



## بررسی تاثیر دمای فرایند پوشش دهی نفوذی بر مقاومت به خوردگی داغ پوشش آلومینایدی اصلاح شده با زیر کونیم

حمران کرمی زرنندی / حمیدرضا تفرشی

۱. شرکت پشتیبانی و نوسازی بالگردهای ایران

### چکیده

پدیده خوردگی داغ که در اثر شکل گیری رسوب نمک مذاب روی سطح قطعات رخ میدهد از جمله عوامل تخریب زود هنگام آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا است. خوردگی داغ نوع I و یا خوردگی دما بالا (HTHC) در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی گراد و زمانی اتفاق می افتد که فازهای مذاب فلزات قلیایی، بر روی سطح قطعات چگال می شوند. استفاده از یک پوشش محافظ به منظور افزایش مقاومت این مواد در برابر آسیب های ناشی از قرارگیری در دماهای بالا روشی کارآمد جهت افزایش طول عمر این قطعات است. بکارگیری پوششهای آلومینایدی اصلاح شده به وسیله افزودن عناصر فعال به پوشش یکی از موضوعاتی است که در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری از صنایع نیروگاهی و سازندگان موتورهای جت قرار گرفته است. در این پژوهش از پوشش آلومینایدی اصلاح شده به وسیله زیر کونیم که به روش سماتاسیون پودری روی سوپرآلیاژ پایه نیکلی IN-738 استفاده شده است و تاثیر دمای فرایند بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی داغ نوع I این پوشش مورد بررسی قرار گرفته است. خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ و با پاشش محلول اشباع از مخلوط ۸۰٪ وزنی از نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و ۲۰٪ وزنی از نمک  $\text{NaVO}_3$  انجام شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که بهینه ترین دمای ایجاد پوشش نفوذی آلومینایدی اصلاح شده با زیر کونیم محدوده دمایی کوچکی در نزدیکی ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد است.

واژه های کلیدی: خوردگی داغ، پوشش آلومینایدی، زیر کونیم، سماتاسیون پودری.

## مقدمه

آلیاژهای مورد استفاده در دماهای بالا به منظور تأمین و تولید انرژی زمانی که در معرض گازهای داغ ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی قرار می‌گیرند، دچار نوعی از خوردگی ناشی از شکل‌گیری رسوب نمک روی سطح آلیاژ و یا سطح لایه اکسیدی می‌شوند. این رسوبات که عمدتاً از نوع سولفات است، تأثیر زیادی بر روی مکانیزم حل شدن لایه اکسید محافظ و تخریب زود هنگام قطعات مورد استفاده در این دما می‌گذارند. شرایط تشدید شده اکسیداسیون سطحی در اثر وجود این رسوبات تحت عنوان خوردگی داغ شناخته می‌شود. شدت این نوع خوردگی به فاکتورهایی چون، ترکیب شیمیایی رسوب و گاز، تغییرات دمایی، ترکیب و ریز ساختار آلیاژ بستگی دارد. تأثیر رسوبات تشکیل شده بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ بستگی به مواردی چون، چسبندگی رسوب بر روی سطح، قدرت ترکندگی رسوب و شرایط تعادل بین سطح مشترک رسوب - فلز دارد. به طور کلی برای وقوع خوردگی داغ در فلزات و آلیاژها، وجود رسوب مذاب بر روی سطح الزامی است، هر چند در مواردی رسوبات متراکم و جامد نیز باعث وقوع این نوع خوردگی می‌شوند. با توجه به متفاوت بودن سازوکار، این نوع خوردگی به دو نوع تقسیم می‌شود [۱، ۲]. خوردگی نوع I و یا خوردگی دما بالا<sup>۱</sup> (HTHC) در محدوده دمایی ۸۵۰-۹۵۰°C و زمانی اتفاق می‌افتد که فازهای مذاب فلزات قلیایی، بر روی سطح قطعات چگال می‌شوند. نمک غالب در خوردگی داغ نوع I، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> است [۱، ۳]. خوردگی نوع II و یا خوردگی داغ دما پایین<sup>۲</sup> (LTHC) در محدوده دمایی ۸۰۰-۶۵۰°C اتفاق می‌افتد. این نوع از خوردگی در اثر شکل‌گیری ترکیب یوتکتیک Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub> با دمای ذوب ۵۴۰°C ایجاد می‌گردد. برای سوپرآلیاژهای پایه نیکل شکل‌گیری ترکیب یوتکتیک Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>، به عنوان عامل خوردگی داغ نوع II پیشنهاد شده است.

وقوع شکست در خوردگی نوع I در پره‌های توربین گازی شامل ۴ مرحله زیر است؛

۱- در مرحله اول، برآمدگی‌های کوچکی بر روی سطح به همراه شکست‌های موضعی پوسته اکسیدی محافظ در برخی مناطق ایجاد می‌گردد. در این مرحله هیچ‌گونه افت خواص مکانیکی و تخلیه کروم از فلز پایه اتفاق نمی‌افتد.

۲- در این مرحله برآمدگی‌های روی سطح بیشتر شده و شکسته شدن پوشش ادامه می‌یابد. در این مرحله تخلیه شدن کروم از فلز پایه شروع می‌شود ولی خواص مکانیکی خیلی دست‌خوش تغییر واقع نمی‌شود.

۳- در این مرحله اکسیداسیون فلز پایه با شدت اتفاق افتاده و لایه‌های زیرین فلز پایه نیز تحت تأثیر اکسیداسیون و تخلیه شدن کروم قرار می‌گیرد. در این مرحله خواص مکانیکی افت شدید پیدا کرده و پره توربین باید از سرویس خارج شود.

