

پایداری حرارتی فصل مشترک پوشش‌های آلومیناید و سیلیسیم - آلومیناید نفوذی با سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111

کوروش شیروانی^{۱*}، حجت‌اله اسماعیلی^۲

^۱ سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران، ایران.

^۲ گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، نجف آباد، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۵/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۸/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۸/۲۳

چکیده پایداری حرارتی پوشش‌های آلومیناید متأثر از تغییرات ترکیب شیمیایی و فازی در پوشش و فصل مشترک پوشش با زیرلایه می‌باشد. در این مقاله پایداری حرارتی ضخامتی و ساختاری نواحی فصل مشترک پوشش‌های آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید نفوذی با سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. آزمایش پایداری حرارتی به مدت ۱۰۰۰ ساعت در دمای ۹۵۰°C انجام شد. پوشش سیلیسیم آلومینایدی به روش دوغابی و پوشش آلومینایدی به روش سمانتاسیون پودری اکتیو به بالا تهیه گردید. سطح مقطع نمونه‌های پوشش به کمک متالوگرافی با میکروسکوپ الکترونی روبشی و نوری مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که فصل مشترک هر دو پوشش Al-Si و Al با زیرلایه از ۱۰۰ ساعت تا ۱۰۰۰ ساعت قرارگیری در معرض دمای بالا متشکل از دو لایه نفوذی PID و SID می‌باشد. تأثیر حضور سیلیسیم بر مورفولوژی فازی و گسترش ناحیه PID و نیز ناحیه مضر SID پوشش‌های آلومیناید نفوذی ناچیز برآورد می‌گردد.

کلمات کلیدی: پایداری حرارتی، پوشش آلومینایدی، سیلیسیم، فصل مشترک، سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111.

Interface Thermal Stability Diffusion Aluminide and Silicon Aluminide Coatings with Ni-Based Superalloy GTD- 111

Korosh Shirvani^{*1}, Hojatolah Esmaili²

¹Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Department of Advanced Materials and New Energies, Tehran, Iran.

²Department of Materials Engineering, Najafabad Branche, Islamic Azad University, Isfahan, Najafabad, Iran.

Abstract Thermal stability of aluminide coatings are affected by chemical and phase changes of the coating and coating/substrate interface. In this paper the coating thickness and structure stabilities within interfaces of both simple and silicon-modified aluminide coatings with GTD-111 superalloy substrate were investigated. The coatings were prepared by high-activity pack aluminizing and slurry aluminizing, respectively. Thermal stability test was conducted in 950 °C for 1000 h. Microstructural changes of the coatings during high temperature exposure were characterized by optical and scanning electron microscopes. The results indicated that the substrate/coating interfaces in both coatings comprised of two diffusion layers of PID and SID during 100-1000 h of the high-temperature exposure. However, it was found that Si has a minor effect on the phase morphology and widening of the PID and SID in the aluminide coatings.

Keywords: Thermal Stability, Aluminide Coating, Silicon, Interface, Ni-Based Superalloy GTD - 111.

۱- مقدمه

کروم، پلاتین و سیلیسیم نیز به صورت گسترده مورد توجه قرار گرفت.

