

بررسی تأثیر ریزساختاری اضافه شدن کروم با دو روش آبکاری و کروم‌آلیزینگ پودری به پوشش سیلیسیم-آلومیناید نفوذی

سیدوحید میرابوطالبی^۱، کوروش شیروانی^۱، علی کنلو^۱، محمد فرویزی^۲

^۱ سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، دانشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران

^۲ استادیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۳/۱۹ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۶/۲۶)

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید با و بدون کروم اعمال شده بر روی زیرلایه از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل Rene-80 ارائه و مورد تحلیل قرار گرفته است. برای اضافه کردن کروم به پوشش آلومینایدی از راهکار غنی سازی لایه سطحی آلیاژ با کروم به دو روش: (۱) آبکاری کروم و (۲) کروم‌آلیزینگ پودری استفاده شده است. البته عملیات آنیل نفوذی لایه کروم آبکاری شده نیز با هدف عمیق تر شدن لایه غنی از کروم از طریق نفوذ حرارتی انجام شد. برای مشخصه‌یابی پوشش‌ها مشتمل بر کمیت و کیفیت لایه‌های پوشش، شناخت ویژگی‌های ریزساختاری و ترکیب عنصری و فازی روش‌های SEM، EDS و XRD استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که اضافه شدن کروم به پوشش سیلیسیم-آلومیناید باعث تمرکز کروم در بخش فوقانی به صورت رسوبات سیلیساید کروم می‌شود. رسوب سیلیسیم در بخش فوقانی پوشش‌های آلومینایدی به صورت رسوبات عناصر دیرگداز می‌باشد که رسوب سیلیساید کروم بیشتر از بقیه رسوبات تشکیل می‌شود. برای تأمین مقاومت به خوردگی داغ حداقل ۸ درصد وزنی کروم و ۱۰-۱۳ درصد وزنی سیلیسیم در لایه فوقانی پوشش الزامی است. میزان عناصر کروم و سیلیسیم در بخش فوقانی هر دو پوشش CrSiAl-P و CrSiAl-E نسبتاً مشابه و به ترتیب در محدوده‌های ۱۲-۱۴ و ۱۳-۱۴ درصد وزنی بود. البته مشاهدات حاکی از این بود که کروم اضافه شده در هر دو نوع پوشش در تشکیل رسوبات غنی از کروم آنهم بیشتر در نواحی پایینی پوشش مشارکت می‌کند.

کلمات کلیدی: پوشش آلومینایدی، کروم‌آلیزینگ، سیلیسیم، آبکاری، سوپرآلیاژ Rene-80

Abstract

In this article, the microstructural characteristics of silicon-aluminide coatings with and without chromium applied on the Rene-80 nickel base superalloy substrate are presented and analyzed. To add chromium to the aluminide coating, enriching the surface layer of the alloy with chromium was carried out in two ways: (1) chrome plating and (2) pack cementation chromizing. Besides, the diffusion annealing of the plated chromium layer was also carried out with the aim of increasing the depth of the chromium-rich layer. SEM, EDS and XRD methods were used to characterize the coatings, including the quantity and quality of the coating layers, microstructural characteristics and elemental and phase composition. Investigations showed that the addition of chromium to the silicon-aluminide coating causes the presence of chromium in the upper part in the form of chromium silicide precipitates. The silicon precipitates in the upper part of the aluminide coatings is in the form of deposits of refractory elements, and the silicide chrome precipitates is formed more than other precipitates. In order to provide resistance to hot corrosion, at least 8% by weight of chromium and 10-13% by weight of silicon are required in the upper layer of the coating. The amount of chromium and silicon elements in the upper part of both CrSiAl-P and CrSiAl-E coatings was relatively similar and in the range of 12-14 and 13-14% by weight, respectively. Of course, the observations indicated that added chromium in both types of coating contributes to the formation of chromium-rich deposits, but more in the lower areas of the coating.

Keywords: aluminide coating, chromizing, silicon, electroplating, Rene-80 superalloy

E-mail of Corresponding author: shirvani.jozdani@gmail.com

۱- مقدمه

سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور گسترده در ساخت پره های گردان مصرفی در توربین های گازی زمینی و هوایی مورد استفاده قرار می گیرند. به دلیل شرایط کاری حاکم در این توربین ها، این پره ها در معرض تخریب سطحی حاصل از اکسیداسیون و خوردگی داغ قرار دارند. راه کار افزایش پایداری سطحی سوپرآلیاژها تحت این شرایط، غنی سازی سطح آنها با آلومینیم از طریق فرایند آلومینایزینگ می باشد [۱]. به تدریج و با افزایش دمای گاز ورودی به بخش توربین، پوشش نیکل-آلومیناید دیگر پاسخگو نبود و انواع اصلاح شده مورد توجه قرار گرفتند. بسته به اینکه عنصر هدف برای اصلاح خواص پوشش آلومینایدی کدام یک از عناصر سیلیسیم، کروم یا پلاتین باشد، انتخاب روش آلومینایزینگ صورت می گیرد. فرایند آلومینایزینگ به دو روش "سمانتاسیون پودری" و "دوغابی" انجام می شود. روش سمانتاسیون پودری غالباً برای اعمال همزمان دو عنصر با اختلاف فشار بخار زیاد در هالیدهای آنها، مثلاً آلومینیم/سیلیسیم یا آلومینیم/کروم، با محدودیت مواجه است. راه حل برای ترکیب اولی، استفاده از روش سیلکوآلومینایزینگ دوغابی و برای دومی، استفاده از روش کرومایزینگ پودری و سپس آلومینایزینگ پودری می باشد [۲-۱۰].

