

بررسی رفتار اکسیداسیون چرخه‌ای و خوردگی داغ CoNiCrAlYSi نانو ساختار پوشش داده

شده به روش HVOF

امیرحسین یقظین^{۱*}، سیروس جوادپور^۲ و محمد حسین شریعت^۲

چکیده

در این پژوهش رفتار اکسیداسیون چرخه‌ای و خوردگی داغ پوشش‌های CoNiCrAlYSi نانو ساختار اعمالی به روش پاشش حرارتی HVOF مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، پودر اولیه CoNiCrAlYSi برای رسیدن به ابعاد نانو مورد آسیاب کاری برودتی قرار گرفته و با استفاده از روش HVOF پوشش نانو ساختار ایجاد شد. به کمک آزمون‌های اکسیداسیون چرخه‌ای و خوردگی داغ، مقاومت پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، تغییرات ریزساختار و آنالیز فازی پوشش‌ها حین آزمون‌ها به وسیله SEM و XRD بررسی شد. عمر مفید پوشش در آزمون‌های اکسیداسیون چرخه‌ای و خوردگی داغ به ترتیب ۱۱۵ دوره و ۷۰۰ ساعت تعیین شد. افزایش عمر پوشش‌های نانو ساختار نسبت به پوشش‌های معمول به دلیل حضور ذرات اکسیدی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پودر آسیاب کاری برودتی شده و افزایش نفوذ آلومینیم از میان مرز دانه‌ی پوشش بوده که شرایط مساعدی را جهت تشکیل لایه پیوسته و محافظ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ روی سطح پوشش فراهم می‌آورد.

واژه‌های کلیدی: CoNiCrAlYSi، آسیاب کاری برودتی، اکسیداسیون چرخه‌ای، خوردگی داغ، HVOF.

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

۲- استاد گروه مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: yaghtin@gmail.com

پیشگفتار

توربین‌های گازی در سخت‌ترین شرایط محیطی کار می‌کنند. اجزای توربین‌ها در معرض بارهای مکانیکی شدید، دمای بالا و نیز محیط خورنده و سایشی قرار دارد [۱]. بوجود آوردن پوششی مقاوم به حرارت در دمای بالا، بویژه برای محافظت از قطعات داغ توربین گازی که بیش‌تر از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل است، جهت بدست آوردن بیش‌ترین بازدهی موضوعی بسیار مهم می‌باشد [۲]. بدین منظور، از پوشش‌های سد حرارتی^۱ (TBC) شامل پوشش‌های میانی فلزی MCrAlY و پوشش بالایی سرامیکی اکسید زیرکونیم پایدار شده با اکسید ایتیم^۲ (YSZ) جهت کاهش تخریب پره‌های توربین با توجه به شرایط تنش و دمای بالا استفاده می‌شود [۳]. در شرایط کاری موتورهای توربین گازی، دمای پوشش میانی معمولاً به حدی می‌رسد که سبب اکسیداسیون پوشش میانی و تشکیل اجتناب ناپذیر یک لایه اکسیدی رشد یافته در اثر حرارت^۳ (TGO)، بین پوشش میانی و پوشش بالایی می‌شود [۴-۵]. رشد لایه TGO به عنوان فاکتوری کلیدی که مکانیزم شکست در TBC را کنترل می‌کند، شناخته می‌شود [۶]. بنابراین، پوشش میانی باید به گونه ای ساخته شود تا از تشکیل TGO به شکل $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ اطمینان بدست آید زیرا رشد آن آهسته، یکنواخت و عاری از عیوب است [۷]. هم‌چنین، نفوذ پذیری یونی اکسیژن در لایه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بسیار کم است و با به تاخیر انداختن اکسیداسیون پوشش میانی، سد نفوذی مناسبی فراهم می‌سازد [۸]. هم‌چنین، نشان داده شده است که اندازه ذرات در پوشش میانی نقشی مهم در خصوصیات لایه TGO و بهبود رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ دارد [۹-۱۲].

ریز شدن اندازه دانه ناشی از فرایند آسیاب‌کاری برودتی منجر به تولید پودر نانوکریستال MCrAlY شده و به وسیله فرایند پاشش، پوشش میانی نانو ساختار بدست می‌آید [۱۳-۱۴]. بررسی رفتار اکسیداسیون پوشش نانو ساختار MCrAlY نشان‌گر بهبود رفتار ماده در دماهای

بالا می‌باشد. حضور ذرات اکسیدی Al_2O_3 در پودر آسیاب‌کاری برودتی شده و افزایش نفوذ آلومینیم از میان مرز دانه، شرایطی مساعد را جهت تشکیل لایه پیوسته $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ روی سطح پوشش فراهم می‌آورد و به کاهش سرعت اکسیداسیون در پوشش میانی می‌انجامد [۱۳]. از میان روش‌های گوناگون پوشش‌دهی، فرایند پاشش با سرعت بالا ناشی از سوخت اکسیژن‌دار^۴ (HVOF) یکی از فرایندهای مهمی است که به‌منظور اعمال پوشش بکار می‌رود. در کل می‌توان گفت که فرایند HVOF به دلیل مزایای زیاد از نظر هزینه و سادگی، سرعت پوشش‌دهی بالاتر و کیفیت مناسب پوشش‌ها به عنوان جایگزینی مناسب به جای روش‌های پاشش پلاسمایی جهت اعمال پوشش‌های MCrAlY می‌باشد [۱۵-۱۶].

