

بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش سد حرارتی اعمال شده بر روی سوپر آلیاژ X45 با پوشش میانی دو لایه

مهدی بزرگ نژاد نوییجاری^۱، حسین عربی^۲، محمدعلی بوتراپی^۲

چکیده

در این مقاله مقاومت به خوردگی داغ پوشش سد حرارتی اعمال شده بر روی سوپر آلیاژ پایه کبالت X45 مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش اعمالی از دو لایه میانی و یک لایه بالایی تشکیل شده است. لایه میانی اول CoNiCrAlY بوده و با روش LPPS، لایه دوم NiCrAlY بوده و با روش APS و لایه سوم زیر کونای پایدار شده با ایترا است که با روش APS بر روی سطح نمونه‌های دیسکی شکل اعمال شدند. سپس نمونه‌ها تحت آزمایش خوردگی داغ در دمای 900°C با استفاده کوره تیوبی در اتمسفر هوا قرار گرفتند. ترکیب نمک رسوب داده شده روی سطح $90\% \text{Na}_2\text{SO}_4 - 5\% \text{V}_2\text{O}_5 - 5\% \text{NaCl}$ بود. جهت ارزیابی مقاومت در برابر خوردگی داغ تغییرات ریزساختاری و ترکیب شیمیایی پوشش به همراه تغییرات فازی بوجود آمده در سطح پوشش مورد بررسی قرار گرفت. ترک و جدایش پس از ۳۳۶ ساعت در پوشش مشاهده شد. بررسی‌ها نشان دهنده تشکیل YVO_4 تتراگونال و ZrO_2 مونوکلینیک در سطح نمونه‌ها پس از آزمایش خوردگی داغ است. مقایسه نتایج با دیگر پژوهش‌ها نشان دهنده افزایش عمر این پوشش است که بر خلاف پوششهای رایج با دو لایه میانی مذکور اعمال شده است.

واژه‌های کلیدی: پوشش سد حرارتی، سوپر آلیاژ پایه کبالت، X45، خوردگی داغ.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران (m.bozorgnejad@gmail.com).

۲- استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

پره‌های موجود در توربین‌های گازی به دو بخش متحرک و ثابت در چند ردیف تقسیم می‌شوند. یکی از مهمترین فاکتورهای موجود در شرایط کاری این پره‌ها گاز داغی است که علاوه بر بالا بودن دما از نظر ترکیب نیز دارای اهمیت زیادی می‌باشد. گاز داغ پس از ترک محفظه احتراق، به پره‌های ثابت برخورد کرده و فشار آن کاهش می‌یابد. سپس به پره‌های متحرک برخورد و در اثر برخورد گاز با قسمت ایرفویل پره‌ها، مجموعه شفت، دیسک و پره به چرخش در می‌آیند [۲۱].

خوردگی داغ را می‌توان خوردگی تسریع شده در حضور نمک‌هایی نظیر NaCl ، Na_2SO_4 و V_2O_5 تعریف کرد. ترکیب این نمک‌ها به شکل مذاب روی سطح رسوب کرده و به اکسیدهای سطحی محافظ آسیب می‌رساند [۳۱].

فرآیند احتراق در توربین‌های گازی همراه با ورود ناخالصیهایی مانند سدیم، گوگرد، وانادیم و کلر از طریق هوای ورودی یا سوخت به سیستم احتراق است. این عناصر تشکیل ترکیباتی را می‌دهند که اگر فشار بخار این ترکیبات بیشتر از نقطه شبنم آن در شرایط عملکرد توربین باشد روی قطعات سردتر، به شکل مایع رسوب می‌کنند. در نتیجه لایه‌ای از نمک مذاب شامل سولفات سدیم، وانادات سدیم و کلرید سدیم و ترکیباتی نظیر اینها، روی قطعات ایجاد می‌شود. با تشکیل رسوب، نمک‌های مذکور وارد انواع واکنش‌های شیمیایی/الکتروشیمیایی با پوسته اکسیدی محافظ شده و باعث شکستن پوسته و در ادامه منجر به خوردگی داغ شده و بدون مانعی در زمینه سوپر آلیاژ ادامه یا شدت می‌یابند. بخصوص وقتی نمک‌های راسب در دمای کاری پره مذاب باشند، شدت خوردگی افزایش چشمگیری می‌یابد [۵۱].

