بسم الله الرحمن الرحيم

٤٨٧٣٩

دانشگاه صنعتی اصفهان

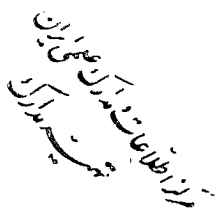
دانشکده مهندسی مواد

تشکیل و بررسی ساختاری پوشش سیلیسیم‌آلومیناید بر سوپرآلیاژ IN738LC

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد

فرهاد شهریاری

۱۳۸۲ /۷/ ۲۰۱



اساتید راهنما

۱۳۸۲ /۷/ ۲۰

دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده

دکتر احمد منشی

۱۳۸۱

۴۸۷۳۹

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی‌ارشد رشته شناسایی و انتخاب مواد آقای فرهاد شهریاری

تحت عنوان:

تشکیل و بررسی ساختاری پوشش سیلیسیم آلومیناید بر سوپر آلیاژ IN738LC

در تاریخ ۸۲/۲/۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

۱ـ اساتید راهنمای پایان‌نامه : دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده، دکتر احمد منشی

۲ـ استاد مشاور پایان‌نامه: -

۳ـ استاد داور ۱: دکتر سعید رستگاری

۴ـ استاد داور ۲: دکتر محمود منیرواقفی

۵ـ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر احمد ساعتچی

سپاسگزاری

از راهنمایی‌های ارزنده اساتید محترم پروژه، آقایان دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده و دکتر احمد منشی و همکاری صمیمانه مسؤولین آزمایشگاه متالوگرافی، آقای عربیان و خانم مهندس علوی؛ مسؤول آزمایشگاه پراش پرتو ایکس، خانم صرامی و مسؤول آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی، آقای مهندس صفریان، قدردانی می‌گردد.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادرم؛

آموزگاران مفهوم دوست‌داشتن

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه ۲

فصل دوم: مطالعات مروری

۲-۱- تاریخچه و اصول پوششهای نفوذی آلومینیوم ٤

۲-۲- انواع پوشش‌های آلومیناید ساده ٦

۲-۲-۱- فرایند آلومینایزینگ اکتیویته پایین ۷

۲-۲-۲- فرایند آلومینایزینگ اکتیویته بالا ۱۰

۲-۳- خواص و مکانیزم‌های تخریب پوشش‌های آلومیناید نفوذی ۱۳

۲-۳-۱- مقاومت در برابر اکسیداسیون ۱۳

۲-۳-۲- مقاومت به خوردگی داغ ۱۵

۲-۳-۳- نفوذ مخرب ۱۸

۲-۳-٤- اثرات پوشش بر زیرلایه ۲۰

۲-٤- پوشش‌های نفوذی آلومیناید اصلاح شده ۲۰

۲-٤-۱- پوشش‌های آلومیناید اصلاح شده با کروم ۲۱

۲-٤-۲- پوشش‌های آلومیناید اصلاح شده با پلاتین ۲٤

۲-٤-۳- پوشش‌های آلومیناید اصلاح شده با سیلیسیم ۲٦

۲-۵- تاثیر سیلیسیم بر پوشش های آلومیناید ساده ۲۸

۲-۵-۱- مقاومت در برابر اکسیداسیون ۲۸

۲-۵-۲- مقاومت در برابر خوردگی داغ ۳۰

۲-۵-۳- پایداری حرارتی ۳۱

۲-۵-٤- خواص مکانیکی ۳۳

۲-٦- جمع بندی و بررسی جایگاه پژوهش حاضر ۳۳

فصل سوم: روش تحقیق

۳-۱ آلیاژ پایه ۳۵

۳-۲- اعمال پوشش‌های نفوذی ۳٦

۳-۲-۱- پوشش نفوذی سیلیسیم ۳٦

۳-۲-۲- پوشش نفوذی آلومینیوم ۳۷
۳-۳- بررسی پوشش‌ها ۳۷
۳-۳-۱- بررسی ریزساختاری ۳۷
۳-۳-۲- آنالیز عنصری ۳۷
۳-۳-۳- آنالیز فازی ۳۸
۳-۳-٤- اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها ۳۹
۳-۳-۵- سختی‌سنجی ۳۹