بهبود مقاومت اکسیداسیون چرخه ای در حضور پلاتین، بهبود مقاومت خوردگی داغ نوع I در حضور کروم و بهبود مقاومت خوردگی داغ نوع II در حضور سیلیسیم، نقش های بیشتر شناخته شده این عناصر در پوشش های آلومینایدی هستند. پلاتین با تشکیل فاز رسوبی $PtAl_2$ [۴] و ۵، کروم با تشکیل فاز رسوبی $\alpha-Cr$ و سیلیسیم با تشکیل فازهای رسوبی سیلیسایدی بخصوص سیلیساید کروم در زمینه نیکل-آلومیناید اثرات مذکور را نشان می دهند [۷-۱۰]. بررسی منابع مطالعاتی نشان می دهد که بروز اثرات مفید مذکور، به ایجاد ساختار ویژه و حضور

مقدار حداقلی از عناصر یاد شده در پوشش آلومینایدی بستگی دارد. برای نمونه حضور سیلیسیم به مقدار ۱۳-۱۰ درصد وزنی در پوشش آلومینایدی روی سوپرآلیاژ پایه نیکل می تواند تأثیر بسزایی بر مقاومت اکسیداسیون سیکنی و بویژه مقاومت خوردگی داغ نوع II این پوشش ها داشته باشد. از طرفی نقطه ضعف این پوشش ها، محدودیت کاربرد در دامنه ۱۰۰۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد می باشد [۴-۲]. از روش های گزارش شده مشابه این مقاله، به کرومایزینگ پودری قبل و یا همزمان با آلومینایزینگ و آبکاری کروم به همراه عملیات نفوذ حرارتی قبل از آلومینایزینگ پودری می توان اشاره کرد [۷-۱۱]. برای آبکاری پوشش کروم از محلول های استاندارد حاوی اسید کرومیک و یا محلول های حاوی نمک های سولفاتی و کلریدی کروم استفاده می شود [۱۱] و [۱۲].

در پوشش های کروم آلومیناید با توجه به دیگرام دوتایی کروم-آلومینیم، زمانی که مقدار کروم در پوشش بیشتر از ۸ درصد باشد به صورت محلول جامد بوده و فاز $\alpha-Cr$ را تشکیل می دهد. تشکیل این فازها از بهترین عوامل بازدارنده نفوذ آلومینوم از پوشش به داخل فلز پایه یا بالعکس نفوذ نیکل از فلز پایه به پوشش می باشد که این امر باعث افزایش طول عمر پوشش می شود [۷-۱۱]. در مطالعات انجام شده [۱۳-۱۵] بر ریزساختار و خوردگی داغ و اکسیداسیون پوشش های آلومیناید اصلاح شده با کروم و سیلیسیم اعمالی به روش سمانتاسیون پودری همزمان، به نقش مثبت این افزودنی ها در بهبود مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ این پوشش ها اشاره شده است. رفتار اکسیداسیون این پوشش در مقایسه با پوشش کروم آلومیناید حاکی از نقش موثر سیلیسیم در افزایش طول عمر پوشش بود [۱۳-۱۵].

در حال حاضر، ایده توسعه پوشش های سیلیسیم-آلومیناید اعمال شده به روش سیلیکوآلومینایزینگ با خصوصیات پایداری حرارتی-شیمیایی بهتر در این گروه

آغشته به دوغاب جهت خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط نگهداری شدند.

جدول ۲ ترکیب دوغاب در پوشش سیلیسیم آلومیناید

نام ماده	حلال	رزین آلی	پودر آلومینیم	پودر سیلیسیم
مقدار	۳۰ CC	۶ gr	۶-۸ gr	۲-۴ gr

فرآیند نفوذدهی دوغاب در دمای 780°C به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت اتمسفر خنثی گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ انجام شد. همه پوشش های حاصل از فرآیند سیلیکوالومینایزینگ دوغابی در معرض یک مرحله نفوذ تکمیلی در دمای 1050°C به مدت ۷۵ دقیقه قرار داده شدند تا عملیات نفوذ پوشش انجام شود. جزییات بیشتر فرآیند اعمال دوغاب پوشش سیلیکوالومینایزینگ دوغابی در مقالات آورده شده است [۲-۶].

۲-۲ اعمال پوشش های سیلیسیم-آلومیناید اصلاح شده با کروم

۲-۲-۱ پوشش کروم-سیلیسیم-آلومیناید (CrSiAl)

P)

عملیات کرومایزینگ پودری در دمای 1060°C و به مدت ۱۵۰ دقیقه تحت اتمسفر خنثی گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ بر روی نمونه ها انجام شد. ترکیب پودر سماتاسیون برای کرومایزینگ در جدول ۲-۳ آورده شده است. سپس پوشش سیلیکوالومینایزینگ دوغابی مشابه بخش قبل بر روی نمونه ها اعمال شد. هدف از عملیات پوشش دهی ایجاد پوشش کروم-سیلیسیم آلومیناید به روش کرومایزینگ پودری با ضخامت حدودی ۱۵ الی ۲۰ میکرومتر برای لایه کروم (مرحله اول) و ۴۰ الی ۶۰ میکرومتر برای لایه سیلیکو-آلومینایزینگ به روش دوغابی (مرحله دوم) بود. ضخامت ایده آل برای پوشش های آلومیناید اصلاح شده $70-90\ \mu\text{m}$ می باشد [۲-۶].

جدول ۳ ترکیب پودر سماتاسیون در عملیات کرومایزینگ

پژوهشی، پیگیری می شود. اضافه کردن کروم به ترکیب پوشش سیلیسیم آلومیناید و تأثیر آن بر ویژگی های ساختاری در مقایسه با پوشش های سیلیسیم-آلومیناید در مقاله حاضر تحلیل و گزارش شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

نمونه های آزمایش از یک بلوک ریختگی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل Rene80 در حالت عملیات محلولی-پیرسازی تهیه شد. نمونه ها به صورت کوپن هایی در ابعاد $2\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$ به روش وایرکات (EDM) از بلوک مذکور جدا شدند. ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ پایه نیکل Rene-80 در جدول ۱ ارائه شده است. آماده سازی سطح نمونه ها برای پوشش دهی شامل تمیزکاری به روش سندبلاست توسط ذرات آلومینا با مش ۲۲۰ در فشار 5 bar و سپس چربی زدایی آلتراسونیک در محلول اتانول-استون ۵۰-۵۰ درصد حجمی بود. تأمین کروم لازم برای اضافه شدن به پوشش سیلیسیم-آلومیناید دوغابی در این تحقیق، از طریق آبکاری الکتریکی کروم از حمام آبکاری کروم سخت حاوی اسید کرومیک و اسید سولفوریک انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی اسمی و کوانتومتری سوپرآلیاژ پایه

نیکل Rene-80 برحسب درصد وزنی [۱۶]