دمای سطح اجزاء فلزی که در دمای بالا کار می‌کنند با استفاده از پوشش سد حرارتی، ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. این افت دمایی در جهت حفظ خواص مکانیکی زیرلایه که اغلب سوپرآلیاژهای پایه کبالت و نیکل هستند، بسیار موثر خواهد بود. از طرف دیگر این پوششها با ایجاد امکان افزایش دمای ورودی به توربین منجر به افزایش بازده می‌شوند. پوششهای سد حرارتی عموماً از دو لایه شامل لایه میانی و یک لایه عایق به نام لایه بالایی تشکیل می‌شوند. لایه میانی اغلب فلزی بوده و دو وظیفه اساسی دارد. این وظایف بهبود چسبندگی بین زیرلایه و لایه بالایی و حفاظت زیرلایه در برابر اکسیداسیون و خوردگی داغ است [۷۶]. در این تحقیق تلاش شده تا با اعمال پوشش میانی دو لایه مقاومت به خوردگی پوشش سد حرارتی بهبود یابد. برای این منظور پوشش مورد نظر بر روی نمونه‌ها اعمال و آزمایش خوردگی داغ انجام گردید. نتایج بدست آمده حاکی از افزایش عمر این پوشش نسبت به پوشش‌های رایج است.

مواد و روش تحقيق

جهت انجام اين پژوهش نمونه‌های دیسکی شکل با استفاده از دستگاه وایرکات با قطر ۲/۵ و ضخامت ۰/۵ سانتیمتر از جنس سوپرآلیاژ پایه کبالت X45 تهیه شدند. آماده‌سازی نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی شامل ماسه پاشی با ذرات اکسید آلومینیوم و تمیزکاری آلتراسونیک انجام گردید. پوشش متشکل از ۳ لایه، شامل ۲ لایه میانی و یک لایه بالایی بود. پودر مورد استفاده در لایه اول AMDRY9951، لایه دوم AMDRY962 و لایه سوم Metco204NS بود. مشخصات این پودرها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات پودرهای مورد استفاده.

نام تجاری	ترکیب شیمیایی	شکل ذرات	اندازه ذرات (میکرومتر)	تولید کننده
AMDRY9951	Co 32Ni 21Cr 8Al 0.5Y	کروی	۵-۳۷	Sulzer Metco Co.
AMDRY962	Ni 22Cr 10Al 1Y	کروی	۵۶-۱۰۶	
Metco204NS	ZrO ₂ .8Y ₂ O ₃	کروی	۱۱-۱۲۵	

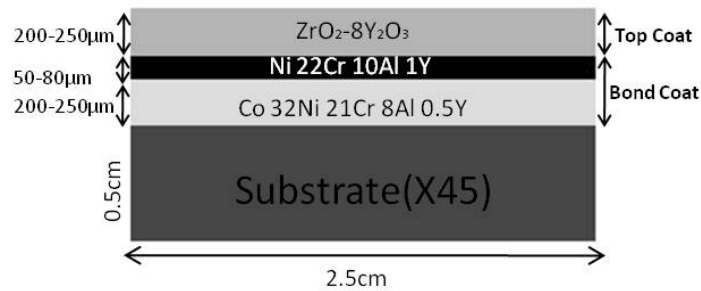
لایه میانی اول به ضخامت ۲۵۰-۲۰۰ μm به روش پلاسما اسپری در خلا (LPPS) اعمال گردید. لایه دوم به ضخامت ۸۰-۵۰ μm به روش پلاسما اسپری در اتمسفر (APS) اعمال گردید. لایه بالایی به ضخامت ۲۵۰-۲۰۰ μm به روش پلاسما اسپری در اتمسفر اعمال گردید. پارامترهای فرآیند پوشش‌دهی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای مورد استفاده در دستگاه پلاسما اسپری.

