

تأثیر پلاتین بر رفتار خوردگی داغ نوع II پوشش های سیلیسیم-آلومیناید حاوی سیلیسیم زیر حد بحرانی

سیدامیر آذر مهر^۱، کوروش شیروانی^۲*

- ۱- دانشجوی دکتری، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران
- ۲- دانشیار، خوردگی و پوشش‌های دمای بالا، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: shirvani@irost.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۰۸)

چکیده: در این مقاله اثر اضافه شدن مقدار کم پلاتین به پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید دوغابی حاوی سیلیسیم کمتر از مقدار لازم برای ایجاد حفاظت کامل در این پوشش‌ها بررسی شده است. ضمن بررسی ریزساختار پوشش‌های حاصل، نقش پلاتین بر رفتار خوردگی داغ نوع II پوشش‌ها نیز مورد بحث قرار گرفته است. برای ایجاد پوشش‌های سیلیسیم و (پلاتین، سیلیسیم)-آلومیناید از روش سیلیکواآلومینایزینگ دوغابی بر روی نمونه‌های از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل GTD-111 که قبلاً بر روی برخی از آنها لایه‌ای پلاتین با ضخامت ۲ میکرومتر آبکاری شده بود، استفاده شد. مقدار سیلیسیم در دوغاب معادل ۱۰ درصد وزنی نسبت به کل جامد دوغاب انتخاب شد تا مقدار سیلیسیم در پوشش حاصل کمتر از مقدار بحرانی لازم برای حفاظت کامل باشد. آزمون خوردگی داغ نوع II به روش کوره‌ای با استفاده رسوب نمکی با ترکیب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}60\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ، اکسید محافظ Al_2O_3 و اکسید غیرمحافظ NiAl_2O_4 به ترتیب در پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید با و بدون پلاتین شناسایی شد. در عدم حضور پلاتین، فاز $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ نیز تشخیص داده شد که محصول انحلال NiO و NiAl_2O_4 در شرایط خوردگی داغ می‌باشد. در پایان ۸۰ ساعت خوردگی داغ، برخلاف پوشش سیلیسیم-آلومیناید، هنوز سیلیسیم در ساختار پوشش (پلاتین، سیلیسیم)-آلومیناید باقیمانده وجود داشت.

واژه‌های کلیدی:

پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید، پلاتین، خوردگی داغ نوع II، انحلال اسیدی، سوپرآلیاژ GTD-111.

۱- مقدمه

پایدار می‌ماند. حضور این نمک مذاب موجب تسریع اکسیداسیون دمای بالا سطح قطعات توربین می‌گردد. از ابتدای دهه ۷۰ میلادی نام این پدیده "خوردگی داغ" گذاشته شد [۱]. این خوردگی از نظر دمایی به دو نوع تقسیم‌بندی می‌شود: خوردگی داغ دما بالا یا نوع I در محدوده دمایی ۹۵۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد و خوردگی داغ دما پایین یا نوع II در محدوده

عامل ایجاد تخریب شدید بر سطح قطعات مسیر گاز داغ در توربین‌های گازی، خاکستری است متشکل از ترکیبات نمکی که از سوخت یا محیط سرویس منشاء می‌گیرد. این خاکستر که در مورد توربین‌های استفاده‌کننده از سوخت‌های تمیز، عمدتاً نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) است، به صورت یک لایه مذاب در محفظه توربین بر روی سطح قطعات کندانس شده و

مانند V_2O_5 به نمک قلیایی Na_2SO_4 موجب کاهش بازیسیته مذاب می‌شود [۴]. ژانگ^۳ و رب [۱۱] نشان دادند که برعکس، با افزودن نمک‌های واناداتی به Na_2SO_4 خوردگی در شرایط بازی تری اتفاق می‌افتد. در واقع، افزودن اکسیدهای اسیدی قوی به Na_2SO_4 موجب افزایش شدید انحلال‌پذیری اسیدی سایر اکسیدهای موجود در شرایط بازی تری می‌شود. برای مثال، در اثر افزودن $NaVO_3$ به Na_2SO_4 مقدار کمینه انحلال‌پذیری Al_2O_3 هم به شرایط بازی تری منتقل شده و هم افزایش یافته است. بنابراین با افزودن $NaVO_3$ به Na_2SO_4 ، احتمال وقوع انحلال اسیدی Al_2O_3 افزایش یافته و میزان انحلال نیز تشدید می‌گردد [۱۱-۱۲].

همزمان با پیچیده‌تر شدن ترکیبات نمکی عامل خوردگی داغ بر روی سطح قطعات و به طبع شدیدتر شدن شرایط خوردگی داغ، تلاش‌ها در زمینه توسعه پوشش‌های مقاوم‌تر البته با لحاظ صرفه اقتصادی گسترش یافت. بخش زیادی از این تلاش‌ها در زمینه پوشش‌های آلومیناید نفوذی اصلاح شده، متمرکز بوده است. دستاوردهای تجاری عمده حاصل از این تلاش‌ها، سه نوع پوشش پلاتین-آلومیناید، کروم-آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید بوده است [۱۳]. هر کدام از این پوشش‌ها یک مزیت کلیدی دارند که برای این سه پوشش به ترتیب عبارتند از: مقاومت اکسیداسیون عالی و خوردگی داغ نوع I خوب، مقاومت خوردگی داغ نوع I عالی و مقاومت خوردگی داغ نوع II عالی. نقش حضور پلاتین در پوشش‌های آلومیناید نفوذی توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. میر^۴ و پتیت^۵ [۱۴] افزایش نرخ اکسیداسیون انتخابی آلومینیم در حضور پلاتین را عامل بهبود رفتار خوردگی داغ پوشش‌های آلومیناید دانستند. تاتلک^۶ و هارد^۷ [۱۵] افزایش نرخ تشکیل پوسته‌ای نازک و چسبنده از آلومینا و همچنین نقش فاز $PtAl_2$ در تأمین منبع غنی از آلومینیم در پوشش برای ترمیم پوسته اکسیدی از دست رفته را بسیار مهم ارزیابی کردند. تسک^۸ و همکارانش [۱۶] نیز بیان داشتند که زمان لازم برای تشکیل پوسته آلومینای خالص در حضور پلاتین کاهش یافته و دوره نهفتگی خوردگی داغ

دمایی ۸۰۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد [۲-۴]. مکانیزم "انحلال-ترسیب مجدد" ارائه شده توسط رب^۱ و گوتو^۲ [۵] بعنوان مکانیزم مورد قبول برای خوردگی داغ مطرح است. مطابق این مکانیزم، بازده حفاظتی پوسته‌های اکسیدی در نتیجه تماس آنها با نمک مذاب کاهش می‌یابد. در واقع طی تماس اکسید با نمک، انحلال اکسید در نمک صورت می‌گیرد. اگر این انحلال در نتیجه ترکیب شدن اکسید با یون O^{2-} باشد به "انحلال بازی" و اگر در نتیجه تجزیه اکسید به کاتیون‌ها و O^{2-} باشد، به "انحلال اسیدی" معروف است. به دلیل وجود شیب منفی غلظت جزء اکسیدی در لایه نمک مذاب، اکسیدها مجدداً به صورت ذرات مجزا در فاصله‌ای از فصل مشترک اکسید-نمک درون مذاب نمک، ترسیب می‌شوند [۵-۸].

با کاهش روزافزون کیفیت سوخت‌های مصرفی در توربین‌های گازی که همراه است با افزایش ناخالصی‌ها به ویژه افزایش مقدار وانادیم سوخت، ترکیبات سولفاتی-واناداتی، بجای ترکیبات فقط سولفاتی، جزء اصلی تشکیل دهنده خاکستر روی پره‌های توربین‌های گازی را تشکیل می‌دهند. حضور این ترکیبات وانادتی با آنالیز خاکستر جمع‌آوری شده از سطح پره‌های توربین‌هایی که با سوخت مازوت یا گاز طبیعی به همراه مازوت کار می‌کنند به اثبات رسیده است [۹]. وانادیم موجود در سوخت در محفظه احتراق اکسید شده و به صورت ذرات جامد V_2O_4 بر روی سطح پره‌های توربین رسوب می‌کند. در محیط اکسیدکننده توربین، این ذرات جامد اکسید شده و تبدیل به V_2O_5 با نقطه ذوب پایین‌تر (حدود ۶۷۰ درجه سانتیگراد) می‌شوند. در حضور سولفات سدیم (با نقطه ذوب ۸۸۴ درجه سانتیگراد) در رسوب، ترکیبات مذاب با نقطه ذوب زیر ۷۰۰ درجه سانتیگراد شکل می‌گیرد که به شدت خورنده بوده و اکسید محافظ را تخریب می‌کند [۱۰].

