

## مکانیزم تشکیل پوشش نفوذی تیتانیوم بر سوپرآلیاژ پایه نیکلی ۱۹۰۰-B

فرهاد شهریاری<sup>۱\*</sup>، فخرالدین اشرفی زاده<sup>۲</sup> و احمد ساعتچی<sup>۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی و علم مواد- دانشگاه صنعتی شیراز

۲. دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۲۰- دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۱/۱۶)

چکیده -

B -

$AlNi_2Ti$   $Ti_2Ni$

واژگان کلیدی :

## Formation Mechanism of Titanium Diffusion Coating on Nickel-Based Superalloy B-1900

F. Shahriari<sup>1</sup>, F. Ashrafizadeh<sup>2</sup> and A. Saatchi<sup>2</sup>

1. Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, 84156-83111, Isfahan, Iran

**Abstract:** *Although titanium has been recognized for its excellent bio-compatibility with human tissues and good*

\*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: shahriari@sutech.ac.ir

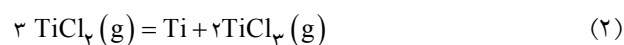
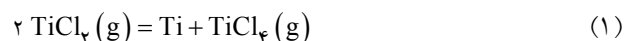
*corrosion resistance in some specific environments, little attention has been paid to the surface enrichment of the components by titanium. In this paper, titanium diffusion coating was formed on the surface of Ni-based alloy B-1900 via pack cementation technique and the microstructure of the coatings obtained was studied. Diffusion titanizing was carried out via pack cementation technique at 850 and 950 °C for 3 hours in a mixture of commercially pure titanium, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl powder. Microstructure, phase composition and concentration profile of the coatings were examined using optical and electron metallography, X-ray diffraction, and glow discharge optical spectroscopy. The results showed that Ti<sub>2</sub>Ni and AlNi<sub>2</sub>Ti were the main constituents of the coating. The formation mechanism of the coatings was also evaluated.*

**Keywords:** Titanizing, Characterization, Formation mechanism, Diffusion coatings.

## ۱- مقدمه

پوششهای نفوذی، گروه شناخته شده‌ای از فرایندهای مهندسی سطح هستند که عمدتاً به منظور بهبود مقاومت قطعات در برابر خوردگی اتمسفری (فرایندهای گالوانیزه و قلع‌اندود)، خوردگی دمای بالا (آلومینایزینگ، کرومایزینگ) و سایش (کربوره، نیترواره) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. ویژگی اصلی این پوششها تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی و در نتیجه خواص فیزیکی و مکانیکی در عرض پوشش است [۱ و ۲].

در پوشش‌دهی نفوذی تیتانیوم به روش مخلوط پودری، در دمای بالا، پودر فلز پوشش (تیتانیوم) با نمک هالوژنی (کلرید آمونیوم) واکنش داده و هالیدهای فلزی فرار (نظیر TiCl<sub>2</sub>) تولید می‌کند. این هالیدهای فلزی از میان تخلخل مخلوط پودر به سمت زیرلایه جریان یافته و طی واکنشهایی که از زیرلایه به عنوان کاتالیزور استفاده می‌کنند، فلز پوشش را به سطح زیرلایه نفوذ می‌دهند. نمونه‌ای از این واکنشها به صورت زیر است:



با توجه به خواص تیتانیوم و آلیاژهای آن انتظار می‌رود پوشش نفوذی تیتانیوم در بهبود زیست‌سازگاری آلیاژهایی که در بدن به کار می‌روند، بهبود رفتار تریبولوژیک قطعات و افزایش مقاومت آنها در برابر خوردگی در محیطهای اسیدی اکسیدکننده و در تماس با کلر کارایی داشته باشد [۳ و ۴].

با توجه به تعداد اندک مطالعات مرتبط با اعمال و مشخصه‌یابی پوشش نفوذی تیتانیوم [۵-۸]، این پوشش در این مقاله به طور کامل مشخصه‌یابی شد و از نتایج حاصل به منظور

تحلیل مکانیزم تشکیل پوشش بهره‌گیری شد.

در این مقاله از سوپرآلیاژ پایه نیکلی ریختگی چند بلوری B-1900 به عنوان زیرلایه استفاده شده است. آلیاژ B-1900 از خانواده آلیاژهای نیکلی سخت‌شونده توسط رسوب‌گذاری بوده و ریزساختار آن شامل رسوبات گاما پرایم (با فرمول  $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) در زمینه محلول جامد نیکل است. عناصر آلیاژی عمدتاً بین این دو فاز توزیع می‌شوند و تنها عناصر کاربیدزای قوی نظیر Cr، Ti، Ta، Mo در تشکیل رسوبات درشت کاربیدی شرکت می‌کنند. رسوبات گاما پرایم اولیه قبل از پیرسازی تشکیل می‌شوند و درشتتر و بسیار کمیابترند، اما رسوبات گاما پرایم ثانویه پس از پیرسازی تشکیل می‌شوند و اغلب بخش عمده ریزساختار را تشکیل می‌دهند. رسوبات ثانویه در بزرگنماییهای معمول مانند آنچه میکروسکوپیهای نوری فراهم می‌کنند مشاهده نمی‌شوند [۹].