در مورد پوشش سیلیسیم آلومیناید دوغابی، نویسنده تاکنون تحقیقات متعددی انجام داده [۶-۱۰] که در آن مشخصه‌یابی ساختاری پوشش، مقاومت خوردگی داغ و رفتار اکسیداسیون سیکلی پوشش بررسی شده است. از آنجایی که صنعت هدف به حصول اطمینان از نداشتن اثر منفی احتمالی حضور سیلیسیم در پوشش بر پایداری حرارتی پوشش‌های آلومینایدی نیاز داشت، اخیراً این بررسی هم در دستور کار قرار گرفته و در این مقاله نتایج آن پس از بحث و بررسی ارائه شده است. این مقاله به طور مشخص شامل نتایج بررسی پایداری حرارتی فصل مشترک پوشش‌های سیلیسیم آلومینایدی در مقایسه با پوشش‌های آلومینایدی ساده با سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 می‌باشد. در این ارتباط، تغییر ضخامت نواحی فصل مشترک و نیز تغییرات ساختاری این نواحی، به عنوان معیارهای پایداری پوشش بررسی شد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از سوپر آلیاژ پایه نیکل ریختگی GTD-111 به عنوان آلیاژ زیرلایه استفاده گردید. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی این سوپرآلیاژ ارائه شده است. نمونه‌ها به شکل استوانه به طول ۶۰ mm و قطر ۶ mm از داخل ریشه یک پره گردان ردیف اول توربین گازی مدل GE-F9 با استفاده از روش وایرکات استخراج گردید. به منظور از بین بردن اکسیدهای سطحی، سطح نمونه‌ها تا سنباده شماره ۱۵۰۰ پولیش شد. در نهایت نمونه‌ها در محلول استون-اتانول با نسبت حجمی برابر به روش شستشوی التراسونیک تمیز گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی اسمی سوپرآلیاژ GTD-111 (%wt).

Cr	Al	Co	Mo	w	Ta	Ti	C	Ni
۵.۱۳	۳.۳	۵.۹	۵.۱	۸.۳	۷.۲	۷.۴	۱.۰	باقیمانده

پوشش سیلیسیم آلومیناید به روش دوغابی و پوشش آلومینایدی به روش سمانتاسیون پودری از نوع دما پایین اکتیویته بالا (LTHA) در دمای °C ۷۵۰

آلیاژهای دمای بالا غالباً به موادی اطلاق می‌گردد که در محدوده دمایی ۲۶۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاومت به اکسیداسیون، استحکام و پایداری مکانیکی خوبی از خود نشان می‌دهند [۱]. در این شرایط علاوه بر خزش و خستگی در اجزای تحت بار، قطعه تحت اکسیداسیون، خوردگی داغ و خوردگی سایشی نیز قرار می‌گیرد به همین دلیل استفاده از مواد با قابلیت تحمل دمای بالا تحت شرایط بارگذاری، به منظور حفظ کارایی و پایداری در این شرایط حاد یک ضرورت به حساب می‌آید. پایداری ترکیب شیمیایی و میکروساختار این مواد در دمای بالا ضامن حفظ استحکام در این شرایط حاد است.

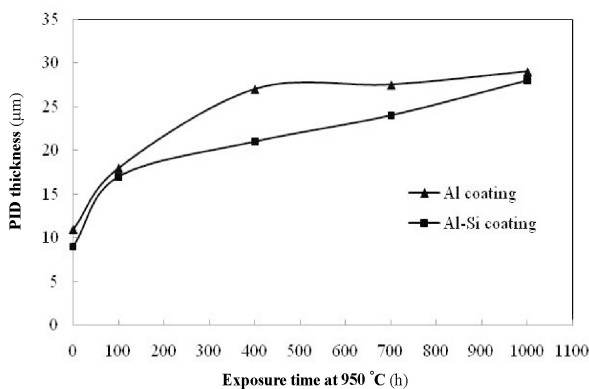
آلیاژها و پوشش‌های مدنظر برای کاربردهای مقاوم به حرارت معمولاً بر پایه آهن، نیکل یا کبالت هستند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل را می‌توان یکی از مهم‌ترین موادی به شمار آورد که در صنایع هوایی مدرن و توربین‌های گازی به‌کار گرفته می‌شود. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این آلیاژها ساخت پره‌های توربین است [۲].

