

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مقایسه خواص اکسیداسیون هم‌دما و شوک حرارتی پوشش CoNiCrAlY اعمال شده با استفاده از فرآیندهای پاشش پلاسمایی اتمسفری و پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظ نیتروژن

بهزاد قاسمی<sup>۱\*</sup>، ضیاء والفی<sup>۲</sup>، سعید تقی‌رمضانی<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

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

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

\* behzadghasemi@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۹	در این پژوهش خواص پوشش اعمال شده توسط فرآیند پاشش پلاسمایی معمولی و با دوش گاز خنثی بررسی و مقایسه شد، بدین صورت که قطعه دوش به تفنگ پلاسمای الحاق گردید تا با خروج گاز خنثی نیتروژن از دوش، جت پلاسمای را در برابر ورود اکسیژن اتمسفر حفاظت نماید. مشخصه‌یابی ریزساختاری پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی انجام شد. سختی پوشش‌ها نیز به روش ویکرز و تحت نیروی ۳۰ گرم اندازه‌گیری شد. آزمون‌های اکسیداسیون هم‌دما و شوک حرارتی به ترتیب در دماهای ۱۰۰۰ °C و ۹۵۰ °C انجام گرفتند. نتایج حاصل بعد از پاشش نشان می‌دهند که استفاده از گاز محافظ نیتروژن مفید بوده و پوشش حاصل با استفاده از دوش نیتروژن دارای اکسید و تخلخل کمتر (میزان ۵ درصد) و ساختار همگن‌تری است. نتایج مربوط به اکسیداسیون هم‌دما نشان داد سرعت رشد لایه TGO در نمونه پاشش شده با دوش نیتروژن کمتر است. آزمون شوک حرارتی نشان داد که نمونه پاشش شده با دوش نیتروژن به واسطه رشد لایه‌لایه و منظم TGO و همچنین میزان اکسید و تخلخل کمتر نسبت به نمونه پاشش شده بدون دوش نیتروژن، از مقاومت بیشتری برخوردار است. همچنین ریزسختی پوشش پاشش شده بدون دوش نیتروژن میزان ۳۵ ویکرز بیشتر از پوشش ایجاد شده با دوش نیتروژن است.
کلید واژگان: پوشش تک لایه CoNiCrAlY پاشش پلاسمایی اتمسفری پاشش پلاسمایی با دوش گاز خنثی اکسیداسیون هم‌دما شوک حرارتی	

### Comparison of Isothermal Oxidation and Thermal Shock Properties of CoNiCrAlY Coating Sprayed by Atmospheric Plasma Spray and Nitrogen Gas Shrouded Plasma Spray Methods

Behzad Ghasemi<sup>1\*</sup>, Zia Valefi<sup>2</sup>, Saeid Taghiramezani<sup>3</sup>

1- Faculty of Material and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

2- Faculty of Material and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

3- Faculty of Material and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

\* behzadghasemi@mut.ac.ir

#### Article Information

Original Research Paper

Doi:

20.1001.1.24233226.1401.16.1.4.1

#### Keywords:

CoNiCrAlY Single-Layer Coating

Atmospheric Plasma Spray

Plasma Spray With Inert Gas Shroud

Isothermal Oxidation

Thermal Shock

#### Abstract

In this research, the properties of the coating applied by conventional plasma spray and with inert gas shroud has been studied and compared, in the way that nozzle like part attached to plasma gun in order to protect the plasma jet by exiting nitrogen from the nozzle. The Microstructural characterization of the coatings was performed by optical microscope and scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy. Hardness of coatings is also measured by Vickers method under the applied load of 30 gram-force. Isothermal oxidation and thermal shock tests are done at 1000 and 950°C respectively. Post-spray results show that the use of nitrogen gas shroud is useful and coating achieved by nitrogen shroud has less oxide and porosity and has more homogeneous structure. Results from isothermal oxidation show that TGO layer growth rate in the specimen sprayed by nitrogen shroud is less. Thermal shock test shows that the specimen sprayed by nitrogen shroud has more resistance against thermal shock due to layer by layer and regular growth of TGO and having less oxide and porosity in comparison with the same specimen sprayed without nitrogen shroud. Also, the microhardness of sprayed coating without nitrogen shroud was 35 Vickers more than the applied coating with nitrogen shroud.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

