



## پایداری حرارتی فصل مشترک پوشش های آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید نفوذی با سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-۱۱۱

کوروش شیروانی<sup>۱</sup>، حجت اله اسماعیلی<sup>۲</sup>، سیدوحید میرابوطالبی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. تهران، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، پژوهشگاه مواد پیشرفته و انرژی های نو (دانشیار)

<sup>۲</sup>. اصفهان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)

<sup>۳</sup>. تهران، شرکت پوشش های محافظ توربین دوام (کارشناس ارشد)

### چکیده

در این مقاله پایداری حرارتی ضخامتی و ساختاری نواحی فصل مشترک پوشش های آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید نفوذی با روی سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-۱۱۱ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. آزمایش پایداری حرارتی به مدت ۱۰۰۰ ساعت در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  انجام شد. پوشش سیلیسیم آلومینایدی به روش دوغابی و پوشش آلومینایدی به روش سمانتاسیون پودری اکتیویته بالا تهیه گردید. به منظور بررسی پایداری حرارتی، سطح مقطع نمونه های پوشش با استفاده از 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 می باشد. تأثیر حضور سیلیسیم بر مورفولوژی فازی و گسترش ناحیه PID و نیز ناحیه مضر SID پوشش های آلومیناید نفوذی ناچیز برآورد می گردد.

**واژه های کلیدی:** پایداری حرارتی، پوشش آلومینایدی، سیلیسیم، فصل مشترک، سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-۱۱۱.

## مقدمه

آلیاژهای دمای بالا غالباً به موادی اطلاق می‌گردد که در محدوده‌ی 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 بوجود آمده در اجزای تحت بار، قطعه تحت اکسیداسیون، خوردگی و خوردگی سایشی نیز هست. همه این فرآیندها نیازمند استفاده از موادی با قابلیت تحمل دمای بالا تحت شرایط بارگذاری است تا نیاز به حفظ کارایی و پایداری تحت این شرایط را تأمین نماید. همچنین به منظور حفظ استحکام در این شرایط ضروری است که ترکیب شیمیایی و میکروساختار این مواد در شرایط دمای بالا پایدار بماند. آلیاژها و پوشش‌هایی که برای کاربردهای مقاوم به حرارت بکار گرفته می‌شوند 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 بکار گرفته می‌شود. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این آلیاژها ساخت پره‌های توربین است [۲]. در شرایط دمای بالا، خسارات بوجود آمده بر سطوح پره‌ها از طریق اکسیداسیون و خوردگی داغ می‌تواند منجر به زوال تدریجی خواص مکانیکی پره‌ها و لذا 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 به بعد پره‌های توربین موتور هواپیما و توربین‌های گازی با پوشش محافظ استفاده گردید. اولین پوششی که برای محافظت از پره‌های توربین بر روی آن اعمال گردید و خواص حفاظتی بسیار خوبی از خود نشان داد پوشش آلومینایدی بود [۵]. با توجه به تأثیر بسیار قابل توجه افزایش دمای گاز ورودی توربین در راندمان توربین گازی و با هدف دستیابی به این مهم، اصلاح پوشش‌های آلومینایدی با عناصری مثل کروم، پلاتین و سیلیسیم کاربرد گسترده‌ای در صنعت توربین‌های گازی پیدا کرده است.

در مورد پوشش سیلیسیم آلومیناید دوغابی، نویسنده تاکنون تحقیقات متعددی انجام داده است [۱۰-۶]. در تحقیقات مذکور خواص ساختاری، خوردگی داغ و اکسیداسیون سیکلی بررسی شده است و نتایج این مقاله بخشی از کار گسترده تری است که نویسنده در رابطه پایداری حرارتی این نوع پوشش به تازگی آغاز کرده است. در این مقاله به بررسی پایداری حرارتی فصل مشترک پوشش‌های سیلیسیم آلومینایدی در مقایسه با پوشش‌های آلومینایدی ساده با سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-۱۱۱ پرداخته شده است. پایداری با معیارهای تغییر در ضخامت نواحی فصل مشترک و نیز تغییرات ساختاری این نواحی سنجیده می‌گردد.

## مواد و روش تحقیق

جهت انجام این تحقیق از سوپرآلیاژ پایه نیکل ریختگی GTD-۱۱۱ به عنوان زیر لایه استفاده شد. 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-F۹ با استفاده از روش وایرکات استخراج شد. به منظور از بین بردن اکسیدهای سطحی، سطح نمونه‌ها تا سنباده شماره ۱۵۰۰ پولیش شد. نهایتاً نمونه‌ها در محلول استون-اتانول با نسبت حجمی برابر به روش شستشوی التراسونیک تمیز گردید.

