

Over-Temperature Degradation of CVD Germanium-Modified Aluminide Coatings on Hastelloy X at 1400 °C

Reza Etemadi Kafash¹, Mohamad Javad Eshraghi^{1*}, Keivan Asadian¹ and Seyed Mohammad Mehdi Hadavi²

1- Department of Materials Engineering, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

2- Semiconductor Research Institute, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

* Corresponding author, Email: eshr56@gmail.com

ABSTRACT

Introduction and Objectives: This study redefines the 1400 °C experiment as an over-temperature degradation test rather than a conventional service-temperature oxidation test, and evaluates the microstructural stability limit of conventional and germanium-modified aluminide coatings on Hastelloy X.

Materials and Methods: Ge-containing precursor layers were produced by CVD using 600 °C/4 h and 900 °C/2 h routes, followed by CVD aluminizing at 1020 °C for 3 h. The coated specimens were exposed at 1400 °C for 55 h and then characterized by mass-change measurement, cross-sectional BSE observations, semi-quantitative EDS, elemental mapping, and XRD.

Results: In the available dataset, Al and Ge900-Al showed net mass changes of -0.09687 and -0.09421 mg/cm², respectively, whereas Ge600-Al retained a positive net mass change of +0.05971 mg/cm². Ge900-Al showed clearer XRD evidence of retained β -NiAl, while Ge600-Al showed the most favorable mass-change response within the present 55 h window.

Conclusion: The results should be interpreted as a short-window over-temperature degradation response. The behavior of the coatings is controlled not only by Ge addition but also by the initial coating architecture, the continuity of Ge/Cr-bearing barrier-like regions, and the relative retention of β -NiAl. Because the test temperature exceeds the nominal melting range of Hastelloy X, the results are not intended to represent normal service oxidation behavior.

Keywords: Hastelloy X, Aluminide coating, Germanium modification, Over-temperature degradation, Mass change, Microstructural stability, β -NiAl

بررسی تخریب فرادمایی پوشش‌های آلومینایدی اصلاح‌شده با ژرمانیوم به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار بر آلیاژ هستلوی X در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

رضا اعتمادی کفاش^۱، محمدجواد اشراقی^{۱*}، کیوان اسدیان^۱ و سیدمحمد مهدی هادوی^۲

۱- گروه مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
۲- پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: eshr56@gmail.com

چکیده

مقدمه و اهداف: در این پژوهش، آزمون ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان آزمون تخریب فرادمایی و نه آزمون شرایط سرویس عادی بازتعریف شد. هدف، مقایسه پاسخ تخریبی سه پوشش آلومینایدی شامل پوشش مرجع و دو پوشش اصلاح‌شده با ژرمانیوم بر آلیاژ هستلوی ایکس بود.

مواد و روش‌ها: لایه‌های پیش‌ساز ژرمانیوم در دو مسیر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت ایجاد شدند و سپس آلومینایزینگ در دمای ۱۰۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت انجام شد. پس از آزمون فرادمایی، تغییر جرم، ریزساختار مقطعی، آنالیز عنصری نیمه کمی، نقشه برداری عنصری و پراش پرتو ایکس بررسی شد.

یافته‌ها: پس از ۵۵ ساعت آزمون فرادمایی، تغییر جرم پوشش آلومینایدی مرجع Al برابر با 0.09687 mg/cm^2 و تغییر جرم پوشش اصلاح‌شده Ge900-Al برابر با 0.09421 mg/cm^2 بود؛ در حالی که پوشش اصلاح‌شده Ge600-Al تغییر جرم 0.05971 mg/cm^2 را حفظ کرد. همچنین، Ge900-Al در مقایسه با دو نمونه دیگر شواهد روشن‌تری از بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل نشان داد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که رفتار پوشش‌ها در این آزمون مرزی، تنها تابع حضور ژرمانیوم نیست و به معماری اولیه پوشش، پیوستگی نواحی موثر بر درهم نفوذی و بقای فاز بتا آلومیناید نیکل وابسته است. این نتایج باید با توجه به ماهیت فرادمایی آزمون و محدودیت داده‌های موجود تفسیر شوند.

واژه‌های کلیدی: هستلوی ایکس، پوشش آلومینایدی، اصلاح با ژرمانیوم، تخریب فرادمایی، تغییر جرم، پایداری ریزساختاری، فاز بتا آلومیناید نیکل.

۱- مقدمه

آلیاژهای پایه نیکل، به ویژه آلیاژ هستلوی ایکس^۱، به دلیل پایداری مناسب مکانیکی، مقاومت حرارتی مطلوب و قابلیت استفاده در محیط‌های دمای بالا، در قطعات داغ سامانه‌های احتراقی، توربین‌ها و تجهیزات حرارتی پیشرفته کاربرد گسترده‌ای دارند. با این حال در شرایط اکسیداسیون شدید، به ویژه در دماهای بسیار بالا، عملکرد سطحی این آلیاژها بدون استفاده از پوشش‌های محافظ، به سرعت افت می‌کند و در نتیجه، طراحی سامانه‌های پوششی پایدار به یک ضرورت کاربردی و صنعتی تبدیل می‌شود (۱ و ۲).

در میان پوشش‌های محافظ دمای بالا، پوشش‌های نفوذی آلومینیدی^۲ جایگاه ویژه‌ای دارند، زیرا با ایجاد یک ذخیره آلومینیوم در ناحیه سطحی، امکان تشکیل پوسته آلومینایی با رشد آهسته و نسبتاً محافظ را فراهم می‌کنند. با این وجود، رفتار این پوشش‌ها صرفاً به تشکیل اولیه فاز بتا آلومیناید نیکل^۳ محدود نمی‌شود، بلکه پایداری بلندمدت آن‌ها به تعادل میل رشد پوسته اکسیدی، افت ذخیره آلومینیوم نفوذ متقابل پوشش و زیرلایه و پایداری ریزساختاری در ناحیه مرزی وابسته است (۴-۱).

مطالعات پیشین نشان داده‌اند که کنترل نفوذ متقابل و حفظ آرایش ریزساختاری پوشش، نقش تعیین‌کننده‌ای در افزایش طول عمر پوشش‌های آلومینیدی دارند. از این منظر مفهوم ناحیه مانع نفوذ به عنوان یکی از مهم‌ترین راهبردهای بهبود رفتار پوشش مطرح شده است، زیرا چنین نواحی می‌توانند از یک سو افت آلومینیوم به درون زیرلایه را کاهش دهند و از سوی دیگر، از مهاجرت عناصر زیرلایه به سمت سطح و مشارکت آن‌ها در تشکیل اکسیدهای مختلط^۴ جلوگیری کنند (۵-۳).

در شرایط اکسیداسیون چرخه‌ای، مسئله تنها به رشد پوسته محدود نمی‌شود، بلکه تنش‌های حرارتی، ناپایداری‌های مکانیکی، رشد تخلخل، ترک‌زایی، جدایش در فصل مشترک و در نهایت پوسته‌ریزی^۵ نیز به طور هم‌زمان وارد فرایند تخریب می‌شوند. به همین دلیل، افت عملکرد پوشش‌های آلومینیدی در عمل نتیجه برهم‌کنش هم‌زمان عوامل شیمیایی، نفوذی و مکانیکی است (۷-۵).

در سال‌های اخیر، اصلاح پوشش‌های آلومینیدی با عناصر مختلف از جمله سیلیسیم، زیرکونیوم و هافنیوم، به عنوان روشی برای تغییر رفتار رشد پوشش، بهبود چسبندگی پوسته و کنترل ناحیه درهم نفوذی^۶ مورد توجه قرار گرفته است (۸-۱۰). در این میان، ژرمانیوم نیز به عنوان یک اصلاح‌کننده بالقوه برای سامانه‌های مبتنی بر فاز بتا آلومیناید نیکل مطرح شده است. اهمیت ژرمانیوم از آن‌جا ناشی می‌شود که می‌تواند در تشکیل نواحی واکنش‌یافته، تغییر رفتار نفوذی و اصلاح ریزساختار لایه پوشش نقش ایفا کند و در نتیجه بر پایداری پوشش در محیط‌های اکسیداسیونی اثر بگذارد (۱۱). از نظر فنی و اقتصادی، سیلیسیم در مقایسه با ژرمانیوم گزینه‌ای رایج‌تر برای اصلاح پوشش‌های آلومینیدی قطعات دمای بالا محسوب می‌شود، زیرا تجربه کاربردی گسترده‌تر، دسترسی بهتر و هزینه پایین‌تری دارد و نقش آن در بهبود تشکیل و پایداری پوسته آلومینیدی در مطالعات پیشین گزارش شده است (۸-۱۰). با این حال، ژرمانیوم به دلیل شباهت شیمیایی نسبی با سیلیسیم و امکان تشکیل ترکیبات نیکل-ژرمانیوم و نواحی واکنش‌یافته حاوی Ge/Cr/Ni، می‌تواند از مسیر متفاوتی بر نفوذ متقابل، آرایش ریزساختاری پوشش و بقای فاز بتا آلومیناید نیکل اثر بگذارد (۱۱)؛ بنابراین، هدف از انتخاب ژرمانیوم در این پژوهش، معرفی آن به عنوان جایگزین اقتصادی مستقیم برای سیلیسیم نیست، بلکه بررسی ظرفیت آن برای مهندسی ناحیه درهم نفوذی و تغییر مسیر تخریب فرادمایی پوشش آلومینیدی است.