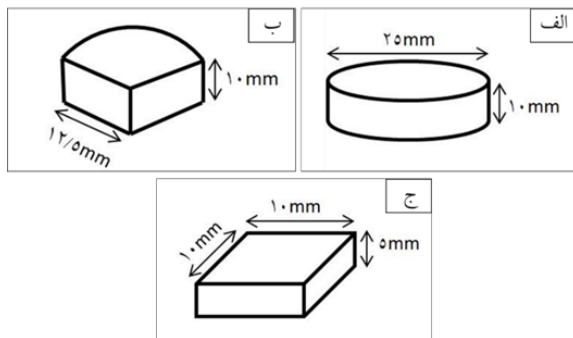
Behzad Ghasemi, Zia Valefi, Saeid Taghiramezani, Comparison of Isothermal Oxidation and Thermal Shock Properties of CoNiCrAlY Coating Sprayed by Atmospheric Plasma Spray and Nitrogen Gas Shrouded Plasma Spray Method, New Process in Material Engineering, 2022, 16(1), 43-61.

## ۱- مقدمه

اگرچه آلیاژهای دیرگداز و سوپر آلیاژها برای کاربردهای دمابالا طراحی شدند، به منظور ارتقای عمر قطعات مورد استفاده در محیط‌های کاری دما بالا از پوشش‌های محافظ استفاده می‌شود [۱-۳]. به طور کلی، در توربین‌های گازی و کاربردهای مشابه که دما بسیار بالاست (در حدود ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد)، سطوح سوپر آلیاژها به وسیله اکسیداسیون و خوردگی داغ تخریب می‌شود. به واسطه نوسانات دمایی سیکلی، در حین اکسیداسیون، امکان ترک خوردن و پوسته شدن قشرهای اکسیدی وجود دارد. لذا به منظور به حداقل رساندن اثرات ناشی از اکسیداسیون، پوسته شدن و خوردگی داغ، حفاظت از سطح سوپر آلیاژها، یک ضرورت محسوب می‌شود. میزان عناصر بحرانی موجود در سوپر آلیاژها مانند آلومینیم و کروم که به منظور ایجاد اکسیدهای محافظ بر روی سوپر آلیاژها به صورت انتخابی اکسید می‌شوند، به دلیل خواص مکانیکی محدود می‌شود؛ در نتیجه خواص اکسیداسیون سیکلی و خوردگی داغ بسیاری از سوپر آلیاژها جهت کاربردهای مورد نظر کافی نیست؛ این امر به ویژه در کاربردهایی که دماهای بالاتر از حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد نیاز است، صادق است. از این رو حفاظت خارجی به صورت پوشش بر روی سطح سوپر آلیاژها و به منظور حفاظت در برابر خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالا صورت می‌گیرد [۴-۵]. دو نوع اصلی پوشش‌ها که به منظور حفاظت از سوپر آلیاژها در دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارت‌اند از: پوشش‌های نفوذی<sup>۱</sup> و پوشش‌های روکشی<sup>۲</sup> [۶]. در اواخر دهه ۱۹۶۰ میلادی برنامه‌ای جهت توسعه پوشش‌های روکشی (مستقل از زیرلایه) آغاز شد؛ هدف از این طرح آن بود که این پوشش‌ها قادر باشند گستره وسیعی از نیازمندی‌ها را در کاربردهای توربین گازی برآورده سازند [۷]. تفاوت پوشش‌های روکشی با پوشش‌های نفوذی در این است که در پوشش‌های روکشی، به منظور ایجاد ساختار/ترکیب شیمیایی پوشش مورد نظر، نفوذ بین زیرلایه و پوشش ضروری نیست؛ در واقع جهت تشکیل پوشش‌های