پارامترهای اعمال پوشش	لایه میانی اول (LPPS)	لایه میانی دوم (APS)	لایه بالایی (APS)
شدت جریان (آمپر)	۸۰۰	۲۸۰	۲۸۰
ولتاژ (ولت)	۶۰	۴۰	۴۰
جریان و نوع گاز اولیه (لیتر بر دقیقه)	Ar-۵۰	Ar-۳۲	Ar-۳۰
جریان و نوع گاز ثانویه (لیتر بر دقیقه)	H ₂ -۱۰	H ₂ -۵/۵	H ₂ -۵/۵
سرعت تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۹۰	۳۲	۱/۰۳
زاویه برخورد پودر با سطح (درجه)	۹۰	۹۰	۹۰
فاصله نازل از سطح (سانتیمتر)	۳۰	۸	۸

نمای شماتیکی از ترکیب و ضخامت پوشش‌های اعمالی و نمونه در شکل ۱ ارائه شده است.

بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش ...

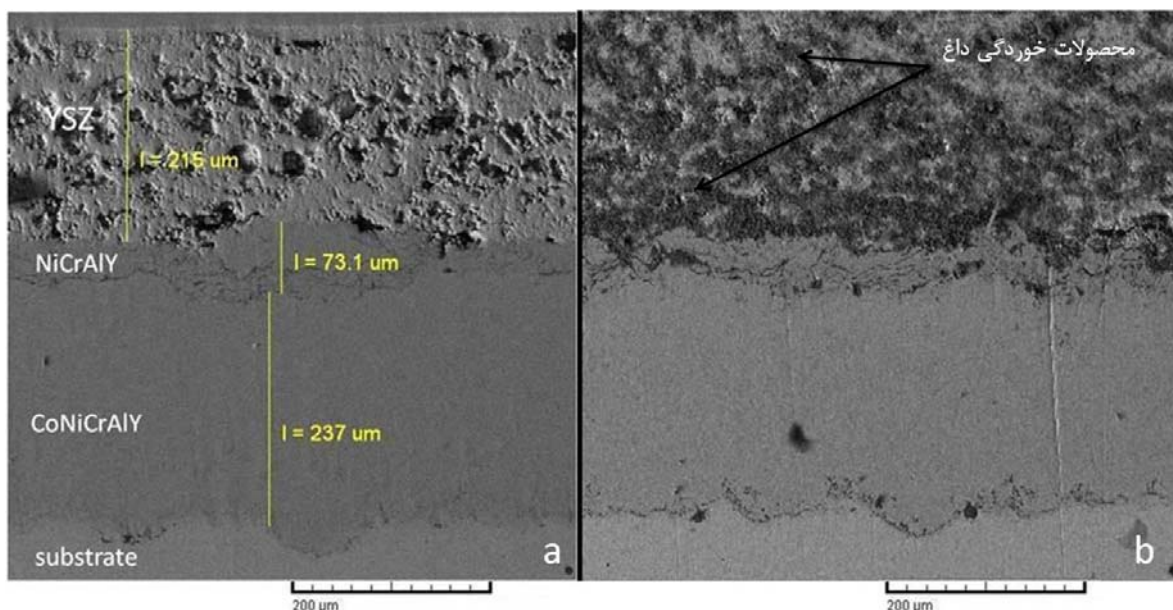


شکل ۱- شماتیک نمونه پوشش دار.

برای انجام آزمایش خوردگی داغ از نمکی با ترکیب Na_2SO_4 - V_2O_5 - $NaCl$ ۹۰٪ و غلظت 20 mg/cm^2 روی سطح نمونه‌ها استفاده شد. پس از اعمال نمک نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در کوره تیوبی تحت اتمسفر هوا و در دمای 900°C قرار گرفتند. سپس از کوره خارج و در هوا سرد شدند. این سیکل با اعمال مجدد نمک روی سطح و حرارت دهی تا تخریب پوشش ادامه یافت. در نهایت نمونه‌ها جهت بررسی‌های ریزساختاری آماده‌سازی شدند و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار نمونه‌ها قبل و بعد از خوردگی داغ بررسی شد. همچنین نمونه‌ها با استفاده از EDAX و MAP آنالیز شیمیایی شدند. بررسی تغییرات فازی روی سطح نمونه‌ها با استفاده از XRD انجام گرفت.

