فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir رفتار شوک حرارتی پوششهای سد حرارتی YSZ/ مولایت و پوشش گرادیانی /YSZ مولایت بر روی سوپر آلیاژ پایه نيكل تهيه شده با روش اسيري يلاسمايي (APS)

> نادر سلطانی'، ایمان مباشر پور آ*، اسماعیل صلاحی ، علی صداقت آهنگری ً ۱ - کارشناس ارشد، یژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران. ۲- استادیار، یژوهشکده سرامیک، یژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران. ۳- استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

> > ۴- استادیار، یژوهشکده سرامیک، یژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

mobasherpour@gmail.com*

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|--------------------------------|---|
| دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۵ | در این پژوهش رفتار شوک حرارتی، سه نوع پوشش سد حرارتی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)، پوشش لایهای زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و |
| پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۱۸ | پوشش مولایت (YSZ/Mullie) و پوشش گرادیانی از زیر کونیای پایدار شده با ایتریا و مولایت (YSZ/Mullie) بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل اینکونل |
| کلید واژگان: | ۷۳۸ کم کربن به همراه لایه میانی پوشش داده شده با روش اسپری پلاسمایی مقایسه شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش |
| پوششهای سد حرارتی | اشعه ایکس (XRD)، بررسی ریزساختار و آنالیز فازی انجام شد. درصد تخلخل و شوک پذیری پوشش،ها در دمای °C۱۱۰۰ مورد بررسی و مقایسه قرار |
| سوپر آلياژ پايه نيكل | گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مولایت بهصورت لایهای و گرادیانی بر روی پوشش YSZ از میزان حفرات و تخلخل ها کاسته میشود که این پدیده |
| اسپری پلاسما | به علت افزایش مقادیر ذرات ذوب شده مولایت میباشد. درصد تخلخل مربوط به پوشش لایهای و گرادیانی از مولایت به ترتیب برابر با ۸ و ۳/۵ درصد به |
| مولايت | دست آمد. با استفاده از نتایج آزمون شوک حرارتی مشخص شد طول عمر پوشش لایهای از مولایت از پوشش گرادیانی مولایت و پوشش YSZ بیشتر |
| زیرکونیای پایدار شده با ایتریا | است. بیشینه طول عمر پوشش لایهای از مولایت هفتاد سیکل ده دقیقهای در کوره با دمای ^C ۱۱۰۰ ثبت شد. در شرایط آزمون شوک حرارتی طول عمر |
| | پوششهای گرادیانی و YSZ به ترتیب ۶۰ و ۲۵ سیکل اندازه گیری شد. پوششهای گرادیانی از مولایت در شوک حرارتی درصد انقباض بیشتری را |
| | نسبت به یو شش لایه ای مو لایت از خود نشان دادند. |

Thermal Shock Behavior of Thermal Barrier Coatings YSZ, YSZ/Mullite and Gradient Coating YSZ/Mullite on Nickel Base Super Alloy Prepared by Plasma Spray (APS) Method

Nader Soltani¹, Iman Mobasherpour^{**}, Esmail Salahi^r, Ali Sedaghat Ahangary^{*}

- 1- MA, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.
- Y- Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.
- *- Professor, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.
- F-Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center, Karaj, Alboorz, Iran.
- * mobasherpour@gmail.com

| | Article Information | Abstract |
|--------------------------------------|---------------------|--|
| Original Research Paper Dor: Y | | In this research, thermal shock behavior, three types of yttria-stabilized zirconia (YSZ), yttria-stabilized zirconia and mullite coating (YSZ/Mullite) and gradient coating of yttria-stabilized zirconia and mullite (YSZ/Mullite) thermal barrier coatings on Inconel VTA low |
| | | carbon nickel base superalloy along with bond coated by plasma spray method was compared. Using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), microstructure and phase analysis were done. |
| | | The percentage of porosity and thermal shock of coatings at $\mathcal{W}{\boldsymbol{\cdot}}{\boldsymbol{\cdot}} \Box C$ |
| | _ | temperature was investigated and compared. The results showed that with the increase of mullite in layer and gradient on YSZ coatings, the |
| | | |

Please cite this article using:

Nader Soltani, Iman Mobasherpour, Esmail Salahi, Ali Sedaghat Ahangary, Thermal Shock Behavior of Thermal Barrier Coatings YSZ, YSZ/Mullite and Gradient Coating YSZ/Mullite on Nickel Base Super Alloy Prepared by Plasma Spray (APS) Method, New Process in Material Engineering, Y-YP, IV(P), 1-11.

مقاله يژوهشي

number of holes and porosity decreases, which is due to the increase in the amount of melted mullite particles. The percentage of porosity related to layer and gradient coating of mullite was obtained as A and

 $\mathfrak{r}.\mathfrak{d}$ respectively. Using the results of the thermal shock test, it was

determined that the lifetime of the mullite layer coating is longer than the mullite gradient coating and the YSZ coating. The maximum lifespan of the layered coating of mullite was recorded as V \cdot cycles of

) \cdot minutes in a furnace with a temperature of)) $\cdot \cdot \Box C.$ The gradient

coatings of mullite showed a higher percentage of shrinkage in thermal shock than the layered mullite coating.