اثر دیگر اضافه شدن V_2O_5 بعنوان یک اسید قوی به ترکیب خاکستر، تأثیری است که از طریق تشکیل کمپلکس‌ها و یون‌های اکسیدی محلول در نمک، بر شیمی اسید-باز نمک می‌گذارد [۸]. ابتدا تصور بر این بود که اضافه شدن یک اسید قوی

مقاومت بالایی برای پوشش های آلومیناید اصلاح شده با سیلیسیم فراهم می نماید. علی رغم مطالعات نسبتاً گسترده ای که در خصوص اثر پلاتین و سیلیسیم در پوشش های آلومینایدی به طور مجزا انجام شده است، که به مواردی از آنها در دو پاراگراف اخیر اشاره شد، اما اثر همزمان این دو عنصر در پوشش بسیار کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۴-۲۷]. در دو سال اخیر این گروه تحقیقاتی تأثیر اضافه شدن پلاتین با مقادیر مختلف به پوشش های سیلیسیم-آلومیناید دوغابی را مورد مطالعه قرار داده است. در این مقاله نتایج اثر اضافه شدن مقدار پلاتین کم به پوشش های سیلیسیم-آلومیناید دوغابی حاوی سیلیسیم کمتر از مقدار لازم (رجوع به مرجع [۲۲]) برای ایجاد حفاظت کامل در این پوشش ها ارائه شده است. انتخاب مقدار سیلیسیم به میزان کمتر از حد بحرانی به دلیل بررسی دقیق تر نقش عنصر اصلاحی پلاتین بر مقاومت خوردگی داغ پوشش های سیلیسیم-آلومیناید صورت گرفته است. علاوه بر بررسی ریزساختار پوشش های حاصل، تأثیر حضور پلاتین بر رفتار خوردگی داغ نوع II پوشش سیلیسیم آلومیناید دوغابی نیز مورد بحث قرار گرفته است.

۲- مواد و روش روش انجام تحقیق

۲-۱- پوشش

در این تحقیق از سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 با ترکیب شیمیایی اسمی ارائه شده در جدول (۱) بعنوان زیرلایه استفاده شده است.

جدول (۱) ترکیب شیمیایی اسمی سوپرآلیاژ GTD-111

عنصر	آلومینیم	کروم	کبالت	تیتانیم	مولیبدن	تانتالم	تنگستن	آهن	کربن	بور	نیکل
درصد وزنی	۳٫۳	۱۳٫۵	۹٫۵	۴٫۸	۱٫۵	۲٫۷	۳٫۸	۰٫۲۵	۰٫۰۹	۰٫۰۱	باقی

حاصل از ماشینکاری از کلیه سطوح نمونه ها حذف گردید. سپس این سطوح با پودر آلومینای مش ۲۲۰ تحت فشار ۵ بار مورد سندبلاست قرار گرفت. آخرین مرحله آماده سازی قبل از پوشش دهی عبارت بود از شستشو و چربی زدایی نمونه ها که به

طولانی تر می گردد. همچنین در صورت تخریب لایه اکسیدی در طول خوردگی داغ، تشکیل مجدد پوسته اکسیدی نیز در زمان کمتری در حضور پلاتین انجام می گیرد [۱۶]. شیروانی و رشیدقامت [۱۷] تشکیل پوسته پیوسته $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در آزمون خوردگی داغ نوع I و محدودیت در نفوذ عناصر دیرگداز به فصل مشترک فلز-پوسته را عامل ارتقای مقاومت خوردگی داغ پوشش های پلاتین-آلومیناید اعلام نمودند.

همانطور که در بالا اشاره شد پوشش های آلومیناید اصلاح شده با مقدار کافی سیلیسیم ضمن داشتن مقاومت اکسیداسیون خوب، می توانند مقاومت عالی در برابر شرایط خوردگی داغ نوع II نیز از خود نشان دهند. این ویژگی ها همراه با قیمت ارزان تر این پوشش ها نسبت به انواع اصلاح شده با پلاتین باعث شده در سال های اخیر مورد توجه بیشتری قرار گیرند. نتایج تحقیقات انجام شده در مورد پوشش های سیلیسیم-آلومیناید نشان می دهد که عامل اصلی افزایش مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ در این پوشش ها، تشکیل اکسید SiO_2 به جای بخشی یا تمام پوسته آلومینایی می باشد [۱۸-۲۲]. زمانی که پوسته اکسیدی SiO_2 تشکیل شود یا این اکسید حضور پررنگی در کنار اکسید Al_2O_3 داشته باشد، به دلیل ماهیت شیشه ای و نفوذناپذیری که بر روی سطح ایجاد می کند، می تواند نفوذ اکسیژن به سطح پوشش را به تأخیر انداخته و در نتیجه نرخ اکسیداسیون را کاهش دهد [۱۸، ۲۰]. از طرفی، اکسید SiO_2 به دلیل اینکه در دامنه گسترده ای از بازسسته های متوسط تا کم (نمک های اسیدی) حلالیت بسیار کمی در انحلال اسیدی از خود نشان می دهد [۲۳]،

زیرلایه به شکل نمونه های مکعب مستطیل شکل با ابعاد $10 \times 10 \times 2$ میلی متر به روش وایرکات از بلوک ریختگی در اختیار از این سوپرآلیاژ تهیه گردید. ابتدا از طریق سنباده زنی با کاغذهای سنباده به ترتیب P ۲۲۰، P ۴۰۰ و P ۶۰۰، تیره گی

به مدت کمتر از یک ساعت و (۲) تشکیل پوشش نفوذی در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت بود. پس از تشکیل پوشش، عملیات نهایی آنیل نفوذی به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۷۰ درجه سانتیگراد تحت گاز آرگون بر روی همه نمونه‌ها انجام شد. در ادامه این مقاله پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید و (پلاتین، سیلیسیم)-آلومیناید مورد بحث به ترتیب به صورت اختصار با عناوین $Al10Si$ و $2PtAl10Si$ ذکر می‌شوند.

۲-۲- آزمون خوردگی داغ

در نمونه‌سازی و همچنین طراحی و انجام آزمون خوردگی داغ از استاندارد ISO-17224 استفاده شد. آزمون خوردگی داغ با شرایط دمایی نوع II به مدت زمان کل آزمون ۸۰ ساعت بر روی نمونه‌هایی که مقدار 0.5 ± 0.5 میلی گرم بر سانتی متر مربع نمک بر روی آنها اعمال شده بود، انجام شد. در این آزمون از مخلوط نمکی با ترکیب یونکتیک $Na_2SO_4-60mol\% V_2O_5$ استفاده شد. دمای آزمون ۷۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد که بیش از نقطه ذوب مخلوط نمکی می باشد. کل زمان ۸۰ ساعت آزمون به چهار دوره ۲۰ ساعته قرارگیری نمونه‌ها در منطقه حرارتی کوره در دمای آزمون تقسیم گردید. به منظور جبران نمک مصرف شده، مقدار نمک پاشش شده پیش از هر دوره حرارتی معادل 0.5 ± 0.5 میلی گرم بر سانتی متر مربع بوده است.

دو زمان ۲۰ و ۸۰ ساعت بعنوان زمان‌های بررسی آثار خوردگی داغ انتخاب شده که به ترتیب با عبارات "خوردگی داغ کوتاه-مدت" و "خوردگی داغ بلند-مدت" در این مقاله مورد بحث قرار گرفته‌اند. بررسی ساختاری در سطح مقطع نمونه‌ها پس از خوردگی به مدت دو زمان مذکور، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزگر EDX مدل Philips XL40 انجام شده است. در تهیه تصاویر BSE و طیف EDS از انرژی تهیج ۲۵ کیلووات استفاده شد. همچنین شناسایی فازی در لایه سطحی این نمونه‌ها به کمک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips PW37 انجام شد. برای انجام آنالیز XRD با آند مسی، دامنه زاویه 2θ معادل ۱۰ تا ۱۰۰ درجه، جریان ۳۰

مدت ۱۰ دقیقه در محلول با نسبت حجمی برابر از استون و اتانول به روش التراسونیک، به انجام رسید. با توجه به پوشش‌های هدف شامل پوشش‌های آلومیناید اصلاح شده با سیلیسیم و اصلاح شده با سیلیسیم+پلاتین و همچنین دانش توسعه یافته در این گروه تحقیقاتی، از روش سیلیکوآلومینایزینگ دوغابی برای پوشش دهی به ترتیب نمونه‌های سوپرآلیاژی خام و نمونه‌های دارای لایه پلاتین آبرکاری شده، استفاده گردید. روش آبرکاری پلاتین و روش سیلیکوآلومینایزینگ دوغابی مورد استفاده در این تحقیق مطابق با دو ثبت اختراع ملی این گروه به ترتیب به شماره های ثبت اختراع ۶۵۲۹۴ و ۵۴۲۶۶ پایه گذاری و اجرا شده است. برای آبرکاری از نمک پلاتین نوع P محصول شرکت Johnson-Matthay با ترکیب شیمیایی دی نیترو دی آمین و پلاتین $(Pt(NH_3)_2(NO_2)_2)$ برای ایجاد لایه پلاتین بر روی نمونه های سوپرآلیاژی استفاده شد. آبرکاری در محلول با بازیسته بالاتر از ۱۰ و دمای حدود ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد. تحت این شرایط نرخ رشد لایه پلاتین در طی آبرکاری ۱ میکرومتر بر ساعت بود. لذا، با توجه به اینکه ضخامت هدف برای لایه پلاتین در تحقیق حاضر ۲ میکرومتر بود، مدت زمان آبرکاری حدود ۲ ساعت انتخاب گردید. برای سایر جزییات آبرکاری به ثبت اختراع شماره ۶۵۲۹۴ مراجعه شود. نمونه‌های آبرکاری شده در مرحله بعد در دمای ۱۰۷۰ درجه سانتیگراد و تحت خلاء 10^{-5} تور به مدت ۱ ساعت آنیل نفوذی شدند.