Mn	Si	B	V	Zr	Fe	Ti	Al	W	Mo	Co	Cr	C	Ni
۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۱۲	۴/۸۷	۳/۰۲	۴/۰۲	۴/۳۳	۹/۶۹	۱۳/۸۱	۰/۱۶	بقیه
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۴/۸	۲/۸	۳/۷	۳/۷	۹	۱۳/۷	۰/۱۵	بقیه
۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۵/۲	۳/۲	۴/۳	۴/۳	۱۰	۱۴/۷	۰/۱۹	

۲-۱ اعمال پوشش سیلیسیم-آلومیناید (Al-Si)

برای فرآیند سیلیکوالومینایزینگ دوغابی نمونه ها از روش غوطه وری در دوغاب حاوی Al-20wt%Si با ترکیب ارائه شده در جدول ۲ استفاده شد. نمونه های

نام ماده	اکسید آلومینیوم	کلرید آلومینیوم	پودر کروم
مقدار	۷۰-۸۰ gr	۳-۵ gr	۱۵-۲۵ gr

۲-۲-۲ پوشش کروم-سیلیسیم-آلومیناید-CrSiAl

E)

در این پژوهش ابتدا لایه ای از نیکل با استفاده از حمام آبکاری الکتریکی نیکل (حمام سولفامات) بر روی زیرلایه سوپراآلیاژ پایه نیکل (Rene80) اعمال شد. برای پوشش کروم از حمام آبکاری کروم سخت استفاده شد. به منظور اعمال لایه آبکاری کروم در حمام کروم سخت، ابتدا بر روی سطح نمونه ها لایه نیکل آبکاری شد.

آماده سازی سطح نمونه ها برای آبکاری کروم بر چسبندگی پوشش ها تأثیر می گذارد. پس از عملیات اسیدشویی با اسیدسولفوریک بر روی سطح سوپراآلیاژ حفرات متعددی ایجاد می شود. این حفرات اگرچه چسبندگی مناسبی ایجاد خواهد کرد ولی عمیق بودن آنها خود می تواند مشکلاتی را به وجود آورد که با عملیات پوشش دهی نیکل بسیاری از آنها رفع خواهد شد. پس از آماده سازی، نمونه ها باید در محلول اصلی پوشش دهی شامل حمام نیکل سولفامات و همچنین حمام کروم سخت قرار داده شد و فرآیند پوشش دهی بر روی آن انجام گرفت. چنانچه پارامترهای مختلف آبکاری مانند چگالی جریان، pH و دما در حین پوشش دهی به دقت کنترل شوند، پوشش یکنواخت کروم ایجاد می شود. جهت اطمینان از تأثیر لایه نیکل (آستر)، بر روی تعدادی از نمونه ها پوشش تک لایه نیکل، تک لایه کروم و دولایه نیکل- کروم اعمال شد.

پس از ایجاد لایه نیکل و کروم با آبکاری الکتریکی،

نمونه ها در دمای 850°C به مدت ۹۰ دقیقه تحت

عملیات حرارتی نفوذ خلاء 10^{-5} Torr در دمای بالا قرار

گرفته و سپس پوشش سیلیکوآلومینایزینگ دوغابی بر

روی نمونه ها اعمال شد. نمونه ها در دوغاب حاوی Al-

20wt%Si به مدت چند ثانیه غوطه ور شده و پس از

خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط، در داخل پودر محافظ قرار گرفتند. فرآیند اعمال پوشش و نفوذ دهی تحت اتمسفر خنثی انجام شد. هدف از عملیات پوشش دهی ایجاد پوشش کروم-سیلیسیم آلومیناید به روش آبکاری الکتریکی با ضخامت حدودی ۱۰ الی ۱۵ میکرومتر برای لایه کروم (مرحله اول) و ۴۰ الی ۶۰ میکرومتر برای لایه سیلیکوآلومینایزینگ به روش دوغابی (مرحله دوم) بود. ضخامت ایده آل برای پوشش های آلومیناید اصلاح شده $90-70\ \mu\text{m}$ می باشد [۶-۲].

به منظور مشاهده و شناسایی ریزساختار پوشش ها از آنالیز پراش اشعه X (XRD) و روش های متنوع متالوگرافی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز ترکیب شیمیایی (EDS) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ پوشش سیلیسیم-آلومیناید AISi

ساختار پوشش دوغابی سیلیسیم-آلومیناید در شکل ۱ قابل مشاهده است. این پوشش متشکل از سه منطقه اصلی شامل لایه فوقانی غنی از رسوب، لایه میانی عاری از رسوب و لایه هم نفوذی است. پوشش های دوغابی سیلیسیم-آلومیناید در گروه پوشش های نفوذی اکتیویته بالا با ساختار سه-لایه قرار دارند که نظر به عمق نفوذ سیلیسیم، رسوب های دیرگداز لایه فوقانی آنها با سیلیساید های این عناصر جایگزین شده اند. ضخامت کلی پوشش $70\ \mu\text{m}$ است.

ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش در جدول ۴ ارائه شده

است. در تحقیقات قبلی مشخص شد که لایه فوقانی

پوشش سیلیسیم-آلومیناید باید ۱۳-۱۰ درصد وزنی

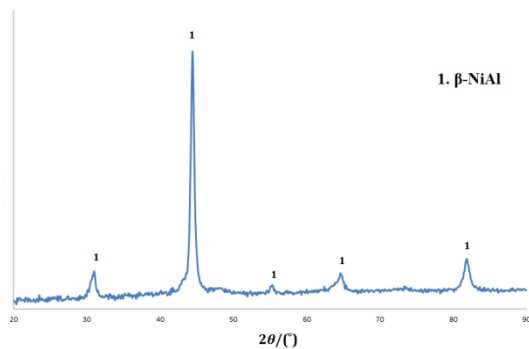
سیلیسیم داشته باشد تا خواص مقاومت به خوردگی داغ

پوشش تامین گردد که در این پوشش ۱۲/۷ درصد وزنی

سیلیسیم گزارش شده است [۶-۲]. در لایه میانی فاز β -

NiAl غنی از آلومینیوم تشکیل شده است.

پوشش های اعمال شده در این مقاله از نوع HALT اکتیو تیه بالا و دمای کم بوده بنابراین مکانیزم غالب نفوذ inward می باشد که یک فرآیند دومرحله ای است که در مرحله اول فاز ترد δ -Ni₂Al₃ در پوشش به وجود می آید و در مرحله دوم با عملیات حرارتی پوشش در دمای بالا، این فاز به β -NiAl تبدیل می شود.



