

بوردی سوپرآلیاژ In-738 به روش جعبه سماتاسیون و بررسی سینتیک تشکیل لایه بورای

حمید اصفهانی^{۱*}، مهسا رسولی ثمر^۱، فاطمه دبیر^۲ و آریا عبدالله زاده^۱

۱. دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا همدان

۲. پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی مواد غیرفلزی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴)

چکیده- در این مطالعه، مکانیزم تشکیل پوشش بورایدی و سینتیک تشکیل آن روی سوپر آلیاژ In-738 به روش نفوذی جعبه سماتاسیون مورد بررسی قرار گرفت. فرایند بوردی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و در زمان های مختلف کوتاه (۵، ۱۵، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) انجام شد. فازشناسی سطح نمونه ها به کمک الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پس از بوردی نشان داد علاوه بر فاز Ni_3B ابتدا بورایدهایی مانند Cr_5B_3 ، AlB_2 و W_2B و سپس در زمان های بیشتر بوردی ترکیبات مانند MoB_2 ، VB ، TiB ، Ni_6Si_2B و Mo_2NiB_2 تشکیل شدند. با بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد که با افزایش زمان بوردی علاوه بر افزایش ضخامت پوشش بورایدی، منطقه تحتانی پوشش تحت نفوذ (IDZ) و مهاجرت عناصر آلیاژی رشد کرد. بررسی سینتیک فرایند بوردی با اصول تئوری نفوذ در انطباق بود و تأیید کرد که مکانیزم نفوذ در منطقه تحتانی پوشش تحت نفوذ در دو بازه زمانی تغییر می کند. ضخامت پوشش بورایدی و سختی سطح نمونه بوردی شده پس از ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر ۲۷/۸ میکرومتر و ۸۵۳ ویکرز بود.

واژه های کلیدی: بوردی، سوپرآلیاژ، سینتیک، سختی، نفوذ.

Boriding of In-738 Superalloy via the Pack Cementation Method and the Study of the Kinetic of Boride Layer Formation

H. Esfahani^{1*}, M. Rasouli Samar¹, F. Dabir² and A. Abdollahzadeh¹

1. Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

2. Non Metallic Materials Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran.

Abstract: In this study, mechanism and kinetic of formation of boride layer on In-738 superalloy were investigated via diffusion pack cementation method. Boriding was carried out at 900 °C for several short times (5, 15, 45 and 60 min). Phase study by means of X Ray defragtion (XRD) indicated that in addition to Ni_3B , other phases such as Cr_5B_3 , AlB_2 , and W_2B were formed at the first period of process, and other compounds such as MoB_2 , VB , TiB , Ni_6Si_2B , and Mo_2NiB_2 were generated in the more prolonged time. SEM study also showed that not only the thickness of boride coating was increased, but also an

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.esfahani@basu.ac.ir

interdiffusion zone (IDZ) was formed under the coating and it was grown by the upward diffusion of alloy elements. The kinetic study was good according to diffusion theory, confirming the two diffusion steps for IDZ. Thickness and hardness of the boride coating over 60 min process were 27.8 μm and 853 HV, respectively.

Keywords: Boriding; Diffusion; Hardness; Kinetic; Superalloy.

۱- مقدمه

سوپرآلیاژهای پایه نیکل در کاربردهای مختلف صنعتی مانند اجزای پمپ‌ها، سیستم‌های حمل و نقل پنوماتیک، اتصالات با کاربرد دما بالا، دیگ‌های بخار، راکتورهای هسته‌ای، پیستون‌های صنعت شیشه و انواع قطعات توربین موتورهای زمینی و هوایی استفاده می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی این دسته از فلزات مقاومت بسیار خوب در برابر محیط‌های خشن به‌خصوص در دمای کاری بالا، محیط‌های اسیدی و یا حاوی نمک‌های مختلف و همچنین مقاومت به خوردگی گرم و اکسیداسیون است [۱]. با این حال، حضور نیکل در پایه این فلز، موجب افت برخی خواص مکانیکی مانند مقاومت به سایش می‌شود. به‌طور خاص، ضعف مقاومت به سایش در سوپرآلیاژهای پایه نیکل موجب محدود شدن رفتار تریبولوژی آنها می‌شود [۲]. اصلاح سطح مواد به کمک پوشش‌دهی باعث بهبود مقاومت به خوردگی و سایش می‌شود [۳]. پوشش‌های سرامیکی سخت، مانند کاربیدها، نیتريد‌ها و بوریدها رفتار سطحی را به‌طور محسوسی بهبود می‌بخشند [۴]. انواع ترکیبات بوراید فلز مانند: M_3B_2 ، M_5B_3 و M_2B در اثر نفوذ اتم‌های بور به درون سوپرآلیاژ ایجاد می‌شوند و موجب افزایش قدرت مرز دانه می‌شوند [۵]. بوردهی یک فرایند نفوذی شیمیایی تحت گرمادهی است (ترموشیمی) تا به کمک آن سطح فلزات آهنی و غیرآهنی سخت شود [۶]. این علمیات حرارتی شامل گرمادهی در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک تا ۱۲ ساعت در منبعی جامد، مایع و یا گاز از اتم‌های عنصر بور است. فعال‌سازی این فرایند نیازمند انتخاب یک پیش‌ماده مناسب برای تشکیل فاز مطلوب بوراید است [۷].

روش‌های متعددی برای بوردهی سوپرآلیاژ استفاده می‌شود؛ کاشت یون از طریق پلاسما، لیزر، الکتروصفحه‌ای، پاشش حرارتی و رسوب بخارهای فیزیکی و شیمیایی [۸-۱۰]. اما از

بین این روش‌ها، روش بوردهی به‌روش پک سماتاسیون^۱ ساده، در دسترس و قابل کنترل است. در این روش اتم‌های بور (B) که در محیط آزاد شده‌اند، به داخل سطح قطعه نفوذ کرده و یک لایه نازک بوراید سطحی (معمولاً کمتر از ۱۰۰ میکرومتر) با سختی زیاد (در گستره ۱۴۵۰ تا ۲۵۰۰ ویکرز) به وجود می‌آورند [۱۱ و ۱۲].

بوردهی یک فرایند مؤثر برای دستیابی به یک پوشش سخت و در عین حال محافظ در برابر محیط‌های خشن است. به‌طور مثال، در یک مطالعه بررسی بوردهی بر رفتار سختی آلیاژ In-825 مشاهده شد که در اثر بوردهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف (۲، ۴، و ۶ ساعت) مقدار سختی میانگین سطحی متناسب با زمان بوردهی از ۱۲۳۰ تا ۲۰۰۲ ویکرز افزایش یافت، این درحالی است که سختی آلیاژ ۲۰۵ ویکرز است [۱۳]. با افزایش سختی مقاومت به سایش نیز افزایش می‌یابد.