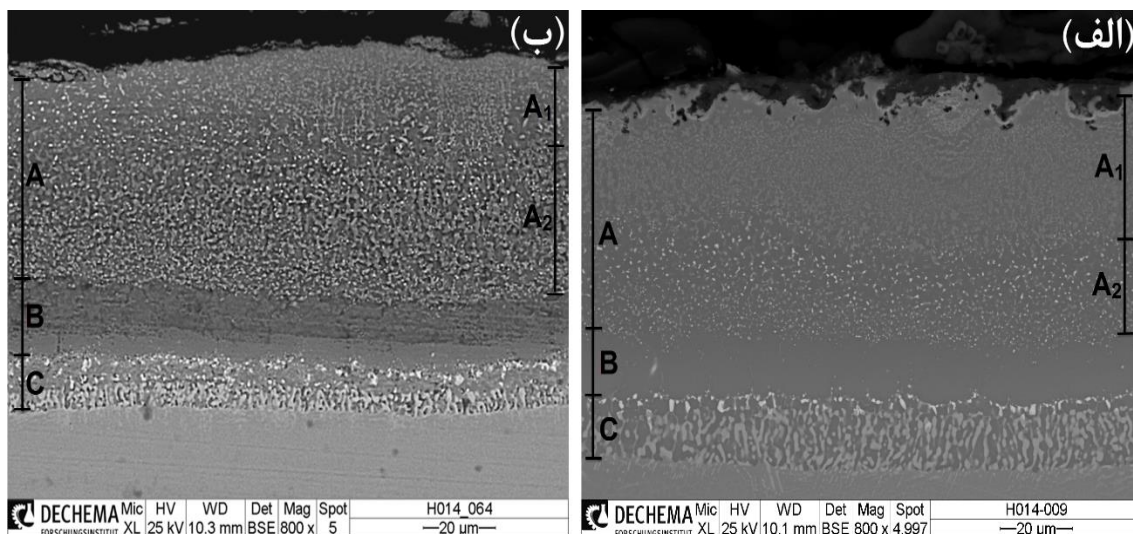
برای تهیه دوغاب لازم برای فرایند سیلیکوآلومینایزینگ از ترکیب با مقدار کم سیلیسیم (یعنی ۱۰ درصد سیلیسیم نسبت به کل جامد دوغاب) استفاده شد. مطابق با روش اظهار شده در ثبت اختراع شماره ۵۴۲۶۶، نمونه‌های بدون و با پوشش پلاتین آبرکاری شده با مقدار کنترل شده‌ای از این دوغاب آغشته گردید. پس از خشک شدن نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در هوای معمولی و کنترل وزن دوغاب خشک در محدوده معیار ۱۲-۱۰ میلی گرم بر سانتی متر مربع، عملیات سیلیکوآلومینایزینگ تحت گاز آرگون در کوره انجام شد. این فرآیند شامل دو مرحله: (۱) زینتر دوغاب روی سطح نمونه‌ها در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار پوشش ها

ریزساختار سطح مقطع پوشش های $Al10Si$ و $2PtAl10Si$ در شکل (۱) نشان داده شده است. این پوشش ها متشکل از سه منطقه فازی اصلی شامل لایه فوقانی غنی از رسوب (A)، لایه میانی عاری از رسوب (B) و لایه نفوذ بینابینی (C) هستند. با توجه به تصاویر BSE و همین طور نتایج آنالیز EDX، لایه فوقانی این دو پوشش خود قابل تقسیم به دو بخش است که با A_1 و A_2 در تصاویر مشخص شده اند. ترکیب شیمیایی مناطق مذکور به صورت خلاصه در جدول (۲) ارائه شده است. علاوه بر این، اطلاعات مرتبط با ضخامت پوشش ها و همین طور ضخامت مناطق A_1 و A_2 در لایه فوقانی پوشش ها در جدول (۳) گزارش شده است.

میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت انتخاب شدند. علاوه بر این، برای مقایسه مقادیر پوشش از دست رفته نمونه ها از روش "اندازه گیری ابعادی"^۹ که نخستین بار توسط نیکولز^{۱۰} و هنکوک^{۱۱} در سال ۱۹۸۳ معرفی شد، استفاده شده است. در این روش، در تصاویر SEM تهیه شده از مقطع عرضی نمونه ها، ضخامت پوشش باقیمانده در فواصل مساوی ۵۰ میکرومتر اندازه گیری و ثبت می شود. این مقادیر از ضخامت میانگین اولیه پوشش ها کسر می گردد تا مقادیر ضخامت از دست رفته پوشش ها حاصل شود. سپس مقادیر ضخامت از دست رفته پوشش ها از بزرگ به کوچک مرتب شده و "نمودار احتمال تجمعی"^{۱۲} آنها ترسیم می شود. در یک روش آماری دیگر، "نمودار جعبه ای"^{۱۳} شامل مقادیر کمینه، بیشینه و میانه^{۱۴} ضخامت از دست رفته نمونه ها ارائه شده است.



شکل (۱): تصویر میکروسکوپ الکترون های برگشتی (BSE) از ساختار پوشش های: (الف): $Al10Si$ و (ب): $2PtAl10Si$

جدول (۲): ترکیب شیمیایی میانگین (درصد اتمی) لایه های فوقانی و میانی پوشش های $Al10Si$ و $2PtAl10Si$ به دست آمده از EDX

منطقه	پوشش	Ni	Al	Pt	Si	Co	Cr	Ti	Ta	W	Mo
A ₁	$Al10Si$	۲۹٫۸	۴۶٫۲	-	۶٫۹	۴٫۵	۶٫۹	۲٫۹	۰٫۵	۱٫۱	۱٫۱
	$2PtAl10Si$	۳۴٫۷	۴۰٫۹	۲٫۱	۵٫۴	۴٫۳	۶٫۶	۱٫۳	۰٫۵	۰٫۷	۱٫۲
A ₂	$Al10Si$	۲۹٫۹	۵۰٫۵	-	۳٫۱	۴٫۹	۶٫۸	۱٫۷	۰٫۸	۱٫۲	۱٫۱
	$2PtAl10Si$	۳۷٫۰	۴۳٫۹	۰٫۳	۲٫۳	۵٫۳	۷٫۶	۱٫۶	۰٫۵	۱٫۵	۱٫۰
B	$Al10Si$	۴۶٫۰	۳۷٫۰	-	-	۶٫۲	۵٫۶	۳٫۸	۰٫۵	۰٫۲	۰٫۴
	$2PtAl10Si$	۴۰٫۳	۳۹٫۸	-	-	۶٫۶	۶٫۵	۳٫۶	۰٫۳	۱٫۸	۱٫۲

جدول (۳): ضخامت (میکرومتر) پوشش‌ها و مناطق فازی A_1 و A_2

نمونه	ضخامت پوشش	ضخامت منطقه A_1	ضخامت منطقه A_2
Al10Si	۸۵-۹۰	۲۵-۴۰	۲۰-۳۰
2PtAl10Si	۸۰-۸۵	۲۰-۳۰	۲۰-۳۵

بنابراین می‌توان گفت برای تبدیل همه رسوب‌های غنی از عناصر دیرگداز توزیع شده در لایه فوقانی پوشش‌های آلومینایدی اکتیویته بالا به ذرات سیلیسایدی، به یک حداقل مقدار بحرانی سیلیسیم در دوغاب آلومینیم-سیلیسیم نیاز است. از نتایج جدول (۲) می‌توان دریافت که زمینه پوشش 2PtAl10Si در لایه‌های A و B از زمینه نیکل آلومینایدی تشکیل شده که البته در منطقه A_1 پلاتین به صورت جانیشینی در ساختار نیکل آلومیناید قرار گرفته است. با توجه به نتایج آنالیز EDX به نظر می‌رسد که زمینه پوشش در لایه A غنی از آلومینیم و در لایه B غنی از نیکل باشد. منطقه A_1 در قیاس با منطقه A_2 از یک طرف حاوی پلاتین بوده و از طرف دیگر دارای مقادیر سیلیسیم بیشتری (حدود ۲ برابر) است. غلظت سیلیسیم در منطقه A_1 در پوشش 2PtAl10Si در مقایسه با منطقه مشابه در پوشش Al10Si یک کاهش ۲۵ درصدی نشان می‌دهد. پیش از این آذر مهر و همکارانش [۲۷] نشان دادند که تشکیل فاز PtAl₂ در زمان نفوذ دوغاب در مرحله اولیه تشکیل پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید اصلاح شده با پلاتین موجب کاهش غلظت میانگین سیلیسیم در پوشش نسبت به پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید می‌شود. بر اساس گزارش ایشان، فاز PtAl₂ در قیاس با فازهای NiAl و Ni₂Al₃ به عنوان مانعی در برابر نفوذ رو به داخل سیلیسیم عمل می‌کند [۲۷].

