تاثیرپوشش آلومینایدی بر رفتار خزشی سوپرآلیاژ پایه نیکلی GTD-111

مرتضی طاهری*[۱]، علی سالمی گلعذانی[۲] و کوروش شیروانی[۳]

چکیده

سوپرآلیاژهای GTD-111 از نوین‌ترین سوپرآلیاژهای پایه نیکل می باشند که به دلیل برخورداری از پایداری و استحکام خوب در دماهای بالا، در ساخت قطعات داغ توربین های گازی بکار می‌روند. به دلیل شرایط حاد کاری، کاربرد این سوپرآلیاژها بدون پوشش توصیه نمی شود. برای این منظور، ابتدا سوپرآلیاژها پوشش داده می شوند و سپس بکار گرفته می‌شوند. در این مقاله تاثیر پوشش آلومینایدی بر رفتار خزشی سوپرآلیاژ GTD-111 بررسی شده است. بدین منظور، نمونه هایی از جنس GTD-111 به روش سمنتاسیون پودری پوشش داده شده و تحت آزمون خزشی قرار گرفته و بمنظور تاثیر پوشش، با نمونه‌های بدون پوشش مقایسه شده است. نتایج نشان می دهند که وجود پوشش باعث افزایش آلومینیوم در سطح شده و به پایداری γ' که مهم ترین عامل استحکام بخش این سوپرآلیاژ است، کمک کرده و باعث مدت عمر بیش‌تر این سوپرآلیاژ در حدود ۸ دقیقه نسبت به نمونه های مشابه بدون پوشش می شود.

واژهای کلیدی: سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111، پوشش آلومینایدی، خزش.

۱- کارشناسی ارشد – مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج.
۲- استادیار – مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج.
۳- استادیار – مهندسی مواد، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایر ان.
*- نویسنده مسئول مقاله: material65@yahoo.com

پیشگفتار

سوپرآلیاژهای پایه نیکل GTD-111 در اواسط دهه ۱۹۷۰ به وسیله شرکت جنرال الکتریک طراحی شد و به دلیل برخورداری از خصوصیات عالی جایگزین سوپرآلیاژ IN738LCشده است[۱]. سوپرآلیاژ GTD-111 نسبت به نسل پیشین خود (IN-738LC) دارای مزایایی از جمله مقاومت خزشی و استحکاک گسیختگی بیش‌تر در حدود $۲۰^{O}C$ می باشد[۲]. افزون بر این، مقاومت خستگی سیکل پایین و مقاومت به خوردگی GTD-111 نیز بهتر از IN738LC می باشد[۱]. عناصر اصلی تشکیل دهنده سوپرآلیاژ GTD-111 عناصر دیرگدازی مثل مولیبدن، تنگستن، تنتالیم، کروم و کبالت می باشند که ویژگی‌های مکانیکی و خوردگی آلیاژ را بالا می‌برند. ریز ساختار این سوپرآلیاژ چند فازی و شامل زمینهγ، رسوبات γ' اولیه و ثانویه، کاربیدهای گوناگون، یوتکتیک γ' -γ و فازهای مضر TCP[1] می باشد[۳]. کاربرد این سوپرآلیاژ در پره های ردیف اول توربین های گازی و موتور هواپیماهای پیشرفته مانند جت می باشد به گونه‌ای که امروزه ۵۰ درصد وزن موتور این هواپیماها از این سوپرآلیاژ تشکیل شده است، اما با توجه به استفاده این سوپرآلیاژها در دماهای بالا و به مدت طولانی، کاربرد این سوپرآلیاژها بدون پوشش مقرون به صرفه نمی باشد. برای این منظور، این سوپرآلیاژها پوشش داده شده و سپس بکار می‌روند[۴]. از معمول‌ترین پوشش‌های بکار رفته روی این سوپرآلیاژها، پوشش های آلومینایدی می‌باشد که معمولا با روش ساده سمنتاسیون پودری تهیه می‌شوند و دارای اتصال بسیار خوبی به زیر لایه هستند [۵]. مطالعات پوشش های آلومینایدی نفوذی نشان می دهند که فقط دو نوع مکانیزم تشکیل پوشش وجود دارد: نخست، نفوذ آلومینیوم به سمت داخل و سپس نفوذ نیکل به سمت خارج در عملیات حرارتی بعدی و نوع دوم، نفوذ به سمت خارج نیکل در تمام مدت زمان فرایند پوشش دهی. دلیل اصلی آن است که فقط اتم های نیکل و یا آلومینیوم و نه هر دو می‌توانند به گونه قابل توجهی در فازهای نیکل آلومیناید تشکیل شده نفوذ کنند[۶]. بر این اساس، پوشش‌های آلومینایدی بر اساس مورفولوژی آن به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- فرایند آلومینایزینگ با اکتیویته پایین در دمای بالا (LAHT)

