

ایجاد و ارزیابی رفتار اکسیداسیون پوشش زیر کونیا- آلومیناید بر آلیاژ پایه نیکلی

فرهاد شهریاری نوگورانی^{۱*}، مهدی صفری^۱، مهرعلی تقی پور^۲ و علی عاطفی^۲

۱- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

۲- دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۳/۱۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷)

چکیده- کاربردهای عملی پوشش‌های سد حرارتی شامل لایه پیوندی آلومیناید، به دلیل چسبندگی کم پوسته اکسیدی به پوشش آلومیناید تحت تأثیر تنش‌های حرارتی، محدود شده است. با توجه به اثرات مثبت عناصر اکسیژن دوست یا اکسیدهای آنها بر خواص اکسیداسیون دمای بالا، در پژوهش حاضر زیر کونیا به یک پوشش آلومینایدی افزوده شد. به این منظور، لایه‌ای از کامپوزیت نیکل- زیر کونیا در حمام واتس بر سطح زیر لایه پایه نیکلی به کمک آبکاری الکتریکی اعمال شد. در ادامه آلومینیوم دهی مطابق با روش رایج دومرحله‌ای در دو دمای ۷۶۰ و ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مشخصه‌یابی ریزساختار پوشش‌ها بلافاصله پس از پوشش‌دهی و پس از اکسیداسیون چرخه‌ای، هر چرخه پنج ساعت در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی توزیع انرژی و پراش پرتو ایکس انجام شد. نتایج نشان داد که ریزساختار سه‌گانه معمول پوشش‌های آلومینایدی ساده با اکتیویته بالا، در زیر لایه رسوب الکتریکی نیکل- زیر کونیا اولیه تشکیل شده و این لایه نیز پس از فرایند آلومینیوم دهی به فاز متخلخل NiAl تقریباً خالص تبدیل شده است. مقاومت به اکسیداسیون پوشش اصلاح شده با زیر کونیا، با وجود لایه سطحی متخلخل، به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت.

واژه‌های کلیدی: پوشش آلومینایدی، آبکاری کامپوزیتی، ریزساختار، زیر کونیا، اکسیداسیون چرخه‌ای.

Formation and Evaluation of Oxidation Behavior of Zirconia- Aluminide Coating on Nickel- Based Alloy

F. Shahriari Nogorani^{1*}, M. Safari¹, M. A. Taghipoor² and A. Atefi²

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

2- Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University- Khomeinishahr Branch, Isfahan, Iran.

Abstract: Practical applications of thermal barrier coatings with aluminide bond-coats are limited due to oxide scale spallation of the aluminide coating under applied thermal stresses. Considering the positive effects of oxygen-active elements or their oxides on the high temperature oxidation behavior, in this research zirconia was introduced into an aluminide coating. For this purpose, a Watts type bath was used to electroplate a layer of Ni-ZrO₂ composite on a Ni-based substrate. Aluminizing was performed using the conventional two-step process at 760 and 1080 °C. Microstructural characterization of coatings in the as-coated conditions and after cyclic oxidation via 5-hour cycles at 1050 °C was performed using electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometry. The results showed that the general three-zone microstructure of the simple

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

high activity aluminide coatings develops below the pre-deposited nickel-zirconia layer and latter converts to a nearly un-alloyed porous NiAl. In spite of its porous surface layer, the zirconia modified coating has a higher oxidation resistance than the unmodified aluminide coating.

Keywords: Aluminide coating, Composite electroplating, Microstructure, Zirconia, Cyclic oxidation.

۱- مقدمه

ایجاد پوشش آلومینایدی عبارت است از: تشکیل یک ترکیب بین فلزی حاوی مقدار کافی آلومینیوم بر سطح فلزات و آلیاژها. منظور از مقدار کافی، غلظتی از آلومینیوم است که با توجه به سیستم آلیاژی داده شده، برای تشکیل پوسته محافظ اکسید آلومینیوم و تثبیت آن در یک دوره زمانی طولانی کافی باشد. کاربرد عمده پوشش‌های آلومینایدی در مهندسی سطح قطعات توربین‌های گازی است، جایی که معمولاً بر سطح قطعات پایه-نیکل اعمال می‌شوند و حاصل آن ایجاد لایه‌ای از آلومیناید نیکل بر سطح است که مقاومت کم‌نظیری در برابر اکسیداسیون ارائه می‌کند. به علت کاربردهای متنوع توربین‌های گازی در صنایع حمل‌ونقل (هواپیمای جت، بالگرد و برخی شناورهای دریایی)، صنایع نفت و گاز (تقویت فشار سیال) و صنایع نیروگاهی، تعداد قطعات نیازمند پوشش‌های آلومینایدی و در نتیجه اهمیت صنعتی این پوشش بسیار زیاد است. به‌طور کلی، اگر در یک کاربرد دمای بالا برای قطعاتی از جنس آلیاژهای پایه آهن، نیکل یا کبالت، افزایش مقاومت در برابر خوردگی دمای بالا در محدوده ۶۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مدنظر باشد، آنگاه می‌توان از پوشش آلومینایدی بهره گرفت. روش صنعتی اعمال پوشش‌های آلومینایدی فرایند سمانتاسیون جعبه‌ای^۱ (به عبارت دیگر فرایند مخلوط پودری) است که در آن نرخ نفوذ در حالت جامد تعیین‌کننده سینتیک تشکیل پوشش است. پوشش حاصل بسته به چگونگی کنترل فرایند می‌تواند تا بیش از ۱۰۰ میکرومتر ضخامت داشته باشد و به‌علت فرایند نفوذی مورد استفاده، دارای چسبندگی عالی و یکنواختی ضخامت بسیار خوب است [۱].

ترکیب بین فلزی β -NiAl حاصل از پوشش آلومیناید بر قطعات پایه نیکل، خواص خوردگی و حرارتی بسیار مطلوبی

دارد. این ترکیب قادر است برای مدت طولانی پوسته محافظ اکسید آلومینیوم را بر سطح خود تثبیت کند و با توجه به صرفه اقتصادی نسبی، سال‌های متمادی بدون رقیب در صدر جدول پوشش‌های محافظ قطعات داغ توربین قرار داشته است [۲]. اما پیشرفت‌های صنعتی انتظارات از این پوشش‌ها را نیز بالا برده و به‌عنوان نمونه در شرایط جدید لازم است که پوشش‌های آلومینایدی در برابر محیط‌های خورنده مخلوط (اکسیژن به‌همراه یکی یا بیشتر از خورنده‌های گوگرد، کربن، هالوژن) و شرایط چرخه حرارتی شدید مقاوم باشند. از سوی دیگر، به‌علت کاربرد پوشش‌های آلومینایدی به‌عنوان پوشش پیوندی در سیستم‌های پوشش جدیدتر سد حرارتی^۲، حتی ناهمواری‌های میکروسکوپی ایجاد شده بر سطح پوسته اکسید آلومینیوم رشد یافته روی پوشش آلومینایدی نیز اهمیت بالایی یافته است، زیرا وجود این ناهمواری‌های سطحی^۳ می‌تواند لایه ضخیم سرامیکی سوار شده بر پوسته اکسید آلومینیوم را جدا کند. در واقع با توجه به آنکه پوسته اکسید آلومینیوم عامل اصلی چسبندگی لایه سرامیکی عایق رویی (زیرکونیای پایدار شده با ایتریا) به پوشش پیوندی است، ناهموار شدن آن موجب جدایش لایه سرامیک عایق خواهد شد [۳]. به این ترتیب، در چند دهه اخیر، پژوهش‌های متعددی در زمینه چگونگی بهبود خواص پوشش‌های آلومینایدی از جنبه‌های مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون صورت گرفته است. بخش عمده این پژوهش‌ها بر ارزیابی اثر عناصر مختلف بر رفتار پوشش آلومیناید متمرکز بوده است. عناصری از دسته‌های مختلف جدول تناوبی مانند عناصر پوسته‌ساز کروم [۴] و سیلیسیم [۵]، فلزات نجیب پلاتین [۶] و پالادیم [۷]، عناصر اکسیژن‌دوست^۴ سریم [۸]، لانتانیم [۹]، ایتریوم [۱۰]، زیرکونیم [۱۱]، هافنیم [۱۲] و تیتانیم [۱۳] و عناصر دیرگداز ایریدیم [۱۴] و تنگستن [۱۵] مورد

