



بررسی ریز ساختاری پوشش آلومیناید نفوذی اصلاح شده با نانو ذرات سیلیسیوم روی سوپر آلیاژ پایه نیکل

علیرضا تیموری^۱، مرتضی علینزاده^۲

^۱. دانشگاه صنعتی شیراز (دانشجوی کارشناسی ارشد)

^۲. دانشگاه صنعتی شیراز (استادیار)

چکیده

در این تحقیق نخست پوشش های نانو کامپوزیتی نیکل-سیلیسیوم با ضخامت ۲۵ میکرون با مقادیر ۱۰ و ۳۰ گرم در لیتر به روش آبرکاری الکتریکی با جریان مستقیم روی سوپر آلیاژ پایه نیکل اعمال شد. پس از فرآیند آبرکاری نمونه های پوشش داده شده تحت فرآیند آلومینایزینگ اکتیو شده بالا دردمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به روش سماتاسیون بسته ای قرار گرفتند. مطالعات ریز ساختاری و ترکیب شیمیایی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به EDS صورت گرفت. نتایج نشان داد که با این روش می توان مقدار سیلیسیوم موجود در پوشش را به بیش از یک درصد وزنی رساند. حضور نانو ذرات سیلیسیوم در پوشش مورفولوژی پوشش را تغییر داد. علاوه بر این آنالیز ترکیب شیمیایی بعد از فرآیند آلومینایزینگ نشان داد که درصد نانو ذرات سیلیسیوم در پوشش، با افزایش میزان نانو ذرات در حمام افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: پوشش نانو کامپوزیتی؛ پوشش آلومینایدی؛ سوپر آلیاژ پایه نیکل؛ سیلیسیوم

مقدمه

امروزه پوشش های آلومیناید نفوذی جایگاه ویژه ای در صنایع دما بالا به خصوص قطعات داغ توربین های گازی پیدا کرده اند. این نوع پوشش ها غالباً روی سوپر آلیاژهای پایه نیکل اعمال شده و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوبی را از خود نشان می دهند [۱]. سوپر آلیاژهای پایه نیکل به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی مناسب از جمله استحکام و نقطه ذوب بالا عملکرد خوبی در دماهای بالا دارند [۱]. از جمله کاربردهای مهم آن ها می توان به تولید پره های ثابت و متحرک توربین های گازی و موتور های جت اشاره کرد. علی رغم خواص خوب این نوع سوپر آلیاژها در صورتی که بدون پوشش در معرض محیط کاری توربین ها قرار گیرند دچار اکسیداسیون و خوردگی داغ شده و تخریب می شوند. بنابراین پوشش دهی قطعات به منظور جلوگیری و کاهش این نوع تهدیدات حائز اهمیت می باشد [۲]. پوشش های آلومیناید نفوذی، سد حرارتی و روکشی از پوشش های مطرح دمای بالا می باشند [۳]. پوشش آلومیناید نفوذی برای نخستین بار در سال ۱۹۵۷ روی پره های چرخان توربین گازی سوپر آلیاژ پایه کبالت اعمال شد [۴]. آلومینایزینگ به روش های سمانتاسیون بسته ای، سمانتاسیون دوغابی، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار و فاز گازی انجام می شود که از این میان، روش سنتی سمانتاسیون بسته ای به دلیل سادگی و قیمت ارزان و راندمان بالای تولید جایگاه خاصی در صنایع پیدا کرده است. در این فرآیند نمونه ها در یک ریتورت (محفظه فولادی درپوش دار) آب بندی شده قرار گرفته و برای جلوگیری از اکسیداسیون تحت گاز خنثی تا دمای مورد نظر حرارت داده می شوند. ضخامت و نوع پوشش را مقدار پودر آلومینیوم موجود در ریتورت، دما و زمان فرآیند مشخص می کند [۵].