شکل ۲ آنالیز XRD از سطح پوشش Al-Si

۲-۳ پوشش های سیلیسیم-آلومیناید اصلاح شده

با کروم

۱-۲-۳ پوشش سیلیسیم-کروم-آلومیناید CrSiAl-

P

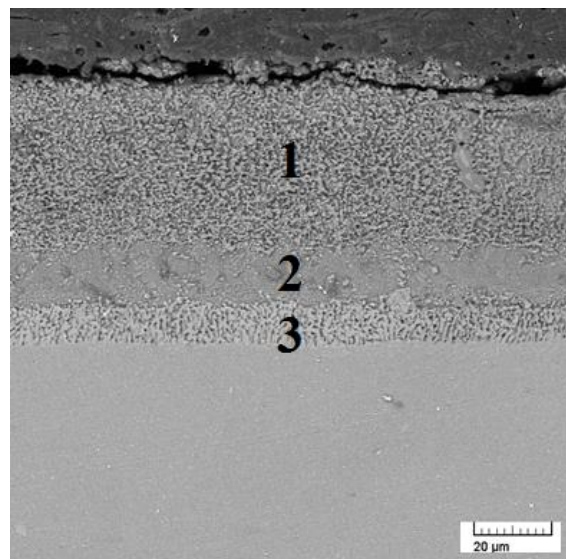
در این پوشش ابتدا لایه کروم به روش کرومیزینگ پودری بر روی سطح اعمال شد و سپس عملیات سیلیکواآلومینایزینگ دوغابی روی لایه نفوذی کروم انجام شد. آماده سازی سطح نمونه ها در کرومیزینگ پودری بر ضخامت لایه نفوذی کروم تأثیر می گذارد. چنانچه پارامترهای مختلف سماتاسیون پودری مانند ترکیب مناسب پودر و دما در حین پوشش دهی به دقت کنترل شوند، پوشش یکنواخت کروم ایجاد می شود. تصویر SEM در شکل ۳ ضخامت سطح مقطع پوشش کروم نفوذی طی فرایند کرومیزینگ پودری را نشان می دهند. بررسی ها نشان داد که ضخامت لایه کرومیزینگ در این مرحله $14 \mu\text{m}$ است. ترکیب شیمیایی لایه کروم در عملیات کرومیزینگ در جدول ۵ ارائه شده است. درصد

آنالیز EDS در این پوشش از هر لایه تشکیل شده در پوشش به صورت آنالیز ترکیب شیمیایی پنجره ای گرفته شده است تا درصد خطای آنالیز تا حد امکان کاهش یابد. به منظور درستی اطلاعات آنالیز، آنالیز ترکیب شیمیایی پنجره ای از چند منطقه از لایه پوشش گرفته شده و باهم مقایسه گردید.

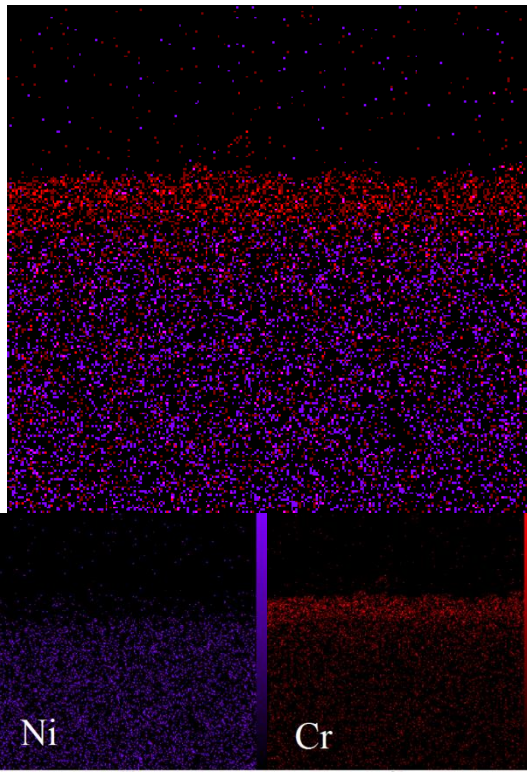
شکل ۲ آنالیز XRD از سطح پوشش Al-Si را نشان می دهد. فاز اصلی موجود در پوشش شامل β -NiAl است. این پوشش از نوع HALT بوده و مکانیزم نفوذ inward یا نفوذ به داخل می باشد. انجام سیکلواآلومینایزینگ در دمای پایین باعث می شود که نفوذ غالب آلومینیوم و سیلیسیم به سمت داخل فلز پایه می باشد.

جدول ۴ ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش Al-Si

		Al	Si	Cr	Ni	Co	Ti	W
لایه فوقانی	at%	۴۲/۵	۱۸/۱	۶/۷	۲۷/۸	۴/۹	۰	۰
	wt%	۲۸/۹	۱۲/۷	۸/۸	۴۱/۵	۷/۴	۰	۰
لایه میانی	at%	۵۴/۱	۲/۶	۶/۹	۳۱/۶	۴/۷	۰	۰
	wt%	۳۶/۲	۱/۸	۶	۴۶/۱	۶/۸	۰	۰
لایه نفوذی	at%	۱۸/۶	۴/۴	۲۹/۹	۲۶/۱	۱۰/۲	۶/۵	۵/۲
	wt%	۹/۱	۲/۲	۲۷/۴	۲۷/۷	۱۰/۹	۵/۵	۱۷/۲



شکل ۱ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش Al-Si (BSE)



شکل ۴ آنالیز نقشه عنصری EPMA از سطح مقطع پوشش نفوذی کروم

اتمی کروم در لایه نفوذی پس از کروم‌مایزینگ در حدود ۸۴ درصد است.