## ۲- روش تحقیق

قطعات سوپرآلیاژ پایه نیکلی B-1900 با ترکیب شیمیایی ارایه شده در جدول (۱) به ابعاد ۱۰×۱۰×۳ میلی‌متر توسط سیم برش بریده شد. سطح قطعات به وسیله کاغذ سنباده در چند مرحله تا رسیدن به زبری میانگین ۰/۷ میکرومتر صاف شد. پس از چربی‌زدایی و عملیات فعال‌سازی سطح در اسید کلریدریک ۵ مولار به مدت ۹۰ ثانیه، نمونه‌ها به محفظه پوشش‌دهی حاوی مخلوط پودری تیتانیوم (۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی)، کلرید آمونیوم (۲/۵ تا ۳ درصد وزنی) و باقی اکسید آلومینیوم منتقل شد. درب جعبه با ملات نسوز آب‌بندی شد و

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژ B-۱۹۰۰ (درصد وزنی) [۹]

C	Cr	Co	Mo	Ta	Al	Ti	Ni
۰/۱	۸	۱۰	۶	۴/۳	۶	۱	بقیه

در ریزساختار نمونه ۲۰-۳-۹۵۰ تنها دو لایه مجزا تشکیل شده که مشابه B و IDZ در نمونه قبلی است. با این وجود در ریزساختار اچ شده پوشش شکل (۲-ب) تجمعی از ذرات فاز دوم به چشم می‌خورد که مشابه نمونه قبلی می‌تواند لایه جداگانه A در نظر گرفته شود. ضخامت دو پوشش ۱۵-۳-۸۵۰ و ۲۰-۳-۹۵۰ به ترتیب حدود ۷ و ۱۷ میکرومتر بود.

کاربدهای زیرلایه به صورت ذرات درشت روشن در هر دو نمونه تا مرز بالایی لایه IDZ حضور دارند. ذرات کاربیدی، جزء طبیعی ریزساختار زیرلایه‌اند که به علت واکنش عناصر کاربیدزای موجود در سوپرآلیاژ B-۱۹۰۰ (شامل کروم، تیتانیوم، تانتالم و مولیبدن) با کربن ایجاد می‌شوند. با توجه به پایداری شیمیایی بالای این کاربیدها گاه از آنها به عنوان نشانگرهای خنثی برای تشخیص پدیده‌های حین تشکیل پوشش نفوذی بر سوپرآلیاژها استفاده می‌شود [۱۰]. با توجه به این مطلب، می‌توان گفت که بخش بالای لایه IDZ در هر دو پوشش به ضخامت نمونه اضافه شده است و لایه IDZ قبلاً جزء زیرلایه بوده است.

پروفیل عمقی غلظت عناصر به روش تخلیه هاله‌ای نشر نوری (GDOES) برای دو نمونه ۱۵-۳-۸۵۰ و ۲۰-۳-۹۵۰ به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. در اثر فرایند تیتانایزینگ، سطح پوششها تا حد زیادی از تیتانیوم غنی شده است. به نظر می‌رسد به علت کمتر بودن دما در نمونه ۱۵-۳-۸۵۰ و کاهش نرخ نفوذ منتج از آن، فاز غنی از تیتانیوم سطحی نتوانسته به خوبی با پوشش همگن شود و این امر غلظت سطحی تیتانیوم را اندکی نسبت به نمونه ۲۰-۳-۹۵۰ بالاتر برده است. اما کل تیتانیوم جذب شده (سطح زیر منحنی غلظت) در نمونه ۲۰-۳-۹۵۰ بیشتر است. افزایش غلظت Al در پوشش نسبت به زیرلایه، به ویژه در نمونه ۲۰-۳-۹۵۰ قابل

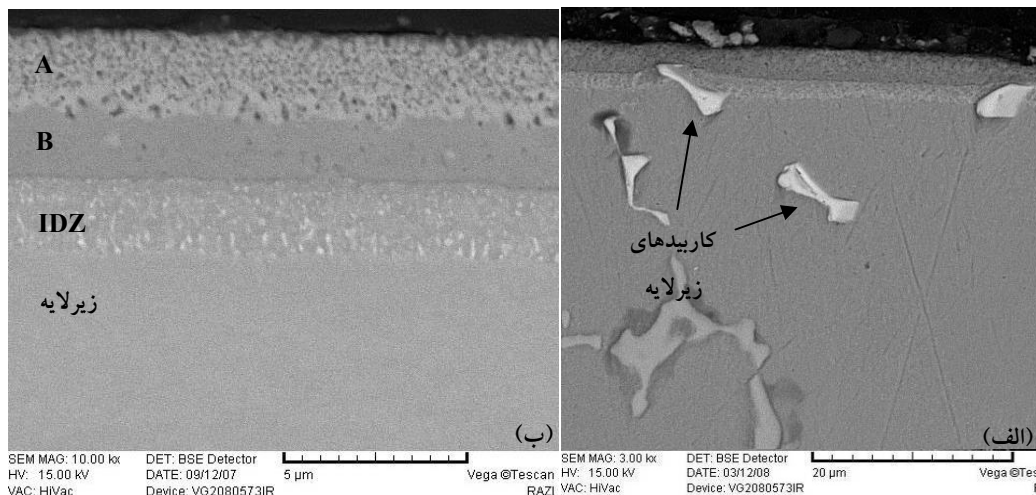
سپس همراه کوره تا دمای آزمون گرم شد. دو دمای ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای آزمون انتخاب شد. عملیات پوشش دهی (تیتانایزینگ) به مدت ۳ ساعت ادامه یافت و در پایان هر چرخه، جعبه از کوره خارج و در هوا سرد شد. در ادامه متن هر چرخه تیتانایزینگ با یک شماره به صورت ab-c-def مشخص می‌شود که ab، درصد وزنی تیتانیوم در مخلوط بود، c، زمان عملیات برحسب ساعت و def، دما برحسب درجه سلسیوس را نشان می‌دهد.

ریزساختار پوشش‌های به دست آمده با میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش سنج پرتو ایکس (مجهز به نرم‌افزار فازیبی X'Pert) مشخصه‌یابی شد. از طیف‌سنج تخلیه هاله‌ای نشر نوری<sup>۱</sup> (GDOES) به منظور بررسی توزیع عناصر در پوشش و فصل مشترک کمک گرفته شد.

