

## تشکیل و ارزیابی ریزساختاری پوشش سیلیسیم آلومیناید حاصل از نفوذ هم‌زمان به‌روش سمانتاسیون جعبه‌ای در دمای بالا

مولود پورکریمی<sup>۱</sup>، بهنام لطفی<sup>۱\*</sup> و فرهاد شهریار نوگورانی<sup>۲</sup>

۱- گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۶/۲۱)

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.113

**چکیده** - در این پژوهش ایجاد یک پوشش سیلیسیم آلومینایدی روی ابرآلیاژ پایه نیکل IN738LC، با استفاده از نفوذ هم‌زمان بررسی شده است. به‌منظور دست‌یابی به شرایط بهینه پوشش‌دهی با استفاده از یک نرم‌افزار ترموشیمیایی پیش‌بینی شد که می‌توان با استفاده از پودر  $\text{NH}_4\text{Cl}$  به‌عنوان فعال‌کننده، به یک پوشش سیلیسیم آلومیناید در دمای  $900^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد دست یافت. از دو مخلوط پودری با ترکیب  $7\text{Si}-14\text{Al}-(1-3)\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (برحسب درصد وزنی) و  $16\text{Si}-4\text{Al}-(1-3)\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (به ترتیب با نسبت  $\text{Si}/\text{Al}$  ۰/۵ و ۴) استفاده شد. نتایج نشان داد که هر دو پوشش دارای ساختاری چند لایه و متشکل از فاز غالب  $\text{AlNi}_2\text{Si}$  می‌باشند. در پوشش حاصل از مخلوط پودری با نسبت  $\text{Si}/\text{Al}=0/5$ ، یک لایه‌ی متخلخل و ترد از فاز  $\text{NiSi}$  روی سطح تشکیل می‌شود که خواص مکانیکی پوشش را تا حدی کاهش می‌دهد. هم‌چنین در مراحل اولیه فرایند، نفوذ به داخل آلومینیوم غالب است و در ادامه با نفوذ درون‌گرای سیلیسیم، به تدریج فاز  $\text{NiAl}$  به فاز  $\text{AlNi}_2\text{Si}$  و در نهایت  $\text{NiSi}$  تبدیل می‌شود. نمونه پوشش‌دهی شده با استفاده از مخلوط با نسبت  $\text{Si}/\text{Al}=4$  شامل فاز مطلوب  $\text{AlNi}_2\text{Si}$  و عاری از فاز ترد  $\text{NiSi}$  بهترین مشخصه‌های ریزساختاری را از خود نشان داد.

واژگان کلیدی: پوشش نفوذی دمای بالا، نفوذ هم‌زمان، پوشش آلومیناید اصلاح شده، سمانتاسیون جعبه‌ای، ابرآلیاژ پایه نیکل

## Formation and Microstructural Characterization of Co-Deposited Silicon Aluminide Coating Produced by Pack Cementation Process at High Temperature

M. Pourkarimi<sup>1</sup>, B. Lotfi<sup>1\*</sup> and F. Shahriari Nogorani<sup>2</sup>

1- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: behnaml@scu.ac.ir

**Abstract:** In this study, creation of a silicon aluminide coating on IN738LC nickel-based superalloy has been investigated, using co-deposition process. Thermochemical calculations indicated the possibility of obtaining a silicon aluminide with  $NH_4Cl$  activated pack powder at  $900^\circ C$ , in order to achieve coating with desirable structures. Two powder mixtures with nominal compositions of 7Si-14Al-(1-3)  $NH_4Cl-Al_2O_3$  (wt. %) and 16Si-4Al-(1-3)  $NH_4Cl-Al_2O_3$  (4 and 0.5 Si/Al ratios, respectively) were used. According to the results, both coatings showed multi-layered structures containing  $AlNi_2Si$  as dominant phase. In coating created by pack powder with Si/Al ratio of 0.5, a porous and brittle layer of NiSi was formed on the surface which deteriorated the mechanical properties of coating to some extent. It was found that inward diffusion of Al was dominant at the first stage, while afterward, inward diffusion of Si led to conversion of NiAl phase to  $AlNi_2Si$  and, finally, to NiSi phase. Eventually, the sample coated by Si/Al=4, showed superior microstructural characteristics, containing desirable  $AlNi_2Si$  phase without undesirable brittle NiSi phase.

**Keywords:** High temperature diffusion coating, Co-deposition, Modified aluminide coating, Pack cementation, Nickel base superalloy.

## ۱- مقدمه

اعمال شد که لایه بالایی آن حاوی ذرات پراکنده از فازهای  $Ni-Si(-Cr)$  (احتمالاً  $Ni_3Si$ ،  $Ni_2Si$ ،  $Ni_3Si_{12}$  و یا  $Ni_{16}Cr_6Si_7$ ) در زمینه فاز NiAl بوده است [۹]. در مطالعه‌ای دیگر، پوشش Al-Si حاوی رسوب ریز و پراکنده از عناصر سنگین آلیاژ پایه در لایه بالایی خود بوده است و که سیلیسیم به صورت فاز  $Ni_2Si$  و در محلول جامد  $Ni_{0.9}Al_{1.1}$  یا به صورت فاز  $AlNi_2Si$  ظاهر شده است [۱۰]. در تحقیقات مشابه دیگر نیز غالباً پوششی چند لایه حاوی رسوب ریز سیلیسایدی ( $Ni-Cr$  و یا  $Ni-Si$ ) در زمینه‌ی NiAl گزارش شده است [۱۱، ۱۲].

هدف از این پژوهش، ایجاد یک پوشش سیلیسیم آلومیناید به روش رسوب هم‌زمان روی ابرآلیاژ پایه نیکل IN738LC بوده است. طی پژوهش‌هایی که تاکنون برای رسوب هم‌زمان آلومینیوم و سیلیسیم روی ابرآلیاژهای پایه نیکل صورت گرفته است، معمولاً از یک پودر آلیاژی یا از مخلوط‌های پودری با درصد‌های مشخص استفاده شده است [۸، ۱۳]. به عبارت دیگر، تاکنون استفاده از یک روش بهینه برای دستیابی به شرایط مطلوب برای رسوب هم‌زمان آلومینیوم و سیلیسیم گزارش نشده است. بدین منظور ابتدا با استفاده از یک نرم‌افزار ترموشیمی مخلوط‌های پودری با نسبت‌های مختلف Si/Al انتخاب و پوشش‌دهی با استفاده از فرایند سماتاسیون جعبه‌ای انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری و فازشناسی پوشش‌های حاصل، توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و با روش لایه‌برداری انجام شد و مکانیزم تشکیل آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

یکی از راه‌های جلوگیری از اکسیداسیون و خوردگی داغ قطعات ابرآلیاژی اجزای داغ توربین گازی، ایجاد پوشش‌های مقاوم به دمای بالا روی آن‌هاست. دسته‌ای از رایج‌ترین پوشش‌های دمای بالا، پوشش‌های نفوذی‌اند که از طریق نفوذ عناصر محافظ به سطح زیرلایه ایجاد می‌شوند. روش سماتاسیون جعبه‌ای ارزان‌ترین و ساده‌ترین روش برای ایجاد پوشش‌های نفوذی است. در این روش از یک مخلوط پودری شامل منبع حاوی عنصر پوشش‌دهی (معمولاً آلومینیوم) استفاده می‌شود. این روش قابلیت رسوب‌دهی دو یا بیش از دو عنصر را به طور هم‌زمان در یک مخلوط پودری داراست [۱-۷].