۴- در این مرحله به علت افت شدید خواص مکانیکی شکست ناگهانی اتفاق می‌افتد.

<sup>۱</sup>High temperature hot corrosion

<sup>۲</sup>Low Temperature Hot Corrosion

شازدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

استفاده از یک پوشش محافظ به منظور افزایش مقاومت این مواد در برابر آسیب‌های ناشی از قرارگیری در دماهای بالا روشی کارآمد جهت افزایش طول عمر این قطعات است. یک گروه از پوشش‌هایی که در این زمینه کاربرد زیادی دارد پوشش‌های نفوذی است که از دهه ۱۹۵۰ میلادی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته است. متداول‌ترین روش جهت ایجاد پوشش‌های نفوذی پوشش‌دهی به روش سمانتاسیون پودری است. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به هزینه پایین پوشش‌دهی به این روش، مؤثر بودن و قابلیت تکرارپذیری بالای آن اشاره کرد. در این روش قطعاتی که باید پوشش داده شوند در مجاورت مخلوط پودری در محفظه‌ای بسته قرار می‌گیرد و عملیات حرارتی موردنظر را طی می‌کند. اجزای مخلوط پودری شامل منبع تأمین‌کننده عنصر، فعال‌کننده و ماده پرکننده خنثی است [۱، ۴-۱۲]. عوامل مختلفی بر خواص پوشش نفوذی حاصل از فرایند سمانتاسیون پودری اثر گذارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مقدار فعال‌کننده موجود در پودر، دما و زمان پوشش‌دهی اشاره کرد [۹، ۱۱، ۱۳].

پوشش‌های نفوذی آلومینیم متداول‌ترین نوع پوشش نفوذی است، زیرا در محیط اکسندۀ این پوشش‌ها با ایجاد یک لایه محافظ، چگال، یکنواخت و پایدار آلومینا روی سطح قطعات، آن‌ها را در برابر اکسیداسیون و خوردگی داغ حفاظت می‌کنند [۸، ۱۰، ۱۴].

مطالعات و پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه پوشش‌های آلومینیدی مورد استفاده در دماهای بالا نشان می‌دهند که عوامل مختلفی موجب انهدام و از بین رفتن این پوشش‌ها می‌شود. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به تنش‌های به وجود آمده ناشی از رشد مداوم لایه اکسید، تنش‌های ناشی از اختلاف در ضریب انبساط حرارتی و پدیده خوردگی داغ اشاره کرد. همچنین نشان داده شده است که افزودن عناصر فعالی چون ایتریم، هافنیم و زیرکونیم می‌تواند به شکل مؤثری بر مکانیزم اکسیداسیون و تخریب لایه‌های اکسیدی اثر گذارد و عمر مفید این پوشش‌ها را افزایش دهد. این نکته موجب شده است که در سال‌های اخیر پوشش‌های اصلاح‌شده توسط عناصر فعال مورد توجه قرار گیرند. مقاومت بهتر پوشش‌های حاوی هافنیم و زیرکونیم به اکسیداسیون سیکلی در مقایسه با پوشش‌های آلومینیدی ساده توسط محققان تأیید شده است [۱۵-۱۷]. همچنین با توجه به اهمیت متغیرهای فرایند پوشش‌دهی بر خواص و مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ پوشش‌های آلومینیدی اصلاح‌شده با زیرکونیم پژوهش‌هایی در این زمینه صورت پذیرفته است. در [۱۸] خاکپور و همکارانش تاثیر مدت زمان فرایند پوشش‌دهی و مقدار فعال‌کننده مورد استفاده در فرایند ریزساختار، اکسیداسیون و خوردگی داغ پوشش‌های آلومینیدی اصلاح‌شده با زیرکونیم مورد مطالعه قرار داده‌اند.

در این پژوهش نیز با توجه به اهمیت بسیار زیاد دمای فرایند پوشش‌دهی بر خواص پوشش‌های نفوذی، کوشش شده است تا تاثیر این متغیر بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی داغ نوع I این دسته از پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گیرد.

## مواد و روش تحقیق

در این آزمایش از IN-738 به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها در ابعاد  $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  تهیه شدند و پیش از پوشش دهی تا شماره ۴۰۰ سمباده زده و در استون به کمک التراسونیک شستشو شدند. ترکیب شیمیایی اسمی این آلیاژ در جدول ۱ ارایه شده است.

در این پژوهش از سماتاسیون پودری برای پوشش دهی استفاده شد و به منظور انجام این فرایند از  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  به عنوان فعال کننده استفاده شد. این ماده می‌تواند هم‌زمان با ایجاد پوشش آلومینیدی مقداری زیر کونیم نیز در پوشش راسب کند [۱۷، ۱۹، ۲۰]. از آلیاژ Cr-Al با ۳۰ درصد وزنی آلومینیم به عنوان منبع تأمین کننده آلیاژ استفاده شد. در جدول ۲ پارامترهای مختلف پوشش دهی شامل درصد منشاء تأمین کننده آلومینیم موجود در مخلوط پودری، مقدار فعال کننده، دما و زمان پوشش دهی هر نمونه مشخص شده است. به منظور سهولت در مقایسه نتایج مرتبط با پوشش‌های مختلف، هر نمونه بر اساس پارامترهای مختلف پوشش دهی کد گذاری شد که این پارامترها و نحوه نامگذاری عبارتند از:

- عدد اول درصد فعال کننده (2, 1)

- عدد دوم دمای پوشش دهی بر حسب درجه سانتی گراد (950, 1000, 1060, 1100)

با استفاده از مخلوط کن پودری ترکیب‌های پودری مشخص شده در جدول ۲ تهیه شدند و سپس هر ترکیب به همراه دو نمونه در یک محفظه از جنس Hastelloy-x قرار داده شد. هر محفظه پس از آب‌بندی در کوره‌ای با اتمسفر محافظ قرار گرفت و با نرخ  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  به دمای موردنظر رسید و پس از طی کردن زمان طراحی شده در کوره خنک شد.