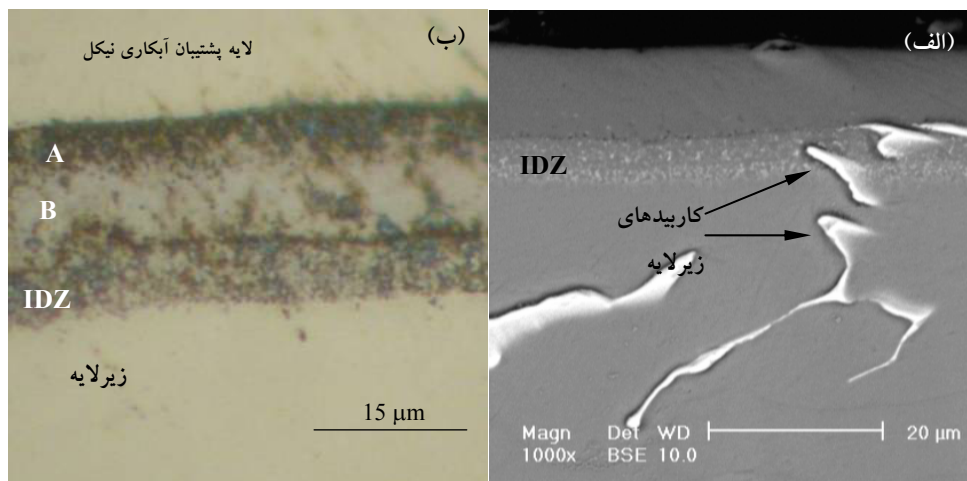
### ۳- یافته‌ها

تراکم و یکپارچگی ماکروسکوپی پوششها در کلیه مقاطع مورد مطالعه، به گونه‌ای بود که تخلخل، ترک یا کندگی در آن مشاهده نشد. ریزساختار پوششهای ۱۵-۳-۸۵۰ و ۲۰-۳-۹۵۰ به ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.

نمونه ۱۵-۳-۸۵۰ سه لایه آلیاژی متمایز را از سطح به عمق در پوشش نشان می‌دهد که به ترتیب با حروف A، B و IDZ مشخص شده‌اند. لایه A دوفازی و لایه B تکفاز به نظر می‌رسد. در لایه A دو جزء ریزساختاری تیره و روشن مشاهده می‌شود و جزء تیره به صورت فاز دوم در زمینه‌ای از جزء روشنتر حضور دارد. اما در لایه B تنها یک فاز تیره زنگ به چشم می‌خورد. لایه IDZ نیز مشابه فصل مشترک پوششهای نفوذی آلومینایدی، چندفازی و حاوی رسوبات درشت است.



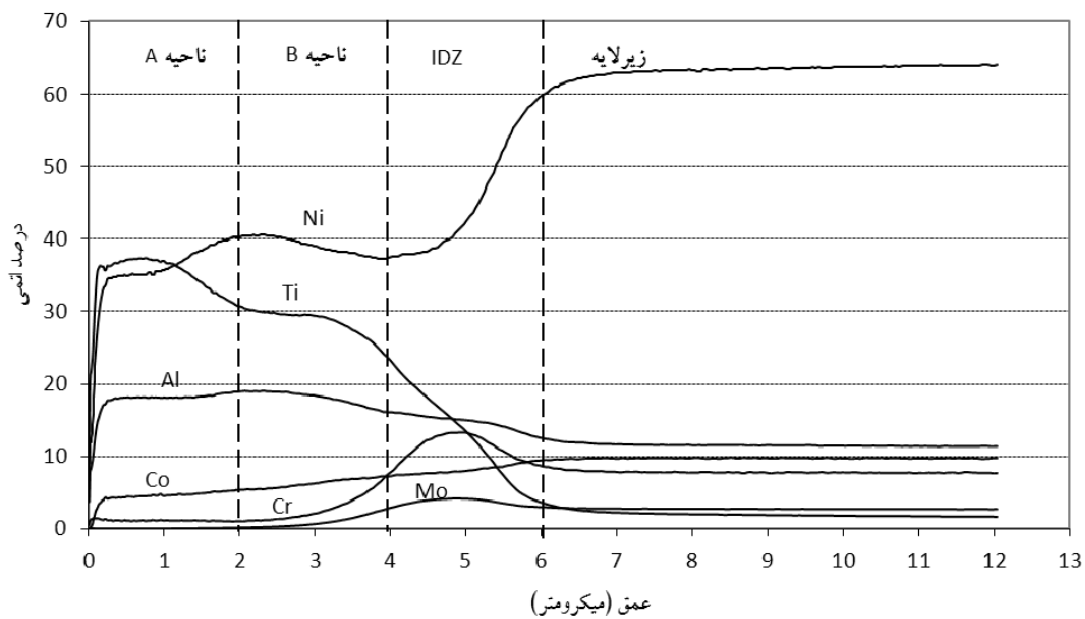
شکل ۱- ریزساختار پوشش ۸۵۰-۳-۱۵، الف- تصویر SEM از چگونگی شرکت کاربیدهای زیرلایه در بخشی از پوشش (لایه IDZ)، ب- تصویر SEM از مقطع پوشش در بزرگنمایی بالاتر



