

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مطالعه مقایسه‌ای ریزساختار، ترکیب فازی و مقاومت به اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY ایجاد شده توسط فرآیندهای HVOF و LPPS

پژمان زمان مقدم^{۱*}، ضیاء والفی^۲

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

۲- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

*pejmanzamani33@yahoo.com

مقاله پژوهشی

چکیده

در این تحقیق، پودر CoNiCrAlY توسط فرآیندهای پاشش حرارتی سوخت اکسیژن سرعت‌بالا (HVOF) و پاشش پلاسمايي فشار پایین (LPPS) روی زیرلایه‌هایی از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل IN738 پوشش دهی شدند. آزمایش اکسیداسیون دمای بالا در دمای ۱۰۵۰ °C و زمان ۲۰۰ ساعت در کوره مافلی روی پوشش‌ها انجام شد. ریزساختار و ترکیب فازی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمایش اکسیداسیون توسط SEM و XRD بررسی شدند. نتایج نشان دادند که میزان تخلخل (درصد حجمی) و زبری سطح (میکرومتر) برای پوشش HVOF به ترتیب ۰/۶ و ۴/۴ و برای پوشش LPPS به ترتیب ۲ و ۶/۶۲ اندازه‌گیری شد. پوشش HVOF شامل دو فاز γ -CoNiCr و β -(Co,Ni)Al درحالی‌که پوشش LPPS متشکل از تک فاز γ -CoNiCr بود. ناپدید شدن فاز β در پوشش LPPS پس از پاشش ناشی از انحلال در جت پلاسما و عدم بازیابی آن در شرایط کولنج سریع و انجماد غیر تعادلی بود. این فاز پس از عملیات حرارتی بازیابی شد. ریزساختار پوشش LPPS به دلیل لایه‌نشانی در فشار پایین اکسیژن در محفظه خلأ دارای اکسید بسیار کمتری نسبت به پوشش HVOF بود. پس از ۲۰۰ ساعت آزمایش اکسیداسیون، میزان فاز β (به‌عنوان معیار مقاومت به اکسیداسیون) به‌طور کامل در پوشش LPPS مصرف شد درحالی‌که پوشش HVOF شامل رسوبات باقیمانده β بود. میانگین ضخامت لایه TGO برای پوشش HVOF و LPPS به ترتیب 5.2 ± 0.3 و 7.1 ± 0.4 میکرومتر محاسبه شد. حضور اکسیدهای پراکنده در ریزساختار، زبری پایین‌تر و ساختار متراکم‌تر پوشش HVOF به‌عنوان دلایل مقاومت به اکسیداسیون بالاتر آن نسبت به پوشش LPPS پیشنهاد شدند.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۳۰

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۷

کلید واژگان:

پوشش CoNiCrAlY

HVOF

LPPS

پاشش حرارتی

اکسیداسیون دمای بالا

Comparative Study of Microstructure, Phase Composition, and Oxidation Resistance of CoNiCrAlY Coating Deposited by HVOF and LPPS processes

Pejman Zamani Moghadam^{1*}, Zia Valefi²

1- Ph.D. Student, Faculty of material and manufacturing technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Faculty of material and manufacturing technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

*pejmanzamani33@yahoo.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

CoNiCrAlY Coating

HVOF

LPPS

Thermal Spray

High-Temperature Oxidation

Abstract

In this research, CoNiCrAlY powder was deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) and low-pressure plasma spraying (LPPS) processes on IN738 nickel-based superalloy substrates. The high-temperature oxidation test was performed on the coatings at a temperature of 1050 °C and a time of 200 hours in a muffle furnace. The microstructure and phase composition of the coatings were investigated by SEM and XRD before and after the oxidation test. The porosity (volume percentage) and surface roughness (micrometer) were measured for HVOF coating as 0.6 and 4.4, and for LPPS coating as 2 and 6.62, respectively. The HVOF coating consisted of γ -CoNiCr and β -(Co,Ni)Al, while the LPPS coating included a single phase γ -CoNiCr. The disappearance of the β phase in the LPPS coating after spraying was due to dissolution in the plasma jet and its non-recovery in the conditions of rapid quenching and non-equilibrium solidification. This phase was recovered after heat treatment. The microstructure of the LPPS coating had much less oxide than the HVOF coating due to depositing at low oxygen pressure in the vacuum chamber. After 200 hours of oxidation test, the amount of β phase (as an oxidation resistance criterion) was completely consumed in the LPPS coating, while the HVOF coating contained the retained β deposits. The average thickness of TGO layer for HVOF and LPPS coatings was 5.2 and 7.1 μm , respectively. The dispersed oxides in the microstructure, lower roughness and denser structure of HVOF coating were reasons for the higher oxidation resistance of HVOF coating than LPPS.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Pejman Zamani Moghadam, Zia Valefi, Comparative Study of Microstructure, Phase Composition, and Oxidation Resistance of CoNiCrAlY Coating Deposited by HVOF and LPPS processes, New Process in Material Engineering, 2024, 18(1), 61-72.

۱- مقدمه

پوشش‌های MCrAlY (M=Ni,Co) جهت تأمین مقاومت در برابر اکسیداسیون برای اجزای داغ توربین‌های گازی استفاده می‌شوند. ترکیب آلیاژ به گونه‌ای طراحی شده است که در دمای کاری توربین، با مصرف فاز غنی از آلومینیوم β -NiAl یا β -CoAl، لایه محافظ α -Al₂O₃ روی سطح پوشش تشکیل می‌شود. این لایه محافظ اکسیدی یا اکسید رشد یافته حرارتی (TGO)^۱ با محدود کردن نفوذ اکسیژن به پوشش و ممانعت از مصرف عناصر آلیاژی، منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون می‌گردد [۳-۱].

پوشش‌های MCrAlY عمدتاً توسط فرایندهای پاشش حرارتی سوخت اکسیژن سرعت بالا (HVOF) و پاشش پلاسمایی فشار پایین (LPPS یا VPS) اعمال می‌شوند. فرایند HVOF یک سیستم احتراق داخلی است که یک جت شعله مافوق صوت برای گرم کردن و شتاب دادن به پودرها برای تشکیل پوشش روی سطح تولید می‌کند. هدف از طراحی HVOF، همانند سایر فرایندهای پاشش حرارتی، انتقال انرژی حرارتی و سینتیکی به ذرات پودر با حداکثر بازدهی است. در دهه‌های گذشته روند توسعه فرایندهای پاشش حرارتی بر مبنای افزایش سرعت ذرات و کاهش ذوبشان بوده است تا تبخیر و اکسیداسیون کمتر و پیوند مکانیکی قوی‌تر طی پاشش ایجاد شود. در این فرایند، سوخت گازی (پروپان، پروپیلن یا هیدروژن) یا مایع (کروزن) همراه با اکسیژن تحت فشار بالا وارد محفظه احتراق شده و مشتعل می‌گردد. حداکثر دمای ایجاد شده توسط این فرایند ۳۲۰۰-۲۷۰۰ K است. سپس گازها منبسط شده و توسط نازل خاص به سرعت‌های بالاتر از ۲۰۰۰ m/s می‌رسند [۴-۶].