روکشی نیازی به انجام واکنش با زیرلایه نیست. در عوض یک ماده از پیش آلیاژ شده که بر روی زیرلایه اعمال می‌شود، ترکیب شیمیایی و ریزساختار پوشش را تعیین می‌کند. اگرچه در این پوشش‌ها، چسبندگی پوشش به زیرلایه به وسیله مقدار جزئی از فرایند نفوذ بینابینی تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۴ و ۶]. در دو دهه گذشته، ضرورت اعمال پوشش‌های محافظ بر روی قطعات موجود در بخش‌های داغ موتورهای توربین گازی موجب گردیده که توجه به توسعه پوشش‌های روکشی به طور چشمگیری افزایش یابد. این پوشش‌ها که از انعطاف‌پذیری ترکیبی قابل توجهی برخوردارند، عموماً دارای ترکیب شیمیایی  $\text{MCrAlY}$  هستند [۸]. پوشش‌های  $\text{MCrAlY}$  دارای یک ساختار دوفازی  $\gamma + \beta$  هستند. حضور  $\gamma$  داکتیلیته پوشش و در نتیجه مقاومت به خستگی حرارتی پوشش را افزایش می‌دهد. زمان‌های طولانی قرار گرفتن در دماهای بالا تخلیه  $\text{Al}$  به طرف  $\text{TGO}$  و به طرف زیرلایه توسط نفوذ متقابل را نتیجه می‌دهد. با کاهش مقدار  $\text{Al}$ ، فاز  $\beta$  تمایل به حل شدن دارد. به این علت اغلب به عنوان منبع  $\text{Al}$  در نظر گرفته می‌شود و عمر پوشش اغلب بر حسب تخلیه  $\beta$  اندازه‌گیری می‌گردد [۹]. روش‌های پاشش حرارتی متعددی جهت اعمال پوشش‌های  $\text{MCrAlY}$  مورد استفاده قرار می‌گیرند که از آن جمله می‌توان به فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری<sup>۳</sup>، پاشش پلاسمایی با فشار کم<sup>۴</sup> و پاشش شعله‌ای سوخت-اکسیژن سرعت بالا<sup>۵</sup> اشاره نمود [۱۰-۱۱]. فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری روش مناسبی جهت تولید پوشش‌های تک لایه فلزی و همچنین پوشش‌های  $\text{TBC}$  است. در پوشش‌های غیراکسیدی مثل پوشش‌های فلزی، آلیاژی، کاربریدی و ... ایجاد شده به روش پاشش حرارتی که در دماهای بالا تمایل به ترکیب با اکسیژن دارند، همواره مقادیری اکسید وجود دارد. تشکیل مقدار اکسید کم در پوشش‌های پاشش پلاسمایی نیاز به شرایطی دارد که اجازه دهد مواد پاشش بعد از ذوب، بدون اینکه با مقدار فراوانی از اکسیژن در تماس باشند به سمت زیرلایه شتاب گرفته و با برخورد به زیرلایه، لایه‌های پوشش را تشکیل دهند. اصلاح

افزایش زبری سطح زیر لایه‌ها و بهبود استحکام چسبندگی پوشش تحت عملیات ذره‌پاشی<sup>۶</sup> قرار گرفتند.



شکل (۱): نمایی از نمونه‌های مورد استفاده در آزمون‌های مختلف. الف) مطالعات ضخامت سنجی، ب) مطالعات ساختاری و ج) آزمون‌های اکسیداسیون، شوک حرارتی و سختی سنجی.