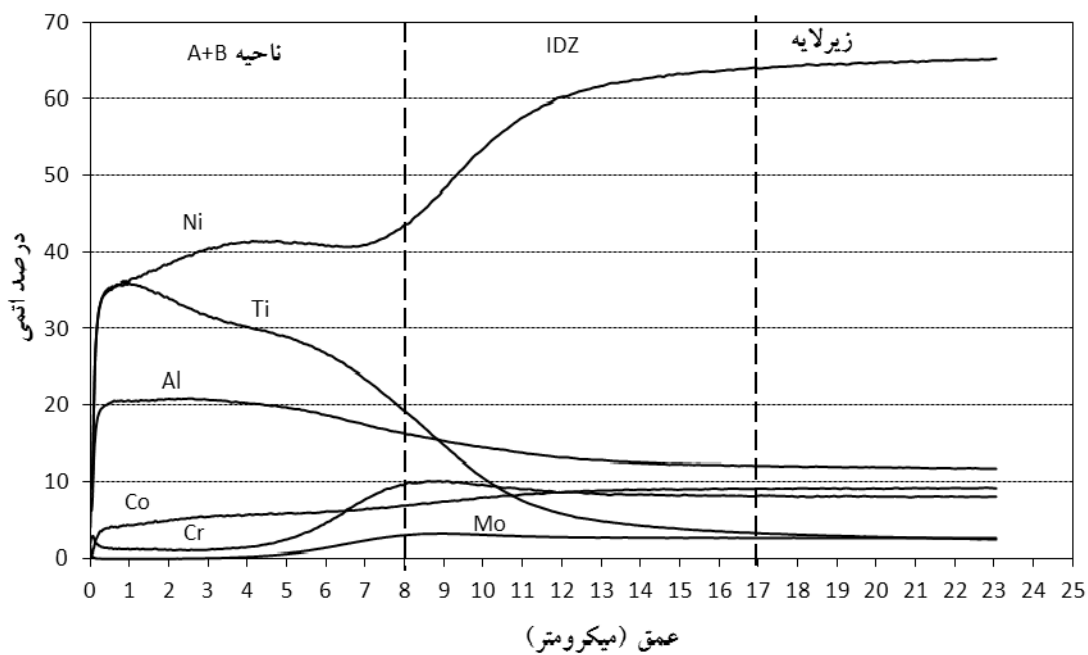
شکل ۲- ریزساختار پوشش ۹۵۰-۳-۲۰، الف- تصویر SEM از مقطع پوشش که حضور کاربیدها را نشان می‌دهد، ب- تصویر میکروسکوپی نوری از مقطع پوشش اچ شده با محلول  $H_2O + HNO_3 + HF$

تبدیل کند و Al آزاد شده به پوشش نفوذ کرده است. پودر آلومینا در مخلوط پودر سماتاسیون به عنوان فیلر (پرکننده) خنثی به کار می‌رود، اما مشارکت آن در پوشش در بعضی شرایط در تحقیقات دیگر مشاهده شده است [۸]. الگوی پراش به دست آمده از تابش پرتو ایکس بر سطح نمونه ۹۵۰-۳-۲۰ در شکل (۵) فازبندی شده است. این الگو در شکل (۶) با الگوی پراش نمونه ۸۵۰-۳-۱۵ مقایسه شده است. با توجه به این الگوها، فازهای موجود در پوششها عمدتاً

توجه است. هیچگونه آثار ریزساختاری تخلیه عنصر Al (نظیر انحلال رسوبات) در زیرلایه در مجاورت پوشش مشاهده نشد و منبع تأمین Al پوشش نمی‌تواند ذرات رسوبی  $\gamma'-Ni_3(Al,Ti)$  موجود در سوپر آلیاژ زیرلایه باشد. بنابراین تنها فعل و انفعالات شیمیایی درون محفظه پوشش دهی می‌تواند مسئول نفوذ این مقدار Al اضافی به درون پوشش باشد، به این مفهوم که گونه یا گونه‌هایی از عوامل تشکیل شده در محیط تیتانایزینگ توانسته بخشی از  $Al_2O_3$  موجود در مخلوط را به هالید Al



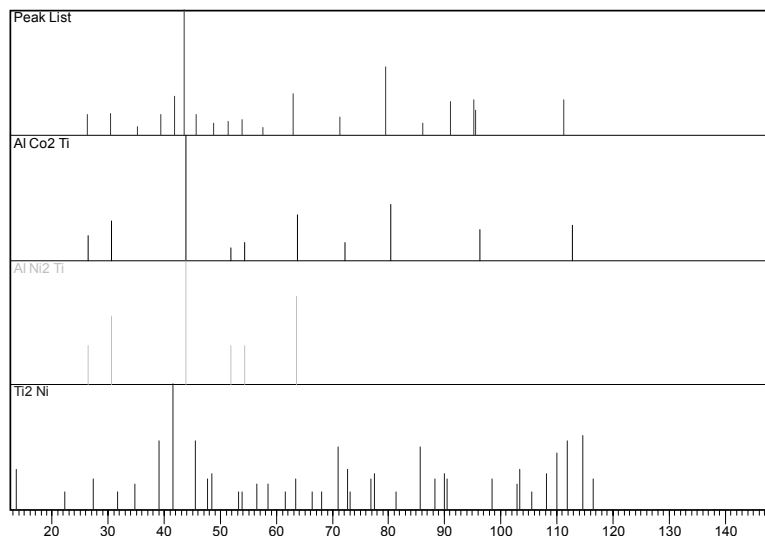
شکل ۳- پروفیل عمقی غلظت عناصر در پوشش نمونه ۸۵۰-۳-۱۵



شکل ۴- پروفیل عمقی غلظت عناصر در پوشش نمونه ۹۵۰-۳-۲۰

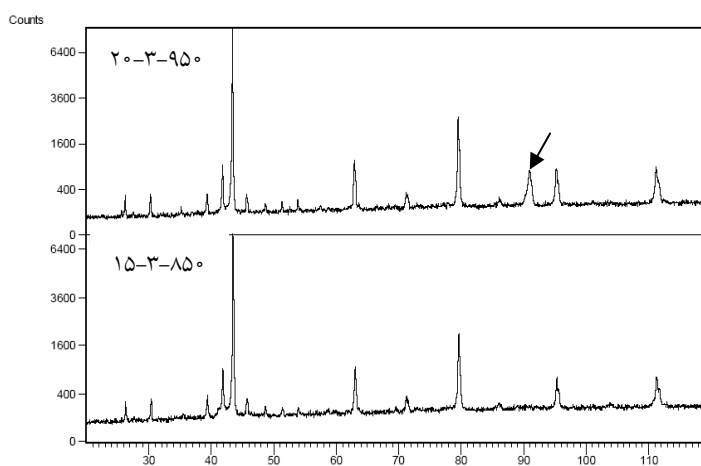
به صورت  $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$  در نظر گرفت. فاز  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  نیز با توجه به حضور مقدار قابل توجه Al در ترکیب پوشش، حلالیت بالای  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  برای Al و تبادل ترجیحی مکان اتمی Ti با Al در این فاز [۱۱] احتمالاً به صورت  $(\text{Ti},\text{Al})_2\text{Ni}$  است.