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ IN738LC بر حسب درصد وزنی [۲۰]

نیکل	کبالت	کروم	تیتانیوم	آلومینیوم	مولیبدن	تنگستن	تانالوم
کمینه	باقیمانده	۱۵/۷	۳/۲	۳/۲	۱/۵	۲/۴	۱/۵
بیشینه	باقیمانده	۱۶/۳	۳/۷	۳/۷	۲	۲/۸	۲

ادامه جدول ۱

نیوبیوم	کربن	زیرکونیوم	بور	گوگرد	سیلیسیوم	منگنز	آهن
کمینه	۰/۰۹	۰/۰۳	۰/۰۰۷	-	-	-	-
بیشینه	۰/۱۳	۰/۰۸	۰/۰۱۲	۰/۰۱۵	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۵

می‌کند و به همین خاطر تکرارپذیری نتایج مثبت استفاده از این عناصر با تردید روبه‌رو می‌شود. بنابراین با وجود آنکه ادعا شده است عملکرد پوشش‌های آلومیناید حاوی عناصر اکسیژن‌دوست با پلاتین-آلومینایدها قابل مقایسه است [۱۷]، لیکن فرایندهای تجاری اعمال این پوشش‌ها بسیار نادر است [۱۹].

با توجه به سابقه بهبود قابل توجه خواص اکسیداسیون پوشش‌های آلومینایدی با افزودن عنصر اکسیژن‌دوست زیرکونیوم [۱۹]، هدف از این مقاله وارد کردن زیرکونیا به پوشش آلومینایدی از طریق رسوب‌دهی الکتریکی کامپوزیتی نیکل-زیرکونیا بر آلیاژ پایه نیکلی قبل از فرایند آلومینیوم‌دهی است. پوشش حاصل پس از مشخصه‌یابی ریزساختاری از نظر مقاومت به اکسیداسیون چرخه‌ای با پوشش آلومیناید ساده مقایسه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

آلیاژ ریختگی IN738LC (جدول ۱ [۲۰]) به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. قطعات مستطیلی کوچک $۱۰ \times ۱۰ \times ۴$ میلی‌متری توسط سیم‌برش از ریشه یک پره توربین جدا شد و پس از صاف کردن سطح با سنباده‌های شماره ۸۰ تا ۶۰۰ با استون تمیز شده و پوشش داده شدند. با توجه به درصد بالای کروم در زیرلایه و تشکیل پوسته رویین بر سطح، به‌منظور آماده‌سازی سطح برای پذیرش پوشش رسوب الکتریکی، از حمام وود استفاده شد. حمام وود شامل ۲۴۰ گرم بر لیتر کلرید

بررسی قرار گرفته‌اند، اما تنها تعداد اندکی از آنها به فرایندهای صنعتی راه یافتند. مهم‌ترین عناصر اصلاح‌کننده خواص پوشش‌های آلومینایدی به‌ترتیب عبارت‌اند از: پلاتین، کروم و سیلیسیم که به‌ترتیب در پوشش‌های تجاری RT 22، PWA 70-73 و SermaLoy J استفاده شده است [۱۶]. در حال حاضر مرغوب‌ترین و البته گران‌قیمت‌ترین پوشش آلومینایدی تجاری، پوشش آلومیناید اصلاح‌شده با پلاتین یا پلاتین-آلومیناید است. پلاتین هزینه ایجاد یک پوشش آلومینایدی را دو تا سه برابر و عمر آن را تا سه برابر افزایش می‌دهد [۱۷]. می‌توان پوشش پلاتین-آلومیناید را به‌عنوان یک مرجع مقایسه برای ارزیابی سایر پوشش‌های آلومیناید اصلاح‌شده در نظر گرفت.

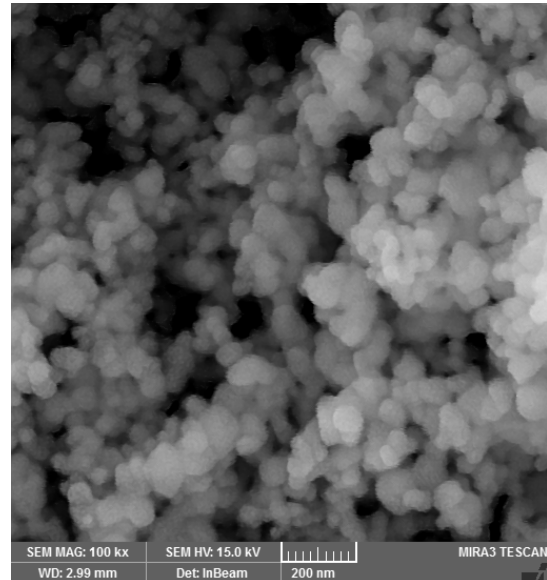
در سال‌های اخیر اثر عناصر اکسیژن‌دوست بر رفتار دمای بالای پوسته‌های محافظ همواره جزء موضوعات اصلی پژوهش‌های حوزه آلیاژهای دما بالا بوده است [۱۸]. مقدار کوچکی (کمتر از یک درصد وزنی) از این عناصر آثار بزرگی بر رفتار سیستیکی جوانه‌زنی و رشد پوسته، مشخصات فصل مشترک پوسته-آلیاژ، مکانیزم رشد و ریزساختار پوسته اکسیدی محافظ دارد. اگر چه اندک بودن این مقدار متضمن صرفه اقتصادی است، اما از سوی دیگر اثر عوامل مختلف بر مقدار بهینه عنصر اکسیژن‌دوست مانند نوع و منبع عنصر اکسیژن‌دوست (فلز یا اکسید)، توزیع و تحرک عنصر در ریزساختار آلیاژ و محتوای عنصر اکسیژن‌دوست را تشدید

برابر ۱۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. قبل از انجام رسوب‌دهی، محلول به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه توسط چرخش مغناطیسی هم‌زده شد و قبل از استفاده به مدت ۳۰ دقیقه توسط امواج مافوق صوت متلاطم شد. با کنترل زمان آبکاری، طیفی از ضخامت‌ها حاصل شد و نمونه‌های با ضخامت لایه آبکاری ۱۵ تا ۲۰ میکرومتر برای آلومینیوم‌دهی انتخاب شد.