پوشش‌های آلومینایدی در دماهای کاری بالاتر از  $1050^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، مخصوصاً تحت شرایط چرخه‌ای یا خوردگی داغ شدید، حفاظت محدودی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، از عناصر مختلفی برای بهبود خواص پوشش‌های آلومینایدی استفاده شده است [۴، ۸].

گزارش شده که می‌توان با افزودن عنصر سیلیسیم به پوشش‌های آلومینایدی، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ آن‌ها را به طور قابل توجهی بهبود بخشید. پوشش‌های آلومینایدی اصلاح شده به دو روش دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای تولید می‌شوند [۳، ۴].

در سال‌های اخیر روش رسوب هم‌زمان، به علت صرفه‌جویی در مصرف ماده، زمان و هزینه، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. در پژوهشی، یک پوشش Al-Si دولایه روی ابرآلیاژ پایه نیکلی

## ۲- مواد و روش آزمایش‌ها

در این تحقیق بخش ریشه پره یک توربین گازی از جنس ابرآلیاژ پایه نیکل IN738LC با ترکیب ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. به منظور تهیه مخلوط پودری از پودر خالص عناصر آلومینیوم و سیلیسیم به عنوان منبع تأمین عناصر پوشش، ۱ تا ۳ درصد وزنی پودر کلرید آمونیم ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) به عنوان فعال‌کننده و پودر آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) نیز به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور پیش‌بینی شرایط بهینه پوشش‌دهی از نرم‌افزار کامپیوتری HSC Chemistry Version 4 استفاده شد. اساس کار این نرم‌افزار بر مبنای واکنش‌های شیمیایی تعادلی است، به این ترتیب که با تعیین نوع و مقدار مواد اولیه برای نرم‌افزار، در یک دمای ثابت، نمودار تغییرات مقدار هالیدهای عناصر پوشش برحسب مقدار آلومینیوم موجود در مخلوط پودر به دست می‌آید. با توجه به این نمودار، محل برخورد نمودار هالیدهای آلومینیوم با نمودار هالیدهای سیلیسیم، نشان‌دهنده شرایط تعادلی مناسب برای رسوب هم‌زمان آلومینیوم و سیلیسیم است.

در ادامه، با استفاده از مقدار تعادلی آلومینیوم برای هر یک از نمونه‌ها، نمودار مقدار هالیدهای آلومینیوم و سیلیسیم برحسب دما ترسیم شد. محدوده دمایی که در آن هالیدهای آلومینیوم و سیلیسیم دارای مقادیر نزدیک به هم باشند، دماهای محتمل برای وقوع نفوذ هم‌زمان خواهد بود.

با استفاده از اطلاعات به دست آمده از نرم‌افزار، احتمال وقوع نفوذ هم‌زمان برای دو مخلوط پودری با ترکیب متفاوت  $16\text{Si}-4\text{Al}-(1-3)\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $7\text{Si}-14\text{Al}-(1-3)\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب با نسبت  $\text{Si}/\text{Al}$  ۰/۵ و ۴ (R0.5 و R4) در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی و فرایند پوشش‌دهی در این شرایط انجام شد.

برای انجام فرایند پوشش‌دهی، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از دستگاه برش به قطعاتی با ابعاد  $1 \times 1 \times 0.5$  سانتی‌متر مکعب برش داده شد. پس از آماده‌سازی سطح نمونه‌ها با استفاده از

سنباده‌های ۶۰ تا ۶۰۰، نمونه‌ها توزین شدند و پس از شستشو با آب و استون، به منظور فعال‌سازی سطحی به مدت ۹۰ ثانیه در محلول اسید کلریدریک ۳۷ درصد قرار گرفتند. در نهایت، با آب و سپس استون شست‌وشو و پس از خشک کردن به همراه مخلوط پودری در محفظه پوشش‌دهی استوانه‌ای از جنس فولاد نسوز به ارتفاع ۶ و قطر داخلی ۲ سانتی‌متر قرار گرفتند و این مجموعه، پس از درزبندی درب جعبه با مخلوط چسب و خاک نسوز، در کوره الکتریکی مقاومتی تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. مدت زمان قرارگیری نمونه در دمای پوشش‌دهی برای هر دو نمونه ۶ ساعت بود و زمان شروع فرایند، پس از رسیدن کوره به دمای عملیات (پس از ۴۵ دقیقه) محاسبه شد. برای هر دو نمونه، پس از پایان فرایند پوشش‌دهی، محفظه از کوره خارج و در هوا سرد شد.

بررسی‌های ریزساختاری، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Tescan Mira 3 از LMU با استفاده از سیگنال‌های الکترون برگشتی<sup>۱</sup> (BSE) از سطح نمونه‌های پولیش شده صورت گرفت. به منظور تعیین عناصر موجود در نواحی مختلف پوشش و هم‌چنین رسوب ظاهر شده در ساختار، از تجزیه عنصری نیمه کمی طیف سنجی پراکندگی انرژی<sup>۲</sup> (EDS) موجود در میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۳</sup> (FESEM) به صورت نقطه‌ای استفاده شد. سپس برای تعیین فازهای موجود در پوشش، از سطح و هم‌چنین پس از لایه برداری، از لایه‌های عمقی پوشش (از عمق متفاوت برای هر یک از نمونه‌ها) از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> (XRD) و نرم‌افزار فاز شناسی Xpert استفاده شد. آزمون XRD با استفاده از آند مس با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  آنگستروم، گام زاویه  $2\theta$  درجه و زوایای تفرق (۲۰) تا ۹۰ درجه انجام شد.

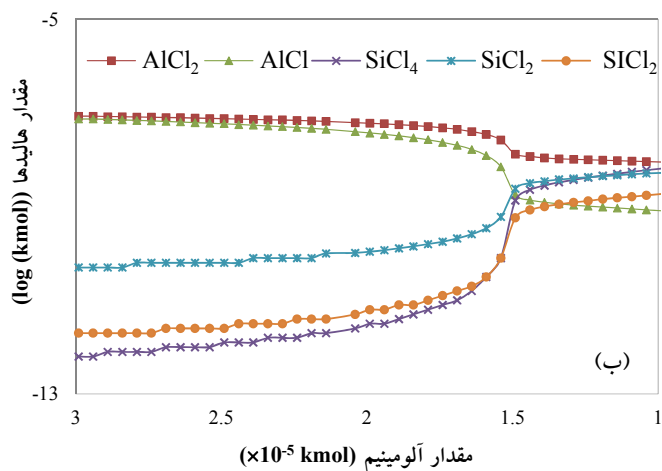
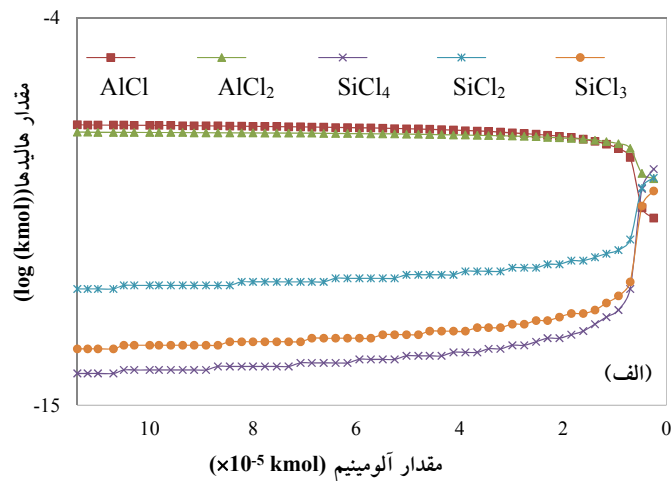
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی نتایج نرم‌افزاری