در این پژوهش، برای ایجاد پوشش فلزی به‌منظور بررسی خواص ریزساختاری، اکسیداسیون هم‌دما، شوک حرارتی و سختی از پودر (Amdry 9951) CoNiCrAlY ساخت شرکت Sulzer-Metco استفاده شد که ترکیب شیمیایی و خصوصیات پودر در جدول (۱) آورده شده است. همچنین شکل (۲) تصویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از پودر (Amdry 9951) CoNiCrAlY در دو بزرگنمایی متفاوت به همراه آنالیز EDS آن را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز EDS با اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی پودر CoNiCrAlY در جدول (۱) مطابقت دارد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی و خصوصیات پودر CoNiCrAlY (Amdry 9951)

ترکیب شیمیایی پودر CoNiCrAlY (Amdry 9951)					
Other (max)	Y	Al	Cr	Ni	Co
1.0	0.1 – 0.8	5.0 – 11.0	18.0 – 24.0	29.0 – 35.0	Bal.
خصوصیات پودر					
روش تولید پودر	مورفولوژی پودر		توزیع اندازه پودر (μm)		
اتمازنگ گازی	کروی		-38 +5		
فرایندهای پاش حرارتی پیشنهادی					
پاشش شعله‌ای سوخت	پاشش پلاسمایی تحت		پاشش پلاسمایی		
اکسیژن سرعت بالا	اتمسفر کنترل شده		اتمسفری		

محیط پاشش، باعث ایجاد تغییراتی در خواص جت پلاسمای خواهد شد که این به نوبه خود رفتار ذرات در مسیر جت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این مفهوم به‌طور موفقیت آمیزی با انجام فرایند پاشش کامل در یک محفظه با فشار کم یا در یک محیط گازی کنترل شده (پاشش پلاسمایی تحت اتمسفر کنترل شده) به دست می‌آید. هزینه چنین تأسیساتی سنگین است. این امر منجر به توسعه سامانه‌های دوش گاز خنثی با هزینه پایین‌تر می‌شود که قادر به کار کردن در هوا هستند. این سامانه‌ها متکی بر دوش‌های گاز خنثی و یا غلاف‌های سپر جامد برای جلوگیری از تماس ذرات پاشش شده با اکسیژن هوای محیط هستند. پتانسیل تولد پوشش‌های با اکسید کم در این راه منجر به توسعه تعداد قابل توجهی از طرح‌های دوش پاشش پلاسمای می‌شود تا با ایجاد یک لایه محافظ از گاز خنثی دور تا دور جت پلاسمای، از ورود اکسیژن محیط به درون جت پلاسمای جلوگیری به عمل می‌آید [۱۲]. در این پژوهش پودر CoNiCrAlY به روش‌های پاشش پلاسمایی تحت محافظت گاز خنثی نیتروژن و بدون محافظ اعمال گشته و با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین خواص اکسیداسیون هم‌دما، شوک حرارتی و سختی پوشش‌های حاصل نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و آماده‌سازی

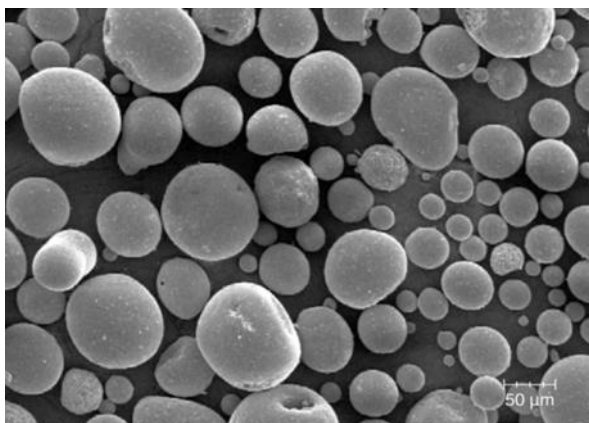
در پژوهش حاضر، با توجه به آزمون‌های صورت گرفته بر روی نمونه‌ها از زیر لایه‌های متفاوتی استفاده شده است. برای نمونه‌های مورد استفاده در آزمون‌های اکسیداسیون هم‌دما، شوک حرارتی و سختی سنجی، قطعاتی از اینکونل ۷۳۸ مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور انجام مطالعات ضخامت سنجی و ریزساختاری از فولاد زنگ نزن ۴۲۰ AISI استفاده شد. در شکل (۱) نمایی از نمونه‌های مورد استفاده به عنوان زیرلایه نشان داده شده است. نمونه‌های آماده‌سازی شده پیش از انجام فرایند پاشش، به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی احتمالی و ایجاد سطحی زبر، به‌منظور