۲- فرایند آلومینایزینگ با اکتیویته بالا در دمای پایین (HALT)

در LAHT دمای پوشش دهی بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و فاز اصلی تشکیل شده ،β-NIAL با مکانیزم رشد به سمت خارج نیکل و در HALT دمای پوشش دهی در حدود ۸۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد و فاز اصلی تشکیل شده δ–Nl_2AL_3 با مکانیزم رشد به سمت داخل آلومینیوم می باشدکه در این مورد پوشش جهت تبدیل به ترکیب NiAl نیاز به عملیات حرارتی بعدی در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد دارد [۵].

یکی از مهم‌ترین ضعف‌های کاربردی پوشش آلومیناید، مقاومت اندک آن در برابر خوردگی ناشی از ترکیبات سولفیدی است. این پوشش‌ها با از دست دادن عناصر سازنده پوسته محافظ در اثر نفوذ به زیرلایه و اکسیداسیون به تدریج از بین می‌روند. بنابراین، اصلاح پوشش‌های آلومینایدی با افزودن عناصری مثل کروم، پلاتین، سلیسیم و عناصر نجیب دیگر پژوهش‌های زیادی را در این زمینه به خود اختصاص داده اند[۷].

در این مقاله تاثیر پوشش اعمالی بر رفتار خزشی سوپرالیاژ GTD-111 مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌هایی از جنس سوپرآلیاژ GTD-111 بر اساس استاندارد آزمایش خزشی تهیه و به روش سمنتاسیون پودری اکتیویته پایین دما بالا (LAHT) پوشش داده شده و مورد آزمایش خزش در دمای $۱۰۰۰^{o}C$ تحت تنش ۳۰۰ مگاپاسکال قرارگرفت. سپس نتایج با نمونه‌های مشابه بدون پوشش با همان شرایط آزمون مورد مقایسه قرار گرفت تا تاثیر پوشش بر رفتار خزشی مشخص شود.

روش پژوهش

نمونه های مورد بررسی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 بر اساس استاندار ASTM E139 به روش ریخته گری دقیق تحت خلاء با ترکیب شیمیایی ارایه شده در جدول ۱، در کوره ذوب القایی خلاء در شرکت

[1] - Topologically Closed Packed Phase

مواد کاران ریخته گری شد. شرایط ریخته گری به شرح زیر انجام گرفت:

دما و زمان پخت قالب سرامیکی ۹۹۰-۱۱۵۰°C به مدت یک ساعت می باشد. لایه نخست قالب سرامیکی و از ترکیبات کبالت بود. جهت تسریع در روند جوانه زنی اکسید کبالت به لایه اول افزوده می شود. قالب سرامیکی تهیه شده پس از فیلتر گذاری درون این کوره گذارده شد. جنس فیلتر مورد استفاده اکسید زیرکونیوم با کارایی ۱۶۰۰- ۱۸۰۰°C بود. شمش لازم نیز درون پاتیل گذاشته و داخل کوره قرار داده شد. سپس خلاء با فشار حدود 1.3×10^{-4} bar ایجاد شد. پیش از ذوب ریزی شمش به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰۰-۱۰۵۰°C پیش گرم شد. در ضمن برای جلوگیری از شوک حرارتی در هنگام بارریزی قالب را تا دمای ۸۰۰-۸۲۰°C پیش گرم کرده و در آخر ذوب ریزی در دمای ۱۴۶۰-۱۴۸۰°C انجام شد.