پژوهشگران بسیاری رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ پوشش‌های MCrAlY را در دماهای گوناگون بررسی کرده‌اند [۴، ۶، ۱۳-۱۲، ۱۸-۱۷]. اما پژوهش‌های کمی در زمینه رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ پوشش‌های MCrAlY نانو ساختار و به گونه ویژه آزمون‌های چرخه‌ای اکسیداسیون و خوردگی داغ انجام گرفته است. در این پژوهش فرایند آسیاب‌کاری برودتی، آسیاب‌کاری در محیط نیتروژن مایع، جهت ریز کردن اندازه دانه پودر MCrAlY و تولید پودر نانو ساختار مورد استفاده قرار گرفته و به روش HVOF روی نمونه‌هایی از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل رسوب داده شد. سپس رفتار پوشش ذکر شده در آزمون‌های اکسیداسیون چرخه‌ای و خوردگی داغ و نیز مطالعه ریز ساختار و آنالیز فازی این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پودر CoNiCrAlYSi (Sicoat2231) با ترکیب شیمیایی $\text{Co}/\%35/6 - \text{Ni}/\%29 - \text{Cr}/\%26 - \text{Al}/\%8 - \text{Y}/\%0/8 - \text{Si}/\%0/6$ (درصد وزنی) جهت آسیاب‌کاری برودتی انتخاب شد. آسیاب‌کاری مکانیکی در محیط نیتروژن مایع با سرعت ۱۸۰ rpm با گلوله‌هایی از جنس فولاد (کروم سخت) و با قطر ۶/۳۵ mm به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. نسبت جرمی پودر به گلوله یک به ۳۰ در نظر گرفته شد. بمنظور

¹ - Thermal Barrier Coating
² - Yttria Stabilized Zirconia
³ - Thermally Grown Oxide

⁴ - High Velocity Oxy Fuel

شود. در دوره‌های مشخص از آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای و در پایان آزمون نمونه‌هایی جهت بررسی سطح نمونه، مطالعات ریز ساختاری و فازی به کمک SEM و XRD انتخاب گردید.

جهت بررسی خوردگی داغ چرخه‌ای نمونه‌ها از محلول اشباع نمک خورنده با ترکیب Na_2SO_4 -20 wt.% NaVO_3 استفاده شد. مقدار پاشش نمک بر روی سطح نمونه‌ها $0.7-0.5 \text{ mg/cm}^2$ بود. نمونه‌ها پس از توزین در کوره با دمای 880°C گذاشته شده و هر چرخه به مدت زمان ۲۰ ساعت در نظر گرفته شد. در پایان هر چرخه نمونه دوباره توزین شد. با پاشش نمک روی سطح، توزین نمونه و قرار دادن در کوره با شرایط دمایی و زمانی ذکر شده چرخه‌ها تا تخریب پوشش نمونه‌ها تکرار شدند. در چرخه‌های مشخصی از آزمون خوردگی داغ و در پایان آزمون، نمونه‌هایی جهت بررسی سطح نمونه، مطالعات ریز ساختاری و فازی به کمک SEM و XRD انتخاب گردید.

نتایج و بحث

آسیاب کاری برودتی پودر

شکل ۱ ریخت شناسی پودر CoNiCrAlYSi پیش و پس از آسیاب کاری برودتی نشان می‌دهد. آسیاب کاری برودتی منجر به تغییر شکل پودر اولیه از حالت کروی به

بررسی ریز ساختار، ریخت شناسی و آنالیز فازی پودرهای اولیه و آسیاب برودتی شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Mira Tiscan) مجهز به آشکارساز الکترون برگشتی، الکترون ثانویه و طیف‌سنج تفکیک انرژی اشعه ایکس (EDS) و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Shimadzu Lab X-6000) با منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ استفاده شد.

پودر CoNiCrAlYSi به روش پاشش حرارتی HVOF روی سوپر آلیاژ IN738LC پوشش داده شد. ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ و پارامترهای فرایند HVOF به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ بیان شده است. نمونه‌ها پس از پوشش دهی تحت عملیات حرارتی در دمای بالا و اتمسفر خنثی قرار گرفت. ابتدا عملیات انحلال در دمای 1120°C و مدت زمان ۲ ساعت، سپس عملیات پیرسازی در دمای 845°C و مدت زمان ۲۴ ساعت انجام گرفت.

آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای پوشش‌ها بر اساس استاندارد ISO/ NWI N5092005 انجام گرفت. ابتدا نمونه‌ها وزن شده و در کوره آسانسوری که مناسب آزمون‌های دوره‌ای دمای بالاست، قرار داده شدند. هر چرخه شامل گرم کردن در دمای 1100°C به مدت یک ساعت، خروج نمونه‌ها از کف کوره، خنک کردن نمونه‌ها تا دمای اتاق به کمک فن به مدت ۱۵ دقیقه، وزن کردن دوباره نمونه و قرار دادن در کوره جهت تکرار دوره ذکر شده بود. پایان آزمون زمانی است که وزن نمونه پس از خروج از کوره از وزن آن پیش از قرار دادن در کوره کمتر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی IN738LC

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)											جنس زیرلایه
Ni	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	Nb	C	Trace	
۶۱/۷	۱۵/۵	۸/۵	۳/۵	۳/۵	۲/۶	۱/۸	۱/۶	۰/۹	۰/۱۱	۰/۲۹	IN738LC

جدول ۲- پارامترهای اعمال شده جهت پوشش دهی پودر CoNiCrAlYSi در روش HVOF.

پارامتر	سوخت	نرخ جریان سوخت	نرخ تغذیه پودر	فاصله پاشش	نرخ جریان سوخت	فشار اکسیژن	دمای اکسیژن و سوخت
مقدار	نفت سفید	۲۸۰ ml/min	۷۰ g/min	۵۰/۸ cm	۸۳۵ l/min	۲ MPa	دمای محیط

وجود دارد. در مدت زمانی که ذرات پودر فاصله بین دستگاه پاشش و سطح زیر لایه را طی می‌کنند با اکسیژن موجود در هوا واکنش داده و تشکیل اکسید آلومینیم می‌دهند. لازم به اشاره است که به دلیل نیمه ذوب شدن یا عدم ذوب پودر در روش HVOF، پوششی نانو ساختار در نتیجه فرایند پاشش حرارتی حاصل می‌شود که این موضوع مورد اشاره سایر پژوهشگران نیز قرار گرفته است [۴، ۶، ۹، ۱۲، ۱۳، ۱۹].