مطالعات بسیاری درخصوص بوردهی در زمان‌های کوتاه (یک تا سه ساعت) انجام شده است [۱۴]، اما مطالعه فراگیری درخصوص زمان‌های بسیار کوتاه (کمتر از یک ساعت) انجام نشده است. از این‌رو در این مطالعه به بررسی بوردهی سوپرآلیاژ In-738 به‌روش پک سماتاسیون در زمان‌های کوتاه پرداخته می‌شود. ابتدا ریزساختار و انواع بوراید تشکیل شده در سطح سوپرآلیاژ In-738 بررسی می‌شود و سپس به بررسی سینتیک تشکیل لایه بوراید پرداخته می‌شود. با اندازه‌گیری سختی سطح اثر زمان بوردهی بر خواص مکانیکی بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

ورق سوپرآلیاژ پایه نیکل In-738 به ضخامت دو میلی‌متر با ترکیب مشخص شده در جدول (۱) تهیه و سپس به کوپن‌های با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر برش زده شد. برای حذف آلودگی‌ها و

جدول ۱- ترکیب سوپرآلیاژ In-738 به کار رفته در پژوهش (مقادیر برحسب درصد وزنی)

B	C	Nb	Ta	W	Al	Ti	Mo	Co	Cr	Ni
۰/۰۱	۰/۱	۱	۱/۵	۳/۲	۳/۵	۳/۶	۱/۷	۹/۵	۱۵	پایه

جدول ۲- ترکیب پودر حاوی بور برای انجام فرایند نفوذی پک سمانتاسیون

اجزا	ترکیب	درصد وزنی	درصد خلوص
اسید بوریک	H ₃ BO ₃	۴۸	> ۹۹
آلومینا	Al ₂ O ₃	۴۰	> ۹۸
آلومینیوم	Al	۶	> ۹۹/۵
کریولیت	Na ₃ AlF ₆	۶	> ۹۷

پرتو ایکس^۵ (XRD) مدل Philips X pert-MPD System (Cu-K α - λ 0.154 nm) استفاده شد. برای محاسبه ضخامت لایه‌های ایجاد شده از نرم‌افزار NIH, USA ImageJ-1.38 بهره گرفته شد. سختی سنجی نمونه‌های پوشش داده شده به کمک روش ریزسختی سنجی ویکرز با دستگاه مدل Buehler-Illinois-60044 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

همان‌طور که اشاره شد، بوردهی در محیط‌های مختلف و به کمک پیش‌ماده‌های مختلف انجام می‌شود. بوراکس و بورآمورف به عنوان دو منبع بور در این فرایند شناخته شده‌اند [۱۵]. در این پژوهش از مواد ارزان قیمت و در دسترس برای بوردهی استفاده شده است. حضور هر یک از اجزا در پودر بوردهی نقش مشخصی ایفا می‌کنند. در ابتدای فرایند زمانی که دما چندان بالا نیست (۲۵۰) درجه سانتی‌گراد) اسید بوریک (H₃BO₃) طبق واکنش (۱) تجزیه شده و آب ساختاری خود را از دست می‌دهد:



از آنجا که پودر آلومینیوم در دمای بوردهی تمایل بسیار بیشتری به اکسیداسیون نسبت به بور دارد، مانع از اکسیداسیون بور شده و بور را احیا می‌کند. علاوه بر این اتم‌های آلومینیوم موجب تقویت نفوذ اتم‌های بور نیز می‌شوند [۱۶]. ترکیبات فلزی با

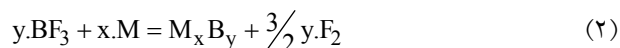
لایه‌های اکسیدی محتمل در سطح، پس از سمباده‌زنی و پولیش، سطح نمونه‌ها به مدت پنج ثانیه توسط محلول کالینگ-۲ (۵ گرم CuCl₂، ۱۰۰ میلی‌لیتر HCl و ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول) شستشو شدند. نمونه‌های آماده شده در وسط جعبه سمانتاسیون میان پودر حاوی اتم‌های بور (ترکیب ارائه شده در جدول (۲)) قرار داده شدند [۹]. عملیات حرارتی بوردهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) در کوره اتمسفر هوا انجام و طبق جدول (۳) کدگذاری شدند. نرخ گرمایش برابر ۷/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تنظیم شد و سرمایش از دمای بوردهی تا دمای اتاق در داخل کوره انجام شد. پس از خروج نمونه‌ها از پک، با برش مقطعی نمونه و مانت کردن، و سپس سمباده‌زنی، پولیش و اچ شدند. نمونه‌ها برای ریزساختارسنجی از سطح مقطع آماده و همچنین فازشناسی از سطح نمونه‌ها از سطح بیرونی انجام شد.

برای بررسی ریزساختار نمونه‌های تولید شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) مدل JEOL- JSM 840 A و مدل T-Scan استفاده شد. به منظور تهیه نقشه تغییرات توزیع عناصر آلیاژی (X-Ray Map) در سطح مقطع نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی (مدل T-Scan) مجهز به طیف‌ساز پراکنده‌ساز انرژی^۴ (EDS) استفاده شد. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در سطح سوپرآلیاژ از دستگاه پراش سنج