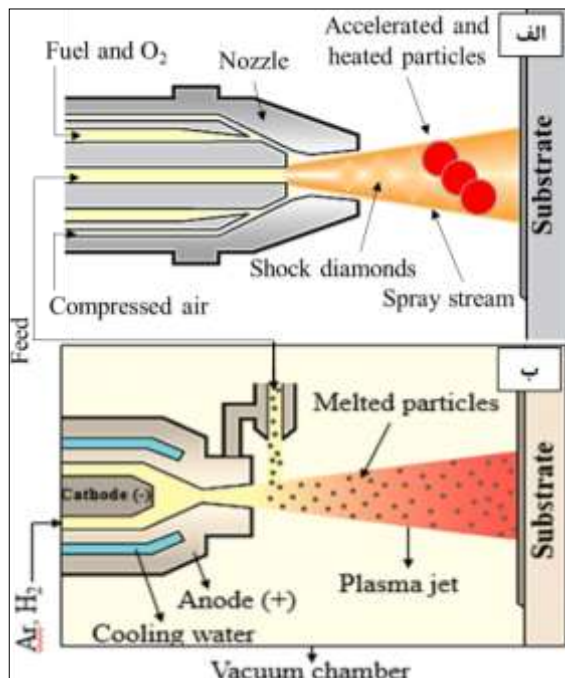
پوشش‌های پاشش پلاسمایی توسط گرم شدن و شتاب گرفتن پودرها در یک جریان پلاسمای دما بالا تولید می‌شوند. فرایند LPPS، پاشش پلاسمای تحت فشار کم (۵۰-۲۰۰ mbar) است [۷]. پوشش‌دهی NiCrAlY در فضای حاوی اکسیژن، باعث اکسیداسیون پوشش و تشکیل مرزهای اکسیدی و در نتیجه موجب تضعیف خواص دما

بالای پوشش می‌شود. روش LPPS به دلیل انجام فرایند در فشار پایین، فرایندی ایده‌آل جهت اعمال آلیاژ فعال MCrAlY محسوب می‌شود [۸]. در فرایند LPPS جهت حذف اکسیژن در طول فرایند پوشش‌دهی، تفنگک پاشش پلاسمایی به همراه قطعه کار، داخل محفظه‌ای با فشار mbar ۱۰-۱۰۰ که توسط یک گاز خنثی پر می‌شود، قرار می‌گیرد [۹].

تانگ و همکاران^۲ [۱۰] گزارش کردند که پوشش MCrAlY با مقدار بالاتر اکسیژن، دارای اکسیدهای غنی از Al بیشتری است. در نتیجه مقدار Al موجود (اکتیویته Al) برای تشکیل لایه TGO کاهش می‌یابد. در نتیجه در یک حد بحرانی، احتمال رشد اکسیدهای غیر محافظ اسپینل افزایش می‌یابد. فسات‌ی و همکاران^۳ [۱۱]، به مطالعه رفتار اکسیداسیون دو پوشش HVOF CoNiCrAlY با ترکیب مشابه ولی مقدار اکسیژن مختلف پرداختند. آن‌ها مقاومت به اکسیداسیون بالاتری از پوشش با مقدار اکسیژن بالاتر مشاهده کردند. دلیل این رفتار، تشکیل جوانه‌های آلومینا طی پاشش روی سطح اسپلت و در نتیجه بهبود چسبندگی و رشد لایه TGO پیشنهاد شد. فردیناند و همکاران^۴ [۱۲] رفتار اکسیداسیون پوشش CoNiCrAlY ایجاد شده توسط فرایندهای LPPS و HVOF را مطالعه کردند. پس از آزمایش اکسیداسیون به مدت ۳۰۰۰ ساعت در دمای ۱۰۰۰°C، مقاومت به اکسیداسیون پوشش HVOF بهتر از LPPS بود. دلیل آن، تشکیل رگه‌های اکسیدی روی سطح ذرات طی پاشش HVOF و حضور فاز β پس از آزمایش اکسیداسیون بود. در حالی که پوشش LPPS کاملاً از فاز β تخلیه شده بود. از طرفی ناواک و همکاران^۵ [۱۳] ثابت کردند که اگرچه پوشش‌های HVOF مقاومت به اکسیداسیون هم‌دما بهتری دارند اما مقاومت لایه TGO در برابر شوک‌های حرارتی به دلیل پروفیل سطح صاف‌تر در پوشش‌های HVOF و به هم پیوستن راحت‌تر ترک‌ها نسبت به پوشش‌های LPPS ضعیف‌تر است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی زیرلایه سوپرآلیاژ Inconel 738

Trace elements (Nb, C, P, etc.)	Ta	W	Al	Ti	Co	Cr	Ni
1	1.75	2.6	3.4	3.4	8.5	16.0	Base



شکل (۱): شماتیک فرایندهای پوشش دهی: الف) پوشش دهی HVOF و ب) پوشش دهی LPPS

جدول (۲): پارامترهای ایجاد پوشش HVOF

۴۰۰	نرخ جریان سوخت (mL/min)
۹۰۰	نرخ اکسیژن (l/min)
۳۵	فاصله پاشش (cm)
۱۴	نرخ گاز حامل (l/min)
۵۰	نرخ تغذیه پودر (g/min)
۷/۹	فشار محفظه احتراق (bar)
۰/۳	سرعت خطی مشعل (m/s)

جدول (۳): پارامترهای ایجاد پوشش LPPS

۲/۵	آرگون (bar)
۲/۵	هیدروژن (bar)
۱۲	فاصله پاشش (cm)
۲	نرخ گاز حامل (slpm)
۶۵۰	جریان (I)
۵۰	ولتاژ (V)

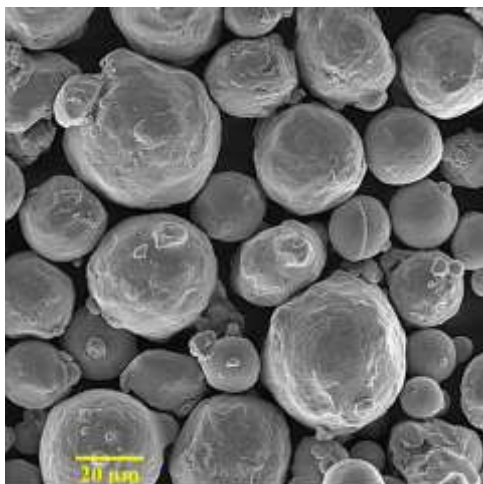
آماده‌سازی نمونه‌های متالوگرافی مطابق با استاندارد ASTM E1920 انجام شد. از مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌های متالوگرافی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی

مقایسه مقاومت به اکسیداسیون و ارتباط آن با ریزساختار و ترکیب فازی پوشش‌های CoNiCrAlY ایجاد شده توسط HVOF و LPPS به مطالعات بیشتری نیاز دارد؛ بنابراین، هدف نگارش مقاله حاضر، ایجاد پوشش CoNiCrAlY توسط فرایندهای HVOF و LPPS و مقایسه ریزساختار و ترکیب فازی و همچنین عملکرد اکسیداسیونشان در دمای ۱۰۵۰ °C است.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، زیرلایه سوپر آلیاژ پایه نیکل Inconel 738 با ابعاد ۲۰ * ۲۰ * ۵ میلی متر استفاده شد. آنالیز ترکیب شیمیایی این آلیاژها به روش طیف‌سنجی گسیل جرقه‌ای (SES) توسط دستگاه کوانتومتری در جدول (۱) ارائه شده است. قبل از پوشش دهی، عملیات ذره‌پاشی ذرات آلومینا مش ۳۶ با فشار ۵ بار جهت افزایش زیری روی سطح زیرلایه‌ها انجام شد. زیری میانگین سطح زیرلایه‌ها پس از عملیات ذره‌پاشی حدود ۸ تا ۹ میکرومتر بود. جهت تمیز کردن و چربی‌گیری، سطح زیرلایه‌ها قبل از پوشش دهی با استون شست و شو شد.