اکسیداسیون چرخه‌ای

شکل ۳ تغییرات وزن نمونه‌ها را در آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای به صورت تابعی از تعداد چرخه‌های آزمایش نشان می‌دهد. منحنی رفتار اکسیداسیون شامل سه ناحیه است. ناحیه نخست که شامل تشکیل لایه اکسیدی محافظ روی پوشش بوده، برای نمونه‌ها از صفر تا ۱۰ چرخه می‌باشد.

شیب مثبت منحنی تغییرات وزن در این ناحیه بیانگر غالب بودن پدیده اکسیداسیون در پوشش است. ناحیه دوم که ناشی از رقابت همزمان اکسیداسیون و پوسته شدن لایه اکسیدی و به نوعی تعیین کننده مقاومت پوشش در برابر اکسیداسیون است، از ۱۰ تا ۹۵ چرخه می‌باشد. ناحیه سوم که شامل غالب شدن پدیده پوسته شدن لایه اکسیدی می‌باشد برای پوشش‌ها پس از ۹۵ چرخه مشاهده شده و در نهایت، طول عمر پوشش‌ها که نقطه تقاطع منحنی تغییرات وزن با محور زمان تعریف می‌شود، در شرایط اکسیداسیون چرخه‌ای برای ۱۱۵ چرخه می‌باشد. جهت بررسی تغییرات فازی و ریزساختار پوشش‌ها حین آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای، آنالیزهای SEM و XRD در فاصله‌های زمانی مشخص روی نمونه‌ها انجام گرفت. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع و نیز نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس و انطباق پیک را برای نمونه‌ها در زمان‌های ۳۰، ۱۰۰، و ۱۲۰ چرخه نشان می‌دهد.

آگلومره‌هایی نامنظم و پولکی شکل^۱ می‌شود. این ریخت شناسی به دلیل جوش خوردگی و خرد شدن پیوسته ذرات پودری در حین فرایند آسیاب کاری برودتی است [۱۴]. میانگین اندازه پودرهای اولیه و آسیاب کاری برودتی شده به ترتیب ۲۰ و ۵۰ میکرومتر می‌باشد. افزایش اندازه آگلومره با زمان آسیاب کردن در مطالعات مرتبط با آسیاب کاری برودتی سایر پودرهای MCrAlY نیز گزارش شده است [۱۴-۱۳].

آنالیزهای پراش اشعه X روی پودر اولیه و پودر آسیاب کاری برودتی شده، انجام گرفت (شکل ۱). پیک‌های محلول جامد نیکل غنی از کروم (فاز γ)، ترکیب بین‌فلزی Ni_3Al (فاز γ') و نیز مقداری ترکیب غنی از آلومینیم، $Al_{0.14}Ni_{0.08}$ (فاز β) مشاهده می‌شود. پس از ۸ ساعت آسیاب، پهن شدن^۲ پیک‌های نیکل غنی از کروم (فاز γ) و Ni_3Al (فاز γ') مشاهده شد. منشا فیزیکی پهن شدن پیک‌های XRD، می‌تواند مربوط به ریز شدن کریستال‌های پودر در حین فرآیند باشد [۱۴-۱۳]. به کمک روش ریتولد میانگین اندازه کریستال‌ها ۲۰ nm تعیین شد [۱۹].

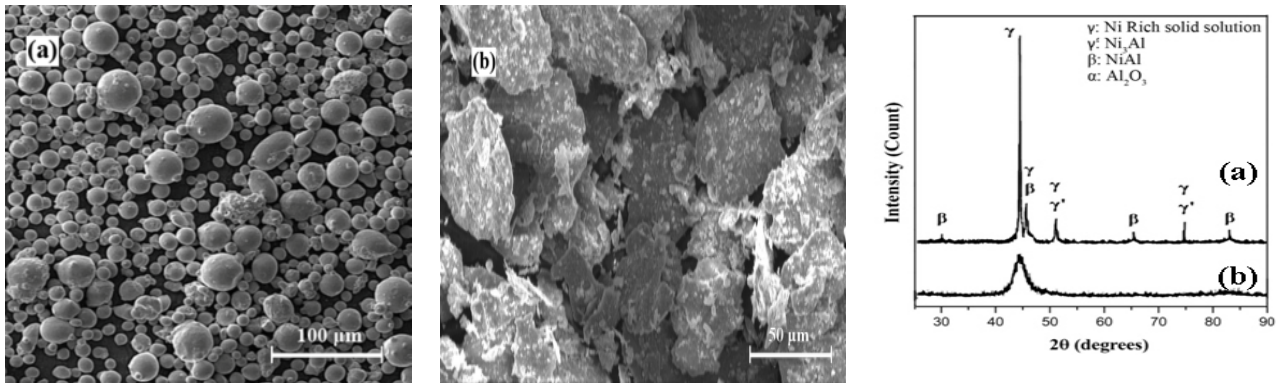
پوشش دهی نمونه‌ها

شکل ۲ تصویرهای ریخت شناسی و سطح مقطع ریزساختار پوشش CoNiCrAlYSi رسوب داده شده به روش HVOF را نشان می‌دهد. ریخت شناسی سطح پوشش نشان‌گر ایجاد پوششی متراکم و یکنواخت و عاری از ترک است. تصویر سطح مقطع نیز ایجاد پوششی یکنواخت با چسبندگی مناسب را روی زیر لایه نشان می‌دهد.