پس از تعیین شرایط آزمایش، ابتدا نمودار تغییر مقدار هالیدهای عناصر برحسب مقدار آلومینیوم مصرف شده در مخلوط پودر،

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسمی ابرآلیاژ IN738LC (درصد وزنی) [۱۴]

Ni	B	Zr	Fe	Ta	Nb	W	Mo	C	Ti	Al	Co	Cr
باقی	۰/۰۱	۰/۱	۰/۵	۱/۷	۰/۹	۲/۶	۱/۷	۰/۱۱	۳/۴	۳/۴	۸/۵	۱۶/۰

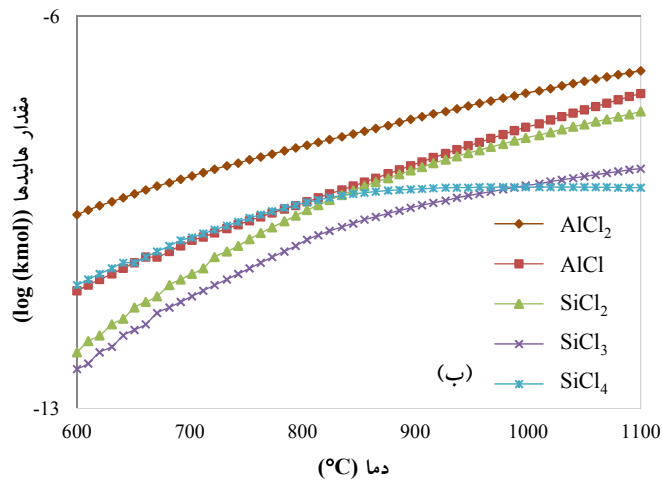
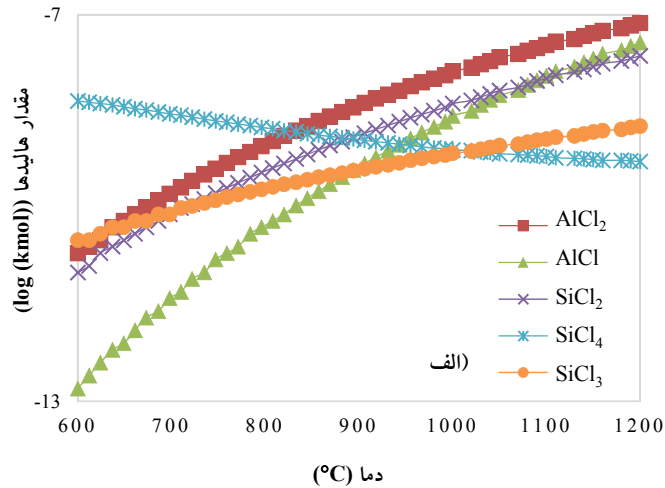


شکل ۱- نمودار تغییرات مقدار هالیدهای Al و Si برحسب مقدار Al موجود در مخلوط پودری و نسبت Si/Al، الف) ۵/۰ و ب) ۴

نمونه غالب است و پس از رسیدن به این مقدار، نفوذ سیلیسیم در سطح نیز شروع شده و به عبارت دیگر نفوذ هم‌زمان انجام می‌شود.

با مقایسه نمودارهای ۱-الف و ۱-ب مشاهده می‌شود که، با افزایش نسبت Si/Al، اختلاف بین مقدار اولیه و مقدار تعادلی آلومینیوم در مخلوط پودری کاهش یافته است. بنابراین انتظار می‌رود که در نمونه‌های با نسبت Si/Al

برای هر یک از آزمایش‌ها رسم شد. این نمودارها در شکل ۱ نشان داده شده است. محور افقی تغییرات مقدار آلومینیوم در حین فرایند در مخلوط پودری را نشان می‌دهد. نقطه شروع محور افقی معرف مقدار اولیه آلومینیوم در مخلوط است و با ادامه فرایند این مقدار تا رسیدن به مقدار تعادلی، در محل برخورد با نمودار هالیدهای سیلیسیم، کاهش می‌یابد. تا قبل از رسیدن به مقدار تعادلی آلومینیوم، نفوذ آلومینیوم در سطح

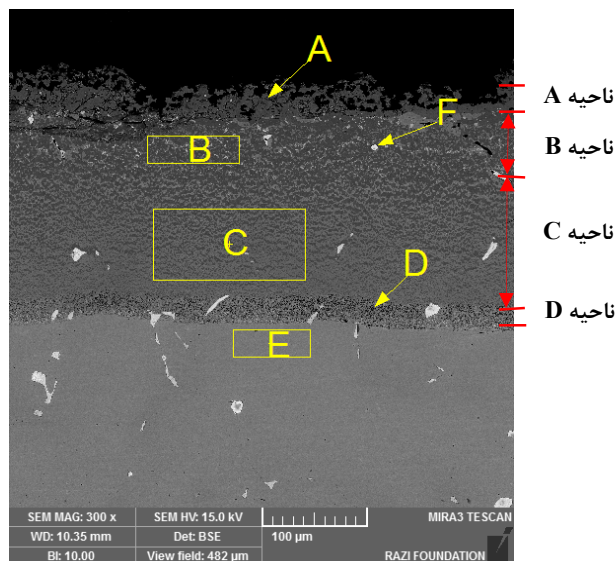


شکل ۲- نمودار تغییرات مقدار هالیدهای Al و Si برحسب دما در مقدار آلومینیوم تعادلی: الف)  $10^{-5} \times 0/5$  و ب)  $10^{-5} \times 1/5$  کیلومول

بیش تر، نفوذ هم‌زمان در مراحل ابتدایی تر فرایند آغاز شود. پس از بررسی نمودارها، مقدار تعادلی برای نمونه‌های R4 و R0.5 به ترتیب  $10^{-5} \times 0/5$  و  $10^{-5} \times 1/5$  کیلومول بود و نمودار تغییر مقدار هالیدها برحسب دما برای این مقادیر Al تعادلی رسم شد (شکل ۲- الف و ۲- ب).