از سوی دیگر، دماهای بسیار بالا می‌توانند برای آشکارسازی مرز پایداری ریزساختاری پوشش‌های آلومینیدی مفید باشند. در پژوهش حاضر، دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان یک شرط فرادمایی تعریف می‌شود؛ زیرا این دما نسبت به بازه ذوب اسمی گزارش شده برای آلیاژ هستلوی ایکس بالاتر است و بنابراین نباید به عنوان دمای سرویس عادی زیرلایه تفسیر شود (۱۲). در چنین شرایطی، مسئله اصلی صرفاً «مقاومت اکسیداسیونی بهتر» نیست، بلکه مسیر ورود پوشش/زیرلایه به مرحله تخریب شدید، افت پیوستگی فاز بتا آلومیناید نیکل، ترک‌خوردگی، حفره‌زایی و

پوسته‌ریزی غالب است. انتخاب دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در این پژوهش با هدف بازنمایی شرایط سرویس توربین یا کاربردهای متعارف آلیاژ هستلوی ایکس انجام نشده است؛ زیرا این دما فراتر از محدوده دمایی معمول کاربرد و حتی بالاتر از بازه ذوب اسمی گزارش شده برای این آلیاژ است. از این‌رو، نتایج حاصل از این آزمون نباید به‌عنوان داده‌های سینتیکی یا ترمودینامیکی قابل تعمیم به دماهای پایین‌تر تفسیر شوند. در این پژوهش، دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صرفاً به‌عنوان یک شرط مرزی فرادمایی و آزمون شتاب‌دهنده تخریب انتخاب شد تا تفاوت پایداری نسبی سه آرایش پوششی در برابر افت سریع آلومینیوم، درهم‌نفوذی شدید، ناپایداری فاز بتا آلومیناید نیکل، تشکیل اکسیدهای مختلط، ترک‌زایی و پوسته‌ریزی آشکار شود؛ بنابراین، داده‌های تغییر جرم، پراش پرتو ایکس^۷، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس^۸ و نقشه‌برداری عنصری^۹ در این دما برای مقایسه مسیر فروپاشی و حد پایداری ریزساختاری پوشش‌ها در یک وضعیت فرادمایی شدید به‌کار رفته‌اند.

بر این اساس، هدف پژوهش حاضر بررسی پاسخ تخریبی فرادمایی پوشش‌های آلومینایدی اصلاح‌شده با ژرمانیوم بر آلیاژ هستلوی ایکس در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. تمرکز مطالعه بر شناسایی نشانه‌های تخریب شدید شامل پوسته‌ریزی، اکسیداسیون و تخریب مختلط، ناپیوستگی معماری محافظ و بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل قرار دارد. در این پژوهش فرض می‌شود که تفاوت پاسخ پوشش‌ها در این شرایط فرادمایی، بیش از حضور صرف ژرمانیوم، به کیفیت معماری اولیه پوشش و تداوم نواحی شبه‌مانع نفوذ^{۱۰} وابسته است.

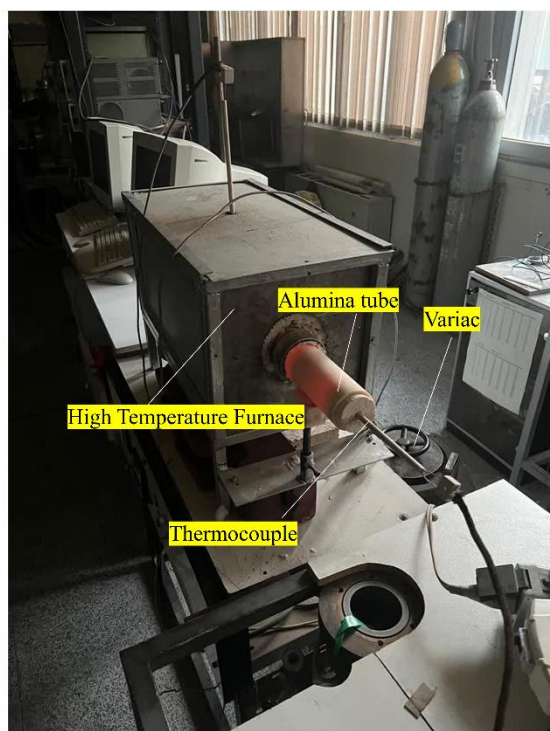
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه و اعمال پوشش

برای انجام این پژوهش، از آلیاژ ریختگی هستلوی ایکس به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها به‌صورت دیسکی با قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت دو میلی‌متر تهیه شدند. برش نمونه‌ها به‌وسیله سیم برش انجام شد تا تغییر شکل مکانیکی، کارسختی موضعی و

تنش‌های پسماند نزدیک سطح تا حد امکان کاهش یابد. پس از برش، سطح نمونه‌ها به‌صورت مرحله‌ای با کاغذهای SiC تا مش ۱۰۰۰ پرداخت شد، سپس با سوسپانسیون‌های الماس یک و سه میکرومتر پولیش نهایی انجام گرفت. در ادامه، نمونه‌ها برای حذف آلودگی‌های سطحی، هر یک به‌مدت ۱۵ دقیقه در استون و اتانول به‌صورت فراصوت شست‌وشو داده شدند. ترکیب شیمیایی زیرلایه نیز به‌وسیله طیف‌سنج نشر جرقه‌ای بررسی شد. به‌منظور ایجاد لایه‌های اصلاح‌شده با ژرمانیوم، فرایند رسوب‌دهی ژرمانیوم در یک راکتور رسوب‌دهی شیمیایی^{۱۱} بخار افقی از نوع دیواره داغ^{۱۲} ساخت آزمایشگاهی مجهز به بخش کلریناتور خارجی انجام شد. در این مرحله، پودر ژرمانیوم با خلوص بالا همراه با آلومینای کروی به‌عنوان رقیق‌کننده، با نسبت جرمی ژرمانیوم به آلومینا برابر یک به سه (۱:۳) در کلریناتور قرار داده شد. دمای کلریناتور در تمام آزمایش‌ها روی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. برای ایجاد دو حالت متفاوت از لایه پیش‌ساز ژرمانیومی، دو برنامه فرایندی انتخاب شد: ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت چهار ساعت و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت دو ساعت. این دو شرایط به‌گونه‌ای انتخاب شدند که دو رژیم سینتیکی متفاوت ایجاد کنند و در نتیجه، دو ریزساختار پیش‌ساز با میزان متفاوتی از واکنش‌یافتگی و تداوم ریزساختاری حاصل شود. بیش از هر مرحله رسوب‌دهی، محفظه تا فشار پایه در حدود ۰/۱ میلی‌بار تخلیه شد تا اکسیژن و رطوبت باقی‌مانده کاهش یابد.

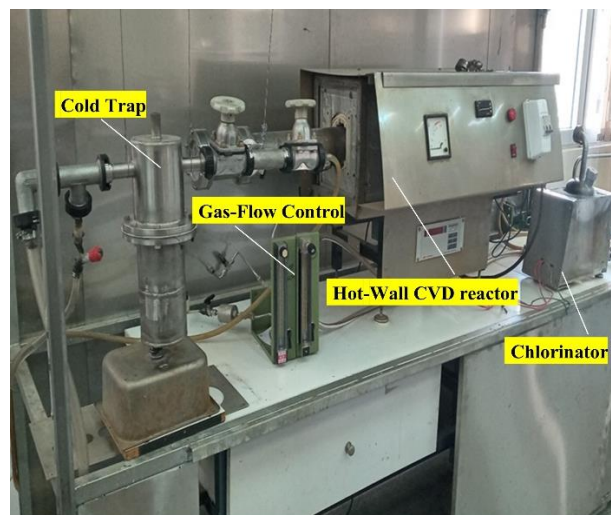
پس از رسوب‌دهی ژرمانیوم، نمونه‌ها تحت فرایند آلومینایزینگ به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی در دمای ۱۰۲۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت سه ساعت قرار گرفتند تا سه حالت پوششی نهایی شامل کدهای Al، Ge600-Al و Ge900-Al حاصل شود. انتخاب این سه وضعیت پوششی با هدف مقایسه مستقیم مرز پایداری ریزساختاری آن‌ها در آزمون ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نمایی از سامانه آزمایشگاهی CVD مورد استفاده برای رسوب‌دهی ژرمانیوم و آلومینایزینگ نمونه‌ها در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۲- نمای از دستگاه آزمون مورد استفاده برای ارزیابی تخریب فرادمایی پوشش‌ها در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

بازتابی^{۱۵} و نیز انجام آنالیزهای نقطه‌ای و میانگین‌گیری سطحی به‌کار گرفته شد.

به‌منظور شناسایی فازهای تشکیل‌شده پیش و پس از آزمون، از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PW ۳۷۱۰ ساخت شرکت Philips با تابش CuK α استفاده شد. الگوهای پراش برای تشخیص فازهای اصلی پوشش و محصولات اکسیداسیون و نیز برای تحلیل افت پیوستگی فاز بتا آلومیناید نیکل و افزایش سهم اکسیدهای مختلط مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیزهای EDS به‌صورت نقطه‌ای و میانگین‌گیری سطحی انجام شدند. نتایج به‌صورت نیمه‌کمی و صرفاً برای مقایسه غنی‌شدگی نسبی عناصر فلزی تفسیر شدند و برای تعیین دقیق ترکیب استوکیومتری یا شناسایی قطعی فازها مورد استفاده قرار نگرفتند. از آنجا که اکسیژن در داده‌های EDS موجود گزارش نشده بود، این داده‌ها به‌تنهایی برای شناسایی قطعی اکسیدها کافی نبودند؛ بنابراین، فازهای اکسیداسیون با تکیه بر مجموعه نتایج EDS، XRD و مشاهدات ریزساختاری تفسیر شدند.