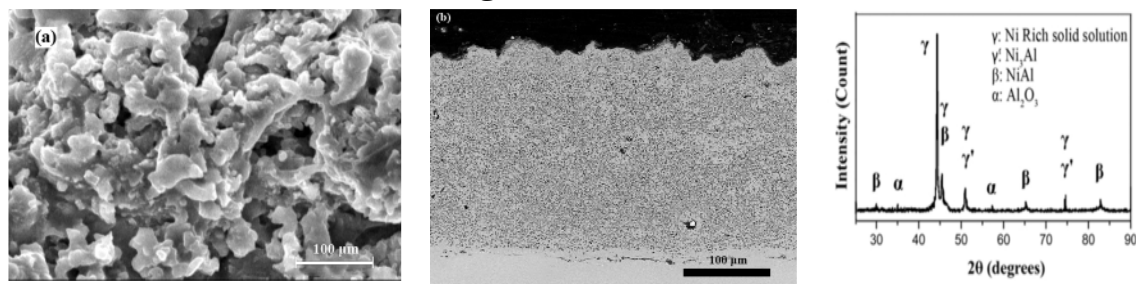
ضخامت پوشش ایجاد شده با توجه به تصویر سطح مقطع در حدود $250-200 \mu m$ بوده و شامل نواحی تیره (فاز β) در زمینه روشن شامل فازهای محلول جامد نیکل غنی از کروم (فاز γ)، ترکیب بین‌فلزی Ni_3Al (فاز γ') می‌باشد. نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس (شکل ۲) نیز بیانگر حضور این فازها در پوشش است. هم‌چنین، مقدار کمی فاز $\alpha-Al_2O_3$ با توجه به حضور پیک‌های آن

^۱ - Flake shaped

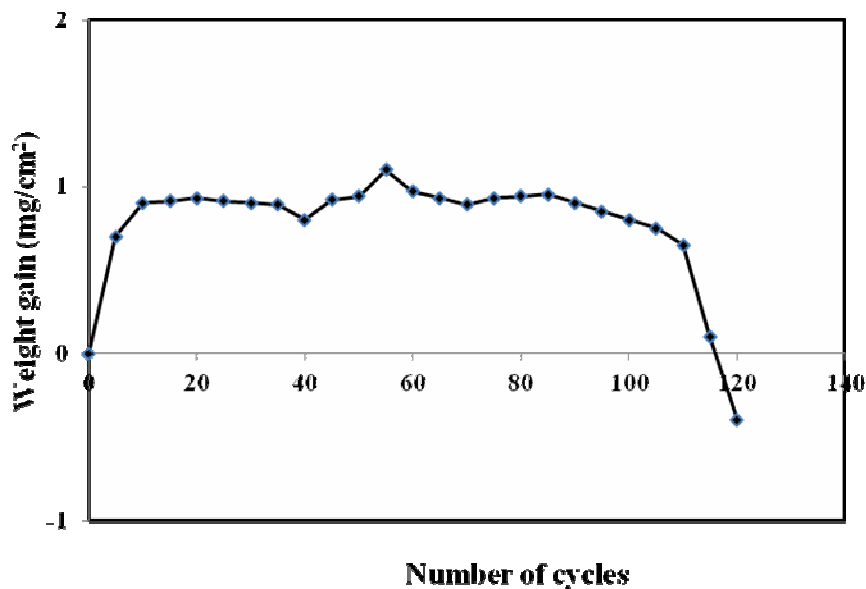
^۲ - Broadening



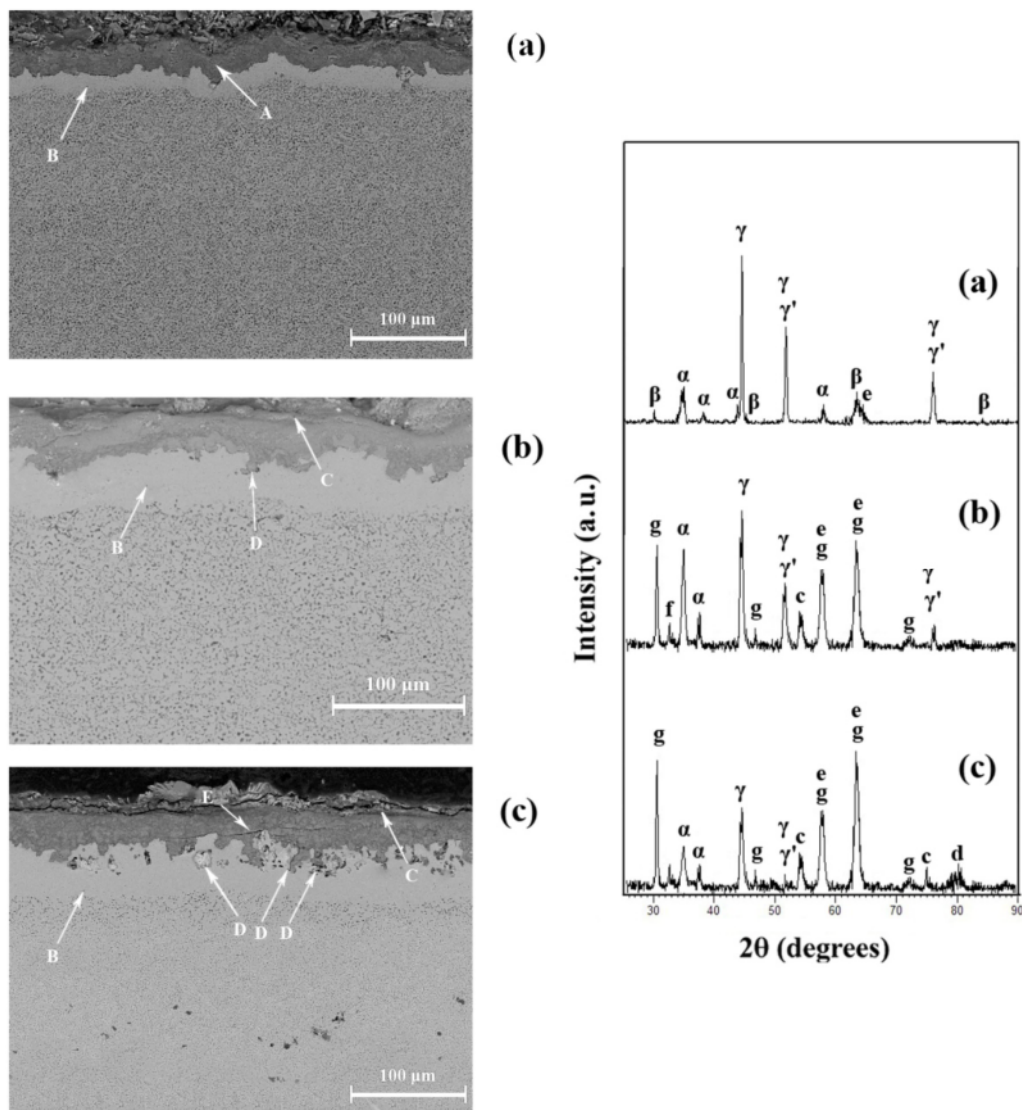
شکل ۱- ریخت شناسی و الگوی پراش اشعه ایکس پودر $CoNiCrAlYSi$ اولیه و (b) پس از ۸ ساعت فرایند آسیاب کاری برودتی



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش $NiCoCrAlYSi$ اعمالی به روش $HVOF$ ، ریخت شناسی سطح، (b) سطح مقطع و (c) الگوی پراش اشعه ایکس.



