

بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش های MCrAlY اعمال شده به روش HVOF

سید سینا خلیفه سلطانی^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^{۲*}، فرید نعیمی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، واحد خوراسگان، دانشگاه آزاد اسلامی، خوراسگان، اصفهان، ایران

*rezaebrahimi@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۲۰)

چکیده

امروزه در صنایع نیروگاهی به خصوص توربین های گازی از سوپرآلیاژهای مقاوم به خوردگی داغ و اکسیداسیون دما بالا استفاده می شود. این سوپرآلیاژها مقاومت خوبی در مقابل حمله و ورود گازهای داغ و نرمة خاکستر ناشی از احتراق سوختی و هم چنین خوردگی های اتمسفری از خود نشان می دهند. به همین دلیل استفاده از این سوپرآلیاژها در صنایع نیروگاهی امروزه مورد توجه بسیاری قرار دارند. از طرفی پوشش دهی پاشش حرارتی به روی این دسته از سوپرآلیاژها می تواند مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون دما بالا را افزایش دهد. در این تحقیق رفتار اکسیداسیون همدمای پوشش CoNiCrAlY و سینتیک رشد لایه اکسید حرارتی (TGO) مورد بررسی قرار گرفت. برای اعمال پوشش CoNiCrAlY Amdry 9954 بر روی زیرلایه سوپرآلیاژ پایه نیکل (اینکونل ۷۳۸) از فرآیند پاشش سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) استفاده شد. نمونه های پوشش داده شده در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت زمان های ۵ تا ۱۰۰ ساعت در کوره ی الکتریکی معمولی تحت اتمسفر هوا اکسید شدند. نمونه های مورد آزمایش به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز عنصری (EDS) و آنالیز تفرق اشعه X (XRD) مورد آزمون قرار گرفتند. مشخصات ریزساختاری نشان دهنده ی رشد پوسته متوالی و پیوسته TGO یا همان Al_2O_3 بر روی پوشش می باشد. همچنین در فرآیند اکسیداسیون، تشکیل اکسیدهای مخلوط مضر همانند اسپینل $CoCo_2O_4$ و $NiAl_2O_4$ و CrO_3 و $Y_3Al_5O_{12}$ بر روی Al_2O_3 (لایه TGO) مشاهده شد.

واژه های کلیدی:

پوشش سد حرارتی (TBC)، لایه TGO، سینتیک رشد، لایه میانی MCrAlY، پاشش HVOF.

۱- مقدمه

ای برخوردار شده است [۱]. در سه دهه ی اخیر تحقیقات گسترده ای به روی بهبود راندمان و همچنین طول عمر قطعات توربین گازی شده است. به همین منظور از پوشش های سد

در سال های اخیر به دلیل افزایش دمای ورودی به قسمت- های مختلف توربین گازی به ویژه محفظه احتراق و پره ها، حفاظت در مقابل پدیده ی اکسیداسیون و خوردگی آنها از اهمیت ویژه

اسپینل $(\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4)$ و اکسید نیکل (NiO) در طول لایه TGO ممکن است تشکیل شود. همچنین در پوشش های TBC با پوشش های اعمال شده با فرآیند APS، اکسیداسیون لایه منجر به جدایش لایه سرامیکی از زیرلایه و در نهایت شکست پوشش TBC می شود [۱۶-۱۷، ۲۱]. در مطالعات اخیر سینتیک اکسیداسیون لایه میانی معمولاً به وسیله ی اندازه گیری تغییرات وزن در حین عملیات حرارتی با افزایش دما انجام گرفته است [۲۲-۲۶]. نتایج عمدتاً نشان دهنده ی افزایش وزن سهمی گون می باشد. این رفتار رشد سهمی گون به وسیله اندازه گیری ضخامت لایه TGO مشاهده می شود [۲۷-۳۰]. در مطالعات اخیر [۳۰] افزایش ضخامت لایه TGO شامل پدیده رشد سه مرحله ای همانند منحنی خزش دما بالا مشاهده شد. افزایش ضخامت لایه TGO عامل اساسی و مهم بر روی دوام و بقاء پوشش TBC می باشد، به طوری که رشد لایه TGO می تواند باعث افزایش تنش بین لایه میانی و لایه سرامیکی و در نتیجه پوسته پوسته شدن پوشش TBC شود [۳۱]. در پژوهش های قبلی رفتار اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به وسیله فرآیند پاشش HVOF مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله فرديناندو و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۰ میلادی مقاومت به اکسیداسیون هم دمای پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به وسیله فرآیندهای APS و VPS و HVOF را بررسی کردند. آنان در این بررسی پودر آلیاژی CoNiCrAlY به روی سوپرآلیاژ پایه نیکل (Hastelloy X) اعمال کردند. نتایج آنان حاکی از مقاومت به اکسیداسیون بالاتر پوشش HVOF به دلیل حضور آلومینیوم در مقایسه با پوشش های APS و VPS و تشکیل Cr_2O_3 در دمای 1100°C و زمان ۳۰۰۰ ساعت می باشد. فوساتی و همکاران [۱۲] که نتایج آنان حاکی از بهبود مقاومت به اکسیداسیون لایه میانی CoNiCrAlY با افزودن عناصر Ca و Si به سبب افزایش تراکم و چسبندگی لایه اکسیدی TGO می باشد. خانا و همکاران [۳۲] در سال ۲۰۱۵ میلادی مقاومت به اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به وسیله فرآیندهای پاشش HVOF و CGDS با گازهای هلیوم و نیتروژن

حرارتی^۱ (TBCs) به طور گسترده در توربین های گازی به منظور کاهش حرارت سطح قطعات و همچنین افزایش راندمان توربین استفاده می شود [۲-۳]. پوشش های TBC به طور معمول از ترکیبات فلزی به عنوان لایه میانی^۲ MCrAlY مقاوم به اکسیداسیون (M برابر Ni یا Co و یا ترکیباتی از هر دو) و لایه سرامیکی^۳ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا^۴ (YSZ) به عنوان عایق حرارتی برای زیرلایه فلزی می باشد. در حقیقت اعمال لایه میانی باعث افزایش چسبندگی لایه سرامیکی به زیرلایه می شود [۴-۶]. در دماهای بالا، لایه اکسید حرارتی^۵ (TGO) در فصل مشترک لایه سرامیکی و لایه میانی تشکیل می شود که ناشی از نفوذ اکسیژن به لایه سرامیکی و واکنش با عناصر فلزی موجود در لایه میانی می باشد [۷-۱۰]. در شرایط ایده آل لایه متشکل از پوسته پیوسته آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) می باشد که نقش سد نفوذ را در قبال تشکیل اکسیدهای مضر دیگر در حین سرویس کاری ایفا می کند [۱۱].