فرایند آلومینیوم‌دهی نفوذی به‌روش سمانتاسیون جعبه‌ای در مخلوطی از پودرهای آلومینیوم (۱۵ درصد)، کلرید آمونیوم (۲ درصد) و آلومینا به‌مدت دو ساعت در ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و سپس نمونه‌ها از مخلوط خارج و به مدت چهار ساعت در ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد آیل نفوذی شدند. این فرایند مشابه فرایند آلومینیوم‌دهی دو مرحله‌ای رایج در صنعت توربین گازی است که منجر به رشد به داخل لایه آلومیناید می‌شود و به این صورت لایه میانی نیکل-زیرکونیا را دربر گرفته و به اصطلاح آن را ساندویچ می‌کند. به منظور مقایسه و تحقیق اثر زیرکونیا، با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرهای پوشش‌دهی، پوشش آلومیناید بر لایه میانی نیکل بدون زیرکونیا نیز ایجاد شد.

ارزیابی رفتار اکسیداسیون چرخه‌ای نمونه‌ها در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۰ چرخه پنج ساعتی انجام شد. از بوته‌های آلومینایی برای انتقال نمونه‌ها به کوره استفاده شد. نمونه‌ها به نحوی به دیواره داخلی بوته تکیه داده شد که هوا بتواند در اطراف آن جریان یابد. ابتدا بوته‌های خالی به مدت سه ساعت در دمای آزمون قرار گرفتند تا آلودگی‌های فرار در صورت وجود، از بین بروند. پس از هر چرخه جرم نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شد (در چرخه اول نمونه‌ها هر یک ساعت وزن شدند).

مشخصه‌یابی ریزساختاری پوشش‌ها و محصولات اکسیداسیون به‌کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM model Vega-Tescan) مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی^۶ و پراش پرتو ایکس^۷ (XRD model Bruker V8) انجام شد.



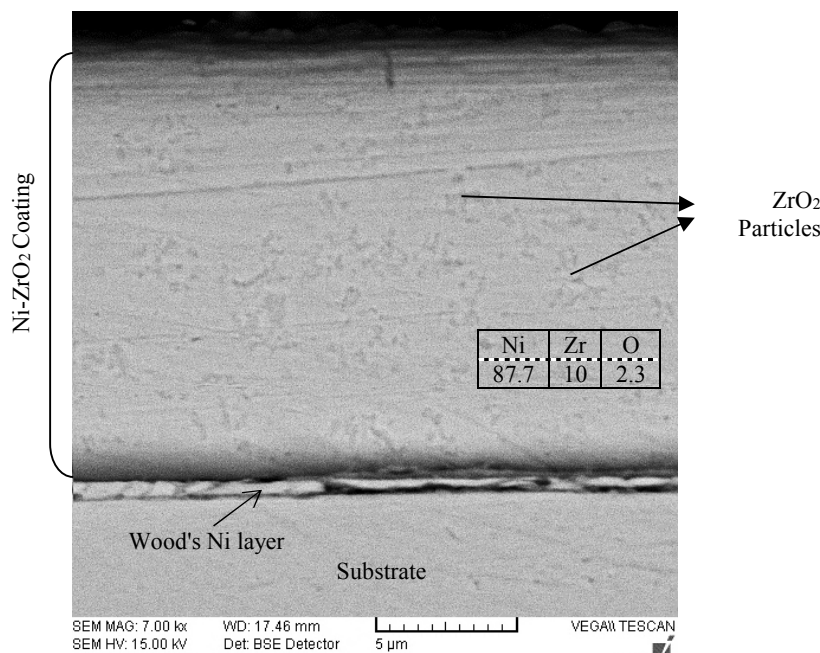
شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ثانویه^۵ از مورفولوژی پودر نانوزیرکونیای مورد استفاده (SEM-SE)

جدول ۲- شرایط آبکاری نیکل-زیرکونیا در حمام واتس

نیکل سولفات (گرم بر لیتر)	۳۲۰
نیکل کلراید (گرم بر لیتر)	۴۰
اسید بوریک (گرم بر لیتر)	۵۰
سدیم دو سولفات (گرم بر لیتر)	۰/۱
چگالی جریان (آمپر بر دسی متر مربع)	۲
دما (درجه سانتی‌گراد)	۵۰ ± ۵
pH	۳/۵
زمان (دقیقه)	۱۵
سرعت چرخش (دور بر دقیقه)	۳۰۰

نیکل و ۱۲۵ میلی‌لیتر بر لیتر هیدروکلریک اسید است و قادر است یک لایه نازک و چسبنده نیکل بر سطح اعمال کند که به‌عنوان مقدمه رسوب بعدی مورد استفاده قرار گیرد [۲۱].

آبکاری نیکل کامپوزیتی به‌کمک سدیم دودسیل سولفات (به‌عنوان افزودنی ممانعت‌کننده از به‌هم پیوستن نانوذرات) و تلاطم حاصل از هم‌زدن مغناطیسی در حمام واتس انجام شد (جدول ۲). مقدار نانوذرات زیرکونیا (اندازه میانگین ۴۰ نانومتر - شکل ۱) در حمام آبکاری پس از تعدادی آزمایش مقدماتی



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برگشتی^۹ (SEM-BSE) از مقطع پوشش آبکاری Ni-ZrO₂ بر آلیاژ IN738LC (جدول نتایج طیفسنجی پراکندگی انرژی پوشش، برحسب درصد اتمی داده شده است).