Keywords: Thermal Barrier Coatings Nickel-Based Super Alloy Plasma Spray Mullite YSZ

۱- مقدمه

یکی از مشکلات اصلی قطعات صنعتی کاربرد آنها در دماهای بالا می باشد. پر کاربردترین روش جلوگیری از تخریب مواد در دماهای بالا، پوشش دهمی آلیاژهای مورد استفاده میباشد. اعمال این نوع پوشش ها مانند پوشش های سد حرارتي موجب بهبود خواص شيميايي، مكانيكي و حتى حرارتی سطح آلیاژها میشود. امروزه استفاده از پوشش های سد حرارتی زیر کونیای پایدار شده با ایتریا (۷٪-۸٪ - ۲٬۰۵۳ ZrO_r) در بسیاری از قطعاتی که نیازمند تحمل دمایی بالا میباشند کاربرد دارند. پوششهای سد حرارتی با هدایت حرارتي كمتر، عايق حرارتي در سطوح فلزي ايجاد مي كننـد که دمای سطح فلز و شارش گرما به داخل فلز را کاهش میدهند با استفاده از این پوششها امکان افزایش دمای فرايند به ميزان C°۱۰۰-۱۵۰ بدون افزايش دماي زيرلايه، وجود دارد [۱-۳]. در دماهای بالاتر از C°۱۲۰۰۰ پوشش های سد حرارتي زيركونياي پايدار شده با ايتريا دچار تغييرات فازى نامطلوب مي شوند. اين تغيير فازها سبب ايجاد ترك در لايه بالايي يوشش مي شود تحقيقات اخير براي يافتن جایگزین زیر کونیای پایدار شده با ایتریا موجب شناسایی بسیاری از سرامیکهای جدید شده است [۴].

سرامیکهای جدید دارای عملکرد مناسب در دمای بالای C^o۱۲۰۰^oC و چقرمگی پایین نسبت به زیر کونیای پایدار شده با ایتریا هستند؛ اما مشکل اصلی این سرامیکها این است که این مواد دارای غلظت بالایی از یون اکسیژن می باشند که موجب لایه لایه شدن پوشش می شود که نیاز است در این گونه پوشش ها از ضد اکسایش ها استفاده گردد. در شرایط کاری پوشش های سد حرارتی در توربین ها، شوک های حرارتی، اکسیداسیون و خوردگی داغ ناشی از روشن و خاموش شدن توربین، دمای بالا و ناخالصی های خورنده مانند وانادیوم و سدیم که در سوخت وجود دارد می تواند بسیار مخرب نیز باشد همچنین به علت نابرابری ضریب انبساط حرارتی بین لایه فلزی و لایه سرامیکی ایجاد تنش های باقی مانده می تواند منجر به تقلیل خواص مکانیکی و تسریع خوردگی داغ شود [۵-۷]. به منظور کاهش تنش های

باقیمانده محققان روش هایی را به منظور کاهش اختلاف ضریب انبساط حرارتی لایه فلزی و لایه سرامیکی را مطرح کردند که یکی از راه کارها اعمال پوشش های گرادیانی میباشد [۵].

یکی از مهم ترین مواد مورد استفاده در پوشش های سد حرارتی مولایت میباشد. مولایت ترکیبی از آلومینیوم و سیلیکات با فرمول ۳۸۱٬۰۵۳-۳۹۱ است که در دسته دير گدازهاي آلومينيو - سيليكاتي قرار مي گيرد. چگالي كم همراه با خواص مكانيكي از قبيل پايداري حرارتي بالا، ضریب هدایت گرمایی کم و مقاومت در برابر اکسایش و خوردگی و رفتار خزشی مطلوب باعث کاربرد این مواد در دماهای بالا شده است [۸-۹]. یکی از مهم ترین مشکلات استفاده از مولایت این است که این مواد دچار تبلور و انقباض حجم در دمای بالای C°۸۰۰ می شود که موجب ایجاد ترک و لایه لایه شدن نیز می گردد [۱۰]. روش هایی که توانايي اعمال انرژي كافي براي ذوب يا تبخير ماده اوليه را داشته باشند عموما بهمنظور ايجاد پوشش های سد حرارتی استفاده میشوند. ازجمله روشهایی که توانایی تولید این انرژی بالا را دارند می توان پاشش پلاسمایی در اتمسفر هوا (APS)، رسوب فیزیکی از فاز بخار به کمک پرتوی الكتروني^٢ (EB-PVD)، پاشش حرارتي با سوخت اكسيژن و سرعت بالا" (HVOF)، سل- ژل و رسوب شیمیایی از فاز بخار به کمک لیزر^۴ (CVD) را نام برد. از میان این روش ها، پاشش پلاسمایی و رسوب فیزیکی از فاز بخار به کمک پرتوى الكتروني متداول تر ميباشند [١١].

با توجه به اهمیت سوپر آلیاژهای پایه نیکل و پژوهشهای انجام شده در مورد پوششهای سد حرارتی بر روی آنها، خلا تحقیقاتی در زمینه بهره گیری از مولایت بر روی زیر کونیای پایدار شده با ایتریا و اعمال پوشش گرادیانی بهعنوان نو آوری این کار مشخص شد. لذا هدف از اجرای این تحقیق استفاده از پوشش مولایت روی زیر کونیا پایدار شده با ایتریا و پوشش های گرادیانی مولایت به همراه زیر کونیای پایدار شده با ایتریا بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل و مقایسه رفتار شوک حرارتی این نوع از پوشش ها می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور تهیه پوشش ها، از پودر NiCrAIY با کد تجاری FST M-۳۲۱ و اندازه ذرات ۴۰ تا ۱۲۵ میکرومتر و مورفولوژی کروی استفاده شده است. همچنین به منظور ایجاد پوشش سرامیکی از پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با کد تجاری METCO ۲۰۴NS و اندازه ذرات ۱۱ تا ۱۲۵ میکرومتر و مورفولوژی کروی و پودر مولایت با ترکیب Al_{FA}O_{4.6}Si_{1.1} و اندازه ذرات ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر و

مورفولوژی نامنظم استفاده شد. آنالیز فازی و تصاویر میکروسکوپی هر یک از پودرهای اولیه استفاده شده در شکل ۱ آورده شده است. از سوپر آلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ کم کربن (-۸۳۷ IN LC) نیز بهعنوان زیرلایه استفاده شد در جدول ۱ ترکیب شیمیایی مربوط به سوپر آلیاژ پایه نیکل نشان داده شده است. نمونهها زیر لایه بهصورت مکعب مستطیل با ابعاد ۵×۲۰×۲۰

جدول (۱): درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده ی سوپر آلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ کم کربن استفاده شده بهعنوان زیرلایه.

| Fe | Nb | Та | Мо | w | Al | Ti | Со | Cr | Ni | عنصر |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-----------|
| ≤•/••۵ | •/*• | ۱/۰۹ | 2/12 | 2/29 | ۲/۹۹ | ٣/١٧ | x/3y | 10/42 | ۶۳/۲۰ | درصد وزنی |



شکل (۱): آنالیز فازی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق: الف) پودر NiCrAlY، ب) پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و ج) پودر مولایت.