جدول ۳- کدگذاری نمونه‌ها

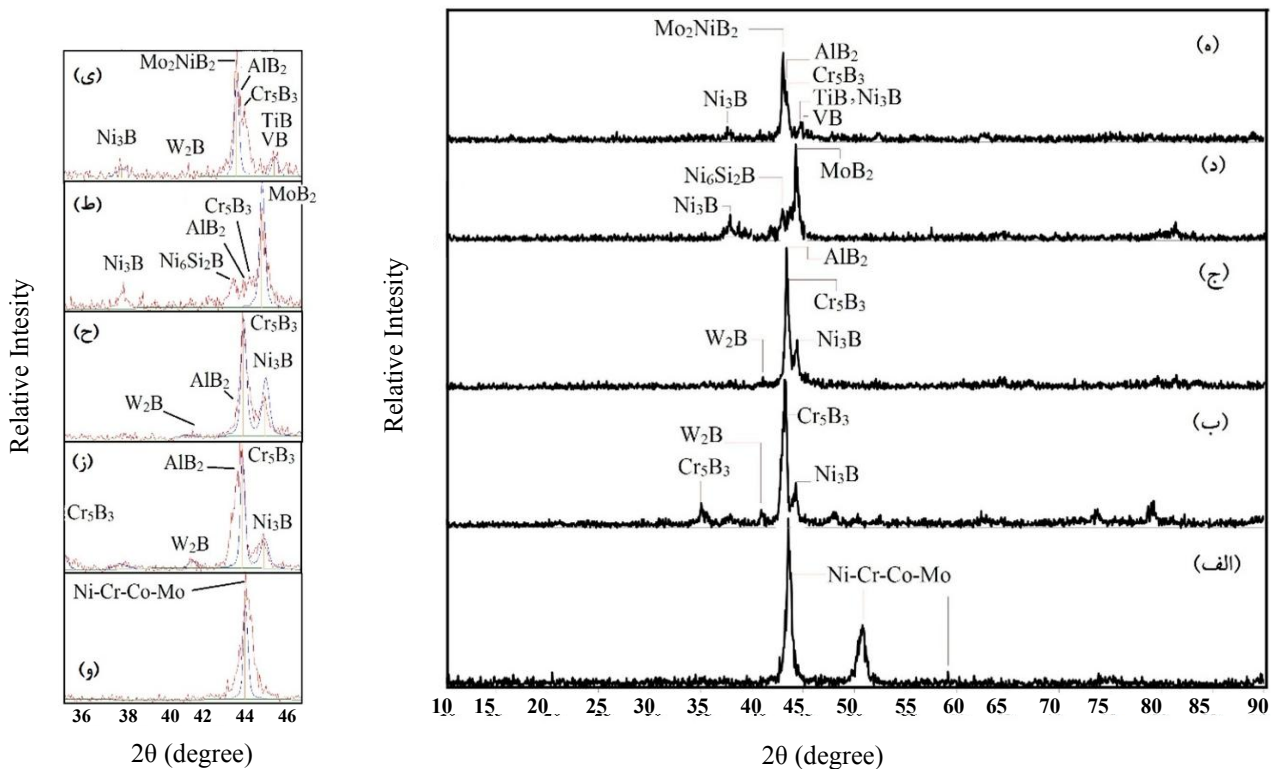
شماره نمونه	زمان بوردهی (دقیقه)	کد نمونه
۱	۰	SB-00
۲	۵	SB-05
۳	۱۵	SB-15
۴	۴۵	SB-45
۵	۶۰	SB-60

بور در اثر شیب غلظتی ایجاد شده از طریق انتقال فاز گاز هالید بور تشکیل می‌شوند. گاز هالید بور در اثر واکنش کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب با اتم‌های آزاد بور به وجود می‌آید و محصول گازی یعنی فلئوئور بور (BF_3) تولید شده به سطح سوپرآلیاژ منتقل می‌شود. آلومینا به عنوان پرکننده محفظه بوردهی، دیرگداز با پایداری شیمیایی عالی است که مسیرهای نفوذ گاز BF_3 به سطح سوپرآلیاژ را ایجاد و در برابر خروج گاز اکسند و داغ بخار آب (واکنش ۱) مقاوم است [۷، ۹ و ۱۳]. در ادامه با توجه ترمودینامیک حاکم بر سیستم سوپرآلیاژ، عناصر فلزی آلیاژ با بور واکنش داده و انواع ترکیبات بوراید (واکنش ۲) ایجاد می‌کنند:



تشکیل لایه‌های بوراید در سطح سوپرآلیاژ، بر اساس جدایش عناصر آلیاژی از اعماق درونی تر و نفوذ آنها به سطح سوپرآلیاژ، محلی که اتم‌های بور نفوذ کرده‌اند، استوار است. از این‌رو جوانه‌زنی و رشد لایه‌های بورایدی متأثر از ترمودینامیک و بلورشناسی بوراید عنصر آلیاژی است [۱۷]. درحین فرایند بوردهی به طور مداوم اتم‌های بور در سطح سوپرآلیاژ به کمک مکانیزم تشریح شده فراهم می‌شود و با نفوذ بیشتر آن به سطح سوپرآلیاژ سریعاً اشباع می‌شود. بنابراین زمان فرایند بوردهی در تشکیل انواع ترکیبات بوراید بسیار مؤثر است. نتایج فازشناسی به کمک الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) بوردهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۱-الف) تا (۱-ه) نشان داده شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود با نفوذ اتم‌های بور، محلول جامد Ni-Cr-Co-Mo در سوپرآلیاژ از لحاظ فاز تشکیل شده در سطح دستخوش تغییرات محسوسی شده است. به منظور ارائه جزئیات بیشتر، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فوق در بازه ۳۶ تا ۴۶ درجه در شکل (۱-و) تا (۱-ی) مجدداً رسم شده است. در هر نمودار علامت‌گذاری شده است. نتایج فازشناسی برای بوردهی در زمان‌های بسیار کوتاه ۵ و ۱۵ دقیقه نشان می‌دهند که علاوه بر Ni که عنصر پایه آلیاژ است، Cr و Al از عناصر آلیاژی به ترتیب بوراید Cr_3B_3 (کارت استاندارد 00-032-0278) و بوراید AlB_2 (کارت استاندارد 01-089-3191) تشکیل داده‌اند. حضور کمی از فاز W_2B (کارت استاندارد 00-025-0990) در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مذکور نیز دیده می‌شود. با افزایش زمان بوردهی علاوه بر فازهای فوق، ترکیبات بورایدی دیگری مانند MoB_2 (کارت استاندارد 01-089-5152)، VB (کارت استاندارد 01-089-2308)، TiB (کارت استاندارد 01-089-3922) در سطح سوپرآلیاژ ایجاد شده است. همچنین ترکیبات بورایدی پیچیده‌تری مانند $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ (کارت استاندارد 01-089-3681) و Mo_2NiB_2 (کارت استاندارد 01-089-2542) در زمان‌های بوردهی ۴۵ و ۶۰ دقیقه در سطح سوپرآلیاژ دیده می‌شود. حضور Ni_3B (کارت استاندارد 00-048-1223) در همه نمونه‌ها به دلیل فراوانی این عنصر در زمینه سوپرآلیاژ است. اما از دیدگاه ترمودینامیکی بین عناصر آلیاژی موجود در سوپرآلیاژ برای تشکیل ترکیب بورایدی تفاوت وجود دارد. کروم و آلومینیوم واکنش‌پذیری بیشتری با بور نسبت به سایر عناصر آلیاژی دارند