یکسان بوده و شامل فاز  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  و  $\tau_4\text{-AlNi}_2\text{Ti}$  است. زاویه خطوط پراش فاز  $\tau_4\text{-AlNi}_2\text{Ti}$  با فاز  $\text{AlCo}_2\text{Ti}$  دارای همپوشانی است. با توجه به حضور کبالت در ترکیب شیمیایی پوششها شکلهای (۴) و (۵) و تشابه ساختار بلوری آنها ( $L2_1$ ) می توان تلفیق این دو فاز را



موقعیت زاویه‌ای (2θ)

شکل ۵- خطوط پراش پرتو ایکس نمونه ۲۰-۳-۹۵۰ (بالا) و فازهای پیشنهادی توسط نرم‌افزار (پایین)



موقعیت زاویه‌ای (2θ)

شکل ۶- مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس دو نمونه ۱۵-۳-۸۵۰ و ۲۰-۳-۹۵۰، قله فازی مجهول در ۲۰-۳-۹۵۰ با پیکان مشخص شده است.

#### ۴- تحلیل یافته‌ها

##### ۴-۱- مشخصه‌یابی و تحلیل ریزساختاری پوشش تیتاناید نفوذی

با توجه به نتایج GDOES، لایه A غنی‌ترین ناحیه نسبت به تیتانیوم است و فاز  $Ti_2Ni$  ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس می‌باید در این ناحیه متمرکز باشد. مشارکت سایر عناصر (به‌ویژه Al) در شبکه بلوری این فاز قدری خطوط پراش آن را

جابجا کرده است. لایه B در هر دو نمونه مشخصات مشابهی دارد. این موضوع از مقایسه پروفیل غلظتی نمونه‌ها به خوبی مشهود است. ترکیب شیمیایی این لایه تقریباً بر فاز  $Al(Co,Ni)_2Ti$  منطبق می‌شود. لایه IDZ در دو پوشش تیتانایزینگ مورد بررسی، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی مشابهی دارد و محل تمرکز عناصر رسوب‌ساز مانند Cr و Mo است. فاز زمینه این لایه می‌تواند یکی از فازهای

تحلیل XRD که تنها فازهای  $\tau_4$  و  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  را نشان می‌دهد می‌توان تشکیل فاز  $\tau_3$  و ورود سیستم به ناحیه سه فازی را متفی دانست. بنابراین ناحیه A می‌باید از فاز  $(\text{Ti},\text{Al})_2\text{Ni}$  به همراه فاز  $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$  تشکیل شده باشد؛ این تحلیل با نتایج XRD (تشکیل خطوط پراش  $\text{AlCo}_2\text{Ti}$ ) و پروفیل عمقی غلظت، سازگار است.

چنانچه لایه B را معادل لایه  $\text{NiTi}$  در حالت پوشش‌دهی نفوذی  $\text{Ni}$  با  $\text{Ti}$  و یا زوج نفوذی  $\text{Ni-Ti}$  در نظر بگیریم، ورود  $\text{Al}$  به این لایه می‌تواند منجر به تشکیل فاز  $\tau_4$  شود. در نمودار سه‌تایی  $\text{Ni-Al-Ti}$  می‌توان یک نمودار شبه دوتایی بین دو فاز  $\text{NiAl-NiTi}$  در نظر گرفت، شکل (۹) [۱۶]. با توجه به این نمودار، افزایش محتوای  $\text{Al}$  فاز  $\text{NiTi}$  تا بیش از حدود ۵ درصد اتمی موجب رسوب فاز  $\tau_4$  خواهد شد. چنانچه این مقدار  $\text{Al}$  تا مقادیر مشاهده شده در پروفیل عمقی غلظت شکل‌های (۳) و (۴)، یعنی حدود ۲۰ درصد اتمی برسد در نمودار سه‌تایی به مرز منطقه تکفاز  $\tau_4$  در دمای  $900^\circ\text{C}$  خواهیم رسید. بنابراین، اگر مقطع نمودار  $\text{Ni-Al-Ti}$  در  $850^\circ\text{C}$  نیز با  $900^\circ\text{C}$  یکسان فرض شود، لایه B می‌تواند یک ناحیه عمدتاً تکفاز از ترکیب  $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$  باشد. این ترکیب با ناحیه متناظر مشخص شده در پروفیل عمقی غلظت پوشش  $15-3-850^\circ\text{C}$  کاملاً همخوانی دارد. در این ناحیه مجموع درصد اتمی عناصر  $\text{Ti} + \text{Al}$  و  $\text{Ni} + \text{Co}$  هر یک حدود ۵۰ درصد اتمی است.

با روش مشابه آنچه در مورد پوشش  $15-3-850^\circ\text{C}$  به کار گرفته شد، می‌توان مشخصات لایه‌های آلیاژی تشکیل شده بر نمونه  $20-3-950^\circ\text{C}$  را تحلیل نمود و به نتایج مشابهی رسید.

#### ۲-۴- مکانیزم رشد پوشش تیتاناید نفوذی

با توجه به مشخصه‌یابی انجام شده و با استفاده از ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌ها می‌توان مکانیزم رشد هر دو پوشش را مشابه دانست. مکانیزم رشد  $15-3-850^\circ\text{C}$  به صورت زیر پیشنهاد می‌شود.