پوشش های آلومینایدی بر اساس ریزساختار به دو دسته اکتیویته بالا و اکتیویته پایین تقسیم می شوند. در صورتی که مقدار آلومینیوم در منبع آن بیش از ۶۰ درصد اتمی باشد، روش به عنوان آلومینیوم دهی اکتیویته بالا شناخته می شود در غیر اینصورت آلومینیوم دهی با اکتیویته پایین می باشد [۶]. مکانیزم افزایش مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون پوشش های نفوذی آلومینایدی تشکیل پوسته اکسیدی محافظ Al_2O_3 می باشد [۷]. یکی از راه های بهبود خوردگی داغ پوشش های آلومینایدی اعمالی بر سوپر آلیاژهای پایه نیکل استفاده از عناصر اصلاح گر همچون سیلیسیم، کروم و پلاتین می باشد [۸]. سیلیسیوم به چسبندگی و تشکیل پوسته های اکسیدی آلومینا کمک کرده و به دلیل ایجاد پوسته اکسیدی غیرقابل حل در محیطهای خورنده مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد [۸]. در تحقیقات گذشته توانسته اند عنصر سیلیسیوم رابه روش دوغابی به صورت تشکیل آلیاژ Al-Si یا روش سمانتاسیون پودری و قرار دادن در ریتورت به همراه پودر آلومینیوم در پوشش آلومینایدی نفوذ دهند [۹]. یکی از روش های نشان دادن عنصر سیلیسیوم روی سطح ایجاد پوشش کامپوزیتی توسط روش رسوب دهی الکتریکی می باشد. تولید پوشش های کامپوزیتی زمینه فلزی توسط روش رسوب دهی الکتریکی اولین بار در سال ۱۹۲۸ و در خصوص پوشش های گرافیت - مس مطرح شده است [۱۰]. در این روش با اضافه کردن ذرات تقویت کننده به حمام آبکاری و با کنترل شرایط فرآیند آبکاری، پوشش کامپوزیتی ایجاد می شود. مکانیزم ایجاد پوشش کامپوزیتی بدین نحو است که طی فرآیند رسوب دهی الکتریکی کاتیون های موجود در

الکترولیت روی ذرات پراکنده شده جذب می شوند و آن ها را به سمت کاتد حرکت می دهند. سپس ذرات تقویت کننده که به وسیله نیروی الکترواستاتیک پیوند ضعیفی در سطح فلز پایه ایجاد کرده اند، در لایه نیکل در حال رشد گیر کرده و پوشش کامپوزیتی تشکیل می شود [۱۱]. قرار گرفتن ذرات تقویت کننده در زمینه نیکل باعث افزایش سایت های جوانه زنی نیکل، ریز دانه شدن آن و اصلاح جهت گیری ترجیحی دانه ها می شود [۱۲ و ۱۳]. هدف از تحقیق حاضر ایجاد پوشش کامپوزیتی اولیه نیکل - سیلیسیوم به عنوان منبعی برای تامین عنصر سیلیسیوم در فرآیند آلومینایزینگ، توسط روش رسوب دهی الکتریکی روی سوپر آلیاژ پایه نیکل می باشد. از اهداف دیگر این تحقیق انجام فرآیند آلومینایزینگ روی سوپر آلیاژ پوشش داده شده و بررسی خواص ریز ساختاری پوشش می باشد.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از سوپر آلیاژ پایه نیکل با ترکیب نشان داده شده در جدول ۱ به عنوان زیر لایه استفاده شد. نمونه ها توسط دستگاه برش (وایرکات) به صورت مکعب مستطیل و در ابعاد $2 \times 10 \times 25$ میلی متر برش داده شدند. قبل از عملیات آبرکاری کامپوزیتی سطح نمونه ها تا سمباده ۸۰۰ پولیش گردید تا آثار برش از بین رفته و سطح صیقل یابد. پس از آن برای از بین رفتن چربی ها و آلودگی های سطحی از محلول استون و برای فعال سازی سطح و حذف کردن لایه رویین سطحی احتمالی از محلول هیدروکلریک اسید ۵ مولار استفاده شد. پودر سیلیسیوم مورد استفاده با خلوص ۹۹.۹۹٪ و با اندازه متوسط ۳۵ نانو متر به حمام آبرکاری اضافه شد. شکل ۱ آنالیز اندازه ذرات پودر سیلیسیوم استفاده شده را نشان می دهد. پوشش های نانو کامپوزیتی نیکل - سیلیسیوم با مقادیر ۱۰ و ۳۰ گرم در لیتر نانو ذرات سیلیسیوم در حمام وات بر سطح نمونه ها اعمال شد. جدول ۲ ترکیب حمام وات مورد استفاده و شرایط رسوب دهی الکتریکی را نشان می دهد. نمونه های پوشش داده شده با آب مقطر شسته شده و خشک گردیدند و در ریتورت حاوی مخلوط پودری قرار داده شدند. مخلوط پودری ریتورت ها شامل $1\% \text{wt. NH}_4\text{Cl}$ ، $1.5\% \text{wt. Al}$ و $97.5\% \text{wt. Al}_2\text{O}_3$ بود. پس از پر کردن ریتورت ها با مخلوط پودری و قرار دادن نمونه ها در بین آن ها، درپوش ها توسط پیچ و مهره محکم شده و درزهای باقی مانده با ملات نسوز آب بندی شدند. ریتورت ها پس از خشک شدن به کوره منتقل شدند. فرآیند آلومینایزینگ با اکتیویته بالا در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۶ ساعت انجام شد. ریزساختار نمونه های پوشش داده شده و نیز آلومینایز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\\TESCAN-XMU) مجهز به EDS مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۲ مورفولوژی پوشش نیکل خالص و پوشش های کامپوزیتی تولیدی در درصدهای ۱۰ و ۳۰ گرم در لیتر را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود مورفولوژی پوشش نیکل بعد از اضافه شدن نانو ذرات سیلیسیوم