همان‌طور که در بخش ۲ اشاره شد، با توجه به اینکه نمودار مقدار هالیدهای Al و Si در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای بیش‌ترین مقادیر نزدیک به هم هستند (شکل ۲- الف و ۲- ب)؛ انتظار می‌رود که در دماهای انتخابی از این محدوده، نفوذ هم‌زمان Al و Si امکان‌پذیر باشد. بنابراین، دمای

۳-۲- ارزیابی ریزساختاری و فازشناسی پوشش‌ها  
شکل ۳ ریزساختار پوشش به‌دست آمده در نمونه حاصل از مخلوط پودری با نسبت  $Si/Al=0/5$  (R0.5) با ضخامت تقریبی ۲۰۰ میکرومتر را نشان می‌دهد که از ۴ لایه با توزیع فازهای متفاوت تشکیل شده است. درصد اتمی عناصر حاصل از آزمون نقطه‌ای EDS در نواحی مختلف این پوشش در جدول ۲ ارائه



شکل ۳- تصویر FESEM با سیگنال الکترون‌های برگشتی از مقطع عرضی پوشش در نمونه R0.5 (ناحیه A: لایه سطحی پوشش، ناحیه B: ناحیه نفوذی زیرسطحی، ناحیه C: ناحیه نفوذی داخلی، ناحیه D: ناحیه نفوذ متقابل)

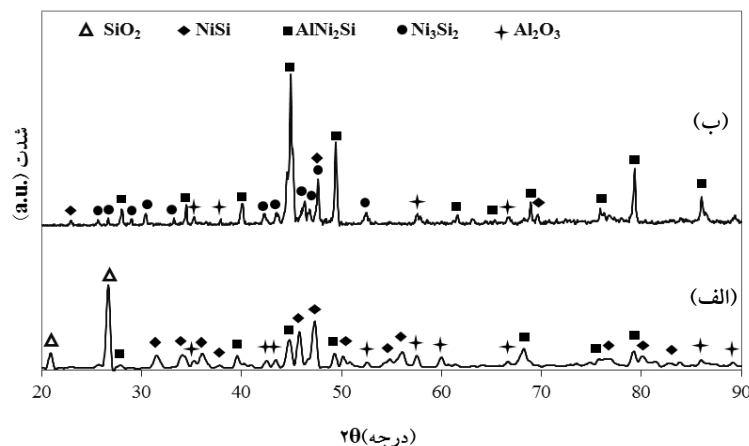
جدول ۲- نتایج آزمون EDS (مقدار درصد) برای نمونه R0.5 از نقاط علامت‌گذاری شده در شکل ۳

	A	B	C	D	E	F
Al	۰/۸۷	۱/۰۷	۴/۷۴	۱/۳۷	۶/۳۳	—
Si	۴۴/۰۵	۴۲/۱۰	۳۳/۷۵	۲۶/۰۸	—	—
Ti	۰/۳۷	۱/۹۵	۲/۶۳	۸/۴	۳/۹۴	۴۶/۳
Cr	۰/۵۱	۱۰/۱۲	۱۳/۶	۲۷/۲	۱۷/۶	۰/۵۷
Fe	۰/۴۳	۰/۴۳	۰/۴	۰/۲۸	۰/۲۰	۰/۳۶
Co	۱/۵۰	۳/۶۷	۴/۷۶	۵/۸۷	۷/۲۰	۰/۵
Ni	۵۵/۰	۳۳/۹	۳۲/۶	۲۱/۷	۵۸/۸	۳/۱
Mo	۰/۸۲	۱/۲۰	۱/۷۵	۴/۳۲	۲/۲۳	۲۰/۴
Ta	۲/۷۸	۲/۴۳	۳/۰۴	۱/۹۶	۱/۹۳	۲۵/۷
W	۲/۶۸	۳/۱۳	۲/۷۳	۲/۸۱	۱/۸	۳/۱۵

لایه بالایی (A) و نواحی نزدیک به آن را نشان می‌دهد. براساس نتایج حاصل، این لایه عمدتاً از فاز NiSi تشکیل شده که در واقع همان لایه‌ی تیره رنگ و متخلخل روی سطح است. فاز SiO<sub>2</sub> نیز به مقدار زیاد شناسایی شده است که نشان‌دهنده اکسید شدن سطح است. با توجه به درصد اتمی مربوط به نیکل و سیلیسیم در جدول ۲ نیز، وجود این فازها در سطح تأیید

شده است. به دلیل ریزساختار تقریباً پیچیده پوشش‌ها و تعدد عناصر و فازهای موجود و نیز دقت به نسبت پایین نتایج EDS در مقایسه با نتایج فازشناسی، آزمون پراش پرتو ایکس از سطح و عمق پوشش انجام شد و تحلیل ریزساختاری پوشش بر اساس این نتایج صورت گرفت.

شکل ۴- الف الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه R0.5، الف) پیش از لایه برداری و ب) پس از لایه برداری

پوشش به دست آمده در نمونه R4 با ضخامت تقریبی ۳۰۰ میکرومتر، دارای چهار ناحیه است و ساختاری تقریباً یکنواخت را نشان می‌دهد (شکل ۵). الگوی XRD مربوط به سطح این پوشش در شکل ۶- الف ارائه شده که نشان دهنده حضور فاز غالب  $AlNi_2Si$  است که به رنگ خاکستری در تصویر دیده می‌شود. در این ناحیه فاز  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  نیز به مقدار جزئی وجود دارند که ناشی از اکسید شدن جزئی سطح است.

شکل ۶- ب الگوی XRD نمونه R4 را پس از لایه برداری به عمق ۴۰ تا ۵۰ میکرومتر نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش، فازهای  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  کاملاً حذف شده و فاز  $AlNi_2Si$  شدت بیش تری (تا چند برابر) پیدا کرده است. هم‌چنین با توجه به الگوی به دست آمده از عمق نمونه، احتمال حضور یک فاز جدید (احتمالاً  $Al_{80}Cr_{20}$ ) نیز وجود دارد. نتایج به دست آمده از فازشناسی، با مقادیر درصد اتمی گزارش شده برای عناصر در نواحی مختلف پوشش در جدول ۳، مغایرتی نشان نمی‌دهد. پیش از این در تحقیقات مشابه، حضور ترکیبات مختلف Ni-Si و Cr-Si گزارش شده است [۹، ۱۳ و ۱۶].

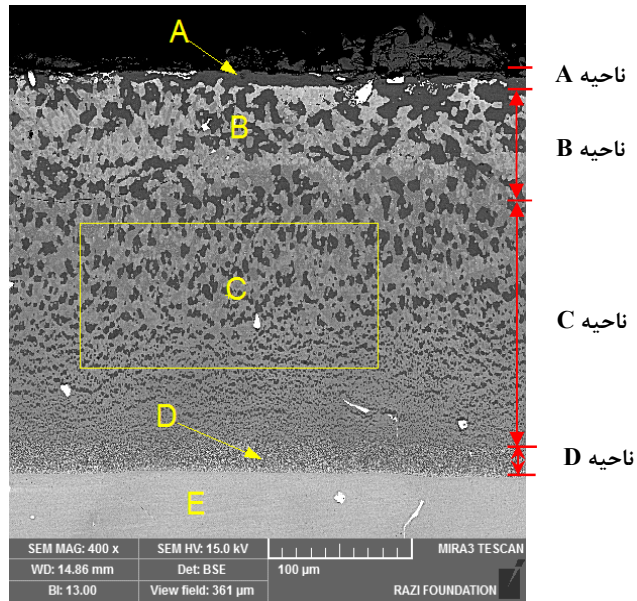
### ۳-۳- ارزیابی فازهای تشکیل شده با توجه به نمودارهای فازي تعادلي