جدول ۵ ترکیب شیمیایی لایه کروم نفوذی پس از عملیات کروم‌مایزینگ پودری

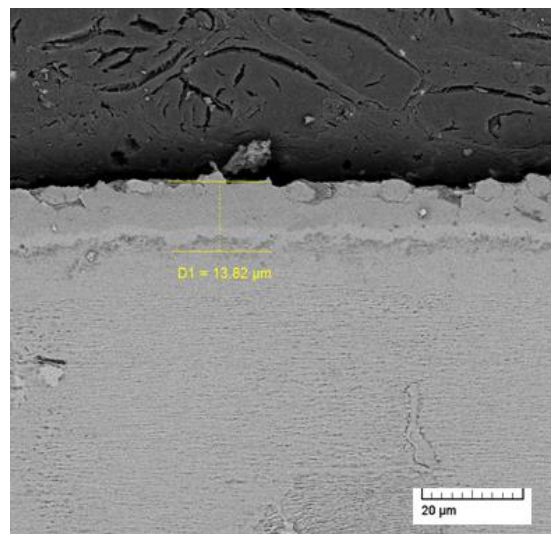
عناصر		Ni	Cr
لایه نفوذی	at%	۱۶/۰۲	۸۳/۹۸
	wt%	۱۷/۷۲	۸۲/۲۸

آنالیز نقشه عنصری EPMA که در شکل ۴ آورده شده است، هر عنصر با یک رنگ نشان داده می‌شود که غلظت آن رنگ در نواحی مختلف تصویر، یکنواختی و کیفیت پوشش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، لایه کروم (قرمز) با توزیع یکنواخت روی نمونه‌ها نفوذ کرده است. ریزساختار پوشش سیلیسیم-کروم-آلومیناید CrSiAl-P در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ریزساختار این پوشش از سه لایه شامل لایه فوقانی، لایه میانی و لایه هم‌نفوذی تشکیل شده است. ضخامت کل پوشش حدود $85 \mu\text{m}$ است. ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش CrSiAl-P در جدول ۶ ارائه شده است.

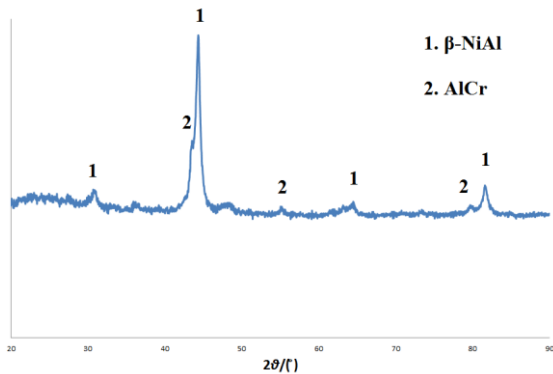
در لایه فوقانی پوشش درصد وزنی سیلیسیم در حدود ۱۳٪ درصد است. درصد آلومینیوم، نیکل و سیلیسیم در هر سه لایه پوشش CrSiAl-P با پوشش Al-Si یکسان است. بنابراین محتمل است که دو پوشش CrSiAl-P و Al-Si ریزساختار مشابهی داشته باشند. در لایه فوقانی پوشش CrSiAl-P درصد کروم ۱۳/۹ درصد وزنی است.

پوشش‌های اعمال شده در این مقاله از نوع HALT اکتیوتیه بالا و دمایی کم بوده بنابراین مکانیزم غالب نفوذ inward می‌باشد که آلومینیوم باید از بیرون به داخل زیرلایه نفوذ کند. بر روی سطح زیرلایه پوشش نفوذی کروم وجود دارد که با نفوذ به لایه فوقانی تا حد امکان از نفوذ کامل آلومینیوم جلوگیری می‌نماید بنابراین کاهش درصد آلومینیوم در لایه فوقانی پوشش با افزایش درصد کروم در لایه فوقانی امکان‌پذیر خواهد بود.

با توجه به دیگرام دوتایی کروم-آلومینیوم، زمانی که مقدار کروم در پوشش بیشتر از ۸ درصد باشد به صورت محلول جامد بوده و فاز $\alpha\text{-Cr}$ را تشکیل می‌دهد. تشکیل این فازها از بهترین عوامل بازدارنده نفوذ آلومینیوم پوشش به داخل فلز پایه یا بالعکس نفوذ نیکل از فلز پایه به پوشش می‌باشد که این امر باعث افزایش طول عمر پوشش می‌شود [۱۱-۷].



شکل ۳ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش نفوذی کروم (BSE)



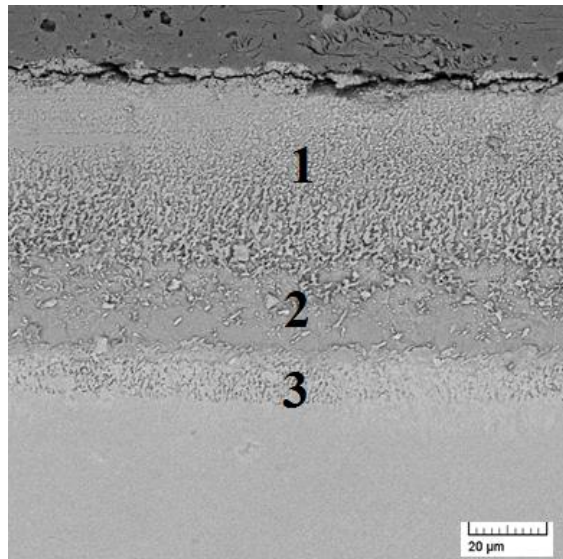
شکل ۶ آنالیز XRD از سطح پوشش CrSiAl-P

۲-۲-۳ پوشش سیلیسیم- کروم -آلومیناید CrSiAl-E

تصویر SEM در شکل ۷ به ترتیب ضخامت سطح مقطع و مورفولوژی پوشش‌های آبرکاری دولایه نیکل/کروم را نشان می‌دهند. لایه آستر (پوشش نیکل) باعث شده است تا پوشش کروم از ساختار برگی شکل به ساختاری همگن یکنواخت شش‌وجهی تبدیل شود. لازم به ذکر است که پوشش تک لایه کروم با توجه به نرخ رسوب‌گذاری بالاتر از چسبندگی کمی برخوردار بود و پوشش به‌آسانی پوسته‌پوسته می‌شد. آنالیز نقشه عنصری EPMA که در شکل ۸ آورده شده است، هر عنصر با یک رنگ نشان داده می‌شود که غلظت آن رنگ در نواحی مختلف تصویر، یکنواختی و کیفیت پوشش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، ابتدا یک‌لایه نیکل همگن (سبز) و سپس یک‌لایه کروم (قرمز) با توزیع یکنواخت روی لایه نیکل، لایه نشانی شده است. ترکیب شیمیایی لایه کروم در عملیات آبرکاری کروم در جدول ۷ ارائه شده است. درصد اتمی کروم در لایه نفوذی پس از عملیات آبرکاری کروم در حدود ۷۶ درصد است.