شکل ۳- منحنی تغییرات وزن پوشش $CoNiCrAlYSi$ نانوساختار مورد آزمون اکسیداسیون دوره‌ای دردمای $1100^{\circ}C$.



شکل ۴- ریزساختار سطح مقطع و نتایج الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش های CoNiCrAlYSi پس از زمان های ۳۰ (a) ، ۱۰۰ (b) و ۱۲۰ دوره اکسیداسیون دوره‌ای،

f: (Co,Ni)Al₂O₄ , e:Cr₂O₃ d:NiO c: AlFeO₄ a:α-Al₂O₃ β:Al_{0.42}Ni_{0.58} γ:Ni₃Al γ':Ni,Cr rich solid solution
(g:(Co,Ni)Cr₂O₄)

افزون بر اکسید آلومینیم می‌باشد. چنانچه در شکل نیز مشخص است، گسترده‌تر شدن منطقه تهی از فاز β (نشانه B در شکل ۴b) به عنوان تامین کننده آلومینیم لازم جهت تشکیل لایه محافظ اکسیدی، سبب می‌شود که سایر عناصر آلیاژی خود را به سطح رسانده و اکسیدهای فازی دیگر که بیش‌تر اکسیدهای اسپینل هستند، روی سطح تشکیل شود (نشانه C در شکل ۴b). این موضوع تاییدی بر نتایج XRD پوشش در این حالت نیز می‌باشد. در آخر و پس از گذشت ۱۲۰ چرخه از آزمون

با نگاهی به فازهای موجود در نمونه پس از ۳۰ چرخه اکسیداسیون مشاهده می‌شود که تفاوت چندانی با الگوی پراش نمونه پوشش نداشته و تنها افزایش پیک‌های فاز اکسید آلومینیم دیده می‌شود. بررسی ریز ساختار در این حالت بیانگر حضور یک لایه متراکم و پیوسته α-Al₂O₃ روی سطح نمونه بوده (نشانه A در شکل ۴a) و در این حالت پوشش مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون چرخه‌ای دارد. پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون، نتایج الگوی پراش نمونه حاکی از حضور فازهای اکسیدی دیگر

ناشی از حل شدن پوسته اکسیدی در نمک مذاب و پوسته شدن و جدایش آن می‌باشد.

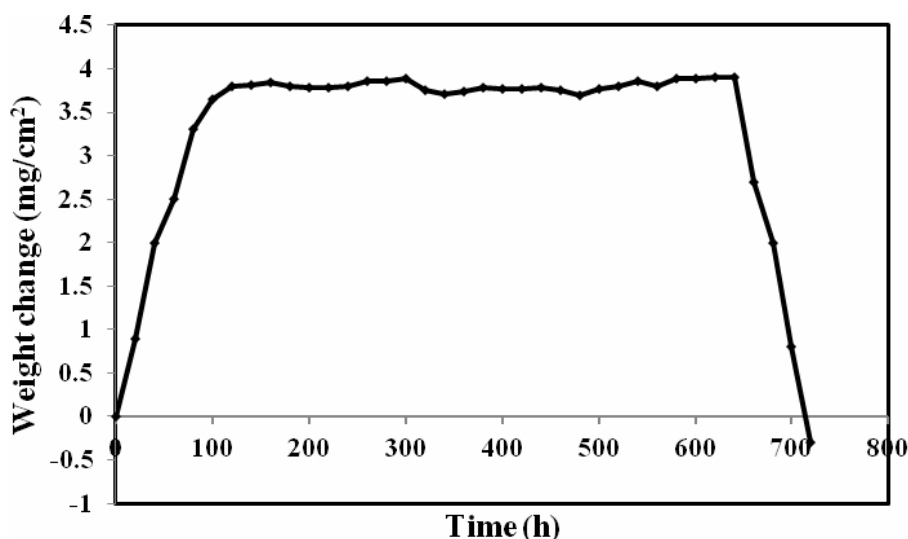
سه ناحیه کاملاً متمایز در منحنی تغییرات وزن نمونه‌ها قابل تشخیص است. ناحیه نخست: افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون و تشکیل لایه اکسیدی، این مرحله برای نمونه‌ها از صفر تا ۱۰۰ ساعت می‌باشد. ناحیه دوم که شامل کم‌ترین تغییرات وزن و یا مرحله حفاظت پوشش در برابر خوردگی داغ می‌باشد، برای پوشش‌ها در محدوده ۶۴۰-۱۰۰ ساعت است. ناحیه سوم شامل کاهش وزن نمونه‌ها در اثر جدا شدن و حل شدن لایه اکسیدی و کنده شدن آن‌ها از سطح نمونه می‌باشد، پس از ۶۴۰ ساعت خوردگی داغ پدیدار می‌شود. در آخر عمر مفید پوشش‌ها، برابر ۷۰۰ ساعت می‌باشد. مقایسه نتایج بدست آمده از آزمون خوردگی داغ پوشش‌های نانوساختار با پوشش‌های متداول در شرایط آزمایشی کاملاً مشابه، بیانگر بالا رفتن عمر پوشش از ۶۰۰ به ۷۰۰ ساعت می‌باشد [۱۸].