تغییر قابل توجهی یافته است و از یک سطح یکنواخت به یک سطح ناهموار تبدیل شده است. پوشش کامپوزیتی دارای مورفولوژی دانه های بیرون آمده از سطح بوده که روی شکل با علامت فلش نشان داده شده است. عامل رشد دانه های از سطح بیرون آمده حضور نانو ذرات سیلیسیوم در سطح پوشش و تغییر در جهت گیری ترجیحی بلورهای نیکل می باشد [۱۴]. مقایسه شکل های ب و ج نشان می دهد که میزان دانه های بیرون آمده از سطح در نمونه ۳۰ گرم در لیتر بیشتر است. دلیل این امر حضور بیشتر نانو ذرات سیلیسیوم روی سطح نمونه ۳۰ گرم در لیتر می باشد. از آن جایی که روی سطح نمونه ۳۰ گرم در لیتر نانو ذرات بیشتری قرار گرفته اند رشد ترجیحی دانه ها نسبت به نیکل خالص و نمونه ۱۰ گرم در لیتر بیشتر می باشد.

شکل ۳ ریز ساختار پوشش آلومیناید نفوذی اصلاح شده با نانو ذرات سیلیسیوم را نشان می دهد که مقدار پودر سیلیسیوم مورد استفاده در حمام ۱۰ گرم در لیتر است. همان طور که در شکل مشاهده می شود ریز ساختار پوشش حاصل شامل ۴ منطقه مجزا می باشد. ریزساختار ایجاد شده شبیه پوشش های آلومینایدی با نفوذ درون گرا می باشد. منطقه بیرونی پوشش (منطقه A) منطقه ای خالی از رسوب می باشد که در انتهای آن حفره هایی ایجاد شده است. دلیل تشکیل حفره ها احتمالاً نفوذ به سمت داخل نیکل در این منطقه در هنگام عملیات آنیل می باشد. جدول ۳ آنالیز شیمیایی لایه بیرونی (منطقه A) پوشش شکل ۳ را نشان می دهد. همان طور که در شکل دیده می شود ترکیب حاصل بسیار نزدیک به ترکیب شیمیایی NiAl می باشد. در فرآیندهای آلومینیوم دهی تک مرحله ای با اکتیویته بالا ابتدا نفوذ غالب درون گرای آلومینیوم صورت می گیرد و طی آن یک لایه NiAl یا Ni_2Al_3 غنی از آلومینیوم (هایپر استوکیومتری) تشکیل می گردد [۶]. در حقیقت منطقه A در اثر نفوذ درون گرای آلومینیوم به پوشش نیکل - سیلیسیوم تشکیل شده است. منطقه B منطقه ای است حاوی رسوبات سفید رنگ که این رسوبات ترکیباتی از عناصر زیر لایه مثل کرم، تنگستن، کبالت و مولیبدن می باشند و به دلیل عدم حلالیت کافی این عناصر در فاز NiAl تشکیل می شوند [۶]. بلافاصله بعد از رسوبات سفید رنگ منطقه ای تقریباً خالی از رسوب شبیه به منطقه A دیده می شود. جدول ۴ آنالیز شیمیایی منطقه C را نشان می دهد. ترکیب این منطقه نیز نزدیک به ترکیب NiAl می باشد. گزارش شده است که این لایه به دلیل نفوذ به سمت بیرون نیکل