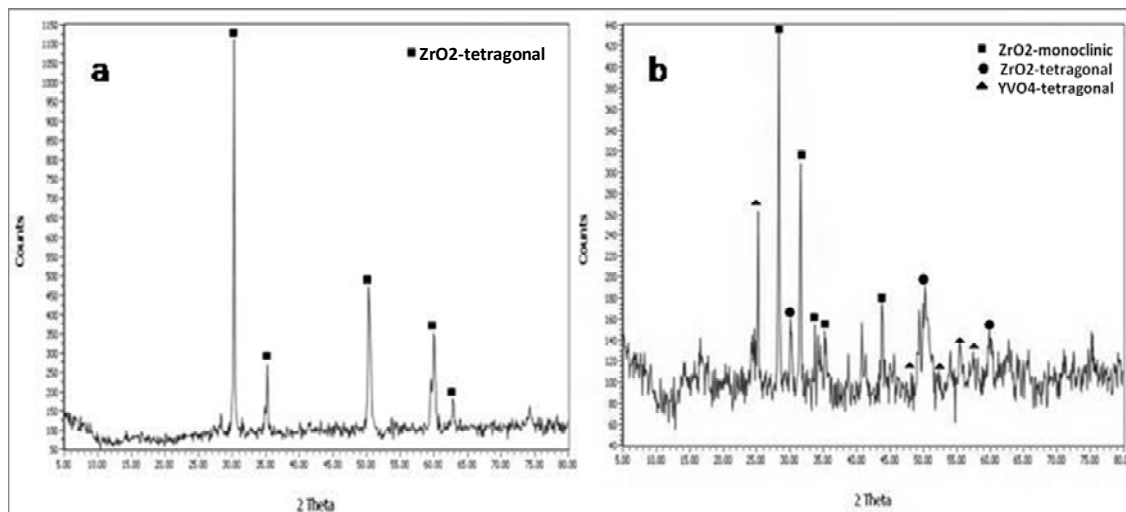
نتایج و بحث

در شکل ۲ ریزساختار پوشش اولیه و پوشش پس از خوردگی داغ نشان داده شده است.



شکل ۲- ریزساختار پوشش، a- اولیه، b- پس از خوردگی داغ.

همان طور که در شکل ۲ قسمت a ملاحظه می گردد، ضخامت پوشش در تمامی لایه ها در محدوده مورد نظر قرار دارد. لایه های میانی عاری از اکسید و تخلخل هستند. پس از آزمایش خوردگی داغ نمکها به داخل لایه سرامیکی رسوب کرده که بخشی از آنها در شکل ۲ قسمت b مشخص شده اند. آنالیز XRD انجام گرفته بر روی نمونه ها در شکل ۳ ارائه شده است.