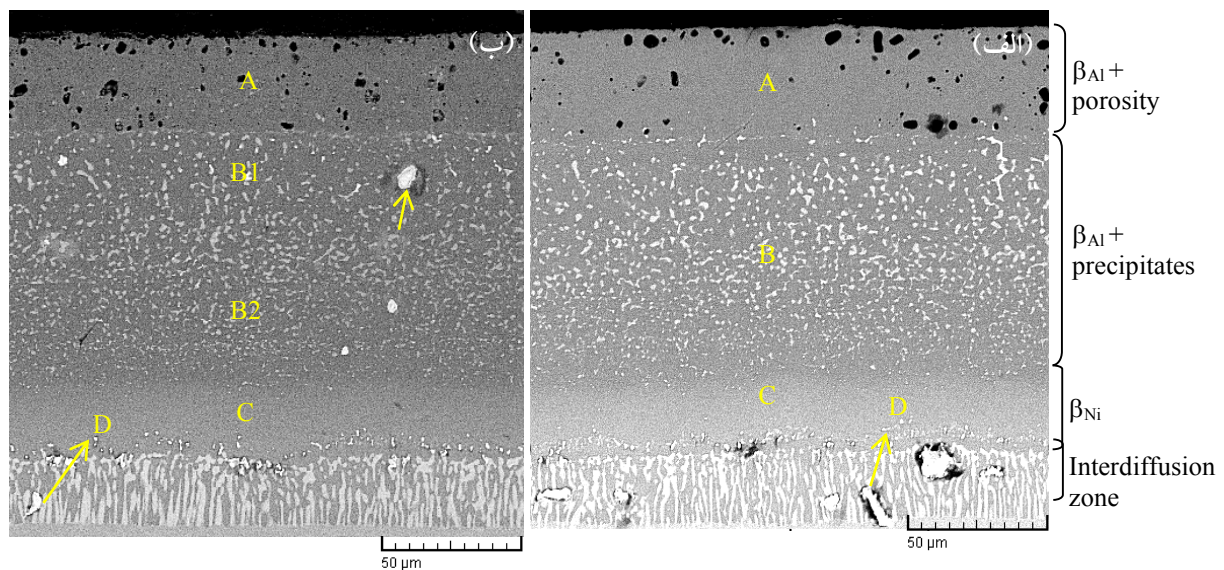
۳- بحث و نتایج

۳-۱- مشخصه‌یابی ریزساختاری

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برگشتی مقطع پوشش رسوب الکتریکی کامپوزیتی Ni-ZrO₂ در شکل (۲) نشان داده شده است. جدول نشان داده شده در شکل نیز ترکیب شیمیایی مقطع پوشش را نشان می‌دهد. ذرات زیرکونیا به خوبی در مقطع پوشش توزیع شده‌اند. ضخامت این پوشش حدود ۱۵ میکرومتر است و ذرات زیرکونیا در آن تا اندازه‌ای به یکدیگر متصل شده‌اند. لایه نازکی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه ایجاد شده (نیکل) که مربوط به مرحله آماده‌سازی زیرلایه است. در مرحله آماده‌سازی به منظور حذف لایه پسیو از حمام وود استفاده شد که این حمام به علت حضور کلرید نیکل مقداری نیکل را بر سطح رسوب داده است. اتصال لایه کامپوزیتی Ni-ZrO₂ در مرحله بعدی به علت حضور این لایه نیکل بهبود می‌یابد.

مقطع پوشش نهایی حاصل از آلومینیوم‌دهی نمونه نشان داده شده در شکل (۲)، در شکل (۳) نشان داده شده است.

مقطع نمونه کاملاً مشابه اما فاقد ذرات زیرکونیا نیز در شکل (۳) ارائه شده است. ریزساختارهای نشان داده شده در دو شکل (۳-الف) و (۳-ب) بسیار مشابه هستند و هر دو صرف‌نظر از منطقه متخلخل سطحی، سه منطقه رایج پوشش‌های آلومیناید اکتیویته بالای دو مرحله‌ای را نشان داده‌اند. این سه منطقه از سطح به عمق شامل منطقه پر رسوب (زمینه NiAl غنی از آلومینیوم حاوی رسوبات کروم‌دار)، منطقه بدون رسوب (زمینه NiAl غنی از نیکل تقریباً عاری از رسوبات کروم‌دار) و منطقه تداخل نفوذی در فصل مشترک پوشش - زیرلایه هستند [۲۲]. فاز Ni₂Al₃ نیز پس از مرحله اول فرایند آلومینیوم‌دهی (دمای ۷۶۰ درجه سانتی‌گراد) تشکیل می‌شود اما چون خواص مکانیکی مناسبی ندارد در عملیات نفوذی بعدی (مرحله دوم آلومینیوم‌دهی در ۱۰۸۰ درجه سانتی‌گراد) آن را به NiAl تبدیل می‌کنند. لایه نیکل - آلومینیوم غنی از نیکل نیز یک لایه جدید است که پس از خروج از مخلوط پودر و در مرحله عملیات نفوذی با تأمین نیکل از زیرلایه و تأمین آلومینیوم از Ni₂Al₃ (تشکیل شده در مرحله اول آلومینیوم‌دهی) به وجود می‌آید [۲ و ۲۲].



شکل ۳- نتایج مشخصه‌یابی و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برگشتی از مقطع پوشش‌ها؛ الف) لایه آلومیناید بر لایه میانی نیکل و ب) لایه آلومیناید بر لایه میانی $Ni-ZrO_2$ (βNi: فاز NiAl غنی از نیکل، βAl: فاز NiAl غنی از آلومینیوم، پیکان به فازهای کاربیدی اشاره می‌کند).

جدول ۳- ترکیب شیمیایی مناطق مختلف پوشش‌های مورد بررسی بر حسب درصد اتمی (متناظر با شکل ۳)

آلومینیوم	نیکل	کروم	کبالت	تیتانیوم	مولیبدن	تنگستن	نیوبیوم	تانتالم	زیرکونیوم	اکسیژن		
۵۴/۲	۴۱/۶	۲/۳	۱/۹	-	-	-	-	-	-	-	A	
۵۲/۷	۳۳/۶	۷/۹	۳/۶	۰/۷	۰/۶	۰/۲	۰/۳	۰/۳	-	-	B	پوشش آلومیناید
۳۲/۱	۵۲/۱	۶/۹	۵/۴	۳/۴	-	-	-	-	-	-	C	اصلاح نشده
				۵۱/۹			۲۶	۲۲/۱			D	
۵۴/۱	۴۰/۳	۳/۳							۰/۲	۲/۱	A	
۵۰/۳	۴۲/۹	۵/۷							۱	< ۰/۱	B1	پوشش آلومیناید
۴۶/۵	۳۵/۹	۱۰/۴	۴/۴	۱/۳	۰/۸	۰/۳			< ۰/۱	۰/۳	B2	اصلاح شده با
۳۳/۹	۵۲/۲	۵/۵	۴/۶	۲/۴	۰/۴				۰/۴	۰/۶	C	زیرکونیا
۱۵	۱۰/۸	۳/۲	۲/۴	۴۱/۶		۱/۷	۱۴	۱۰/۶	۰/۳	۰/۳	D	

حین آلومینیوم‌دهی در دمای بالا فرصت بازآرایی و ادغام به صورت تخلخل را خواهد یافت.

تشکیل تخلخل تحت شرایطی می‌تواند به پدیده کرکندال نیز مرتبط باشد. در پدیده کرکندال، عدم توازن بین دو نفوذکننده توسط جریان بالک هم‌جهت با نفوذکننده آهسته‌تر جبران می‌شود (که نشانه آن حرکت نشانگرها به درون عنصر با

نتایج آنالیز شیمیایی مناطق مختلف در جدول (۳) تشکیل این مناطق را تأیید می‌کند. بنابراین می‌توان منطقه متخلخل سطحی را تبدیل یافته لایه رسوب الکتریکی نیکل دانست. با توجه به آنکه فرایند رسوب الکتریکی در دمای پایین انجام می‌شود، هر گونه فضای خالی که در هنگام چیدمان واحدهای ساختاری آن ایجاد شده باشد (مانند حبس هیدروژن متصاعد شده در کاتد)،

سرعت نفوذ بالاتر است) و در صورت وجود مشکل در جریان بالک، جاهای خالی در سمت عنصر با سرعت نفوذ بالاتر ایجاد می‌شود. اگر نشانگرهای نفوذ روی سطح لایه رسوب الکتريکی نیکل فرض شوند ممکن است جاهای خالی در مسیر خروج از سطح در مکان‌هایی تجمع کرده و منجر به جوانه‌زنی حفرات شده باشند. به‌عنوان مثال، ممکن است در لایه رسوب الکتريکی محل‌های ترجیحی برای جوانه‌زنی حفرات وجود داشته باشد. البته این موارد بر شواهد استوار نیست اما چون تشکیل تخلخل در هر دو حالت با ذرات زیرکونیا و بدون ذرات زیرکونیا به‌طور مشابهی رخ داده ممکن است مصداق داشته باشد.