در ابتدا نمونههای تهیه شده توسط فرایند التراسونیک در محیط استون تمیز شدند. سپس نمونهها با استفاده از ذرات ساینده کاربید سیلیسیم گریت بلاست شده و بعد از آن نیز توسط فرایند التراسونیک در محیط استون تمیز شدند. در مرحله بعد نمونهها قبل از پوشش دهی تا دمای حدود ۲۰۰°C پیش گرم شدند و بلافاصله عملیات پوشش دهی آغاز شد.

در این پژوهش برای ایجاد پوششها از دستگاه پاشش پلاسما در اتمسفر هوا با تفنگ Metco ۳MB استفاده شد از گاز آرگون (Ar) بهعنوان گاز اولیه پلاسما و گاز حامل پودر و از هیدروژن (H_r) بهعنوان گاز ثانویه استفاده شد. در جدول ۲ پارامترهای مورد استفاده برای پوشش دهی نمونهها آورده شده است.

جدول (۲): پارامترهای مورد استفاده بهمنظور پوشش دهی با استفاده از

| دستگاه اسپری پلاسمایی. | | | | | | |
|------------------------|----------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|--|--|
| فاصله پاشش (mm) | نرخ تغذیه (g/min) | نسبت Ar/H _r | جريان (A) | نوع پوشش | | |
| 10. | ۲. | 20/10 | 40. | NiCrAlY | | |
| 1 | ۲. | 10/10 | ۵۰۰ | YSZ | | |
| ٨٠ | ۲. | 20/10 | ۵۰۰ | Mullite | | |
| ٨٠ | ۲. | 10/10 | ۵۰۰ | YSZ+Mullite گرادیانی | | |

در این پژوهش سه نوع پوشش برای لایه نشانی و ارزیابی شوک حرارتی انتخاب شدند. در شکل ۲ شماتیک این سه پوشش آورده شده است همان طور که در شکل ۲ ملاحظه میشود پوشش گرادیانی متشکل از یک لایه میانی فلزی (NiCrAIY)، یک لایه پوشش XSZ، یک لایه پوشش (Mullite ۷۵٪ - ۷۶Z ٪۵۰ (درصد وزنی)، یک لایه پوشش در میااند عنوان پوشش میاند میاشد ک۲- SZ۲ و یک لایه مولایت به عنوان پوشش رویی می باشد ضخامت مربوط به هر یک از لایه ها در شکل ۲ آورده شده

است.



شکل (۲): شماتیک سه نوع پوشش استفاده شده در این تحقیق به همراه ضخامت هر لایه: الف) پوشش دولایه نیکرالی + زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، ب) پوشش سه لایه نیکرالی + زیرکونیای پایدار شده با ایتریا + مولایت و ج) پوشش گرادیانی از نیکرالی + زیرکونیای پایدار شده با ایتریا + پوشش گرادیانی از زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و مولایت.

بررسی و آنالیز فازی نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۵ (XRD) ساخت کارخانه Unisantis کشور آلمان مدل ۸۳۰۰ MD۳۰۰ با تارگت Cu و دتکتور ۸۱، با ولتاژ ۵۰–۴۵ کیلوولت و ماکزیمم جریان ۱ میلی آمپر انجام شد. به منظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونه ها از میکروسکوپ VEGA/TESCAN-XMU مدل VEGA/TESCAN-XMU الکترونی روبشی^۶ (SEM) مدل UEGA/TESCAN-XMU ساخت مجهز به طیف سنج پراش انرژی اشعه ایکس^۷ (EDS) ساخت کشور روسیه با ولتاژ ۱۵ کیلوولت استفاده شد. به منظور بررسی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی از پوشش هادی طلا استفاده شد.

مطالعه توپولوژی و درصد تخلخل در پوششهای YSZ و VSZ/Mullite با استفاده از چندین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم افزار ImageJ مورد بررسی قرار گرفت. هر تصویر متناسب با اختلاف وضوح بین مواد پوشش و تخلخلها توسط روش ترشهولد[^] تبدیل به تصویر باینری⁶ شد بدین منظور تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط عملیات باینری کردن مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه گیری درصد تخلخل در لایه های مختلف از تصاویری با بزرگنماییهای مختلف استفاده شد و درصد تخلخل محاسبه شده برای هر لایه میانگین ۱۰ اندازه گیری از آن لایه با انحراف معیار حدود ۳ درصد میباشد.

برای اندازه گیری مقاومت به شوک حرارتی، نمونههای ساخته شده در معرض چرخههای حرارتی قرار گرفتند. برای اعمال این چرخهها از کوره با دمای بالا استفاده شد. هر

چرخه گرمایی شامل حرارت دادن نمونهها در دمای C³ ۲۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه و سرد کردن سریع در آب مقطر بود. دمای آب مقطر در طول آزمون بین C³ تا ۲۵ نگهداشته شد. پس از اینکه نمونهها در داخل آب مقطر تا دمای محیط سرد شدند، از داخل آب مقطر بیرون آورده شدند و تحت عملیات خشک کردن قرار گرفتند و دوباره شدند و تحت عملیات خشک کردن قرار گرفتند و دوباره بهصورت تکراری انجام شد، زمانی که حدود ۵ درصد از بهصورت تکراری انجام شد، زمانی که حدود ۵ درصد از متوقف و مدت زمان آزمون ثبت گردید. تکرارپذیری نتایج آزمون با در نظر گیری دو نمونه برای هر پوشش تایید گردید. این نوع از آزمون شوک حرارتی نیز توسط سایر محققین انجام شده است [1–۱۴].