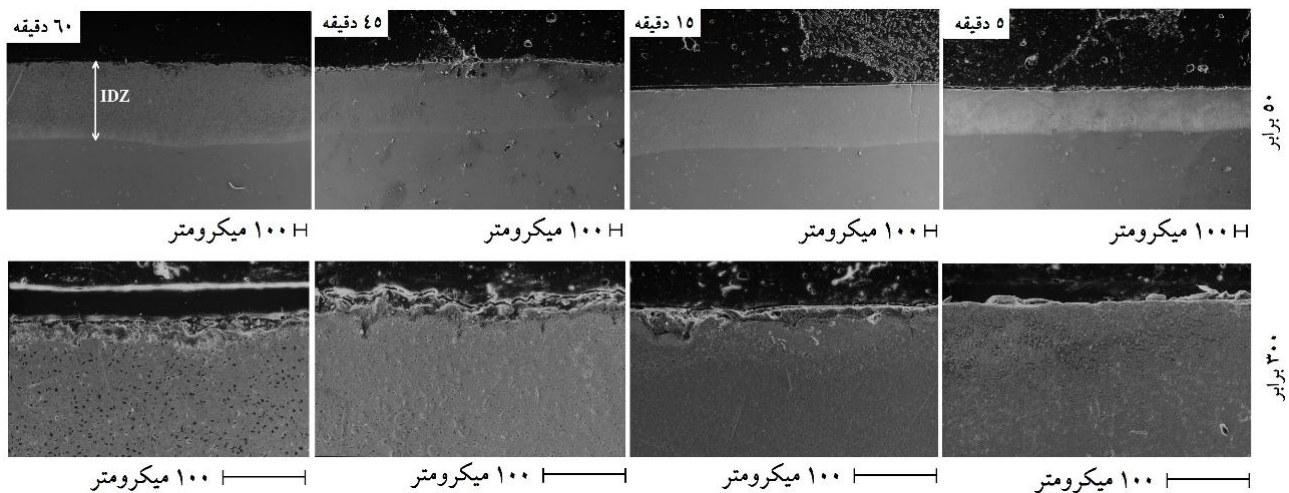
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از: (الف) سوپرآلیاژ In-738 و نمونه‌های بوردهی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف،

(ب) ۵، (ج) ۱۵، (د) ۴۵ و (ه) ۶۰ دقیقه، الگوی پراش پرتو ایکس در بازه ۳۶ تا ۴۶ درجه برای نمونه‌های فوق به ترتیب در شکل‌های (و) تا (ی)

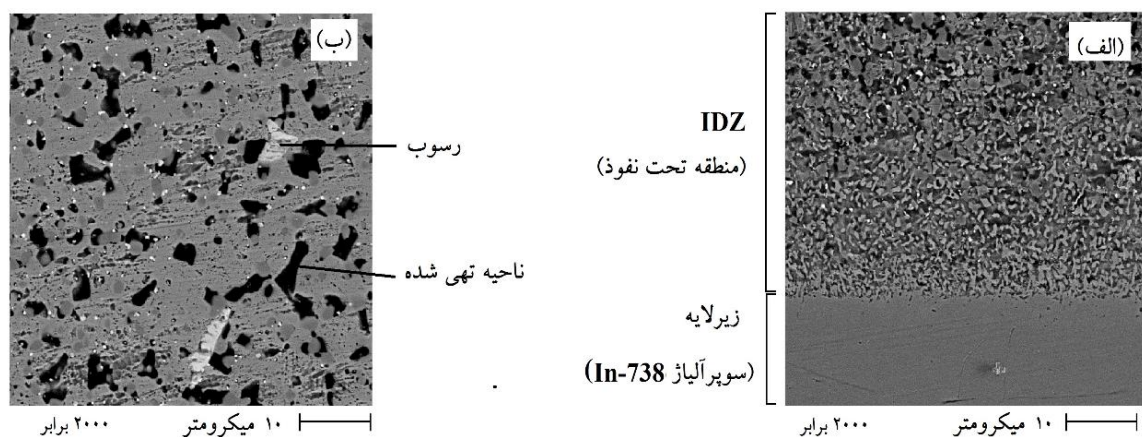
مسیر نفوذ بور به سطح سوپرآلیاژ منتقل می‌شوند. با تهی شدن زمینه سوپرآلیاژ از عناصر آلیاژی، نواحی تهی شده به جای می‌ماند. در ریزساختار نمونه SB-60 در بزرگنمایی ۵۰ و ۳۰۰ برابر (شکل ۲)، منطقه‌ای تحت نفوذ موسوم به IDZ^۶ علامت‌گذاری شده است [۲۰]. همان‌طور که از شکل (۲) دیده می‌شود، با افزایش زمان بوردهی، ضخامت منطقه تحت نفوذ نیز افزایش می‌یابد، که به معنی تأثیرپذیری اعماق بیشتر سوپرآلیاژ از فرایند بوردهی است. در ریزساختار نمونه SB-60 با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر، به وضوح لایه بورایدی ایجاد شده در سطح نمونه قابل رویت است. به‌طور مشابه با افزایش زمان بوردهی ضخامت لایه تحت نفوذ نیز به‌طور محسوسی افزایش یافته است. با نفوذ عناصر آلیاژی از اعماق درونی به سطح و بالعکس با نفوذ اتم‌های بور به درون سوپرآلیاژ لایه تحت نفوذ توسعه می‌یابد. قابل توجه است که ضخامت لایه تحت نفوذ برای نمونه بوردهی شده در ۴۵ و ۶۰ دقیقه چندان متفاوت نیست که

[۱۸]. از این‌رو در زمان‌های کوتاه ترکیب‌های Cr_5B_3 و AlB_2 دیده شد. چنین رفتاری هنگام اکسیداسیون سوپرآلیاژ In-738 نیز دیده می‌شود به‌طوری که لایه ابتدایی اکسید محافظ از اکسیدهای کروم، آلومینیوم و تیتانیوم تشکیل شده است [۱۹]. با افزایش زمان ماندگاری در فرایند بوردهی، گاز هالید بور (BF_3) بیشتری تولید می‌شود و با ایجاد گرادیان غلظتی، نفوذ بور به درون محلول جامد سوپرآلیاژ بیشتر می‌شود. پس علاوه بر تأمین شرایط ترمودینامیکی، شرایط سینتیکی برای تشکیل سایر بورایدها فراهم می‌شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های بوردهی شده در زمان‌های مختلف در بزرگنمایی ۵۰ و ۳۰۰ برابر در شکل (۲) نشان داده شده است. ریزساختار سطوح نزدیک به سطح خارجی در اثر بوردهی دچار تغییراتی شده است. با نفوذ اتم‌های بور به درون سوپرآلیاژ، عناصر آلیاژی محلول در فاز جامد Ni-Cr-Co-Mo و یا فاز گاما پرایم (γ') با ترکیب $(Ni_3(Al,Ti))$ جدا شده و در خلاف جهت



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های بوردهی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) (ردیف بالا بزرگنمایی ۵۰ برابر و ردیف پایین بزرگنمایی ۳۰۰ برابر)