در شرایط دمای بالا، خسارات به‌وجود آمده بر سطوح پره‌ها از طریق اکسیداسیون و خوردگی داغ می‌تواند منجر به زوال تدریجی خواص مکانیکی پره‌ها و از این‌رو کوتاه شدن عمر سرویس این پره‌ها گردد [۳]. از آنجا که افزایش راندمان موتورهای توربین پیشرفته نیازمند دماهای بالاتر کاری برای احتراق کامل‌تر سوخت است، تکنولوژی‌های پوشش‌دهی سطحی مختلفی به منظور غلبه بر مشکل اکسیداسیون دما بالا توسعه یافته‌اند [۴]. در واقع ایده استفاده از یک لایه با خواص حفاظتی بر روی سوپرآلیاژ پایه نیکل برای غلبه بر این مشکل اولین بار در دهه ۱۹۶۰ مطرح شد و پس از آن به تدریج استفاده وسیعی پیدا کرد. از آن پس پره‌های توربین موتور هواپیما و توربین‌های گازی به صورت پوشش‌دار مورد استفاده قرار گرفتند. اولین پوششی که برای محافظت از پره‌های توربین بر روی آن اعمال گردید و خواص حفاظتی خوبی از خود نشان داد، پوشش آلومیناید نفوذی بود [۵] اما با گذشت زمان که افزایش دمای گاز ورودی به توربین با هدف افزایش راندمان توربین‌های گازی به یک ضرورت در این صنعت تبدیل شد، اصلاح پوشش‌های آلومینایدی با عناصری مثل

ضخامت بسیار کم تشکیل می‌گردد. از طرفی با قرارگیری طولانی مدت پوشش در دمای بالا، این ناحیه (که دربرگیرنده فازهای ترد سوزنی است) دیده خواهد شد. لایه مذکور در این مقاله با Secondary Inter- SID (Diffusion) نامیده می‌شود. پایداری حرارتی دو ناحیه PID و SID به‌عنوان فصل مشترک پوشش/زیرلایه در این مقاله مورد بحث می‌باشند.

۳-۱- تغییرات ضخامت PID

از تغییرات شاخص قابل پیش‌بینی در پوشش‌های آلومیناید نفوذی زمانی که به مدت طولانی در دمای بالا قرار گیرند، افزایش ضخامت لایه نفوذ بینابینی آنها می‌باشد [۱۱]. میزان افزایش ضخامت این لایه معیاری برای سنجش ناپایداری این پوشش‌ها در دمای بالا است. در شکل (۱) نمودار تغییرات ضخامت لایه PID مشاهده می‌شود که در آن ضخامت حدوداً برابر لایه PID دو پوشش (یعنی حدود $10\ \mu\text{m}$)، پس از ۱۰۰۰ ساعت در $950\ ^\circ\text{C}$ به حدود $28\ \mu\text{m}$ رسیده است. به عبارتی، از نظر میزان افزایش ضخامت ناحیه PID فصل مشترک پوشش/زیرلایه، تفاوت مشهودی بین دو پوشش Al و Al-Si مشاهده نگردید. با این حال شکل (۱) نشان می‌دهد که چگونگی و نرخ افزایش ضخامت لایه PID پوشش‌ها در طی زمان آزمایش متفاوت می‌باشد. در مورد پوشش Al عمده افزایش ضخامت PID تا زمان ۴۰۰ ساعت به وقوع پیوسته و با افزایش بیشتر زمان پایداری نسبی در ضخامت این لایه مشاهده می‌گردد. این در حالی است که پوشش Al-Si افزایش تدریجی ضخامت لایه PID، البته با نرخ کمتر، در تمام مدت زمان آزمایش دیده می‌شود.



شکل ۱. تغییرات ضخامت لایه PID در پوشش‌های Al و Al-Si طی زمان‌های مختلف قرارگیری در دمای $950\ ^\circ\text{C}$.

و حضور ۱۲ درصد وزنی آلومینیم در مخلوط پودر پوشش‌دهی، بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. پوشش سیلیسیم آلومیناید دوغابی براساس اختراع ثبت شده شماره ۵۴۲۶۶ اعمال شد. در این مقاله، نمونه‌های پوشش آلومیناید ساده با واژه "پوشش Al" و نمونه‌های پوشش سیلیسیم آلومیناید با واژه "پوشش Al-Si" ذکر می‌شود. جهت مقایسه پایداری حرارتی، نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۰۰، ۴۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ ساعت در دمای $950\ ^\circ\text{C}$ در منطقه تک دمای یک کوره تیوبی الکتریکی تحت اتمسفر معمولی قرار داده شد.