پوشش سیلیسیم آلومیناید به روش دوغابی و پوشش آلومینایدی به روش سماتاسیون پودری از نوع دما پایین اکتویته بالا بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. پوشش سیلیسیم آلومیناید دوغابی اولین بار در ایران بر اساس اختراع ثبت شده شماره ۵۴۲۶۶ معرفی گردید. در این مقاله از همین پتنت برای اعمال این پوشش سیلیسیم آلومینایدی استفاده شده است. از این به بعد در این مقاله، نمونه‌های پوشش آلومیناید ساده با واژه پوشش Al و نمونه‌های پوشش سیلیسیم آلومینایدی با واژه پوشش Al-Si نشان داده خواهد شد. جهت مقایسه پایداری حرارتی، نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۰۰، ۴۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ ساعت در دمای ۹۵۰ °C در کوره قرار گرفت.

برای بررسی تغییرات پوشش در ناحیه فصل مشترک پوشش/زیرلایه از روش متالوگرافی با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی استفاده شد. 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 شد.

## نتایج و بحث

همانطور که در تحقیقات قبلی اثبات گردید و در تحقیق حاضر نیز نتیجه مجدداً تکرار شد، در هر دو نوع پوشش آلومیناید ساده و سیلیسیم آلومیناید سه ناحیه اصلی قابل تشخیص است [۹و۶]:

الف) ناحیه اصلی و فوقانی پوشش که در بالای ناحیه نفوذ بینابینی (همان ناحیه فصل مشترک با زیر لایه) تشکیل می‌گردد. تغییرات و پایداری حرارتی این لایه، در این مقاله بحث و بررسی نمی‌گردد.

ب) لایه نفوذ بینابینی اولیه که زیر پوشش اصلی و در فاصله بین فلز پایه و پوشش اصلی تشکیل می‌شود. این لایه در طی فرایند پوشش دهی و در اثر نفوذ بین عناصر پوشش و زیر لایه تشکیل می‌شود. در این تحقیق، این لایه PID نام گذاری شده است.

ج) لایه نفوذی ثانویه که زیر لایه نفوذی اولیه تشکیل می‌شود. این لایه در مرحله پوشش دهی یا تشکیل نمی‌شود یا با ضخامت بسیار کم تشکیل می‌گردد. در حالت قابل توجه، حین قرارگیری طولانی مدت در دمای بالا، این ناحیه مشتمل بر فازهای ترد سوزنی می‌باشد. لایه مذکور در این مقاله با SID نامیده می‌شود.

پایداری حرارتی دو ناحیه PID و SID بعنوان فصل مشترک پوشش/زیرلایه مورد بحث این مقاله می‌باشند.

### ۳-۱- تغییرات ضخامت PID

از مشخصه‌های قرارگیری پوشش‌های آلومیناید نفوذی زمانی که به مدت طولانی در دمای بالا قرار می‌گیرند، افزایش تدریجی ضخامت لایه نفوذ بینابینی می‌باشد [۱۱]. این افزایش ضخامت خود شاخصی برای سنجش

نپایداری این نوع پوشش ها در دمای بالاست. در شکل ۱ نمودار تغییرات ضخامت لایه PID نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می گردد 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. عبارتی، از نظر میزان افزایش ضخامت ناحیه PID فصل مشترک پوشش / زیر لایه، تفاوت مشهودی بین دو پوشش Al و Al-Si مشاهده نگردید. با اینحال شکل ۱ نشان می دهد که چگونگی و نرخ افزایش ضخامت لایه PID پوشش ها در طی زمان آزمایش متفاوت می باشد. در مورد پوشش Al عمده افزایش ضخامت PID تا زمان ۴۰۰ ساعت به وقوع پیوسته است و با افزایش بیشتر زمان پایداری نسبی در ضخامت این لایه مشاهده می گردد. این در حالی است که در مورد پوشش Al-Si افزایش تدریجی ضخامت لایه PID، البته با نرخ کمتر، در سرتاسر زمان آزمایش مشاهده می شود.