جدول ۷ ترکیب شیمیایی لایه کروم در عملیات آبرکاری کروم

عناصر		Ni	Cr
لایه نفوذی	at%	۲۳/۸۰	۷۶/۲۰
	wt%	۲۶/۰۷	۷۳/۹۳



شکل ۵ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش سیلیسیم-کروم-آلومیناید

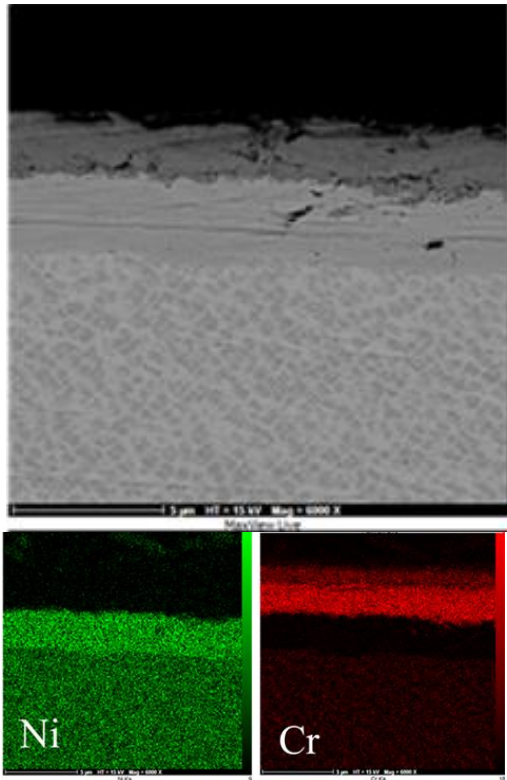
(BSE) CrSiAl-P

جدول ۶ ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش CrSiAl-P

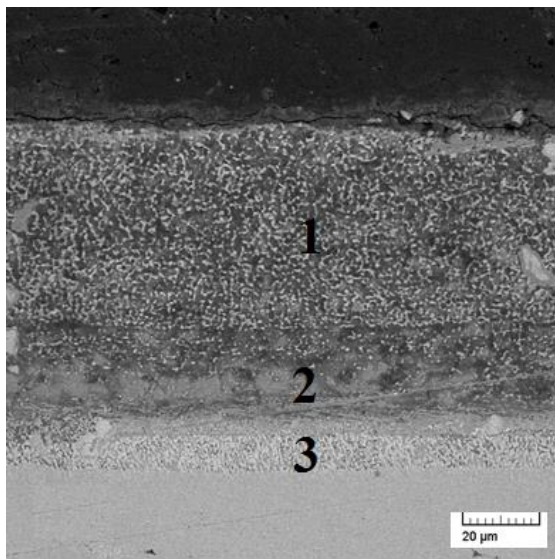
		Al	Si	Cr	Ni	Co	Ti	W
لایه فوقانی	at%	۳۸/۹	۱۹/۵	۱۰/۶	۲۶/۷	۴/۴	۰	۰
	wt%	۲۶/۴	۱۳/۸	۱۳/۹	۳۹/۵	۶/۵	۰	۰
لایه میانی	at%	۴۶/۷	۴	۹/۳	۳۴/۷	۵/۲	۰	۰
	wt%	۲۹/۹	۲/۷	۱۱/۵	۴۸/۵	۷/۳	۰	۰
لایه نفوذی	at%	۱۶/۷	۴/۷	۳۱/۴	۲۴/۶	۱۰/۵	۶/۹	۵/۲
	wt%	۸/۱	۲/۴	۲۹/۳	۲۵/۹	۱۰/۵	۵/۹	۱۷/۱

شکل ۶ آنالیز XRD از سطح پوشش CrSiAl-P را نشان می‌دهد. فاز اصلی موجود در پوشش شامل β -NiAl به همراه فاز AlCr است. بر روی سطح زیرلایه پوشش نفوذی کروم وجود دارد که در پوشش CrAlSi-P کروم نفوذی از طریق کروم‌ایزینگ پودری دمایی بالا و بدون لایه نیکل بر روی سطح نفوذ داده شده است بنابراین مشخص است که در آنالیز XRD مقادیری از کروم نفوذی به صورت فاز AlCr و یا فاز α -Cr تشخیص داده شود و نمودار این پوشش‌ها اندکی باهم فرق نماید. البته لازم به ذکر است فاز غالب برای هر سه پوشش در نتایج XRD فاز β -NiAl می‌باشد.

شکل ۷ تصویر SEM از (الف) سطح پوشش (ب) سطح مقطع پوشش دو لایه نیکل/کروم (BSE)