سطح مقطع نمونه‌ها قبل از انجام آزمون خوردگی داغ به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون خوردگی داغ به روش پاشش نمک خورنده در سطح در دمای  $900^\circ\text{C}$  انجام شد. به منظور تشدید شرایط مخرب، آزمون‌های خوردگی داغ در این پژوهش به صورت چرخه‌ای انجام شد. در این روش پاشش نمک خورنده بر سطح هر ۲۰ ساعت یک بار به مقدار  $4 \text{ mgr}/\text{cm}^2$  انجام می‌شد اما پس از هر یک ساعت نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه از کوره خارج شده و مجدداً وارد کوره با دمای  $900^\circ\text{C}$  می‌شدند. نمک مورد استفاده در این آزمون یک محلول اشباع از مخلوط ۸۰٪ وزنی از نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و ۲۰٪ وزنی از نمک  $\text{NaVO}_3$  بوده است.

## نتایج و بحث

**Error! Unknown switch argument.** تصویر میکروسکوپی نمونه Zr1-950 را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصویر مشخص است در سطح پوششی ایجاد نشده که این مطلب نشان می‌دهد که در دمای  $950^\circ\text{C}$  با توجه به کم بودن مقدار فعال کننده و دمای فرایند، واکنش ایجاد گازهای حاوی آلومینیم به اندازه‌ای اتفاق نیفتاده که موجب راسب شدن و نفوذ آلومینیم به داخل نمونه و در نتیجه ایجاد پوشش شود **Error! Unknown**

شازدهمینستار ملی مهندسی سطح

**switch argument.** نیز تصویر میکروسکوپی حاصل از نمونه Zr2-950 را نشان می‌دهد. همان‌طور در تصویر مشخص است، در عمق ۱۰ تا ۱۵ میکرومتری سطح، لایه‌های سوزنی شکلی تشکیل شده است که بر اساس نتایج حاصل از مطالعات پیشین این فازهای سوزنی شکل فازهای غنی از آلومینیم هستند و با توجه به تشکیل شدن این لایه در عمق می‌توان چنین نتیجه گرفت که در مراحل اولیه فرایند پوشش دهی ایجاد شده‌اند.

**Error! Unknown switch argument.** ریزساختار پوشش Zr1-1000 را نشان می‌دهد. این تصویر از آنالیز الکترون‌های برگشتی تهیه شده است و بنابراین فازهای تیره‌تر دارای جرم اتمی کمتر هستند. با توجه به این که جرم اتمی آلومینیم از میانگین جرم اتمی آلیاژ زیرلایه کمتر است می‌توان چنین نتیجه گرفت که فازهای تیره‌تر فازهای غنی‌تر از آلومینیم هستند که در نتیجه نفوذ آلومینیم در فرایند پوشش دهی تشکیل شده‌اند. با توجه به شکل مشخص است که ضخامت منطقه تحت تأثیر فرایند پوشش دهی نسبت به نمونه‌هایی که فرایند پوشش دهی آن‌ها در دمای ۹۵۰ بوده است بزرگ‌تر شده است و آلومینیم تا عمق بیشتری نفوذ کرده است. اگرچه در این پوشش فازهای غنی از آلومینیم در لایه خارجی هم حضور دارند اما باید توجه داشت که فازهای تشکیل شده توزیع مناسبی ندارند و مقدار فازهای غنی از آلومینیم نیز کم است. همچنین از تصویر چنین به نظر می‌رسد که در لایه خارجی پوشش عیوبی نیز وجود دارد که می‌تواند موجب تخریب زودهنگام نمونه شود.

**Error! Unknown switch argument.** تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr2-1000 را نمایش می‌دهد. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد با افزایش مقدار فعال‌کننده از ۱ درصد به ۲ درصد تنها مقدار اندکی به ضخامت منطقه تحت تأثیر افزوده شده است. لازم به ذکر است که تأثیر دما بر مقدار نفوذ به مراتب بیشتر از دیگر پارامترها است. همان‌طور که از شکل مشخص است، پوشش تشکیل شده شامل سه لایه مختلف است. داخلی‌ترین لایه که حاوی فازهای سوزنی تیره‌رنگ غنی از آلومینیم هستند را می‌توان به مراحل اولیه فرایند پوشش دهی مرتبط دانست. در این مرحله مقدار مواد واکنش‌کننده زیاد بوده است و موجب شده تا مقدار زیادی آلومینیم به قطعه وارد شود که نتیجه آن تشکیل فازهای بسیار غنی از آلومینیم بوده است. لایه دیگر، لایه میانی است که حاوی فازهای تیره با ابعاد کوچک‌تر است. با توجه به مطالعات و اطلاعات کسب‌شده در مراحل اولیه پژوهش این فازها اگرچه غنی از آلومینیم هستند اما مقدار آلومینیم موجود در آن‌ها کمتر از فازهای سوزنی شکل است. در این لایه از پوشش اگرچه فازهای تشکیل شده مقدار کمتری آلومینیم دارد اما درصد حجمی این فازها در این لایه بیشتر از درصد حجمی فازهای سوزنی بسیار غنی از آلومینیم در لایه زیرین است. این لایه از پوشش در زمانی تشکیل شده است که در اثر کاهش مقدار مواد واکنش‌دهنده فعالیت گازهای موجود در سطح نمونه به گونه‌ای کاهش یافته بوده است که قابلیت تشکیل فازهای سوزنی بسیار غنی از آلومینیم وجود نداشته است اما به اندازه‌ای کم نبوده است که شاهد تشکیل پوشش و نفوذ آلومینیم نباشیم، از این‌رو فازهایی با غنای کمتر از آلومینیم تشکیل شده است.