پودر پایه کبالت CoNiCrAlY با نام تجاری AMPERIT 415.001، با شکل کرووی و توزیع ۲۲ تا ۴۵ میکرومتر جهت پوشش دهی توسط فرایندهای HVOF و LPPS تهیه شد. فرایند HVOF مجهز به مشعل JP-5000 بود. این دستگاه از ترکیب اکسیژن با هوای فشرده به همراه سوخت مایع کروزن (C₁₂H₂₆) استفاده می‌کند. طی پوشش دهی زیرلایه‌ها توسط گاز نیتروژن خنک کاری شدند. پارامترهای ایجاد پوشش HVOF در جدول (۲) آورده شده‌اند (شماتیک شکل ۱ الف). پوشش دهی LPPS با استفاده از دستگاه پاشش پلاسمایی F4 (سولزر-متکو) در یک محفظه خلأ آبگرد ایجاد شد. جهت حذف اکسیژن، ابتدا محفظه خلأ تا فشار ۲ میلی بار تخلیه و سپس تا فشار کاری ۱۵۰ میلی بار توسط گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹۹) پر شد. پارامترهای پاشش پلاسمایی در جدول (۳) آورده شده است (شماتیک شکل ۱-ب).



شکل (۲): پودر CoNiCrAlY تجاری مورد استفاده.

تصاویر میکروسکوپی پوشش‌های CoNiCrAlY ایجاد شده توسط فرایندهای HVOF و LPPS در شکل (۳) نشان داده شده است. پوشش‌ها دارای ضخامت نسبتاً یکنواخت بوده و هیچ‌گونه ترکیبی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه مشاهده نمی‌شود. نواحی تیره در فصل مشترک پوشش و زیرلایه (مشخص شده با پیکان قرمز)، ذرات ساینده (Al_2O_3) به دام افتاده ناشی از عملیات ذره پاشی هستند. در تصاویر سطح مقطع، ساختار لایه‌ای شامل ذرات ذوب نشده، تخلخل و ذرات کاملاً پهن شده (اسپلت) که از ویژگی‌های پوشش پاشش حرارتی هستند، مشاهده می‌شود. پوشش ایجاد شده توسط فرایند HVOF دارای ساختار متراکم‌تر و همگن‌تر نسبت به پوشش LPPS می‌باشد. میزان تخلخل پوشش‌های HVOF و LPPS با استفاده از آنالیز تصاویر میکروسکوپی به ترتیب 0.2 ± 0.6 و 0.4 ± 0.2 درصد حجمی محاسبه شد. برای فهم چگونگی تشکیل ریزساختار این پوشش‌ها، اتفاقات متوالی طی رسوب یک ذره روی زیرلایه و انجماد آن دنبال می‌شوند. بر اساس اصول پاشش حرارتی HVOF، از انرژی حرارتی (۳۲۰۰-۲۷۰۰ K) یک مشعل برای خمیری کردن و پرتاب ذرات با سرعت بالا (۷۰۰ m/s) روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری تزریق شده به داخل مشعل، طی گذر از میان آن خمیری شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. ذرات ذوب شده یا گرم شده به سطح زیرلایه که برای بهبود چسبندگی زیر شده است، برخورد می‌کنند. این ذرات به وسیله نیروی

روشی (SEM) تهیه گردید. محاسبه درصد اکسید در پوشش‌ها توسط آنالیز تصاویر نوری و الکترون‌های برگشتی با استفاده از نرم‌افزار MIP cloud انجام شد. به طوری که درصد تخلخل محاسبه شده از آنالیز تصویر الکترون‌های برگشتی از مجموع درصد تخلخل و اکسید حاصل از آنالیز تصویر نوری تفریق گردید و درصد حجمی اکسید به دست آمد. همچنین به منظور تعیین ترکیب شیمیایی فازهای مختلف، آنالیز توزیع عناصر EDS نیز روی پوشش‌ها انجام شد. زبری میانگین سطح (Ra) پوشش‌ها توسط دستگاه زبری سنج سوزنی مدل MITUTOYO SJ-201 اندازه‌گیری شد.

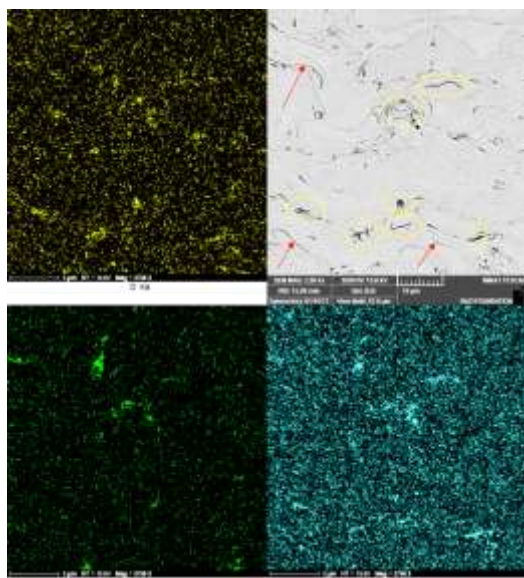
جهت شناسایی فازهای موجود در پودر، پوشش‌ها پس از پاشش و پس از آزمایش اکسیداسیون، از دستگاه پراش سنج پرتوایکس فیلیپس مدل PW3710 استفاده شد. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتوایکس توسط نرم‌افزار XPert HighScore Plus انجام شد.

به منظور ارزیابی رفتار اکسیداسیون پوشش‌های پس از پاشش، نمونه‌های آزمون به مدت ۲۰۰ ساعت در کوره مافلی با دمای $1050^\circ C$ قرار داده شدند. جهت بررسی رفتار اکسیداسیون دمای بالا، مقطع عرضی از نمونه‌های پوشش داده شده توسط وایرکات آماده شدند و پس از آن سطح برش خورده توسط سنباده زنی و پولیش کاری پرداخت شد. میانگین ضخامت لایه TGO با اندازه‌گیری ۳۰ ناحیه مختلف پوشش‌ها محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپی از پودر تجاری مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. شکل (۲) مورفولوژی کرووی پودر CoNiCrAlY را نشان می‌دهد. مطابق با آنالیز EDS، این پودر حاوی (درصد وزنی) $36/8$ کبالت، $33/9$ نیکل، $21/5$ کروم، $7/2$ آلومینیوم و $0/6$ ایتريم است.