یکی از عوامل مؤثر در میزان مقاومت به اکسیداسیون و ریزساختار لایه TGO، ترکیبات لایه میانی و همچنین روش اعمال این لایه می باشد [۱۲]. لایه میانی MCrAlY به وسیله فرآیندهای مختلفی از جمله فرآیند پاشش پلاسما خلاء^۶ (VPS)، فرآیند پاشش قوس پلاسما اتمسفری^۷ (APS)، فرآیند پاشش پلاسما فشار پایین^۸ (LPSS) و فرآیند پاشش سوخت اکسیژن سرعت بالا^۹ (HVOF) اعمال می شود [۱۲]. سیستم پاشش HVOF در محیط هایی با فشار اتمسفر معمول کار می کند و به همین دلیل فرآیندی ارزان قیمت نسبت به فرآیند پاشش پلاسما فشار پایین (LPSS) می باشد [۱۳]. از طرفی پوشش های اعمال شده به وسیله فرآیند پاشش HVOF مقاومت به اکسیداسیون بهتری نسبت به پوشش های اعمال شده به وسیله فرآیند پاشش LPSS از خود نشان می دهند [۱۴]، زیرا لایه TGO در پوشش های HVOF از رشد آهسته تری در مقایسه با پوشش های LPSS برخوردار هستند که این امر موجب دوام و پایداری و بهبود عمر پوشش های TBC می شود [۱۴]. محققان نشان دادند [۱۵-۲۰] که اکسیدهای دیگر نظیر کروما $((\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3)$ ،

پودر با فرآیند پاشش حرارتی HVOF اعمال می شود. یکی از مواردی که در پوشش دهی پوشش های TBC حائز اهمیت است، ایجاد استحکام و چسبندگی لازم بین پوشش و زیرلایه می باشد. افزایش استحکام و چسبندگی باعث افزایش طول عمر کاری پوشش های TBC خواهد شد. قبل از فرآیند پوشش دهی، سطوح تمامی نمونه ها توسط عملیات سندبلاست SiC با مش ۲۴ به منظور رفع هرگونه آلودگی و چربی از سطح و نیز ایجاد زبری سطح برای بالا بردن چسبندگی، پوشش اعمال شد. متغیرهای عملیات سندبلاست سطح نمونه ها قبل از فرآیند پوشش دهی پاشش حرارتی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول (۱): متغیرهای عملیات سندبلاست سطح نمونه ها

زبری سطح (μm)	۷
زاویه ($^{\circ}$)	۷۰
فشار گاز (bar)	۴
فاصله نمونه از نازل (cm)	۱۰-۱۲
اندازه مش ماسه	۲۴
نوع ماسه	SiC

نمونه های مورد آزمایش شامل پوشش CoNiCrAlY می باشند. پوشش به ضخامت $350-300 \mu\text{m}$ توسط فرآیند پاشش سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) و تفنگ پاشش مدل MJP-5000 (شکل ۱) با پودر (Amdry 9954, Sulzer Metco, Westbury, NY, USA) به روی نمونه های اینکونل ۷۳۸ در شرکت پلاسماتک سپاهان پوشش داده شد.



شکل (۱): عملیات پوشش دهی پاشش حرارتی HVOF نمونه های اینکونل

را بررسی کردند. نتایج آنان حاکی از مقاومت بالاتر در مقابل اکسیداسیون پوشش CGDS نسبت به HVOF به دلیل میزان بالای آلومینیوم در سطح پوشش، سختی و تراکم بالا همچنین تخلخل پایین پوشش می باشد. ریچر و همکاران [۳۳] در سال ۲۰۱۰ میلادی رفتار اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به وسیله فرآیندهای پاشش APS و HVOF و CGDS را بررسی کردند. آنان در این بررسی پودر CoNiCrAlY Amdry 9951 را با روش پاشش CGDS و پودر CoNiCrAlY Amdry 9954 را با روش پاشش APS و HVOF اعمال کردند. نتایج آنان حاکی از کاهش نرخ رشد اکسید پوشش در روش HVOF نسبت به روش های CGDS و APS بود که دلیل آن میزان پایین تخلخل و اکسید درون پوشش HVOF می باشد.

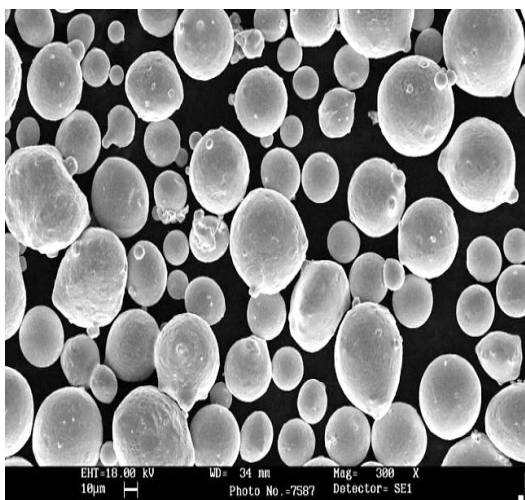
رشد لایه اکسید حرارتی (TGO) در سیستم های TBC از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بنابراین سینتیک رشد این لایه نقش مهمی در دوام سیستم های TBC ایفا می کند. در این تحقیق سینتیک رشد و ریزساختار لایه اکسید حرارتی (TGO) یا همان فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در حین فرآیند اکسیداسیون هم دما بر روی زیرلایه اینکونل ۷۳۸ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ثابت سرعت اکسیداسیون (Kp) پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده ی تأثیر متغیرهای پوشش دهی فرآیند پاشش حرارتی HVOF و همچنین زمان عملیات اکسیداسیون هم دما به روی سینتیک رشد لایه اکسید حرارتی (TGO) می شود.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

نمونه های سوپرآلیاژ پایه نیکل (اینکونل ۷۳۸) به وسیله دستگاه برش با سیم به ابعاد $2 \times 1/2 \times 0/8 \text{ cm}$ به عنوان زیرلایه آماده شد. در این تحقیق از پودر آلیاژی پایه کبالت (CoNiCrAlY Amdry 9954) به عنوان پودر اولیه استفاده شد. این پودر با استفاده از روش اتمایزینگ گازی تشکیل شده است و با اندازه ذره $63-11 \mu\text{m}$ می باشد و از سطح زیرلایه در مقابل اکسیداسیون دما بالا و خوردگی داغ محافظت می کند. این نوع

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نشان دهنده ریزساختار پودر آلیاژی پایه کبالت (CoNiCrAlY Amdry 9954) می باشد. همانطور که مشخص است ساختار سطح پودر به صورت کروی شکل و دارای یکنواختی ساختار می باشد.