۲-۳- رفتار خوردگی داغ

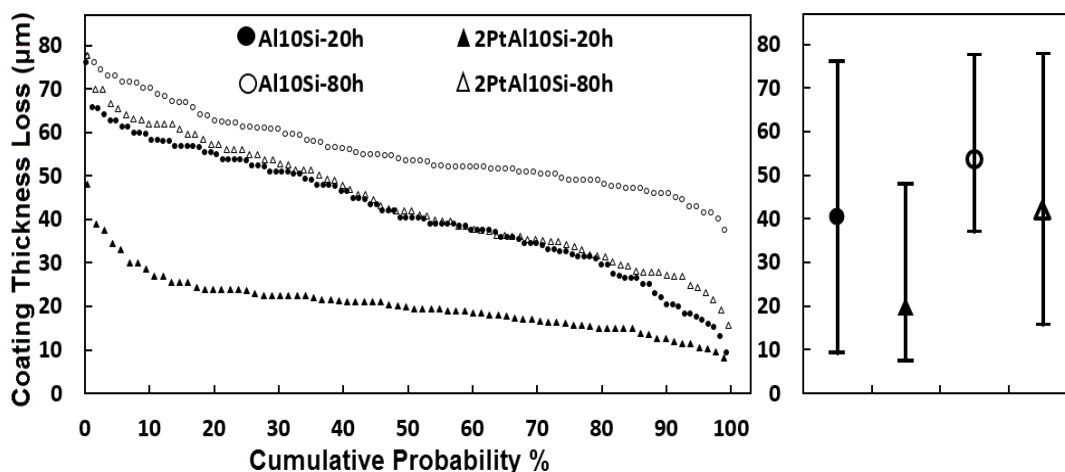
۱-۲-۳- احتمال تجمعی ضخامت از دست‌رفته پوشش

نمودار احتمال تجمعی ضخامت از دست‌رفته پوشش‌های Al10Si و 2PtAl10Si پس از خوردگی داغ کوتاه-مدت و بلند-مدت به همراه نمودارهای جعبه‌ای آنها در شکل (۲) نشان

تحقیقات قبلی نشان داد که در زمان تشکیل پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید، آلومینیم در حال نفوذ به قطعه با نیکل ترکیب بین-فلزی می‌سازد و سیلیسیم با عناصر دیرگداز تشکیل ذرات سیلیسایدی می‌دهد [۲۲، ۲۸]. بر اساس داده‌های جدول (۲)، لایه فوقانی و میانی پوشش Al10Si از زمینه نیکل آلومینایدی تشکیل شده است. به نظر می‌رسد که زمینه این پوشش در لایه فوقانی غنی از آلومینیم و در لایه میانی غنی از نیکل باشد. غلظت سیلیسیم در مناطق A_1 و A_2 در جدول (۳) دلیل تفاوت ساختاری این دو منطقه در لایه فوقانی پوشش Al10Si را روشن می‌کند. در منطقه A_1 غلظت سیلیسیم در حدود ۷ درصد اتمی است در حالی که غلظت آن در منطقه A_2 به حدود ۳ درصد اتمی کاهش می‌یابد. در پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید، حداکثر حلالیت سیلیسیم در زمینه β -NiAl غنی از آلومینیم و نیکل به ترتیب معادل ۲ [۲۹] و ۴ درصد اتمی [۲۸] گزارش شده است. بنابراین مقدار سیلیسیم در منطقه A_1 بیش از حداکثر حلالیت آن در زمینه پوشش Al10Si بوده در حالی که مقدار آن در منطقه A_2 در حدود حداکثر حلالیت بوده و عمدتاً به صورت محلول جامد در فاز زمینه پوشش حضور دارد. این بدان معناست که رسوب‌ها در منطقه A_1 در پوشش Al10Si از نوع ذرات سیلیسایدی هستند اما در منطقه A_2 عمدتاً رسوب‌های غنی از عناصر دیرگداز می‌باشند. لازم به یادآوری است که در پوشش‌های آلومینایدی ساده اکتیویته بالا، لایه فوقانی پوشش از زمینه نیکل آلومینایدی حاوی رسوب‌های غنی از عناصر دیرگدازی مانند کروم تشکیل می‌شود [۳۰]. در واقع وقتی منابع کافی سیلیسیم در دسترس نباشد، عمق نفوذ سیلیسیم در پوشش آلومینایدی کاهش یافته و در نتیجه بخشی از رسوب‌ها که در مناطق داخلی تر پوشش قرار دارند به همان صورت رسوب‌های دیرگداز باقی می‌مانند.

داغ کمتری دارد. بر این اساس، افزودن پلاتین به پوشش Al10Si منجر به کاهش چشمگیر مقادیر پوشش از دست رفته به ویژه در شرایط خوردگی داغ کوتاه-مدت شده است.

داده شده است. در تحلیل این نمودارها، هر چه مساحت زیر نمودار احتمال تجمعی ضخامت از دست رفته یک پوشش بزرگتر باشد بدان معنی است که بخش بزرگتری از سطح مقطع آن تحت تأثیر خوردگی داغ قرار گرفته و مقاومت خوردگی



شکل (۲): نمودار احتمال تجمعی ضخامت از دست رفته پوشش های Al10Si و 2PtAl10Si پس از خوردگی داغ کوتاه-مدت و بلند-مدت به همراه نمودارهای جعبه‌ای آنها

نهایت نشانگر افزایش مقاومت خوردگی داغ پوشش های سیلیسیم-آلومینایدی با اضافه شدن پلاتین به پوشش است.

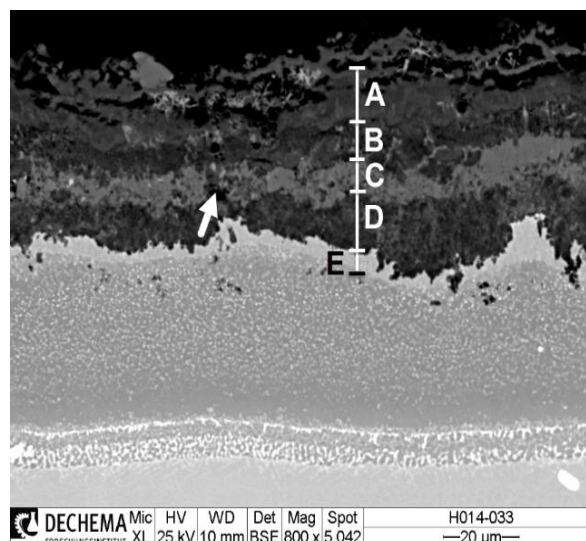
۲-۲-۳- آثار خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش Al10Si
پوشش Al10Si پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در شکل (۳) مشاهده می شود. در این مورد، محصولات خوردگی یک ساختار لایه-لایه نامتراکم دارد. این ساختار نامتراکم محصولات خوردگی داغ یکی از جنبه های ظاهری خوردگی داغ است که در نتیجه مکانیزم فلاکسینگ پوسته اکسیدی به وجود می آید [۵]. چهار منطقه فازی اصلی در میان این محصولات قابل شناسایی است که در تصویر مشخص شده اند. ترکیب شیمیایی مناطق فازی مورد اشاره در جدول (۴) ارائه شده است. بر اساس مکانیزم فلاکسینگ، مناطق A، B و D حاوی اکسیدهای عناصر آلیاژی هستند که پس از انحلال، دوباره به صورت نامتراکم در نمک رسوب کرده اند. منطقه C غنی از نیکل و وانادیم بوده که با توجه به نسبت اتمی عناصر در جدول (۴)، از $Ni_3V_2O_8$

به ازای هر ضخامت از دست رفته پوشش x یک مقدار احتمال y وجود دارد، بدین معنی که احتمال یافتن مقطعی با حداقل ضخامت از دست رفته x در نمونه معادل y٪ است. برای مثال، احتمال یافتن مقطعی با ضخامت از دست رفته بیش از ۲۵ میکرومتر پس از خوردگی داغ کوتاه-مدت برای پوشش های Al10Si و 2PtAl10Si به ترتیب معادل ۸۵٪ و ۱۵٪ است. به عبارت دیگر، پس از خوردگی داغ کوتاه-مدت، در حدود ۸۵٪ از سطح مقطع پوشش Al10Si ضخامت از دست رفته ۲۵-۷۶ میکرومتر را متحمل شده در حالی که تنها ۱۵٪ از سطح مقطع پوشش 2PtAl10Si ضخامت از دست رفته ۲۵-۴۸ میکرومتر را متحمل شده است. علاوه بر این نوع مقایسه می توان یک احتمال تجمعی مشخص را نیز مد نظر قرار داد. برای مثال، به ازای احتمال تجمعی ۷۰٪، حداقل ضخامت از دست رفته پوشش های Al10Si و 2PtAl10Si پس از خوردگی داغ کوتاه-مدت به ترتیب معادل ۳۵ و ۱۷ میکرومتر است. همین نوع مقایسه را در مورد خوردگی داغ بلند-مدت نیز می توان انجام داد که در

تشکیل شده است.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، منطقه B غنی از آلومینیم بوده و در واقع در نتیجه فلاکسینگ پوسته اکسیدی غنی از آلومینیم شکل گرفته است. غلظت سیلیسیم در منطقه B (۵/۵ درصد اتمی) تقریباً دو برابر غلظت آن در منطقه A (۲/۸ درصد اتمی) است. این در حالی است که غلظت نیکل در منطقه B (۶/۰ درصد اتمی) تقریباً نصف غلظت آن در منطقه A (۱۱/۸ درصد اتمی) است. به نظر می‌رسد یک ارتباط مستقیم بین تشکیل پوسته اکسیدی غنی از آلومینیم و غلظت سیلیسیم در این پوسته اکسیدی وجود دارد. در واقع با افزایش مقدار سیلیسیم در این منطقه، اکسیداسیون نیکل کاهش یافته و در نتیجه پوسته اکسیدی از آلومینیم غنی شده است. مطلب اخیر در تطابق با یافته‌های شیروانی و همکارانش [۲۲] است که نشان دادند اکسیداسیون نیکل در زمان‌های اولیه خوردگی داغ پوشش‌های سیلیسیم-آلومیناید با مقادیر کافی سیلیسیم به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و در عوض SiO_2 تشکیل می‌شود.