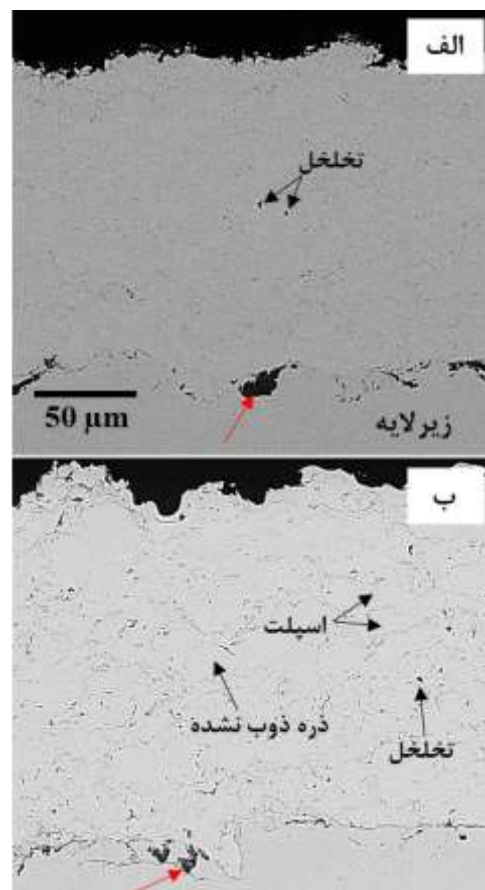
پوشش‌ها مشاهده شد. در پوشش‌های پاشش پلاسما این رگه‌ها می‌توانند ناشی از اکسیداسیون طی پاشش یا جدایش بین اسپلت‌ها به دلیل سرعت کم طی برخورد و نرخ سرد شدن بسیار بالا (10^6 K/s) پس از برخورد باشند. به منظور شفاف‌سازی، آنالیز توزیع عناصر اکسیژن، آلومینیوم و ایتیریم از سطح مقطع پولیش شده پوشش LPPS در شکل (۴) آورده شده است. همان‌طور که از مقایسه تصاویر فهمیده می‌شود، بخش کمی از رگه‌های تیره شامل اکسیدهای Al_2O_3 و $Al_xY_yO_z$ (داخل بیضی‌ها) و بقیه جدایش (فلش‌ها) بین اسپلت‌ها هستند. جدایش بین لایه‌های مختلف دو منشأ عمده دارد. ذرات ذوب نشده که منطقه سردتر جت پلاسما به سطح می‌رسند، قابلیت ترشوندگی کمی داشته و به دلیل سرعت کم طی برخورد (500 m/s) 300 هم‌چسبی مناسبی ایجاد نمی‌کنند [۱۴]. از طرفی در ذرات ذوب شده آمده از منطقه داغ پلاسما که پس از برخورد کاملاً پهن می‌شوند (اسپلت)، تنش‌های بسیار بالایی پس از انقباض ایجاد شده که منجر به جدایش آن‌ها از لایه مجاور می‌گردد.



شکل (۴): آنالیز توزیع عناصر اکسیژن، آلومینیوم و ایتیریم از سطح مقطع پولیش شده پوشش LPPS CoNiCrAlY پس از پاشش.

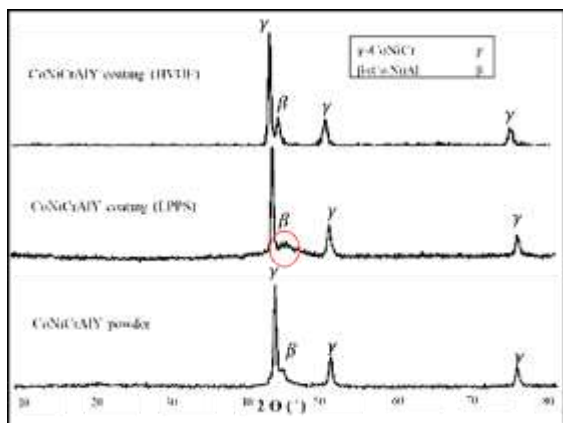
الگوهای XRD پودر CoNiCrAlY و پوشش‌ها در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، پودر

ضربه‌ای، وابسته به دما، سرعت و وضعیت اکسیداسیون طی پاشش با درجه پهن شونده‌گی مختلفی، با سرعت سرد شدن بسیار زیاد (حدود 10^2 K/s) روی سطح منجمد می‌شوند. نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است. مکانیزم چسبندگی ذرات به زیرلایه و در ادامه مکانیزم هم‌چسبی^۷ ذرات به یکدیگر قفل شونده‌گی مکانیکی حین انجماد می‌باشد. در ادامه ذرات ذوب شده یا گرم شده به‌طور پیوسته روی ذراتی که قبلاً منجمد شده‌اند، رسوب کرده و پوششی با مورفولوژی لایه‌لایه، تشکیل می‌دهند [۱۴-۱۵].



شکل (۳): تصاویر SEM سطح مقطع پوشش‌ها: الف) HVOF CoNiCrAlY و ب) LPPS CoNiCrAlY

هرگونه عدم هم‌چسبی و ترشوندگی منجر به ایجاد فضاهای خالی (تخلخل) در پوشش‌های پاشش حرارتی می‌گردد. بنابراین، ذرات ذوب نشده می‌توانند منشأ تخلخل باشند. رگه‌هایی تیره‌رنگ در تصاویر میکروسکوپی ریزساختار



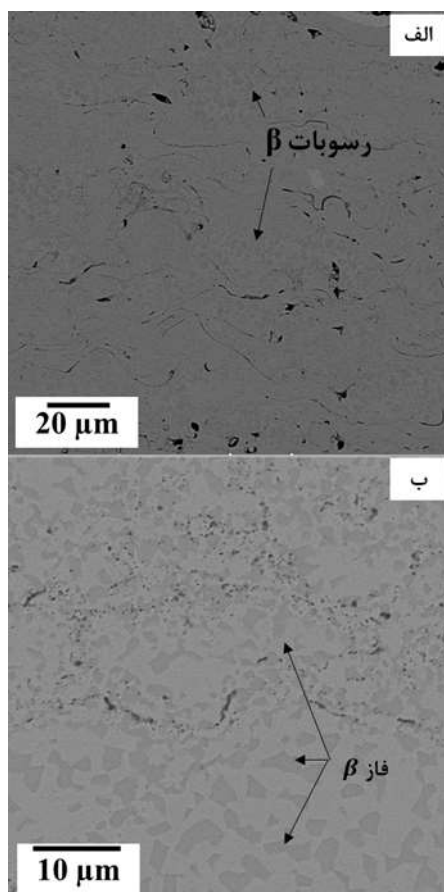
شکل (۵): الگوهای XRD پودر CoNiCrAlY و پوشش‌های متناظر ایجاد شده توسط HVOF و LPPS.

تصاویر میکروسکوپی از سطح رویی پوشش‌ها در شکل (۶) آورده شده‌اند. این شکل، آخرین لایه منجمد شده در فرایندهای پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، این لایه حاوی ذراتی است که با درجه‌ی پهن‌شوندگی متفاوت روی سطح رسوب کرده‌اند. این امر منجر به ایجاد پستی‌وبلندی و در نتیجه زبری سطح پوشش می‌شود. زبری سطح پوشش‌های LPPS و HVOF به ترتیب 0.62 ± 0.05 و 0.4 ± 0.05 میکرومتر اندازه‌گیری شد.