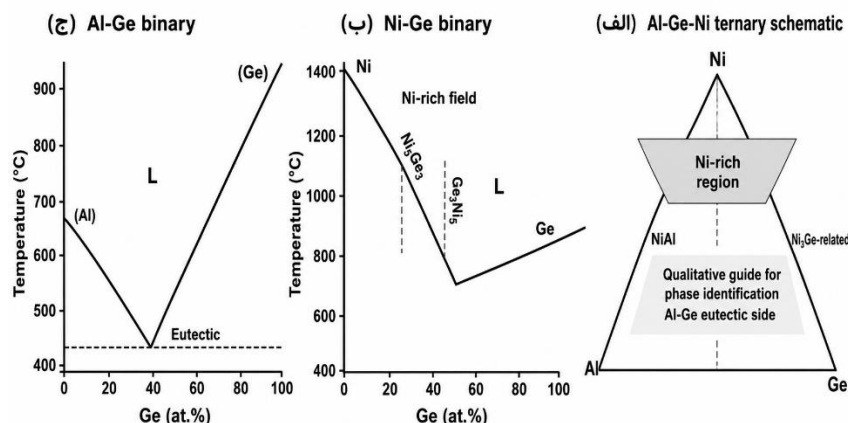


شکل ۱- نمای از سامانه آزمایشگاهی رسوب‌دهی بخار شیمیایی مورد استفاده برای فرایند رسوب‌دهی ژرمانیوم و آلومینازینک نمونه‌های آلیاژ هستلوی ایکس.

۲-۲- آزمون تخریب فرادمایی^{۱۳} در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ارزیابی مرز پایداری ریزساختاری پوشش‌ها در شرایط فرادمایی، نمونه‌های پوشش‌دار منتخب در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در معرض آزمون تخریب/اکسیداسیون شدید قرار گرفتند. این دما به‌صورت آگاهانه به‌عنوان شرایط مرزی و فراتر از شرایط سرویس عادی آلیاژ هستلوی ایکس در نظر گرفته شد و هدف آن، بررسی مسیر فروپاشی پوشش و رفتار نسبی پوشش‌های اصلاح‌شده بود. تغییر جرم نمونه‌ها تا ۵۵ ساعت با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم ثبت شد و برای مقایسه پاسخ سه پوشش Al، Ge900-Al و Ge600-Al به‌کار رفت. نمای از دستگاه مورد استفاده برای آزمون تخریب فرادمایی پوشش‌ها در شکل (۲) ارائه شده است.

۳-۲- روش‌های شناسایی ریزساختاری و فازی

برای بررسی مورفولوژی سطح، ریزساختار مقطع و تغییرات موضعی ترکیب شیمیایی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۴} محیطی مدل FEI Quanta 200 مجهز به آشکارساز EDS از نوع EDAX با آشکارساز رانش سیلیکونی استفاده شد. این سامانه برای تصویربرداری در حالت‌های الکترون ثانویه و الکترون



شکل ۳- چارچوب طرحواره دیاگرام‌های فازی مرتبط با سامانه Al-Ge-Ni برای تفسیر کیفی فازهای محتمل در پوشش‌های آلومینایدی اصلاح‌شده با ژرمانیوم: (الف) نمایش طرحواره دیاگرام سه‌تایی Al-Ge-Ni و نواحی کیفی مرتبط با فازهای غنی از Ni، NiAl و ترکیبات مرتبط با Ni_3Ge ; (ب) نمودار فازی دوتایی Ni-Ge و نواحی مربوط به فاز مذاب و ترکیبات بین‌فلزی نیکل-ژرمانیوم؛ (ج) نمودار فازی دوتایی Al-Ge و موقعیت تقریبی ناحیه یوتکتیک. این دیاگرام‌ها به‌عنوان راهنمای تفسیری برای پشتیبانی از تحلیل XRD و EDS استفاده شده‌اند و به‌تنهایی مبنای شناسایی قطعی فازها محسوب نمی‌شوند (۱۶-۱۳).

۲-۴- تحلیل داده‌ها

در این مقاله، تفسیر نتایج تغییر جرم بر پایه این اصل انجام شد که منفی‌شدن تغییر جرم خالص معمولاً با غلبه ریزش پوسته و ازدست‌رفتن محصولات اکسیدی بر افزایش جرم ناشی از رشد اکسید سازگار است، درحالی‌که مثبت‌ماندن تغییر جرم می‌تواند ناشی از رشد پوسته، چسبندگی نسبی بیشتر، یا تاخیر در پوسته‌ریزی غالب باشد؛ بنابراین، علامت تغییر جرم به‌تنهایی معیار کافی برای تعیین بهترین پوشش نیست و داده‌های وزنی همراه با ریزساختار، نقشه‌برداری عنصری و پراش پرتو ایکس تفسیر شدند. داده‌های طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیز به‌صورت نیمه‌کمی و بر پایه غنی‌شدگی نسبی عناصر تفسیر شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چارچوب دیاگرام‌های فازی برای تشخیص فاز

برای پشتیبانی از تشخیص فازهای محتمل در سامانه‌های آلومینایدی اصلاح‌شده با ژرمانیوم، شکل (۳) چارچوب طرحواره دیاگرام‌های فازی دوتایی و سه‌تایی مرتبط را نشان می‌دهد. در سامانه دوتایی Al-Ge، رفتار پایه به‌صورت یک سیستم

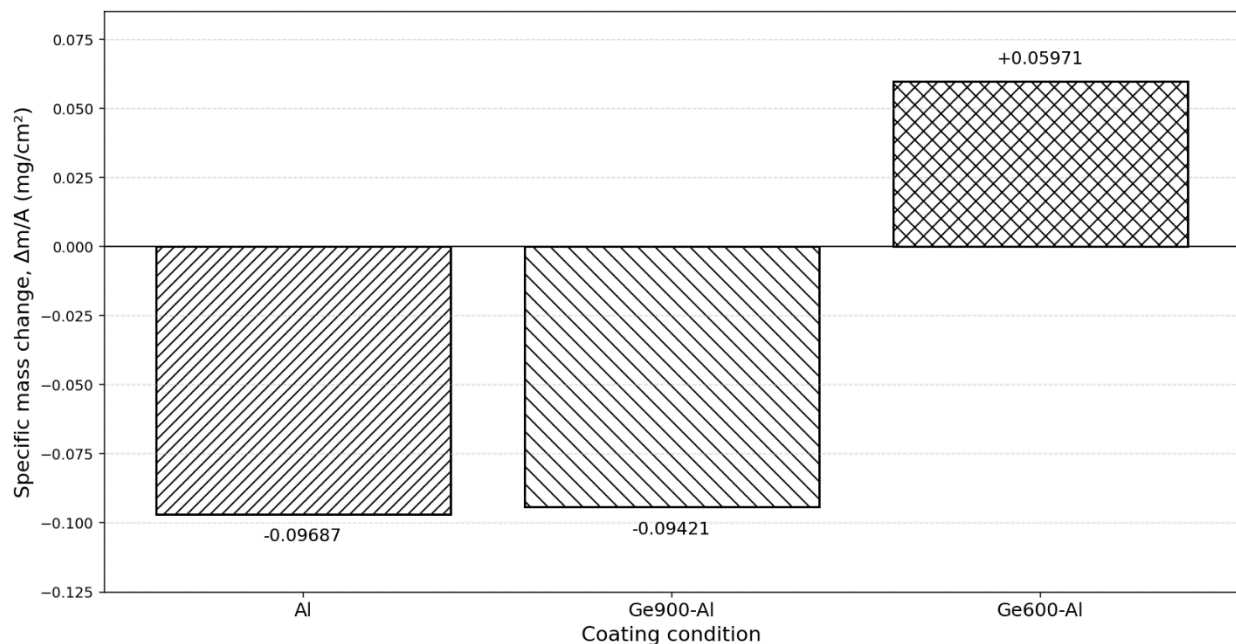
۳-۲- تغییر جرم پوشش‌ها در آزمون تخریب فرادمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

جدول (۱) و شکل (۴)، نتایج تغییر جرم سه نمونه Al، Al-Ge600 و

یوتکتیکی ساده گزارش شده است و از این‌رو، انتظار تشکیل گسترده ترکیبات بین‌فلزی پایدار در این نمودار دوتایی وجود ندارد (۱۳). در مقابل، در سامانه Ni-Ge امکان تشکیل ترکیبات بین‌فلزی پایدار، از جمله گونه‌های نزدیک به Ni_3Ge ، گزارش شده است (۱۴). در دیاگرام‌های سه‌تایی Al-Ge-Ni نیز بسته به ترکیب و دما، نواحی تعادلی میان فاز بتا آلومیناید نیکل و فازهای ژرمانیوم‌دار/نواحی واکنش‌یافته مطرح می‌شوند (۱۵ و ۱۶). در این مقاله، از این دیاگرام‌ها نه به‌عنوان ابزار شناسایی قطعی، بلکه به‌عنوان چارچوب هدایت‌کننده برای تفسیر هم‌زمان پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و ریزساختار استفاده شده است؛ بنابراین، عباراتی نظیر «مرتبط با Ni_3Ge »، «ناحیه حاوی ژرمانیوم» یا «فاز بتا آلومیناید نیکل باقی‌مانده»، باید در همین چارچوب و به‌صورت تفسیری در نظر گرفته شوند.