### ۳-۲- تغییرات ضخامت SID

دومین مشخصه ی قرارگیری پوشش های آلومیناید نفوذی در دمای بالا، تشکیل و گسترش تدریجی لایه SID در زیر لایه PID می باشد. این پدیده نیز شاخصی برای سنجش نپایداری این نوع پوشش ها در دمای بالا می باشد. در شکل ۲ نمودار تغییرات ضخامت لایه SID نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می گردد در حالت as-coated هیچ کدام از پوشش ها دارای لایه SID نیستند. اما با گذشت ۱۰۰ ساعت از قرارگیری آنها در دمای  $950^\circ\text{C}$ ، ضخامت این لایه به حدود  $5 \mu\text{m}$  می رسد. تغییرات ضخامت لایه SID تا ۷۰۰ ساعت یکسان بود، لکن در فاصله زمانی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت روند ضخیم شدن SID پوشش Al-Si سریع تر شد. افزایش ضخامت لایه های نفوذی این قبیل فصل مشترک ها به پدیده نفوذ دوطرفه عناصر آلیاژ و عناصر پوشش طی قرارگیری پوشش در درجه حرارت بالا نسبت داده می شود [۹ و ۱۱].

### ۳-۳- تغییرات ساختاری فصل مشترک

در شکل های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM واضحی از منطقه فصل مشترک پوشش های Al و Al-Si با زیر لایه نشان داده شده است. مشاهده می شود که از همان زمان های 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 زیر لایه تشکیل شده است. لایه PID به صورت اجتناب ناپذیری در حین فرآیند پوشش دهی تشکیل می گردد [۱۲].

گسترش نواحی PID و SID فصل مشترک پوشش / زیر لایه در هر دو پوشش مورد مطالعه همراه با دو پدیده بود: الف) درشت شدن فازهای  $\alpha\text{-Cr}$  در ناحیه PID. این پدیده حاصل ادامه نفوذ بیشتر Ni به سمت بالا (به درون پوشش) با گذشت زمان و در نتیجه افزایش درصد کرم در ناحیه فقیر شده از نیکل می باشد [۱۳ و ۱۴].

ب) افزایش طول فازهای سوزنی در ناحیه SID

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  $\sigma$  است [۱۱]، می تواند دلیلی برای این موضوع باشد. مشاهده لایه SID با این ساختار سوزنی در پایین ترین قسمت فصل مشترک پوشش با زیر لایه نکته مثبتی نیست، چراکه این موفولوژی فازی از نظر خواص مکانیکی مورد توجه نمی باشد [۱۱].

## نتیجه گیری

- از مجموع بررسیهای انجام شده در این تحقیق در مورد مقایسه پایداری حرارتی دو پوشش آلومیناید و سیلیسیم-آلومیناید نفوذی، به موارد زیر بعنوان نتیجه گیری می توان اشاره داشت:
- فصل مشترک هر دو پوشش Al و Al-Si با زیرلایه از ۱۰۰ ساعت تا ۱۰۰۰ ساعت قرارگیری 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 است، در حالی که در مورد پوشش Al-Si، یک پایداری نسبی در ضخامت این لایه پس از ۴۰۰ ساعت آزمون مشاهده گردید.
  - تشکیل و رشد ناحیه SID دو پوشش تقریباً همزمان می باشد.
  - تأثیر حضور سیلیسیم بر مورفولوژی فازی و گسترش ناحیه مضر SID پوششهای آلومیناید نفوذی ناچیز برآورد می گردد. این مورد به کاهش نگرانی صنعتی در استفاده از پوششهای سیلیسیم-آلومیناید کمک می کند.