تفاوت در ریزساختار پوشش‌های HVOF و LPPS ناشی از تجربه حرارتی متفاوت پودر طی هر فرایند پاشش است. در فرایند HVOF، ذرات پودر در معرض دمای شعله $3200\text{--}K$ در مدت زمان بسیار کوتاه قرار می‌گیرند. این منجر به ذوب‌شوندگی ناقص ذرات پودر می‌شود و در نتیجه ریزساختار دوفازی $\gamma+\beta$ در پوشش باقی می‌ماند. از طرف دیگر، در پوشش LPPS، به دلیل دمای بسیار زیاد جت پلاسما ($>1000\text{K}$) و سرعت کمتر ذرات، پودر برای مدت زمان بیشتری در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد. این منجر به ذوب کامل تقریباً تمام ذرات پودر می‌شود. ذرات ذوب شده به محض برخورد بلافاصله سرد شده و فرصت رسوب‌گذاری به فاز β نمی‌دهند. در نتیجه در پوشش LPPS ریزساختار تک فاز γ تشکیل شد. نرخ‌های انجماد بیش از $5 \times 10^8 \text{ K/s}$ برای ذرات Nb پاشش پلاسمایی شده روی زیرلایه‌های فولادی گزارش شده است [۱۸-۱۹]. نرخ‌های

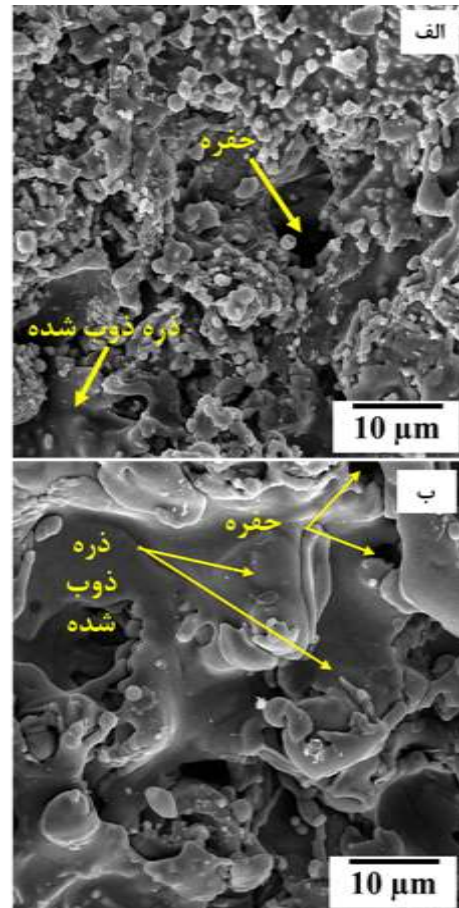
CoNiCrAlY از دو فاز γ -CoNiCr و β -(Co,Ni)Al تشکیل شده است. γ فازی FCC با پارامتر شبکه نزدیک به 0.358 نانومتر و β فازی B2 مشابه با CoAl و NiAl با پارامتر شبکه تقریباً 0.286 نانومتر است [۱۶]. نمایان شدن فاز β به صورت طیف زمینه در زاویه $2\theta=43^\circ$ الگوی XRD پودر اولیه، نشان‌دهنده حضور عمده آن به صورت محلول جامد در شبکه γ است. این به دلیل فرایند تولید پودر متمیزاسیون است [۱۷]. همان‌طور که دیده می‌شود پوشش HVOF CoNiCrAlY شامل فازهای محلول جامد γ و β است. ارتفاع کم پیک فاز β نشان‌دهنده مقدار کم رسوبات فاز غنی از Al در پوشش HVOF است. در پوشش CoNiCrAlY عمدتاً فاز محلول جامد γ مشاهده می‌شود. مقایسه الگوی XRD پوشش LPPS با HVOF (شکل ۵) نشان می‌دهد که زوایای پیک‌های پوشش LPPS (2θ) به میزان 0.3 درجه نسبت به پوشش HVOF افزایش (جابجایی به سمت چپ نمودار XRD) یافتند که نشان‌دهنده حضور تنش‌های کششی بیشتر در پوشش LPPS است [۱۴]. این تنش‌ها طی پاشش حرارتی و انقباض سریع ذرات داغ ایجاد شده‌اند. حل شدن رسوبات β در زمینه نیز می‌تواند منبع این تنش باشد. این تنش‌های کششی یکی از دلایل ایجاد جدایش بین اسپلت‌ها و آشکار شدن رگه‌های باریک تیره در ریزساختار سطح مقطع پوشش‌های LPPS در شکل (۴) است. همچنین نسبت شدت بلندترین پیک γ به β برای پوشش LPPS بسیار بیشتر از پوشش HVOF است که به دلیل انحلال فاز β طی فرایند LPPS و عدم بازیابی آن به دلیل انجماد بسیار سریع و غیر تعادلی است. در نتیجه تنش‌های کششی بالاتر و میزان فاز β کمتری در پوشش LPPS در مقایسه با پوشش HVOF پس از پاشش حرارتی وجود دارد.

سرعت بالاتر ذرات خمیری شده موقع برخورد به سطح است. این عامل منجر به درصد تخلخل کمتر پوشش HVOF در مقایسه با LPPS نیز شده است؛ زیرا سرعت بالای ذرات طی برخورد منجر به پر شدن حفرات لایه زیرین شده و تخلخل پوشش را کاهش می‌دهد. شکل (۷)، بازیابی و توزیع یکنواخت فاز β در پوشش LPPS را پس از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. در حالی که در پوشش پس از پاشش (شکل ۷ - الف)، مقادیر کمی رسوبات β در ذرات ذوب نشده مشاهده شد. پیش از این انحلال فاز β در پوشش LPPS در تحلیل XRD بحث شد که با تصاویر میکروسکوپی مطابقت دارد. مقدار فاز غنی از آلومینیوم β به دلیل تأمین Al لازم برای تشکیل لایه محافظ Al_2O_3 به عنوان معیار مقاومت به اکسیداسیون محسوب می‌شود [۲۱-۲۰].



شکل (۷): تصویر سطح مقطع پوشش LPPS CoNiCrAlY. (الف) پس از پاشش و (ب) پس از عملیات حرارتی ۵ ساعت در دمای $1050^{\circ}C$.

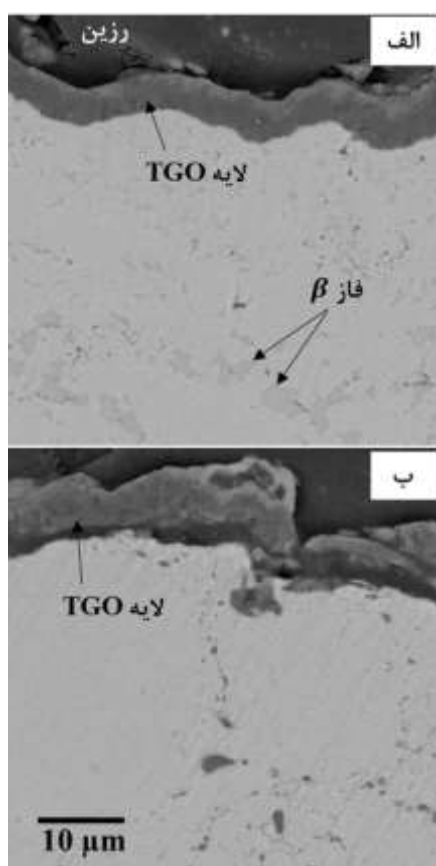
سرمایش ذرات پاشش پلاسمایی شده بالاتر از بیشترین نرخ سرمایش ذرات متمیزه شده ($5 \times 10^5 K/s$) است. دلیل آن، انجماد ذرات مذاب آمده از جت پلازما روی زیرلایه سرد است. در نتیجه، علاوه بر همرفت و تابش، مکانیزم رسانش نیز نقش مهمی در اتلاف حرارت ایفا می‌کند.



شکل (۶): تصاویر SEM سطح رویی پوشش‌ها: (الف) HVOF CoNiCrAlY و (ب) LPPS CoNiCrAlY.