**Error! Unknown switch argument.** تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr1-1100 را نمایش می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است ضخامت منطقه تحت تأثیر فرایند تقریباً ۵۰

میکرومتر است. این افزایش ضخامت را می‌توان به افزایش دمای فرایند و در نتیجه افزایش عمق نفوذ نسبت داد که پیش از این نیز در افزایش دمای فرایند از ۹۵۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده بود. لازم به ذکر است که در این پوشش تنها فازهای سوزنی بسیار غنی از آلومینیم تشکیل شده است.

**Error! Unknown switch argument.** تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr2-1100 را نمایش می‌دهد. در این نمونه نیز ضخامت پوشش زیاد است و این ضخامت زیاد، هم به بالا بودن دمای فرایند و هم به زیاد بودن مقدار فعال‌کننده مرتبط می‌شود. در این پوشش نیز تنها فازهای بسیار غنی از آلومینیم سوزنی شکل تشکیل شده است و ضخامت و مقدار نسبی این فازها در عمق‌های کمتر پوشش کمتر است که نشان می‌دهد به مرور زمان مقدار مواد واکنش‌دهنده کاهش یافته است اما نتایج حاصل از این شکل و **Error! Unknown switch argument.** نشان می‌دهد که در دمای ۱۱۰۰ °C تنها فازهای سوزنی شکل غنی از آلومینیم تشکیل شده است و احتمالاً از نظر ترمودینامیکی فاز پایدار در این دما تنها این فازها بوده است که با تغییر سینتیک واکنش در اثر مصرف مواد واکنش‌دهنده، نوع فاز تشکیل شده تغییر نکرده است.

نتایج حاصل از آزمون خوردگی داغ انجام شده روی پوشش‌های ایجاد شده در **Error! Unknown switch argument.** نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است نمونه‌هایی که فرایند پوشش‌دهی آن‌ها در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است (Zr1-950 و Zr2-950) افزایش جرم چشمگیری را در طی مراحل اولیه آزمون از خود نشان داده‌اند. در نمودار خوردگی داغ نمونه Zr1-950، پس از ۱۲۰ ساعت یک کاهش جرم مشاهده می‌شود که این پدیده نمایانگر جدا شدن لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح است. جدا شدن پوسته اکسیدی از سطح موجب از بین رفتن اثر محافظتی آن در قسمتی که از سطح جدا شده می‌شود. با توجه به تکرار این پدیده در دویستمین ساعت آزمایش و سیصدمین ساعت آزمایش و همچنین افزایش جرم شدید مشاهده شده در مراحل مختلف آزمون می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی داغ سیکلی این نمونه بسیار کم بوده است. پدیده پوسته‌شدن و افزایش جرم شدید برای نمونه Zr2-950 نیز اتفاق افتاده است که نشان‌دهنده مقاومت کم این نمونه در برابر خوردگی داغ است.

همان‌طور که پیش از این اشاره شد پوشش تشکیل شده روی نمونه Zr2-950 دارای مقدار بیشتری آلومینیم بود و در نگاه اول انتظار می‌رود که عملکرد بهتری نسبت به Zr1-950 داشته باشد اما در عمل افزایش جرم نمونه B950-2 بیشتر بوده است. تمایل بیشتر آلومینیم به اکسید شدن و عدم تشکیل یک لایه محافظ در سطح می‌تواند موجب شود که اکسیژن به داخل آلیاژ نفوذ کند و با آلومینیم‌های سوزنی شکل موجود در پوشش واکنش دهد و اکسید آلومینیم تشکیل دهد. این پدیده تحت عنوان اکسیداسیون داخلی شناخته می‌شود و از مشخصه‌های این پدیده مخرب افزایش جرم زیاد اتفاق افتاده در نمودارهای اکسیداسیون و خوردگی داغ است. با توجه به این مطلب احتمالاً پوشش موجود بر سطح نمونه Zr2-950 نتوانسته لایه‌ای محافظ تشکیل دهد و به موجب آن اکسیداسیون داخلی اتفاق افتاده که کاهش مقاومت این نمونه را در پی داشته است.

شازدهمینستار ملی مهندسی سطح

دیگر نمونه مورد آزمایش نمونه Zr1-1000 است که در ابتدای آزمایش افزایش جرم آن بسیار کم بوده است و از این رو می توان نتیجه گرفت که در ابتدای آزمایش مقاومت به نسبت خوبی در برابر خوردگی داغ از خود نشان داده است. پس از گذشت ۱۰۰ ساعت از شروع آزمایش روند نمودار تغییرات جرم این نمونه تغییر کرده است به نحوی که نرخ افزایش جرم آن به شدت افزایش یافته است. این زمان را می توان آغاز مرحله دوم خوردگی داغ دانست. همچنین باید توجه داشت که پس از این لحظه افزایش جرم این نمونه به نسبت دیگر نمونه ها که در ادامه توضیح داده خواهند شد زیاد بوده است که نشان دهنده مقاومت کمتر این پوشش است.

نمونه Zr1-1100 نیز رفتار مشابهی با نمونه Zr1-1000 از خود نشان داده است با این تفاوت که در نمودار افزایش جرم این نمونه، در مقطعی از زمان کاهش جرم های اندکی مشاهده می شود که همان طور که پیش از این اشاره شد این تغییرات نشان دهنده وقوع پدیده مخرب پوسته شدن در پوشش است. بنابراین پوشش Zr1-1100 نیز اگرچه عملکرد بهتری نسبت به پوشش های تشکیل شده در دمای ۹۵۰ داشته است اما در کل پس از گذشت ۱۴۰ ساعت از آزمون مقاومت خوبی از خود نشان نمی دهد.

