در نظر گرفته می‌شود. البته این ضخامت را در زمان صفر می‌توان به مدت زمانی که لازم است تا کوره به دمای ۱۰۸۰°C برسد نسبت داد.

مکانیزم تشکیل پوشش در فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای را به صورت زیر می‌توان بیان نمود:

تشکیل پوشش در زمان‌های اولیه

منبع آلومینیوم مورد استفاده در این تحقیق پودر آلومینیوم با خلوص بالا بوده است و از آنجایی که ۱۰٪ مخلوط پودری را تشکیل می‌دهد، بنابراین یک منبع اکتیویته بالا می‌باشد. فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا در اینجا به صورت یک مرحله‌ای در دمای بالای ۱۰۸۰°C انجام گرفته است. در زمان‌های کوتاه فرایند آلومینایزینگ، پوشش فقط به صورت تک لایه می‌باشد. این امر احتمالاً به این دلیل می‌باشد که هنوز نفوذ نیکل به سمت بیرون انجام نگرفته است. این طور می‌توان در نظر گرفت که پوشش اساساً در زمان‌های کوتاه توسط نفوذ به داخل آلومینیوم تشکیل شده است. در فرایندهای اکتیویته بالای دو مرحله‌ای عمدتاً فاز Ni₂Al₃ و همچنین تحت شرایط خاص فاز NiAl با درصد آلومینیوم بالاتر از ۵۰٪ اتمی در طول مرحله‌ی اول تشکیل می‌شود و چون نفوذ پذیری آلومینیوم در این فازها بالا است، فرایند جذب آلومینیوم به داخل زیر لایه توسط نفوذ امکان پذیر می‌باشد.

ترکیب شیمیایی حاصل از نتایج آنالیز EDS مربوط به نواحی مشخص شده در شکل (۸) در نمودارهای شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در زمان ۱۵ دقیقه نیز فاز NiAl تشکیل می‌شود. اما باید توجه کرد که فاز NiAl با درصد آلومینیوم بالاتر از ۵۰٪ اتمی تشکیل می‌شود.

[۲۰]Shankar و همکارانش نفوذ آلومینیوم و نیکل را در فاز NiAl مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها نشان داده‌اند زمانی که درصد آلومینیوم در فاز NiAl پایین (کمتر از ۵۰ درصد اتمی)

NiAl کاسته می‌شود. همچنین در همهی زمان‌ها روند کاهش مقدار آلومینیوم از سطح نمونه به سمت عمق مشاهده می‌شود. تنها نمونه‌ی (۱) بالاتر از ۵۰٪ آلومینیوم دارد و در نمونه‌های (۲)، (۳)، (۴) و (۵) درصد آلومینیوم به زیر ۵۰٪ اتمی کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود در زمان‌های پایین (منحنی ۱) نفوذ آلومینیوم غالب خواهد بود. اما در زمان آلومینایزینگ یک ساعت (منحنی ۲) و بیشتر از آن (منحنی-های ۳، ۴ و ۵) درصد آلومینیوم موجود در فاز NiAl به کمتر از ۵۰ درصد اتمی کاهش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت که در این حالت نفوذ نیکل به بیرون حکم‌فرما خواهد بود. با توجه به مطالب گفته شده و مطالعات انجام شده بر روی نفوذ نیکل و آلومینیوم در فاز NiAl می‌توان مکانیزم تشکیل پوشش NiAl را به سه مرحله تقسیم نمود:

الف) ابتدا به طور عمده نفوذ به داخل Al انجام می‌گیرد، چون با انجام فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای در زمان‌های کوتاه (زمان ۱۵ دقیقه) NiAl با درصد آلومینیوم بالاتر از ۵۰٪ اتمی تشکیل می‌شود و چون در این فاز نفوذ آلومینیوم راحت‌تر انجام می‌گیرد، در نتیجه نفوذ آلومینیوم به داخل اتفاق می‌افتد. البته این بدان معنا نیست که نفوذ نیکل به بیرون انجام نمی‌گیرد، بلکه با سرعت بسیار کمتری نسبت به نفوذ آلومینیوم به بیرون انجام می‌شود.

ب) در ادامه یک مرحله‌ی میانی که رشد پوشش به وسیله‌ی نفوذ هم‌زمان Al به سمت داخل و نیکل به سمت خارج است. در زمانی که ترکیب فاز NiAl به مقدار استیوکیومتری نزدیک می‌شود، آلومینیوم و نیکل به صورت هم‌زمان می‌توانند نفوذ کنند.

ج) در نهایت نفوذ نیکل به سمت خارج حکم‌فرما خواهد شد، چون با انجام فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای در زمان‌های بالاتر از یک ساعت فاز NiAl با آلومینیوم کمتر از ۵۰% at تشکیل می‌شود و با توجه به این که نفوذ نیکل در این فاز به راحتی انجام می‌گیرد، در نتیجه نفوذ نیکل به بیرون انجام خواهد گرفت. در اینجا نیز بدان معنا

سمت داخل بر نفوذ نیکل به سمت خارج ارجعیت دارد. البته احتمال دارد از همان زمان‌های اولیه‌ی فرایند نفوذ نیکل به سمت خارج نیز انجام گیرد اما با توجه به فازهای تشکیل شده سرعت پایین‌تری نسبت به نفوذ آلومینیوم دارد.