شکل (۲): ریزساختار پودر آلیاژی پایه کبالت (CoNiCrAlY Amdry 9954)

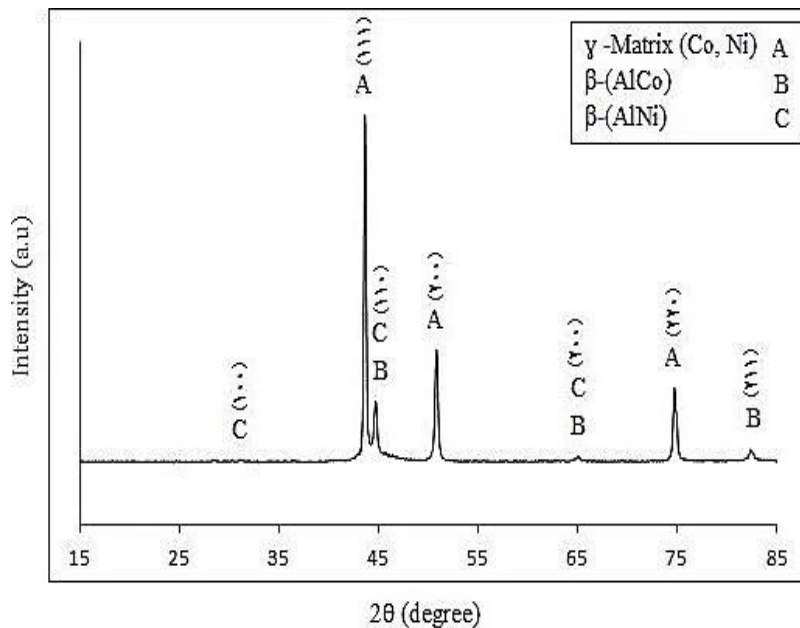
شکل ۳ نشان دهنده الگوی XRD پودر آلیاژی پایه کبالت (CoNiCrAlY Amdry 9954) می باشد. همانطور که مشخص است این پودر دارای دو فاز شامل فاز γ زمینه که شامل (Co, Ni) و فاز β که شامل محلول جامد CoAl و NiAl می باشد. فاز β -(AlCo) دارای ساختار شبکه ای مکعبی ساده با صفحات کریستالی (۱۱۰) و (۲۰۰) و (۲۱۱) می باشد. فاز β -(AlNi) مانند فاز β -(AlCo) دارای ساختار شبکه ای مکعبی ساده با صفحات کریستالی (۱۰۰) و (۱۱۰) و (۲۰۰) می باشد. از طرفی فاز (Co, Ni) دارای ساختار شبکه ای مکعبی ساده با صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) می باشد.

در جدول ۲ متغیرهای پوشش دهی فرآیند پاشش حرارتی HVOF آورده شده است.

جدول (۲): متغیرهای پوشش دهی فرآیند پاشش حرارتی HVOF

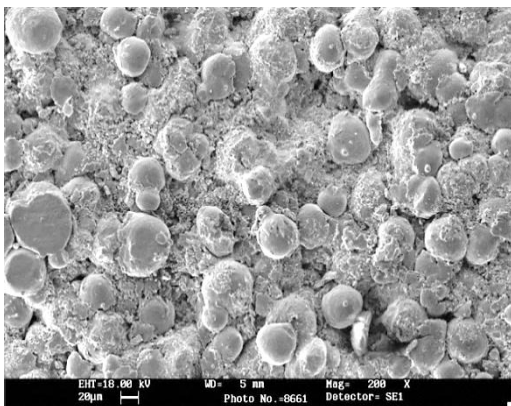
۷۰	نرخ تغذیه پودر (g/min)
۳۶۰	مسافت پاشش (mm)
۴	فشار هوا (bar)
۸	فشار کروژن (bar)
۱۵	فشار اکسیژن (bar)
MJP-5000	تفنگ پاشش
۳۰۰ - ۳۵۰	ضخامت معادل پوشش دهی (μm)
۳۷۰	نرخ جریان گاز نیتروژن (l.min)
۸۳۷	نرخ جریان گاز اکسیژن (l.min)
۰/۳۷	نرخ جریان کروژن (l.min)

تمامی نمونه ها بعد از عملیات پوشش دهی پاشش حرارتی جهت عملیات اکسیداسیون همدمما در بوته آلومینایی به ابعاد $8 \times 4 \text{ cm}^2$ قرار داده شدند و جهت جلوگیری از اکسیداسیون زیرلایه و تخریب آن از گل نسوز شاموتی استفاده شد. هدف از این روش قرار دادن سطح پوشش داده شده در معرض حرارت و حفاظت از سطوح دیگر زیرلایه بدون پوشش محافظ از اکسیداسیون می باشد. بعد از فرآیند آماده سازی، تمام نمونه ها جهت انجام عملیات اکسیداسیون همدمما در کوره المنتی مدل اکسایتون ۱۵۰۰ با نرخ گرمایش $30^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار داده شدند. جهت توزین وزن پوشش نمونه های اکسید شده، از ترازوی دیجیتالی مدل OHAUS - Discovery استفاده شد. دقت اندازه گیری این ترازو تا یک صد هزارم گرم می باشد. به منظور مشخصه یابی از سطح پوشش نمونه ها در زمان های مختلف فرآیند اکسیداسیون همدمما، از میکروسکوپ SEM مجهز به سیستم آنالیز عنصری EDX مدل PHILIPS XL30 و همچنین جهت فاز یابی سطح پوشش نمونه ها از دستگاه XRD مدل PHILIPS استفاده شد.



شکل (۳): الگوی XRD پودر آلیاژی پایه کبالت (CoNiCrAlY Amdry 9954)

تفنگ به سمت سطح زیرلایه پرتاب می شوند. ساختار سطح پوشش اعمالی به نوع فرآیند پاشش حرارتی وابسته می باشد [۳۴]. پوشش های HVOF دارای ساختاری پیوسته و میزان تخلخل پایین و مقدار اکسیدهای اندک و پیوند محکم با زیرلایه می باشد [۳۴].



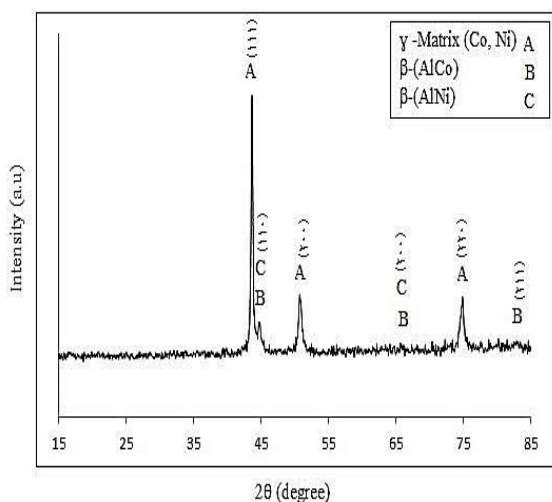
شکل (۴): ریزساختار سطح پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF

در شکل ۵ تصویر BSE SEM سطح مقطع پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، ضخامت پوشش

اتصال مناسب و قابل قبول پوشش به زیرلایه در فصل مشترک مشهود می باشد. ریچر و همکاران [۳۳] در تحقیقی میزان تخلخل و اکسید پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF، APS و CGDS بررسی کردند. از نتایج مشخص است که میزان تخلخل این پوشش با فرآیند پاشش حرارتی HVOF، نصف تخلخل اعمال این پوشش با فرآیند CGDS می باشد که نشان دهنده ی متراکم شدن پوشش در حین فرآیند پاشش می باشد. اما میزان اکسید در این پوشش بیشتر از پوشش اعمالی با فرآیند CGDS می باشد که نشان دهنده بالا بودن دما و میزان اکسیژن فرآیند پاشش حرارتی HVOF می باشد [۳۳].