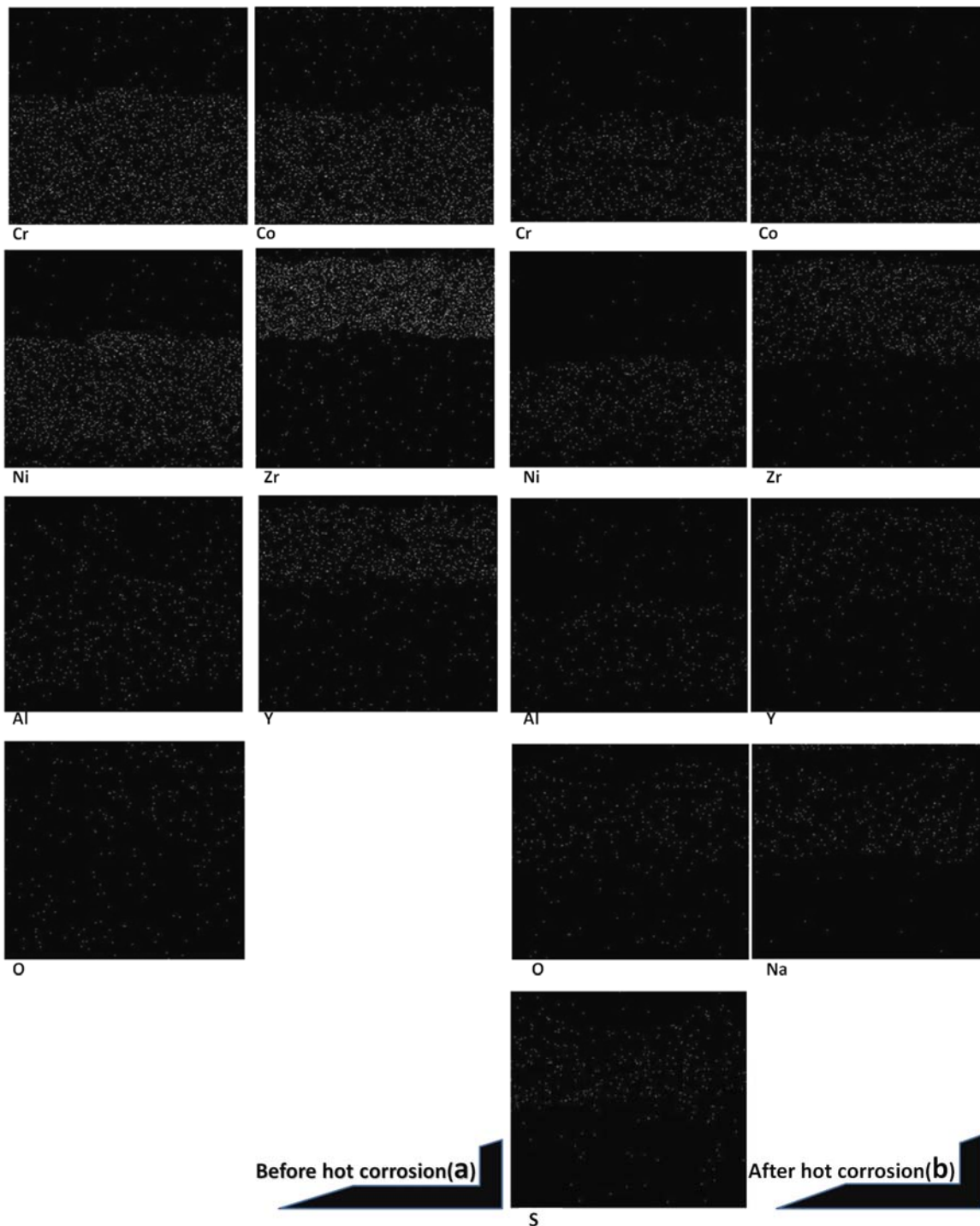


شکل ۳- آنالیز XRD سطح پوشش، a- اولیه، b- پس از خوردگی داغ.

نتایج XRD نشان دهنده تشکیل ZrO_2 مونوکلینیک و YVO_4 تتراگونال علاوه بر فاز ZrO_2 تتراگونال پس از خوردگی داغ است.

بر روی هر دو نمونه آنالیز MAP انجام گردید که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. همان طور که در شکل ۴ قسمت a ملاحظه می گردد لایه پایینی پوشش غنی از عناصر کروم، کبالت و نیکل بوده و لایه بالایی غنی از زیرکونیم و ایتریا است. پس از انجام آزمایش خوردگی داغ غلظت ایتریا در لایه بالایی کاهش یافته که به علت تشکیل ترکیبات YVO_4 در سطح پوشش است. تشکیل این ترکیبات در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین غلظت اکسیژن تاحدی افزایش یافته که به علت تشکیل لایه های اکسیدی است. نفوذ عناصر موجود در نمک از جمله Na و S به وضوح در تصاویر مربوطه مشخص است. تصاویر نشان دهنده عدم نفوذ این عناصر به لایه های میانی است. این امر حاکی از آن است که لایه میانی توانسته نقش خود در جلوگیری از نفوذ ترکیبات خورنده با لایه های داخلی را ایفا کند. غلظت عناصر کروم، کبالت و نیکل طی آزمایش تغییر چندانی نداشته است.