از زیر لایه تشکیل می گردد [۶]. منطقه D منطقه ای است که به نام منطقه نفوذ درهم یا تداخل نفوذی شناخته می شود که در آن رسوبات ستونی شکل در فصل مشترک پوشش و زیر لایه تشکیل می شود. معمولاً در منطقه تداخل نفوذی در اثر نفوذ به بیرون نیکل حفره های کرکندال تشکیل می شوند [۶]. جدول ۵ آنالیز شیمیایی این منطقه را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۳ دیده می شود میزان حفره های ایجاد شده در لایه تداخل نفوذی بسیار کم است که دلیل آن حضور پوشش نیکل - سیلیسیوم ایجاد شده روی سطح زیر لایه می باشد. در حقیقت هنگام عملیات آنیل، پوشش نیکل - سیلیسیوم موجود در سطح به عنوان منبعی جهت تامین نیکل محسوب شده لذا نیکل کمتری از زیر لایه به پوشش نفوذ می کند لذا میزان حفره ها کاهش می یابد [۹]. شکل ۴ تغییرات درصد وزنی عنصر سیلیسیوم بر حسب فاصله از سطح پوشش نمونه های ۱۰ و ۳۰ گرم در لیتر بعد از عملیات آلومینایزینگ را نشان می دهد. درصد عنصر سیلیسیوم در سطح نمونه ۳۰ گرم در لیتر از نمونه ۱۰

گرم در لیتر بیشتر می باشد و این موضوع تایید کننده تفاوت مورفولوژی سطح این دو پوشش که در شکل ۲ نشان داده شد می باشد. از شکل ۴ مشاهده می شود که با افزایش فاصله از سطح برای هر دو پوشش درصد سیلیسیوم کاهش می یابد. مقدار سیلیسیوم در مرز پوشش و زیر لایه در نمونه ۱۰ گرم در لیتر حدود صفر می باشد در حالی که این مقدار در نمونه ۳۰ گرم در لیتر از صفر بیشتر می باشد. بنابراین با افزایش درصد پودر سیلیسیوم در حمام می توان مقدار سیلیسیومی که به داخل پوشش نفوذ می کند را افزایش داد.

نتیجه گیری.

- (۱) حضور نانو ذرات سیلیسیوم در پوشش باعث تغییر در مورفولوژی پوشش نیکل خالص می گردد.
- (۲) با افزایش درصد نانو ذرات سیلیسیوم در حمام رسوب دهی میزان سیلیسیوم در پوشش افزایش می یابد.
- (۳) با اعمال فرآیند آلومینایزینگ تک مرحله ای اکتیویته بالا در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت شش ساعت، در نمونه ۱۰ گرم در لیتر نانو ذرات سیلیسیوم لایه محافظ NiAl با ضخامت ۶۰ میکرون روی سوپر آلیاژ تشکیل می گردد
- (۴) با افزایش فاصله از سطح پوشش به سمت زیر لایه درصد عنصر سیلیسیوم نفوذ کرده در فرآیند آلومینایزینگ کاهش می یابد.
- (۵) در نمونه ۳۰ گرم در لیتر بعد از عملیات آلومینایزینگ عنصر سیلیسیوم تا فصل مشترک زیر لایه و پوشش هم نفوذ می کند.