امکان تعیین زمان دقیق نفوذ به خارج نیکل امکان‌پذیر نمی‌باشد. یک احتمال دیگر در مورد شروع نفوذ به خارج نیکل ایجاد فاز غنی از نیکل Ni₃Al می‌باشد. چون در فرایندهای اکتیویته بالای دو مرحله‌ای فقط فاز غنی از آلومینیوم وجود دارد و در فرایند اکتیویته بالا به صورت دو مرحله‌ای در زمان‌های کوتاه فاز NiAl غنی از آلومینیوم وجود دارد، از این نظر به هم شباهت دارند که با نفوذ به داخل آلومینیوم فقط فازهای با آلومینیوم بالا تشکیل می‌شود و ایجاد فاز غنی از نیکل می‌تواند به عنوان دلیلی برای نفوذ به خارج نیکل باشد. البته تعیین زمان دقیق تشکیل این فاز نیز بسیار مشکل می‌باشد.

در کارهایی که [۸]Das و همکارانش انجام داده‌اند، فرایند آلومینایزینگ بر روی سوپرآلیاژ پایه‌ی نیکل CM-247 انجام گرفته است. در این آلیاژ چون عناصر آلیاژی مختلف و فازهای کاربیدی وجود دارد، در نتیجه نفوذ به سمت بیرون نیکل با ایجاد لایه‌ی بین نفوذی که غنی از عناصر آلیاژی و رسوباتی مانند کاربیدها می‌باشد، تأیید شده است و به این نتیجه رسیده‌اند که در فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای نفوذ نیکل به سمت خارج از همان مراحل اولیه انجام می‌گیرد. در تحقیق دیگری [۲۲] نیز وجود حفرات بسیار ریز و اندکی که در فصل مشترک نیکل و پوشش مشاهده شده است به عنوان دلیلی برای شروع نفوذ نیکل به خارج در زمان‌های کوتاه در نظر گرفته شده است.

در شکل (۱۰) مقدار آلومینیوم موجود در فاز NiAl تشکیل دهنده‌ی پوشش در زمان‌های مختلف آلومینایزینگ نشان داده شده است. در واقع مقدار آلومینیوم بر اساس ترکیب نقاط مشخص شده در پوشش‌های تشکیل شده بر حسب درصد اتمی در زمان‌های مختلف آلومینایزینگ مشخص شده است. این شکل درصد آلومینیوم موجود در فاز NiAl را به خوبی نشان می‌دهد. با گذشت زمان از مقدار آلومینیوم موجود در فاز

ب) در ادامه یک مرحله‌ی میانی که رشد پوشش به وسیله‌ی نفوذ هم‌زمان Al به سمت داخل و نیکل به سمت خارج است.

ج) در نهایت نفوذ نیکل به سمت خارج حکم‌فرما خواهد شد، چون در زمان‌های بالاتر از یک ساعت آلومینایزینگ فاز NiAl با آلومینیوم کمتر از ۵۰%at تشکیل می‌شود.

د) به طور کلی می‌توان گفت که در آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای نیازی به عملیات حرارتی ثانویه برای دستیابی به فاز NiAl نیست و این فاز طی یک مرحله در دمای ۱۰۸۰°C ایجاد می‌شود.

ه) از برتری‌های این روش نسبت به فرایند اکتیویته پایین - دما بالا نبود ذرات حبس شده‌ی آلومینا در داخل پوشش است که باعث خواص مطلوب‌تر پوشش می‌شود.

منابع

1. F. Khalid, N. Hussain and A. Qureshi, Microstructural Study on Oxidation of Aluminized Coating on Inconel 625, Journal of Materials Engineering and performance, (2002) 211 – 214.
2. Z. Zhaolin, H. Yedong, L. Li, L. Hongxi and D. Yongnian, Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy, Surface & Coatings Technology, 203(2009) 2337 – 2342.
3. T. F. An, H. R. Guan, X. F. Sun and Z. Q. Hu, Effect of the θ - α -Al₂O₃ Transformation in Scales on the Oxidation Behavior of a Nickel-Base Superalloy with an Aluminide Diffusion Coating, Oxidation of Metals, 54(2000)301-316.
4. M. W. Brumm and H. J. Grabke, The Oxidation Behaviour of NiAl-I. Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys, Corrosion Science, 33(1992)1677-1690.
5. M. Ahmed, K. A. Jaliland and H. Ali, "Oxidation properties in CO₂ of inconelalloy 600 coated by simultaneous aluminizing-Chromizing process", Chinese Journal of Aeronautics, 20(2007)134-139.
6. Y. Tamarin, Protective coatings for turbine blades, 2nd Edition, ASM International, 2002.
7. L. Tong, Y. Dengzun and Z. Chungun, Low-temperature Formation of Aluminide Coatings

نی‌باشد که نفوذ Al به داخل انجام نمی‌گیرد، بلکه با سرعت پایین‌تری نسبت به نیکل در فاز NiAl نفوذ می‌کند.