مطالعه تأثیر دوش نیتروژن بر خواص ریزساختاری، اکسیداسیون هم‌دما، شوک حرارتی و سختی توسط فرایند پاشش پلاسمایی تا رسیدن به ضخامت در حدود  $150 \pm 20$  میکرومتر پوشش‌دهی شدند. برای بررسی خواص شوک حرارتی پوشش فلزی، پوشش سرامیکی YSZ به ضخامت حدود  $200 \pm 20$  میکرومتر بر روی آن اعمال شد. پارامترهای پاشش پوشش فلزی با و بدون گاز محافظ نیتروژن و پوشش YSZ در جدول (۲) آورده شده است.

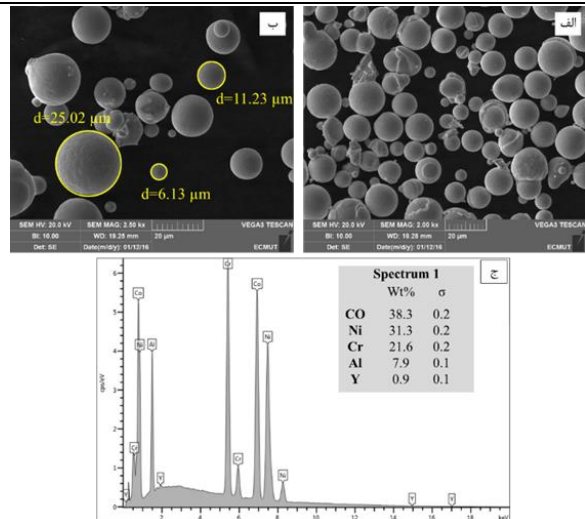
شکل (۴) تصویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از پودر YSZ (Metco-204NS) جهت ایجاد پوشش رویی با فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری را نشان می‌دهد.

جدول (۲): پارامترهای پاشش پلاسمایی برای اعمال پودر YSZ و CoNiCrAlY Amdry 9951

YSZ	N <sub>2.5</sub>	N <sub>1.5</sub>	N <sub>0.5</sub>	N <sub>0.25</sub>	N <sub>0</sub>	پارامترهای پاشش
-	۲/۵	۱/۵	۰/۵	۰/۲۵	۰	فشار دوش نیتروژن (bar)(N)
-	۳۰۰	۱۸۰	۶۰	۳۰	۰	دبی دوش نیتروژن (l/min)(N)
۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	جریان (A)
۳۵	۶۵	۶۵	۶۵	۶۵	۶۵	نرخ سیلان گاز اولیه پلاسمای (l/min)(Ar)
۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	نرخ سیلان گاز ثانویه پلاسمای (l/min)(H <sub>2</sub> )
۳/۵	۲/۳	۲/۳	۲/۳	۲/۳	۲/۳	نرخ سیلان گاز حامل پودر (l/min)(Ar)
۳۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	نرخ تغذیه پودر (g/min)
۸۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	فاصله پاشش (mm)

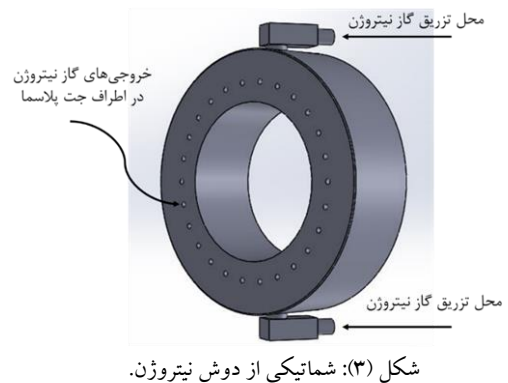


شکل (۴): تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی از مورفولوژی پودر (ZrO<sub>2</sub>-8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Metco 204NS