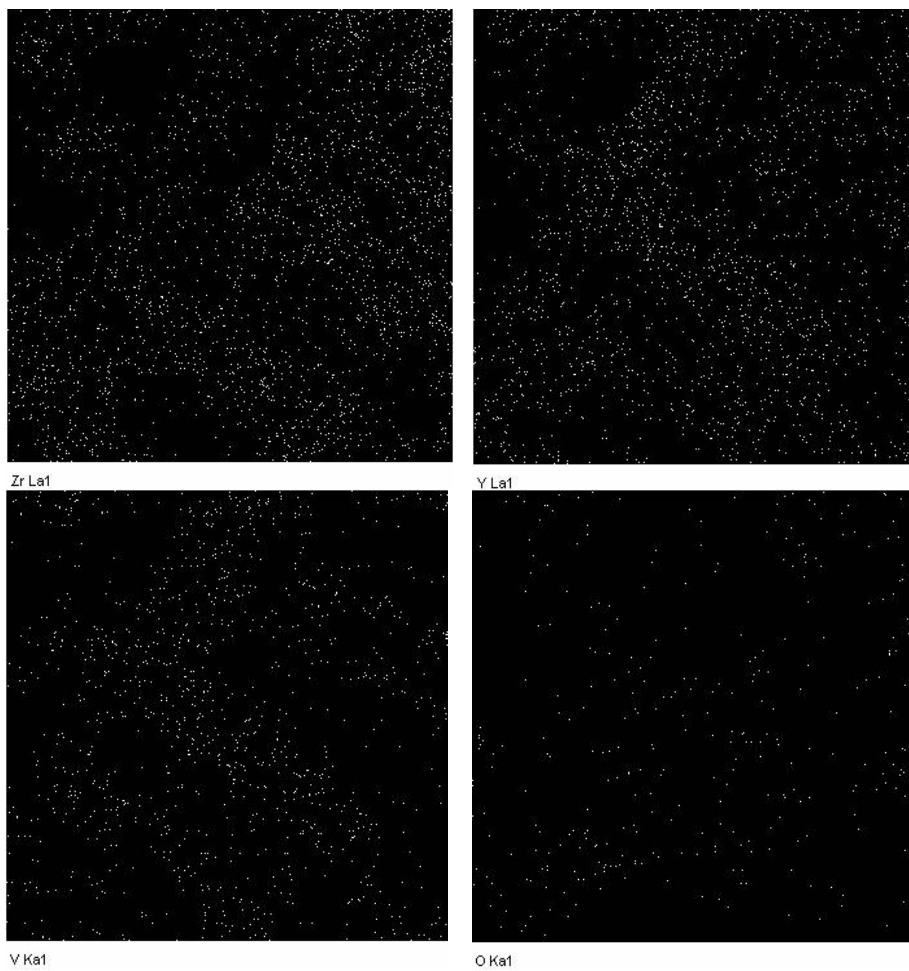
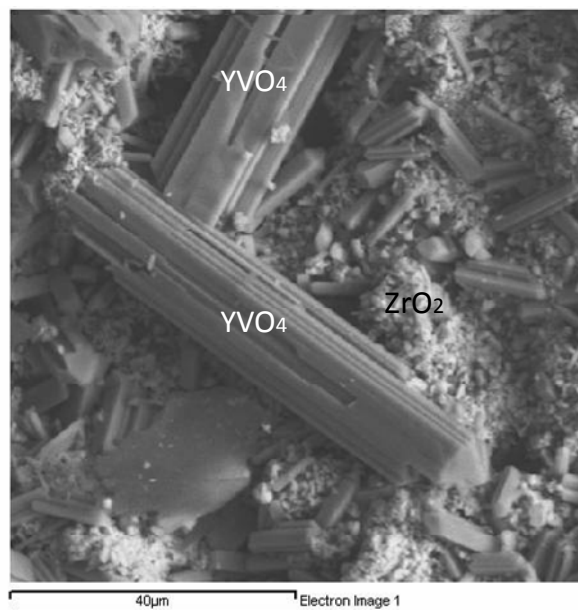
بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش ...