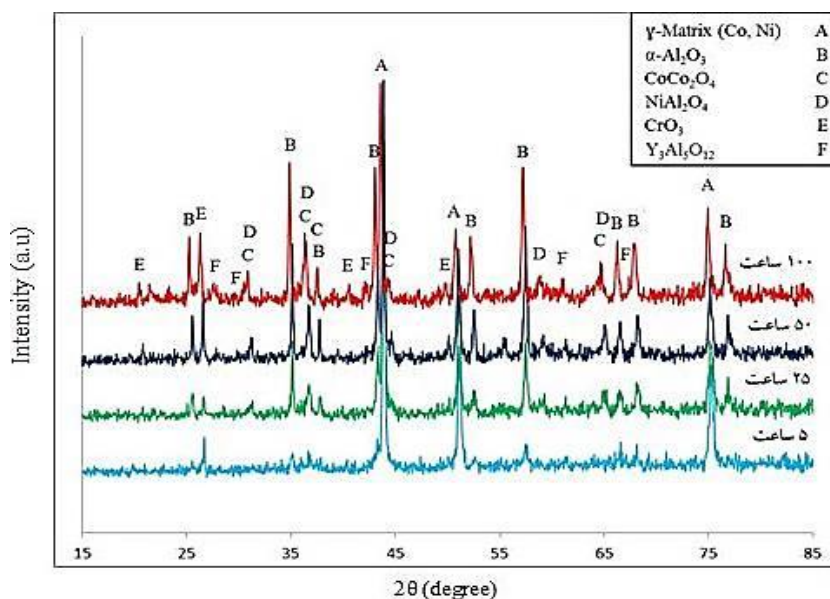
در شکل ۴ تصویر SEM سطح پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF نشان داده شده است. همانطور که مشخص است ذرات پودری ذوب شده و نیمه ذوب در پوشش وجود دارد. این نوع پوشش نشان دهنده ی سطحی زبر و خشن به دلیل وجود ذرات پودری ذوب شده و نیمه ذوب مختلف می باشد. ذرات پودری با سرعت مافوق صوت حدود ۸۰۰ m/s و دمای خیلی بالا حدود ۴۵۰۰°C از لوله ی

دلیل این مقدار کاهش، انحلال فاز β در زمینه γ به علت تغییر شکل پلاستیکی شدید ذرات به محض به هم فشرده شدن در حین فرآیند پاشش حرارتی می باشد [۳۲].



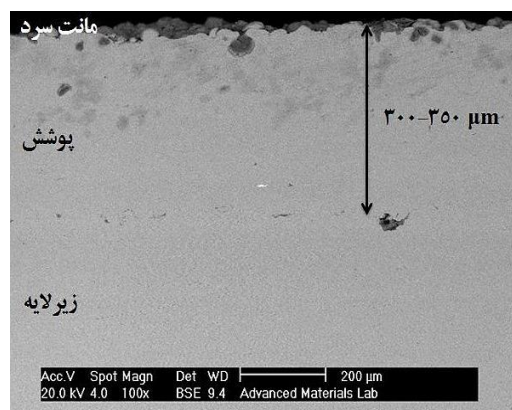
شکل (۶): الگوی XRD پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF

شکل ۷ نشان دهنده آنالیز XRD پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف می باشد که حضور فاز زمینه γ و تشکیل فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ که همان لایه TGO است، مشاهده می شود.



شکل (۷): الگوی XRD پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف

CoNiCrAlY $300\text{--}350\ \mu\text{m}$ می باشد. این نوع پوشش با میزان تخلخل پایین و عاری از هرگونه ترک است. شکل ۶ الگوی XRD پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF می باشد که نشان دهنده فاز γ زمینه که شامل (Co, Ni) و فاز β که شامل محلول جامد CoAl و NiAl می باشد. مقدار فازهای موجود در این نوع پوشش با مقدار فازهای موجود در پودر اولیه CoNiCrAlY متفاوت می باشد. در الگوی XRD کاهش مقدار فاز β که شامل محلول جامد CoAl و NiAl مشهود است.



شکل (۵): تصویر BSE SEM سطح مقطع پوشش CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF

دارد. در زمان ۲۵ ساعت فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به همراه ترکیبی از فازهای CoCo_2O_4 و NiAl_2O_4 و CrO_3 به روی سطح پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C وجود دارد. در زمان ۵۰ ساعت علاوه بر فازهای فوق، ترکیب $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ شروع به شکل گیری می کند. آنالیز EDX ناحیه B نشان دهنده فاز γ زمینه به همراه ترکیبی از فازهای CoCo_2O_4 و NiAl_2O_4 و CrO_3 به روی سطح پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف می باشد که با الگوی XRD مطابقت دارد.

جدول (۳): نتایج آنالیز EDS ناحیه A در سطح پوشش CoNiCrAlY

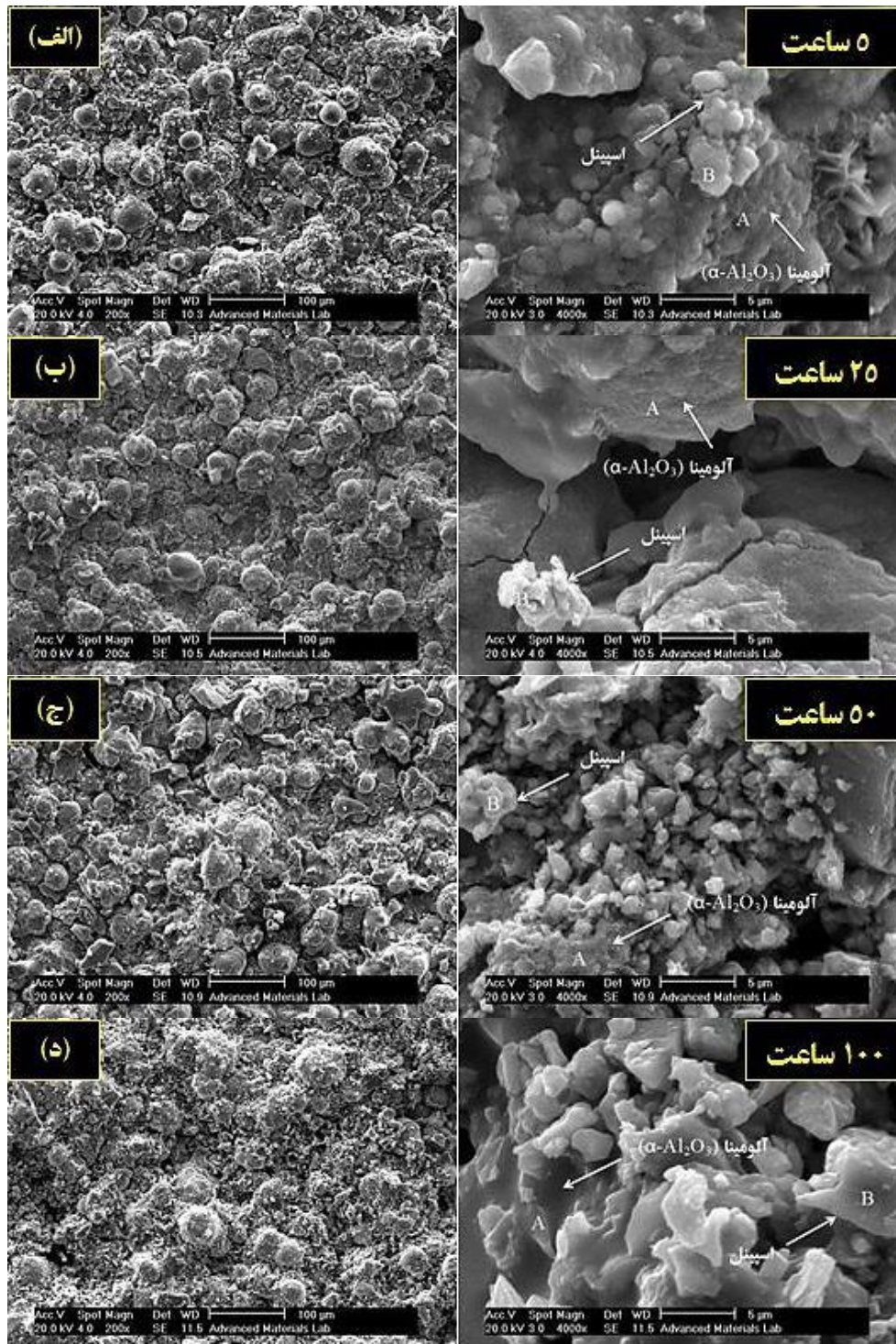
نوع عنصر	زمان اکسیداسیون (hr)			
	۵	۲۵	۵۰	۱۰۰
اکسیژن	۵۱/۰۹	۳۱/۹۵	۱۹/۹۵	۳۷/۵۹
آلومینیوم	۴۸/۹۱	۲۴/۳۶	۴۲/۴۲	۴۱/۴۱
کبالت	۰	۱۱/۰۷	۱۹/۷۲	۱۰/۵۳
نیکل	۰	۱۸/۳۶	۱۳/۰۹	۶/۲۷
کروم	۰	۱۴/۲۶	۳/۶۶	۲/۸۴
ایتیریم	۰	۰	۱/۱۶	۱/۳۶
مجموع (wt %)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