جهت بررسی تغییرات فازی و ریزساختار پوشش‌ها حین آزمون خوردگی داغ، آنالیزهای SEM و XRD در فاصله‌های زمانی مشخص روی نمونه‌ها انجام گرفت. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع و نیز نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس و انطباق پیک را برای نمونه‌ها در زمان‌های ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۶۰ و ۷۰۰ ساعت نشان می‌دهد.

اکسیداسیون، الگوی پراش اشعه ایکس بیانگر غالب شدن فازهای اکسیدی اسپینل و نیز فاز NiO در نمونه بوده و با توجه به سرعت رشد بالای این اکسیدها و نیز متخلخل بودن آن‌ها شرایط برای تخریب نمونه آماده است. بررسی ریزساختار در این حالت نیز این موضوع را تایید می‌کند. افزایش نواحی اکسیدی مختلط با توجه به متخلخل بودن آن‌ها امکان نفوذ اکسیژن را از میان آن‌ها افزایش داده و در این حالت اکسیدهای داخلی در نمونه به وجود می‌آیند (نشانه D در شکل ۴c). گسترش ناحیه تهی از β در این وضعیت، حضور اکسیدهای مختلط و نیز اکسیدهای داخلی شرایط تخریب نمونه را بوجود آورده و پوشش دیگر توانایی مقاومت در برابر اکسیداسیون چرخه‌ای ندارد. مقایسه نتایج بدست آمده از آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای پوشش‌های نانوساختار با پوشش‌های متداول در شرایط آزمایشی کاملاً مشابه، بیانگر بالا رفتن عمر پوشش از ۸۰ به ۱۲۰ چرخه می‌باشد [۲۰].

خوردگی داغ

شکل ۵ میانگین تغییرات وزن نمونه‌های آزمایش خوردگی داغ برای پوشش‌ها را نشان می‌دهد. این منحنی شامل افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون و کاهش وزن

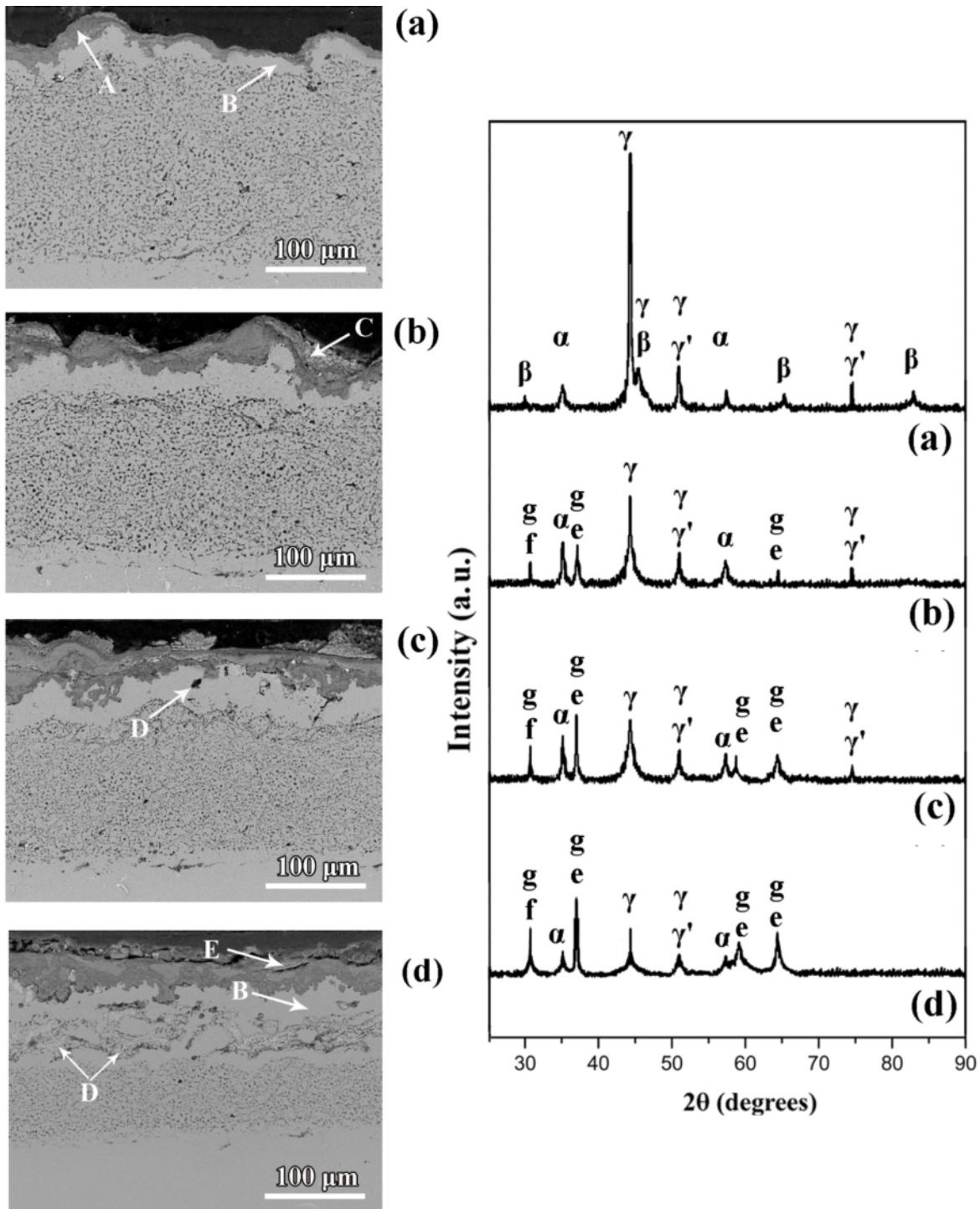


شکل ۵- منحنی تغییرات وزن پوشش میانی $CoNiCrAlYSi$ نانوساختار مورد آزمون خوردگی داغ در حضور نمک مذاب $Na_2SO_4-20wt.\%NaVO_3$ و دمای $880^\circ C$.