با توجه به نتایج حاصل از مشخصه‌یابی فازهای موجود در

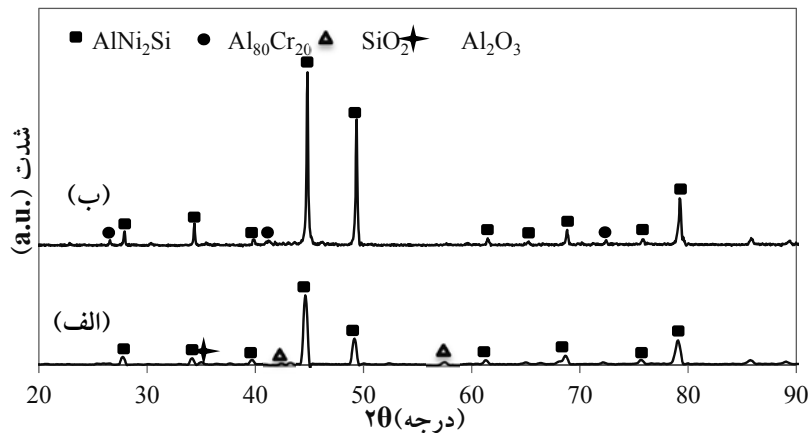
در لایه A فازهای  $AlNi_2Si$  و  $Al_2O_3$  نیز به مقدار جزئی وجود دارد. وجود فاز  $Al_2O_3$  نیز می‌تواند نشان دهنده اکسید شدن جزئی سطح یا حبس شدن ذرات موجود در مخلوط پودر در حین رشد پوشش باشد.

شکل ۴- ب الگوی XRD نمونه R0.5 را پس از لایه برداری تا عمق حدود ۴۰ میکرومتر (نزدیک ناحیه B) نشان می‌دهد. از مقایسه الگوهای پراش در شکل‌های ۴- الف و ۴- ب می‌توان دریافت که با حرکت از سطح به سمت عمق پوشش، مقدار فاز  $NiSi$  به شدت کاهش می‌یابد و فاز  $SiO_2$  نیز کاملاً حذف می‌شود. در مقابل، افزایش شدت پیک‌های مربوط به فاز  $AlNi_2Si$  نشان می‌دهد که این فاز در عمق پوشش فاز غالب است. علاوه بر این، پیک‌های مربوط به فاز  $Al_2O_3$  نیز هم‌چنان در این لایه وجود دارند که می‌تواند ناشی از به دام افتادن ذرات آلومینای موجود در مخلوط پودری، در حین فرایند در پوشش باشد.

بنابراین در مجموع سه فاز غالب را می‌توان در پوشش R0.5 در نظر گرفت. فاز  $NiSi$  و فاز  $AlNi_2Si$  که به ترتیب به رنگ‌های خاکستری تیره و روشن در تصویر مشاهده می‌شوند. یک فاز تقریباً سفید رنگ نیز به صورت ذرات ریز و پراکنده در تصویر مشاهده می‌شود که می‌تواند رسوب سیلیسییدی (احتمالاً فاز  $Ni_3Si_2$ ) باشد.



شکل ۵- تصویر FESEM با سیگنال الکترون‌های برگشتی از مقطع عرضی پوشش در نمونه R4 (ناحیه A: لایه سطحی پوشش، ناحیه B: ناحیه نفوذی زیرسطحی، ناحیه C: ناحیه نفوذی داخلی، ناحیه D: ناحیه نفوذ متقابل)



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه R4، (الف) پیش از لایه‌برداری و (ب) پس از لایه‌برداری

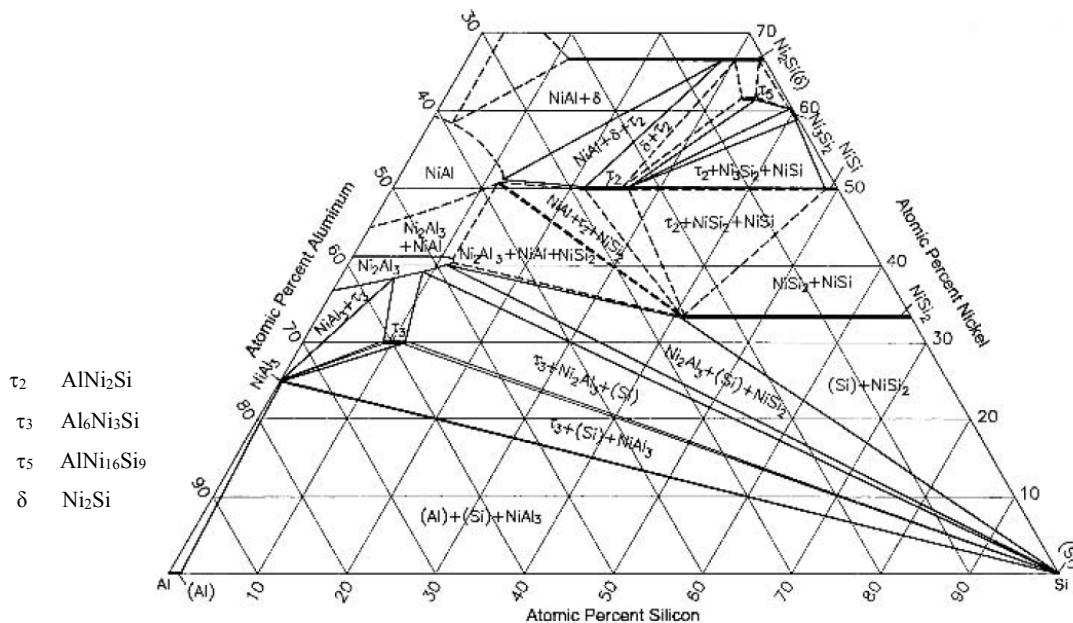
سنتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷). ترکیب سیلیساید نیکل NiSi دارای ساختار بلوری ارتورومبیک<sup>۵</sup> و نقطه ذوب ۹۹۲ درجه سانتی‌گراد است. ترکیب AlNi<sub>2</sub>Si با نقطه ذوب ۹۹۸ درجه سانتی‌گراد دارای ساختار مکعبی نوع FeSi بوده و با علامت  $\tau_2$  در نمودار مشخص شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این ترکیب با دو ترکیب NiSi و NiAl در تعادل است؛ بنابراین حضور این فاز را می‌توان نشانه بارز نفوذ

ریزساختار پوشش‌های تشکیل شده، در مجموع پنج فاز برای پوشش‌ها شناسایی شد که عبارتند از Ni<sub>2</sub>Si، Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>، NiSi، AlNi<sub>2</sub>Si و Al<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> بودند. به‌منظور توجیه حضور این فازها در شرایط مختلف پوشش‌دهی، نمودارهای فاز دوتایی و سه‌تایی عناصر Al، Ni، Si و Cr مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا به منظور بررسی شرایط حضور فازهای NiSi، Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> و Ni<sub>2</sub>Si و AlNi<sub>2</sub>Si نمودار فاز تعادلی Al-Ni-Si در دمای ۵۵۰ درجه



جدول ۳- نتایج آزمون EDS (مقدار درصد) برای نمونه R4 از نقاط علامت گذاری شده در شکل ۵