۳- نتایج و بحث ۳-۱- بررسی ریزساختاری و آنالیز عنصری و آنالیز فازی

شکل ۳ تصاویر مربوط به سطح پوشش،های سد حرارتی مختلف را نشان میدهد همان طور که ملاحظه میشود برای پوشش های سد حرارتی دو لایه NiCrAlY/YSZ (شکل ۳ الف) حضور ریز ترک ها و حفرات با اندازههای مختلف در این تصویر نشان داده شده است. یکی از مهمترین ویژگیهای پوششهای سد حرارتی، مقدار، شکل و مورفولوژی تخلخلهای موجود میباشند. پوششهای سد حرارتی که با روش APS اعمال میشوند عموما تخلخل دارند که به این دلیل باعث رهاسازی تنش های باقی مانده شده و مقاومت حرارتي بالايي را نيز فراهم مي كنند [1۵]. در شکل (۳ ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش سد حرارتی (سه لایه) آورده شده است همان طور که ملاحظه میشود پوشش های سه لایه پاشیده شده با روش اسپری پلاسمایی نسبتا خشن و زبر میباشد، همچنین وجود حفرات در این نوع از پوشش ها به وضوح دیده می شود این نوع از پوشش ها حاوی ذرات مسطح همراه با برخی ذرات نیمه مذاب مولایت نیز میباشند. گزارش شده که در فرایند پاشش پلاسما، پوشش ترکیبی از ذرات به طور کامل ذوب



شکل (۳): تصاویر مربوط به سطح پوشش های سد حرارتی: الف) پوشش دولایه NiCrAlY/YSZ، ب) پوشش سه لایه Mullite/YSZ/NiCrAlY و ج) پوشش گرادیانی از Mullite/YSZ.

در شکل ۴ نتایج الگوی پراش اشعه ایکس و فاز های موجود در هر یک از پوششهای سد حرارتی آماده شده قبل از شوك حرارتي ارائه شده است. همان طور كه ملاحظه می شود برای پوشش دو لایهNiCrAlY/YSZ پوشش فقط شامل فاز تتراگونال نیمه پایدار زیر کونیا میباشد. فاز تتراگونال نیمه پایدار، یک فاز غیر تعادلی تشکیل شده به دلیل سریع سرد شدن ذرات مذاب می باشد که دارای محور c کوچک تر و نسبت c/a کمتر نسبت به فاز تتراگونال میباشد [۱۳ و ۱۶] سرعت سرد شدن بسیار بالای ذرات مذاب در فرايند پاشش پلاسما از وقوع استحاله فازی زيرکونيا از تتراگونال به مونو کلینیک جلو گیری می کند و باعث تشکیل زیرکونیای تتراگونال نیمه پایدار از فاز مکعبی میشود [۱۷]. گزارش شده که حضور زیرکونیا با فاز تتراگونال در این نوع از پوشش ها باعث عملکرد بسیار مناسبی در شرایط کاری مختلف میشود [١٧–١٩]. البته لازم به ذکر است که تمایز بین فازهای تتراگونال و مکعبی در الگوی پراش اشعه ایکس کار بسیار سختی میباشد زیرا پهنای پیک و عرض پیک برای این دو فاز به یکدیگر نزدیک میباشند [۲۰]. تعیین ساختارهای مکعبی و تتراگونال به دلیل اینکه ساختارهای

شده و ذرات با ذوب سطحی (ناقص) میباشد [16] که این مسئله به طور کامل در شکل ۳ دیده می شود. همچنین ملاحظه می شود که لایه مولایت در سطح رویی پوشش های لایـهای سه لایـه دارای حفرات بـا انـدازه بسیار بـزرگٔتر میباشد که به علت خروج گاز های محبوس شده است. تصوير ميكروسكوپ الكتروني از سطح پوشش سد حرارتي گرادیانی در شکل (۳ ج) آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود ذرات ذوب شده و ذرات نیمه مذاب مولايت در اين تصاوير به وضوح ديده مي شود اين ذرات در شکل (۳ ج) نشان داده شده است. همچنین در برخی نواحی نیز حفراتی در این نوع از پوششها ملاحظه می شود. مشاهده می شود که با افزایش مقادیر مولایت از میزان حفرات و تخلخلها كاسته مىشود كه به دليل افزايش مقادير ذرات ذوب شده مولایت میباشد. در واقع ذوب ذرات مولایت باعث میشود حفرات و تخلخل های موجود پر شده و از میزان تخلخلها کاسته شود. لازم به ذکر است که در پوشش های سد حرارتی گرادیانی Mullite/YSZ مقادیر ذرات نيمه ذوب شده و ذوب شده نيز نسبت به پوشش Mullite/YSZ/NiCrAlY افزایش یافته است. نقطه ذوب مولايت ۲۱۲۳ درجه كلوين (۲۵۰°۵) و نقطه ذوب زیر کونیا نیز در حدود ۲۹۷۳ درجه کلوین (C°۲۷۰۰) می باشد در پوشش های گرادیانی نیز به علت افزایش مولایت در سطوح، ذوب ذرات افزایش یافته است. در برخی نواحی نیز میکروتر کهایی در پوششهای مولایت دیده می شود.