به‌طور کلی، پوشش LPPS در مقایسه با پوشش HVOF مقادیر بیشتری ذرات ذوب شده نشان دادند. مقایسه تصاویر سطح مقطع و سطح روی پوشش‌ها در شکل‌های (۳) و (۶) این نکته را تأیید می‌کند. از این رو نواحی دو فازی $\gamma+\beta$ بیشتری در پوشش HVOF پس از پاشش حضور دارند. اگرچه درجه ذوب شونگی در پوشش LPPS بالاتر است، اما مقایسه تصاویر میکروسکوپی و اعداد به‌دست‌آمده از آزمایش زبری سنجی اثبات می‌کنند که درجه پهن شونگی در پوشش HVOF بالاتر است که دلیل آن

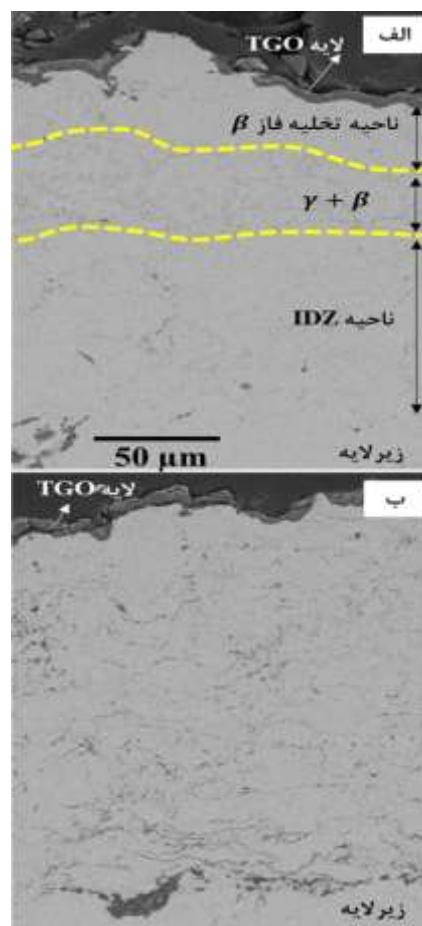
تصاویر سطح مقطع پوشش‌های HVOF و LPPS پس از اکسیداسیون در بزرگنمایی بالاتر در شکل ۹ نشان می‌دهد که ضخامت لایه رشد یافته حرارتی (TGO) روی پوشش LPPS از پوشش HVOF بیشتر است. میانگین ضخامت لایه TGO برای پوشش HVOF و LPPS به ترتیب $5/2 \pm 0/3$ و $7/1 \pm 0/4$ میکرومتر محاسبه شد. با توجه به مقدار β باقیمانده بیشتر و ضخامت لایه TGO کمتر در پوشش HVOF نسبت به LPPS می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پوشش HVOF مقاومت به اکسیداسیون بالاتری نسبت به پوشش LPPS دارد.



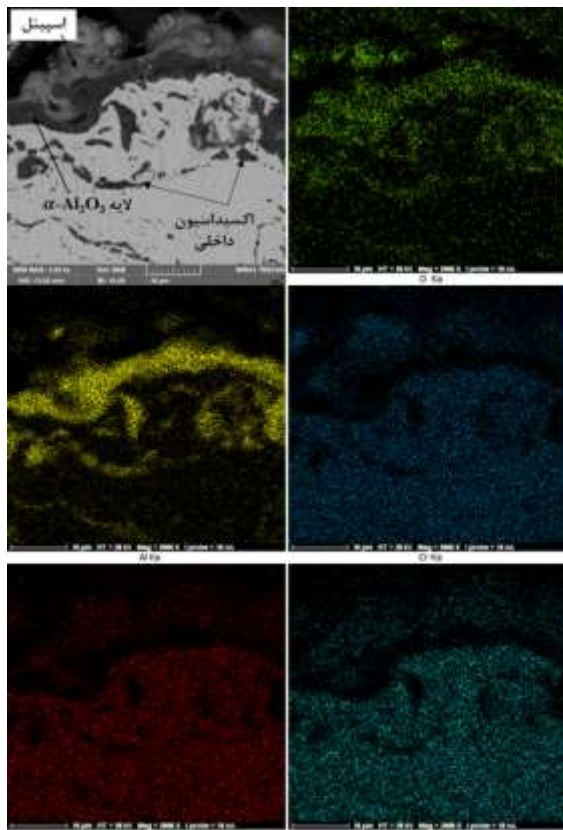
شکل (۹): تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها پس از آزمایش اکسیداسیون به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای 1050°C : الف) HVOF CoNiCrAlY و ب) LPPS CoNiCrAlY.

رانا و همکاران^[۲۲]، دلیل بیشتر بودن مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌های HVOF نسبت به LPPS را اکسیداسیون ذرات طی فرایند HVOF پیشنهاد کرده‌اند. آن‌ها گزارش کردند که حضور اکسیدهای پراکنده در ریزساختار پوشش می‌تواند مانع از نفوذ عناصر آلیاژی شده

تصاویر سطح مقطع پوشش‌های HVOF و LPPS پس از آزمایش اکسیداسیون در دمای 1050°C به مدت ۲۰۰ ساعت در شکل (۸) داده شده است. همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود پوشش HVOF شامل سه ناحیه است: تخلیه شده از فاز β نزدیک سطح پوشش، ناحیه دو فاز $\gamma + \beta$ وسط پوشش و ناحیه درهم نفوذی IDZ در فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه. درحالی که تمامی فاز β در پوشش LPPS (شکل ۸-ب) مصرف شده است و تمام پوشش شامل تک فاز γ است. ناحیه تخلیه شده از فاز β ، نشانگر مصرف آلومینیوم از فاز β برای تشکیل لایه Al_2O_3 است. همچنین ناحیه بین نفوذی به دلیل نفوذ Al در زیرلایه به دلیل اختلاف غلظت آلومینیوم در زیرلایه Inconel 738 و پوشش است.



شکل (۸): تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها پس از آزمایش اکسیداسیون به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای 1050°C : الف) HVOF CoNiCrAlY و ب) LPPS CoNiCrAlY.



شکل (۱۰): آنالیز توزیع عناصر از سطح مقطع لایه TGO پوشش LPPS نشان‌دهنده تشکیل لایه اکسیدی دوتایی و وقوع اکسیداسیون داخلی.

همچنین در شکل (۱۰) وقوع اکسیداسیون داخلی در پوشش LPPS CoNiCrAlY مشاهده می‌شود. همچنین مقایسه تصاویر (۸-الف) و (۸-ب) و همچنین (۹-الف) و (۹-ب) نشان می‌دهند که برخلاف پوشش HVOF در پوشش LPPS اکسیداسیون داخلی رخ داده است. این به دلیل تخلخل بالاتر پوشش LPPS (۲ درصد حجمی) نسبت به پوشش HVOF است. در واقع نفوذ اکسیژن مولکولی در فضای خالی بین لایه‌های مختلف پوشش و جذب آن بین اسپلت‌ها منجر به اکسیداسیون داخلی در پوشش LPPS شده است. در نتیجه تفاوت‌های مشاهده شده در ریزساختار پوشش‌ها تأثیر چشمگیری در مقاومت به اکسیداسیون آنها دارد.