جدول ۱- داده‌های تغییر جرم ثبت‌شده برای نمونه‌ها Al، Ge600-Al و Ge900-Al در آزمون تخریب فرادمایی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

زمان	Al	Ge900-Al	Ge600-Al
(h)	(mg/cm ²)	(mg/cm ²)	(mg/cm ²)
۵۵	-۰/۰۹۶۸۷	-۰/۰۹۴۲۱	+۰/۰۵۹۷۱



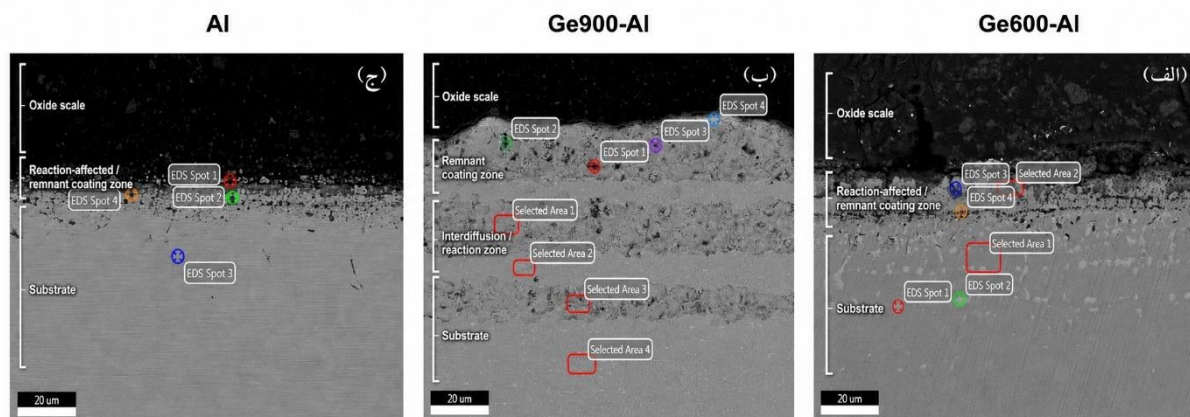
شکل ۴- تغییر جرم خالص پوشش‌های Al، Ge600-Al و Ge900-Al پس از ۵۵ ساعت آزمون فرادمایی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد. تغییر جرم منفی در Al و Ge900-Al با غلبه پوسته‌ریزی و ازدست‌رفتن محصولات اکسیدی سازگار است، درحالی‌که تغییر جرم مثبت Ge600-Al نشان می‌دهد این پوشش طی بازه ۵۵ ساعته دیرتر وارد مرحله افت جرم خالص شده است.

پیشی گرفته است. در مقابل، پاسخ Ge600-Al نشان می‌دهد که این نمونه در بازه ۵۵ ساعته حاضر هنوز به مرحله غلبه افت جرم خالص، وارد نشده است. این نتیجه صرفاً بیانگر پاسخ وزنی مطلوب‌تر این نمونه در مدت آزمون است و به‌تنهایی برتری یا پایداری بلندمدت پوشش را اثبات نمی‌کند.

۳-۳- تحلیل کیفی ریزساختار مقطعی پس از آزمون فرادمایی شکل (۵)، ریزساختار مقطع نمونه‌های Al، Ge900-Al و Ge600-Al را پس از آزمون فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در نمونه Al، ناحیه واکنش‌یافته باریک‌تر و ناپیوستگی در ساختار محافظ بیشتر دیده می‌شود و این رفتار با

و Ge900-Al را تا زمان ۵۵ ساعت نشان می‌دهند. هر سه نمونه در زمان صفر دارای تغییر جرم صفر بودند، اما پس از ۵۵ ساعت رفتار آن‌ها از یکدیگر جدا شد. نمونه Al به مقدار $-۰/۰۹۶۸۷ \text{ mg/cm}^2$ و نمونه Ge900-Al به مقدار $-۰/۰۹۴۲۱ \text{ mg/cm}^2$ رسیدند، درحالی‌که نمونه Ge600-Al هنوز تغییر جرم مثبت $+۰/۰۵۹۷ \text{ mg/cm}^2$ را حفظ کرد. این داده‌ها نشان‌دهنده تفاوت در توازن رشد محصولات اکسیدی و پوسته‌ریزی در شرایط فرادمایی هستند، اما به‌تنهایی برای رتبه‌بندی نهایی پوشش‌ها کافی نیستند.

منفی‌شدن تغییر جرم در Al و Ge900-Al با این تفسیر سازگار است که در این دو پوشش، ریزش پوسته و ازدست‌رفتن محصولات اکسیدی از جرم افزوده‌شده ناشی از رشد اکسید،



شکل ۵- ریزنگاره‌های مقطع عرضی BSE از پوشش‌های مورد مطالعه به همراه نقاط آنالیز موضعی EDS و نواحی انتخاب شده برای ارزیابی تغییرات ترکیبی در بخش‌های مختلف پوشش و ناحیه نزدیک به سطح: (الف) نمونه Ge600-Al، (ب) نمونه Ge900-Al و (ج) نمونه Al محل نقاط اندازه‌گیری موضعی با برچسب EDS Spot و نواحی انتخابی برای تحلیل ترکیب با برچسب Selected Area نشان داده شده‌اند.

همچنان در این نمونه فعال بوده است. در مقابل، Ge600-Al به دلیل آرایش لایه‌ای متفاوت و حضور نواحی واکنش یافته ناهمگن، رشد محصولات اکسیدی را در بازه ۵۵ ساعته حفظ کرده و ورود به مرحله افت جرم خالص غالب را به تاخیر انداخته است. بر این اساس، ارزیابی عملکرد پوشش‌ها باید بر پایه همخوانی تغییر جرم، ریزساختار مقطعی، داده‌های EDS، نقشه‌برداری عنصری و XRD انجام شود، نه صرفاً بر اساس علامت مثبت یا منفی تغییر جرم.

این یافته‌ها نشان می‌دهد که در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ارزیابی عملکرد پوشش باید چندمعیاره باشد. اگر شاخص اصلی تغییر جرم و تاخیر در غلبه افت جرم خالص باشد، Ge600-Al در بازه ۵۵ ساعته حاضر پاسخ امیدوارکننده‌تری دارد؛ اما اگر معیار، بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل و انسجام زیرسطحی باشد، Ge900-Al شواهد ساختاری روشن‌تری ارائه می‌کند.

۳-۴- تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی نواحی منتخب

نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی برای نواحی منتخب در جداول (۲) تا (۴) ارائه شده‌اند. چون در این

افت جرم خالص آن سازگار است. در Ge900-Al، بقای موضعی‌تر لایه و انسجام نسبی زیرسطحی مشاهده می‌شود که با باقی ماندن بخشی از فاز بتا آلومیناید نیکل در پراش پرتو ایکس همخوانی دارد. در Ge600-Al، هرچند اکسیدهای سطحی ضخیم‌تر و ناهمگنی موضعی بیشتر است، معماری لایه‌ای هنوز قابل تشخیص است و در بازه حاضر، از نظر توازن رشد پوسته/پوسته‌ریزی پاسخ وزنی متفاوتی نسبت به دو پوشش دیگر نشان می‌دهد؛ بنابراین، تفاوت اصلی میان سه پوشش تنها در مقدار تغییر جرم خلاصه نمی‌شود، بلکه به نحوه حفظ یا ازهم گسیختگی آرایش لایه‌ای پوشش، شدت درهم‌نفوذی و نوع محصولات اکسیدی تشکیل شده وابسته است. در نمونه Al، نبود نواحی واکنش یافته حاوی ژرمانیوم، موجب پیشروی سریع‌تر درهم‌نفوذی، کاهش ذخیره آلومینیوم و افزایش سهم عناصر زیرلایه در ناحیه سطحی شده است؛ در نتیجه، تشکیل اکسیدهای مختلط و پوسته‌ریزی، افت جرم خالص را تشدید کرده است. در Ge900-Al، مسیر رسوب‌دهی ژرمانیوم در دمای بالاتر باعث شکل‌گیری ناحیه واکنش یافته منسجم‌تری شده و همین موضوع به حفظ نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل و انسجام زیرسطحی کمک کرده است؛ هرچند افت جرم خالص نشان می‌دهد پوسته‌ریزی

جدول ۲- نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی نواحی منتخب در نمونه Al شکل ۵-ج، پس از آزمون تخریب فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (مقادیر برحسب درصد اتمی نرمال‌شده عناصر فلزی گزارش شده (at.%)) هستند)

نقطه	AlK	MoL	CrK	FeK	CoK	NiK	GeK	فاز/ترکیب احتمالی
نقطه ۱	۵۹/۱۴	۰/۹۵	۲۸	۴/۳۵	۰/۵۴	۷/۰۲	۰	ناحیه آلومینا-غالب/اکسید غنی از Al
نقطه ۲	۲/۰۱	۰/۹۸	۸۹/۸۵	۲/۷۴	۰/۱۵	۴/۲۷	۰	ناحیه Cr ₂ O ₃ -غالب
نقطه ۳	۳/۰۶	۳/۶۴	۲۸/۰۹	۱۹/۶۶	۱/۸۵	۴۳/۷	۰	ناحیه اکسیدی مختلط Ni-Fe-Cr
نقطه ۴	۳۳/۳۶	۳/۵۹	۴۲/۸۹	۱۰/۰۴	۰/۶۹	۹/۴۳	۰	ناحیه Al/Cr اکسید مختلط

جدول ۳- نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی نواحی منتخب در نمونه Ge600-Al شکل ۵-الف، پس از آزمون تخریب فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (مقادیر برحسب درصد اتمی نرمال‌شده عناصر فلزی گزارش شده (at.%)) هستند)

نقطه/ناحیه	AlK	MoL	CrK	FeK	CoK	NiK	GeK	فاز/ترکیب احتمالی
نقطه ۱	۵/۴۷	۲۵/۰۹	۲۰/۴۱	۱۱/۱	۱/۶۲	۲۹/۶۴	۶/۶۷	ناحیه تخریب‌یافته غنی از Mo-Ni-Ge
نقطه ۲	۵/۴۹	۲۵/۴۶	۲۱/۳۱	۹/۱۷	۱/۶۴	۲۹/۵۷	۷/۳۶	ناحیه تخریب‌یافته غنی از Mo-Ni-Ge
نقطه ۳	۱۷/۸۸	۰/۹۸	۵۷/۳۷	۱۰/۷۲	۰/۶۴	۱۰/۸۷	۱/۵۴	ناحیه اکسید مختلط غنی از Cr
نقطه ۴	۴۳/۱	۲/۸۵	۸/۲۵	۱۱/۸۱	۱/۲۶	۲۹/۳۶	۳/۳۷	ناحیه مختلط حاوی Al
ناحیه ۱	۴/۵۴	۴/۰۴	۲۱/۳۱	۱۹/۰۶	۱/۹۳	۴۳/۹	۵/۲۲	ناحیه لایه تخریب‌یافته Ni-Fe-Cr همراه با Ge
ناحیه ۲	۲۳/۹۳	۱/۶	۳۳/۳۲	۱۱/۸۶	۱/۳۵	۲۴/۵۹	۳/۳۵	ناحیه حاوی اکسید مختلط Al/Cr