۲-۲- بررسی درصد تخلخل پوششها

جدول ۳ مقادیر درصد تخلخل مربوط به پوشش های دو لایه Mullite/YSZ/NiCrAlY و سه لایه YSZ/NiCrAlY م گرادیانی از YSZ / Mullite می دهد همان طور که ملاحظه می شود درصد تخلخل مربوط به پوشش سه لایه ای Nullite/YSZ/NiCrAlY تقریباً ۸ درصد می باشد. همچنین برای پوشش های سد حرارتی گرادیانی از YSZ / Mullite برای لا نیز درصد تخلخل تقریباً در حدود ۳ درصد است. احتمالا نیز درصد تخلخل تقریباً در حدود ۳ درصد است. احتمالا ملی ترین دلیل برای کاهش عدد مربوط به درصد تخلخل برای پوشش های گرادیانی Mullite / YSZ حضور فاز برای پوشش های گرادیانی YSZ/NiCrAlY مولایت در این پوشش های لایه ای YSZ/NiCrAlY می باشد. درصد تخلخل اندازه گیری شده در دامنه تخلخل پوشش های مداول APS (.:۵–۱۵) می باشد [۳۳]. تتراگونال (`c = ۰.۵۱۷۷A) و مکعبی (a = ۰.۵۰۹A) و مکعبی (a `A۰۹A) بسیار مشابه میباشند ممکن است بسیار گمراه کننده باشد [۲۱].

نتایج مربوط به آنالیز فازی پوشش سه لایه Mullite/YSZ/NiCrAIY در شکل (۴ ب) آورده شده است همان طور که دیده می شود پیک های اصلی این پوشش مربوط به فاز مولایت (Al_{FA}O_A,Si_{1,۲}) با سیستم کریستالی ارتورومبیک به همراه زمینه مولایت آمورف می باشد همچنین هیچ پیک پراش دیگری از سایر ناخالصیها در طیف پراش اشعه ایکس، مشاهده نمی شود. لازم به ذکر است که سرد شدن سریع قطرات مذاب با سرعت سریع روی یک بستر سرد دلیل اصلی تشکیل مولایت آمورف در این نوع از پوشش ها می باشد. وجود فاز مولایت و مولایت آمورف در پوشش های سد حرارتی سه لایه در کارهای سایر محققان نیز گزارش شده است [۲۲].

شکل (۴ ج) آنالیز فازی مربوط به پوشش های سد حرارتی گرادیانی Mullite/YSZ را نشان می دهد همان طور که ملاحظه می شود فاز اصلی موجود در این نوع از پوشش های سد حرارتی مولایت می باشد. همچنین مولایت آمورف نیز به خوبی در این نمونه دیده می شود. گزارش شده که در این نوع از پوشش ها سرد شدن سریع قطرات مذاب اصلی ترین دلیل برای تشکیل فاز شیشه آمورف از مولایت می باشد [۲۲]. عوامل مختلفی مانند ضریب انبساط حرارتی، مدول الاستیک، استحکام شکست و تغییرات دمایی ناشی از شوک حرارتی می توانند در مقاومت یک بدنه در برابر شوک حرارتی موثر باشند.



حرارتی در دمای C°۱۱۰۰.

شکل ۶ تصاویر ماکروسکوپی پوشش ها را طی سیکل های آزمون شوک حرارتی نشان میدهد. همان طور که ملاحظه میشود هر سه پوشش تحت سیکل های شوک حرارتی شروع به ریختن از لبهها کردهاند. گزارش شده است که در سیکل های شوک حرارتی، پوسته شدن و ریزش پوشش در ابتدا از نواحی نزدیک نواقص و به خصوص لبههای نمونهها شروع می شود که به دلیل شرایط بحرانی سرد و گرم کردن و همچنین تمرکز تنش در لبهها می باشد [۱۲].



شکل (۶): تصویر ماکروسکوپی از پوشش ها بعد از انجام سیکل های آزمون شوک حرارتی در دمای ۲۰۰۰°: الف) پوشش دولایه YSZ/NiCrAlY، ب) پوشش سه لایه Mullite/YSZ/NiCrAlY و ج) پوشش گرادیانی از Mullite/YSZ.

جدول (۳): مقادیر مربوط به درصد تخلخل هر یک از پوشش ها.

| پوشش ^ع رادیانی YSZ+Mullite | پوشش YSZ/Mullite | YSZ | پوشش |
|--|---------------------|-----|-----------|
| ۳/۰ | ٨/١ | ۶/۵ | تخلخل (٪) |

مقدار درصد تخلخل در لایه YSZ نیز نشان دهنده یک تناسب و سازش خوب بین مدول الاستیک پایین، تحمل کرنش بالا، هدایت حرارتی پایین میباشد و حفاظت در برابر عوامل خورنده را تضمین میکند. درصدهای تخلخل مشابه نیز توسط سایر محققین به دست آورده شده است. گزارش شده که میکرو ساختار این نوع از پوشش های سد حرارتی میتواند به وسیله تخلخل ها، تنش های باقیمانده، ترک های میکرونی تحت تاثیر قرار گیرد و امروزه استفاده از روش های عملیات حرارتی (بعد از فرایند پوشش دهی) و یا اعمال لایه لعاب میتوانند به نوعی کمک کننده باشند[۳].

۳-۳- بررسی ماکروسکوپی و میکروسکوپی و طول عمر پوششها بعد از آزمون شوک حرارتی

در شکل ۵ طول عمر سه نوع پوشش ایجاد شده در طی سیکل های شوک حرارتی در دمای C°۱۱۰۰ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نتایج، میانگین تعداد سیکل های پوسته شدن برای دو نمونه از هر پوشش میباشد. در این آزمون هنگامی که ترک و جدایش در لایه YSZ رخ داد ادامه آزمون در مورد نمونه مرتبط متوقف و مدت زمان آزمون و تصاویر ماکروسکویی توسط دوربین دیجیتال ثبت گردید. همان طور که ملاحظه می شود برای نمونه با پوشش YSZ در سیکل ۲۵ لایه زیرکونیای پایدار شده با ایتریا از لايه مياني فلزي NiCrAlY جدايش يافت. همچنين براي نمونه با پوشش سه لایه Mullite/YSZ/NiCrAlY در سیکل ۷۰ لایه مربوط به مولایت و زیرکونیای پایدار شده همزمان از لایه میانی NiCrAlY جدایش یافتند. برای نمونههای با پوشش گرادیانی Mullite/YSZ نیز همان طور که ملاحظه می شود در سیکل ۶۰ ام همزمان پوشش ها از لایه میانی فلزی NiCrAlY جدایش یافتند. همان طور که ملاحظه می شود طول عمر پوشش لایهای Mullite/YSZ/NiCrAlY بعد از آزمون شوک حرارتی از دو نمونه دیگر بیشتر میباشد.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، پاییز ۱۴۰۲، شماره ۳