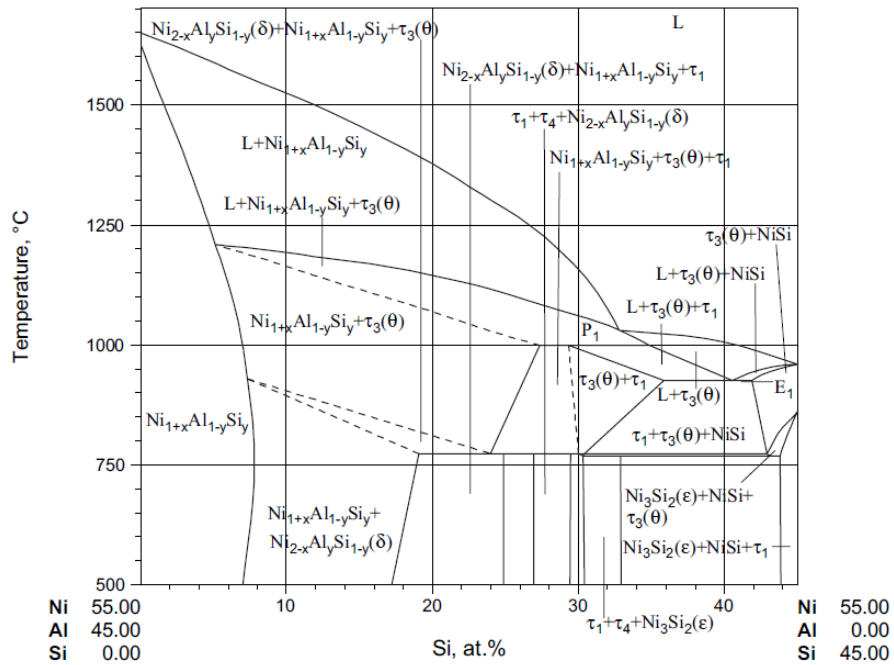
	A	B	C	D	E
Al	۰/۷۵	۰/۹۱	۱/۰۵	۴/۵۵	۲/۰۴
Si	۱۵/۰۹	۱۳/۷۲	۱۱/۴۹	۴/۸۷	—
Ti	۰/۶۱	۲/۰۰	۱/۸۰	۳/۰۶	۱/۹۸
Cr	۷/۴۱	۷/۶۴	۶/۵۸	۱۳/۴۱	۸/۴۵
Fe	۰/۸۶	۰/۹۲	۰/۵۹	۰/۷۳	۰/۵۲
Co	۱۱/۰۲	۷/۹۱	۵/۵۷	۷/۹۲	۷/۰۷
Ni	۶۲/۹۷	۶۵/۱۷	۷۱/۴۷	۶۳/۱۹	۷۸/۶
Mo	۰/۳۵	۰/۵۹	۰/۴۷	۰/۸۵	۰/۵۰
Ta	—	—	—	۰/۳۴	۰/۱۸
W	۰/۶۰	۰/۷۰	۰/۵۷	۰/۵۶	۰/۲۵



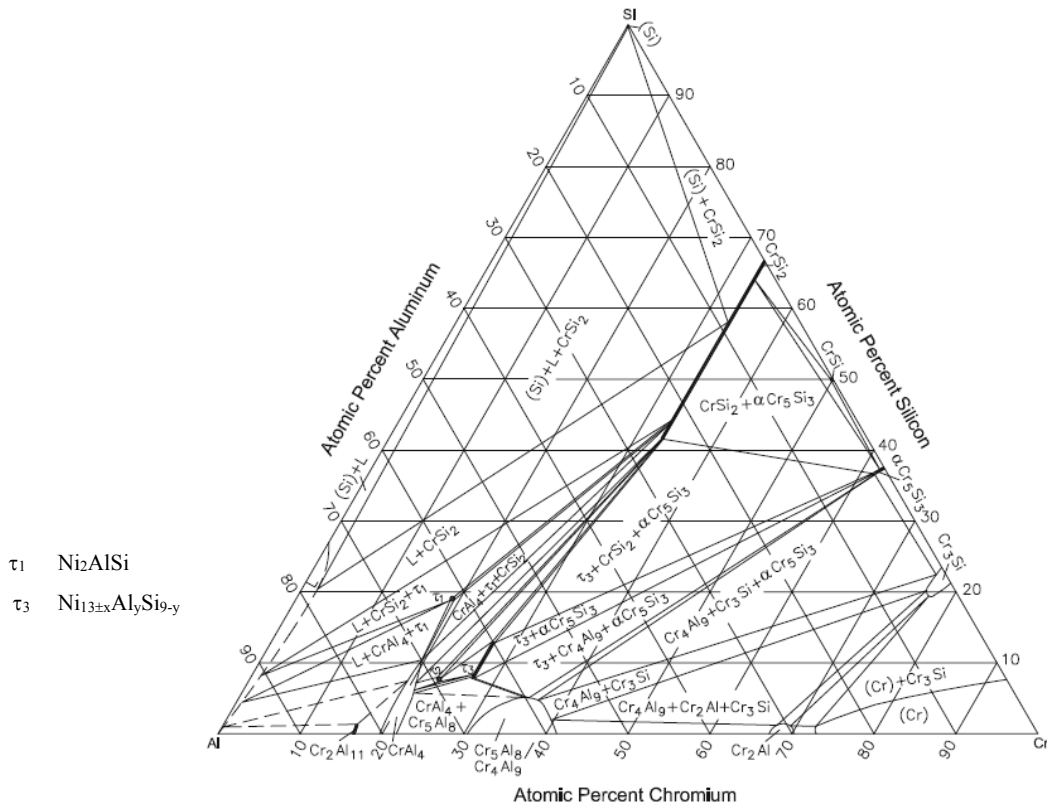
شکل ۷- نمودار فازی سه تایی Al-Ni-Si در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد [۱۷]

هم‌زمان دو عنصر آلومینیوم و سیلیسیم در زیرلایه نیکلی دانست. از طرفی با توجه به نمودار، امکان حضور این فاز در کنار فاز NiSi در ۵۰ درصد اتمی نیکل وجود دارد [۱۷].  
ترکیب  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> با ساختار بلوری ارتورومبیک و با نقطه ذوب ۸۳۰ درجه سانتی گراد در شکل ۷ مشخص شده است. این ترکیب با دو ترکیب NiSi و  $\tau_1$ -AlNi<sub>2</sub>Si در تعادل بوده و

حضور این فازها به طور هم‌زمان قابل توجیه است. به‌منظور بررسی دقیق‌تر شرایط ظهور این فازها، نمودار فازی در مقطع عمودی به ازای ۵۵ درصد اتمی نیکل، مورد ارزیابی قرار گرفت. این نمودار در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل، فاز Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> در مقدار نیکل ثابت و با افزایش مقدار سیلیسیم (کاهش آلومینیوم) ظاهر می‌شود. به‌عبارت دیگر،



شکل ۸- مقطع عمودی از نمودار فازی سه تایی Al-Ni-Si در ۵۵ درصد اتمی نیکل [۱۵]



شکل ۹- نمودار فازی سه تایی Cr-Al-Si در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد [۱۹]

در مناطقی که مقدار نیکل و سیلیسیم نسبت به آلومینیوم بیش تر باشد، این فاز در کنار فاز  $AlNi_2Si$  تشکیل خواهد شد. [۱۴، ۱۸].