افزایش حجم نیز ممکن است دلیل ایجاد تخلخل باشد. افزایش حجم به‌دلیل ورود اتم‌های آلومینیوم ایجاد شده اما هر کدام از این اتم‌ها پس از ورود، در یک شبکه مکعبی آلومیناید قرار می‌گیرند که برای تشکیل تنها به یک اتم نیکل نیاز دارد درحالی که شبکه قبلی (نیکل مکعبی با وجوه مرکز پر) با چهار اتم نیکل تشکیل شده بود. این موضوع موجب انبساط قابل توجهی می‌شود. این موضوع با توجه به مشاهده افزایش قابل توجه ضخامت لایه آبکاری پس از آلومینیوم‌دهی (از ۱۵ تا ۲۰ میکرومتر به حدود ۴۰ میکرومتر در منطقه A شکل (۳-الف) و (۳-ب) دور از واقعیت نیست. عامل این افزایش حجم را می‌توان در استحاله زیر یافت (داده‌های مورد نیاز از مرجع [۲۳] استخراج شده‌اند):

۱ unit cell of Ni (from Ni-ZrO₂ layer) + ۴ atoms Al (from the pack) = ۴ unit cell of NiAl

$$\Delta V = \frac{4 \times 2/8^3 - 1 \times 3/5^3}{3/5^3} \times 100 \approx 105\%$$

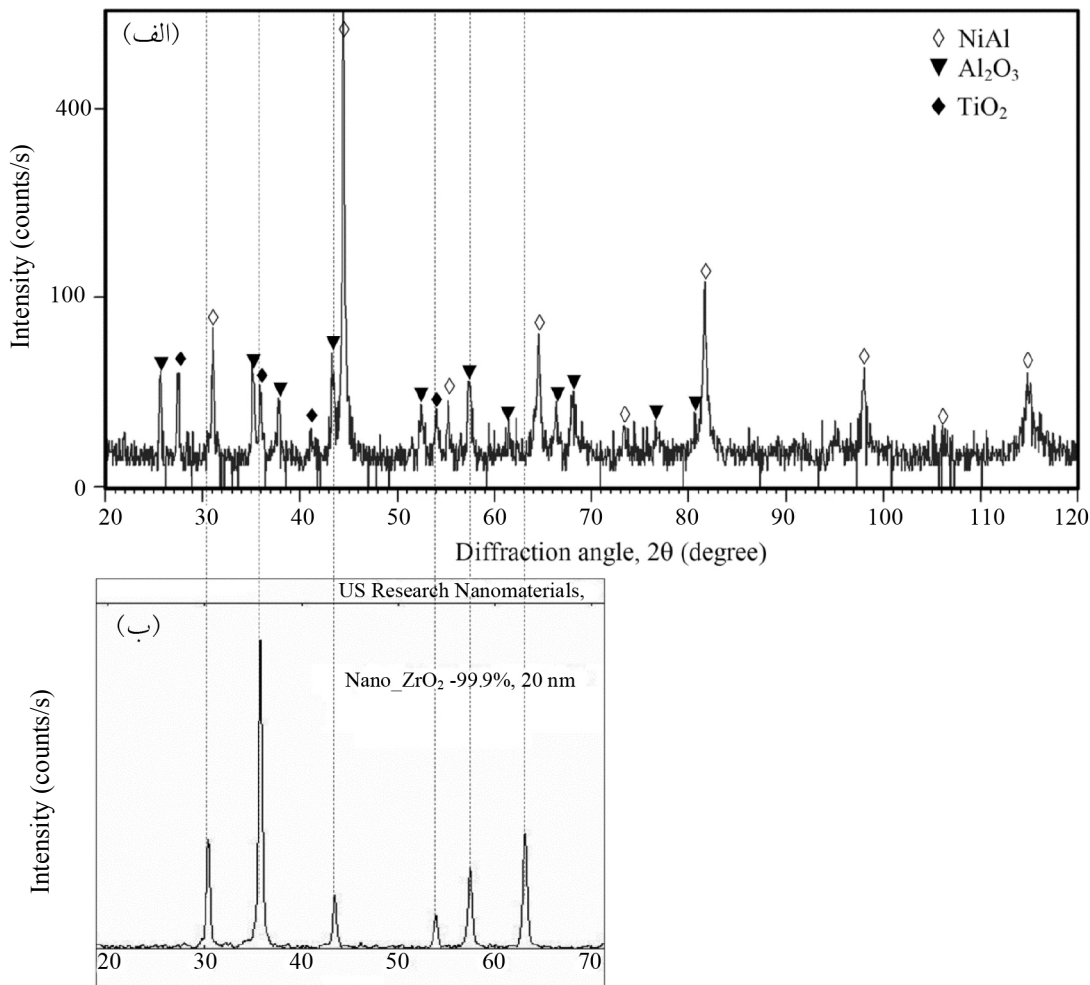
بنابراین افزایش حجم بیش از ۱۰۰ درصدی در هنگام تشکیل پوشش، عامل مؤثری در افزایش ضخامت و ایجاد تخلخل در سطح به‌شمار می‌رود.

نکته دیگری که باید توضیح داده شود این است که به چه علت لایه میانی تقریباً ممانعتی برای دسترسی آلومینیوم به زیرلایه ایجاد نکرده است؟ برای پاسخ باید به اهمیت مسیرهای نفوذ سریع در لایه آبکاری توجه کرد. دانه‌های لایه آبکاری

به‌ویژه پس از تقویت با ذرات فاز ثانویه معمولاً بسیار ریز هستند (گاه تا کمتر از ۳۰ نانومتر) [۲۴] و مرزخانه‌های فراوان ایجاد شده مسیرهای متعددی برای نفوذ و دسترسی آلومینیوم به زیرلایه فراهم می‌کنند.

با توجه به جدول (۳)، زیرکونیم موجود در لایه سطحی پوشش (منطقه A) کمتر از یک درصد اتمی و بنابراین در حد بهینه [۲۵] برای اصلاح رفتار اکسیداسیون است. اما این مقدار با توجه به نتایج آنالیز سایر مناطق شکل (۳-ب) ممکن است تا حدی کمتر از واقعیت اندازه‌گیری شده باشد. در واقع تحرک ذرات زیرکونیا به‌همراه جریان نفوذ به داخل اتم‌های آلومینیوم به مناطق پایین‌تر یعنی مناطق B1، B2، و C در هنگام آلومینیوم‌دهی محتمل به‌نظر نمی‌رسد از سوی دیگر ممکن است ذرات زیرکونیا با توجه به کوچکی اندازه‌شان توانسته باشند در پوشش آلومیناید حل شده و به فازهای دیگری مانند فازهای سه‌تایی آلومینیوم-زیرکونیم-نیکل تبدیل شده باشند [۲۶]. در حالت اخیر تجمع نسبی مشاهده شده عنصر زیرکونیم در منطقه B1 قابل توجه خواهد بود. الگوی پراش تهیه شده از سطح نمونه با لایه میانی حاوی زیرکونیا در شکل (۴-الف) نشان داده شده است. الگوی پراش مربوط به نانوذرات زیرکونیا (بر اساس داده‌های تأمین‌کننده پودر) نیز به‌منظور مقایسه در شکل (۴-ب) ارائه شده است. در این الگو فاز عمده پیشنهادی NiAl است و قله‌های فازی فرعی از فازهای اکسیدی آلومینیوم و تیتانیوم نیز پیشنهاد شده است که با توجه به ترکیب شیمیایی منطقه A (جدول ۳) قابل قبول هستند. با توجه به امکان دسترسی اکسیژن به سطح نمونه در هنگام پوشش‌دهی و دمای بالای آلومینیوم‌دهی، تشکیل مقداری از این اکسیدها منطقی به‌نظر می‌رسد. عنصر تیتانیوم تمایل ویژه‌ای به حضور در محصولات اکسیداسیون دارد. حتی در زیرلایه‌هایی که مقدار کمتری تیتانیوم دارند نیز فاز اکسید تیتانیوم در محصولات اکسیدی تشخیص داده شده است [۲۷]. علت این موضوع نیز پایداری بسیار بالای اکسید تیتانیوم است که نزدیک پایداری اکسید آلومینیوم است و می‌تواند با آن رقابت کند.