ضرایب انبساط حرارتی معمولی آلیاژهای پایه نیکل، لایه میانی فلزی، زیر کونیا و مولایت به ترتیب حدود ^۲K^{-۱} ۱۰^۳ ^۲، ^۲^{-۱} ۲^{-۲} ۲^{-۱} ۹^{-۱} ۹^{-۱} ^۲ ۲^{-۱} ۴^{-۱} ۲^{-۲} و ^۲F^{-۱} ۲^{-۱} ۲^{-۱} ۲^{-۱} ۹^{-۱} ۹^{-۱} ۴^{-۱} ۲^{-۱} ۲^{-۱} و ^۲F⁻¹ ۲^{-۱} ۲^{-۱} ۹^{-۱} ۹^{-۱} ۹⁻¹ ۲⁻¹ ۲⁻¹ و ¹F⁻¹ ۲⁻¹ ۲⁻¹ ۹⁻¹ ۲⁻¹ ۹⁻¹ ۲⁻¹ ۲⁻¹ میانی فلزی و لایه TSZ و لایه TSZ با مولایت در سیکل های گرم و سرد کردن باعث ایجاد تنش و جوانهزنی و رشد های گرم و سرد کردن باعث ایجاد تنش و جوانهزنی و رشد ترک در فصل مشترک بین لایه ها شده و در نهایت می تواند به پوسته شدن لایه ها کمک نماید. زیر کونیا توسط دو مکانیزم کمک به انتقال اکسیژن از خارج به لایه میانی می نماید و باعث تشکیل و رشد لایه TGO و ایجاد تنش در می نماید و باعث تشکیل و رشد لایه TGO و ایجاد تنش در پوشش سد حرارتی می شود مکانیزم اول انتقال یونی از طریق شبکه با حرکت معکوس جاهای خالی یون های اکسیژن و مکانیزم دوم نفوذ گازها در سرتاسر شبکه زیر کونیا از طریق

ترک ها و تخلخل های به هم پیوسته می باشد [۲۵-۲۹]. به طور کلی عدم تطابق انبساط حرارتی در زیرلایه فلزی و لایه پوشش سرامیکی بعلاوه رشد لایه TGO در فصل مشترک لایه میانی فلزی و لایه سرامیکی منجر به ایجاد ترک های افقی، رشد این ترک ها، لایه لایه شدن و پوسته شدن پوشش در سیکل های حرارتی می شود. در آزمون شوک حرارتی وقتی نمونه پوشش داده شده در دماهای بالا از کوره خارج می گردد و به سرعت در آب سرد می شود یک تنش بسیار زیاد به دلیل اختلاف ضرایب انبساط حرارتی بین لایه

سرامیکی و لایه میانی فلزی در پوشش ایجاد می شود [۱۳]. برای بهبود کارایی پوشش های سد حرارتی در طی سیکل های حرارتی تحقیقات زیادی صورت گرفته است [۲۵ و ۲۷]. برای مثال از طریق کاهش نفوذ اکسیژن در ساختار پوشش سد حرارتی و در نتیجه کاهش سرعت رشد لایه TGO و تنش حاصل از این رشد باعث بهبود کارایی پوشش طی سیکل های حرارتی شده اند. در تحقیق حاضر نیز از لایه مولایت برای کاهش نفوذ اکسیژن به سمت لایه میانی فلزی و جلوگیری از رشد لایه TGO استفاده شده است؛ زیرا مولایت یک ماده مناسب برای جلوگیری از اکسیداسیون در سیستم پوشش سد حرارتی می باشد و مانند یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می نماید.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی بعد از انجام آزمون شوک حرارتی از هر سه نوع پوشش ارائه شده است. همان طور که دیده میشود به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی در زیر لایه و پوشش سرامیکی و رشد لایه اکسیدی در فصل مشترک لایه فلزی و سرامیکی ترک هایی در این نوع از پوشش های سد حرارتی دیده میشود. پوشش های کامپوزیتی و گرادیانی از مولایت، درصد انقباض بیشتری را نسبت به پوشش های به تنهایی مولایت از خود نشان می دهند. این دیدگاه در کارهای سایر محققان نیز گزارش شده است [۲۲]، بنابراین همان طور که آزمون شوک حرارتی نشان داد مقاومت به شوک حرارتی پوشش های سه لایه یی Mullite/YSZ/NiCrAIY بیشتر از پوشش های



شکل (۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی از پوششها بعد از انجام سیکل های آزمون شوک حرارتی در دمای C°۱۱۰۰: الف) پوشش دولایه YSZ/NiCrAlY، ب) پوشش سه لایه Mullite/YSZ/NiCrAlY .Mullite/YSZ

۳-۴- آنالیز فازی و عنصری پوششها بعد از آزمون شوک حرارتی

دیده شده که درصد انقباض تأثیر ناچیزی بر مقاومت سیکلهای حرارتی دارد که به دلیل این است که انقباض فقط در چرخههای اولیه سرمایش و گرمایش رخ میدهد [۲۸–۲۹]؛ به عبارت دیگر مطابق رابطه گریفیث [۲۸] ترکهایی که از انقباض ایجاد میشوند بسیار کوچکتر از ترک هایی هستند که از نقص محدودکننده استحکام ^{۱۰} ایجاد میشوند.