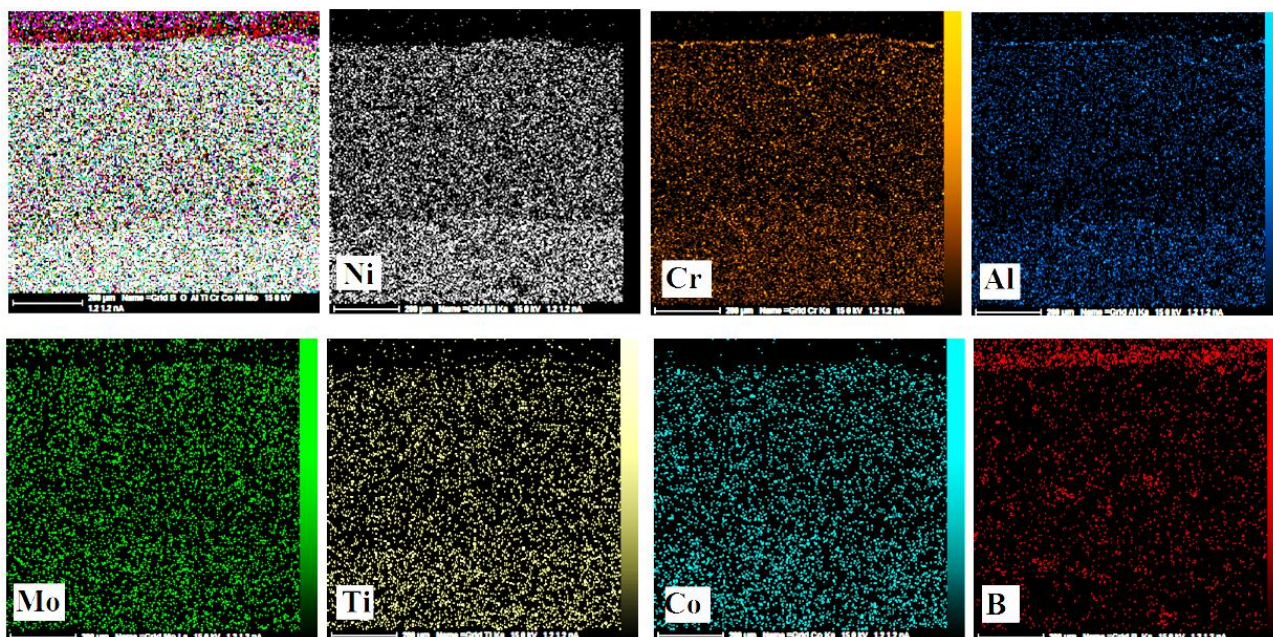


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از: (الف) فصل مشترک لایه تحت نفوذ و زیرلایه سوپرآلیاژ In-738 و (ب) رسوب و ناحیه تهی شده در لایه تحت نفوذ در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر

تحت نفوذ مشاهده شد (شکل ۳-ب). حضور این رسوبات اثر افت خواص مکانیکی ناشی از نواحی تهی شده را به حداقل می‌رساند.

به منظور بررسی توزیع اتم‌های نیکل و همچنین عناصر آلیاژی پس از بوردهی، نقشه توزیع به کمک پرتو ایکس از نمونه SB-60 تهیه شد (شکل ۴). به کمک نقشه توزیع Ni به خوبی مرز لایه تحت نفوذ با نواحی درونی تر که متأثر از نفوذ نبوده‌اند، قابل تفکیک است. نقشه توزیع B به طور محسوس تراکم بیشتر در سطح خارجی سوپرآلیاژ را نشان می‌دهد. با

این موضوع با بررسی سیپتیک رشد لایه قابل تفسیر است. تصویر ریزساختار نشان می‌دهد که لایه بورایدی ایجاد شده دارای ضخامتی تقریباً یکسان است و همچنین ساختاری همگن در امتداد سطح بیرونی دارد. میانگین ضخامت پوشش بورایدی پس از ۶۰ دقیقه بوردهی برابر ۲۷/۸ میکرومتر اندازه‌گیری شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی بیشتر از فصل مشترک IDZ با سوپر آلیاژ In-738 در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. علاوه بر نتایج فوق، رسوبات کاربیدی و بورایدی که در مراحل تولید سوپر آلیاژ تشکیل شده‌اند در منطقه

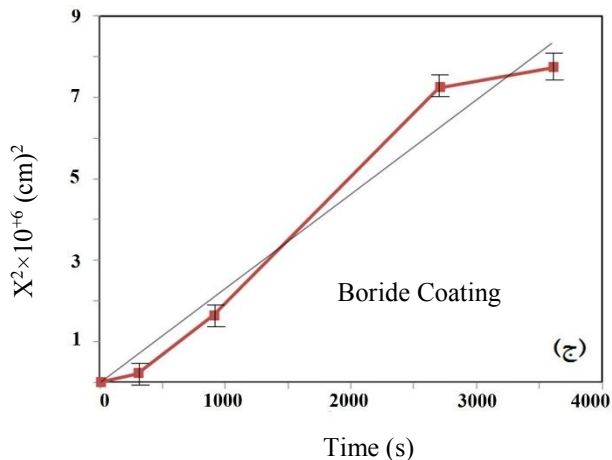
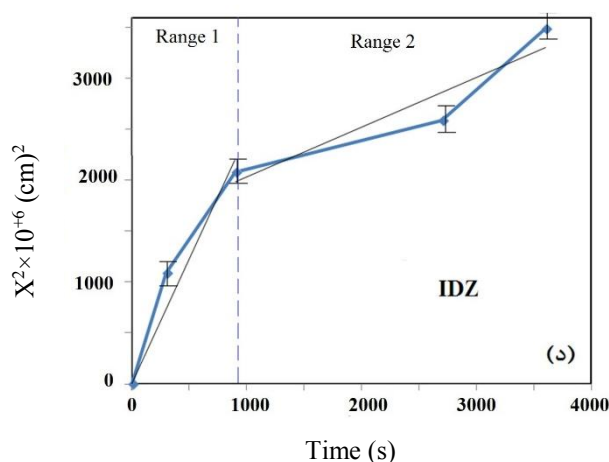
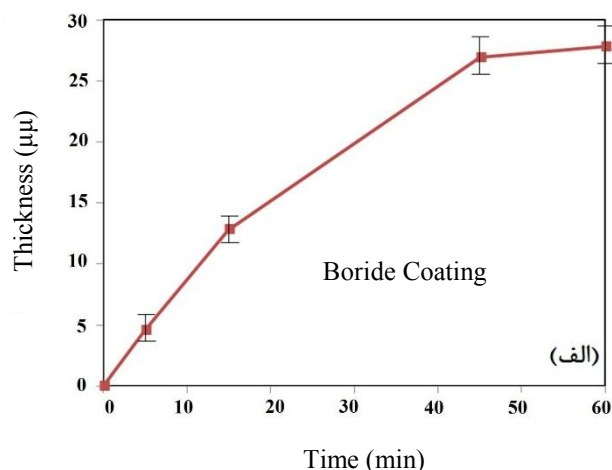
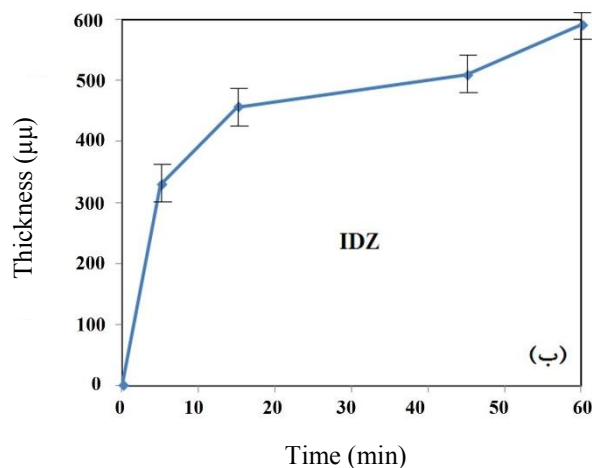