به منظور بررسی شرایط تشکیل فاز  $Al_{80}Cr_{20}$  نمودار فازی سه تایی  $Al-Cr-Si$  مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). با توجه به این نمودار، در مقادیر کمتر از ۳۰ درصد وزنی آلومینیوم امکان حضور این فاز وجود دارد. این ترکیب دارای ساختار شبه بلوری و قادر به انحلال سیلیسیم تا ۱۰/۴ درصد وزنی در خود است. [۱۹، ۲۰].

### ۴-۳- مکانیزم تشکیل پوشش های حاصل از نفوذ هم زمان Si و Al

می توان در نظر گرفت که در مراحل اولیه فرایند، به خاطر فشار بخار بالاتر هالیدهای آلومینیوم نسبت به سیلیسیم، انتقال این عنصر به سطح غالب بوده است. به این صورت که با انتقال اولیه عنصر آلومینیوم، یک لایه جذبی روی سطح نمونه ایجاد می شود. اتم های آلومینیوم ابتدا در این لایه روی سطح نمونه تأمین می شوند و در ادامه از این لایه به درون آلیاژ زیرلایه نفوذ می کنند. مطالعات ریزساختاری و نتایج EDS در نواحی مختلف پوشش ها برای هر دو نمونه، نشان می دهد که با گذشت زمان به دلایلی فشار بخار هالیدهای آلومینیوم نسبت به سیلیسیم افت کرده و نفوذ Si غالب می شود. عامل افت فشار بخار هالیدهای آلومینیوم ممکن است: ۱) کاهش غلظت آلومینیوم در مخلوط پودر به علت مصرف در پوشش، ۲) کاهش فعالیت آلومینیوم به علت آلیاژ شدن با سیلیسیم در مخلوط و یا ۳) اتلاف آلومینیوم به علت اکسید شدن در مخلوط باشد. با توجه به شواهد و حضور اکسید سیلیسیم در پوشش که نسبت به آلومینیوم میل ترکیبی کمتری با اکسیژن دارد به نظر می رسد مورد آخر محتمل تر است.

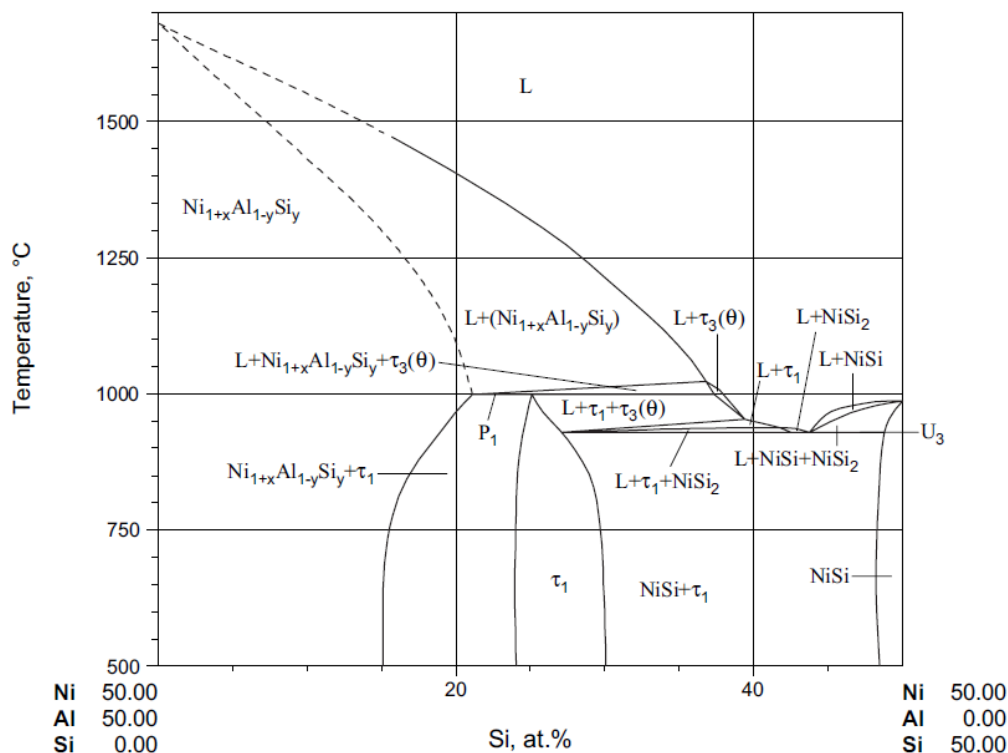
به منظور توضیح بهتر مکانیزم تشکیل پوشش، شکل ۱۰ مورد بررسی قرار می گیرد. این شکل مقطع عمودی از نمودار

فازی سه تایی  $Al-Ni-Si$  در ۵۰ درصد اتمی نیکل را نشان می دهد. با توجه به نمودار، با نفوذ آلومینیوم در سطح، ابتدا فاز  $NiAl$  از نوع  $Ni_{1+x}Al_{1-y}Si_y$  ( $0 \leq y \leq 0.5$  و  $0.35 \leq x \leq 0.55$ ) تشکیل می شود.

در ادامه با نفوذ سیلیسیم (بیش از ۱۵ درصد اتمی) بخشی از فاز  $NiAl$  به فاز  $AlNi_2Si$  تبدیل و با نفوذ بیش تر سیلیسیم (تقریباً تا ۲۵ درصد اتمی) ناحیه تک فاز  $AlNi_2Si$  ایجاد می شود. با کاهش نرخ نفوذ آلومینیوم و نفوذ غالب سیلیسیم، فاز  $NiSi$  نیز تشکیل شده و در نمونه R0.5 که سیلیسیم به مقدار بیش تری در سطح نفوذ کرده (با توجه مقادیر ارائه شده برای سیلیسیم در جدول ۳)، تنها فاز  $NiSi$  تشکیل شده است. همان طور که نتایج فازشناسی نشان داد، فازهای  $NiSi$  و  $AlNi_2Si$  به تنهایی یا در کنار یکدیگر، فازهای غالب در هر دو پوشش بوده اند که مکانیزم ارائه شده را تأیید می کند.

وجود کاربیدهای زیرلایه در نواحی نزدیک به سطح پوشش در تمام نمونه ها، نشان دهنده مکانیزم غالب نفوذ به داخل آلومینیوم و سیلیسیم بوده است. در مراحل نهایی فرایند، با کاهش نفوذ سیلیسیم و به خصوص آلومینیوم، مقدار نیکل بیش تری به سمت سطح پوشش نفوذ کرده و سبب تشکیل فاز غالب  $NiSi$  روی سطح قطعه (با مکانیزم غالب نفوذ به بیرون) شده است. هم چنین، مقدار کروم و کبالت بیش تری نیز از فصل مشترک پوشش و زیرلایه به سمت سطح نفوذ کرده و سبب تشکیل ناحیه نفوذ در هم شده است.