برای بررسی تغییرات پوشش در ناحیه فصل مشترک پوشش/زیرلایه از روش متالوگرافی با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی استفاده گردید. از میکروسکوپ نوری مجهز به سیستم آنالیزگر تصویر برای ارزیابی کیفیت پوشش‌ها از نظر ضخامت، همگنی و یکنواختی پوشش، مشاهده عیوب ساختاری و جلوه‌های ساختاری پوشش استفاده شد و بررسی تکمیلی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم آنالیز عنصری EDX انجام گرفت.

۳-۲ نتایج و بحث

در این تحقیق به منظور ایجاد شناخت از ساختار پوشش‌های Al و Al-Si تحت بررسی و با توجه به نتایج تحقیقات قبلی، هر دو نوع پوشش از سه ناحیه اصلی به شرح زیر تشکیل شده است [۹۶]:

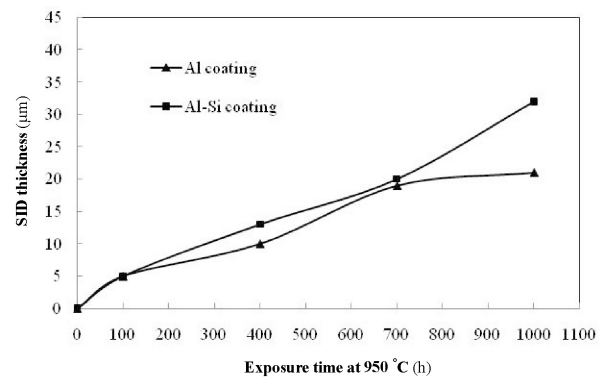
(الف) بدنه اصلی پوشش که در بالای ناحیه نفوذ بینابینی تشکیل می‌گردد، همان پوشش اصلی بوده که در طی فرایند آلومینایزینگ رشد می‌کند. تغییرات و پایداری حرارتی این لایه، هدف بررسی در این مقاله نمی‌باشد.

(ب) لایه نفوذ بینابینی اولیه که زیر پوشش اصلی و در حفاصل بین فلز پایه و پوشش اصلی، به‌عنوان فصل مشترک تشکیل می‌شود، نتیجه انجام فرایند پوشش‌دهی و نفوذ بینابینی عناصر پوشش و زیرلایه می‌باشد. در این تحقیق، این لایه PID (Primary Inter - Diffusion) نام‌گذاری شده است.

(ج) لایه نفوذی ثانویه که زیر لایه نفوذی اولیه تشکیل می‌شود، در مرحله پوشش‌دهی امکان تشکیل نداشته یا با

۳-۳- تغییرات ساختاری فصل مشترک

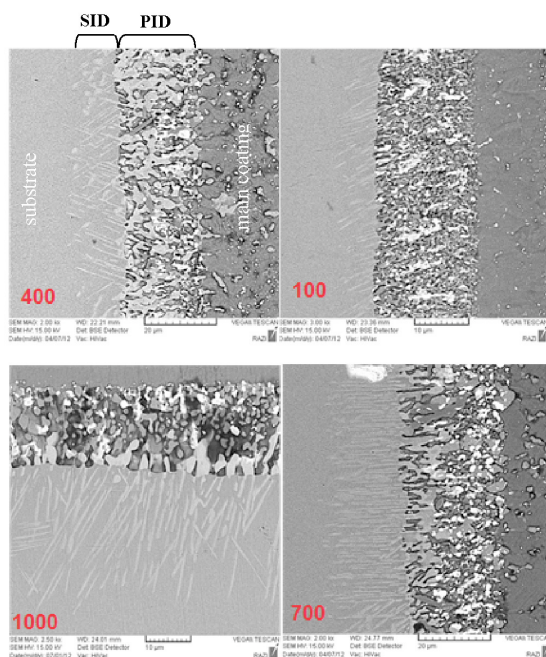
در شکل‌های (۳) و (۴) به ترتیب تصاویر SEM واضحی از منطقه فصل مشترک پوشش‌های Al و Al-Si با زیرلایه نشان داده شده که از همان زمان‌های اولیه آزمون (یعنی ۱۰۰ ساعت) فصل مشترک از دو ناحیه شامل: لایه PID، درست زیر پوشش اصلی و لایه SID، لایه حاوی فازهای سوزنی، در تماس مستقیم با زیرلایه تشکیل شده است. لایه PID به صورت اجتناب‌ناپذیری در حین فرآیند پوشش‌دهی تشکیل می‌گردد [۱۲].