سپس بمنظور انحلال فازهای رسوبی و همگن نمودن ریز ساختار، عملیات حرارتی به شرح زیر بر نمونه ها انجام شد:

Solution: نگهداری نمونه ها در دمای ۱۱۲۰ ° C- ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و کاهش دما تا ۷۰۰ °C با سرعت ۳۰°C/m در محیط خنثی (گاز آرگون) و سرد کردن نمونه ها تا دمای اتاق.

Aging: حرارت دادن نمونه ها در دمای ۸۴۵ ° C به مدت ۲۴ ساعت و سرد کردن تا دمای اتاق بمنظور رشد و جوانه زنی رسوب ´γ ثانویه.

سپس سطح نمونه ها طبق روال تمیزکاری شد. بدین منظور قطعات در مخلوطی از اتن و الکل سفید با استفاده از دستگاه آلترا سونیک با شرایط کنترل شده شستشو داده و سپس در حمام چربی گیری به مدت ۱۰دقیقه قرار گرفتند.

بمنظور بررسی ریزساختاری سوپرآلیاژ تهیه شده، نمونه ها پس از عملیات حرارتی مانت شده و به روش الکترومکانیکی پولیش گردید. جهت آشکار کردن ساختار از محلول اچ ماربل (marble) با ترکیب زیر استفاده شد:

HCL 37%(50ml) + CuSO4(10gr) + H2O(50ml)

پوشش آلومینایدی از نوع اکتیویته پایین دما بالا (LAHT) به روش سمنتاسیون پودری به ترتیب زیر انجام گرفت: بدین منظور، نمونه‌های آماده شده جهت انجام آزمون خزش، به همراه مخلوط پودری ارایه شده در جدول۲ در مدت زمان ۲۴ ساعت مورد عملیات مخلوط کردن قرار گرفتند و سپس در داخل باکس های فلزی از جنس فولاد نسوز گذاشته شدند. در نهایت، PACKها بمنظور عملیات نفوذی در کوره در دمای ۱۰۹۰°C- ۱۰۵۰ به مدت ۴ ساعت زیر اتمسفر گاز خنثی حرارت داده شد و در نهایت، نمونه ها پس از سرد شدن در هوا به وسیله سندبلاست به روش آلتراسونیک تمیزکاری شدند.

پس از پوشش دهی جهت بررسی و تخمین عمر، نمونه ها مورد آزمون خزش در دمای ۱۰۰۰ ^{O}C و تنش ۳۰۰ Mpa قرار گرفتند و با نمونه‌های مشابه بدون پوشش که مورد همین آزمون قرار گرفتند، مقایسه شدند. هم‌چنین، بررسی‌های میکروسکوپی از سطح نمونه ها به وسیله میکروسکپ الکترونی روبشی (VEGA/Tescan) انجام شد.

نتایج

نتایج بررسی های انجام شده به وسیله SEM در شرایط عملیات حرارتی اشاره شده در شکل ۱ آورده شده است. در شکل ۱-الف فاز رسوبی ´γ اولیه (مکعبی) و ثانویه (کروی) دیده می‌شوند. نتایج آنالیز تصویری نرم افزار Celemex Image Analyser نشان می دهند که فاز ´γ حدود ۵۵٪ ریز ساختار را شامل می شود که در زمینه آستنیتی γ پخش شده است. هم‌چنین، با اندازه‌گیری انجام شده به وسیله این نرم افزار، اندازه متوسط رسوب های ´γ اولیه در حدود ۸۵/. میکرون و اندازه متوسط رسوب های ´γ ثانویه در حدود ۰/۱ میکرون بدست آمد. شکل ۱-ب و ۱-ج به ترتیب شامل فازهای کاربیدی از نوع MC و $M_{23}C_6$ می باشد که به صورت ذرات برجسته در داخل دانه و مرز دانه ها پراکنده شده‌اند. هم‌چنین، یوتکتیک ´γ-γ در شکل ۱-د قابل مشاهده است.