مراجع

۱. K. Shirvani, M.Saremi, A. Nishikata and T. Tsuru , *"The role of silicon on microstructure and high temperature performance of aluminate coating on superalloy in-۷۳۸c"*, Materials transactions, ۴۳, ۲۰۰۲, ۲۶۲۲-۲۶۲۸.
۲. R. C. Reed, *The superalloys fundamental and applications*, Cambridge university press, Cambridge, ۲۰۰۸.
۳. T. Kircher, B. G. McMordie and A.mccarter, *"Performance of silicon-modified aluminate coating in high temperature hot corrosion test conditions"*, Surface and coatings technology, ۶۸, ۱۹۹۴, ۳۲-۳۷.
۴. S. Bose, *High Temperature Coatings*, Butterwoth-Heinmann, Elsevier Inc, ۲۰۰۷.
۵. R. Bianco and R. A. Rapp, *"Pack cementation aluminate coatings on superalloys: codeposition of cr and reactive elements"*, Journal of the electrochemical society, ۱۴۰, ۱۹۹۳, ۱۱۸۱-۱۱۹۱.
۶. D. K. Das, S. V. Joshi and V. Singh, *"Evolution of aluminate coating microstructure on nickel-base cast superalloy cm-۲۴۷ in a single-step high-activity"*

- aluminizing process", Journal of metallurgical and materials transactions, ۲۹, ۱۹۹۸, ۲۱۷۳-۲۱۸۸.
۷. J. R. Nicholls, "Designing oxidation resistance coatings an overview", Journal of metals, ۵۲, ۲۰۰۰, ۲۸-۳۳.
۸. S. Rastegari, Z. Salehpour, A. Bakhshi and H. Arabi, "Formation mechanism of silicon modified aluminide coating on a ni-base superalloy", International journal of engineering science, ۱۹, ۲۰۰۸, ۳۹-۴۴.
۹. ح. جعفریان، ع. صبور روح اقدم، ت. شهرابی و س. بهروز قائمی، "تاثیر پوشش اولیه Ni بر ریز ساختار پوشش آلومینایدی تشکیل شده روی سوپرآلیاژ IN۷۳۸LC"، یازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان، ۱ و ۲ آبان ۱۳۸۶.
۱۰. S. A. Calbeto, Nickel matrix micro/nano sic composite electrodeposition, Escola tecnica superior, Baercelona, ۲۰۱۱.
۱۱. C. T. J. Low, R. G. A. Wills and F. C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", Surface and coatings technology, ۲۰۱, ۲۰۰۶, ۳۷۱-۳۸۳.
۱۲. Q. Feng, T. Li, H. Yue, K. Qi, F. Bai and J. Jin, "Preparation and characterization of nickel nano-al₂O₃ composite coatings by sediment co-deposit", Applied surface science, ۲۵۴, ۲۰۰۸, ۲۲۶۲-۲۲۶۸.
۱۳. B. Szczygiel and M. kolodziej, "Composite ni/al₂O₃ coatings and their corrosion resistance", Electrochimia acta, ۵۰, ۲۰۰۵, ۴۱۸۸-۴۱۹۵.
۱۴. M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, A. Roosta, "Structural characterization of electro-codeposited ni-al₂O₃-sic nanocomposite coatings", Journal of alloys and compounds, ۶۱۱, ۲۰۱۴, ۱۶۱-۱۶۶.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ بر حسب درصد اتمی.

Element	Ni	Cr	Co	Ti	Mo	W	Al	C	Zr	B
At. %	پایه	۱۴	۹.۵	۵	۴	۴	۳	۰.۱۷	۰.۰۳	۰.۰۱۵

جدول ۲: ترکیب انتخابی حمام و شرایط آبکاری.