شکل ۴- نقشه توزیع اتمی به کمک پرتو ایکس در سطح مقطع نمونه بوردهی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و در زمان ۶۰ دقیقه

بوردهی، سرعت رشد پوشش بورایدی کاهش یافته است. نتایج مشابهی نیز برای رشد منطقه تحت نفوذ مشاهده می شود با این تفاوت که سرعت رشد منطقه تحت نفوذ در زمان های ۱۵ تا دقیقه سریع بوده و سپس کاهش می یابد. چنین رفتاری در سینتیک تشکیل لایه های بوراید روی سطح سایر فلزات مانند تیتانیوم و آهن نیز دیده شده است [۲۳]. اما گفتنی است که مکانیزم تشکیل پوشش بورایدی در سوپرآلیاژ متفاوت از فلزات تک عنصری مانند تیتانیوم، آهن، نیکل و مولیبدن است. در فلزات تک عنصری فرض می شود که تنها مسیر نفوذ متعلق به اتم های بور است که از سطح به مغز نفوذ می کنند و ترکیبات بوراید با فلزات مانند TiB, TiB₂, FeB, Fe₂B و ... تشکیل می شود [۲۴ و ۲۵]. اما در سوپرآلیاژ همان طور که پیش تر اشاره شده دو جهت نفوذ مخالف هم وجود دارد، نفوذ اتم های بور از سطح به مغز و نفوذ عناصر آلیاژی از سطوح زیرین به سمت سطح بیرونی. علاوه بر این در بسیاری از مطالعات از انحلال اتم های بور در زمینه فلزی صرف نظر می شود [۲۳]. طبق قوانین فیک عمق نفوذ (x) با زمان (t) و ضریب نفوذ (D) (رابطه ۳) متناسب است:

کمی دقت در نقشه توزیع Al و Cr مشاهده می شود که در نزدیکی سطح بیرونی، تراکم اتم ها دیده می شود. اما چنین رفتاری برای Mo, Ti و Co دیده نمی شود. بنابراین می توان گفت که پوشش بورایدی خود از چند لایه تشکیل شده است که لایه خارجی آن متعلق به بوراید کروم و آلومینیوم است. نتایج پراش پرتو ایکس نیز نشان داد که ابتدا این دو ترکیب بوراید در زمان های کوتاه تر تشکیل می شوند و سپس در زمان های طولانی تر با نفوذ بیشتر اتم های بور به درون سوپرآلیاژ و نفوذ سایر عناصر آلیاژی به بالای نمونه، لایه های دیگر پوشش بورایدی ایجاد می شود. این نتایج با دستاوردهای دیگر پژوهشگران در توافق است [۲۱ و ۲۲].

به منظور بررسی سینتیک تشکیل لایه نفوذی بوراید و همچنین بررسی رفتار توسعه منطقه تحت نفوذ، ضخامت لایه بورایدی و IDZ در زمان های مختلف اندازه گیری شد و نمودار میانگین ضخامت بر حسب زمان در شکل های (۵- الف) و (۵- ب) رسم شد. نتایج نشان می دهد که میانگین ضخامت پوشش بورایدی تا مدت زمان ۴۵ دقیقه با نرخ سریع تری رشد کرده است و سپس در زمان های بیشتر



شکل ۵- الف و ب) تغییرات ضخامت پوشش بورایدی و لایه تحت نفوذ در زمان‌های مختلف، ج و د) برازش مدل سینتیکی بر

تغییرات مربع عمق نفوذ (X^2) برحسب زمان (t)

درجایی که t زمان، x ضخامت پوشش نفوذی و k ثابت معادله است. نتایج حاصل از برازش در جدول (۴) ارائه شده است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) نشان می‌دهد که برازش مدل سینتیکی بر نتایج تجربی به‌خوبی انجام شده است. همان‌طور که از شکل (۵-ج) دیده می‌شود، پوشش بورایدی به‌کمک یک معادله خط در یک بازه زمانی صفر تا ۳۶۰۰ ثانیه قابل برازش است. اما در نمودار تغییرات مربع ضخامت IDZ (شکل ۵-د) می‌توان دو منطقه مجزا با رفتار خطی متصور شد که این به‌معنی تغییر سیستم نفوذ در گذر زمان بوردهی است. پیشتر بر اساس تصاویر ریزساختار از سطح مقطع اشاره شده که در زمان‌های ابتدایی سرعت رشد لایه تحت نفوذ زیاد و سپس کند می‌شود.

$$x \cong \sqrt{D.t} \quad (3)$$

این رابطه ارتباط سینتیکی حاکم بر تشکیل پوشش‌های بورایدی را نشان می‌دهد. با توجه به توان ۰/۵ برای زمان در معادله فوق، می‌توان مشاهده کرد که در مدل‌های توانی رشد، عمق نفوذ ابتدا با سرعت زیاد و سپس با سرعت کمتر افزایش می‌یابد که با نتایج تجربی این پژوهش در توافق است. مطالعات بسیاری در خصوص بررسی سینتیک رشد لایه‌های نفوذی بوراید در زیرلایه‌های مختلف انجام شده است [۲۶ و ۲۷]. بهترین مدل ارائه شده که با اصول تئوری در ارتباط است در رابطه (۴) بیان شده است:

$$k.t = x^2 \quad (4)$$

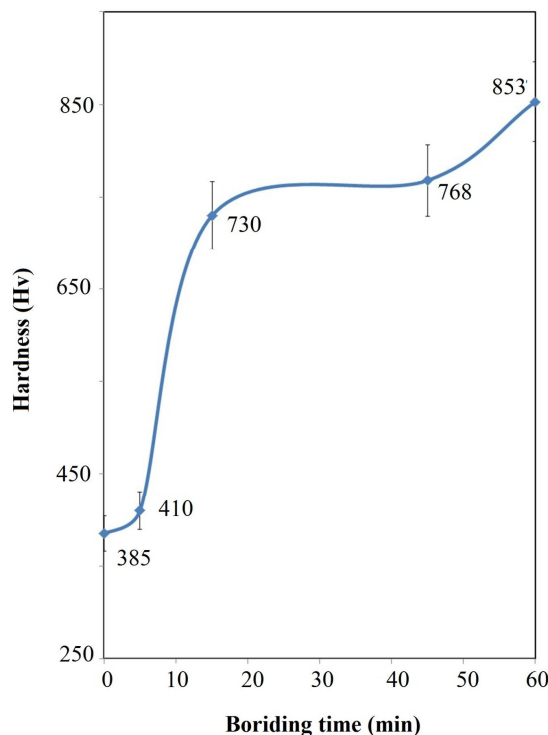
جدول ۴- نتایج برازش مدل سینتیک بوردهی سوپرآلیاژ In-738