می‌شود، اما هنوز فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان فاز غالب در برابر خوردگی داغ محافظ می‌باشد. سرانجام پس از گذشت ۷۰۰ ساعت از آزمون خوردگی داغ، شدت پیک‌های مرتبط با اکسید آلومینیم به شدت کاهش یافته و اکسیدهای اسپینل غالب می‌گردند (شکل ۶d).

در این حالت، پوشش دیگر مقاومتی در برابر خوردگی داغ نداشته و از هم گسیختگی پوشش به وقوع می‌پیوندد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌ها در زمان‌های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۶۰ ساعت، هیچ نشانی از گسیختگی از قبیل ترک یا ورقه‌ای شدن را نشان نمی‌دهد. در این زمان‌ها لایه پیوسته و متراکم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ که با نشانه A در شکل ۶a نشان داده شده است، به خوبی در برابر خوردگی داغ مقاومت می‌کند. پس از ۳۰۰ ساعت ناحیه تهی از آلومینیم در فصل مشترک پوشش و TGO مشاهده می‌شود (نشانه B در شکل ۶b). به دلیل کافی نبودن مقدار آلومینیم، شرایط جهت تشکیل سایر اکسیدها و به گونه خاص اسپینل‌ها در این حالت فراهم شده (نشانه C در شکل ۶b) که این موضوع در نتایج XRD نیز مورد تایید قرار گرفت. با گذشت ۵۶۰ ساعت از زمان خوردگی داغ، ناحیه تهی از آلومینیم وسیع‌تر شده و بر مقدار اکسیدهای اسپینل افزوده می‌شود (شکل ۶c). به دلیل متخلخل بودن این اکسیدها نسبت به اکسید آلومینیم، اکسیژن توانایی نفوذ از لایه اکسیدی را پیدا کرده و اکسیداسیون داخلی رخ می‌دهد (نشانه D در شکل ۶c). پس از ۷۰۰ ساعت خوردگی داغ ترک‌هایی در لایه TGO ایجاد شده و لایه اکسیدی توانایی محافظت بیشتر در مقابل شرایط اکسیداسیون و خوردگی را نداشته و گسیختگی و شکست پوشش رخ می‌دهد (شکل ۶d).

چنانکه در شکل مشاهده می‌شود، الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌ها پس از ۱۰۰ ساعت خوردگی داغ، تقریباً مشابه با حالت پوشش اولیه است. تغییر شایان توجه، اما افزایش نسبی شدت پیک $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. با توجه به پایین‌تر بودن انرژی آزاد استاندارد تشکیل اکسید آلومینیم نسبت به سایر اکسیدهای موجود در پوشش، تشکیل آن حین فرایند اکسیداسیون و خوردگی داغ محتمل‌تر می‌گردد. از سوی دیگر، چنانچه در بالا نیز اشاره شد، در پوشش‌های آسیاب‌کاری برودتی شده، حضور ذرات ریز اکسید آلومینیم ناشی از فرایند آسیاب‌کاری، می‌تواند به عنوان منبعی جهت جوانه‌زنی و رشد لایه پیوسته و محافظ اکسید آلومینیم رفتار کند (شکل ۶a). در زمان‌های ۳۰۰ و ۵۶۰ ساعت نیز بر شدت پیک‌های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ افزوده می‌شود. حضور لایه متراکم و پیوسته اکسید آلومینیم در این زمان‌ها بیانگر این موضوع است که پوشش توانایی محافظت در برابر خوردگی داغ را داراست. دلیل این موضوع می‌تواند به طبیعت نانو ساختار پوشش مرتبط باشد. در این حالت به دلیل افزایش مرز دانه‌ها، روند نفوذ آلومینیم به سمت سطح پوشش تسهیل شده و توانایی تشکیل اکسید آلومینیم در زمان‌های بیشتر افزایش می‌یابد، اما چنانچه در آنالیز پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی زمان‌های ۳۰۰ و ۵۶۰ ساعت (شکل ۶b و ۶c) ملاحظه می‌گردد، با ناپدید شدن پیک فاز β به عنوان منبع تامین کننده آلومینیم، ناحیه تهی از آلومینیم بوجود می‌آید. در این حالت، شرایط برای تشکیل سایر اکسیدها از جمله Cr_2O_3 و اکسیدهای اسپینل $(\text{Co},\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ و $(\text{Co},\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ فراهم شده و این اکسیدها به دلیل رشد سریعی که دارند، پیوستگی لایه اکسیدی محافظ را به مخاطره می‌اندازند. پس از ۵۶۰ ساعت بر شدت پیک‌های اکسیدهای اسپینل افزوده



شکل ۶- ریزساختار سطح مقطع و نتایج الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش های $CoNiCrAlYSi$ پس از زمان های (a) ۱۰۰ ساعت، (b) ۳۰۰ ساعت، (c) ۵۶۰ ساعت و (d) ۶۴۰ ساعت خوردگی داغ، (γ : Ni, Cr rich solid solution)، g : $(Co,Ni)Cr_2O_4$ ، f : $(Co,Ni)Al_2O_4$ ، e : Cr_2O_3 ، α : $\alpha-Al_2O_3$ ، β : $Al_{0.42}Ni_{0.58}$ ، γ' : Ni_3Al

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اکسیداسیون دوره‌ای و خوردگی داغ پوشش‌های نانو ساختار CoNiCrAlYSi اعمالی به روش HVOF مورد بررسی قرار گرفت. روی هم رفته، نتایج آزمایش‌های انجام شده را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- آسیاب‌کاری برودتی منجر به تغییر شکل پودر اولیه از حالت کروی به آگلومره‌هایی نامنظم و پولکی شکل می‌شود.

۲- آنالیزهای پراش اشعه X روی پودر آسیاب‌کاری برودتی شده، پهن شدن پیک‌های نیکل غنی از کروم (فاز γ) و Ni_3Al (فاز γ') را نشان می‌دهد. به کمک روش ریتولد میانگین اندازه کریستال‌ها ۲۰ nm تعیین شد.