جدول ۴- نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی نواحی منتخب در نمونه Ge900-Al شکل ۵-ب، پس از آزمون تخریب فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ (مقادیر برحسب درصد اتمی نرمال‌شده عناصر فلزی گزارش شده (at.%)) هستند)

نقطه/ناحیه	AlK	MoL	CrK	FeK	CoK	NiK	GeK	فاز/ترکیب احتمالی
نقطه ۱	۱۳/۷۴	۳/۹	۲۰/۵۲	۲۱/۵۲	۲/۷	۳۳/۶۲	۴	ناحیه لایه تخریب‌یافته غنی از Ni همراه با Ge
نقطه ۲	۲۱/۵۹	۳/۷۷	۱۹/۷۲	۲۴/۳۹	۱/۶۵	۲۷/۴۱	۱/۴۷	ناحیه اکسیدی مختلط Al-Ni-Cr-Fe
نقطه ۳	۷/۶۲	۷/۴۶	۲۴/۱۱	۲۵/۹۲	۱/۹۹	۳۰/۶۷	۲/۲۳	ناحیه تخریب‌یافته مختلط حاوی Mo
نقطه ۴	۲/۳۱	۳/۴۳	۲۳/۵۵	۲۲/۴	۱/۹۷	۴۵/۲۳	۱/۱۱	ناحیه غنی از Ni-Fe-Cr متأثر از زیرلایه
ناحیه ۱	۳/۴۵	۳/۵۶	۲۵/۲۷	۱۹/۷۶	۲/۲	۴۴/۲۹	۱/۴۷	ناحیه باقیمانده غنی از Ni/لایه تخریب‌یافته باقی‌مانده
ناحیه ۲	۲/۸۸	۳/۹۵	۲۵/۱	۱۹/۴۲	۲/۰۴	۴۵/۶۹	۰/۹۲	ناحیه باقیمانده غنی از Ni/لایه تخریب‌یافته باقی‌مانده
ناحیه ۳	۳/۸۵	۴/۰۱	۲۵/۸۴	۱۹/۹۷	۲/۱۵	۴۲/۸۳	۱/۳۵	ناحیه باقیمانده غنی از Ni/لایه تخریب‌یافته باقی‌مانده
ناحیه ۴	۳/۹۵	۴/۲۷	۲۳/۴	۱۹/۴۸	۲/۲۴	۴۵/۵۹	۱/۰۷	ناحیه باقیمانده غنی از Ni/لایه تخریب‌یافته باقی‌مانده

مجموعه داده اکسیژن گزارش نشده است، شناسایی فازهای بلوری بر پایه موقعیت پیک‌ها و الگوی کلی پراش XRD و از طریق مقایسه با الگوهای مرجع انجام شد. داده‌های EDS برای تأیید حضور و غنی‌شدگی نسبی عناصر فلزی متناظر و پشتیبانی از انتساب‌های فاز XRD به کار گرفته شدند. در موارد هم‌پوشانی پیک‌ها، فازهای محتمل با در نظر گرفتن مجموعه پیک‌های پراش، ترکیب عنصری و منابع مرتبط تعیین شدند. تفسیرها به صورت «فاز/ترکیب احتمالی» و بر پایه غنی‌شدگی نسبی عناصر ارائه می‌شوند. در نمونه Al، داده‌ها بیشترین ناهمگنی موضعی را نشان می‌دهند؛ به گونه‌ای که از ناحیه غنی از Al تا نواحی شدیداً غنی از Cr و همچنین نواحی مختلط Ni-Fe-Cr در کنار هم دیده می‌شود. این امر با مسیر تخریب اکسیدهای مختلط در این نمونه هم‌خوانی دارد.

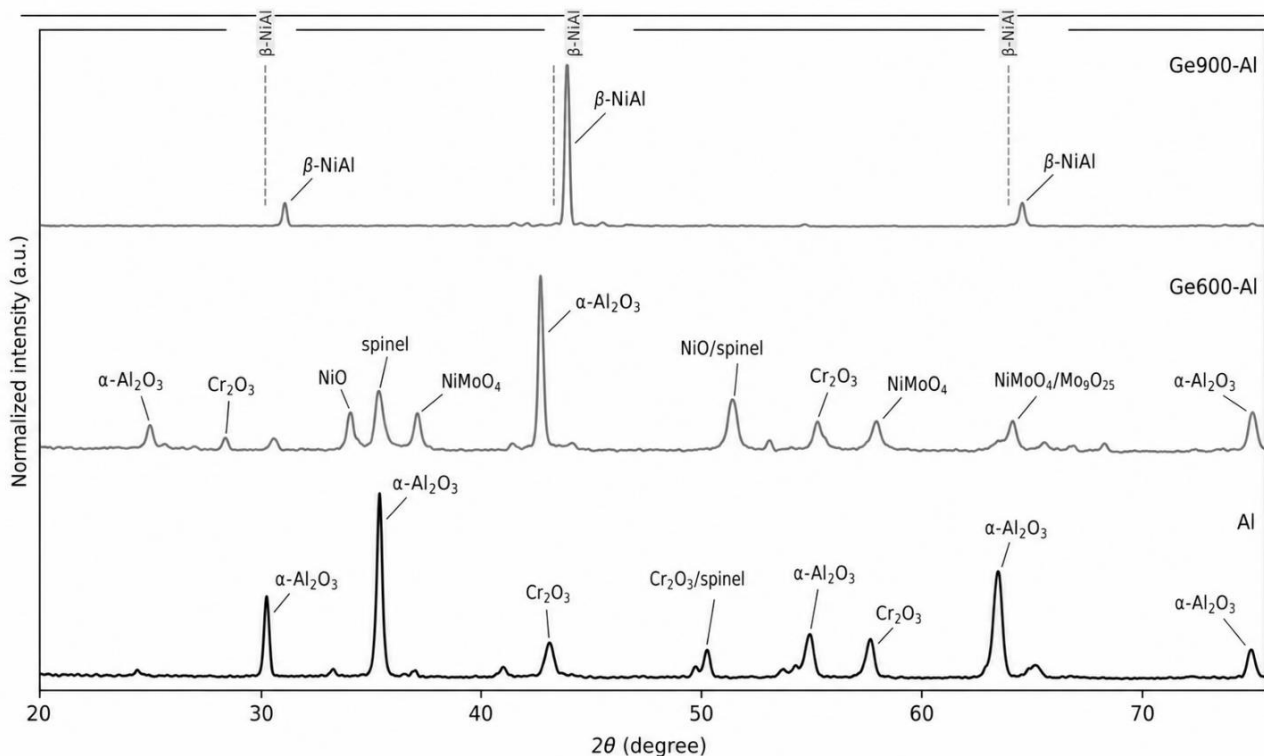
در Ge600-Al، وجود نواحی غنی از Mo و Ge در کنار مناطق حاوی Al و غنی از Cr، نشان می‌دهد که این نمونه از نظر ترکیبی ناهمگن‌تر از دو نمونه دیگر است؛ با این حال همین نمونه در آزمون تغییر جرم، مطلوب‌ترین پاسخ وزنی محدود به پنجره ۵۵ ساعته را نشان داد. در Ge900-Al، آنالیزهای نقطه‌ای و میانگین‌گیری سطحی نشان می‌دهد که ناحیه باقی‌مانده بیشتر تحت سلطه عناصر Cr، Ni و Fe است و اثر Ge هنوز در مقادیر کم قابل ردیابی است. در مجموع، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه‌کمی نشان می‌دهد که Ge900-Al از نظر یکنواختی نسبی عناصر فلزی باقی‌مانده وضعیت باثبات‌تری دارد، ولی Ge600-Al در بازه زمانی حاضر دیرتر وارد مرحله افت جرم خالص شده است.

۳-۵- تحلیل پراش پرتو ایکس و برآورد فازهای احتمالی

شکل (۶)، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های Al، Ge600-Al و Ge900-Al را پس از آزمون فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. الگوها از فایل‌های خام دستگاه استخراج و پس از هموارسازی ملایم و نرمال‌سازی برای مقایسه مستقیم ترسیم شدند. به طور کلی، نمونه‌های Al و Ge600-Al

الگوهایی با ماهیت چندفازی و هم‌پوشانی شدید پیک‌ها را نشان می‌دهند، درحالی‌که الگوی Ge900-Al دارای سه پیک شاخص در حدود ۳۱، ۴۴/۵ و ۶۴/۶ درجه است که با بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل سازگار است.