در شکل۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش نشان داده شده است، همان گونه که قابل

مشاهده است، پوشش ایجاد شده شامل یک لایه بیرونی و یک لایه داخلی (نفوذی) می باشد. آنالیز EDX از لایه بیرونی پوشش ارایه شده در جدول۲ حاکی از آن است که لایه بیرونی پوشش، حاوی فاز β-NIAL با ترکیبات استکیومتری متفاوت است که آنالیز اشعه ایکس شکل۳ از لایه خارجی پوشش، وجود این فاز را تصدیق می‌کند. درصد آلومنیوم در این لایه نسبت به لایه های زیرین آن بیش‌تر است. فاز β در سطح خارجی تک فاز و حاوی عناصر آلیاژی به صورت محلول جامد می باشد. لایه دوم، لایه نفوذی داخلی می باشد که این لایه تقریبا غنی از کروم است (جدول۳) که به دلیل بزگ‌تر بودن شعاع اتمی این عنصر نسبت به عنصر آلومینیوم، نتوانسته همراه نیکل به سمت خارج نفوذ کند و بنابراین، در لایه داخلی باقی مانده است.

بر اساس بررسی های انجام شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی، ضخامت پوشش در حدود ۶۳ μm بدست آمد که ۵۵ میکرون آن مربوط به لایه خارجی و ۸ میکرون آن مربوط به لایه داخلی است که منطقه نفوذی نامیده می شود. ضخامت بدست آمده برای این پوشش مناسب است. هم‌چنین، هیچ ترک گرمی در پوشش و منطقه نفوذی پوشش مشاهده نشد. از سوی دیگر، عدم وجود حفره های ریز در اطراف فصل مشترک پوشش-آلیاژ پایه، حاکی از مکانیزم نفوذ به خارج نیکل و نفوذ به داخل آلومینیوم و هم‌چنین، چسبندگی مطلوب پوشش-آلیاژ پایه می باشد که این منطبق بر شرایط دمایی پوشش دهی می باشد.

برای بدست آوردن عمر خزشی، نمونه های پوشش دار و بدون پوشش مورد آزمون خزش قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۴ مشاهده می شود.

با توجه به نمودار خزشی شکل۴ مشاهده می شود که نمونه های خزشی بدون پوشش(sample 1,2) به طور میانگین پس از ۲۴ دقیقه و نمونه های خزشی با پوشش محافظ آلومینایدی به طور میانگین پس از ۳۲ دقیقه استحکام خود را از دست داده و منجر به پارگی شده اند. در واقع نمونه های با پوشش محافظ عمر خزشی بیش‌تری (در حدود ۸ دقیقه) نسبت به نمونه‌های مشابه بدون پوشش متحمل شده اند که این اختلاف عمر نمونه ها را می توان مدیون تاثیر به سزای پوشش آلومینایدی دانست. در واقع، علت این امر وجود پوشش در سطح سوپرآلیاژ است که باعث افزایش درصد آلومینیوم در سطح آلیاژ شده و به پایداری فاز γ´ کمک فراوان می‌کند و از آنجا که مهم‌ترین عامل استحکام این آلیاژ وجود این فاز در زمینه آستنیتی است، در دماهای بالا حرکت نابه‌جایی ها را کند کرده و بنابراین، شاهد عمر بیش‌تر نمونه های پوشش دار خواهیم بود. از سوی دیگر، می توان این گونه بیان کرد که مکانیزم وقوع خزش یک مکانیزم داخلی است و شامل تشکیل، رشد و به هم پیوستن حفره در مرز دانه ها می‌باشد و پوشش به تنهایی نمی تواند مانع ایجاد حفره ها در مرز دانه شود بلکه می تواند از راه افزایش مقاومت به اکسیداسیون، عمر خزشی نمونه را افزایش داده و باعث طولانی‌تر شدن مرحله سوم خزش شود. به بیان دیگر، پوشش آلومینایدی قادر به محافظت زیرلایه از راه اکسایش فاز نیکل آلومیناید و ایجاد اکسید آلومینیوم در سطح سوپرآلیاژ می باشد که سطح سوپرآلیاژ را در مقابل اکسیداسیون و خوردگی داغ محافظت کرده و مقاومت به خزش سوپرآلیاژ را بالا می برد.

نتیجه گیری

در این مقاله تاثیر پوشش اعمالی بر رفتار خزشی سوپرالیاژ GTD-111 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر بدست آمد:

اعمال پوشش نفوذی آلومینایدی بر سوپرآلیاژ GTD-111 باعث افزایش ویژگی‌های مکانیکی آن در درجه حرارت °C ۱۰۰۰ می شود.