پارامتر	نتایج برازش		لایه نفوذی
	$k \times 10^6$	R^2	
واحد	سانتی متر مربع بر ثانیه	-	پوشش بورایدی
-	۰/۰۰۲	۰/۹۶۹	IDZ
بازه ۱	۲/۴۴۱	۰/۹۳۵	
بازه ۲	۰/۴۸۷	۰/۸۸۳	

برازش مدل سینتیک هم نشان می‌دهد که دو بازه زمانی رشد برای منطقه تحت نفوذ می‌توان در نظر گرفت. در منطقه اول که سرعت رشد بیشتر است، نفوذ عناصر آلیاژی که تمایل بیشتری برای تشکیل لایه بورایدی دارند مانند Cr، Al و W موجب رشد لایه تحت نفوذ شده است. در زمان‌های بیشتر سایر عناصر آلیاژی نیز از عمق سوپرآلیاژ به سطح آن در لایه بورایدی نفوذ کرده‌اند. نتایج برازش نشان می‌دهد که مقدار k برای بازه زمانی یک تقریباً پنج برابر این مقدار در بازه دو است. اگر ثابت k را مشابه ضریب نفوذ فرض کنیم، می‌توان گفت که بیشترین ضریب نفوذ در فرایند بوردهی سوپرآلیاژ In-738 مربوط به بازه ابتدایی و عناصری مانند Cr، Al و W است. جالب توجه است که فرایند نفوذ سایر عناصر آلیاژی با ضریب نفوذ بیشتری نسبت به اتم‌های بور انجام می‌شود. به نظر می‌رسد حضور قبلی اتم‌های بور در زمینه سوپرآلیاژ In-738 که رسوبات بورایدی را ایجاد کرده‌اند، به دلیل کاهش شیب غلظتی مانع از نفوذ اتم‌های بیشتر بور به درون سوپرآلیاژ می‌شود.

با تشکیل پوشش بورایدی در سطح سوپرآلیاژ به دلیل حضور انواع ترکیب‌های بورایدی مانند AIB_2 ، Cr_5B_3 ، TiB ، Ni_3B ، W_2B ، Mo_2NiB و غیره انتظار می‌رود که سختی سطح افزایش یابد. تغییرات سختی سطحی سوپرآلیاژ In-738 پس از بوردهی در زمان‌های مختلف در نمودار شکل (۶) رسم شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با بوردهی بسیار کوتاه مدت پنج دقیقه سختی سطح تنها حدود ۶/۵ درصد افزایش یافت. به نظر می‌رسد به دلیل ضخامت بسیار کم و تردی زیاد لایه‌های بورایدی AIB_2 و Cr_5B_3 نتوانسته‌اند در برابر

نیروی فرورونده ویکرز مقاومت کنند و در نهایت سختی بالایی را گزارش نکنند. اما با بوردهی به مدت ۱۵ دقیقه سختی سطح به‌طور چشمگیری افزایش یافت، به‌طوری که سختی سطح سوپرآلیاژ از ۳۸۵ ویکرز به حدود دو برابر افزایش یافت. با مقایسه فازهای تشکیل شده در سطح با نمونه SB-05 می‌توان دریافت که عامل بهبود سختی سطح نوع بوراید نیست، بلکه افزایش ضخامت لایه بورایدی است. با افزایش ضخامت لایه بورایدی مقاومت در برابر تغییر شکل فرورونده ویکرز افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش بیشتر زمان فرایند بوردهی سختی سطح افزایش می‌یابد، اما تغییرات سختی سطح با روند کندی رو به افزایش است. این رفتار متأثر از دو پدیده ترمودینامیک و سینتیک رشد لایه‌های بورایدی به‌طور همزمان است. در زمان‌های کوتاه‌تر بوردهی بورایدهایی مانند AIB_2 ، Cr_5B_3 و .. عامل ایجاد سختی سطح هستند، اما با افزایش زمان و تشکیل انواع دیگر بورایدها (Ni_3B ، W_2B ، Mo_2NiB)، سختی افزایش یافته است. تشکیل بورایدهای گفته شده همراه با ایجاد لایه تحت نفوذ ضخیم‌تر در زیرلایه بورایدی است که موجب افت مقاومت ماده در برابر تغییر شکل می‌شود. لایه تحت نفوذ حاوی مناطق تهی شده از عناصر آلیاژی است، از این‌رو استحکام زیرلایه با افزایش زمان بوردهی کاهش یافته و در برابر تغییرات شکل و باردهی در سطح (آنچه که در آزمون ویکرز هنگام بارگذاری فرورونده انجام می‌شود) مقاومت کمتری خواهد کرد [۲۰]. علاوه بر این با افزایش بیشتر زمان بوردهی تغییرات ضخامت لایه بورایدی و لایه تحت نفوذ چندان نیست (شکل ۵)، از این‌رو سختی ثبت شده نیز چندان



شکل ۶- تغییرات سختی سطح سوپرآلیاژ In-738 و نمونه‌های بوردهی شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۴۵ و ۶۰ دقیقه)

نشان داد که ابتدا ترکیب‌هایی مانند AlB_2 ، Cr_5B_3 و W_2B ایجاد و سپس سایر ترکیبات بورایدی ایجاد شدند. با افزایش زمان بوردهی، ضخامت پوشش بورایدی و IDZ افزایش یافتند. میانگین ضخامت پوشش بورایدی و IDZ پس از ۶۰ دقیقه بوردهی به ترتیب برابر ۲۷/۸ و ۵۹۰ میکرومتر بود. بررسی سینتیک پوشش بورایدی و IDZ مدل نفوذی ارائه شده را تأیید کرد و نشان داد که ایجاد منطقه تحت نفوذ طی دو بازه زمانی انجام می‌شود. بوردهی پس از ۶۰ دقیقه موجب افزایش سختی سطح سوپرآلیاژ In-738 به مقدار حدود ۸۵۳ ویکرز شد.