شکل ۲. تغییرات ضخامت لایه SID در پوشش‌های Al و Al-Si طی زمان‌های مختلف قرارگیری در دمای ۹۵۰°C.

۲-۳- تغییرات ضخامت SID

دومین شاخص برای کاهش پایداری پوشش‌های آلومیناید نفوذی در دمای بالا، تشکیل و گسترش تدریجی لایه SID در زیر لایه PID می‌باشد. در شکل (۲) نمودار تغییرات ضخامت لایه SID نشان داده شده است. با گذشت ۱۰۰ ساعت در دمای ۹۵۰ °C، ضخامت لایه SID به حدود ۵ μm می‌رسد. تغییرات ضخامت لایه SID تا ۷۰۰ ساعت برای هر دو نوع پوشش یکسان بود ولی در فاصله زمانی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت روند ضخیم شدن SID پوشش Al-Si سریع‌تر شد. افزایش ضخامت لایه‌های نفوذی این قبیل فصل مشترک‌ها به پدیده نفوذ دوطرفه عناصر آلیاژ و عناصر پوشش طی قرارگیری آن در درجه حرارت بالا نسبت داده می‌شود [۹ و ۱۱].



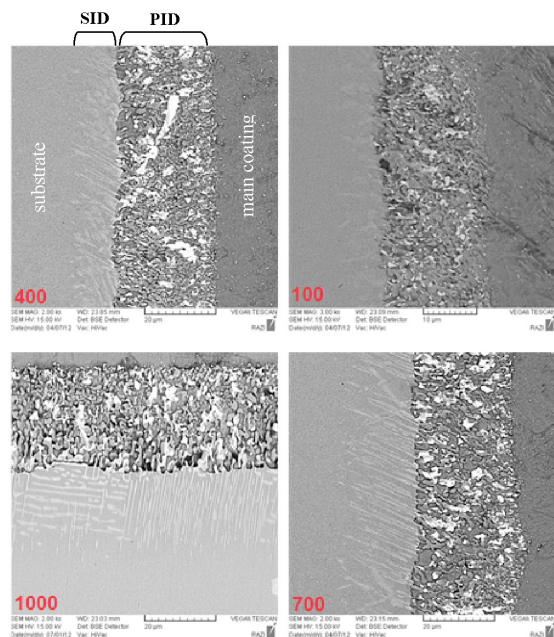
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی SID و PID فصل مشترک پوشش Al-Si با زیرلایه پس از قرارگیری در دمای ۹۵۰ °C در زمان مختلف.

گسترش نواحی SID و PID فصل مشترک

پوشش زیرلایه در هر دو پوشش مورد مطالعه، با دو پدیده زیر همراه بود:

الف) درشت شدن فازهای α -Cr در ناحیه PID. این پدیده حاصل ادامه نفوذ بیشتر Ni به سمت بالا (به درون پوشش) با گذشت زمان و در نتیجه افزایش درصد کروم در ناحیه کاسته شده از نیکل می‌باشد [۱۳ و ۱۴].

ب) افزایش طول فازهای سوزنی در ناحیه SID



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی SID و PID فصل مشترک پوشش Al با زیرلایه پس از قرارگیری در دمای ۹۵۰ °C در زمان مختلف.