جدول (۴): نتایج آنالیز EDS ناحیه B در سطح پوشش CoNiCrAlY

نوع عنصر	زمان اکسیداسیون (hr)			
	۵	۲۵	۵۰	۱۰۰
اکسیژن	۱۰/۵۸	۴/۶۳	۷/۶۱	۱۰/۱۲
آلومینیوم	۴۰/۴۰	۵/۵۹	۶/۰۵	۷/۵۴
کبالت	۲۲/۷۳	۳۹/۸۷	۳۷/۸۲	۳۶/۸۵
نیکل	۱۴/۶۹	۲۸/۵۰	۲۶/۷۸	۲۳/۶۹
کروم	۱۱/۶۰	۲۱/۴۱	۲۱/۷۴	۲۱/۷۹
ایتیریم	۰	۰	۰	۰
مجموع (wt %)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

علاوه بر فازهای گفته شده، تشکیل مقدار اندکی از فازهای CoCo_2O_4 و NiAl_2O_4 و CrO_3 در سطح لایه مشهود می باشد. آلومینیوم مورد نیاز جهت تشکیل لایه TGO از فاز β موجود در پوشش که شامل محلول جامد CoAl و NiAl می باشد، تأمین می شود. مقدار فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا همان لایه TGO با افزایش زمان اکسیداسیون، افزایش می یابد. در این زمان مقدار فازهای تشکیل شده روی سطح پوشش مانند CoCo_2O_4 و NiAl_2O_4 و CrO_3 افزایش می یابد. در زمان ۵۰ ساعت با افزایش ضخامت لایه TGO و کاهش نفوذ اکسیژن به سطح پوشش، مقدار فازهای تشکیل شده به روی سطح پوشش مانند CoCo_2O_4 و NiAl_2O_4 و CrO_3 نسبت به زمان های قبلی از نرخ رشد کمتری برخوردار است. به علاوه فاز اکسیدی ایتیریم آلومینیوم گارنت $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) در این زمان در حال شکل گیری است. در مدت زمان ۱۰۰ ساعت شدت فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با افزایش ضخامت لایه TGO به حداکثر مقدار خود می رسد. از طرفی شدت فاز اکسیدی ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG) در این زمان نسبت به زمان ۵۰ ساعت افزایش یافته است. تصویر SEM سطح پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف در شکل ۸ با دو بزرگنمایی نشان داده شده است. همانطور که مشخص است دو نوع ناحیه A و B به ترتیب فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و ترکیبات اسپینلی به روی سطح وجود دارد که با نتایج آنالیز XRD پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف مطابقت دارد. با افزایش زمان اکسیداسیون، جوانه زنی و رشد پوسته اکسیدی افزایش می یابد. در زمان ۱۰۰ ساعت سطح نمونه مورد نظر به خوبی اکسید شده است و نواحی A و B به حداکثر مقدار خود رسیده اند.

جدول های ۳ و ۴ نشان دهنده نتایج آنالیز EDX دو ناحیه A و B در سطح پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان های مختلف می باشد. از نتایج آنالیز EDX ناحیه A نتیجه می شود که فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روی سطح پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در دمای 1100°C در زمان ۵ ساعت در حال جوانه زنی و رشد می باشد که با الگوی XRD مطابقت



شکل (۸): تصویر SEM سطح پوشش اکسید شده در دمای ۱۱۰۰ °C در زمان های مختلف در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۴۰۰۰ برابر

به روی لایه میانی تشکیل می شود [۳۶-۳۷]. از طرفی این لایه متشکل از Al_2O_3 که دارای نرخ رشد سهمی وار می باشد. رشد لایه TGO در پوشش های سد حرارتی (TBCs) در دماهای بالا،

همانطور که قبلاً اشاره شد نفوذ اکسیژن از لایه سرامیکی به سمت لایه میانی در دماهای بالا انجام می شود [۳۵]. در این حالت یک پوسته ی اکسیدی به نام لایه اکسید حرارتی (TGO)

قادر به تشکیل می باشند. اسپینل های (Ni/Cr)-O که معمولاً ترکیباتی در داخل لایه میانی محسوب می شوند به شکل های $NiCrO_4$ و $NiCr_2O_4$ باعث افزایش سریع حجم و در نتیجه ایجاد تنش های موضعی در فصل مشترک لایه سرامیکی و لایه میانی خواهند شد [۴۳]. با تشکیل لایه Al_2O_3 که همان لایه TGO خالص بر روی سطح پوشش می باشد، نفوذپذیری اکسیژن به سمت پوشش کاسته می شود و منجر به کاهش نرخ رشد لایه TGO در زمان های طولانی تر از اکسیداسیون خواهد شد. رشد $Ni(Cr,Al)_2O_4$ (اسپینل) و NiO به روی سطح لایه اکسید حرارتی (Al_2O_3) در پوشش های سد حرارتی TBCs در حین سرویس به دوام پوشش های TBC تأثیر می گذارد. همانطور که قبلاً ذکر شد لایه پیوسته TGO می تواند به عنوان یک سد نفوذ قوی برای اکسیژن در حین سرویس عمل کند. هنگامی که لایه TGO تشکیل شد، فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک لایه TGO و پوشش کاهش پیدا می کند. انواع واکنش های تشکیل اکسیدهای مخلوط مضر عبارتند از [۴۴-۴۶]:

جدول (۵): انواع واکنش های تشکیل اکسیدهای مخلوط مضر

واکنش دهنده ها	محصولات
$2Al + (3/2)O_2$	Al_2O_3
$4AlCo + 3O_2$	$2Al_2O_3 + 4Co$
$Cr + (3/2)O_2$	CrO_3
$Ni + (1/2)O_2$	NiO
$NiO + Al_2O_3$	$NiAl_2O_4$
$(3/2)Y_2O_3 + 5/2(Al_2)O_3$	$Y_3Al_5O_{12}$
$3YAlO_3 + Al_2O_3$	$Y_3Al_5O_{12}$
$2Co + (3/2)O_2$	Co_2O_3
$Co + (1/2)O_2$	CoO
$CoO + Co_2O_3$	$CoCo_2O_4$

رشد لایه TGO به دمای اکسیداسیون و دمای استحاله تشکیل فازهای کریستالی γ به θ به α با افزایش دما بستگی دارد [۳۵].

فاکتور اصلی دوام و بقا این سیستم می باشد [۳۸]. در گزارش های قبلی آمده است که خوشه های $Ni(Cr,Al)_2O_4$ (اسپینل یا CS) و NiO در فصل مشترک لایه سرامیکی و لایه Al_2O_3 در پوشش های TBC اعمال شده با فرآیند پاشش APS در دماهای بالاتر از $1000^\circ C$ تشکیل شده است [۳۸]. این اکسیدهای مخلوط مضر، مکانی برای جوانه زنی ترک می باشند که منجر به رشد آنها به سمت لایه سرامیکی می شوند و در نهایت باعث تخریب پوشش TBC از روی لایه میانی می شود [۳۹]. از طرفی این اکسیدها برای دوام و پایداری پوشش های TBC مضر هستند، زیرا با افزایش حجم موضعی همراه هستند که باعث تشکیل تنش های عمودی در فصل مشترک لایه سرامیکی و لایه TGO می شود [۳۹-۴۰]. همچنین تشکیل ترک در اسپینل به طور گسترده باعث کاهش چقرمگی شکست این اکسید در مقایسه با لایه TGO خالص یا همان آلومینا می شود [۴۱].

انواع اکسیدهای مخلوط مضر عبارتند از [۴۰]:

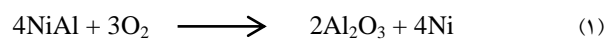
(۱) $(Cr,Al)_2O_3$ یا کروما

(۲) $Ni(Cr,Al)_2O_4$ یا اسپینل (CS)

(۳) NiO یا نیکلا

(۴) $NiO, (Cr,Al)_2O_3, Ni(Cr,Al)_2O_4$ یا CSN

لایه TGO متشکل از پوسته اکسیدی پیوسته Al_2O_3 می باشد که می تواند در دماهای کاری سرویس به عنوان یک سد نفوذ در قبال تشکیل اکسیدهای مخلوط مضر عمل کند و همچنین از زیرلایه در قبال اکسیداسیون دما بالا در شرایط محیط کاری محافظت به عمل آورد [۴۲]. از طرف دیگر نفوذ اکسیژن به لایه میانی منجر به استحاله ی فازهای غنی از کروم و نیکل به فازهای اکسیدی (Ni/Cr)-O می شود [۴۳]. فاز $\beta(NiAl)$ در پوشش MCrAlY طبق رابطه ۱ منجر به تشکیل فاز Al_2O_3 می شود [۳۹]:



بنابراین فاز β از آلومینیوم در حین فرآیند اکسیداسیون تهی می شود. در ادامه اکسیدهای (Ni/Cr)-O در نواحی تهی از آلومینیوم

در حقیقت نرخ رشد اکسید سهمی وار می باشد و از رابطه ۲
 پیروی می کند [۴۷]:
 $(\Delta m/A)^2 = Kp \times t$ (۲)
 در رابطه بالا:
 Δm = تغییرات وزن بر حسب gr
 A = مساحت سطح اکسید شده بر حسب cm^2
 t = زمان اکسیداسیون بر حسب s
 Kp = ثابت سرعت اکسیداسیون بر حسب $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

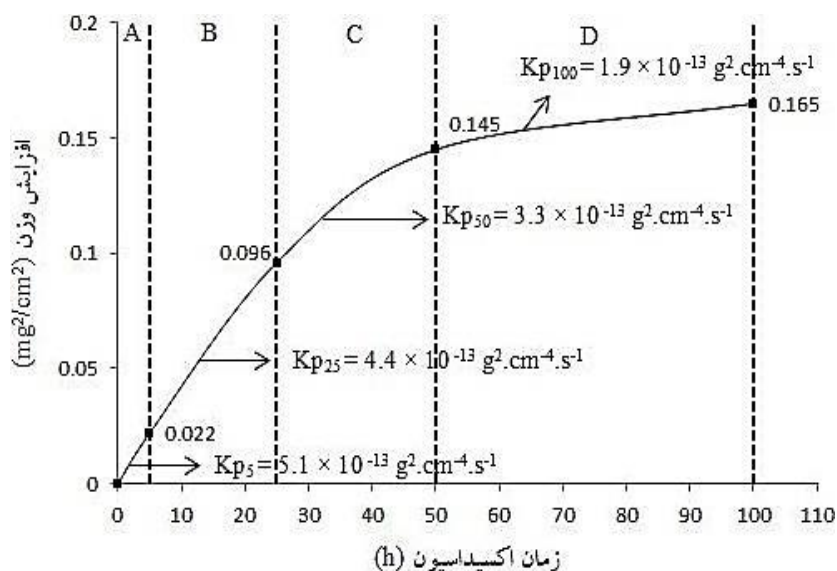
در جدول ۶ ثابت سرعت اکسیداسیون (Kp) پوشش
 CoNiCrAlY اکسید شده در دمای $1100^\circ C$ در زمان های
 مختلف یا استفاده از مقدار پارامترهای استفاده شده در رابطه ۲
 نشان داده شده است.