به طور کلی با مقایسه‌ی فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای با دیگر روش‌های مرسوم آلومینایزینگ می‌توان گفت که در این فرایند بر خلاف فرایند اکتیویته بالای دو مرحله‌ای بار حرارتی اعمال شده بر روی قطعه کمتر بوده و در نتیجه تأثیر سوء کمتری بر روی خواص زیرلایه دارد. همچنین از نظر اقتصادی نیز به صرفه‌تر خواهد بود.

از طرف دیگر در فرایند اکتیویته پایین - دما بالا با توجه به این که مکانیزم تشکیل پوشش بر اساس نفوذ نیکل به سمت خارج می‌باشد، در نتیجه پوشش حاصل شامل ناخالص‌هایی مانند ذرات آلومینای حبس شده می‌باشد که از خواص حفاظتی و مکانیکی پوشش می‌کاهد. اما در فرایند اکتیویته بالای تک مرحله‌ای با توجه به ریزساختار پوشش‌های حاصل ذرات حبس شده در پوشش مشاهده نشده است که مکانیزم ارائه شده نیز مؤید این مطلب می‌باشد.

نتیجه‌گیری

۱) با انجام فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای حتی در زمان کوتاه ۱۵ دقیقه فاز مطلوب NiAl تشکیل می‌شود.

۲) در زمان ۱۵ دقیقه درصد Al موجود در فاز NiAl بیشتر از ۵۰%at و در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت کمتر از ۵۰%at است.

۳) با افزایش زمان از ۱۵ دقیقه تا ۸ ساعت ضخامت لایه‌ی NiAl از ۳۲ تا ۱۴۵ میکرون افزایش می‌یابد.

۴) مکانیزم تشکیل پوشش در فرایند اکتیویته بالا به صورت تک مرحله‌ای شامل سه مرحله‌ی زیر می‌باشد:

الف) ابتدا به طور عمده نفوذ به داخل Al انجام می‌گیرد، چون در زمان‌های کوتاه (زمان ۱۵ دقیقه) NiAl با درصد آلومینیوم بالاتر از ۵۰% اتمی تشکیل می‌شود.

- OF MATERIALS SCIENCE, 40(2005)1959–1966.
19. A.M. Rashidi and A. Amadeh, Low temperature formation of aluminide layers on nanocrystalline nickel, *Intermetallics* 17(2009)672–674.
 20. S. Shankar and L. Seigle, Interdiffusion and Intrinsic Diffusion in the NiAl(δ) Phase of the Al-Ni System, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, 9(1987)1467-1476.
 21. D. Yong and C. Narcis, Thermodynamic assessment of the Al-Ni system, *Journal of Alloys and Compounds*, 237(1996)20-32.
۲۲. صادق میرزا محمدی، علیرضا صبور روح اقدم، سید محمد مهدی هادوی، پایان نامه ارشد، ایجاد پوشش نفوذی آلومیناید نیکلی روی آلیاژ $TiAl$ ، دانشگاه تربیت مدرس، ۸۹-۱۰۱(۱۳۸۷).
8. D. K. Das, V. Singh and S. V. Joshi, Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base castsuperalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(1998)2173-2188.
 9. V. A. Ravi, P. Choquet and R. A. Rapp, Thermodynamics of simultaneous chromizing-aluminizing in halide activated cementation packs, *Materials Research Society*, 4(1989)483-500.
 10. E. Eskner, Mechanical behaviour of gas turbine coatings, P.H.D Thesis, Department of Materials Science and Engineering, (2004)100-44.
 11. W. Goward and D. H. Boone, Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel- base superalloys, *Oxidation of metals*, 3(1971)475-495.
 12. ASM Metals HandBook, Surface Engineering, Vol 05(1994).
 13. O. A. Leon, M. H. Staia and H. E. Hintermann, Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings, *Surface & Coatings Technology*, 108–109(1998)461–465.
 14. J. W. Dini, Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates, Noyes Publication, (1993)61- 66.
 15. M. Rohr, Development of novel protective high temperature coatings on heat exchanger steels and their corrosion resistance in simulated coal firing environment, P.H.D thesis, Karl-Winnacker-Institut of DECHEMA, Frankfurt, (2005).
 16. A.M. Rashidi and A. Amadeh, Low temperature formation of aluminide layers on nanocrystalline nickel, *Intermetallics*, 17(2007) 672–674.
 17. Z. Zhan, Y. He, L. Li, H. Liu and Y. Dai, Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy, *Surface & Coatings Technology*, 203(2009)2337–2342.
 18. Z. D. Xiang and P. K. Datta, Effects of pack composition on the formation of aluminide coatings on alloy steels at 650°C, *JOURNAL*