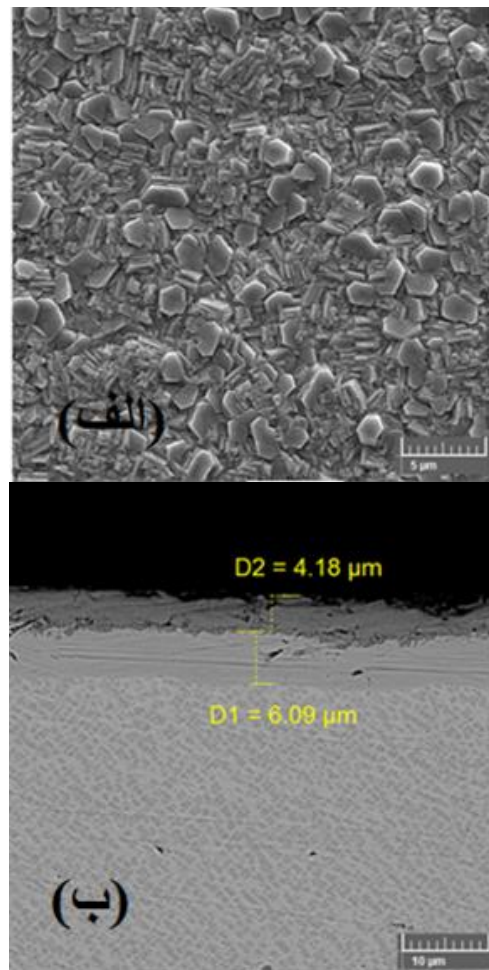


شکل ۸ آنالیز نقشه عنصری EPMA از سطح مقطع پوشش دو لایه نیکل - کروم

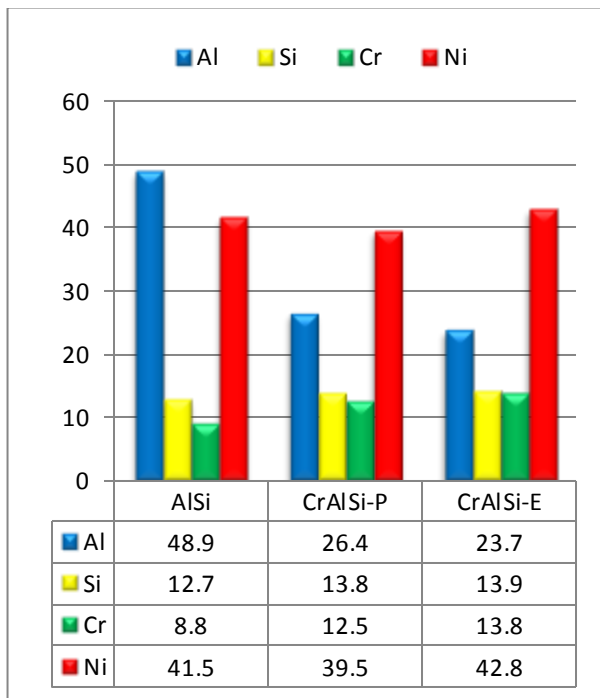


شکل ۹ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش سیلیسیم-کروم-آلومیناید (BSE) CrSiAl-E

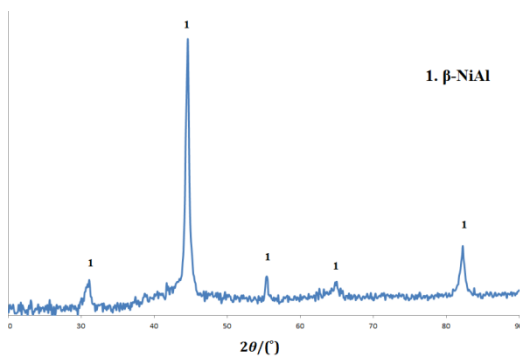
ریزساختار پوشش سیلیسیم-کروم-آلومیناید CrSiAl-E در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ریزساختار این پوشش از سه لایه شامل لایه فوقانی، لایه میانی و لایه هم نفوذی تشکیل شده است. ضخامت کل پوشش $90 \mu\text{m}$ است. ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش CrSiAl-E در جدول ۸ ارائه شده است. در لایه فوقانی پوشش درصد وزنی سیلیسیم در حدود $13/9$ درصد است. با توجه به تحقیقات قبلی مشخص است که $10-13$ درصد وزنی سیلیسیم مقاومت به خوردگی داغ پوشش تامین می‌گردد [۶-۲]. در شکل ۱۰ نمودار مقایسه ترکیب شیمیایی عناصر مهم در لایه فوقانی سه پوشش CrSiAl-P، CrSiAl-E و Al-Si آورده شده است.



یعنی در لایه میانی فاز β -NiAl غنی از آلومینیوم وجود دارد ولی در لایه نفوذی بینابینی رابطه زیر صادق است:
 $(Ni_3Al = \beta-NiAl + 3Ni)$
 یعنی در لایه نفوذی بینابینی فاز β -NiAl غنی از نیکل وجود دارد [۴].



شکل ۱۰ نمودار ترکیب شیمیایی لایه فوقانی سه پوشش CrSiAl-P, Al-Si و CrSiAl-E ،



شکل ۱۱ آنالیز XRD از سطح پوشش CrSiAl-E

درصد آلومینیوم، نیکل و سیلیسیم در هر سه لایه پوشش های $Al-Si$, $CrSiAl-E$, $CrSiAl-P$ یکسان است بنابراین محتمل است که هر سه پوشش ریزساختار مشابهی داشته باشند ولی درصد کروم در دو پوشش $CrSiAl-E$ و $CrSiAl-P$ در لایه فوقانی نسبت به پوشش $Al-Si$ زیادتر است و رسوبات سیلیساید کروم به همراه درصد کمی از فاز β -NiAl در این لایه وجود دارد. در لایه میانی با کم شدن درصد سیلیسیم و افزایش درصد آلومینیوم و نیکل مشخص است که در این لایه فاز غالب فاز β -NiAl غنی از آلومینیوم است. در لایه نفوذی افزایش سیلیسیم و کروم (کاهش غلظت نیکل و افزایش غلظت کروم به دلیل نفوذ نیکل می باشد) نشاندهنده تشکیل رسوبات سیلیساید کروم و فاز غنی از کروم در این منطقه است. رسوبات سیلیسیم در بخش فوقانی پوشش های آلومینیدی به صورت رسوبات عناصر دیرگداز می باشد که رسوب سیلیساید کروم بیشتر از بقیه رسوبات تشکیل می شود [۳].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سه لایه پوشش CrSiAl-E

		Al	Si	Cr	Ni	Co	Ti	W
لایه فوقانی	at%	۳۵/۷	۲۰/۱	۹/۷	۲۹/۶	۴/۹	۰	۰
	wt%	۲۳/۷	۱۳/۹	۱۲/۵	۴۲/۸	۷/۱	۰	۰
لایه میانی	at%	۵۰/۷	۴/۱	۶/۴	۳۲/۳	۴/۵	۰	۰
	wt%	۳۳/۴	۲/۸	۸/۱	۴۹/۲	۶/۵	۰	۰
لایه نفوذی	at%	۲۱/۱	۳/۳	۲۱/۹	۳۳/۹	۹/۷	۶/۱	۳/۹
	wt%	۱۰/۶	۱/۷	۲۱/۶	۳۷	۱۰/۶	۵/۳	۱۳/۵

شکل ۱۱ آنالیز XRD از سطح پوشش CrSiAl-E را نشان می دهد. فاز اصلی موجود در پوشش شامل β -NiAl است. در لایه میانی پوشش های دو مرحله ای از نوع HALT اکتیوتیه بالا و دمای کم رابطه زیر صادق است:
 $(\delta-Ni_2Al_3 = \beta-NiAl + Al)$