فصل چهارم: یافته‌های تحقیق

٤-۱- آلیاژ پایه ٤۰
٤-۱-۱- آنالیز عنصری ٤۰
٤-۱-۲- بررسی ریزساختاری ٤۰
٤-۱-۳- بررسی فازی ٤۰
٤-۲- پوشش‌های نفوذی سیلیسیم ٤۷
٤-۲-۱- بررسی ریزساختاری ٤۷
٤-۲-۲- مشخصه‌یابی ٤۷
٤-۳- پوشش نفوذی آلومینیوم ۵۷
٤-٤- پوشش آلومیناید اصلاح شده ۵۷
٤-٤-۱- بررسی ریزساختاری ۵۷
٤-٤-۲- مشخصه‌یابی ٦۹
٤-۵- ضخامت پوشش‌ها ٦۹
٤-٦- ریزسختی پوشش‌ها ۸۱

فصل پنجم: تجزیه و تحلیل یافته‌ها

۵-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌های نفوذی سیلیسیم ۸۵
۵-۱-۱- سیلیکونایزینگ در دمای ۷۵۰°C ۸۵
۵-۱-۱- سیلیکونایزینگ در دمای ۹۵۰°C ۸٦
۵-۲- مشخصه‌یابی پوشش آلومینایزینگ ۸۸
۵-۳- پوشش آلومیناید اصلاح شده ۹۰
۵-۳-۱- آلومینایزینگ نمونه‌های سیلیکونایز شده در ۷۵۰°C ۹۰
۵-۳-۲- - آلومینایزینگ نمونه‌های سیلیکونایز شده در ۹۵۰°C ۹۱
۵-۳-۳- مکانیزم رشد پوشش‌های اصلاح شده ۹۲
۵-٤- مقایسه پوشش‌های اصلاح شده در پژوهش حاضر و روش‌های
دیگر اصلاح پوشش آلومیناید با سیلیسیم ۹۵
۵-۵- مقایسه پوشش‌های اصلاح شده در دمای ۷۵۰°C و ۹۵۰°C ۹۷

۵-۵-۱- ضخامت پوشش‌ها ۹۷
۵-۵-۲- تشکیل سد نفوذی غنی از سیلیسیم ۹۷
۵-۵-۳- انعطاف‌پذیری پوشش‌ها ۹۷
۵-۵-٤- عیوب پوشش‌ها ۹۷
۵-۵-۵- مقدار Si در پوشش ۹۸
۵-۵-٦- پوشش بهینه ۹۸
۵-٦- نتیجه‌گیری ۹۹
۵-۷- پیشنهادات ۹۹
پیوست ۱، دیاگرام تعادلی Ni-Si ۱۰۱
پیوست ۲، دیاگرام تعادلی Ni-Al ۱۰۲
پیوست ۳، دیاگرام تعادلی Al-Cr ۱۰۳
مراجع ۱۰٤