نمودار افزایش جرم نمونه Zr2-1100 در آزمون خوردگی داغ نشان می دهد که افزایش جرم نمونه در ۱۰۰ ساعت اولیه آزمون اندک بوده است و پوشش تا این زمان مقاومت خوبی در برابر خوردگی داغ از خود نشان داده است. اگرچه در این بازه زمانی پوسته شدن نیز به مقدار اندک رخ داده است اما رفتار نمونه نشان می دهد که پس از جدا شدن لایه اکسیدی یک لایه اکسیدی و محافظ جدید توانسته جایگزین لایه پوسته شده شود به نحوی که افزایش جرم حاصل از وقوع خوردگی داغ افزایش چشمگیری نداشته است. پس از گذشت ۱۰۰ ساعت از آزمون، نرخ افزایش وزن نمونه افزایش یافته است به نحوی که می توان این زمان را به عنوان آغاز مرحله دوم خوردگی داغ معرفی کرد. با توجه به نتایج آزمون خوردگی داغ این نمونه و **Error! Unknown switch argument.** که نشانگر ضخامت زیاد منطقه تحت تأثیر نفوذ است، می توان چنین عنوان کرد که در ابتدای فرایند پوشش توانسته لایه ای محافظ بر سطح تشکیل دهد و در ساعات اولیه از نمونه حفاظت کند اما با گذشت زمان و از بین رفتن این لایه محافظ، اکسیداسیون داخلی رخ داده است که افزایش شدید جرم نمونه را در پی داشته است و با توجه به مقدار زیاد فازهای سوزنی شکل غنی از آلومینیم این مقدار افزایش جرم زیاد بوده است اما با توجه به هندسه این لایه ها و احاطه شدن آن ها توسط زیر لایه، پوسته شدن اتفاق نیفتاده و کاهش جرم ناشی از کنده شدن این لایه ها مشاهده نشده است.

در نهایت باید به رفتار نمونه Zr2-1000 اشاره کرد. شیب نمودار افزایش جرم که نمایانگر نرخ تغییر جرم نمونه است پس از گذشت ۱۶۰ ساعت از آزمون افزایش یافته است که نشان دهنده آغاز مرحله دوم خوردگی داغ است. زمان آغاز مرحله دوم خوردگی داغ برای این نمونه به مراتب طولانی تر از دیگر نمونه ها بوده است و این مطلب نشان می دهد که لایه اکسیدی اولیه تشکیل شده بر سطح چسبندگی خوبی داشته و فاقد عیوب مختلف بوده است و از نفوذ نمک های مایع به لایه های زیرین لایه اکسیدی و در نتیجه آغاز مرحله دوم خوردگی داغ تا ۱۶۰ ساعت جلوگیری کرده است. این نمونه نه تنها در ساعات اولیه آزمون خوردگی داغ مقاومت بسیار خوبی

از خود نشان داده است بلکه پس از آغاز مرحله دوم خوردگی داغ که مرحله اشاعه خوردگی داغ است نیز افزایش جرم کمتری به نسبت سایر نمونه‌ها داشته است. افزایش جرم در این مرحله نشان دهنده انحلال لایه اکسیدی و در نتیجه ایجاد لایه اکسید محافظ جدید بر سطح است. کم بودن نرخ افزایش جرم در این مرحله نشان می‌دهد که انحلال لایه اکسید در این پوشش با نرخ کمتری نسبت به دیگر نمونه‌ها رخ داده است و مقاومت به خوردگی داغ بیشتر بوده است.

### نتیجه‌گیری

مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌های آلومیناییدی اصلاح‌شده با زیرکونیم تولید شده به روش سمانتاسیون پودری شدیداً به دمای فرایند پوشش دهی وابسته است و استفاده از دمای بهینه در فرایند تولید این پوشش‌ها منجر به ایجاد پوشش‌هایی با مقاومت بهتر شد.

کم بودن دمای فرایند پوشش دهی موجب می‌شود که واکنش ایجاد گازهای حاوی آلومینیم به اندازه‌ای اتفاق نیفتد که پوشش غنی از آلومینیم مقاومی ایجاد شود.

افزایش دمای فرایند به بیش از مقدار بهینه منجر به تشکیل فازهای غیر پیوسته غنی از آلومینیم و عدم توزیع مناسب آن در پوشش و همچنین پیدایش عیوب و حفره‌هایی در پوشش می‌شود که نتیجه آن کاهش مقاومت این دسته از پوشش‌ها و مساعد شدن شرایط جهت وقوع اکسیداسیون داخلی می‌شود.

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که بهینه‌ترین دمای ایجاد پوشش نفوذی آلومیناییدی اصلاح‌شده با زیرکونیم توسط فعال‌کننده  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  محدوده دمایی کوچکی در نزدیکی  $1000$  درجه سانتی‌گراد است و پوشش‌های ایجاد شده در این دما علاوه بر این که حاوی مقدار کافی آلومینیم نفوذ کرده هستند، دارای کمترین عیوب فرایند پوشش دهی نیز بوده‌اند.

پوشش‌های آلومیناییدی اصلاح‌شده با زیرکونیم دارای مقاومت خوبی به خوردگی داغ نوع آهستند و بنابراین می‌توان از آن‌ها به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی داغ سوپر آلیاژهای پایه نیکل استفاده کرد.