اکسید کروم نیز پایداری بالایی دارد و ساختار بلوری آن

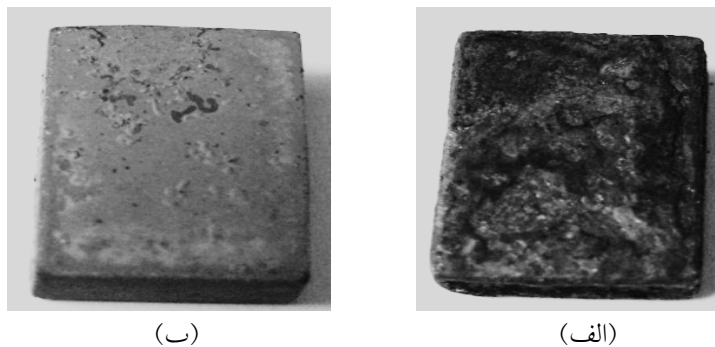


شکل ۴- الف) الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش آلومیناید نفوذی تقویت شده با زیرکونیا و
ب) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات زیرکونیا

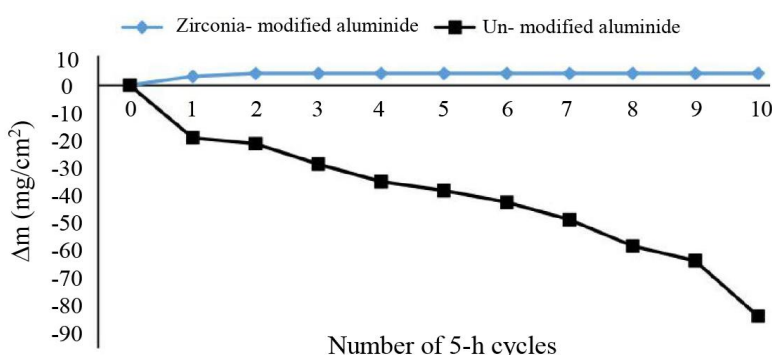
فاز مشخص شده با حرف D در هر دو شکل (۳- الف) و (۳- ب)، فاز کاربیدی متعلق به زیرلایه است که توسط پوشش دربر گرفته شده است. این فازها بر اساس جدول (۳) بیشتر حاوی تانتالوم، تیتانیوم و نیوبیوم هستند که معمولاً به صورت کاربید MC در سوپراآلیاژها حضور دارند [۲۸]. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود این کاربیدها از منطقه B1 (یا B) به پایین مشاهده می شوند و وارد منطقه A نمی شوند که تأییدی است بر اینکه قبل از آلومینوم دهی منطقه B1 و مناطق پایین تر جزء سوپراآلیاژ زیرلایه و منطقه A لایه میانی رسوب الکتریکی بوده است.

مشابه اکسید آلومینیوم است بنابراین ممکن است مقداری از آن در اکسید آلومینیوم حل شده باشد. فاز پیشنهادی در نمونه های اکسید شده (شکل ۷) با در نظر گرفتن همین موضوع به صورت $(Al_{0.948}Cr_{0.052})_2O_3$ پیشنهاد شده است که از انحلال اندکی اکسید کروم در اکسید آلومینیوم به دست می آید. به هر روی خطوط پراش هر دو فاز اکسید آلومینیوم با اکسید کروم و بدون اکسید کروم تفاوت ناچیزی دارد و هر دو را می توان انتخاب کرد.

مقایسه الگوی پراش پوشش حاوی زیرکونیا ذرات زیرکونیا نشان می دهد که امکان وجود قله های فازی مربوط به زیرکونیا در الگوی پراش پوشش وجود دارد، اما به علت همپوشانی قله ها تشخیص آنها با اطمینان بالا ممکن نیست.



شکل ۵- وضعیت ظاهری پوشش‌ها پس از آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای:
 (الف) نمونه با لایه میانی فاقد زیرکونیا و (ب) نمونه با لایه میانی محتوی زیرکونیا

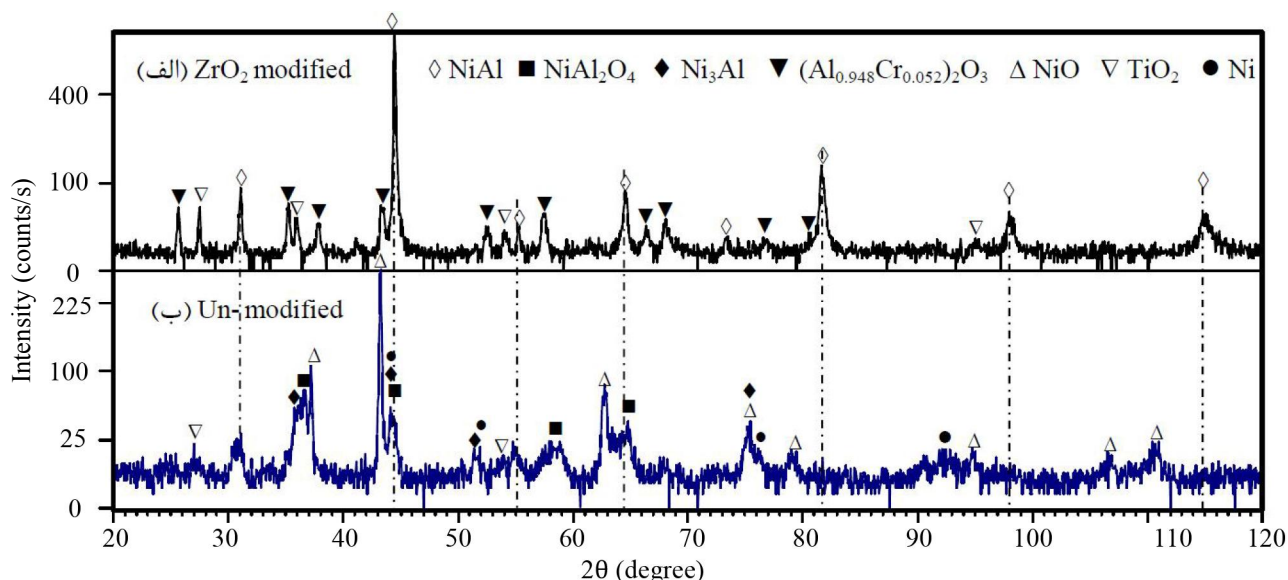


شکل ۶- تغییر جرم خالص پوشش‌های آلومینایدی مورد مطالعه در اثر اکسیداسیون چرخه‌ای

۳-۲- ارزیابی رفتار اکسیداسیون چرخه‌ای

شکل ظاهری دو نمونه مورد مطالعه پس از اکسیداسیون چرخه‌ای به مدت ۵۰ ساعت در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۵) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که وضعیت نمونه تقویت شده با زیرکونیا بسیار بهتر از نمونه بدون زیرکونیا است. سطح نمونه بدون زیرکونیا کاملاً چروکیده شده بود و اکسیدهای سبز رنگ نیکل بر سطح آن مشاهده شد که نشان‌دهنده اکسیداسیون فراگیر در نمونه است. اما سطح نمونه تقویت شده با زیرکونیا غیر از پوسته‌ریزی و تاول‌های موضعی هیچ پدیده سراسری نشان نداد. رفتار تغییر جرم نمونه‌ها نیز این مشاهدات را تأیید می‌کند (شکل ۶). نمونه دارای لایه میانی نیکل حاوی زیرکونیا پس از یک افزایش جرم اولیه به رفتار ثابتی می‌رسد که تا انتهای آزمون ادامه پیدا می‌کند. اما نمونه دارای لایه میانی نیکل فاقد زیرکونیا پیوسته به کاهش جرم ادامه