پارامترهای رسوب دهی		ترکیب حمام آبکاری	
۷	دانسیته جریان (آمپر بر دسی متر مربع)	مقدار (گرم در لیتر)	ماده شیمیایی مورد استفاده
		۴۰	کلرید نیکل
۴	بی اچ	۳۲۰	سولفات نیکل
--	سرعت بهم زدن (دور بر دقیقه)	۰/۱	سدیم دودسیل سولفات
۵۰	دما (درجه سانتی گراد)	۵۰	اسید بوریک
۱۰	زمان آبکاری (دقیقه)	۱۰ و ۳۰	نانو ذرات سیلیسیوم

جدول ۳: ترکیب شیمیایی منطقه A.

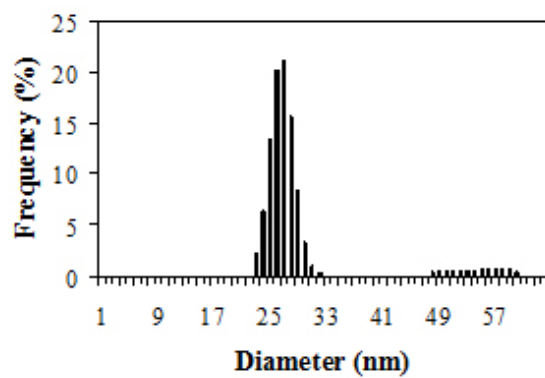
Element	Wt. %	At. %
Al	۲۹.۸۵	۴۷.۹۴
Si	۰.۲۷	۰.۴۲
Cr	۰.۱۶	۰.۱۴
Fe	۰.۶۵	۰.۵۰
Co	۰.۱۴	۰.۱۰
Ni	۶۸.۹۳	۵۰.۹۰

جدول ۴: ترکیب شیمیایی منطقه C.

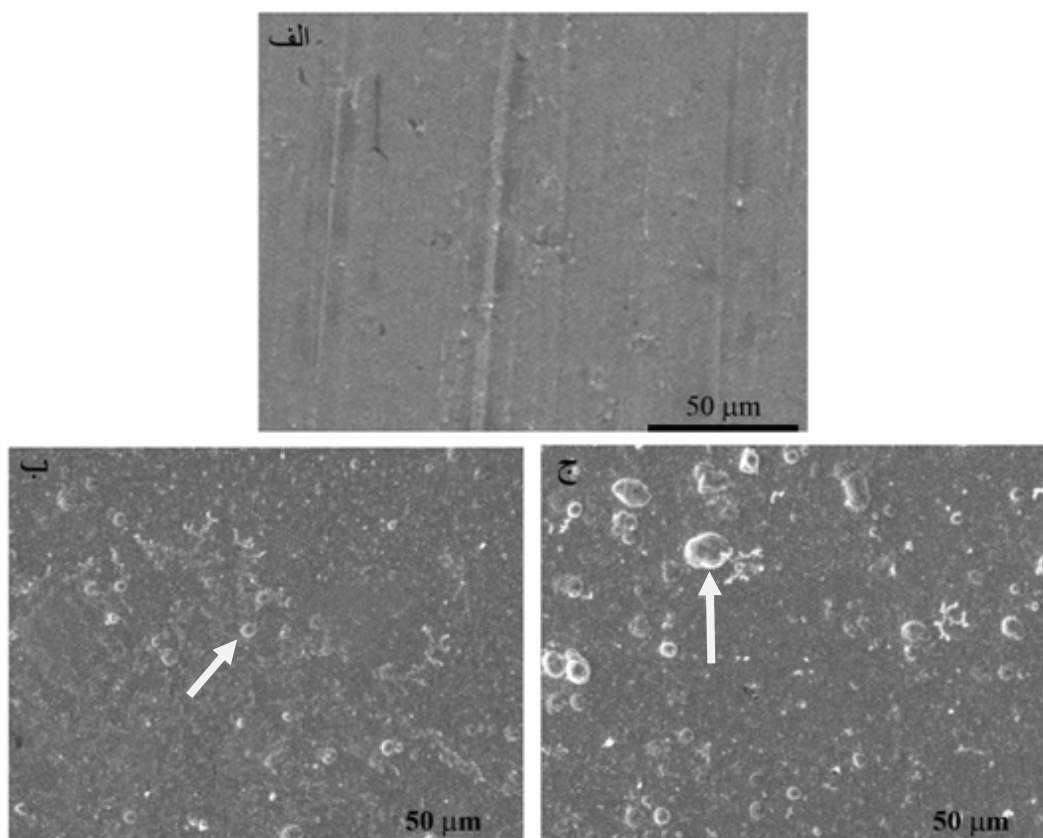
Element	Wt. %	At. %
Al	۲۱.۴۰	۳۷.۳۰
Si	۰.۰۰	۰.۰۰
Cr	۴.۶۷	۴.۲۲
Fe	۰.۰۰	۰.۰۰
Co	۸.۳۳	۶.۶۵
Ni	۶۳.۸۸	۵۱.۱۸
Mo	۰.۸۶	۰.۴۲
W	۰.۸۶	۰.۲۲