شکل ۸ الگوهای پراش اشعه ایکس بعد از انجام آزمون شوک حرارتی را نشان میدهد همان طور که ملاحظه می شود هیچ گونه تغییر فازی در حین آزمون شوک حرارتی در پوشش دولایه تغییر فازی در حین آزمون شوک حرارتی زیر کونیا به صورت فاز تتراگونال پایدار می باشد؛ بنابراین می توان به این نتیجه رسید که ایجاد ترک ها در این نمونه طی سیکل های شوک حرارتی به علت اختلاف ضرایب انبساط حرارتی بین لایه میانی فلزی و لایه SZY و تنش های حاصل از رشد لایه OTG می باشد (شکل ۸ الف). همچنین برای پوشش های سای در این دیده می شود و همچنین پیک های با شدت کم از آلومینا پس از آزمون شوک حرارتی مشاهده می شود.



حرارتی YSZ/NiCrAlY، ب) پوشش سد حرارتی لایهای از Mullite/YSZ/NiCrAlY و ج) پوشش سد حرارتی گرادیانی از Mullite/YSZ.

نتایج آنالیز عنصری از سطوح نمونهها بعد از انجام فرایند شوک حرارتی در شکل ۹ آورده شده است. مشاهده می شود

که برای پوشش های دو لایه مقادیر مربوط به عنصر ایتریوم که به منظور پایدارسازی فاز تتراگونال به زیر کونیا افزوده شده است تقریباً در محدوده مورد نظر باقی مانده است این بدان معناست که در حین آزمون شوک حرارتی هیچ تغییر فازی در زیر کونیا رخ نداده است و زیر کونیا به صورت فاز تتراگونال پایدار می باشد. برای نمونه با پوشش سد حرارتی ۳ لایه آنالیز عنصری نشان دهنده وجود عناصر اکسیژن، آلومینیوم و سیلیکون می باشد که همان فاز مولایت است. برای پوشش ۶ لایه گرادیانی علاوه بر عناصر مربوط به فاز مولایت، عنصر ZT وجود دارد که به علت گرادیانی بودن این پوشش حضور عنصر زیر کونیوم امکان پذیر است.



شکل (۹): آنالیز عنصری از سطوح پوشش سد حرارتی: الف) پوشش سد حرارتی دو لایه YSZ/NiCrAIY، ب) پوشش سد حرارتی سه لایهای از Mullite/YSZ/NiCrAIY و ج) پوشش سد حرارتی گرادیانی از Mullite/YSZ.

۴- نتیجه گیری

اصلی ترین دلیل برای کاهش عدد مربوط به درصد تخلخل برای پوششهای گرادیانی Mullite/YSZ افزایش ذرات ذوب شده در این پوششها نسبت به پوششهای دو لایهای YSZ/NiCrAlY و پوششهای سه لایهای [9] J. A. Haynes, E. Douglas Rigney, M. K. Ferber & W. D. Porter, "Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system", Surface and Coatings Technology, vol. A9-AV, pp. 1.1-1.4, 1999.

[Y] M. Mayoral, J. Andrés, M. T. Bona, V. Higuera & F. Belzunce, "Yttria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by Raman mapping", Surface and Coatings Technology, vol. $\Upsilon \cdot \Upsilon$, pp. $\Delta \Upsilon 1 \cdot - \Delta \Upsilon 1 \mathcal{F}$, $\Upsilon \cdot \cdot \lambda$.

[A] G. Di Girolamo, C. Blasi, L. Pilloni & M. Schioppa, "Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings," Ceramics International, vol. \$%, pp. \$%\$\$, \$%\$.

[**٩**] S. Seifert, E. Litovsky, J. I. Kleiman & R. B. Heimann, "Thermal resistance and apparent thermal conductivity of thin plasma-sprayed mullite coatings", Surface and Coatings Technology, vol. **Y**••, pp. **Wf**•**f**•**Wf**1•, **Y**••**f**.

[1•] J. Berghaus & B. R. Marple, "High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Suspension Spraying of Mullite Coatings", Journal of Thermal Spray Technology - J Therm Spray Technol, vol. 19, pp. 591-591, 7••A.

[11] A. Samuli, "Modified tick thermal barrier coatings", Ph.D. Disseration, Institute of Materials Science, Y...Y.

[1Y] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Razavi & R. Ahmadi-Pidani, "Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings", Ceramics International, vol. $\mathbb{T}A$, pp. $\mathcal{F}Y \cdot \Delta - \mathcal{F}Y 1 T$.

[1Ψ] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan & C. H. Wang, "Thermal shock behavior of AYSZ and double-ceramic-layer LaYZrYOY/AYSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying", Ceramics International, vol. ΨΛ, pp. ΨΔ۹Δ-Ψ۶·۶, Y·1Y.

[1[†]] A. Khan & J. Lu, "Thermal Cyclic Behavior of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings

میباشد. طول عمر پوشش لایهای Mullite/YSZ/NiCrAlY بعد از آزمون شوک حرارتی از ygz/NiCrAlY و پوشش YSZ/NiCrAlY و پوشش YSZ/NiCrAlY بیشتر میباشد. عمر بیشتر پوشش سه لایهای به دلیل کاهش نفوذ اکسیژن و کاهش سرعت رشد لایه TGO در این پوشش نسبت به سایر پوشش های معرفی شده میباشد.

سپاسگزاری

نگارندگان مقاله از حمایتهای معنوی و مالی پژوهشگاه مواد و انرژی و کارشناسان آزمایشگاه مرکزی این پژوهشگاه، جهت کمک فنی، گردآوری دادهها و تفسیر نتایج قدردانی و تشکر مینمایند.

۵- مراجع

[1] G. Meetham, "Mechanisms for increasing high temperature capability", Part B of 'requirements for and & Design, vol. 4, pp. $\mathbf{T} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{T} \mathbf{1Y}$, $14 \mathbf{A} \mathbf{A}$.