### تشکر و قدردانی

### مراجع

- [1] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*. Cambridge University Press, 2006.
- [2] N. Eliaz, G. Shemesh, and R. Latanision, "Hot corrosion in gas turbine components," *Engineering failure analysis*, vol. 9, pp. 31-43, 2002.
- [3] R. Mobarra, A. Jafari, and M. Karaminezhad, "Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on IN738LC," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2202-2207, 2006.
- [4] S. Bose, *High temperature coatings*. Butterworth-Heinemann, 2007.



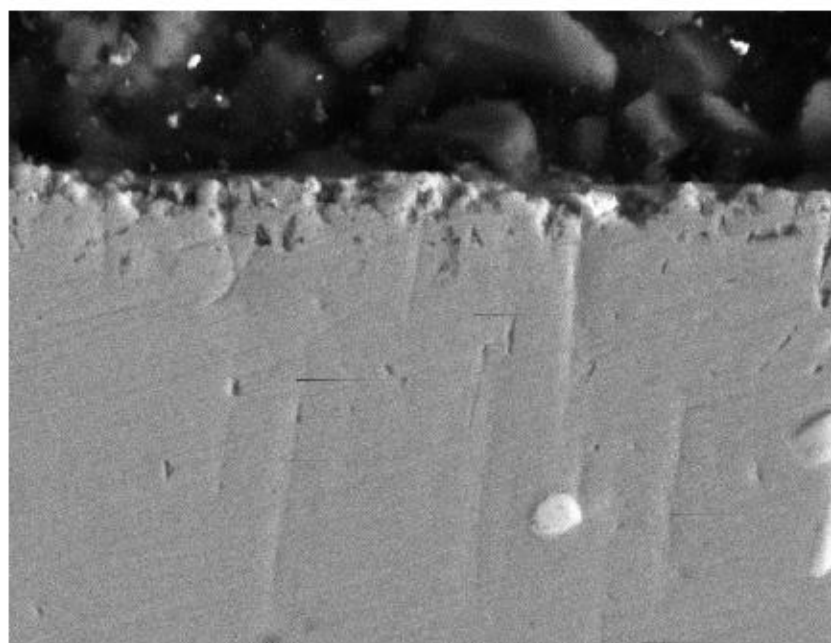
- [5] Y. Tamarin and A. International, *Protective coatings for turbine blades*: ASM International (OH), 2002.
- [6] M. Majid, J. Sirus, K. Akira, S. Korush, J. J. Ahmad, and K. Iman, "Cyclic Oxidation Behavior of CoNiCrAlY Coatings Produced by LVPS and HVOF Processes."
- [7] R. A. Rapp, "Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?," *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 209-221, 2002.
- [8] S. Hwang and P. Shen, "Microstructures and crystallographic relationships in aluminized coatings on IN713LC and MAR-M247," *Materials Science and Engineering*, vol. 94, pp. 243-250, 1987.
- [9] Z. Xiang, J. Burnell-Gray, and P. Datta, "Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process," *Journal of materials science*, vol. 36, pp. 5673-5682, 2001.
- [10] Z. Zhan, Y. He, L. Li, H. Liu, and Y. Dai, "Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, pp. 2337-2342, 2009.
- [11] B. Gupta, A. Sarkhel, and L. Seigle, "On the kinetics of pack aluminization," *Thin Solid Films*, vol. 39, pp. 313-320, 1976.
- [12] M. Hetmańczyk, L. Swadźba, and B. Mendala, "Advanced materials and protective coatings in aero-engines application," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 24, pp. 372-381, 2007.
- [13] A. J. Hickl and R. W. Heckel, "Kinetics of phase layer growth during aluminide coating of nickel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 6, pp. 431-440, 1975.
- [14] M. S. A. Littner, "Oxidation Resistant Al and PtAl Diffusion Coatings with Improved Oxidation Resistance and Thermomechanical Fatigue Life."
- [15] X. Ma, Y. He, D. Wang, and J. Zhang, "Superior high-temperature oxidation resistance of a novel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Pt laminated coating," *Applied Surface Science*, 2012.
- [16] P. Hou and J. Stringer, "The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 202, pp. 1-10, 1995.
- [17] S. Hamadi, M. P. Bacos, M. Poulain, A. Seyeux, V. Maurice, and P. Marcus, "Oxidation resistance of a Zr-doped NiAl coating thermochemically deposited on a nickel-based superalloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 756-760, 2009.
- [18] ا. خاکپور, "تأثیر افزودن زیرکونیم بر رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ پوششهای آلومینایدی ایجاد شده بر آلیاژ اینکونل ۷۳۸," "۱۳۹۳", ۷۳۸.
- [19] M. Bacos, J. Dorvaux, S. Landais, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, *et al.*, "10 Years-Activities at Onera on Advanced Thermal Barrier Coatings," *Aerospace Lab: The ONERA Journal*, 2011.
- [20] S. Naveos, G. Oberlaender, Y. Cadoret, P. Josso, and M. P. Bacos, "Zirconium Modified Aluminide by a Vapour Pack Cementation Process for Thermal Barrier Applications: Formation Mechanisms and Properties," in *Materials Science Forum*, 2004, pp. 375-382.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ زیرلایه.

عناصر	Ni	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Ta	Zr	دیگر عناصر
درصد وزنی	۷/۶۱	۵/۱۵	۵/۸	۵/۳	۵/۳	۵/۲	۹/۱	۶/۱	۰۵/۰	ناچیز

جدول ۲- ترکیب پودر مورد استفاده در فرایند آلومینایزینگ.