۴- نتیجه گیری

۵- منابع و مراجع

- [1] Y. Tamarin, "Protective coatings For Gas Turbine Blades", (2002), ASM International.
- [2] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata, and T. Tsuru, "Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-738LC in Na_2SO_4 -20 wt.% NaCl melt at 750 C," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 5, (2003) pp. 1011-1021.
- [3] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata, T. Tsuru, "The role of silicon on microstructure and high temperature performance of aluminide coating on superalloy In-738LC", *Materials Transactions*, 43 (2002) 2622-2628.
- [4] S.A. Azarmehr, K. Shirvani, A. Solimani, M. Schütze, M.C. Galetz "Effects of Pt and Si on the low temperature hot corrosion of aluminide coatings exposed to Na_2SO_4 -60 mol% V_2O_5 salt", *Surface and Coatings Technology*, Volume 362, 25 March (2019), Pages 252-261.
- [5] S.A. Azarmehr, K. Shirvani, M. Schütze, M. Galetz, "Microstructural evolution of silicon-platinum modified aluminide coatings on superalloy GTD-111", *Surface & Coatings Technology* 321 (2017) 455-463.
- [6] M.Ghasemian Safaei, S. Rastegari, R. Latifi, "The Effect of Powder Composition on the Cyclic Oxidation Behavior of Co-Deposited Al-Si Coating on Nickel-Base Superalloy", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* Vol. 17, No. 2, June (2020).
- [7] R. Swadźba, L. Swadźba, B. Mendala, P.P. Bauer, N. Laska, U. Schulz, "Microstructure and cyclic oxidation resistance of Si-aluminide coatings on γ -TiAl at 850 °C", *Surface and Coatings Technology*, Volume 403, 15 December (2020), 126361.
- [8] I. Šulák, K. Obrtlík, S. Hutařová, M. Juliš, T. Podrábský, L. Čelko, "Low cycle fatigue and dwell-fatigue of diffusion coated superalloy Inconel 713LC at 800 °C", *Materials Characterization*, Volume 169, November (2020), 110599.
- [9] Ch. Li, X. Xu, S. Wang, V. Mwinteribo Tabie, S. Yang, T. Zhang, Y. Liu, "High-temperature oxidation and hot corrosion behavior of the Cr-modified aluminide coating obtained by a Thermal Diffusion process" *Materials Research Express*, *Mater. Res. Express* 6 (2019), 086444.
- [10] M. Salehi Doolabi, B. Ghasemi, S.K. Sadrnezhaad, A. Habibollahzadeh, K. Jafarzadeh, "Hot corrosion behavior and near-surface microstructure of a Low-Temperature High-Activity Cr-aluminide coating on Inconel 738LC exposed to Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{NaCl}$ at 900 °C", *Accepted Manuscript*, (2017), CS 7190.
- [11] L. H. Chiu, C. F. Yang, W. C. Hsieh, and A. S. Cheng, "Effect of contact pressure on wear

۱. علی رغم اضافه شدن کروم، مقدار سیلیسیم در لایه فوقانی دو پوشش کروم-سیلیسیم-آلومیناید CrSiAl-E و CrSiAl-P همانند پوشش سیلیسیم-آلومیناید Al-Si تغییری نکرده و بطور میانگین بین ۱۳-۱۰ درصد وزنی بود.
۲. مقدار ۱۳-۱۰ درصد وزنی سیلیسیم در پوشش های آلومینایدی برای تشکیل SiO_2 به صورت اکسید مخلوط در سطح پوشش مورد تأیید می باشد. در این شرایط، یک لایه نازک و پیوسته غنی از سیلیسیم در سطح پوشش باقیمانده که در معرض خوردگی داغ قرار دارد، تشکیل می شود.
۳. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که هر دو پوشش کروم-سیلیسیم-آلومیناید CrSiAl-E و CrSiAl-P همانند پوشش سیلیسیم-آلومیناید Al-Si از ساختار سه لایه تشکیل شده اند و لایه $\beta\text{-NiAl}$ غنی از آلومینیوم و لایه رسوبات سیلیساید کروم در زمینه NiAl در هر سه پوشش قابل تشخیص است.
۴. بررسی آنالیز عنصری ریزساختار سه پوشش نشان داد که ترکیب عناصر مهم مانند آلومینیوم، نیکل و سیلیسیم در هر سه لایه پوشش های P- ، CrSiAl ، E-CrSiAl و Al-Si یکسان بوده ولی درصد کروم در لایه فوقانی دو پوشش CrSiAl-E و CrSiAl-P بالای ۱۲ درصد وزنی بود.
۵. مشخص شد که اصلاح ترکیب پوشش سیلیسیم-آلومیناید به وسیله کروم با هر دو روش کرومایزینگ پودری و آبکاری در دو پوشش CrSiAl-P و CrSiAl-E به خوبی انجام شده است.

resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 154, no. 2–3,(2002), pp. 282–288.

[12] E. Use, “Standard Practice for Preparation of Chromium for Electroplating with Chromium 1,” vol. 02, no. November 1988, pp. 1–2, 2001.

[13] R. Yang, Q. Wu, Sh. Li, Sh. Gong, "Effects of Cr-Al-Si and Cr-Al coatings on the high temperature oxidation resistance of a Ni₃Al-Mo based single crystal alloy" , *Procedia Engineering* 27 (2012) 976 – 982.

[14] Qiong WU, Rui-bo YANG, Yu-xiao WU, Shu-suo LI, Yue MA, Sheng-kai GONG, "A comparative study of four modified Al coatings on Ni₃Al-based single crystal superalloy", *materials international* 21(2011) 496-505.

[15] R. Yang, Y. Wu, Q. Wu, S. Li, Y. Ma, and S. Gong, "Microstructure and Oxidation Behavior of Modified Aluminide Coating on Ni₃Al-based Single Crystal Superalloy", *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.*, vol. 25, no. 5, (2012) pp. 825–830.

[16] M M. Barjesteh, S M. Abbasi, K. Zangeneh, K. Shirvani "The effect of heat treatment on characteristics of the gamma prime phase and hardness of the nickel-based superalloy Rene®80" *Materials Chemistry and Physics*, 2019, S0254-0584(19)30057-4,