چکیده

پوشش‌های آلومیناید که برای محافظت قطعات صنعتی در شرایط دمای بالا و محیط خورنده مورد استفاده قرار می‌گیرند، دراین پژوهش با افزودن عنصر سیلیسیم اصلاح شده و از جنبه‌های ساختاری و مکانیزم رشد مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. اصلاح پوشش‌های آلومیناید ساده با سیلیسیم از طریق یک فرایند دومرحله‌ای، شامل سیلیکونایزینگ در مرحله اول و آلومینایزینگ در مرحله دوم بر زیرلایه‌ای از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکلی IN738LC انجام گرفته است.فرایند سیلیکونایزینگ در دو دمای ۷۵۰°C (به مدت ٤و٦ ساعت) و ۹۵۰°C (به مدت۲ ،٤و٦ ساعت) با روش مخلوط پودری در مخلوطی از پودرهای سیلیسیم، اکسید آلومینیوم و کلرید آمونیم با درصدهای مختلف سیلیسیم انجام گرفت. در مرحله دوم آلومینیوم از طریق یک فرایند صنعتی آلومینایزینگ ، با نام تجارتی Elcoat101 (دمای ۱۰۵۰ °C و زمان ٤ ساعت)بر سطح نمونه‌ها نفوذ داده شد. پوشش‌های اصلاح شده با روش‌های متالوگرافی ، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروآنالیز عنصری و فازشناسی پراش پرتو ایکس مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد سیلیسیم در این پوشش‌ها به‌طور عمده به صورت فازهای ثانویه سیلیسیم‌دار Cr_3Si، Mo_5Si_3 و $Ni_{16}Ti_6Si_7$ وجود دارد که به طور مناسبی در زمینه فاز NiAl توزیع شده‌اند. حجم فازهای ثانویه نسبت به فرایندهای مشابه افزایش یافته و از تمرکز آنها در سطح کاسته شده است، به‌طوری‌که پیش‌بینی می‌شود نسبت به فرایندهای مشابه در تشکیل سد نفوذی غنی از سیلیسیم موفق‌تر عمل کرده و تردی سطح آنها نیزکاهش پیدا کند. پوشش‌های اصلاح شده با مکانیزمی مشابه پوشش‌های آلومیناید ساده ، ابتدا با نفوذ آلومینیوم از مخلوط پودر به داخل زیرلایه و سپس با نفوذ نیکل از زیرلایه به پوشش رشد می‌کنند. مزایا و معایب پوشش‌های اصلاح شده در فرایند دو مرحله‌ای با پوشش‌های حاصل از روش‌های مشابه مقایسه شده وپارامترهای فرایند برای ایجاد پوششی با ریزساختار بهینه ارایه شده است.

فصل اول

مقدمه

توربین‌های گازی در حال حاضر تکنولوژی بهتر جهت تامین انرژی صنایع ضروری مانند تاسیسات گاز، برق و آب هستند. در گذشته تنها در ساعات پیک مصرف از این توربین‌ها استفاده می‌شد. در آن هنگام مهمترین فاکتور کاربردی توربین‌های گازی قابلیت راه‌اندازی سریع آنها بود. اکنون تغییرات زیادی در کاربرد این توربین‌ها رخ داده است و با توجه به مزیت‌هایی مانند: سرمایه‌گذاری اولیه نسبتاً پایین ، کاربرد سریع، پیاده‌سازی آسان، بازدهی بالا و انتشار اندک مواد زاید (نسبت به جذب این مواد)، توانسته‌اند جایگاه مهمی در صنایع ضروری پیدا کنند.

شرایط کاری قطعات داخلی یک توربین گازی، به ویژه قطعاتی که در مسیر عبور گازهای داغ حاصل از احتراق سوخت قرار دارند (قطعات داغ)، یک نمونه پیچیده از سیستم‌های متالورژیکی است، به‌طوری‌که تلاش برای تهیه مواد مناسب برای تحمل این شرایط موجب ظهور ابتکارات و خلاقیت‌های زیادی در زمینه‌های مختلف علم و صنعت به خصوص علم انتخاب مواد گردیده است. به‌عنوان نمونه سوپر آلیاژها در ابتدا برای توربوسوپر شارژرهای موتور هواپیما طراحی شدند و در ۶۰ سال گذشته متناسب با نیاز تکنولوژی توربین گازی پیشرفت کرده‌اند. سوپرآلیاژهای پایه نیکلی اکنون مطمئن‌ترین ماده برای ساخت قطعات داغ توربین‌های گازی به‌شمار می‌روند. با این وجود مکانیزم‌های مخرب متعدد در شرایط کاری قطعات داغ توربین گازی مانند اکسیداسیون، خوردگی داغ، فرسایش، تنش‌های حرارتی و مکانیکی، خستگی و خزش که اغلب به صورت مرکب عمل می‌کنند، موجب شده است در شرایط بحرانی به جای یک ماده از یک سیستم مرکب مواد استفاده

شود. این سیستم مرکب معمولاً شامل مجموعه‌ای از ماده پایه (قطعه ساخته شده از سوپر آلیاژ یا مانند آن) و یک پوشش نازک محافظ است که خود این پوشش می‌تواند ترکیبی از فازها و لایه‌های مختلف باشد. موضوع مهم در طراحی چنین سیستمی تضمین سازگاری پوشش و ماده پایه از نظر شیمیایی ، مکانیکی و فیزیکی و تامین حداکثر مقاومت ممکن سیستم مرکب پوشش-زیرلایه در برابر مکانیزم‌های مخرب است.