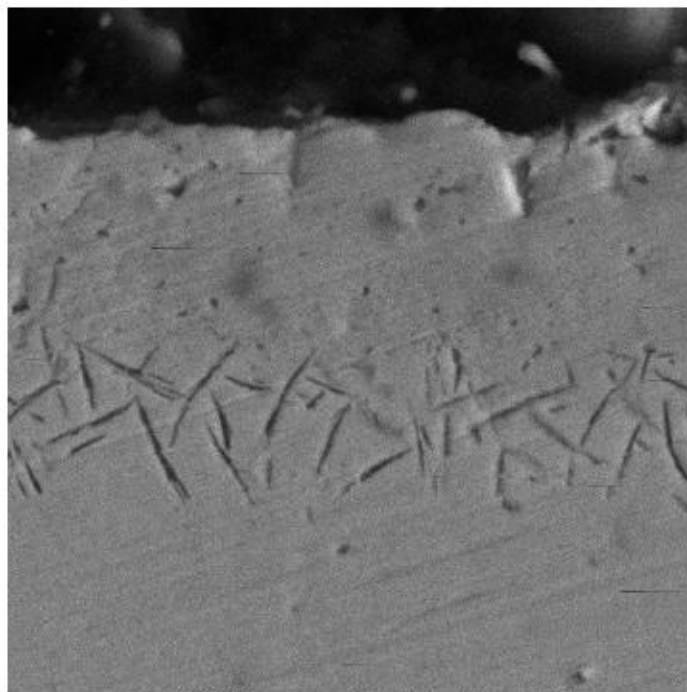
نمونه‌ها	کد نمونه	مقدار فعال کننده ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )	مقدار Al-Cr موجود در پودر	ماده پرکننده	زمان (ساعت)	دما
۱	Zr1-950	۱٪	۱۰٪	۸۹٪	۶	۹۵۰°C
۲	Zr2-950	۲٪	۱۰٪	۸۸٪	۶	۹۵۰°C
۳	Zr1-1000	۱٪	۱۰٪	۸۹٪	۶	۱۰۰۰°C
۴	Zr2-1000	۲٪	۱۰٪	۸۸٪	۶	۱۰۰۰°C
۵	Zr1-1100	۱٪	۱۰٪	۸۹٪	۶	۱۱۰۰°C
۶	Zr2-1100	۲٪	۱۰٪	۸۸٪	۶	۱۱۰۰°C



DET: BSE HV: 25.0 kV DATE: 02/15/15 20 um Vega ©Tescan  
WD: 21.1098 mm Device: MV2300 School of Metallurgy, University of Tehran

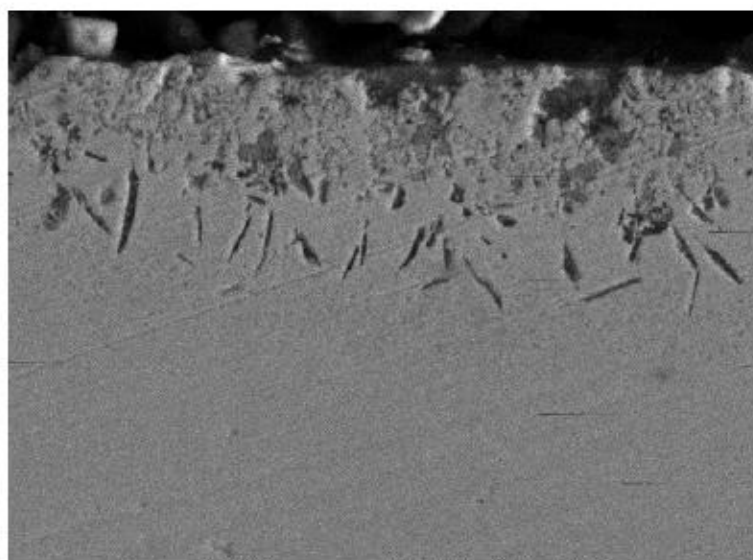
شکل ۱ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr1-950.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



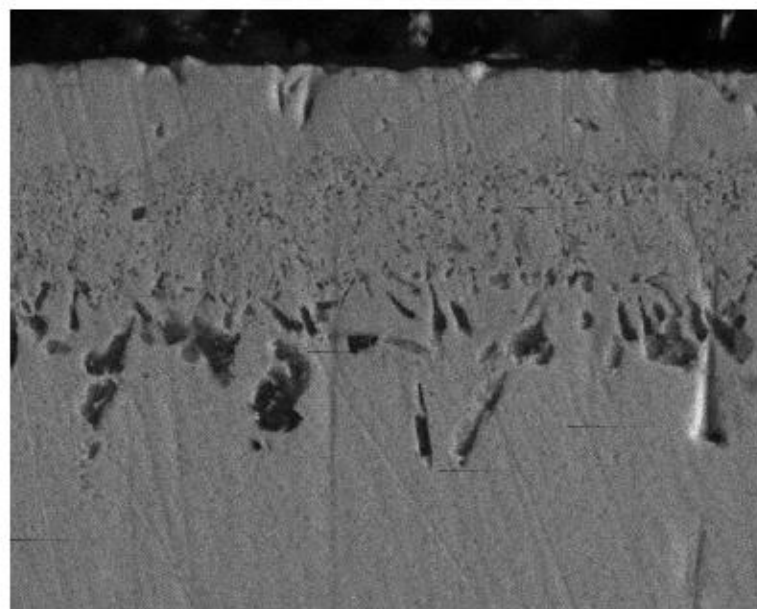
DET: BSE  
HV: 25.0 kV DATE: 02/15/15 10 um Vega ©Tescan  
WD: 21.4841 mm Device: MV2300 School of Metallurgy, University of Tehran

شکل ۲ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr2-950



DET: BSE  
HV: 25.0 kV DATE: 02/15/15 20 um Vega ©Tescan  
WD: 21.5254 mm Device: MV2300 School of Metallurgy, University of Tehran