تفاوت نقش سیلیسیم در مناطق A و B به محتوای کم این عنصر در پوشش بر می‌گردد. به طور کلی، مطابق مکانیزم پیشنهادی توسط وارنر^{۱۵} و همکارانش [۳۱]، اکسیداسیون انتخابی سیلیسیم در مقایسه با عناصر نجیب تری مانند نیکل موجب تغلیظ این عنصر در سطح پوشش در طول خوردگی داغ می‌شود. با تشکیل منطقه A در زمان‌های اولیه، سیلیسیم در سطح پوشش به اندازه‌ای نبوده که به تشکیل پوسته حاوی SiO_2 و در نتیجه پوسته اکسیدی غنی از آلومینیم کمک نماید. اما با گذشت زمان، سیلیسیم در سطوح پایین‌تر تا حدی تغلیظ می‌شود که نتیجه آن تشکیل پوسته اکسیدی غنی از آلومینیم در منطقه B بوده است. اگرچه مقدار اکسیدهای آلومینیم و سیلیسیم در منطقه B نسبت به منطقه A افزایش یافته اما انحلال کامل پوسته اکسیدی در منطقه B نشان می‌دهد که پوسته مذکور در مقابل انحلال اسیدی مقاوم نبوده است. در واقع نرخ تشکیل و بازسازی پوسته اکسیدی در این منطقه کندتر از نرخ انحلال آن بوده است. بنابراین مقدار سیلیسیم در این پوشش برای ایجاد این اکسیدهای مقاوم در برابر انحلال اسیدی کافی نبوده است.



شکل (۳): تصویر BSE از سطح مقطع پوشش Al₁₀Si پس از ۲۰ ساعت خوردگی تحت رسوب Na₂SO₄-60mol% V₂O₅ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

جدول (۴) ترکیب شیمیایی میانگین (درصد اتمی) مناطق فازی مشخص شده

در شکل (۳)، به دست آمده از EDX

منطقه	O	V	Na	Cr	Co	Si	Al	Ni
A	۴۶٫۵	۳٫۲	۱٫۲	۶٫۹	۳٫۳	۲٫۸	۲۳٫۰	۱۱٫۸
B	۵۰٫۳	۲٫۰	۱٫۰	۶٫۹	۱٫۵	۵٫۵	۲۳٫۳	۶٫۰
C	۴۷٫۰	۱۷٫۵	۱٫۱	۱٫۴	۲٫۸	۱٫۴	۲٫۸	۲۳٫۴
D	۴۸٫۵	۲٫۸	۲٫۲	۷٫۶	۲٫۶	۶٫۱	۲۱٫۹	۵٫۴
E	۵٫۶	۰٫۸	-	۳٫۴	۵٫۴	۳٫۶	۱۵٫۷	۵۹٫۹

منطقه A به عنوان خارجی‌ترین منطقه فازی در محصولات خوردگی داغ، غنی از دو عنصر آلومینیم و نیکل است. نسبت ۲ به ۱ میان غلظت اتمی آلومینیم و نیکل در منطقه A نشان می‌دهد که این منطقه باید در اثر انحلال اکسید اسپینل NiAl_2O_4 به وجود آمده باشد. به نظر می‌رسد که اکسید غالب در مرحله ابتدایی خوردگی داغ پوشش Al₁₀Si اکسید NiAl_2O_4 بوده است. حضور سیلیسیم در مقادیر کمتر از ۳ درصد اتمی در این منطقه نشان می‌دهد که سیلیسیم در تشکیل SiO_2 به صورت پوسته اکسیدی موفق نبوده است بلکه انتظار می‌رود که در حالت اکسیدی به صورت ذرات SiO_2 تشکیل شده باشد.

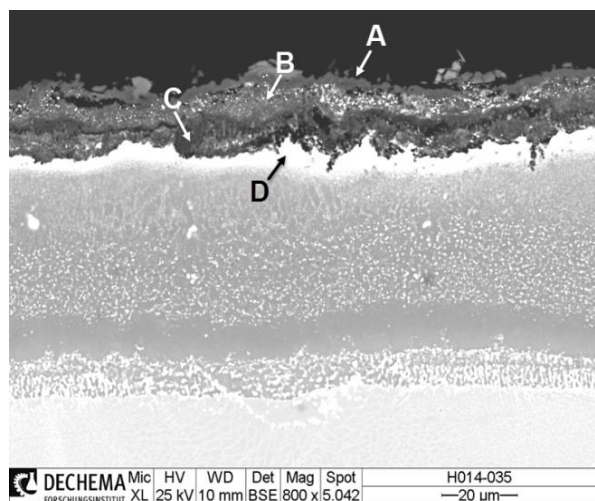
سمت پوشش باقیمانده نفوذ کرده، در تماس با پوسته غنی از Al_2O_3 قرار گرفته و انحلال این پوسته اکسیدی در منطقه D آغاز می شود.

در معرفی ساختار پوشش Al_10Si نشان داده شد که حداکثر عمق نفوذ سیلیسیم در پوشش تا ۴۰ میکرومتر است. از طرف دیگر مقدار میانه ضخامت از دست رفته این پوشش معادل ۳۴/۵ میکرومتر است. این مطالب نشان می دهد که پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ، در اکثر مقاطع ضخامت از دست رفته پوشش بیش از ضخامت مناطق حاوی ذرات سیلیسایدی است. در واقع، منابع سیلیسیم در پوشش برای ایجاد پوسته اکسیدی محافظ SiO_2 کافی نبوده و عملاً بخش حاوی ذرات سیلیسایدی پوشش کاملاً تخریب شده است. شيروانی و همکارانش [۲۲] نیز نشان دادند که برای دستیابی به مقاومت به خوردگی داغ بالا باید مقدار سیلیسیم در پوشش های سیلیسیم-آلمیناید از یک حداقل مقدار بحرانی بیشتر باشد.

۳-۲-۳- آثار خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش

$2PtAl_{10}Si$

پوشش $2PtAl_{10}Si$ پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در شکل (۴) شکل قابل مشاهده است.



شکل (۴): تصویر BSE از سطح مقطع پوشش $2PtAl_{10}Si$ پس از ۲۰

ساعت خوردگی تحت رسوب $Na_2SO_4-60mol\% V_2O_5$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

برای درک مکانیزم تشکیل منطقه C، شناخت از وضعیت پوشش باقیمانده در مجاورت محصولات خوردگی داغ (منطقه E) می-تواند مفید باشد. با توجه به درصد اتمی سه برابری Ni نسبت به Al مطابق با داده های جدول (۴)، زمینه پوشش باقیمانده در منطقه E از فاز غنی از نیکل، به احتمال زیاد فاز Ni_3Al تشکیل شده است. در نتیجه اکسیداسیون یک فاز غنی از نیکل، اکسیدهای غنی از نیکل مانند NiO تشکیل خواهند شد. چنانچه رسوب مذاب در تماس با NiO قرار گیرد، در نتیجه انحلال NiO و واکنش آن با نمک های حاوی اجزای واناداتی، $Ni_3V_2O_8$ (منطقه C) رسوب می کند [۳۲-۳۳]. بنابراین، منطقه C پیش از اکسیداسیون و انحلال، در نتیجه اکسیداسیون ترجیحی آلومینیم جهت مشارکت در تشکیل پوسته اکسیدی در منطقه B، از فاز غنی از نیکل تشکیل شده بود.

نقطه ذوب $Ni_3V_2O_8$ در حدود ۱۲۱۰ درجه سانتیگراد است [۳۴] بنابراین این فاز در دمای آزمون در حالت جامد تشکیل می شود. در این شرایط انتظار می رود که منطقه C از تماس رسوب مذاب با پوشش زیر آن جلوگیری کند. این در حالی است که در منطقه D که در زیر منطقه C واقع شده، محصولات خوردگی نامتراکم مشاهده می شود. بررسی دقیق تر منطقه C نشان می دهد که لایه $Ni_3V_2O_8$ دچار شکستگی شده است. نمونه ای از این شکستگی ها با پیکان در شکل (۳) نشان داده شده است. همان-طور که در ادامه توضیح داده خواهد شد در واقع همین شکستگی های شکل گرفته در لایه $Ni_3V_2O_8$ شرایط انحلال و فلاکسینگ لایه زیرین را فراهم می کند.