می‌دهد. با توجه به تخلخل سطحی پوشش‌ها تغییرات جرم مشاهده شده به نسبت بزرگ است. مقایسه الگوی پراش دو نمونه پس از اکسیداسیون (شکل ۷) نشان می‌دهد که در پوشش دارای لایه میانی نیکل حاوی زیرکونیا همچنان فاز NiAl به‌عنوان فاز اصلی حضور دارد و پوسته اکسیدی عمدتاً آلومینا (حاوی اندکی کروم) است. فاز آلومینای تشخیص داده شده از نوع آلومینای آلفا (کد مرجع ۰۹۵۸-۰۷۱-۰۱ و ساختار کریستالی رمبوهدرال) است. در مقابل، در پوشش دارای لایه میانی نیکل فاقد زیرکونیا، تقریباً کل فاز NiAl پوشش به فازهای با آلومینیوم کمتر (نظیر Ni₃Al و نیکل آلیاژ شده با آلومینیوم) تبدیل شده است و پوسته اکسیدی نیز تلفیقی از محصولات اکسیداسیون این فازهاست. قله‌های فازی NiAl با خط‌چین‌های راهنما در الگو مشخص شده‌اند و از بین رفتن این فاز در غیاب زیرکونیا به‌خصوص در قله‌های فازی اختصاصی



شکل ۷- مقایسه الگوی پراش پوشش‌های آلومیناید مورد مطالعه پس از آزمون اکسیداسیون: (الف) با لایه میانی حاوی زیرکونیا و (ب) با لایه میانی فاقد زیرکونیا (خط‌چین‌ها قله‌های فازی NiAl را نشان می‌دهند).

آلومینا و پوشش آلومیناید است [۱۹]. در مرحله اکسیداسیون گذرای آلیاژهای آلومیناساز، فازهای شبه‌پایدار آلومینا مانند آلومینای تتا به فاز پایدار آلومینای آلفا تبدیل می‌شوند. آلومینای تتا نسبت به آلفا سرعت رشد بیشتری دارد و به‌واسطه نفوذ آلومینیوم به فصل مشترک پوسته اکسیدی- گاز رشد می‌کند. در مقابل آلومینای آلفا با نفوذ غالب اکسیژن و در فصل مشترک پوسته اکسیدی- آلیاژ یا در درون پوسته در حال رشد، رشد می‌کند [۳۰]. بنابراین رشد زمان‌بر آلومینای تتا می‌تواند به دلیل نفوذ به داخل جاهای خالی (در خلاف جهت آلومینیوم) موجب تشکیل حفره در فصل مشترک پوسته اکسیدی- گاز شود. تجمع حفره در زیر پوسته اکسیدی می‌تواند موجب جدایش آن در چرخه‌های حرارتی شود. به نظر می‌رسد این اثر درخصوص پوشش‌های دارای تخلخل اولیه، نظیر پوشش‌های مورد ارزیابی در مقاله حاضر تشدید می‌شود. زیرا در مکان‌های حضور حفره سطحی در پوشش، نیازی به جوانه‌زنی حفره جدید نیست و جاهای خالی می‌توانند جذب حفرات موجود شده و آنها را رشد دهند. رشد بیشتر حفرات زیر پوسته، هر بار تکه بزرگ‌تری از پوسته را هنگام تنش حرارتی ناشی از چرخه جدا می‌کند و آلومینیوم بیشتری برای ترمیم پوسته مصرف می‌شود.

آن (بالای زاویه ۸۰ درجه) آشکار است. بخش عمده پوسته از محصولات اکسیداسیون عنصر پایه یعنی نیکل تشکیل شده است و این به مفهوم پایان عمر اکسیداسیون پوشش است. عمر اکسیداسیون یک پوشش آلومینایدی شامل تبدیل NiAl به Ni₃Al و سپس به Ni-Al (محلول جامد آلومینیوم در نیکل) است و مطابق این تغییرات، پوسته اکسیدی نیز ابتدا به اسپینل NiAl₂O₄ و سپس به NiO تبدیل می‌شود. وقتی اکسید نیکل تشکیل شود به مفهوم آن است که عمر پوشش تمام شده است. بنابراین، حضور زیرکونیا با وجود ساختار معیوب سطحی، اثر چشمگیری بر عمر اکسیداسیون پوشش داشته است.

آثار شناخته شده زیرکونیا بر پوسته‌های آلومینا شامل ممانعت از تشکیل حفره در فصل مشترک پوسته- آلیاژ و نیز شتاب بخشیدن به مرحله اکسیداسیون گذرای آلومینا است [۲۹]. زیرکونیا به‌عنوان محل ترجیحی جوانه‌زنی آلومینای آلفا مطرح است و به این دلیل اکسیداسیون گذرای آلومینا را تسریع می‌کند [۲۹]. از سوی دیگر با انباشتگی زیرکونیا در مرزدانه‌های اکسید آلومینیوم، نفوذ به خارج کاتیون‌های آلومینیوم محدود شده و در نتیجه نفوذ متقابل جاهای خالی کاهش می‌یابد که حاصل آن ممانعت از تشکیل حفره در فصل مشترک پوسته

بین این لایه سطحی و زیرلایه، ساختار معمول سه منطقه‌ای پوشش آلومیناید ساده ایجاد شده است.

۳- تبدیل لایه رسوب الکتریکی به پوشش آلومیناید با افزایش حجم زیادی (بیش از دو برابر) همراه است که می‌تواند عامل افزایش ضخامت و ایجاد تخلخل در این لایه باشد.

۴- رفتار اکسیداسیون پوشش آلومیناید با لایه میانی نیکل حاوی زیرکونیا بسیار بهتر از همتای بدون زیرکونیا آن است. این موضوع با حفظ فاز اصلی پوشش یعنی NiAl و تشکیل پوسته آلومینا به‌عنوان پوسته عمده پس از اکسیداسیون به‌مدت ۵۰ ساعت در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد مشخص شد.

تشکر و قدردانی

از دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شیراز به‌خاطر فراهم کردن امکانات این پژوهش قدردانی می‌شود.

بنابراین، پوشش به‌سرعت از آلومینیوم تخلیه شده و فاز NiAl جای خود را به فازهای با آلومینیوم کمتر مانند Ni₃Al یا Ni-Al (آلومینیوم حل شده در نیکل) می‌دهد که هنگام اکسیداسیون غیر از اکسید آلومینیوم، اکسید نیکل نیز تولید می‌کنند. حضور فازهای Ni₃Al و Ni و اکسیدهای NiAl₂O₄ (تلفیق NiO و Al₂O₃) در الگوی پراش نمونه بدون زیرکونیا نیز در توافق با همین سناریو است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- با استفاده از لایه میانی نیکل-زیرکونیا و سپس آلومینیوم‌دهی نفوذی به‌روش مخلوط پودری یک پوشش آلومیناید حاوی فازهای زیرکونیم‌دار به‌دست می‌آید.