شکل ۴- آنالیز map از مقطع پوشش، a- اولیه، b- پس از خوردگی داغ.

تصویر ترکیبات YVO_4 که به شکل کریستالهای میله‌ای در سطح پوشش پس از خوردگی داغ تشکیل شده‌اند به همراه نقشه پراکندگی عناصر از سطح پوشش در شکل ۵ نشان داده شده است.

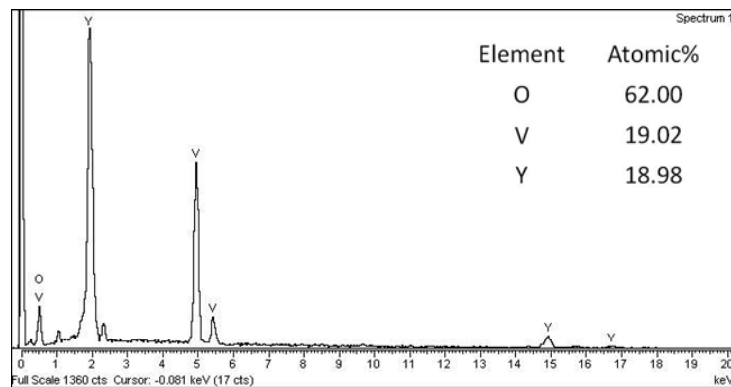
چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژي و جامعه علمي ريخته گري ايران



شکل ۵- آنالیز map از سطح پوشش، a- اولیه، b- پس از خوردگی داغ.

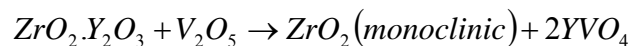
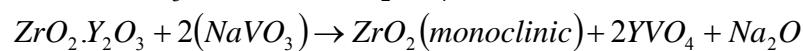
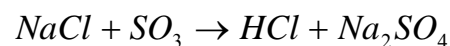
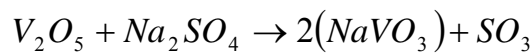
بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش ...

همان طور که ملاحظه می‌گردد در مناطقی که ترکیبات YVO_4 تشکیل شده‌اند تجمع عناصر وانادیم، ایتریا و اکسیژن و تخلیه زیر کونیا را شاهد هستیم. در مناطق دیگر زیر کونیا تجمع یافته است. آنالیز EDS از کریستالهای میله‌ای شکل تشکیل شده در شکل ۶ ارائه شده است.

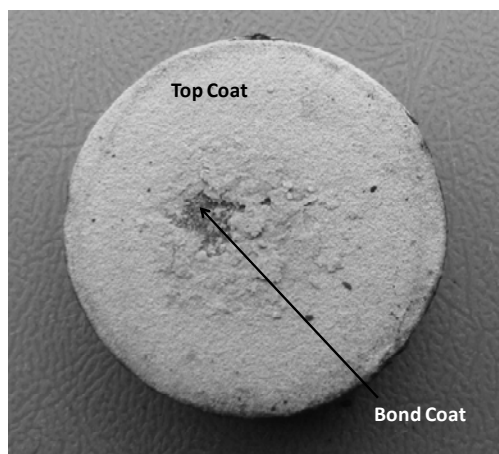


شکل ۶- آنالیز EDS از کریستالهای میله‌ای تشکیل شده روی سطح.

همان طور که ملاحظه می‌گردد نتیجه EDS، تشکیل ترکیبات YVO_4 را تایید می‌کند. تشکیل این ترکیبات طی آزمایش خوردگی داغ در اثر انجام واکنشهای زیر است.



تشکیل ترکیبات YVO_4 منجر به ناپایداری ZrO_2 طی سیکلهای حرارتی می‌شود. در واقع اکسید ایتریا جهت پایدارسازی و جلوگیری از تغییر فاز به ZrO_2 اضافه شده بود. تغییر فاز انجام گرفته از تتراگونال به مونوکلینیک با افزایش حجم همراه است. این افزایش حجم منجر به ایجاد ترک در پوشش و در نهایت تخریب و جدایش در فصل مشترک لایه بالایی و میانی می‌شود. پوشش اعمال شده روی نمونه‌ها پس از ۳۳۶ ساعت دچار ترک شد و پس از آن لایه بالایی پوشش به سرعت از لایه میانی جدا شد. نتایج نشان‌دهنده افزایش عمر پوشش نسبت به پوششهای سدحرارتی رایج مورد استفاده است. تصویر یکی از نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش خوردگی داغ پس از تخریب در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۲- نمونه پوشش دار پس از تخریب طی آزمایش خوردگی داغ.