نی و همکاران^{۱۰} [۲۶] اثبات کردند که زبری سطح بالا می‌تواند منجر به افزایش سرعت تشکیل اکسیدهای ناخواسته روی اکسید آلومینیوم شود. با مصرف فاز β و

و در نتیجه مقاومت به اکسیداسیون پوشش را بهبود می‌بخشد.

ویژگی مهم دیگر پوشش‌های ایجاد شده توسط پاشش حرارتی، زبری سطح بالاتر پوشش LPPS (۶/۶۲ میکرومتر) در مقایسه با پوشش HVOF (۴/۴) به دلیل درجه پهن شونده‌گی کمتر طی پاشش پلاسمایی طی برخورد به زیرلایه یا لایه قبلی است. محققان معتقدند که با افزایش زبری سطح، سطح مؤثر پوشش افزایش یافته و منجر به افزایش اکتیویته اکسیژن و در نتیجه افزایش واکنش‌های اکسیداسیون می‌شود. فوئرشتاین و همکاران^۹ [۲۳-۲۴] نشان دادند که تخلیه Al در ناهمواری‌های سطح شدیداً به هندسه و حجم هر ناهمگونی بستگی دارد. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش زبری و در نتیجه نسبت سطح به حجم ناهمگونی‌ها، تخلیه Al سریع می‌یابد و اکسیدهای غیر محافظ تشکیل می‌شوند. طی اکسیداسیون فاز غنی از آلومینیوم β با گذشت زمان کاهش یافته و صرف تشکیل لایه اکسیدی روی سطح پوشش می‌شود. سپس ریزساختار پوشش دچار استحاله $\gamma \rightarrow \beta$ می‌گردد. با توجه به مقدار زیاد کبالت در آلیاژ امکان تشکیل فاز γ در ریزساختار پوشش وجود ندارد. حد بحرانی آلومینیوم برای استحاله فاز بتا ۶/۸ درصد وزنی گزارش شده است [۲۵].

حضور یک لایه اکسیدی دوتایی در سطح مقطع هر دو پوشش دیده شد. تصویر سطح مقطع پوشش LPPS CoNiCrAlY در شکل (۱۰) به وضوح نشان می‌دهد که لایه TGO از دو قشر مجزا تشکیل شده است. آنالیز توزیع عناصر به خوبی نشان می‌دهد که لایه تیره پایینی غنی از آلومینیوم و اکسیژن (α -Al₂O₃) و لایه روشن بالایی مخلوطی از کروم، کبالت، نیکل، آلومینیوم و اکسیژن (اکسیدهای اسپینل) است [۱۴ و ۱۶].

داشته باشد. در مورد یک سیستم تک فازی شامل بین فلزی NiAl، مقدار آلومینیوم در تمامی نواحی زیر فصل مشترک یکنواخت است که منجر به پایداری لایه آلومینا می‌شود. درحالی‌که در سیستم‌های چند جزئی از قبیل CoNiCrAlY وضعیت پیچیده‌تر است. در این وضعیت، هر دو فاز γ و β برای تشکیل $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ سهم هستند.

در مورد سیستم‌های آلیاژی چندتایی شامل عنصر Co و در دمای 1050°C امکان تشکیل فاز γ وجود ندارد و استحاله $\gamma \rightarrow \beta$ مستقیماً رخ می‌دهد. در ریزساختار پوشش-های HVOF پس از آزمایش اکسیداسیون فاز γ مشاهده نشد. ونگ و همکاران^[۲۸] گزارش کردند که استحاله مستقیم $\gamma \rightarrow \beta$ در آلیاژهای CoNiCrAlY و استحاله $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ در آلیاژهای NiCoCrAlY رخ می‌دهد.

زیر فصل مشترک لایه اکسیدی و پوشش، ناحیه تخلیه شده از فاز β مشاهده می‌شود. این نشانگر مصرف آلومینیوم از فاز β برای تشکیل لایه TGO می‌باشد. انهدام شیمیایی ناشی از تخلیه آلومینیوم طی اکسیداسیون یکی از دلایل تخریب لایه TGO محسوب می‌شود (واکنش ۱).



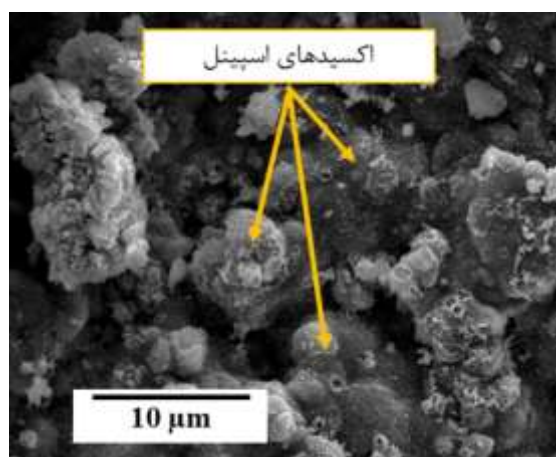
هنگامی که تمام فاز β به γ تبدیل شود، مقدار آلومینیوم زیر فصل مشترک پوشش و TGO برای رشد لایه پوسته Al_2O_3 کافی نیست و در نتیجه با نفوذ یون‌های Ni، Cr و Co از طریق نقایص پوسته Al_2O_3 ، یک لایه اکسیدی مخلوط به نام اسپینل (NiAl_2O_4) تشکیل می‌شود.



۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پودر CoNiCrAlY توسط فرایندهای پاشش حرارتی HVOF و LPPS روی زیرلایه‌هایی از جنس سوپر آلیاژ IN 738 اعمال شدند. آزمایش اکسیداسیون دمای بالا

کاهش اکتیویته Al، انحلال Cr و Ni در لایه اکسیدی افزایش می‌یابد [۲۷]. این پدیده می‌تواند منجر به نفوذ رو به بالای Ni و Cr از لایه اکسیدی به سطح شده و در جایی که اکتیویته اکسیژن همچنان بالاست، فازهای اکسیدی جدید از جمله اسپینل تشکیل دهند. بر این اساس، با کاهش یا اتمام منبع Al، فازهای اسپینل متعددی تشکیل می‌شوند. مورفولوژی اکسیدهای متخلخل و غیر محافظ اسپینل روی سطح پوشش HVOF در شکل (۱۱) نشان داده شده است.



شکل (۱۱): مورفولوژی سطح پوشش HVOF CoNiCrAlY پس از اکسیداسیون نشان‌دهنده حضور اکسیدهای اسپینل.