جدول ۵: ترکیب شیمیایی منطقه D.

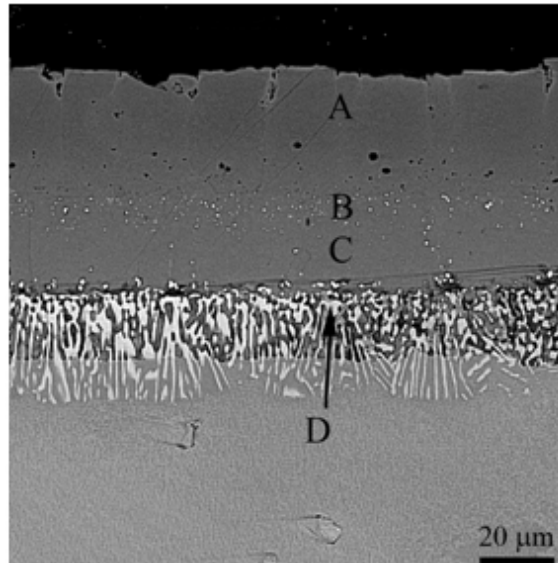
Element	Wt. %	At. %
Al	۱۹.۶۶	۹.۶۲
Cr	۱۸.۵۹	۱۷.۵۳
Co	۷.۳۸	۷.۸۹
Ni	۳۲.۱۲	۳۴.۲۱
Mo	۶.۶۳	۱۱.۵۴
W	۲.۳۶	۷.۸۹
Ti	۱۲.۷۱	۱۱.۰۴



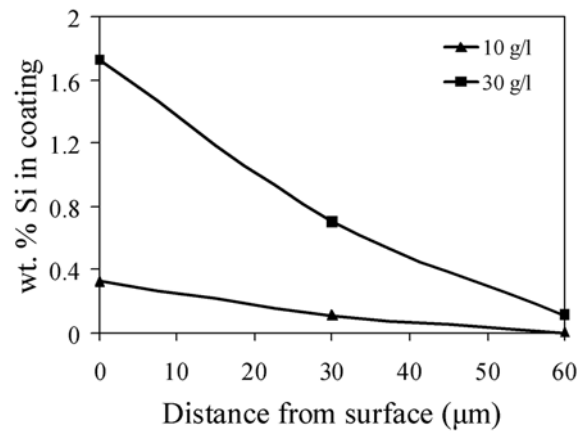
شکل ۱: آنالیز اندازه ذرات پودر سیلیسیوم استفاده شده.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپی روبشی پوشش نیکل خالص و پوشش های کامپوزیتی تولیدی در غلظت های مختلف نانو ذرات سیلیسیوم در حمام آبکاری. (الف) نیکل خالص، (ب) ۱۰ گرم در لیتر، (ج) ۲۰ گرم در لیتر.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش آلومینایدی اصلاح شده با نانو ذرات سیلیسیوم (۱۰ گرم در لیتر).



شکل ۴: تغییرات درصد وزنی عنصر سیلیسیوم بر حسب فاصله از سطح پوشش.