در صنعت توربین گازی بر اساس مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون و اقتصادی بودن، اغلب از آلومینیوم (به تنهایی یا با مقادیری از عناصر دیگر) به عنوان پوشش برای سوپر آلیاژهای پایه نیکلی استفاده می‌شود. یکی از مهمترین ضعف‌های کاربردی پوشش آلومینیوم یا آلومیناید ، مقاومت اندک آن در برابر پدیده خوردگی داغ ناشی ازترکیبات سولفیدی است. از سوی دیگر این پوشش‌ها با از دست دادن عناصر سازنده پوسته محافظ در اثر نفوذ به زیرلایه و اکسیداسیون به تدریج از بین می‌روند.دانشمندان اصلاح پوشش‌های آلومیناید را با افزودن عناصر مختلف مانند کروم ، پلاتین، سیلیسیم و عناصر نجیب دیگر، مورد آزمایش قرار دادند. این موضوع ضمن بهبود عملکرد پوشش‌ها قیمت آنها را نیز افزایش داد. به‌عنوان مثال قیمت پوشش‌های پلاتین آلومیناید، بخاطر وجود پلاتین تا حدود ٤٠ درصد قطعه پایه بالغ می‌شود. ضمن آنکه پوشش‌های اصلاح شده در مقایسه با پوشش آلومیناید ساده بعضاً دارای معایبی مانند کاهش انعطاف پذیری و مقاومت اکسیداسیون هستند.

سیلیسیم در میان عناصر اصلاح کننده پوشش‌های آلومیناید یک استثناست، زیرا بدون افزایش قابل توجه هزینه‌ها هم بر مقاومت به خوردگی داغ اثر مثبت دارد و هم با تشکیل سد نفوذی در فصل مشترک پوشش-زیرلایه می‌تواند از نفوذ عناصر پوشش به زیرلایه جلوگیری نماید. روش‌های معدود صنعتی پوشش‌دهی که از سیلیسیم برای اصلاح پوشش‌های آلومیناید استفاده می‌کنند عملکرد مناسبی در شرایط کاری داشته‌اند. با این وجود برای رفع برخی مشکلات ریز ساختاری مانند تمرکز فازهای ترد غنی از سیلیسیم در سطح این پوشش‌ها و مشکلات فرایندی مانند غیر یکنواختی ضخامت و حساسیت به عملیات حرارتی،تحقیقات بر روی آنها ادامه دارد.

در ایران با وجود سابقه طولانی استفاده گسترده از توربین‌های گازی در صنایع مختلف ، ترمیم و پوشش‌دهی قطعات توربین‌ها تقریبا به طور کامل به کشورهای صنعتی وابسته است و این پوشش‌ها اغلب یا از خارج خریداری می‌شود و یا آنکه توسط نمایندگان شرکتهای خارجی در داخل ارایه می‌گردد. با توجه به حجم زیاد قطعات نیازمند به پوشش و قیمت بسیار گران این پوشش‌ها، انجام تحقیقات کاربردی در این زمینه و تولید آزمایشی و نهایتاً صنعتی پوشش‌های مناسب برای قطعات توربین یک نیاز ملی به شمار می‌رود.

در پژوهش حاضر سعی شده است روشی عملی و اقتصادی برای اصلاح پوشش‌های آلومیناید ساده با عنصر سیلیسیم ارایه گردد، به‌طوری‌که نقاط ضعف روش‌های مشابه تا حد امکان برطرف شود و توزیع مناسبی از فازهای سیلیسایدی حاصل گردد.