مقایسه نتایج به دست آمده برای پوشش های حاصل از مخلوط های پودری با نسبت  $Si/Al$  ۵/۰ و ۴ (R0.5 و R4) نشان داد که با تغییر ترکیب مخلوط پودری در دمای ثابت، ضخامت پوشش تغییر قابل ملاحظه ای ندارد اما ریزساختار پوشش حاصل و ترکیبات آن کاملاً متفاوت است. در نمونه R4، علاوه بر تشکیل فاز مطلوب  $AlNi_2Si$ ، فاز نامطلوب و ترد  $NiSi$  تشکیل نشد. هم چنین برخلاف نمونه R0.5، فاز



شکل ۱۰- مقطع عمودی از نمودار فازی سه تایی Al-Ni-Si در ۵۰ درصد اتمی نیکل [۱۵]

تغییر قابل توجهی نداشت؛ در مقابل، ریزساختار حاصل کاملاً متفاوت بود.

(۲) همان‌طور که از نتایج نرم‌افزار پیش‌بینی می‌شود، فاز  $AlNi_2Si$  فاز غالب در هردو پوشش و نشان دهنده انجام نفوذ هم‌زمان است.

(۳) در پوشش حاصل از مخلوط پودری با نسبت  $Si/Al=4$ ، ریزساختار یکنواخت‌تر بوده و فاز نامطلوب و ترد  $NiSi$  نیز تشکیل نشد.

مکانیزم پیشنهاد شده برای تشکیل و رشد پوشش برای هر دو نمونه مشابه و نشان‌دهنده نفوذ به داخل آلومینیوم در مراحل اولیه فرایند است. در ادامه سیلیسیم نیز به درون زیرلایه نفوذ می‌کند و به تدریج فاز  $NiAl$  به فاز  $AlNi_2Si$  و در نهایت  $NiSi$  تبدیل می‌شود.

اکسیدی  $Al_2O_3$  نیز در نمونه R4 مشاهده نشد. بنابراین می‌توان نمونه R4 را به‌عنوان یک نمونه موفق در نفوذ هم‌زمان معرفی کرد. لازم به ذکر است که به علت حضور فاز غنی از عناصر محافظ سیلیساید کروم در این پوشش‌ها، پیش‌بینی می‌شود که پوشش‌های حاصل از مقاومت به خوردگی خوبی برخوردار باشند [۱۷].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پس از بررسی‌های انجام شده توسط نرم‌افزار ترموشیمیایی HSC chemistry version 4، پوشش‌های نفوذی Al-Si با استفاده از دو مخلوط پودری با نسبت‌های  $Si/Al=0/5$  و ۴، در دمای ۹۰۰، به‌روش سماتاسیون جعبه‌ای روی ابرآلیاژ IN738LC ایجاد شد. پس از بررسی‌های ریزساختاری و فازشناسی، نتایج زیر حاصل شد:

(۱) با افزایش نسبت  $Si/Al$  در مخلوط پودر، ضخامت پوشش

1. back scattered electron
2. energy dispersive spectroscopy
3. field emission scanning electron microscope
4. x-ray diffraction
5. orthorombic
6. inter diffusion zone

## مراجع

1. Lai, H., "High Temperature Oxidation and Corrosion of Ni-Based Superalloys for Industrial Gas Turbines", Doctorial Thesis of Philosophy, Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, 2014.
2. Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A., and Tsuru, T., "The Effect of Silicon on Cyclic Oxidation Behavior of Aluminide Coatings on Superalloy IN-738LC", *Materials Science Forum*, Vol.461, No.464, pp. 335-342, 2004.
3. P.Stinner, C., "The Codeposition of Chromium and Aluminum on Nickel Based Alloys by Pack Cementation", Doctorial Thesis of Philosophy, University of Pittsburg, 1997.
4. Han, X., "Diffusion Coatings for High-Temperature Applications on Ni-base Superalloys", Doctoral Programme in Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering, Politecnico DI Milano, 2011.
5. Menezes Nunes, R., Asher, R.K., Bardet, W.P., et al., "ASM Handbook", Vol. 5, 1994.
6. Sivakumar, R., and Mordike, B.L., "High Temperature Coatings for Gas Turbine Blades: A Review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 37, pp. 139-160, 1989.
7. Xiang, Z.D., Rose, S.R., Burnell-Gray, J.S., and Datta, P.K., "Co-deposition of Aluminide and Silicide Coatings on  $\gamma$ -TiAl by Pack Cementation Process", *Journal of Materials Science*, Vol.38, pp. 19-28, 2003.
8. Arabi, H., Rastegari, S., Salehpour, Z. and Bakhshi, A., "Formation Mechanism of Silicon Modified Aluminide Coating on a Ni-Base Superalloy", *IUST International Journal of Engineering Science*, Vol.19, No.5, pp. 39-44, 2009.
9. Krejčí, J., "Structure Analysis of Combustion Turbine Blades Made from Ni Superalloy Protected by Codeposition of Al and Si", *Conference of Metal 2004*, Ostrava, Tanager, pp. 160-166, 2004.
10. Xiang, Z.D., and Datta, P.K., "Codeposition of Al and Si on Nickel Base Superalloys by Pack Cementation Process", *Materials Science and Engineering*, Vol. 356, pp. 136-144, 2003.
11. Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A., and Tsuru, T., "The role of Silicon on Microstructure and High Temperature Performance of Aluminide Coating on Superalloy In-738LC", *Journal of Materials Transactions*, Vol. 43(10), pp. 2622-2628, 2002.
12. Yang, R., Wu, Y., Wu, Q., Li, S., Ma, Y., and Gong, S., "Microstructure and Oxidation Behavior of Modified Aluminide Coating on Ni<sub>3</sub>Al-based Single Crystal Superalloy", *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 25, pp. 825-830, 2012.
13. Xiang, Z.D., and Datta, P.K., "Deposition of Silicon Modified Aluminide Coatings on Nickel Base Superalloys by Pack Cementation Process", *Materials Science and Technology*, Vol. 19, No. 935, pp. 935-944, 2003.
۱۴. شهریاری، ف.، و اشرفی زاده، ف.، "ارزیابی نوع پوشش و فرایند پوشش دهی در یک پره متحرک توربین گازی هوایی"، هفتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ص.ص.، ۸۶۷-۸۷۳، ۱۳۸۵.
15. Fabrichnaya, O., *Light Metal Systems*, Vol. 11A3, pp. 1-25, 2005.
۱۶. شهریاری، ف.، و اشرفی زاده، ف.، "چگونگی رشد لایه‌های نفوذی بر ریزساختار پوشش‌های آلومیناید اصلاح شده"، *مجله علوم و مهندسی سطح*، ج. ۱۵، ص.ص. ۹-۱۶، ۱۳۹۱.
17. Raghavan, V., "Al-Ni-Si (Aluminum-Nickel-Silicon)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 26(3), pp. 262-267, 2005.
18. Čel ko, L., and Klakurková, L., "Effect of Heat Treatment on the Al + Si Diffusion Coatings on Ni-Based Alloys", *Chem. Listy*, Vol. 102, pp. 265-1311, 2008.
19. Raghavan, V., "Al-Cr-Si (Aluminum-Chromium-Silicon)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 29(2), pp. 176-178, 2008.
20. Gupta, S.P., "Formation of Intermetallic Compounds in the Cr-Al-Si Ternary System", *Materials Characterization*, Vol. 52, pp. 355-370, 2004.