در نمونه Al، حضور پیک‌های شاخص در حدود ۳۰/۵، ۳۶، ۴۳/۶، ۵۷/۸ و ۶۳/۵ درجه با یک حالت اکسیدی مختلط سازگار است؛ به گونه‌ای که می‌توان سهم هم‌زمان $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، Cr_2O_3 و اسپینل‌های مبتنی بر $\text{Ni}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$ را محتمل دانست. در نمونه Ge600-Al، تعدد پیک‌ها در بازه ۲۴ تا ۵۸ درجه و نیز وجود نواحی غنی از Mo در طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نشان می‌دهد که محصولات اکسیدی و تخریبی متنوع‌تری تشکیل شده‌اند؛ بنابراین علاوه بر NiO ، Cr_2O_3 ، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و اسپینل‌های نیکل‌دار، حضور احتمالی اکسیدهای مولیبدن‌دار مانند NiMoO_4 و/یا Mo_9O_{25} قابل طرح است. در مقابل، الگوی Ge900-Al با بقای معنی‌دارتر فاز بتا آلومیناید نیکل نسبت به دو نمونه دیگر سازگار است؛ از این رو می‌توان گفت که این نمونه، در چارچوب داده‌های پراش پرتو ایکس موجود، شواهد قوی‌تری از تداوم ریزش‌اختاری پوشش نشان می‌دهد افزون بر فازهای بلوری باقی‌مانده که با XRD شناسایی شدند، فراریت برخی محصولات اکسیدی نیز در تفسیر تغییر جرم پوشش‌ها موثر است. مولیبدن موجود در زیرلایه می‌تواند در شرایط اکسیدکننده دمای بالا به تشکیل اکسید فرار MoO_3 منجر شود؛ تبخیر این اکسید می‌تواند در افت جرم، ایجاد تخلخل و افزایش ناپیوستگی لایه محصولات سطحی نقش داشته باشد (۱۷). در پوشش‌های اصلاح‌شده با ژرمانیوم نیز تشکیل گذرای مونواکسید GeO و خروج آن از سطح، می‌تواند موجب کاهش ژرمانیوم ناحیه سطحی و مشارکت در افت جرم شود (۱۸ و ۱۹). از آنجا که آزمون XRD پس از پایان مواجهه حرارتی و سردشدن نمونه‌ها انجام شده است، مشاهده‌نشدن پیک مستقل مربوط به MoO_3 یا گونه‌های اکسیدی فرار ژرمانیوم، تشکیل و تبخیر آن‌ها در حین آزمون را رد نمی‌کند؛ زیرا XRD عمدتاً فازهای بلوری باقی‌مانده بر سطح نمونه را ثبت می‌کند؛ بنابراین، تغییر جرم خالص حاصل موازنه میان رشد



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های Al، Ge600-Al و Ge900-Al پس از آزمون فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد. در Ge900-Al، سه پیک اصلی فاز بتا آلومیناید نیکل در حدود ۳۱، ۴۴/۵ و ۶۴/۶ درجه مشاهده می‌شود، درحالی‌که Al و Ge600-Al حالت چندفازی و اکسیدی‌تری را نشان می‌دهند.

پوشش‌های Ge600-Al و Ge900-Al به مسیر فرایندی و کیفیت ساختار اولیه پوشش با روندهای گزارش‌شده در مطالعات پیشین سازگار است (۲۰ و ۲۱).

باید توجه داشت که به دلیل هم‌پوشانی قابل‌توجه پیک‌ها، نبود ریتولد/فیت کامل و محدود بودن داده‌های خام به سه الگوی آزمایشی، انتساب‌های جدول (۵) به صورت «فازهای احتمالی» ارائه شده‌اند. با این حال، ترکیب نتایج پراش پرتو ایکس با تحلیل‌های تصویربرداری الکترون بازگشتی/طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس با این برداشت سازگار است که Al و Ge600-Al پس از آزمون فرادمایی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، به سمت تخریب اکسیدی مختلط حرکت کرده‌اند، درحالی‌که Ge900-Al بخش معنی‌دارتری از معماری فاز بتا آلومیناید نیکل را حفظ کرده است.

محصولات اکسیدی، پوسته‌ریزی و خروج گونه‌های فرار است. بر این اساس، افت جرم نمونه‌های Al و Ge900-Al می‌تواند حاصل اثر هم‌زمان پوسته‌ریزی و تبخیر گونه‌های فرار باشد، درحالی‌که مثبت‌ماندن تغییر جرم Ge600-Al نشان می‌دهد که در بازه ۵۵ ساعته، افزایش جرم ناشی از رشد محصولات سطحی بر مجموع افت جرم ناشی از پوسته‌ریزی و تبخیر غلبه داشته است. این برداشت با نتایج برخی مطالعات پیشین درباره پوشش‌های آلومینایدی و پوشش‌های محافظ روی آلیاژها و سوپراآلیاژهای پایه نیکل هم‌خوان است؛ به گونه‌ای که نشان داده شده است پارامترهای فرایند آلومینایزینگ، ضخامت لایه پلاتین در پوشش Pt-Al و تشکیل پوشش‌های زیرکونیا-آلومیناید می‌توانند ریزساختار، ویژگی‌های سطحی و رفتار اکسیداسیونی پوشش را تحت تأثیر قرار دهند و از این‌رو وابستگی پاسخ

جدول ۵- برآورد فازهای احتمالی در سه نمونه بر اساس الگوهای پراش پرتو ایکس پس از آزمون فرادمایی در ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

نمونه	فازهای احتمالی	شماره های PDF	جمع بندی
Al	NiCr_2O_4 / NiFe_2O_4 ; Cr_2O_3 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	۰۷۱۲-۰۰۵-۰۰۰-۸۲-۱۴۸۴; ۰۱-۰۸۸-۰۱۰۹ / ۰۱-۰۸۶-۲۲۶۷	غلبه مسیر تخریب اکسیدهای مختلط
Ge600-Al	NiMoO_4 / MoO_3 ; NiO ; Cr_2O_3 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	۰۷۱۲-۰۰۵-۰۰۰-۸۲-۱۴۸۴; ۰۱-۰۷۸-۰۴۲۳	سیستم چندفازی تر با محصولات تخریب مولیبدن دار محتمل
Ge900-Al	اسپینل های غنی از Ni فاز بتا آلومیناید نیکل؛ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (جزئی)؛ Cr_2O_3 (جزئی)	۰۶۹۲-۰۳۲-۰۰۰-۰۱-۰۸۱-۱۲۶۳; ۰۰۱۹-۰۲۰-۰۰۰-۸۲-۱۴۸۴	باقی برجسته تر معماری فاز بتا آلومیناید نیکل

۳-۶- تحلیل نقشه برداری عنصری نمونه دارای پاسخ وزنی

مطلوب تر در بازه ۵۵ ساعته

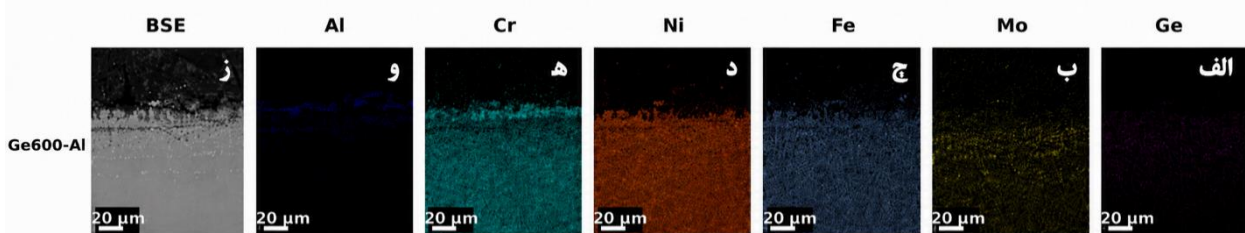
شکل (۷)، تصویر الکترون های پس پراکنده و نقشه های عنصری Al، Cr، Ni، Fe، Mo و Ge را از مقطع نمونه Ge600-Al پس از آزمون فرادمایی نشان می دهد. این نمونه در پژوهش حاضر، به عنوان نمونه دارای مطلوب ترین پاسخ وزنی در بازه ۵۵ ساعته در نظر گرفته می شود؛ زیرا ضمن حفظ تغییر جرم مثبت، آرایش لایه ای و ناحیه واکنش یافته نسبتاً پیوسته تری را نیز پس از آزمون نشان می دهد. با این حال، این نتیجه به معنای برتری قطعی و بلندمدت این پوشش نیست.

در تصویر الکترون های پس پراکنده، یک لایه سطحی تیره و نسبتاً پیوسته مشاهده می شود و در زیر آن، ناحیه واکنش یافته و درهم نفوذی روشن تری قرار دارد که در مقایسه با حالت فروپاشی کامل، انسجام بیشتری نشان می دهد. نقشه Al، وجود نواری غنی از آلومینیوم را در ناحیه نزدیک سطح نشان می دهد که با باقی ماندن نواحی آلومینیوم دار در محصولات سطحی و یا بقایای لایه آلومینایدی سازگار است. نقشه Cr نیز غنی شدگی مشخص این عنصر را در ناحیه زیرسطحی نشان می دهد که می تواند بیانگر تشکیل ناحیه واکنش یافته غنی از کروم و، با توجه به نتایج XRD، مشارکت آن در محصولات اکسیدی سطحی باشد. نقشه Mo نشان می دهد که مولیبدن عمدتاً در بخش های زیرسطحی و زیرلایه باقی مانده و سهم غالبی در لایه خارجی ندارد. سیگنال Ge، هرچند با شدت کمتری مشاهده می شود، همچنان در ناحیه

اصلاح شده قابل ردیابی است.

نقشه های Ni و Fe نشان می دهند که این دو عنصر عمدتاً در نواحی زیرسطحی و بخش های داخلی مقطع توزیع شده اند. افزایش نسبی غلظت آن ها در ناحیه واکنش یافته با درهم نفوذی عناصر زیرلایه به سمت پوشش سازگار است. هم پوشانی نسبی توزیع Ni، Cr و Fe در بخش هایی از ناحیه نزدیک سطح، همراه با نتایج XRD، با تشکیل محصولات واکنشی و فازهای مختلط حاوی این عناصر سازگاری دارد. در مقابل، تمرکز بیشتر Al در مجاورت سطح و باقی ماندن سیگنال Ge در ناحیه اصلاح شده، نشان می دهد که آرایش اولیه پوشش به طور کامل از بین نرفته و بخشی از ناحیه غنی از عناصر پوشش پس از آزمون حفظ شده است.