اعمال پوشش آلومینایدی به روش LAHT باعث افزایش استحکام خزشی و عمر کارکرد سوپرآلیاژ GTD-111 در حدود ۸ دقیقه در شرایط دمایی و تنشی یکسان نسبت به حالت بدون پوشش آن می‌شود.

پوشش نمی‌تواند مکانیزم شکست را تغییر دهد بلکه تنها می توانند اثر اکسیداسیون را خنثی نمایند.

پوشش نفوذی آلومینایدی باعث پایداری فاز استحکام بخش γ´ و در نتیجه، افزایش ویژگی های مکانیکی سوپرآلیاژ GTD-111 در اثر کاهش سرعت حرکت نابه‌جایی ها می شود.

به دلیل ضخامت کم پوشش و نفوذی بودن آن، پوشش باعث تغییرات تلورانسی زیادی در قطعات پیچیده نمی‌شود.

منابع

1- Schilke, P. W. Foster, A. D. Pep, J. J."Advanced Gas Turbin Materials andCoating", General Electric co, 1991.

2- General ElectericCo,Report M-715,pp.1-18, 2000.

3- Smialek, J.L. Meier, G.H. High Temperature Oxidation" SuperalloyII, John Wille and Sons publisher, USA, PP.293-326, 1987.

4- Fitzer, E. Aluminum and silicon base coating for high temperature alloys-process development and comparison of properties" Thin Solid Films, Vol. 64, PP.305-319, 1979.

5- F.S. Pettit and G. W. Goward, Coatings for HighTemperature Applications, Applied Science Publishers, 1983

6- P. J. Andersen, D. H. Boone, A comparison of theeffect of inward and outward diffusion aluminidecoatingson the fatigue behavior of nickel-base superalloys, Oxidation of Metals, Vol. 4, No. 2, 1972.

7- N. Vialas, D. Monceau, Effect of Pt and Alcontent on the long-term, high temperature oxidationbehavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminidecoating deposited on Ni-base superalloys, Surface &Coatings Technology 201 3846–3851, 2006.

جدول۱-ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ ریخته گری شده (درصد وزنی)

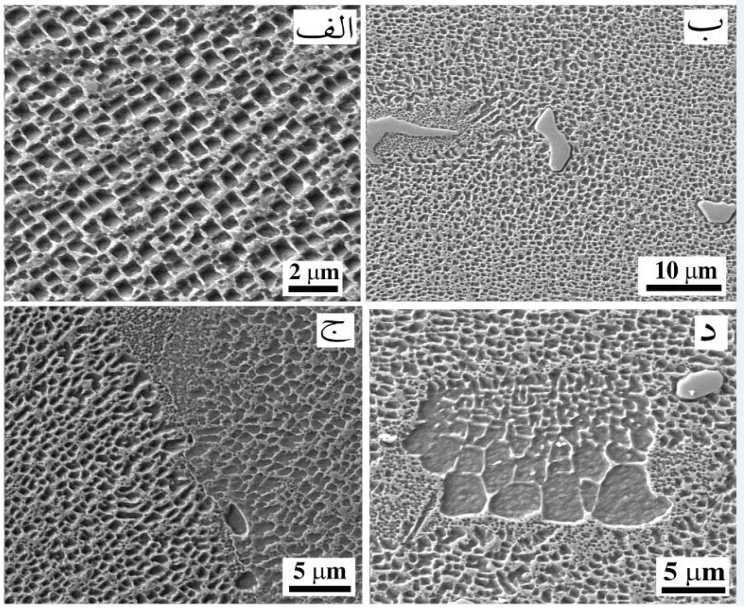
Element	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	C	Zr	Ni
Min	13.7	9.0	2.8	4.7	3.5	1.4	2.5	0.08	0.005	Bal
Max	14.3	10.0	3.2	5.1	4.1	1.7	3.1	0.12	0.040	Bal