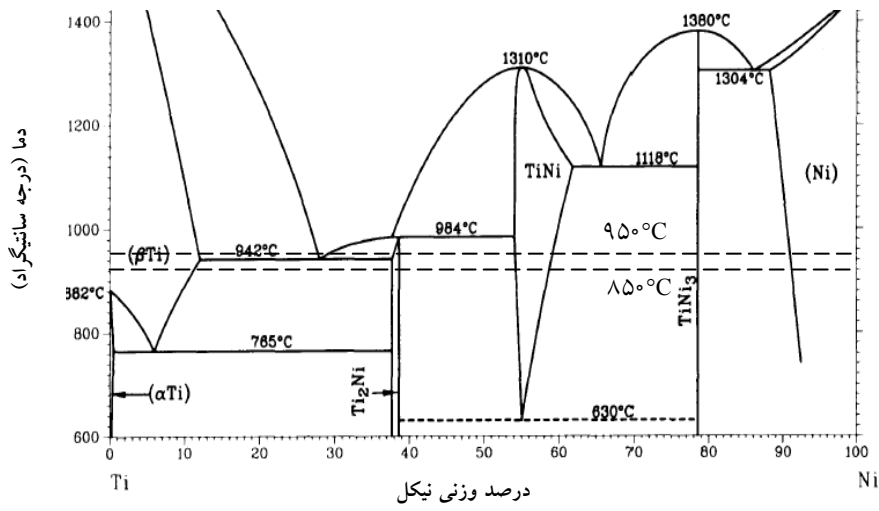
در پوشش  $15-3-850^\circ\text{C}$ ، چنانچه المانی از لایه B را به عنوان

$\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$ ،  $\gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$  یا  $\beta-\text{NiAl}$  باشد زیرا ترکیب شیمیایی و پروفیل غلظتی این ناحیه با این فازها همخوانی دارد. اما با توجه به آنکه پوشش  $15-3-850^\circ\text{C}$  تا اندازه‌ای نازک است که باید IDZ آن نیز تحت نفوذ پرتو ایکس قرار گرفته باشد و اینکه فاز دیگری غیر از  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  و  $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$  در الگوی پراش آن تشخیص داده نشد، به نظر می‌رسد که زمینه لایه IDZ نیز فاز  $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{Ti}$  باشد.

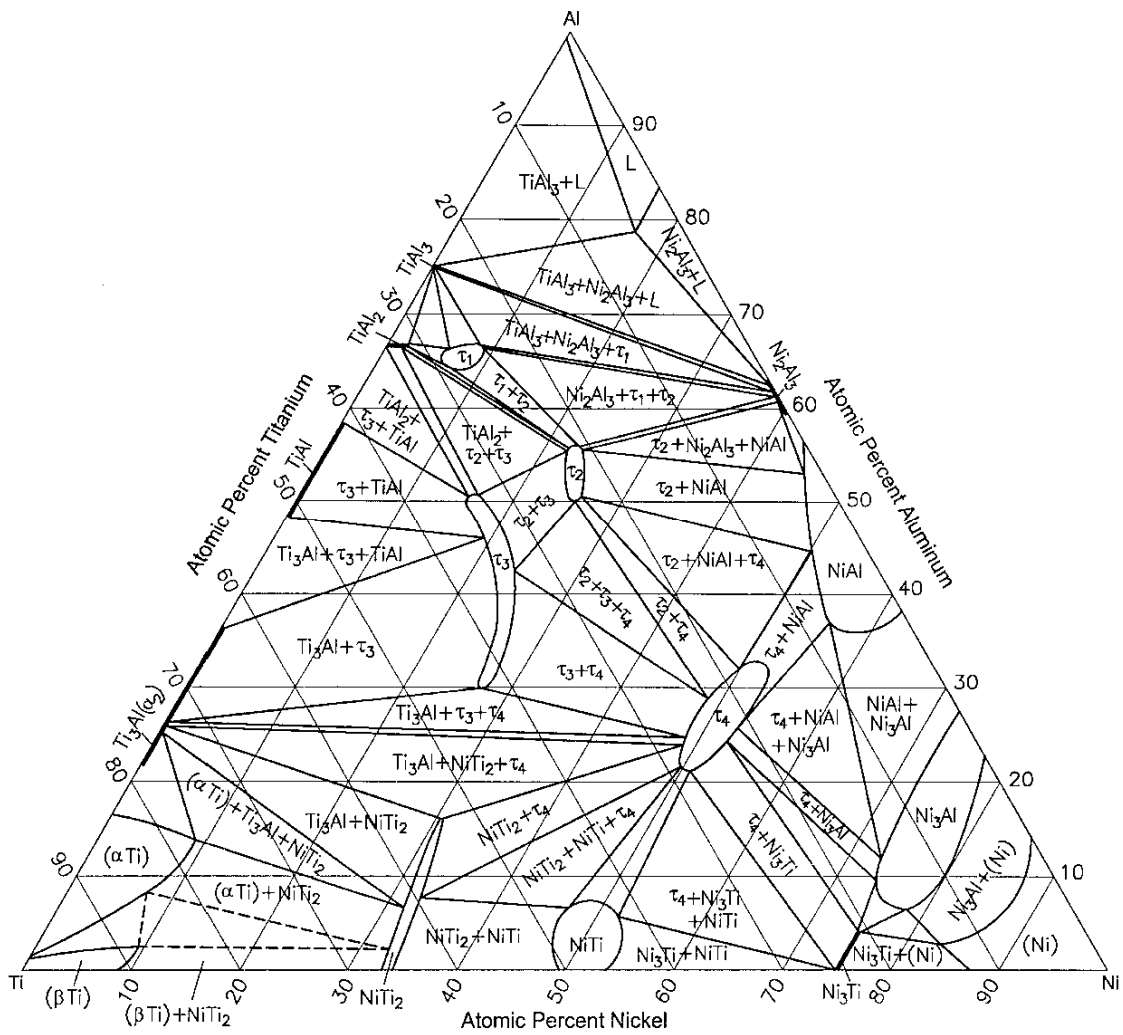
در تحلیل ریزساختارهای به وجود آمده در پوشش‌های تیتاناید نفوذی می‌توان دو اثر را به صورت جداگانه بررسی کرد؛ نفوذ تیتانیوم به زیرلایه نیکلی و نفوذ ثانویه آلومینیوم به پوشش تیتاناید نفوذی حاصل. بنابراین فرض، ابتدا نمودار تعادلی فازی دوتایی  $\text{Ti-Ni}$  در نظر گرفته شده و سپس اثر  $\text{Al}$  بر این سیستم بررسی می‌شود. تک دمای  $850^\circ\text{C}$  و  $950^\circ\text{C}$  در نمودار تعادلی فازی دوتایی  $\text{Ti-Ni}$  در شکل (۷) رسم شده است. این تک دما از سمت نیکل به ترتیب از نواحی تکفاز  $\text{Ni}$ ،  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ،  $\text{NiTi}$  و  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  عبور می‌کند که بسته به قدرت منبع نفوذ تیتانیوم ممکن است تشکیل شوند.