۳- بررسی‌های SEM و XRD پوشش ناشی از پاشش حرارتی HVOF پودر CoNiCrAlYSi آسیاب‌کاری شده بیانگر ایجاد پوششی متراکم و یکنواخت با چسبندگی مناسب و عاری از ترک است. آنالیز فازی پوشش شبیه به پودر اولیه است. هم‌چنین، مقدار کمی فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با توجه به اکسیداسیون پودر حین پاشش در آن دیده می‌شود.

۴- نتایج ناشی از آزمون اکسیداسیون دوره‌ای بیانگر مقاومت مناسب پوشش‌های نانو ساختار CoNiCrAlYSi در

برابر اکسیداسیون تا ۹۵ دوره بوده و عمر این پوشش‌ها در این آزمون ۱۱۵ دوره محاسبه شد.

۵- نتایج بدست آمده از آزمون خوردگی داغ نشان دهنده مقاومت مناسب پوشش‌های نانو ساختار CoNiCrAlYSi در برابر خوردگی داغ تا ۶۴۰ ساعت می‌باشد. عمر این پوشش‌ها در این آزمون ۷۰۰ ساعت تعیین شد.

۶- بررسی رفتار اکسیداسیون دوره‌ای و خوردگی داغ پوشش نانو ساختار CoNiCrAlYSi نشان‌گر بهبود رفتار ماده نسبت به پوشش‌های معمول، در دماهای بالاست. حضور ذرات اکسیدی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پودر آسیاب‌کاری برودتی شده و افزایش نفوذ آلومینیم از میان مرز دانه، شرایطی مساعد را جهت تشکیل لایه پیوسته و محافظ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ روی سطح پوشش فراهم می‌آورد.

سپاس و قدر دانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس خود را از شرکت پودر افشان جهت اعمال پوشش نمونه‌ها به روش HVOF اعلام می‌کنند.

References

- 1- M. Hetmańczyk, L. Swadźba and B. Mendala, "Advanced Materials and Protective Coatings in Aero-engines application", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 24 (1), pp. 372-381, 2007.
- 2- M. J. Pomeroy, "Coatings for gas Turbine Materials and Long Terms Stability Issues", Materials and Design, Vol. 26, pp. 223-231, 2005.
- 3- J. Wigren and L. Pejryd, "Thermal Barrier Coatings-Why, How, Where and Where to", Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference, Edited by Coddet, France, pp. 1531-1542, 1998.
- 4- K. Ma and J. M. Schoenung, "Influence of Cryomilling on the Microstructural Features in HVOF-Sprayed NiCrAlY bond coats for Thermal Barrier Coatings: Creation of a Homogeneous Distribution of Nano Scaledispersoids", Philosophical Magazine Letters, Vol. 90 (10), pp. 739-751, 2010.

- 5- T.A. Taylor and P.N. Walsh, "Thermal Expansion of MCrAlY Alloys", Surface and Coatings Technology, Volumes 177-178, pp. 24-31, 2004.
- 6- K. Ma and J. M. Schoenung, "Isothermal Oxidation Behavior of Cryomilled NiCrAlY Bond Coat: Homogeneity and Growth rate of TGO", Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 5178-5185, 2011.
- 7- A.G. Evans, D.R. Clarke and C.G. Levi, "The Influence of Oxides on the Performance of Advanced Gas Turbines", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 1405-1419, 2008.
- 8- A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier and F.S. Pettit, "Mechanisms Controlling the Durability of thermal Barrier Coatings", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 505-553, 2001.
- 9- D. Mercier, B. D. Gauntt and M. Brochu, "Thermal Stability and Oxidation Behavior of Nano Structured NiCoCrAlY Coatings",

- Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 4162–4168, 2011.
- 10- H.Lou, F.Wang, S.Zhu, B.Xia and L. Zhang, “Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered' micrograined coating”, Surface & Coatings Technology, Vol. 63, pp. 105-114, 1994.
- 11- Q. Zhang, C. J. Li, C. X. Li, G. J. Yang and S. C. Lui, “Study of oxidation behavior of nanostructured NiCrAlY Bond Coatings Deposited by Cold Spraying”, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 3378–3384, 2008.
- 12- F. Tang, L. Ajdelsztajn and J. M. Schoenung, “Influence of Cryomilling on the Morphology and Composition of the Oxide Scales Formed on HVOF CoNiCrAlY Coatings,” Oxidation of Metals, Vol. 61, pp. 219-238, 2004.
- 13- L. Ajdelsztajn, J. A. Picas, G. E. Kim, F. L. Bastian, J. Schoenung and V. Provenzano, “Oxidation Behavior of HVOF sprayed Nano Crystalline NiCrAlY Powder”, Materials Science and Engineering A, Vol. 338, pp. 33-43, 2002.
- 14- J. A. Picas, A. Forn, L. Ajdelsztajn and J. Schoenung, “Nano Crystalline NiCrAlY powder Synthesis by Mechanical Cryomilling,” Powder Technology, Vol. 148, pp. 20–23, 2004.
- 15- K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann and A. Zagorski, “Thermal Spray for Power Generation Components”, John Wiley & Sons, New York, 2008.
- 16- J. Stoke, “The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process”, Dublin City University, 2008.
- 17- M. Mohammadi, S. Javadpour, A. Kobayashi, S. A. Jenabali Jahromi and K. Shirvani, “Thermal shock properties and Microstructure Investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi Coatings on the IN738LC Superalloy”, Vacuum, Vol. 88, pp. 124-129, 2012.
- 18- M. Mohammadi, S. Javadpour, A. Kobayashi, S.A. Jenabali Jahromi and K. Shirvani, “Thermal Shock Properties and Microstructure Investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi Coatings on the IN738LC Superalloy”, Vacuum, Vol. 88, pp. 124-129, 2013.
- 19- A.H. Yaghtin, S. Javadpour and M.H. Shariat, “Hot Corrosion of Nano Structured CoNiCrAlYSi Coatings Deposited by High Velocity Oxy Fuel Process”, Journal of Alloys and Compounds 584 , 303–307, 2014.