مراجع

1. Davis, J.R., ASM Specialty Handbook: *Heat Resistant Materials*, ASM International, USA, 1997.
2. Bose, S., *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann, USA, 2007.
3. Tamarin, Y., *Protective Coatings for Turbine Blades*, ASM International, USA, 2002.
4. Wu, Q., Yang, R. B., Wu, Y. X., Li, S.S., MA, Y. and Gong, S. K., "A comparative study of four modified Al coatings on Ni₃Al-based single crystal superalloy", *Progress in Natural Science: Materials International*, 21 (2011) 496-505.
5. Marveh, R., Duret, C., Pichoir, R., Pack cementation process, *Materials Science and Technology* 2 (1986) 201-206.
6. Firouzi A. and Shirvani, K., "The structure and high temperature corrosion performance of medium-thickness aluminide coatings on nickel-based superalloy GTD-111", *Corrosion Science*, 52 (2010) 3579-3585.
7. Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A., and Tsuru, "The Effect of Silicon on cyclic Oxidation behavior of Aluminide coatings on Superalloy In-738LC", *Material Science Forum*, 461 (2004) 335-339.
8. Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A. and Tsuru, T., "Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-738LC in Na₂SO₄-20 wt. % NaCl melt at 750 °C", *Corrosion Science*, 45 (2003) 1011-1021.
9. Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A. and Tsuru, T., "The Role of Silicon on Microstructure and High Temperature Performance of Aluminide Coating on Superalloy In-738LC", *Material Transactions, JIM* 43 (2002) 2622-2627.
10. Shirvani, K., Mastali, S., Rashidghamat, A., Abdollahpour, H., "The effect of silicon on thermal shock performance of aluminide-thermal barrier coatings", *Corrosion Science*, 75 (2013) 142-147.
11. Singheiser, L., Grunling, H.W. and Schneider, K., "Chemical compability of coated systems at high temperature", *Surface and Coating Technology*, 42 (1990) 101-117.
12. Young, G.S., Deadmore, D.L., "An Experimental Low Cost Silicon/Aluminide High Temperature Coating for Superalloys", *Thin Solid Films*, 73 (1980) 373-378.
13. Smith, A. B., "A Kempster and J Smith, Vapour aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes". *Surface and Coatings Technology* 120 (1999) 112-117.
14. Zhang, Y.H., Knowles, D.M. and Withers, P.J. "Microstructural development in Pt-aluminide coating on CMSX-4 superalloy during TMF", *Surface and Coating Technology* 107 (1998) 76-83.

البته پدیده (الف) به مقدار مشهودی و پدیده (ب) تا حدودی در مورد پوشش Al-Si با گستردگی بیشتری اتفاق افتاده است. افزایش تشکیل فازهای سوزنی در حضور سیلیسیم که قادر به تشکیل فازهای σ می باشد [۱۱]، دلیلی برای این موضوع است. مشاهده لایه SID با ساختار سوزنی در پایین ترین قسمت فصل مشترک پوشش با زیرلایه نکته مثبتی نیست، چراکه این موفولوژی فازی از نظر خواص مکانیکی مورد توجه نمی باشد [۱۱].

۴- نتیجه گیری

از مجموع بررسی های انجام شده در مورد مقایسه پایداری حرارتی دو پوشش آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید نفوذی، می توان به موارد زیر به عنوان نتیجه گیری اشاره نمود:

- فصل مشترک هر دو پوشش Al-Si و Al با زیرلایه از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت قرارگرفتن در معرض دمای بالا متشکل از دو لایه نفوذی PID و SID می باشد.
- افزایش ضخامت لایه PID پوشش Al-Si، در طول زمان آزمایش ادامه داشته، در حالی که در مورد پوشش آلومینایدی یک پایداری نسبی در ضخامت این لایه پس از ۴۰۰ ساعت آزمون مشاهده گردید.
- تشکیل و رشد ناحیه SID در دو پوشش Al-Si و Al در دمای ۹۵۰ °C تا حدود ۷۰۰ ساعت تقریباً هم زمان بوده ولی با افزایش زمان تا ۱۰۰۰ ساعت لایه SID در پوشش Al-Si رشد بیشتری از خود نشان می دهد.

تشکر و قدردانی

از دفتر تحقیقات و استاندارد شرکت سهامی برق منطقه ای تهران که هزینه های انجام این تحقیق را متقبل شدند، تشکر و سپاسگزاری می گردد.