جدول (۶): ثابت سرعت اکسیداسیون (Kp) پوشش CoNiCrAlY

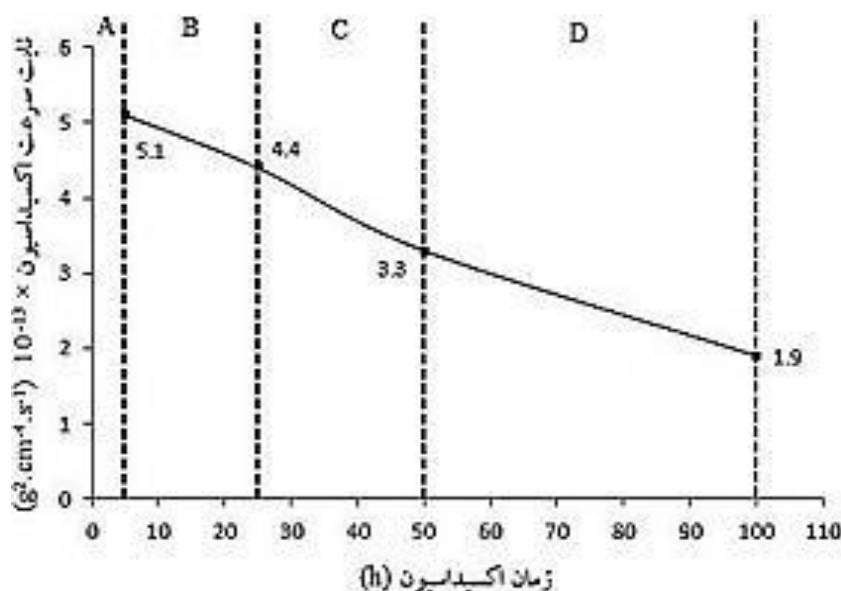
زمان اکسیداسیون (S)	۱۸۰۰۰	۹۰۰۰۰	۱۸۰۰۰	۳۶۰۰۰۰
دمای اکسیداسیون ($^\circ C$)	۱۱۰۰	۱۱۰۰	۱۱۰۰	۱۱۰۰
مساحت سطح اکسید شده (cm^2)	۲/۴۰	۲/۴۰	۲/۴۰	۲/۴۰
تغییرات وزن (gr)	۰/۰۰۰۲۳	۰/۰۰۰۴۸	۰/۰۰۰۵۹	۰/۰۰۰۶۳
ثابت سرعت اکسیداسیون ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	$5/1 \times 10^{-13}$	$4/4 \times 10^{-13}$	$3/3 \times 10^{-13}$	$1/9 \times 10^{-13}$

سرعت اکسیداسیون به کمترین مقدار خود می رسد. میانگین
 ثابت سرعت اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY اکسید شده در
 دمای $1100^\circ C$ ، $1.9 \times 10^{-13} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ می باشد.

بر طبق نمودار شکل ۹ در ناحیه A با توجه به شیب تند منحنی،
 ثابت سرعت اکسیداسیون در بالاترین مقدار خود قرار دارد.
 همانطور که مشخص است با افزایش زمان اکسیداسیون و بر طبق
 قانون سرعت اکسیداسیون سهمی وار، ثابت سرعت اکسیداسیون
 کاهش می یابد (شکل ۱۰). به طوری که در ناحیه D ثابت



شکل (۹): نمودار ثابت سرعت اکسیداسیون (Kp) پوشش اکسید شده در دمای $1100^\circ C$ در زمان های مختلف



شکل (۱۰): نمودار کاهش ثابت سرعت اکسیداسیون (Kp) پوشش اکسید شده در دمای ۱۱۰۰ °C در زمان های مختلف

۴- نتیجه گیری

۱- در آغاز واکنش هنگامی که لایه TGO تشکیل می شود و خیلی نازک است، نفوذ آلومینیوم از طریق لایه TGO سریع می باشد. به عبارت دیگر اکتیویته آلومینیوم در فصل مشترک لایه TGO و گاز به واسطه نفوذ در داخل لایه TGO بالا می باشد. با پیشرفت واکنش با سرعت ثابت، ضخامت لایه TGO ضخیم تر می شود و در همان زمان اکتیویته آلومینیوم در فصل مشترک لایه TGO و گاز شروع به کاهش می کند.

۲- عامل کنترل کننده سرعت فرآیند اکسیداسیون، نفوذ یون های اکسیژن و آلومینیوم در لایه پوسته اکسیدی می باشد.

۳- هنگامی که اکسیداسیون پوشش به مرحله ای می رسد که نفوذ یونی کنترل کننده سرعت واکنش باشد، قانون سرعت سهمی مطرح می گردد. سرعت فرآیند اکسیداسیون با زمان بر اساس قانون سرعت سهمی وار کاهش می یابد.

۴- عامل اصلی تشکیل لایه TGO با ساختار $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ، اکسیداسیون آلومینیوم موجود در فازهای محلول جامد CoAl و NiAl می باشد.

۵- در مراحل اولیه فرآیند اکسیداسیون، حضور آلومینا $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ به خوبی بر روی سطح پوشش مشهود است. در ادامه فرآیند اکسیداسیون، اسپنیل های NiAl_2O_4 و CoCo_2O_4 به

وسیله فرآیند جوانه زنی و رشد تشکیل می شوند. به طوری که ریزساختار آنها در زمان ۱۰۰ ساعت در مقایسه با زمان ۵ ساعت دارای سطحی زبر و خشن تر بوده و همچنین مقدار آنها با ازدیاد همراه است.

۶- برای زمان های بالاتر از ۲۵ ساعت، نرخ رشد ثابت و به حالت پایدار می رسد. این بدین معنی است که در مراحل اولیه فرآیند اکسیداسیون، اکسیدهای بدون محافظ به سرعت تشکیل می شوند. با افزایش زمان اکسیداسیون، اکسیدهای مضر CrO_3 و NiAl_2O_4 و CoCo_2O_4 به روی سطح لایه TGO در دمای ۱۱۰۰°C در زمان ۱۰۰ ساعت تشکیل می شوند.

۷- با افزایش زمان اکسیداسیون و بر طبق قانون سرعت اکسیداسیون سهمی وار، ثابت سرعت اکسیداسیون کاهش می یابد. به طوری که در ناحیه A با توجه به شیب تند منحنی، ثابت سرعت اکسیداسیون در بالاترین مقدار خود قرار دارد و در ناحیه D ثابت سرعت اکسیداسیون به کمترین مقدار خود می رسد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از مدیریت محترم شرکت پلاسماتک سپاهان جناب آقای مهندس احسان ثابت پور و مدیر بخش تحقیق و توسعه جناب آقای مهندس رضا رفیعی که در مراحل انجام این تحقیق،