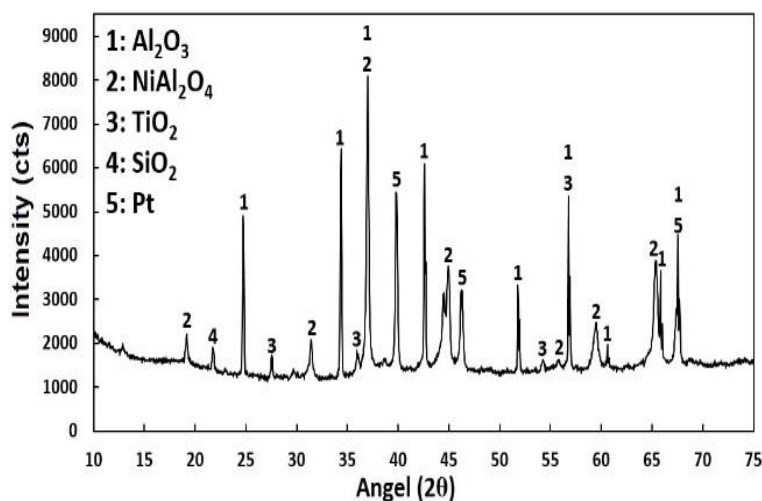
به طور کلی، لایه جامد از تماس رسوب مذاب و پوشش باقیمانده ممانعت به عمل می آورد اگر چه اکسیداسیون پوشش باقیمانده تحت تأثیر اجزای اکسیدکننده نمک و اتمسفر کوره ادامه می یابد. حضور لایه جامد $Ni_3V_2O_8$ به عنوان یک مانع فیزیکی در مقابل انحلال پوسته اکسیدی زیر خود، این فرصت را برای پوشش باقیمانده فراهم می کند که به کمک سیلیسیم یک پوسته اکسیدی غنی از آلومینیم تشکیل دهد. در ادامه، رسوب مذاب از محل شکستگی های ایجاد شده در لایه $Ni_3V_2O_8$ به

اصلاح شده با پلاتین افزایش یافته و از سوی دیگر محصول غنی از نیکل و وانادیم حذف شده است. به منظور شناسایی فازهای اکسیدی، الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه 2PtAl10Si پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ تهیه شده که در شکل (۵) نشان داده شده است. بر این اساس، اکسیدهایی مانند Al_2O_3 ، NiAl_2O_4 ، TiO_2 و SiO_2 در میان محصولات خوردگی داغ شناسایی شده است.

بر اساس شکل (۴) شکل، با افزودن پلاتین به پوشش Al10Si هم ضخامت از دست رفته پوشش کاهش یافته و هم محصولات خوردگی داغ تغییر کرده است. ترکیب شیمیایی مناطق فازی اصلی شناسایی شده در محصولات خوردگی داغ نمونه 2PtAl10Si در جدول (۵) ارائه شده است. مقایسه جدول (۴) و جدول (۵) نشان می دهد که از یک طرف نسبت غلظت آلومینیم به غلظت نیکل در محصولات خوردگی داغ پوشش Al10Si

جدول (۵): ترکیب شیمیایی میانگین (درصد اتمی) مناطق فازی مشخص شده در شکل (۴)، به دست آمده از EDX

منطقه	Ni	Al	Si	Pt	Co	Cr	Na	V	O
A	۸,۳	۲۴,۲	۲,۳	۰,۳	۱,۲	۲,۷	۰,۲	۱,۳	۵۸,۸
B	۸,۳	۲۳,۸	۱,۴	۱,۳	۱,۷	۴,۲	۱,۳	۱,۵	۵۴,۵
C	۴,۷	۳۰,۳	۲,۴	۱,۰	۰,۸	۶,۹	۰,۶	۱,۴	۴۹,۷
D	۳۷,۴	۲۷,۸	۶,۷	۹,۴	۵,۱	۴,۰	-	۰,۴	۳,۰



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش 2PtAl10Si پس از ۲۰ ساعت خوردگی تحت رسوب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60mol\% V}_2\text{O}_5$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

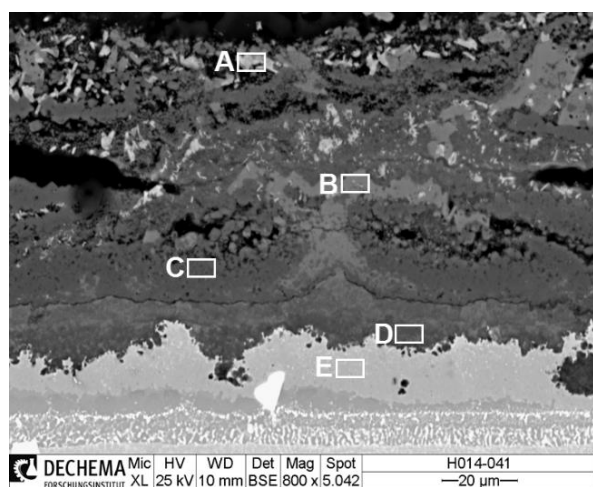
اکسیدی سطحی است [۳۵-۳۷]. بدین ترتیب، نفوذ آلومینیم و نیکل به سمت پوسته اکسیدی به ترتیب افزایش و کاهش یافته و در نتیجه شرایط برای تشکیل Al_2O_3 تسهیل می گردد. با توجه به نتایج EDX و XRD، به نظر می رسد محصولات خوردگی داغ در مناطق خارجی تر A و B از NiAl_2O_4 و در مناطق نزدیک به پوشش باقیمانده C از Al_2O_3 تشکیل شده است. مقایسه وضعیت نمونه های 2PtAl10Si و Al10Si پس از

همان طور که پیش از این اشاره شد، به طور کلی نسبت غلظت آلومینیم به غلظت نیکل در محصولات خوردگی داغ پوشش 2PtAl10Si در قیاس با پوشش Al10Si افزایش یافته است. در نتیجه حضور پلاتین در ساختار زمینه $\beta\text{-NiAl}$ ، ضریب نفوذ متقابل مؤثر آلومینیم در فاز NiAl ($D^{\text{Al}}(\text{NiAl})$) و ضریب نفوذ متقابل آلومینیم در شیب غلظتی خودش (D_{AlAl}) افزایش می یابد که به معنی تسریع نفوذ آلومینیم از توده آلیاژ به سمت پوسته

نشان می‌دهد که همچنان شرایط برای تشکیل SiO_2 فراهم است. عدم تشکیل $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ در مناطق داخلی محصولات خوردگی داغ نیز به نوعی مطلب اخیر را تأیید می‌کند چرا که نشان می‌دهد هیچگاه یک منطقه غنی از نیکل در پوشش تشکیل نشده که در معرض اکسیداسیون و خوردگی داغ قرار گیرد.

۴-۲-۳- آثار خوردگی داغ بلند-مدت پوشش Al10Si

شکل (۶) نشانگر مقطع عرضی نمونه Al10Si پس از خوردگی داغ بلند-مدت است.



شکل (۶): تصویر BSE از سطح مقطع پوشش Al10Si پس از ۸۰ ساعت خوردگی تحت رسوب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60mol\% V}_2\text{O}_5$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

در این تصویر، تنوع فازی محصولات خوردگی، عدم چسبندگی محصولات به پوشش و ناپیوستگی در میان محصولات خوردگی داغ به وضوح مشخص است که همگی در نتیجه پدیده فلاکسینگ اکسیدها ایجاد شده‌اند. ترکیب شیمیایی نمونه‌هایی از مناطق فازی در شکل (۶) به صورت خلاصه در جدول (۶) ارائه شده است. بر این اساس، اکسیدهای دیرگداز (A)، $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ (B) و اکسیدهای عناصر آلیاژی (C و D) در میان محصولات خوردگی داغ قابل شناسایی هستند.

۲۰ ساعت خوردگی داغ نشان می‌دهد که پوشش 2PtAl10Si در تشکیل و پایدارسازی پوسته پیوسته Al_2O_3 بهتر عمل کرده است. با توجه به مقاومت بیشتر اکسید Al_2O_3 در مقابل انحلال اسیدی نسبت به اکسیدهای NiO و NiAl_2O_4 ، از پوشش Al10Si اصلاح شده با پلاتین در مقایسه با پوشش Al10Si رفتار خوردگی داغ بهتری در برابر رسوب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ می‌توان انتظار داشت.

نتایج XRD نشان می‌دهد که SiO_2 نیز علاوه بر Al_2O_3 در میان محصولات خوردگی داغ نمونه 2PtAl10Si وجود دارد. تحقیقات قبلی [۲۲، ۳۸] نشان داد که در خوردگی داغ پوشش های سیلیسیم-آلومیناید با غلظت سیلیسیم کافی، SiO_2 به صورت تنها یا اکسید مخلوط در کنار Al_2O_3 به شکل یک لایه نازک در زیر پوسته اکسیدی ظاهر می‌شود. همان‌طور که در مورد خوردگی داغ پوشش Al10Si بحث شد، به دلیل عدم کافی بودن غلظت سیلیسیم در پوشش عملاً از مزیت تشکیل SiO_2 استفاده نشد. اما در مورد پوشش 2PtAl10Si به دلیل وجود پلاتین در پوشش و قابلیت آن در تشکیل Al_2O_3 به عنوان اکسیدی با نرخ تشکیل و انحلال کمتر در قیاس با اکسیدی مانند NiAl_2O_4 فرصت برای اثرگذاری SiO_2 نیز فراهم گردید. در ضمن، سیلیسیم در پوشش های اصلاح شده با سیلیسیم از طریق تشکیل سیلیسایدهای عناصر دیرگداز و به تأخیر انداختن اکسیداسیون آنها به عمر بیشتر پوسته Al_2O_3 نیز کمک می‌کند. وضعیت پوشش باقیمانده در مجاورت پوسته اکسیدی در مورد نمونه 2PtAl10Si نیز کاملاً متفاوت است. پوشش باقیمانده در نمونه 2PtAl10Si همچنان در منطقه A_1 (منطقه حاوی پلاتین و ذرات سیلیسایدی) قرار دارد. در مقایسه با نمونه Al10Si ، در این حالت پوشش باقیمانده از غلظت آلومینیم بیشتری برخوردار است. در ضمن، پوشش باقیمانده حاوی پلاتین است که به عنوان تسریع کننده نفوذ آلومینیم به سمت پوسته اکسیدی عمل می‌کند. این موارد نشان می‌دهد که پوشش Al10Si اصلاح شده با پلاتین از قابلیت بیشتری در بازسازی پوسته Al_2O_3 در حال انحلال برخوردار است. محتوای سیلیسیم در این بخش از پوشش نیز

داغ از بین رفته و از آن پس پوشش باقیمانده همانند پوشش آلومینایدی ساده عمل کرده است.