شکل (۲): تصویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از (الف) پودر CoNiCrAlY (Amdry 9951)، (ب) پودر CoNiCrAlY (Amdry 9951) در بزرگنمایی بالاتر با توزیع اندازه پودر و (ج) آنالیز EDS از پودر مذکور.

دستگاه پاشش پلاسمایی مورد استفاده در این پژوهش، Plasma Technik A3000S و تفنگ مورد استفاده از نوع Sulzer-Metco F4 بود. از گاز آرگون به عنوان گاز اولیه به منظور تثبیت قوس و نیز گاز حامل پودر و از گاز هیدروژن به عنوان گاز ثانویه به منظور افزایش آنتالپی و ایجاد دمای بالاتر پلاسمای استفاده شد. همچنین به منظور ایجاد حفاظ گاز خنثی نیتروژن در اطراف جت پلاسمای یک قطعه برنجی دوش مانند طراحی و استفاده شد. در شکل (۳) شماتیکی از دوش نیتروژن مورد استفاده در این پژوهش نشان داده شده است.



شکل (۳): شماتیکی از دوش نیتروژن.

نمونه‌های آزمایش پس از گذراندن مراحل آماده‌سازی، ذره‌پاشی و نصب بر روی نگه‌دارنده‌ها به منظور بررسی و

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها به‌منظور بررسی

### ساختار میکروسکوپی

به‌منظور سهولت در سنباده‌زنی<sup>۷</sup> نمونه‌ها با استفاده از رزین اپوکسی + سخت‌کننده‌ی<sup>۸</sup> آن، مانع سرد شدنند. به‌منظور بررسی ریزساختار پوشش‌ها و رشد لایه اکسیدی بر روی پوشش‌ها، مقطع نمونه‌های پوشش تا سنباده ۴۰۰۰ صاف شدند و از میکروسکوپ نوری OLAMPUS مدل DP25 و میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت TESCAN مدل VEGA3 مجهز به EDS استفاده شد. ضمناً پیش از بررسی ریزساختاری، به‌منظور حصول تصاویر با وضوح بهتر یک پوشش نانومتری طلا روی سطح نمونه‌ها لایه نشانی شد. جهت محاسبه درصد تخلخل + اکسید از نرم‌افزار ImageJ Version 1.46r استفاده شد. از آنجا که تمایز اکسیدها و تخلخل‌ها در پوشش‌ها دشوار است، مجموع آن‌ها محاسبه شد. البته برای محاسبه درصد تخلخل و اکسید علاوه بر تصاویر میکروسکوپی نوری، تصاویر میکروسکوپی الکترونی حاصل از الکترون‌های ثانویه و برگشتی (SE و BSE) نیز مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۳- آزمون‌های دما بالا

در پژوهش حاضر به‌منظور بررسی مقاومت پوشش در برابر اکسیداسیون هم‌دما، نمونه‌های سوپر آلیاژی مورد استفاده برای مدت‌زمان‌های متفاوت ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت در درون کوره با دمای ۱۰۰۰ °C قرار داده شدند. در ادامه و پس از آماده‌سازی مقطع نمونه‌ها، اندازه‌گیری ضخامت لایه TGO با استفاده از میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت و ضخامت لایه TGO تشکیل شده بین لایه سرامیکی و فلزی به‌عنوان معیاری از مقاومت پوشش‌ها در برابر اکسیداسیون در نظر گرفته شد. برای بررسی مقاومت پوشش‌ها در برابر شوک حرارتی، نمونه‌های دیسکی شکل پوشش‌دهی شده به مدت‌زمان ۱۰ دقیقه در کوره‌ای با دمای ۹۵۰ °C قرار گرفته و سپس با فروبردن در آب تا دمای محیط سرد شدند و این روند تا تخریب ۴۰ درصدی پوشش نمونه‌ها ادامه پیدا کرد. پس از مشاهده هر تغییر در پوشش‌ها از آن تغییر تصویر گرفته شد.