جدول۲- آنالیز لایه بیرونی پوشش

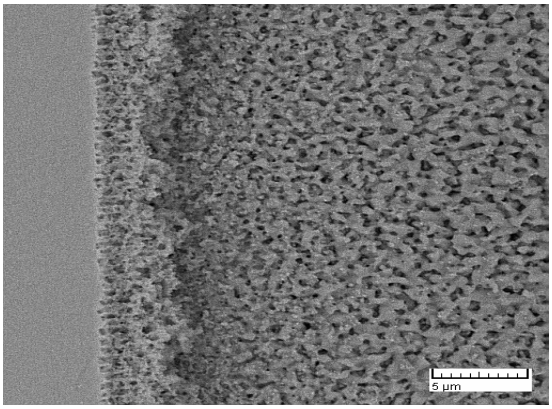
عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
آلومینیوم	۳۹/۴۵	۶۰/۵۶
نیکل	۳۲/۸۷	۲۳/۱۹
کروم	۷/۹۳	۶/۳۲
کبالت	۴/۹۳	۳/۴۷

جدول ۳- آنالیز لایه داخلی(نفوذی پوشش)

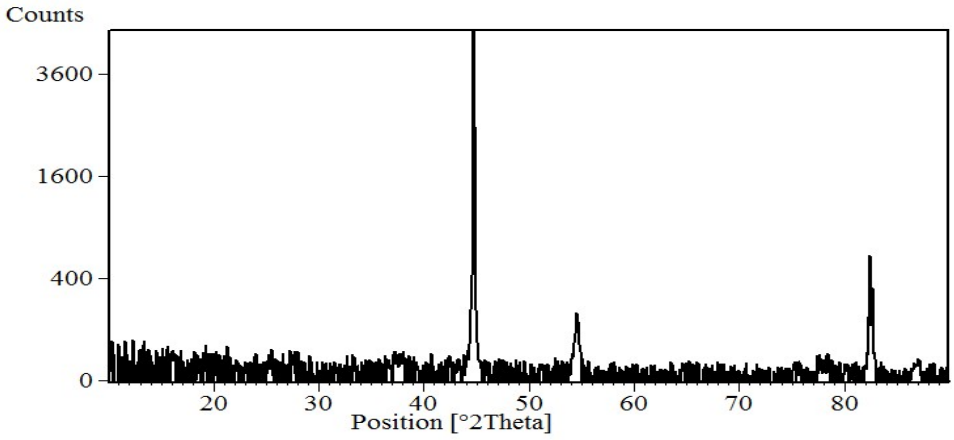
عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
آلومینیوم	۱۶/۶۳	۳۳/۸
نیکل	۱۶/۱۱	۱۴/۷۹
کروم	۳۴/۸۸	۳۶/۱۴
تنگستن	۱۸/۳۶	۵/۳۸



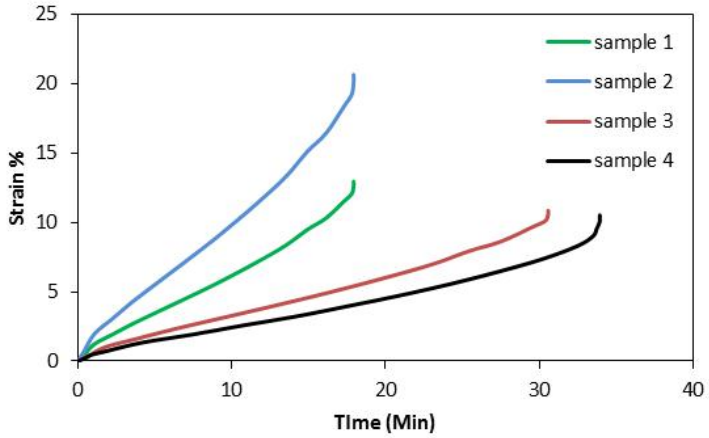
شکل۱-تصویرSEM از ریزساختار سوپرآلیاژ GTD-111: الف: تصویر رسوبات ´γ اولیه و ثانویه، ب: ذرات کاربیدی MC توزیع شده در زمینه آلیاژ، ج: تصویر مرزدانه و مشاهده کاربید مرزدانه ای $M_{23}C_6$، د: یوتکتیک ´γ-γ



شکل۲-تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع پوشش آلومینایدی ایجاد شده به روش LAHT



شکل۳- آنالیز پراش اشعه ایکس لایه بیرونی پوشش



شکل۴- نتایج آزمون خزشی نمونه های پوشش دار و بدون پوشش در شرایط دمای$^{\circ}C$۱۰۰۰ و تنش ۳۰۰ مگاپاسگال