۵-۲-۳- آثار خوردگی داغ بلند-مدت پوشش 2PtAl10Si

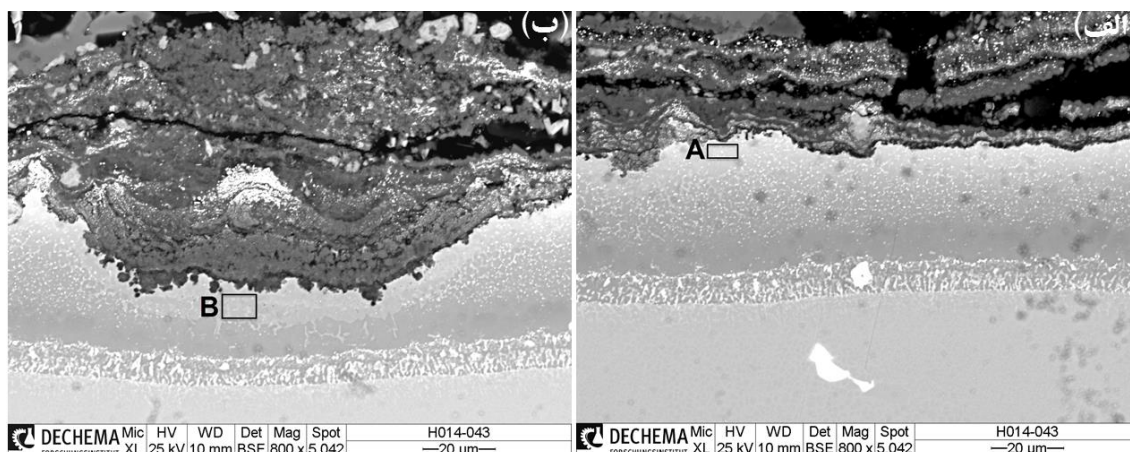
تصاویری از مقطع عرضی نمونه 2PtAl10Si پس از خوردگی داغ بلند-مدت در شکل (۷) نشان داده شده است. این تصاویر از دو منطقه متفاوت در پوشش که تحت تأثیر خوردگی یکنواخت و موضعی قرار گرفته بودند، انتخاب شدند. در این شرایط نیز آثار مکانیزم فلاکسینگ خوردگی داغ و تشکیل انواع محصولات خوردگی نامتراکم مشاهده می‌شود. آنچه که در مقایسه این دو مقطع از نمونه اهمیت دارد، وضعیت پوشش باقیمانده در مجاورت محصولات خوردگی داغ است. ترکیب شیمیایی این مناطق در جدول (۷) ارائه شده است.

جدول (۶) ترکیب شیمیایی میانگین (درصد اتمی) مناطق فازی مشخص شده

در شکل (۶)، به دست آمده از EDX

منطقه	O	V	Ta	Ti	Cr	Co	Al	Ni
A	۵۵٫۵	۲٫۳	۳٫۷	۱۷٫۰	۵٫۱	۱٫۳	۷٫۱	۵٫۲
B	۳۹٫۷	۲۰٫۰	۰٫۴	۰٫۹	۱٫۱	۳٫۹	۲٫۱	۳۰٫۵
C	۴۴٫۷	۱٫۳	۰٫۳	۰٫۴	۶٫۹	۳٫۹	۲۴٫۰	۱۷٫۷
D	۳۳٫۷	۳٫۸	۰٫۷	۱٫۱	۵٫۲	۲٫۷	۳۰٫۰	۲۰٫۸
E	۹٫۹	۰٫۵	۰٫۹	۱٫۹	۲٫۷	۴٫۶	۲۰٫۹	۵۸٫۵

همانند خوردگی داغ کوتاه-مدت، در شرایط بلند-مدت نیز زمینه پوشش باقیمانده به فاز غنی از نیکل (Ni_3Al) تبدیل شده است. البته ضخامت منطقه تبدیل شده به فاز غنی از نیکل در شرایط بلند-مدت نسبت به شرایط کوتاه-مدت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در مشخصه‌یابی نمونه Al10Si پس از خوردگی داغ بلند-مدت توسط EDX، سیلیسیم شناسایی نشده است. بنابراین با توجه به غلظت سیلیسیم و عمق نفوذ آن در این پوشش، اثر حفاظتی آن در دوره‌های دوم یا سوم خوردگی



شکل (۷): تصویر BSE از مقطع عرضی پوشش 2PtAl10Si در قسمت‌های (الف): کناری و (ب): میانی پس از ۸۰ ساعت خوردگی تحت رسوب Na_2SO_4 و $60mol\% V_2O_5$ در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

بر اساس داده‌های جدول (۷)، زمینه پوشش باقیمانده در منطقه‌ای که دچار خوردگی موضعی شده (منطقه B) به فاز غنی از نیکل (Ni_3Al) تبدیل شده در حالی که در سایر مناطق، زمینه پوشش باقیمانده از فاز $\beta-(Ni,Pt)Al$ (منطقه A) تشکیل شده است. علاوه بر این، غلظت سیلیسیم و پلاتین در منطقه A به میزان قابل

جدول (۷): ترکیب شیمیایی میانگین (درصد اتمی) مناطق فازی مشخص شده

در شکل (۷)، به دست آمده از EDX

منطقه	Cr	Co	Si	Pt	Al	Ni
A	۸٫۱	۶٫۰	۷٫۳	۲٫۱	۳۰٫۱	۴۳٫۹
B	۲٫۴	۵٫۸	۱٫۳	۰٫۸	۱۶٫۱	۷۰٫۰

سیلیسیم در منطقه مشابه در پوشش باقیمانده شناسایی شده است.

۵- مراجع

- [1] C. Sims, "The superalloys", Edited by CT Sims and WC Hagel, John Wiley Pub., New York, 1972.
- [2] J. Göbel & F. Pettit, "Na₂SO₄-induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel", Met. and Mat. Trans. B, Vol. 1, pp. 1943-1954, 1970.
- [3] K. Luthra & D. Shores, "Mechanism of Na₂SO₄Induced Corrosion at 600°-900°C", J. of the Elec. Soc., Vol. 127, pp. 2202-2210, 1980.
- [4] J. Göbel, F. Pettit & G. Goward, "Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys", Met. and Mat. Trans. B, Vol. 4, pp. 261-278, 1973.
- [5] R. A. Rapp & K. Goto, "The hot corrosion of metals by molten salts, Proceedings of the Second International Symposium on Molten Salts", Physical Electrochemistry Division, Electrochemical Society, pp. 159, 1981.
- [6] R. A. Rapp, "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals", Mat. Sci. and Eng., Vol. 87, pp. 319-327, 1987.
- [7] R. A. Rapp & Y. S. Zhang, "Hot corrosion of materials: fundamental studies", JOM, Met. and Mat. Soc., Vol. 46, pp. 47-55, 1994.
- [8] R. A. Rapp, "Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?", Corr. Sci., Vol. 44, pp. 209-221, 2002.
- [9] M. Moliere & J. Sire, "Heavy duty gas turbines experience with ash-forming fuels", J. de Phys. IV Coll., pp. 719-730, 1993.
- [10] N. Birks, G. H. Meier & F. S. Pettit, "Introduction to the high temperature oxidation of metals", Cambridge University Press, 2006.
- [11] Y. Zhang & R. Rapp, "Solubilities of CeO₂, HfO₂ and Y₂O₃ in fused Na₂SO₄-30 mol% NaVO₃ and CeO₂ in pure Na₂SO₄ at 900°C", Corrosion, Vol. 43, pp. 348-352, 1987.

توجهی بیشتر از غلظت این عناصر در منطقه B است. با در نظر گرفتن ضخامت پوشش باقیمانده، شناسایی سیلیسیم در منطقه B در نمونه 2PtAl10Si و عدم شناسایی آن در منطقه مشابه در نمونه Al10Si پس از خوردگی داغ بلند-مدت نشان می دهد که در حضور پلاتین در پوشش و کاهش نرخ خوردگی آن، سیلیسیم فرصت پیدا کرده تا به سمت زیرلایه نفوذ کند. بنابراین، احتمال تشکیل زیرپوسته اکسیدی حاوی SiO₂ نیز با افزودن پلاتین به پوشش Al10Si برای مدت زمان بیشتری ممکن می شود.