## ۲-۴- سختی سنجی

ریزسختی در جهت ضخامت پوشش‌ها در سطح مقطع با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج ویکرز از نوع Mutsuzawa DMH-1 Microhardness Tester ساخت ژاپن با اعمال بار ۳۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه انجام شد. در این پژوهش جهت اندازه‌گیری میکروسختی از استاندارد ASTM E384-5 استفاده و میانگین سه اندازه‌گیری به‌عنوان ریزسختی آن ناحیه گزارش شد.

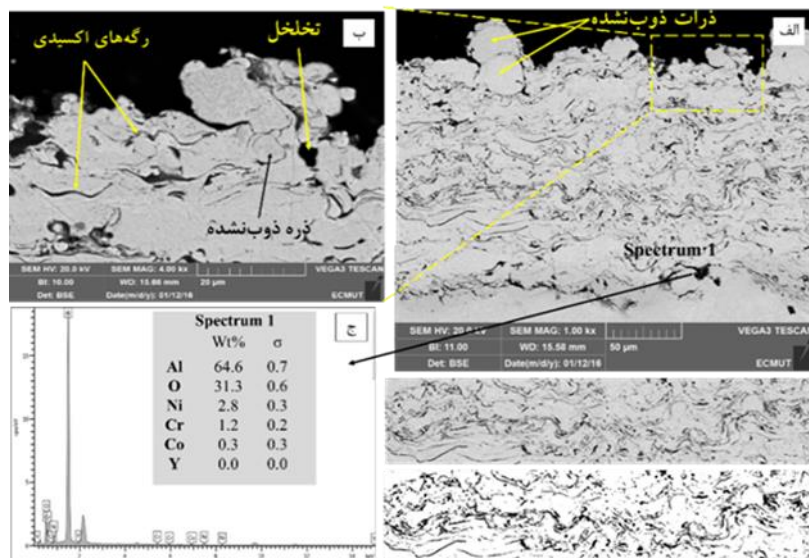
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

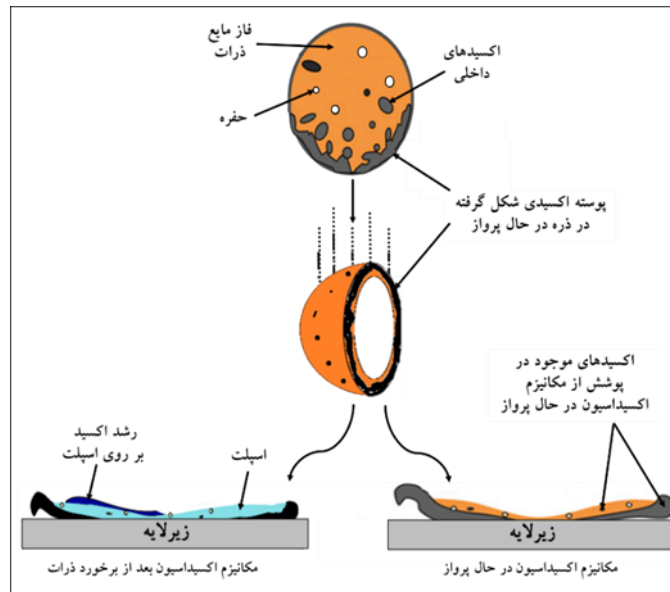
شکل (۵) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش CoNiCrAlY لایه نشانی شده به روش پاشش پلاسمایی بدون استفاده از گاز محافظ نیتروژن را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد تا اجزای مختلف ریزساختار پوشش معرفی شود. همان‌طور که در شکل (۵) مشخص است پوشش CoNiCrAlY حاصل از پاشش پلاسمایی اتمسفری بدون دوش نیتروژن متشکل از ذرات پودر ذوب‌شده و بر روی هم قرار گرفته به همراه عیوبی همچون ذرات ذوب نشده، تخلخل و رگه‌های اکسیدی است. ذرات پودر CoNiCrAlY مورد استفاده از توزیع اندازه‌ی گسترده‌ای برخوردار است؛ روشن است که ذرات تریقی شده به درون شعله، بسته به توزیع اندازه ذرات مسیرهای ترجیحی را تا رسیدن به زیرلایه انتخاب کرده و ذرات با توجه به خط سیری که طی می‌کنند حالت‌های مختلف ذوب، از ذوب کامل تا درجه‌های مختلف ذوب جزئی را تجربه خواهند کرد. همچنین انرژی جنبشی نسبتاً پایین ذرات در فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری باعث کاهش تغییر شکل پلاستیک ذرات شده و در نتیجه فضای اطراف ذرات ذوب نشده به خوبی توسط اسپلت‌های بعدی پر نخواهد شد و تولید تخلخل در ساختار پوشش می‌کند. تصویر ضمیمه شده به شکل (۵-الف) تصویر دوتایی شده آنالیز تصویری را نشان می‌دهد. رگه‌های اکسیدی موازی با سطح زیرلایه در ساختار پوشش مشخص است. وجود این رگه‌های اکسیدی در ریزساختار پوشش با دانش مکانیزم برهم‌کنش مواد