- Coatings Technology, Vol. 204, pp. 2499–250, 2010.
- [12] A. Fossati, M. Di Ferdinando, A. Lavacchi, U. Bardi, C. Giolli & A. Scrivani, "Improvement of the isothermal oxidation resistance of CoNiCrAlY coating sprayed by High Velocity Oxygen Fuel". Surface & Coatings Technology, Vol. 204, pp. 3723–3728, 2010.
- [13] E. Lugscheider, C. Herbst & L. Zhao, "Parameter studies on high velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings", Surf. Coat. Technol, Vol. 108–109, pp. 16–23, 1998.
- [14] W. Brandl, D. Toma & H. J. Grabke, "The characteristics of alumina scales formed on HVOF sprayed MCrAlY coatings", Surf. Coat. Technol. Vol. 108–109, pp. 10–15, 1998.
- [15] J. A. Haynes, E. D. Rigney, M. K. Ferber & W. D. Porter, Surf. Coat. Technol, Vol. 102, pp. 86–87, 1996.
- [16] E. A. G. Shillington & D. R. Clarke, Acta Mater, Vol. 47, pp. 1297, 1999.
- [17] Rabiei & A. G. Evans, Acta Mater, Vol. 48, pp. 3963, 2000.
- [18] C. H. Lee, H. K. Kim, H. S. Choi & H. S. Ahn, Surf. Coat. Technol, Vol. 124, pp. 1, 2000.
- [19] L. Ajdelsztajn, J.A. Picas, G.E. Kim, F.L. Bastian, J. Schoenung, V. Provenzano, Mater. Sci. Eng. A 338, 33, 2002.
- [20] W. R. Chen, X. Wu, P. C. Patnaik & J. P. Immarigeon, "Proceedings from the 1st International Surface Engineering Congress and the 13th IFHTSE Congress", Columbus, Ohio, Vol. 535, 2002.
- [21] R. A. Miller & C. E. Lowell, "Thin Solid Films 95", pp. 265, 1982.
- [22] M. A. Gedwill, "Improved Bond Coat Coatings for Use with Thermal Barrier Coatings", NASA TM-81567, 1980.
- [23] R. A. Miller, "High Temperature Protective Coatings", pp. 293, 1982.
- [24] W. Brandl, H. J. Grabke, D. Toma & J. Krüger, Surf. Coat. Technol, Vol. 41, pp. 86–87, 1996.
- نویسندگان را یاری نموده اند، سپاسگزاری می نمایند. همچنین از مرکز تحقیقات مواد پیشرفته دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد جهت انجام کلیه آزمایش های مربوطه تشکر و قدردانی می گردد.
- ### ۶- مراجع
- [1] T. Mori, S. Kuroda, H. Murakami, H. Katanoda, Y. Sakamoto & S. Newman, "Effects of initial oxidation on β phase depletion and oxidation of CoNiCrAlY bond coatings fabricated by warm spray and HVOF processes", Surface & Coatings Technology, Vol. 221, pp. 59–69, 2013.
- [2] PK. Wright & AG. Evans, "Mechanisms governing the performance of thermal barrier coating", Curr Opin Solid State Mater Sci, Vol. 4, pp. 255–65, 1999.
- [3] D. Bhattacharyya, M. Targa & JR. Nicholls, Surf Eng, Vol. 28, No. 2, pp. 122–8, 2012.
- [4] W. Brandl, H. J. Grabke, D. Toma, J. Krüger, Surf. Coat. Technol, Vol. 41, pp. 86–87, 1996.
- [5] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier & F. S. Pettit, Prog. Mater. Sci, Vol. 46, pp. 505, 2001.
- [6] E. A. G. Shillington & D. R. Clarke, Acta Mater, Vol. 47, pp. 1297, 1999.
- [7] D. R. Clarke & S. R. Phillpot, Mater. Today, Vol. 8, pp. 22, 2005.
- [8] W. Brandl, H. J. Grabke, D. Toma, J. Krüger, Surf. Coat. Technol, Vol. 41, pp. 86–87, 1996.
- [9] L. Ajdelsztajn, J. A. Picas, G. E. Kim, F. L. Bastian, J. Schoenung, V. Provenzano, Mater. Sci. Eng, Vol. 338A, pp. 33, 2002.
- [10] P. Y. Hou & J. Am. Ceram. Soc, Vol. 86, pp. 660, 2003.
- [11] M. Di Ferdinando, A. Fossati, A. Lavacchi, U. Bardi, F. Borgioli, C. Borri, C. Giolli & A. Scrivani, "Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed", vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats, Surface &

- coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 150, pp. 297–308, 2002.
- [38] W. R. Chen, X. Wu, D. Dudzinski & P. C. Patnaik, “Modification of oxide layer in plasma-sprayed thermal barrier coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 5863–5868, 2006.
- [39] Rabiei & A. G. Evans, “Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings”, *Acta Materiala*, Vol. 48, pp. 3963–3976, 2000.
- [40] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple & P. C. Patnaik, “Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 197, pp. 109–115, 2005.
- [41] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier & F. S. Pettit, “Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coating”, *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 505–553, 2001.
- [42] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, R. S. Lima & P. C. Patnaik, “Pre-oxidation and TGO growth behavior of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3787–3796, 2008.
- [43] M. Saremi, A. Afrasiabi & A. Kobayashi, “Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3233–3238, 2008.
- [44] M. Daroonparvar, M. Sakhawat, H. Muhammad Azizi & M. Yajid, “The role of formation of continues thermally grown oxide layer on the nanostructured NiCrAlY bond coat during thermal exposure in air”, *Applied Surface Science*, Vol. 261, pp. 287–297, 2012.
- [45] M. Daroonparvar, M. Azizi, M. Yajid, N. M. Yusof, S. Farahany, M. Sakhawat Hussain, H. R. Bakhsheshi Rad, Z. Valefi & A. Abdolahi, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 23, pp. 1322–1333, 2013.
- [46] L. Ajdelsztajn, J. A. Picas, G. E. Kim, F. L. Bastian, J. Schoenung & V. Provenzano, “Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 338, pp. 33–43, 2002.
- [25] J. A. Haynes, M. K. Ferber, W. D. Porter & E. D. Rigney, *Oxid. Met.*, Vol. 52, pp. 31, 1999.
- [26] K. S. Chan & N. S. Cheruvu, “GT2004-53383, Proceedings of ASME Turbo Expo 2004”, Power for Land, Sea, and Air, Vienna, Austria, 2004.
- [27] S. M. Meier, D. M. Nissley & K. D. Sheffler, “ASME 91-GT-40”, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Orlando, FL, 1991.
- [28] Kh. G. Schmitt-Thomas, M. Hertter, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 84, pp. 120–121, 1999.
- [29] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple & P. C. Patnaik, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 197, pp. 109, 2005.
- [30] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple & P. C. Patnaik, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, pp. 1074, 2006.
- [31] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy & P. C. Patnaik, TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 2677–2683, 2008.
- [32] A. S. Khanna & W. S. Ratho, “Development of CoNiCrAlY oxidation resistant hard coatings Materials”, using high velocity oxy fuel and cold spray techniques. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard*, Vol. 49, pp. 374–382, 2015.
- [33] P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais & B. Jodoin, “Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying. *Surface & Coatings Technology*”, Vol. 204, pp. 3962–3974, 2010.
- [34] Available from: URL: <http://www.sulzer.com>, Last visit June, info@sulzermetco.com, 2014.
- [35] A. C. Fox & T. W. Clyne, “Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, pp. 311–321, 2004.
- [36] D. Strauss, U. G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens & W. J. Quaddakers, “Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD-TBC”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 135, pp. 196–201, 2001.
- [37] H. Choi, B. Yoon, H. Kim & C. Lee, “Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond

[47] J. J. Moore, "Chemical Metallurgy", Butterworth and Co, 1981.

۲- پی نوشت

- [1] Thermal Barrier Coatings
- [2] Bondcoat
- [3] Topcoat
- [4] Ytria-Stabilized Zirconia
- [5] Thermally Growth Oxide
- [6] Vacuum Plasma Spray
- [7] Atmospheric Plasma Spray
- [8] Low Pressure Plasma Spray
- [9] High Velocity Oxy-Fuel
- [10] Yttrium Aluminum Garnet