فصل دوم

مطالعات مروری

۲-۱- تاریخچه و اصول پوشش‌های نفوذی آلومینیوم

اگرچه پوشش‌های نفوذی آلومینیوم با فرایندهایی مانند ذوب دوغابی[1]، فروبری گرم، روش‌های گازی[2] و چند روش کم کاربرد دیگر بر زیرلایه‌های پایه آهنی و غیرآهنی اعمال می‌شوند، اما پرکاربردترین فرایند صنعتی اعمال پوشش‌های نفوذی آلومینیوم یا آلومینایزینگ ، روش پودری یا جعبه‌ای[3] است[۱].

اولین مدارک علمی در مورد فرایند آلومینایزینگ پودری در سال ۱۹۱۱ توسط آلر[4] و در سال ۱۹۱٤ توسط آلیسون[5] و هاوکینز[6] که همگی در آزمایشگاه تحقیقاتی شرکت جنرال الکتریک (GE) فعالیت می‌کردند، منتشر شد. مخلوط پودر مورد استفاده شامل آلومینیوم، کلرید آمونیم و گرافیت بود و عملیات آلومینایزینگ به مدت ۲ ساعت در ٤٥٠°C انجام شد. چند سال بعد گیلسون[7] که در همان آزمایشگاه فعالیت می‌نمود، پودر اکسید آلومینیوم را در مخلوط پودری آلومینایزینگ

---

[1] slurry fusion

[2] gas phase aluminizing

[3] pack cementation

[4] Aller

[5] Allison

[6] Hawkins

[7] Gilson

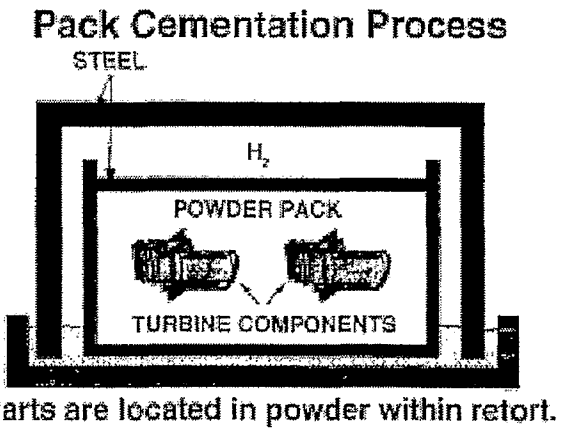
جایگزین گرافیت نمود[۱و۲].از آن تاریخ اصول فرایند آلومینایزینگ پودری تغییر چندانی نکرده است و اغلب سه جزء اصلی در یک مخلوط پودر پوشش دهی حضور داشته‌اند:

۱-پودر عنصر یا عناصری که باید به عنوان پوشش بر سطح قطعه اعمال شوند، مانند آلومینیوم به تنهایی یا همراه با کروم،

۲-یک نمک هالوژنی به عنوان فعال کننده یا انرژی‌زا مانند NH_4Cl، NaCl و NaF،

۳-یک پودر پرکننده نسبتاً خنثی مانند Al_2O_3، SiO_2 یا SiC.

پودر اجزاء فوق درهم مخلوط شده و قطعه‌ای که قرار است پوشش داده شود درون مخلوط قرار داده می‌شود و مجموعه درون یک جعبه مقاوم به حرارت قرار می‌گیرد. جعبه را پس از آب‌بندی تا دمای بالا حرارت می‌دهند و زمان معینی در آن دما نگاه می‌دارند (شکل۲-۱).معمولا عملیات حرارتی تحت اتمسفر محافظ مانند هیدروژن یا آرگون انجام می‌شود.



شکل(۲-۱) فرآیند آلومینایزینگ پودری برای پره های متحرک توربین.