در مجموع، نقشه برداری عنصری نمونه Ge600-Al یک آرایش لایه ای شامل ناحیه محصولات سطحی، ناحیه واکنش یافته غنی از Cr و بخش زیرسطحی حاوی Ni، Fe، Mo و مقادیر قابل ردیابی Ge را نشان می دهد. پیوستگی نسبی این نواحی می تواند با کاهش شدت جداشدگی محصولات سطحی و تاخیر در غالب شدن افت جرم طی بازه ۵۵ ساعته مرتبط باشد؛ بنابراین، تغییر جرم مثبت این نمونه را می توان حاصل موازنه ای دانست که در آن، افزایش جرم ناشی از تشکیل و باقی ماندن محصولات سطحی بر کاهش جرم ناشی از پوسته ریزی، درهم نفوذی و خروج احتمالی گونه های فرار غلبه داشته است. با این حال، گستردگی ناحیه واکنش یافته و کاهش شدت سیگنال Ge نشان



شکل ۷- تصویر مقطعی الکترون بازگشتی و نقشه‌های عنصری نمونه Ge600-Al پس از آزمون تخریب فرادمایی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد: (الف) نقشه توزیع ژرمانیوم (Ge)، (ب) نقشه توزیع مولیبدن (Mo)، (ج) نقشه توزیع آهن (Fe)، (د) نقشه توزیع نیکل (Ni)، (هـ) نقشه توزیع کروم (Cr)، (و) نقشه توزیع آلومینیوم (Al) و (ز) تصویر BSE مقطع. این نقشه‌ها برای بررسی توزیع نسبی عناصر در ناحیه پوشش، ناحیه واکنش‌یافته و بخش نزدیک به زیرلایه استفاده شده‌اند.

تغییر جرم مثبت را حفظ کرده و از این نظر پاسخ وزنی مطلوب‌تری نشان می‌دهد. در مقابل، پوشش Al شواهد بیشتری از ورود به مسیر تخریب اکسیدی مختلط و ناپیوستگی معماری محافظ نشان می‌دهد.

۳-۸- شمای پیشنهادی سازوکار تخریب فرادمایی

برای جمع‌بندی نهایی نتایج، شکل (۸) یک تصویر طرحواره از مسیر تخریب/اکسیداسیون سه پوشش را نشان می‌دهد. در پوشش Al، افت آلومینیوم، ورود عناصر زیرلایه و تشکیل سریع محصولات اکسیدی مختلط می‌تواند به ترک‌خوردگی و پوسته‌ریزی زودهنگام منجر شود. در Ge900-Al، ناحیه فاز بتا آلومیناید نیکل و ساختار شبه‌مانع نفوذ بهتر حفظ می‌شود، اما در بازه فعلی هنوز افت جرم خالص مشاهده می‌شود. در Ge600-Al، هرچند ناهمگنی شیمیایی و حضور نواحی غنی از مولیبدن/ژرمانیوم بیشتر است، رشد لایه واکنش‌یافته و مسیر تخریب به‌گونه‌ای بوده است که نمونه هنوز وارد مرحله پوسته‌ریزی غالب نشده و جرم مثبت خود را حفظ کرده است.

این شمای مکانیزمی باید به‌عنوان یک مدل تفسیری مبتنی بر شواهد موجود خوانده شود، نه اثبات مستقیم مسیرهای نفوذی یا فازهای بین‌مرزی. این شکل همچنین توضیح می‌دهد که چرا اتکای صرف به یک شاخص واحد، مانند فقط پراش پرتو ایکس یا فقط تغییر جرم، می‌تواند به جمع‌بندی ناقص منجر شود. در

می‌دهد که فرایند تخریب در این نمونه نیز آغاز شده است؛ از این‌رو، نتیجه حاضر فقط بیانگر پاسخ نسبی مطلوب‌تر آن در مدت آزمون است و تضمینی برای پایداری بلندمدت پوشش محسوب نمی‌شود.

برآیند داده‌های تغییر جرم، تصاویر الکترون‌های پس‌پراکنده و نقشه‌برداری عنصری نشان می‌دهد که نمونه Ge600-Al در بازه زمانی و شرایط آزمون حاضر، از نظر تاخیر در غالب‌شدن افت جرم خالص، پاسخ عملکردی مطلوب‌تری داشته است. با این حال، ارزیابی نهایی عملکرد این پوشش در شرایط فرادمایی، به انجام آزمون‌های تکراری، تحلیل کمی پوسته‌ریزی و مشخصه‌یابی‌های تکمیلی نیاز دارد.

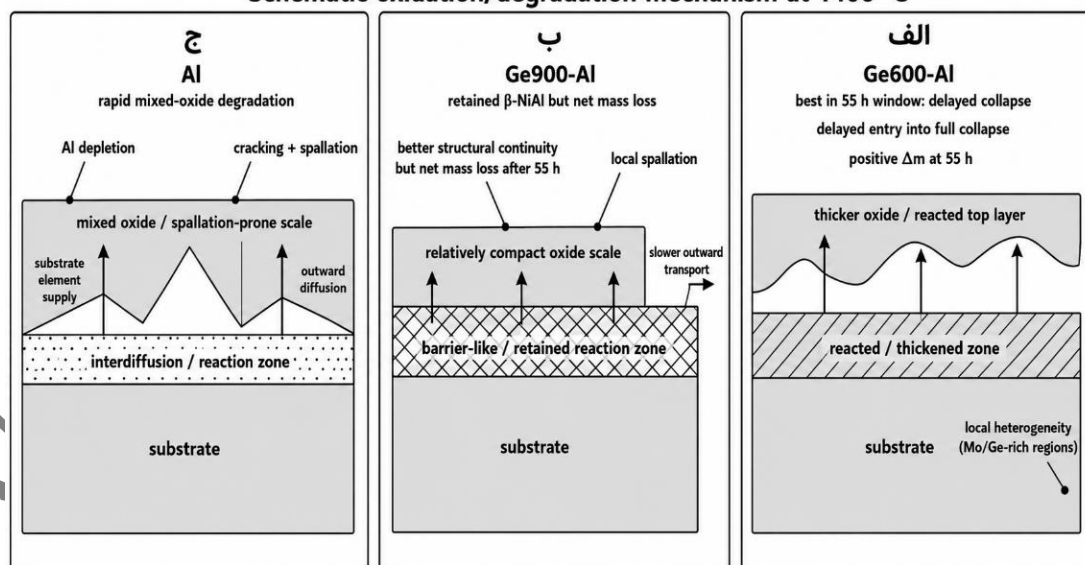
۳-۷- جمع‌بندی مقایسه‌ای سه پوشش

برای یکپارچه‌سازی شواهد حاصل از آزمون فرادمایی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، نتایج تغییر جرم، تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه‌کمی، الگوهای پراش پرتو ایکس و مشاهدات ریزساختاری در جدول (۶) کنار هم قرار داده شدند. این جمع‌بندی نشان می‌دهد که ارزیابی عملکرد نهایی سه پوشش تنها بر پایه یک شاخص منفرد امکان‌پذیر نیست؛ به‌طور خاص، Ge900-Al از دیدگاه بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل و یکنواختی ناحیه زیرسطحی وضعیت مناسب‌تری دارد، اما Ge600-Al در بازه ۵۵ ساعته حاضر، تنها نمونه‌ای است که هنوز

جدول ۶- جمع‌بندی مقایسه‌ای سه پوشش پس از آزمون تخریب فرادمای در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بر پایه تغییر جرم، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس و مشاهده ریزساختاری.

نمونه	تغییر جرم نهایی (mg/cm ²)	جمع‌بندی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس	جمع‌بندی پراش پرتو ایکس	برداشت ریزساختاری	ارزیابی نهایی
Al	-۰/۰۹۶۸۷	ناهمگنی موضعی بالا؛ نواحی غنی از Al و غنی از Cr مجزا	غلبه $+Cr_2O_3 + \alpha-Al_2O_3$ اسپینل‌های مختلط	افت پیوستگی بیشتر و شواهد قوی‌تر از ورود به مسیر تخریب اکسیدی مختلط	نامطلوب‌ترین پاسخ نسبی در این مجموعه داده
Ge900-Al	-۰/۰۹۴۲۱	یکنواختی نسبی بیشتر در نواحی باقی‌مانده؛ Ge کم ولی قابل‌ردیابی	بقای برجسته‌تر فاز بتا آلومیناید نیکل با اکسیدهای جزئی	بقای ساختاری و زیرسطحی مناسب‌تر، همراه با افت جرم خالص	مطلوب‌تر از نظر بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل
Ge600-Al	+۰/۰۵۹۷۱	ناهمگنی شیمیایی بیشتر؛ نواحی غنی از مولیبدن/ژرمانیوم	سیستم چندفازی‌تر با محصولات تخریب مولیبدن‌دار محتمل	حفظ نسبی معماری لایه‌ای و تاخیر در غلبه افت جرم خالص	مطلوب‌تر از نظر پاسخ وزنی در ۵۵ ساعت

Schematic oxidation/degradation mechanism at 1400 °C



شکل ۸- طرحواره پیشنهادی سازوکار اکسیداسیون/تخریب پوشش‌های مورد مطالعه در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بر پایه نتایج تغییر جرم، ریزنگاره‌های مقطعی BSE/EDS، نقشه‌برداری عنصری و شواهد XRD: (الف) نمونه Ge600-Al با تاخیر در فروریزش کامل، حفظ تغییر جرم مثبت تا ۵۵ ساعت و تشکیل لایه سطحی ضخیم‌تر/واکنش‌یافته؛ (ب) نمونه Ge900-Al با حفظ نسبی ساختار β -NiAl، تداوم ساختاری بهتر، تشکیل پوسته اکسیدی فشرده و با این حال بروز کاهش جرم خالص پس از ۵۵ ساعت؛ (ج) نمونه Al با افت ذخیره آلومینیوم، تشکیل پوسته مستعد پوسته‌ریزی، گسترش اکسیدهای مختلط و تشدید ترک‌خوردگی و اسپالیشن. این شکل صرفاً یک تفسیر طرحواره از روندهای مشاهده‌شده است و به‌تنهایی مبنای شناسایی قطعی فازها یا مسیرهای تخریب محسوب نمی‌شود.