در پژوهش حاضر در شرایط آزمایش تیتانایزینگ نمونه  $15-3-850^\circ\text{C}$  فاز تشکیل شده‌ای که بیشترین مقدار  $\text{Ti}$  را دارد فاز  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  است. بنابراین انتظار می‌رود فازهای  $\text{NiTi}$  و  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  به ترتیب به سمت زیرلایه تشکیل شده باشد. این سه فاز در تحقیق مشابهی [۵] عیناً مشاهده شده‌اند. در زوجهای نفوذی  $\text{Ti-Ni}$  نیز در دماهای زیر یونکتیک  $\text{Ti}_2\text{Ni-Ti}$  سه فاز  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ،  $\text{NiTi}$  و  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  مابین  $\text{Ni}$  و  $\text{Ti}$  تشکیل شده‌اند [۱۲ و ۱۳].

پروفیل عمقی غلظت نمونه  $15-3-850^\circ\text{C}$  در شکل (۳) نشان می‌دهد که غیر از  $\text{Ni}$  و  $\text{Ti}$  تنها عنصر  $\text{Al}$  و تا حد بسیار کمتری  $\text{Co}$  در پوشش حضور قابل توجه دارند. با توجه به نمودار سه‌تایی  $\text{Ni-Al-Ti}$ ، شکل (۸)، می‌توان اثر  $\text{Al}$  بر فازهای مفروض را بررسی نمود. چنانچه فاز  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  از  $\text{Al}$  اشباع شود بسته به مقدار  $\text{Ni}$ ، ترکیب آلیاژ می‌تواند به ناحیه دو فازی  $\text{Ti}_2\text{Ni} + \tau_4$  و یا ناحیه سه فازی  $\text{Ti}_2\text{Ni} + \tau_3 + \tau_4$  وارد شود و  $\text{Al}$  اضافی را به صورت فاز  $\tau_4$  یا  $\tau_3$  رسوب دهد. با توجه به نتایج

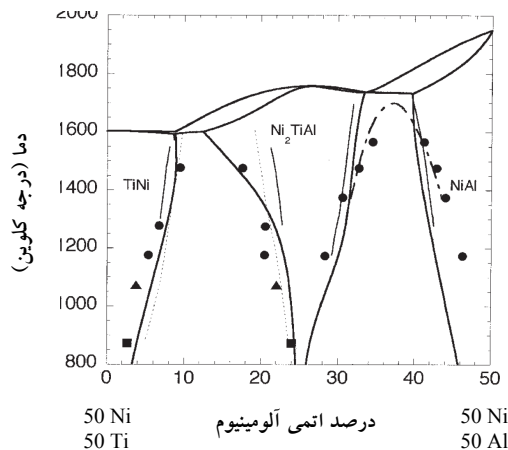


شکل ۷- نمودار تعادلی فاز Ni-Ti [۱۴]

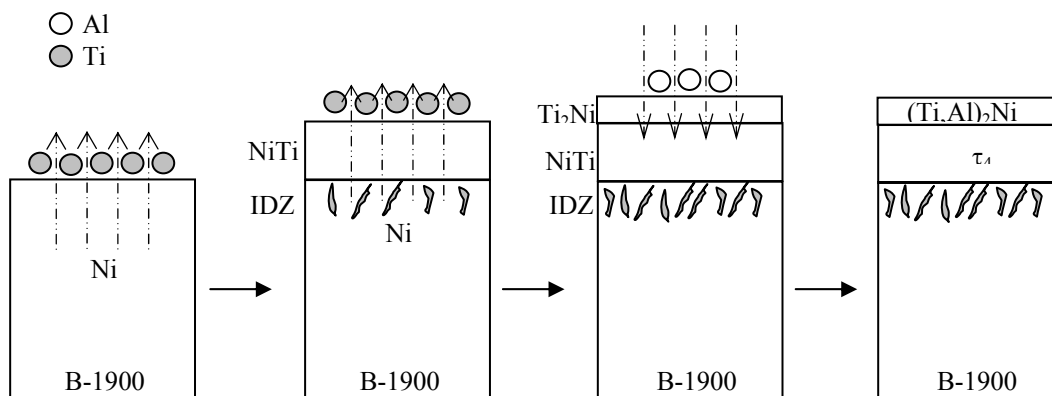


شکل ۸- مقطع همدمای ۹۰۰ °C از نمودار تعادلی Ni-Al-Ti [۱۵]





شکل ۹- نمودار شبه دوتایی NiAl-NiTi در سیستم تعادلی فاز Ni-Al-Ti [۱۶]



شکل ۱۰- طرحواره پیشنهادی مکانیزم تشکیل پوششهای ۲۰-۳-۹۵۰ و ۱۵-۳-۸۵۰

ذرات پودر Ti موجود در مخلوط پوشش‌دهی در لایه NiTi پیش رونده به خارج نیز در تشکیل فاز  $Ti_2Ni$  مؤثر بوده است. بدین ترتیب لایه A نیز کامل می‌شود. دو لایه A و B با حضور Al و Co تغییرات گفته شده در بخش قبل را تجربه کرده و به ترتیب به صورت  $Al(Co,Ni)_2Ti$  و  $(Ti,Al)_2Ni$  در می‌آیند. اما در IDZ به عنوان بخشی از زیرلایه که تأمین Ni را برای لایه‌های A و B به عهده داشته است مقدار Ni باقیمانده به حدی کاهش می‌یابد که به فاز کم‌نیکل‌تر (مثلاً  $\tau_4$ ) استحاله شود. در اثر این استحاله، عناصر آلیاژی که در زمینه B-1900 محلول بود پس از تبدیل به IDZ به علت کاهش حد حلالیت به صورت فازهای رسوبی در امتداد جهت نفوذ ظاهر می‌شوند (شکل ۱۰).