تغییر نخواهد کرد. به هر حال پس از ۶۰ دقیقه فرایند بوردهی به‌روش پک سمانتاسیون سختی سطح سوپرآلیاژ بیش از حدود ۲/۲ برابر افزایش یافته است، که این به معنی نویدبخش بودن فرایند بوردهی به منظور اصلاح تریبولوژی سوپرآلیاژ In-738 به‌خصوص در فرایندهای دما بالا خواهد بود.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی بوردهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف نشان داد که در فرایند نفوذ اتم‌های بور از سطح به مغز و عناصر آلیاژی از عمق به سطح نفوذ کرده‌اند. نتایج XRD

واژه‌نامه

1. pack cementation
2. Kalling's 2
3. scanning electron microscopy (SEM)
4. energy dispersive spectroscopy (EDS)
5. X-Ray diffraction (XRD)
6. Interdiffusion zone

مراجع

1. Hu, X. B., Zhu, Y. L., and Ma, X. L., "Crystallographic Account of Nano-scaled

- Intergrowth of M_2B -type Borides in Nickel-based Superalloys", *Acta Materialia*, Vol. 68, pp. 70-81, 2014.
2. Sista, V., Kahvecioglu, O., Kartal, G., Zeng, Q. Z., Kim, J. H., Eryilmaz, O. L., and Erdemir, A., "Evaluation of Electrochemical Boriding of Inconel 600", *Surface and Coating Technology*, Vol. 215, pp. 452-459, 2013.
 3. Ueda, N., Mizukoshi, T., Demizu, K., Sone, T., Ikenaga, A., and Kawamoto, M., "Boriding of Nickel by the Powder-pack Method", *Surface and Coating Technology*, Vol. 126, pp. 25-30, 2000.
 4. Gunes, I., and Kayali, Y., "Investigation of Mechanical Properties of Borided Nickel 201 Alloy", *Materials Design*, Vol. 53, pp. 577-580, 2014.
 5. Wang, C., Guo, Y. An, Guo, J., and Zhou, L., "Microstructural Stability and Mechanical Properties of a Boron Modified Ni-Fe Based Superalloy for Steam Boiler Applications", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 639, pp. 380-388, 2015.
 6. Gao, A., Hang, R., Bai, L., Tang, B., and Chu, P. K., "Electrochemical Surface Engineering of Titanium-based Alloys for Biomedical Application", *Electrochimica Acta*, Vol. 271, pp. 699-718, 2018.
 7. Ashrafzadeh, F., and Toroghinezhad, M. R., "Comparison of Carburizing and Boronizing Processes on Mechanical and Wear Properties of PM Parts", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 17, No. 1, pp. 177-186, 1998 (In Farsi).
 8. Bose, S., Ford Robertson, S., and Bandyopadhyay, A., "Surface Modification of Biomaterials and Biomedical Devices using Additive Manufacturing", *Acta Biomaterialia*, Vol. 66, pp. 6-22, 2018.
 9. Esfahani, H., Dabir, F., Taheri, M., Sohrabi, N., and Toroghinejad, M. R., "Sol-gel Derived Hydroxyapatite Coating on $TiB_2/TiB/Ti$ Substrate", *Surface Engineering*, Vol. 28, pp. 526-531, 2012.
 10. Shahriari, F., Ashrafzadeh, F., and Saatchi, A., "Formation Mechanism of Titanium Diffusion Coating on Nickel-Based Superalloy B-1900", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 31, No. 2, pp. 13-22, 2012 (In Farsi).
 11. Kulkan, M., Makuch, N., Dziarski, P., and Piasecki, A., "A Study of Nanoindentation for Mechanical Characterization of Chromium and Nickel Borides' Mixtures Formed by Laser Boriding", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 6083-6094, 2014.
 12. Johnston, J. M., Matthew, J., and Shane A. C., "Plasma Boriding of a Cobalt-chromium Alloy as an Interlayer for Nanostructured Diamond Growth", *Applied Surface Science*, Vol. 328, pp. 133-139, 2015.
 13. Aytekin, H., and Akcin, Y., "Characterization of Borided Incoloy 825 Alloy", *Materials Design*, Vol. 50, pp. 515-521, 2013.
 14. Torun, O., and Celikyurek, I., "Boriding of Diffusion Bonded Joints of Pure Nickel to Commercially Pure Titanium", *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 1830-1834, 2009.
 15. Sivakumar, B., Singh, R., and Pathak, L. C., "Corrosion Behavior of Titanium Boride Composite Coating Fabricated on Commercially Pure Titanium in Ringer's Solution for Biointerface Applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 48, pp. 243-255, 2015.
 16. Fan, Z., Miodownik, A. P., Chandrasekaran, L., and Ward-Close, M., "Young's Moduli of In-situ Ti/TiB Composites Obtained by Rapid Solidification Processing", *Journal Materials Science*, Vol. 29, No. 4, pp. 1127-1134, 1994.
 17. Souri, M. H., Ashrafzadeh, F., and Salehi, M., "Boronizing of Fundamental Industrial Picas of Country", *Second National Surface Engineering Seminar*, Tehran University, 1997 (In Farsi).
 18. Tokunaga, T., Nishio, K., Ohtani, H., and Hasebe, M., "Phase Equilibria in the Ni-Si-B System", *Materials Transaction*, Vol. 44, No. 9, pp. 1651-1654, 2003.
 19. Hamidi, S., Rahimipour, M. R., Eshraghi, M. J., Hadavi, S. M. M., and Esfahani, H., "Kinetics and Microstructural Investigation of High-temperature Oxidation of IN-738LC Super Alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26, pp. 563-570, 2017.
 20. Zhang, B., Sheng, G., Jiao, Y., Gao, Zh., Gong, X., Fan, H., and Zhong, J., "Precipitation and Evolution of Boride in Diffusion Affected Zone of TLP Joint of Mar-M247 Superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 695, pp. 3202-3210, 2017.
 21. Liu, Y., Wang, J., Mao, M. K. F., Li, J., Wang, G., He, Sh., Gao, H., and Sun, B., "Microstructure Evolution and Mechanical Performance of Nickel Based Superalloy C1023 at Elevated Temperatures", *Materials Characterization*, Vol. 138, pp. 174-185, 2018.
 22. Gunes, I., Keddari, M., Chegroune, R., and Ozcat, M., "Growth Kinetics of Boride Layers Formed on 99.0% Purity Nickel", *Bulletin Materials Science*, Vol. 38, p. 1113, 2015.
 23. Sarman, B., Tikekar, N., Chandran, M., and Ravi, K. S., "Kinetics of Growth of Superhard Boride Layers During Solid State Diffusion of Boron Into Titanium", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6795-6805, 2012.
 24. Ebrahimi, A., Esfahani, H., Fattah-alhosseini, A., Imantalab, O., "In-vitro Electrochemical Study of TiB/TiB_2 Composite Coating on Titanium in Ringer's Solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 765, pp. 826-834, 2018.
 25. Xie, F., and Sun, L., "A Novel Approach to Achieve Thick Single Phase Fe_2B Coating by Alternating Current Field Enhanced Pack Boriding", *Physica Procedia*, Vol. 50, pp. 88-93, 2013.

26. Cheng, J., Yi, S., and Park, J. S., "Simultaneous Coating of Si and B on Nb-Si-B Alloys by a Halide Activated Pack Cementation Method and Oxidation Behaviors of the Alloys with Coatings at 1100 °C", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 644, pp. 975-981, 2015.
27. Hattori, M., Goto, N., Murata, Y., Koyama, T., and Morinaga, M., "Diffusion of Refractory Elements in Ni-Al-X (X:Re,W) Ternary Alloys", *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 2, pp. 163-166, 2005.