در دماهای بالا پودر ماده پوشش دهنده با فعال کننده نمک هالوژنی واکنش داده و هالیدهای فلزی فرار تولید می‌کند. این هالیدهای فلزی از طریق فاز گازی که در تخلخل‌های مخلوط پودری جریان دارد بر روی زیرلایه نشسته و به درون آن نفوذ می‌کنند. دمای فرایند چنان انتخاب می‌شود که هم فشار بخار هالید کافی باشد و هم نفوذ حالت جامد رخ دهد. چنانچه فرایند آلومینایزینگ را در مخلوط پودرهای آلومینیوم ، کلرید آمونیم و اکسید آلومینیوم در نظر بگیریم، محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد، اختلاف فشار جزئی در جعبه و سطح پوشش برای گازهای AlCl و$AlCl_3$بیش از سایر گونه‌هاست. چون ضریب نفوذ هالیدها با افزایش وزن مولکولی آنها کاهش می‌یابد می‌توان نتیجه گرفت آلومینیوم به طور عمده با نفوذ گاز AlCl به سطح نمونه و توسط واکنش زیر منتقل می‌شود:

$$3AlCl\ (g) = 2Al\ (S) + AlCl_3\ (g)$$

Al(S) نفوذ کرده و پوشش را می‌سازد و $AlCl_3$ به سمت عقب نفوذ کرده و با Al(l) در مخلوط پودری واکنش می‌دهد تا دوباره گاز AlCl تولید کند[۳]. انتقال آلومینیوم از مخلوط پودر به قطعه به صورت جزئی می‌تواند از طریق فاز بخار فلز Al و یا نفوذ حالت جامد نیز صورت گیرد[٤].

کاربردهای اولیه آلومینایزینگ براساس مقاومت بالای پوشش آلومیناید ایجاد شده در برابر اکسیداسیون بود. مواردی از این کاربردها شامل پوشش‌دهی تسمه و سیم‌های آهنی و مس برای لوله‌های تراکم بخار نیروگاه بود. سپس ابتدا در ۱۹٤۲ و بعد از آن در ۱۹۵۷ از پوشش‌های آلومیناید برای قطعات داغ موتور هواپیما استفاده شد. هم‌اکنون صنایع توربین شامل توربین‌های هوایی، زمینی و دریایی بیشترین مصرف‌کننده پوشش‌های آلومیناید هستند، به طوری که در اواخر دهه نود میلادی تخمین زده می‌شد، بیش از ۸۰ درصد از کل پره‌های ثابت و متحرک نیازمند پوشش در توربین‌های گازی با روش آلومینایزینگ و کرومایزینگ پودری و روش‌های مرتبط پوشش داده می‌شوند[۱و۲]. به این ترتیب خواص پوشش‌های آلومیناید در سالهای گذشته به تدریج با شرایط کاری توربین‌ها هماهنگی پیدا کرده است.این هماهنگی به طور عمده در اصلاح خواص پوشش‌های آلومیناید با افزودن عناصری مانند کروم ، پلاتین و تا حد کمتری سیلیسیم جلوه نموده است. انواع پوشش‌های آلومیناید ساده و اصلاح شده در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار خواهدگرفت و با توجه به توضیحات فوق موارد مربوط به پوشش‌های آلومیناید در ارتباط با قطعات داغ توربین‌ها به ویژه سوپر آلیاژهای پایه نیکلی بررسی خواهد شد.

۲-۲- انواع پوشش‌های آلومیناید ساده

فرایندهای آلومینایزینگ سوپرآلیاژهای پایه‌نیکلی و پایه‌کبالت بر اساس اکتیویته شیمیایی نسبی منبع آلومینیوم و مکانیزم رشد پوشش، به فرایندهای با اکتیویته پایین و فرایندهای با اکتیویته بالا تقسیم می‌شوند[۳].

اگر مقدار آلومینیوم در منبع آلومینیوم بیش از ٦۰ درصد اتمی باشد فرایند آلومینایزینگ را اکتیویته بالا می‌گویند و در غیر این صورت فرایند آلومینایزینگ ، اکتیویته پایین است[۵]. فرایند آلومینایزینگ اکتیویته پایین به صورت تک مرحله‌ای در دمای بالا و زمان کافی انجام می‌شود و فرایند اکتیویته بالا به دو صورت دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای انجام می‌شود. جزئیات این فرایندها به صورت زیر است.