واقع، ارزیابی پوشش در این مقاله به صورت چندمعیاره انجام شده است: Ge600-Al از نظر پاسخ وزنی در بازه ۵۵ ساعت مطلوب تر است، درحالی که Ge900-Al از نظر حفظ نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل و یکنواختی زیرسطحی شواهد روشن تری ارائه می کند.

۳-۹- دامنه اعتبار و محدودیت تفسیر آزمون فرادمایی

از آنجا که دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد فراتر از محدوده ذوب اسمی گزارش شده برای آلیاژ هستلوی ایکس قرار دارد، نتایج این بخش نباید به عنوان رفتار سرویس عادی آلیاژ یا پوشش تفسیر شود. این آزمون در مقاله حاضر به عنوان یک آزمون مرزی برای آشکارسازی مسیر تخریب فرادمایی پوشش ها در نظر گرفته شده است. همچنین، به دلیل محدود بودن تعداد نقاط زمانی تغییر جرم و نبود انحراف معیار، رتبه بندی عملکردی پوشش ها مقدماتی است و برای دآوری قطعی به آزمون های تکراری، تحلیل کمی پوسته ریزی و روش های تکمیلی فازشناسی نیاز دارد.

۴- نتیجه گیری

(۱) پس از ۵۵ ساعت آزمون فرادمایی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد، نمونه Al تغییر جرم منفی 0.09687 mg/cm^2 ، نمونه Ge900-Al تغییر جرم منفی 0.09421 mg/cm^2 و نمونه Ge600-Al تغییر جرم مثبت 0.05971 mg/cm^2 را نشان داد.

(۲) نمونه های Al و Ge900-Al پس از ۵۵ ساعت تغییر جرم خالص منفی نشان دادند. این نتیجه، همراه با شواهد ریزساختاری مربوط به ناپیوستگی و جدایش لایه های سطحی، نشان می دهد که ازدست رفتن محصولات سطحی و پوسته ریزی در ایجاد افت جرم خالص این دو نمونه نقش داشته است.

(۳) رفتار Ge600-Al نشان می دهد که این نمونه در بازه ۵۵ ساعته هنوز وارد مرحله غلبه افت جرم خالص نشده و از نظر شاخص تغییر جرم، پاسخ امیدوارکننده تری در این پنجره زمانی نشان داده است. این نتیجه به معنی برتری قطعی

بلندمدت یا آماری پوشش نیست.

(۴) نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی نشان داد که نمونه Al ناهمگنی موضعی بیشتری دارد. Ge600-Al از نظر شیمیایی ناهمگن تر و دارای نواحی غنی از Ge و Mo است و Ge900-Al در نواحی انتخاب شده یکنواختی نسبی بیشتری از نظر عناصر فلزی باقی مانده نشان می دهد. این داده ها به عنوان شواهد ترکیبی نسبی تفسیر شدند و برای شناسایی قطعی اکسیدها کافی نیستند.

(۵) الگوهای پراش پرتو ایکس پس از آزمون فرادمایی نشان داد که در نمونه های Al و Ge600-Al سهم محصولات چندفازی و هم پوشان بیشتر است، درحالی که Ge900-Al الگوی سازگارتری با بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل نشان می دهد. به دلیل هم پوشانی پیک ها، انتساب فازها به صورت احتمالی و محافظه کارانه ارائه شد.

(۶) بر اساس جمع بندی هم زمان داده های تغییر جرم، مورفولوژی مقطعی، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نیمه کمی، نقشه برداری عنصری و پراش پرتو ایکس، Ge600-Al در بازه ۵۵ ساعته مطلوب ترین پاسخ وزنی را از نظر تاخیر در غلبه افت جرم خالص نشان داد؛ با این حال، Ge900-Al روشن ترین شواهد را از منظر بقای نسبی فاز بتا آلومیناید نیکل و انسجام زیرسطحی ارائه کرد؛ بنابراین، ارزیابی پوشش ها در ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد باید چندمعیاره و با در نظر گرفتن ماهیت فرادمایی آزمون انجام شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از پژوهشگاه مواد و انرژی و همکاران آزمایشگاهی و فنی که در آماده سازی نمونه ها، فرایندهای رسوب دهی بخار شیمیایی، آزمون اکسیداسیون و مشخصه یابی ریزساختاری و فازی همکاری کردند، قدردانی می کنند.

این تحقیق حمایت خاصی از موسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

رضا اعتمادی کفاش: انجام آزمایش‌ها، گردآوری داده‌ها، تحلیل

واژه‌نامه

1. Hastelloy X
2. aluminide coating
3. beta nickel aluminide (β -NiAl)
4. mixed-oxide degradation
5. spallation
6. interdiffusion zone
7. X-ray diffraction (XRD)
8. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

9. elemental mapping
10. barrier-like zone
11. chemical vapor deposition (CVD)
12. hot-wall
13. over-temperature degradation
14. scanning electron microscopy (SEM)
15. backscattered-electron imaging (BSE)

مراجع

1. Goward GW, Boone DH. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxid Met.* 1971;3:475-495. <https://doi.org/10.1007/BF00604047>
2. Zhang Y, Pint BA. Aluminide coatings for power generation applications. Tennessee: Tennessee Technological University/Oak Ridge National Laboratory; 2003. <https://doi.org/10.2172/885900>
3. Narita T, Izumi T, Nishimoto T, Shibata Y, Thosin KZ, Hayashi S. Advanced coatings for high-temperature applications. In: High temperature corrosion and protection of materials 7. Switzerland: Trans Tech Publications; 2008. p. 619-627.
4. Haynes JA, Zhang Y, Cooley KM, Walker L, Reeves KS, Pint BA. High-temperature diffusion barriers for protective coatings. *Surf Coat Technol.* 2004;188-189:153-157. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.066>
5. Pint BA. The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings. *Surf Coat Technol.* 2004;188-189:71-78. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.007>
6. Pint BA, Wright IG, Lee WY, Zhang Y, Prüssner K, Alexander KB. Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. *Mater Sci Eng A* 1998;245:201-211. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00851-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00851-4)
7. Pennefather RC, Boone DH. Mechanical degradation of coating systems in high-temperature cyclic oxidation. *Surf Coat Technol.* 1995;76-77:47-52. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02551-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02551-0)
8. Kohlscheen J, Stock HR. Deposition of silicon-enriched nickel aluminide coatings on internally cooled airfoils. *Surf Coat Technol.* 2008;203:476-479. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.024>
9. Zare Mohazabie MS, Shahriari Nogorani F. The addition of zirconium to aluminide coatings: the effect of the aluminide growth mode. *Surf Coat Technol.* 2019;378:125066. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125066>
10. Wang YQ, Suneson M, Sayre G. Synthesis of Hf-modified aluminide coatings on Ni-base superalloys. *Surf Coat Technol.* 2011;206:1218-1228. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.031>
11. Galetz MC, Oskay C, Madloch S. Microstructural degradation and interdiffusion behavior of NiAl and Ge-modified NiAl coatings deposited on Alloy 602 CA. *Surf Coat Technol.* 2019;364:211-217. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.048>
12. Haynes International. HASTELLOY X alloy brochure [Internet]. Kokomo (IN): Haynes International; 2023 [cited 2026 Jul 27]. Available from: <https://haynesintl.com/wp-content/uploads/2023/09/x-brochure.pdf>
13. McAlister AJ, Murray JL. The Al-Ge (aluminum-germanium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams.* 1984;5:341-347. <https://doi.org/10.1007/BF02872948>
14. Liu YQ, Ma DJ, Du Y. Thermodynamic modeling of

- the germanium-nickel system. *J Alloys Compd.* 2010;491:63-71.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.036>
15. Jandl I, Reichmann TL, Richter KW. The Ni-rich part of the Al-Ge-Ni phase diagram. *Intermetallics* 2013;32:200-208.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.031>
 16. Zhou C, Cui J, Guo C, Li C, Du Z. Thermodynamic description of the Al-Ge-Ni system over the whole composition and temperature ranges. *Calphad* 2017;58:138-150.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.06.006>
 17. Qin L, Pei Y, Li S, Zhao X, Gong S, Xu H. Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo-containing Ni-based single crystal superalloys. *Corros Sci.* 2017;129:192–204.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.025>
 18. da Silva SRM, Rolim GK, Soares GV, Baumvol IJR, Krug C, Miotti L, et al. Oxygen transport and GeO₂ stability during thermal oxidation of Ge. *Appl Phys Lett.* 2012;100:191907.
<https://doi.org/10.1063/1.4712619>
 19. Wang SK, Kita K, Lee CH, Tabata T, Nishimura T, Nagashio K, et al. Desorption kinetics of GeO from GeO₂/Ge structure. *J Appl Phys.* 2010;108:054104.
<https://doi.org/10.1063/1.3475990>
 20. Barjesteh M, Zangeneh Madar K, Abbasi SM, Shirvani K. The effect of platinum layer and aluminizing process on surface roughness of coated superalloy by Pt-Al. *J Adv Mater Eng.* 2019;38(2):35-53.
<https://doi.org/10.29252/jame.38.2.35>
 21. Shahriari Nogorani F, Afari M, Taghipoor MA, Atefi A. Formation and evaluation of oxidation behavior of zirconia-aluminide coating on nickel-based alloy. *J Adv Mater Eng.* 2020;39(1).
<https://doi.org/10.47176/jame.39.1.3531>