[۲] م. م. خرمی راد؛ م. ر. رحیمی پور؛ س. م. م. هادوی و ک. شیروانی جوزانی، "سنتز پودر هگزا آلومینات لانتانیم (LaMgAl11001۹) بهمنظور پوشش دهی به روش پلاسما اسپری بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل بهعنوان پوشش سد حرارتی"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۳، صفحه ۱۳۳–۱۷۳، آذر ۱۳۹۷.

[۳] س. ت. رمضانی؛ ض. والفی و ن. احسانی، "بررسی خواص اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش سپرحرارتی کامپوزیتی VSZ/Al_rO_r با آلومینای ایجاد شده با فرایند پاشش حرارتی محلول پیش ماده"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۴، صفحه ۹۰–۷۷، دی ۱۳۹۹.

[f] W. Ma, S. Gong, H. Li & H. Xu, "Novel Thermal Barrier Coatings Based on La₇Ce₇O₇/AYSZ Double-Ceramic-Layer Systems Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition", Surface and Coatings Technology, vol. $f \cdot f$, pp. $f Y \cdot f - f Y \cdot h$, $f \cdot \cdot h$.

[Δ] H. Vakilifard, R. Ghasemi & M. Rahimipour, "Hot corrosion behaviour of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings in the presence of Na Υ SO Υ + V Υ O Δ molten salt", Surface and Coatings Technology, vol. $\Upsilon \Upsilon F$, $\Upsilon \cdot 1 \Upsilon$. duty gas turbines", Coatings, vol. 1•, pp. 1•۲۲-1•۴1, ۲•۲•.

[Υ Υ] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia & H. Jamali, "Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification", Optics and Lasers in Engineering, vol. Δ •, pp. Υ A•- Υ A\$, Υ •1 Υ .

[Υ **\Delta**] Y. Bai, Z. H. Han, H. Q. Li, C. Xu, Y. L. Xu, C. H. Ding & et al, "Structure-property differences between supersonic and conventional atmospheric plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology, vol. Υ • Δ , pp. Υ • Υ • Λ Υ • Λ , Υ •11.

[$\Upsilon \rho$] M. Li, X. Sun, W. Hu & H. Guan, "Thermocyclic behavior of sputtered NiCrAlY/EB-PVD Υ wt.% $\Upsilon_{\gamma}O_{\tau}$ -ZrO_{τ} thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology, vol. $\Upsilon \cdot \cdot ,$ pp. $\Upsilon Y \gamma \cdot - \Upsilon Y \Upsilon , \Upsilon \cdot \cdot \rho$.

[YY] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia & H. Jamali, "Laser surface modification of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings", Ceramics International, vol. **W**, pp. YYY-YYA+, Y+1Y.

[**YA**] H. Samadi & E. Garcia, "Thermal conductivity of plasma sprayed forsterite/mullite coatings", Ceramics International, vol. **f**•, pp. **1T990**-**1T999**, **T**•1**F**.

[Υ] P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K. Verma, N. Raman & K. Rao, "Thermomechanical fatigue characterization of zirconia (Λ / Υ Υ O Υ -ZrO Υ) and mullite thermal barrier coatings on diesel engine components: Effect of coatings on engine performance", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, vol. Υ 1 Υ , pp. Υ Υ - Υ Υ Υ , Δ / Υ 1 Υ ····.

۶- یےنوشت

[1] Air Plasma Spray (APS)

[**Y**] Electron-Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD)

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، پاییز ۱۴۰۲، شماره ۳

Sprayed on Stainless Steel Substrates", Surface and Coatings Technology, vol. Y • 1, pp. *****۶۵۳-*****۶۵۸, Y • • Y.

[1Δ] H. Xu & H. Guo, "Thermal barrier coatings", Woodhead Publishing, Y•11.

[19] S. Bose, "High temperature coatings: Butterworth-Heinemann Ltd," Y...Y.

[1A] X. H. Zhong, Y. M. Wang, Z. H. Xu, Y. F. Zhang, J. F. Zhang & X. Q. Cao, "Hot-corrosion behaviors of overlay-clad yttria-stabilized zirconia coatings in contact with vanadate-sulfate salts", Journal of the European Ceramic Society, vol. "., pp. 1f.1-1f.A, f.1.

[19] D. W. Parker, "Thermal barrier coatings for gas turbines, automotive engines and diesel equipment", Materials & Design, vol. 17, pp. 740-701,1997.

[Υ •] F. H. Yuan, Z. X. Chen, Z. W. Huang, Z. G. Wang & S. J. Zhu, "Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bondcoats", Corrosion Science, vol. Δ •, pp. $19 \cdot \Lambda - 191 Y$, $\Upsilon \cdot \cdot \Lambda$.

[71] R. Srinivasan, R. DeAngelis, G. Ice, S. Simpson, J. Harris & B. Davis, "Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia", Technical Report, Jun. 1949 - May 1999 - Utah Univ, Salt Lake City. Dept. of Chemistry, 1999.

[**YY**] S. Li, X. Zhao, G. Hou, W. Deng, Y. An, H. Zhou & et al, "Thermomechanical properties and thermal cycle resistance of plasma-sprayed mullite coating and mullite/zirconia composite coatings", Ceramics International, vol. **YY**, pp. **1YFFY-1YFAA**, **Y-1F**.

[**YT**] F. Xie, D. Li, & W. Zhang, "Long-term failure mechanisms of thermal barrier coatings in heavy-

[**∧**] Threshold

- [**1**] Binary
- [1•] Strength–Limiting Defect

- [**\'**] High-Velocity Oxy Fuel (HVOF)
- [*****] Chemica Vapor Deposition (CVD)
- [**Δ**] X Ray Diffraction (XRD)
- [**۶**] Scanning Electron Microscope (SEM)
- [Y] Energy Dispersion Spectroscopy (EDS)