دو تئوری برای توضیح دلیل ایجاد لایه اکسیدی دوتایی وجود دارند. تئوری اول، زبری سطح پوشش را دلیل رشد لایه دوم فرض می‌کند. مطابق با این تئوری، سطح مؤثر پوشش زبرتر، بیشتر است و تخلیه عناصر با نرخ بیشتری رخ می‌دهد. تئوری دوم محل‌های جوانه‌زنی را که پیش از اکسیداسیون و طی پاشش حرارتی تشکیل شده‌اند، مسئول می‌داند. در تحقیق حاضر پوشش LPPS دارای بیشترین زبری و بیشترین ضخامت لایه TGO است که با تئوری اول همخوانی دارد. از طرف دیگر آلیاژ CoNiCrAlY مورد استفاده دارای مقدار حجمی فاز β کمی است و احتمال تشکیل اکسید فلزات دیگر از فاز β بالاتر است در نتیجه محل‌های جوانه‌زنی اکسیدهای ناخواسته مطابق با تئوری دوم بیشتر است [۲۸]. برای تشکیل تک لایه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ باید مقدار آلومینیوم زیر فصل مشترک اکسید و پوشش به اندازه کافی بالا باشد تا طی مرحله اولیه اکسیداسیون نفوذ سریع

- [6] م. طهری، "بهبود مقایسه‌ای پارامترهای پاشش حرارتی HVOF، برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون پوشش MCrAlY توسط روش سطح پاشش"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۳، صفحه ۷۵-۸۳، ۱۳۹۶.
- [7] B. Sudhangshu, "High temperature coating". Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [8] J. R. Davis, "Handbook of Thermal Spray Coating". ASM International, 2004.
- [9] E. Muehlberger & P. Meyer, "LPPS-thin film processes: overview of origin and future possibilities", Thermal Spray, 2009.
- [10] F. Tang, L. Ajdelsztajn & J. M. Schoenung, "Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with various oxygen contents introduced during thermal spraying", Scripta Materialia, vol. 51, no. 1, pp. 25-29, 2004.
- [11] 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 and Coatings Technology, vol. 204, no. 21-22, pp. 3723-3728, 2010.
- [12] M. D. Ferdinando, A. Fossati & A. L. U. Bardi, "Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats". Surface and Coatings Technology, vol. 204, no. 15, pp. 2499-2503, 2010.
- [13] W. Nowak, D. Naumenko, G. Mor, F. Mor, D. E. Mack, "Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS-TBC systems", Surface and coatings technology, vol. 260, pp.82-89, 2014.
- [14] P. L. Fauchais, M. I. Boulos & J. V. R. Heberlein, "Thermal Spray Fundamentals from Powder to Part". Springer, Boston, MA, 2014.
- [15] M. Abbas, M. Smith & R. Munroe, "Microstructural investigation of bonding and melting-induced rebound of HVOF sprayed Ni particles on an aluminum substrate", Surface and Coatings Technology, vol. 402, p. 126353, 2020.
- [16] K. Yuan & Z. R. Zheng, "Study on the Oxidation Behavior of LPPS MCrAlY Coatings at High Temperature: Part II Coating Microstructure در دمای °C ۱۰۵۰ و زمان ۲۰۰ ساعت در هوای ساکن روی پوشش‌ها انجام شد. نتایج نشان دادند که:
- ۱- پس از پاشش حرارتی، پوشش HVOF شامل دو فاز $\gamma+\beta$ و پوشش LPPS عمدتاً از تک فاز γ تشکیل شده بود.
- ۲- پوشش LPPS دارای زبری (۱/۵ برابر) و تخلخل (۳/۳ برابر) بالاتر و مقدار اکسید کمتر در مقایسه پوشش HVOF بود.
- ۳- پس از اکسیداسیون، ضخامت لایه TGO و ناحیه تخلیه فاز β برای پوشش LPPS (۷/۱ ± ۴/۴) از پوشش HVOF (۵/۲ ± ۳/۳) بیشتر بود.
- ۴- حضور لایه اکسیدی دوتایی شامل لایه پایینی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و لایه بالایی اسپینل روی سطح هر دو پوشش مشاهده شد.
- ۵- مقاومت به اکسیداسیون بالاتر پوشش HVOF نسبت به پوشش LPPS ناشی از ریزساختار متراکم‌تر، زبری سطح کمتر و عدم وقوع اکسیداسیون داخلی در آن بود.
- ### ۵- مراجع
- [1] N. Czech & W. Stamm, "Optimisation of MCrAlY Type Coatings for Single Crystal and Conventional Cast Gas Turbine Blades", High Temperature Surface Engineering, CRC Press, pp. 61-65, 2020.
- [2] A. Niaz, Al-Fuhaid & M. I. Faraz, "Understanding Corrosion Degradation Processes of a Multi-Component CoNiCrAlY-Coating System", Coatings, vol. 12, no. 10, p. 1396, 2022.
- [3] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, R. Vaßen, J. Lamon & N. P. Padture, "High-temperature materials for power generation in gas turbines", In Advanced ceramics for energy conversion and storage, pp. 3-62, 2021.
- [4] پ. ز. مقدم، ر. قاسمی، ب. سعیدی، ح. دهاقین، ف. شهریار و م. معماری، "تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ایجاد شده توسط فرایند HVOF"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۴، صفحه ۵۳-۶۳، ۱۳۹۹.
- [5] K. Yuan, R. L. Peng, X. H. Li, S. Johansson & Y. D. Wang, "Some aspects of elemental behaviour in HVOF MCrAlY coatings in high-temperature oxidation", Surface and Coatings Technology, vol. 261, pp. 86-101, 2015.

[26] L. Y. Ni, Z. L. Wu & C. G. Zhou, "Effects of surface modification on isothermal oxidation behavior of HVOF-sprayed NiCrAlY coatings", *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 21, no. 2, pp. 173-179, 2011.

[27] F. Tang, L. Ajdelsztajn, G. E. Kim, V. Provenzano & J. M. Schoenung, "Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 185, no. 2-3, pp. 228-233, 2004.

[28] W. X. Weng, Y. M. Wang, Y. M. Liao, C. C. Li & Q. Li, "Comparison of microstructural evolution and oxidation behaviour of NiCoCrAlY and CoNiCrAlY as bond coats used for thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 352, pp. 285-294, 2018.

"Development", *Materials Science Forum*, vol. 1035, pp. 584-590, 2021.

[17] M. Tahari, "The effect of heat treatment and thermal spray processes on the grain growth of nanostructured composite CoNiCrAlY/YSZ powders", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 372-379, 2015.

[18] C. T. Sims, N. S. Stoloff & W. C. Hagel, "Superalloys II: high temperature materials for aerospace and industrial power", John Wiley & Sons, New York, 1987.

[19] M. Durand-Charre, "The microstructure of superalloys", J. H. Davidson, Gordon and Breach science publishers, 1997.

[20] H. Chen & A. Rushworth, "Effects of oxide stringers on the β -phase depletion behaviour in thermally sprayed CoNiCrAlY coatings during isothermal oxidation", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 45, pp. 108-116, 2020.

[21] P. Zamani & Z. Valefi, "A comparative investigation of microstructure and high-temperature oxidation resistance of HVOF-sprayed CoNiCrAlY/nano- Al_2O_3 composite coatings using satellited powders", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, in press, 2023.

[22] N. Rana, R. Jayaganthan & S. Prakash, "Stepwise oxidation mechanism of HVOF sprayed NiCrAlY coatings in air", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 67, pp. 393-400, 2014.

[23] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage & N. Hitchman, "Technical and economic aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: A review", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 199-213, 2008.

[24] F. T. Talboom, R. C. Elam & L. W. Wilson, "Evaluation of advanced superalloy protection systems". ReprotCR7813, Houston, NASA, pp. 235-240, 1970.

[25] M. Shibata, S. Kuroda, H. Murakami, M. Ode, M. Watanabe & Y. Sakamoto, "Comparison of microstructure and oxidation behavior of CoNiCrAlY bond coatings prepared by different thermal spray processes", *Materials transactions*, vol. 47, no. 7, pp.1638-1642, 2006.

۶- پی‌نوشت

- [1] Thermally Grown Oxide
- [2] Tang et al
- [3] Fossati et al
- [4] Ferdinando et al
- [5] Nowak et al
- [6] Spark Emission Spectroscopy
- [7] Cohesive
- [8] Feuerstein et al
- [9] Ni et al
- [10] Tang et al
- [11] Weng et al