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr1-1000



HV: 25.0 kV      DET: BSE      DATE: 02/15/15      20 um      Vega ©Tescan  
WD: 20.8131 mm      Device: MV2300      School of Metallurgy, University of Tehran

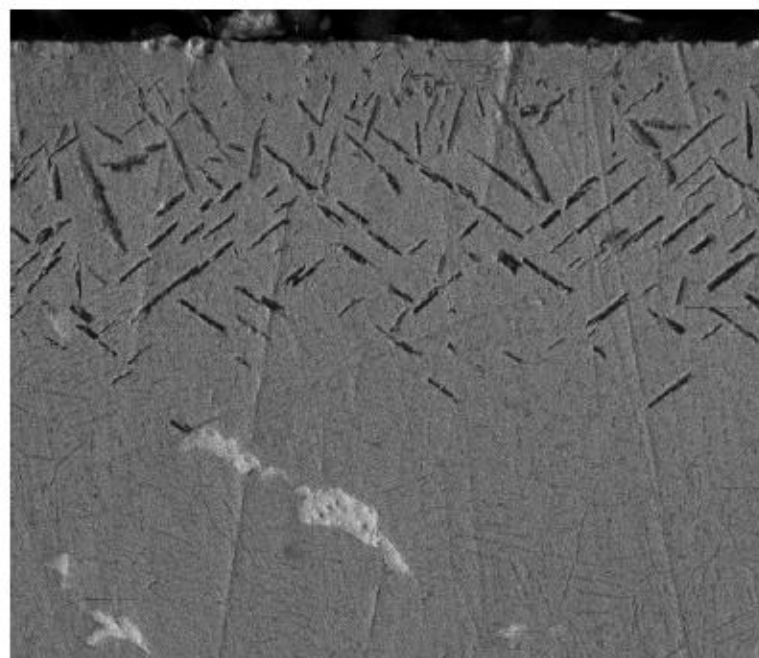
شکل ۴ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr2-1000



HV: 25.0 kV      DET: BSE      DATE: 02/15/15      20 um      Vega ©Tescan  
WD: 21.0939 mm      Device: MV2300      School of Metallurgy, University of Tehran

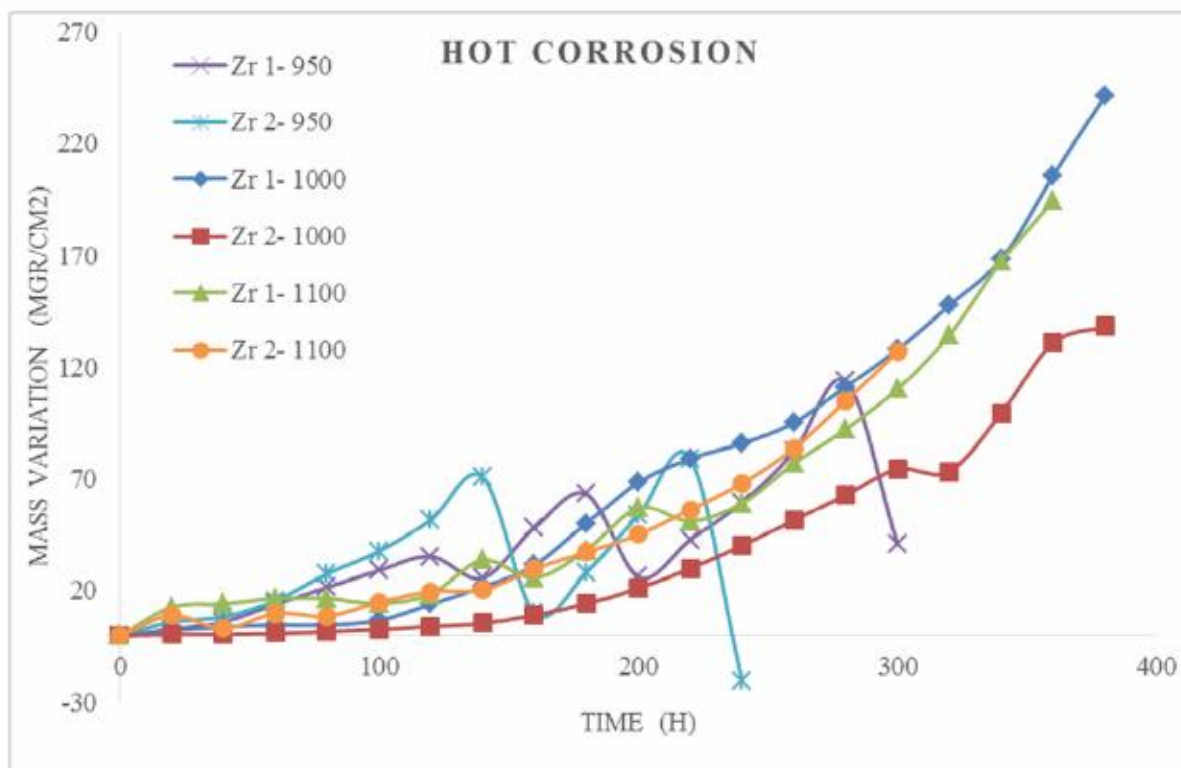
شکل ۵ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr1-1100

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



HV: 25.0 kV      DET: BSE  
 WD: 20.5443 mm      DATE: 02/15/15      50 um      Vega ©Tescan  
 Device: MV2300      School of Metallurgy, University of Tehran

شکل ۶ تصویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی از نمونه Zr-1100.



شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون خوردگی داغ چرخه ای نمونه‌ها در دمای ۹۰۰°C.