اولین لایه‌ای که بر سطح تشکیل می‌شود مد نظر قرار دهیم و ابتدا آن را پیش از نفوذ Al یعنی به صورت NiTi فرض کنیم؛ با توجه به مطالعات محققان پیشین، ضریب نفوذ Ni در این المان بسیار بیشتر از Ti است. به عنوان نمونه نسبت ضریب نفوذ ذاتی Ni به Ti در فاز NiTi در دمای  $940^\circ C$  برابر  $25/9.f$  ذکر شده است (f نسبت حجم مولال جزیی Ni به Ti است و مقدار آن خیلی کمتر از یک نیست) [۱۲]. بنابراین پس از تشکیل اولین فیلم سطحی NiTi، لایه بعدی با نفوذ Ni از میان آن و بر روی فیلم موجود تشکیل می‌شود. با ادامه رشد لایه NiTi فاصله نفوذ Ni از زیرلایه تا سطح بیرونی افزایش یافته و با ایجاد اشکال در تأمین Ni شرایط برای تشکیل فاز غنی از Ti یعنی  $Ti_2Ni$  (لایه A) فراهم می‌شود. احتمالاً حبس و انحلال

وارد ترکیب آنها شده‌اند. مکانیزم رشد پیشنهادی پوشش عمدتاً برون‌گراست و با نفوذ به بیرون نیکل پیشروی می‌کند.

### قدردانی

از شرکت صنایع هواپیمایی ایران به‌خاطر حمایت مالی و تأمین بخشی از مواد اولیه و از دانشکده مواد دانشگاه بیرمنگهام انگلستان (دکتر ایکس لی<sup>۱</sup>) به‌خاطر انجام آزمون GDOES سپاسگزاری می‌شود.

یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که تشکیل ترکیبات بین فلزی Ni-Al-Ti با انجام فرایند تیتانایزینگ نفوذی در مخلوط پودر تیتانیوم، کلرید آمونیوم و اکسید آلومینیوم بر آلیاژ پایه نیکلی امکان‌پذیر است. در چنین مخلوطی، علاوه بر تأمین تیتانیوم، آلومینیوم نیز از آلومینا در مخلوط پودر پوشش‌دهی تأمین می‌شود و پوشش به نوعی با نفوذ دوتایی Al و Ti تشکیل می‌شود. فازهای اینترمتالیکی عمده سازنده پوشش شامل  $\tau_4$ -AlNi<sub>2</sub>Ti و Ti<sub>2</sub>Ni هستند که عناصر آلیاژی زیرلایه تا حدی

### واژه نامه

1. glow discharge optical emission spectroscopy

2. X. Li

### مراجع

- Davis, J.R., *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, pp. 110-120, ASM Int., USA, 2001.
- Drewett, R., "Review of Some Aspects Concerning the Formation of Metallic Diffusion Coatings on Ferrous Metals," *Corrosion Science*, Vol. 9, No. 11, pp. 823-847, 1969.
- Winston Revie R., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, 2000.
۴. ویلیام اسمیت، ترجمه اکرامی، ع.ا. و سید ریحانی، س.م.، *ساختار، خواص و کاربرد آلیاژهای مهندسی*، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۰.
- Mashal, I., Klinger, L., Gotman, I., and Gutmanas, E.Y., "Titanium Nitride Coating on Nickel Produced by a powder Immersion Reaction-Assisted Coating Method," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 11, pp. 3561-3566, 2006.
- Mirela, B., Ene N., Olteanu M., and Radovici, C., "Titanium Diffusion Coatings on Austenitic Steel Obtained by the Pack Cementation Method," *Journal of Serbian Chemical Society*, Vol. 74, No. 2, pp. 203-212, 2009.
- Moradi M., Ashrafizadeh F., "Formation and Characterization of Titanium-Modified Aluminide Coatings on IN 738 LC," *Transactions of Materials and Heat Treatment*, Vol. 25, p. 661, 2004.
- Ustel, F., and Zeytin, S., "Growth Morphology and Phase Analysis of Titanium-Based Coating Produced by Thermochemical Method," *Vacuum*, Vol. 81, pp. 360-365, 2006.
- Sims, C.T., Stoloff, N.S., and Hagel, W.C., *Superalloys II*, p. 579, John Wiley & Sons Inc., USA, 1987.
- Das, D. K., Singh, V., and Joshi, S. V., "Evolution of Aluminide Coating Microstructure on Nickel-Base Cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process," *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 29A, No. 8, pp. 2173-2188, 1998.
- Schuster, J.C., "Critical Data Evaluation of the Aluminium-Nickel-Titanium System," *Intermetallics*, Vol. 14, Nos. 10-11, pp. 1304-1311, 2006.
- Bastin, G.F., Rieck, G.D., "Diffusion In The Titanium-Nickel Systems, Occurrence And Growth Of The Various Intermetallic Compounds," *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, No. 8, pp. 1817-1831, 1974.
- Garay, J.E., Anselmi-Tamburini, U., and Munir, Z.A., "Enhanced Growth of Intermetallic Phases in the Ni-Ti System by Current Effects," *Acta Materialia*, Vol. 51, No. 15, pp. 4487-4495, 2003.
- Murray, J.L., "Ni-Ti Phase Diagram," *ASM Handbook, Vol. 3, Alloy phase diagrams*, ASM International, 1992, in ASM Handbook on CD-ROM, ASM International and The Dialog Corporation, 1999.
- Raghavan, V., "Al-Ni-Ti (Aluminum-Nickel-Titanium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 26, No. 3, pp. 268-272, 2005.
- Jung, J., Ghosh, G., Isheim, D., and Olson, G.B., "Precipitation of Heusler Phase (Ni<sub>2</sub>TiAl) from B2-TiNi in Ni-Ti-Al and Ni-Ti-Al-X (X = Hf, Zr) Alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34 A, No. 6, pp. 1221-1235, 2003.