۴- نتیجه گیری

- ۱- در خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش Al10Si، مقدار سیلیسیم پوشش برای کمک به تشکیل پوسته پایدار غنی از Al₂O₃ کافی نبود بطوری که در این مورد، اکسید غالب NiAl₂O₄ می باشد.
- ۲- در خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش Al10Si، یک لایه ضخیم و نامتراکم از Ni₃V₂O₈ در میان محصولات خوردگی تشکیل می شود. این نشان می دهد که در نتیجه تشکیل اکسید NiAl₂O₄ با نرخ تشکیل و انحلال سریع، منطقه غنی از نیکل در پوشش باقیمانده تشکیل (Ni₃Al)، اکسید (NiO) و در نهایت دچار انحلال (Ni₃V₂O₈) شده است.
- ۳- در خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش 2PtAl10Si، به دلیل حضور پلاتین در پوشش، پوسته Al₂O₃ با نرخ تشکیل و انحلال کم پایدار می شود. علاوه بر این، امکان تشکیل یک زیرپوسته اکسیدی نازک حاوی SiO₂ نیز فراهم می شود.
- ۴- در خوردگی داغ کوتاه-مدت پوشش 2PtAl10Si، زمینه پوشش باقیمانده از فاز β-(Ni, Pt)Al تشکیل شده در حالی که در خوردگی داغ بلند-مدت در برخی مقاطع، زمینه پوشش باقیمانده به فاز غنی از نیکل (Ni₃Al) تبدیل شده است.
- ۵- در خوردگی داغ بلند-مدت پوشش Al10Si، اثری از سیلیسیم در پوشش باقیمانده مشاهده نشد در حالی که در خوردگی داغ بلند-مدت پوشش 2PtAl10Si مقادیر محدودی از

- [23] D. Z. Shi & R. A. Rapp, "Solubility of SiO₂ in fused Na₂SO₄ at 900°C", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, pp. 849-850, 1986.
- [24] G. E. Creech & M. J. Barber, "Method of forming platinum-silicon-enriched diffused aluminide coating on a superalloy substrate, General Motors Cooperation", US 5, Vol. 057, pp. 196, 1991.
- [25] B. R. Rose & P. R. Lavery, "Platinum group silicide modified aluminide coating process and products", Walbar Inc., US 5, Vol. 492, pp. 726, 1996.
- [26] B. G. McMordie & T. A. Kircher, "Platinum enriched, silicon-modified corrosion resistant aluminide coating", Sermatech International, Inc., US 5, Vol. 650, pp. 235, 1997.
- [27] S. A. Azarmehr, K. Shirvani, M. Schütze & M. Galetz, "Microstructural evolution of silicon-platinum modified aluminide coatings on superalloy GTD-111", *Sur. and Coat. Tech.*, Vol. 321, pp. 455-463, 2017.
- [28] K. Shirvani, M. Saremi & Y. Yamamoto, "The approaches to thin film preparation and TEM observations on slurry Si-modified aluminide coatings", *Mat. and Corr.*, Vol. 57, pp. 182-184, 2006.
- [29] M. Galetz, X. Montero & H. Murakami, "Novel processing in inert atmosphere and in air to manufacture high-activity slurry aluminide coatings modified by Pt and Pt/Ir", *Mat. and Corr.*, Vol. 63, pp. 921-928, 2012.
- [30] H. M. Tawancy, N. Sridhar, N. M. Abbas & D. Rickerby, "Comparative thermal stability characteristics and isothermal oxidation behavior of an aluminized and a Pt-aluminized Ni-base superalloy", *Scr. Met. et mat.*, Vol. 33, pp. 1431-1438, 1995.
- [31] B. M. Warnes, F. S. Pettit & G. H. Meier, "Hot-corrosion resistance of Ni-Cr-Al-Y and Ni-18% Si alloys in sulfate eutectic and sulfate plus vanadate melts at 973 K", *Oxid. of Met.*, Vol. 58, pp. 487-498, 2002.
- [32] M. Seiersten & P. Kofstad, "Sodium vanadate-induced corrosion of nickel and MCrAlY coatings
- [12] Y. Hwang & R. Rapp, "Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulfate-vanadate solutions", *Corrosion*, Vol. 45, pp. 933-937, 1989.
- [13] R. Streiff & D. Boone, "Corrosion resistant modified aluminide coatings", *J. of Mat. Eng.*, Vol. 10, pp. 15-26, 1988.
- [14] G. Meier & F. Pettit, "High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys", *Sur. and Coat. Tech.*, Vol. 39, pp. 1-17, 1989.
- [15] G. Tatlock & T. Hurd, "Platinum and the hot corrosion behaviour of a nickel based superalloy", *Materials and Corrosion*, Vol. 41, pp. 710-715, 1990.
- [16] M. N. Task, B. Gleeson, F. S. Pettit & G. H. Meier, "Compositional factors affecting protective alumina formation under type II hot corrosion conditions", *Oxid. of Met.*, Vol. 80, pp. 541-552, 2013.
- [17] K. Shirvani & A. Rashidghamat, "Evolution of oxide scale on aluminide and Pt-aluminide coatings exposed to type I (870°C) hot corrosion", *Oxid. of Met.*, Vol. 85, pp. 75-85, 2016.
- [18] H. Grünling & R. Bauer, "The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 95, pp. 3-20, 1982.
- [19] T. W. Kerr, "Hot corrosion and oxidation studies of pure nickel and Ni-Cr, Ni-Si and Ni-Cr-Si alloys at 1000°C", DTIC-ADA024708, 1975.
- [20] B. G. Kim, G. M. Kim & C. J. Kim, "Oxidation behavior of TiAl-X (X= Cr, V, Si, Mo or Nb) intermetallics at elevated temperature", *Scr. Met. et Mat.*, Vol. 33, pp. 1117-1125, 1995.
- [21] B. Li, B. Gleeson, "Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys", *Oxid. of Met.*, Vol. 65, pp. 101-122, 2006.
- [22] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata & T. Tsuru, "The role of silicon on microstructure and high temperature performance of aluminide coating on superalloy In-738LC", *Mat. Trans.*, Vol. 43, pp. 2622-2628, 2002.

on Inconel 600", Mat. Sci. and Tech., Vol. 3, pp. 576-583, 1987.

[33] M. Seiersten, H. J. Rätzer- Scheibe & P. Kofstad, "Sodium vanadate induced corrosion of MCrAlY coatings-Burner rig studies", Mat. and Corr., Vol. 38, pp. 532-540, 1987.

[34] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie & M. Reser, American Cer. Soc., Phase diagrams for ceramists, 1964.

[35] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi & D. J. Sordelet, "Effects of platinum on the interdiffusion and oxidation behavior of Ni-Al-based alloys", Mat. Sci. Forum, pp. 213-222, 2004.

[36] K. A. Marino & E. A. Carter, "The effect of platinum on diffusion kinetics in β -NiAl: implications for thermal barrier coating lifetimes", Chem. Phys. Chem., Vol. 10, pp. 226-235, 2009.

[37] K. A. Marino & E. A. Carter, "The effect of platinum on Al diffusion kinetics in β -NiAl: Implications for thermal barrier coating lifetime", Acta Mat., Vol. 58, pp. 2726-2737, 2010.

[38] X. Montero & M. C. Galetz, "Coatings for boiler components exposed to vanadium-containing oil ash in oxidizing atmosphere", Oxid. of Met., Vol. 87, pp. 717-727, 2017.

۶- پی نوشت

- [1] Rapp
- [2] Goto
- [3] Zhang
- [4] Meier
- [5] Pettit
- [6] Tatlock
- [7] Hurd
- [8] Task
- [9] Dimensional Metrology
- [10] Nicholls
- [11] Hancock
- [12] Cumulative probability plot
- [13] Box plot
- [14] Median
- [15] Warnes

The effect of Pt on type II hot corrosion behavior of Si-aluminide coatings with lower silicon than the critical amount

Seyed Amir Azarmehr¹, Kouros Shirvani^{2,*}

1- PhD Student, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

2- Associate Professor of High Temperature Coating and Corrosion, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

*Corresponding Author: shirvani@irost.ir

Abstract

In this paper, the effect of adding a low amount of platinum to slurry silicon-aluminide coatings containing silicon less than the amount required to provide complete protection in these coatings is investigated. In addition to the coatings characterization, the role of platinum on the type II hot corrosion behavior of coatings has been discussed. To create silicon- and (platinum, silicon)-aluminide coatings, a slurry silicoaluminizing method was applied to samples of Ni-base super alloy GTD-111 specimens, which was previously Pt-electroplated on some of them with a thickness of 2 μm . The amount of silicon in the slurry was 10% by weight relative to total solid of the slurry, so that the amount of silicon in the coating is less than the critical amount required for complete protection. The type II hot corrosion test was carried out using a furnace method with Na_2SO_4 -60mol% V_2O_5 at 700 $^\circ\text{C}$. After 20 hours of hot corrosion, Al_2O_3 protective oxide and non-protective oxide NiAl_2O_4 were detected in (platinum, silicon)- and silicon-aluminide coatings, respectively. In the absence of platinum, the $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ phase was also found to be a product of NiO and NiAl_2O_4 dissolution in type-II hot corrosion condition. At the end of the 80-hour hot corrosion, unlike the silicon-aluminide coating, silicon remained in the (platinum, silicon)-aluminide coating structure.

Keywords: Silicon-Aluminide Coating, Platinum, Type II Hot Corrosion, Acidic Fluxing, Super Alloy GTD-111.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Seyed Amir Azarmehr, Kouros Shirvani, The effect of Pt on type II hot corrosion behavior of Si-aluminide coatings with lower silicon than the critical amount, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(3), 17-32.