## 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.

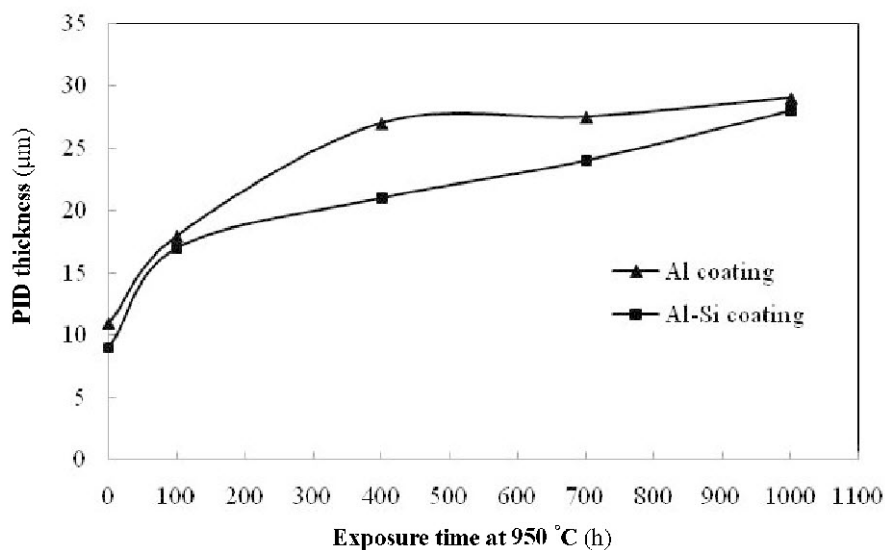
## مراجع

- [۱] J.R. Davis, "ASM Specialty Handbook: Heat Resistant Materials", ASM International, USA, ۱۹۹۷.
- [۲] S. Bose, "High Temperature Coatings", utterworth-Heinemann, USA, ۲۰۰۷.
- [۳] Y. Tamarin, "Protective Coatings for Turbine Blades", ASM International, USA, ۲۰۰۲.
- [۴] Q. Wu, R.B Yang, Y.X Wu, S.S Li, Y. MA, S.K Gong, "A comparative study of four modified Al coatings on Ni-Al-based single crystal superalloy", Progress in Natural Science: Materials International, Vol ۲۱, pp. ۴۹۶-۵۰۵, ۲۰۱۱.
- [۵] R. Marveh, C. Duret, R. Pichoir, "Pack cementation process", Materials Science and technology, vol.۲, pp.۲۰۱-۲۰۶, ۱۹۸۶
- [۶] A. Firouzi and K. Shirvani, The structure and high temperature corrosion performance of medium-thickness aluminide coatings on nickel-based superalloy GTD-۱۱۱, Corros. Sci. ۵۲ (۲۰۱۰) ۳۵۷۹-۳۵۸۵.
- [۷] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata and T. Tsuru, The Effect of Silicon on cyclic Oxidation behavior of Aluminide coatings on Superalloy In-۷۳۸LC, Mater. Sci. Forum ۴۶۱ (۲۰۰۴) ۳۳۵- ۳۳۹.

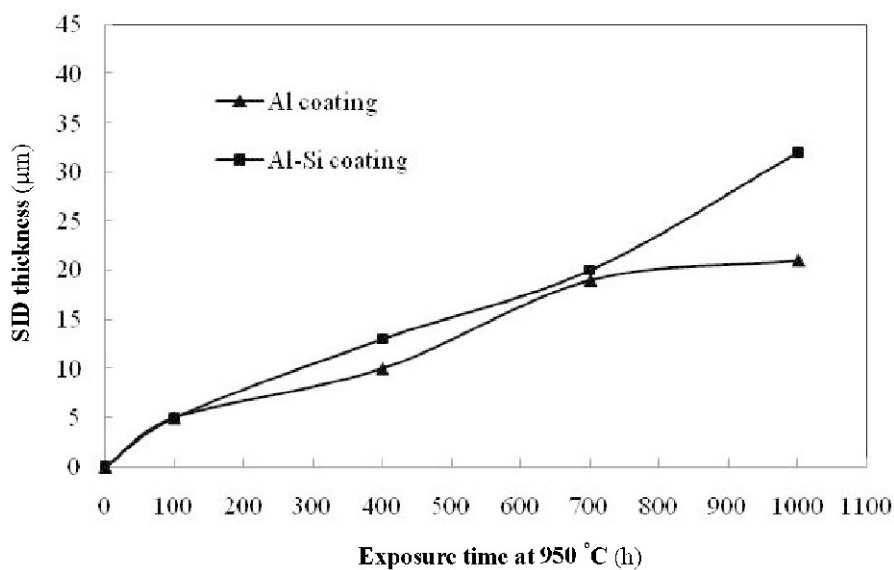
- [۸] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata and T. Tsuru, Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-۷۳۸LC in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-۲۰ wt. % NaCl melt at ۷۵۰ °C, Corros. Sci. ۴۵ (۲۰۰۳) ۱۰۱۱-۱۰۲۱.
- [۹] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata and T. Tsuru, The Role of Silicon on Microstructure and High Temperature Performance of Aluminide Coating on Superalloy In-۷۳۸LC, Material Transactions JIM ۴۳ (۲۰۰۲) ۲۶۲۲-۲۶۲۷.
- [۱۰] K. Shirvani, S. Mastali, A. Rashidghamat, H. Abdollahpour, The effect of silicon on thermal shock performance of aluminide-thermal barrier coatings, Corrosion Science ۷۵ (۲۰۱۳) ۱۴۲-۱۴۷.
- [۱۱] L. Singheiser, H.W. Grunling and K. Schneider, Chemical compability of coated systems at high temperature, Surface and Coating Technology, ۴۲ (۱۹۹۰) ۱۰۱-۱۱۷.
- [۱۲] G.S. Young, D.L. Deadmore, "An Experimental Low Cost Silicon/Aluminide High Temperature Coating for Superalloys", Thin Solid Films, Vol. ۷۳, pp.۳۷۳-۳۷۸, ۱۹۸۰.
- [۱۳] A.B Smith, A Kempster, J Smith, "Vapour aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes". Surface and Coatings Technology, Vol. ۱۲۰-۱۲۱, pp. ۱۱۲-۱۱۷, ۱۹۹۹.
- [۱۴] Y.H. Zhang, D.M. Knowles, P.J. Withers, "Microstructural development in Pt-aluminide coating on CMSX-۴ superalloy during TMF", Surface and Coating Technology, Vol. ۱۰۷, pp. ۷۶-۸۳, ۱۹۹۸.
- [۹] E. Fitzer, H.j. Maurer, W. Nowak andting, "Aluminum and Silicon Base Coating for High Temperature Alloys", Thin Solids Film, Vol. ۶۴, pp. ۳۰۵-۳۱۹, ۱۹۷۹.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی اسمی سوپرآلیاژ GTD-۱۱۱ (درصد وزنی)