نتیجه گیری

- ۱- در طول خوردگی داغ نمکهای مذاب به درون لایه سرامیکی نفوذ کرده و واکنشهای انجام گرفته بین آنها منجر به تشکیل ترکیبات YVO_4 تتراگونال و ZrO_2 مونوکلینیک شد. این امر همراه با افزایش حجم پوشش و در نهایت تخریب پوشش بود.
- ۲- اعمال پوشش میانی دو لایه منجر به افزایش عمر پوشش در نتیجه مقاومت بیشتر در برابر خوردگی با جلوگیری از نفوذ عناصر خورنده به لایه‌های داخلی و تشکیل و رشد لایه‌های اکسیدی در فصل مشترک لایه میانی و بالایی می‌گردد.

مراجع

- 1- N.Eliaz, G. Shemesh, R.M. Latanision, "Hot Corrosion in Gas Turbine Components", Engineering Failure Analysis 9, 2001, 31-43.
- 2- Tony Giampaolo, "Gas Turbine Handbook: Principles and Practices", The Fairmont Press, 3rd Edition, 2006.
- 3- Gosipathala Sreedhar, MD. Masroor Alam, V.S. Raja, "Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ/Al₂O₃ dispersed NiCrAlY coatings on Inconel-718 superalloy", Surface & Coatings Technology, 2009.
- 4- T. S. Sidhu, S. Prakash and R. D. Agrawal, " Hot corrosion and performance of nickel-based coatings", Metallurgical and Materials Engineering Department, 152, 2004, 136-142.
- 5- Tom J. George, Richard Wenglarz, "Mechanism-Based Testing Methodology For Improving the Oxidation, Hot Corrosion and Impact Resistance of High-Temperature Coatings for Advanced Gas Turbines", DOE COOPERATIVE AGREEMENT DE-FC26-02NT41431, 2002.
- 6- Hiroyuki WAKI, Hidenori Fujioka and Akira Kobayashi, "Stress Histories of Yttria-Stabilized Zirconia and CoNiCrAlY Coatings during thermal Spraying", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 3, 2009, 199-209.
- 7- Robert Vassen, Alexandra Stuke, and Detlev Stover, "Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings", Journal of Thermal Spray Technology, 18(2), 2008, 181-186.

Investigation on hot corrosion resistance of thermal barrier coating applied on superalloy X45 with duplex layer bond coat

Mahdi Bozorg Nezhad Nobijari*, Hossein Arabi, Mohamad Ali Bootorabi

**Corresponding Author Address: Materials and Metallurgical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.*

Corresponding Author E-mail (m.bozorgnejad@gmail.com.)

Abstract

The hot corrosion resistance of thermal barrier coating (TBC) applied on cobalt base super alloy x45 will be investigated in this article. The first bond coat is CoNiCrAlY applied via LPPS, second bond coat is NiCrAlY and was applied via APS and third coating layer yttria stabilized zirconia (top coat) Which was applied on disk sample surfaces via APS. For hot corrosion tests samples were then held in tube furnace at 900 c and in air atmosphere. Composition of residual salt on the surface was 90%Na₂SO₄-5%NaCl-5%V₂O₅ In order to evaluate resistance to hot corrosion morphology and composition changes of coating and phase variation of the coating surface was studied. After 336 hours, crack and disbonding of the coating was observed. Studies after hot corrosion tests demonstrated that tetragonal YVO₄ and monoclinic ZrO₂ has been formed on the surface. Comparing with other researches this coating shows increased lifetime which is unlike common coatings applied with the two bond coats.

Keywords: Thermal barrier coating, Cobalt base super alloy, X45, hot corrosion.