۲- ریزساختار پوشش نهایی شامل یک لایه سطحی دارای تخلخل است که تبدیل یافته لایه میانی رسوب الکتریکی است و

واژه‌نامه

1. pack cementation
2. thermal barrier coatings (TBC)
3. surface rumpling
4. Oxygen-reactive element (RE)
5. scanning electron microscopy via secondary electrons

6. scanning electron microscopy
7. energy dispersive spectroscopy (EDS)
8. X-Ray diffraction
9. scanning electron microscopy via back scattered electrons

مراجع

1. Drewett, R., "Review of Some Aspects Concerning the Formation of Metallic Diffusion Coatings on Ferrous Metals", *Corrosion Science*, Vol. 9, pp. 823-847, 1969.
2. Goward, G. W., and Seigle, L. L., *Diffusion Coatings for Gas Turbine Engine Hot Section Parts*, in: ASM Hand book, Vol. 5, Surface Engineering, ASM Int., Materials Park, Ohio, p. 611. 1994.
3. Panat, R., Zhang S., and Hsia, K. J., "Bond Coat Surface Rumpling in Thermal Barrier Coatings", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 239-249, 2003.
4. Godlewski, K., and Godlewska, E., "Effect of Chromium on the Protective Properties of Aluminide Coatings", *Oxidation of Metals*, Vol. 26, pp. 125-138, 1986.
5. 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", *Materials Transactions*, Vol. 43, pp. 2622-2628, 2002.
6. Pedraza, F., Kennedy, A. D., Kopecek, J., and Moretto, P., "Investigation of the Microstructure of Platinum-Modified Aluminide Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 4032-4039, 2006.
7. Li, M. J., Sun, X. F., Guan, H. R., Jiang, X. X., and Hu, Z. Q., "Effect of Palladium Incorporation on Isothermal Oxidation Behavior of Aluminide Coatings", *Oxidation of Metals*, Vol. 59, pp. 483-502, 2003.
8. Jedlinski, J., Godlewski, K., and Mrowec, S., "The Influence of Implanted Yttrium and Cerium on the Protective Properties of a β -NiAl Coating on a Nickel-Base Superalloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A121, pp. 539-543, 1989.
9. Peng, X., Li, T., and Pan, W. P., "Oxidation of A

- La₂O₃-Modified Aluminide Coating”, *Scripta Materialia*, Vol. 44, pp. 1033-1038, 2001.
10. Young Kim, K., Ho Jun, J., and Kee Lee, J., “High Temperature Corrosion Study on Yttrium Modified Aluminide Coatings on IN 713C”, *Journal De Physique IV*, Vol. 3, pp. 521-529, 1993.
 11. Fukumoto, M., Suzuki, T., Hara, M., and Narita, T., “Effect of the Electrodeposition Temperature on the Cyclic-Oxidation Resistance of Ni Aluminide Containing Zr Formed by Molten-Salt Electrodeposition”, *Materials Transactions*, Vol. 50, pp. 335-340, 2009.
 12. Hara, M., Matsuda, Y., Fukumoto, M., and Narita, T., “Formation of Ni-Aluminide Coating Containing Hf by Molten-Salt Electrodeposition and Cyclic-Oxidation Resistance”, *Oxidation of Metals*, Vol. 70, pp. 295-306, 2008.
 13. Shahriari, F., Ashrafzadeh, F., and Saatchi, A., “Microstructural Analysis and Growth Mechanism of Single-Step Aluminum-Titanium Diffusion Coatings on a Nickel-Based Substrate”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 210, pp. 97-102, 2012.
 14. Kuppusamia, P., and Murakami, H., “A Comparative Study of Cyclic Oxidized Ir Aluminide and Aluminized Nickel Base Single Crystal Superalloy”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 186, pp. 377-388, 2004.
 15. Xiang, Z. D., and Datta, P. K., “Formation of HF- and W-Modified Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys by the Pack Cementation Process”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A363, pp. 185-192, 2003.
 16. Bose, S., *High Temperature Coatings*, Elsevier Science & Technology Books, p. 88, 2007.
 17. Nicholls, J. R., Long, K. A., and Simms, N. J., *Diffusion Coatings*, In: Shreir’s Corrosion, Elsevier, pp. 2532-2555, 2010.
 18. Naumenko, D., Pint, B. A., and Quadackers, W. J., “Current Thoughts on Reactive Element Effects in Alumina-Forming Systems: In Memory of John Stringer”, *Oxidation of Metals*, Vol. 86, pp. 1-43, 2016.
 19. Bacos, M. -P., Dorvaux, J. -M., Landais, S., Lavigne, O., Mévrel, R., Poulain, M., Rio, C., and Vidal-Sétif, M. -H., “10 Years-Activities at Onera on Advanced Thermal Barrier Coatings”, *Aerospacelab*, pp. 1-14, 2011.
 20. “Alloy IN-738 Technical Data”, The International Nickel Co., Inc., 15C1-81 5789, 1981.
 21. Dini, J. W., *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, p. 59, 1993.
 22. Goward, G. W., and Boone, D. H., “Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys”, *Oxidation of Metals*, Vol. 3, pp. 475-495, 1971.
 23. Taylor, D., “Further Studies on the Nickel-Aluminum System. I. The β -NiAl and δ -Ni₂Al₃ Phase fields”, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 5, pp. 201-209, 1972.
 24. Sen, R., Das, S., and Das, K., “Synthesis and Properties of Pulse Electrodeposited Ni-CeO₂ Nanocomposite”, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 43A, pp. 3809-3823, 2012.
 25. Zagula-Yavorska, M., Sieniawski, J., and Romanowska, J., “Oxidation Behaviour of Zirconium-Doped NiAl Coatings Deposited on Pure Nickel”, *Archive of Materials Science and Engineering*, Vol. 58, pp. 250-254, 2012.
 26. Zare Mohazabie, M. S., and Shahriari Nogorani, F., “The Addition of Zirconium to Aluminide Coatings: The Effect of the Aluminide Growth Mode”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 378, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.1250>.
 27. Angenete, J., Stiller, K., and Langer, V., “Oxidation of Simple and Pt-Modified Aluminide Diffusion Coatings on Ni-Base Superalloys-I. Oxide Scale Microstructure”, *Oxidation of Metals*, Vol. 60, pp. 47-82, 2003.
 28. Donachie, M. J., and Donachie, S. J., *Superalloys, A Technical Guide*, 2nd Edition, P. 29, ASM International, 2002.
 29. Zhou, Y., Zhao, X., Zhao, C., Hao, W., Wang, X., and Xiao, P., “The Oxidation Performance for Zr-Doped Nickel Aluminide Coating by Composite Electrodepositing and Pack Cementation”, *Corrosion Science*, Vol. 123, pp. 103-115, 2017.
 30. Klumpes, R., Marée, C. H. M., Schramm, E., and de Wit, J. H. W., “The Influence of Chromium on the Oxidation of Beta-NiAl at 1000°C”, *Materials and Corrosion*, Vol. 47, No. 11, pp. 619-624, 1996.