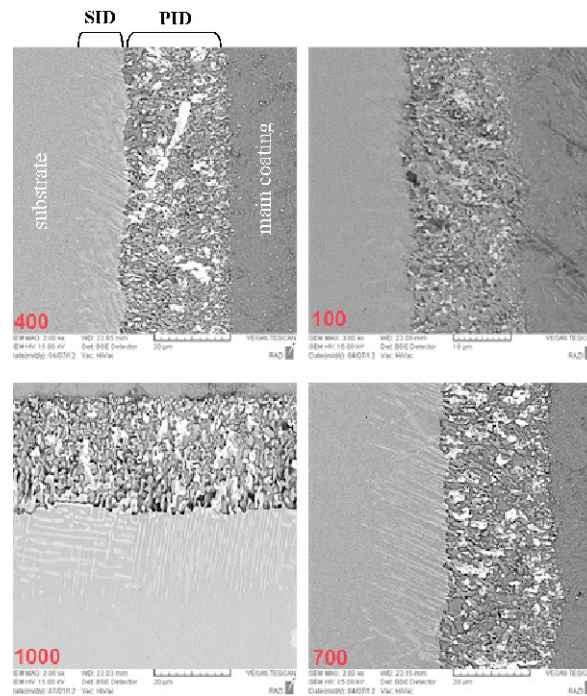
Cr	Al	Co	Mo	W	Ta	Ti	C	Ni
۱۳.۵۰	۳.۳۰	۹.۵۰	۱.۵۳	۳.۸۰	۲.۷۰	۴.۷۵	۰.۰۹	Bal.



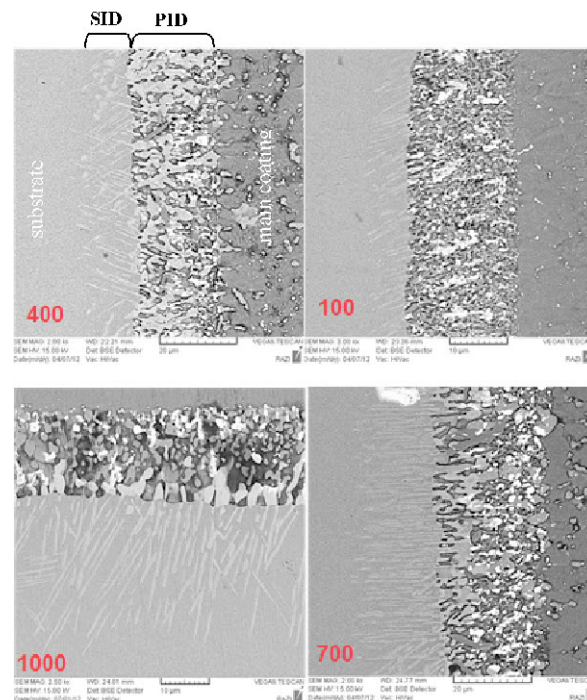
شکل ۱: تغییرات ضخامت لایه PID در پوشش های Al و Al-Si طی زمان های مختلف قرارگیری در دمای ۹۵۰ °C.



شکل ۲: تغییرات ضخامت لایه SID در پوشش های Al و Al-Si طی زمان های مختلف قرارگیری در دمای ۹۵۰ °C.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی PID و SID فصل مشترک پوشش Al با زیرلایه پس از قرارگیری در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  در زمان مختلف.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی PID و SID فصل مشترک پوشش Al-Si با زیرلایه پس از قرارگیری در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  در زمان مختلف.