می‌دهد. همچنین همان‌طور که در شکل (۵) قابل مشاهده است، ناهمواری‌هایی در سطح این پوشش وجود دارد. این ناهمواری‌ها ناشی از سطح ذره‌پاشی شده است. مورفولوژی سطح یک بستر ذره‌پاشی شده در سراسر آن متفاوت است و ناهمواری‌های موجود در سطح بستر زیرلایه با اعمال پوشش به لایه‌های بالاتر انتقال پیدا کرده است. این ناهمواری‌ها در ایجاد قفل مکانیکی و بهبود چسبندگی لایه‌های پوشش حائز اهمیت است. همچنین در فصل مشترک پوشش اتصال و زیرلایه نواحی سیاه‌رنگی قابل مشاهده است که می‌توان گفت این جزایر سیاه‌رنگ ذرات آلومینای باقی‌مانده از عملیات ذره‌پاشی هستند که جهت افزایش زبری سطح قبل از پوشش‌دهی و در فرایند آماده‌سازی زیرلایه در فصل مشترک به صورت ذرات باقی‌مانده وجود دارند. شکل (۵) - ج) آنالیز EDS جزایر سیاه‌رنگ را نشان می‌دهد که تأییدی بر ذرات آلومینای باقی‌مانده از عملیات ذره‌پاشی است.

پوشش با محیط پاشش قابل بررسی است. رفتار اکسیداسیون مواد در حین فرایند پاشش بر روی ترکیب شیمیایی و فازی، ریزساختار، خواص و عملکرد پوشش‌ها به ویژه پوشش‌های فلزی و آلیاژی تأثیر می‌گذارد. به‌طور کلی حضور ناخواسته اکسیدها در ساختار پوشش‌های فلزی مقاومت به اکسیداسیون، خوردگی و استحکام چسبندگی پوشش‌ها را کاهش می‌دهد [۱۳-۱۴]. در فرایندهای پاشش حرارتی دو مکانیزم عمده تشکیل اکسید در پوشش‌های فلزی وجود دارد. مکانیزم اول اکسیداسیون در حال پرواز ذرات است که در حین فرایند پاشش، پوسته‌ای از اکسید روی ذره مذاب به علت واکنش‌های شیمیایی بین سطح فاز مایع و اکسیژن شکل می‌گیرد و یا به علت نفوذ اکسیژن به فاز مذاب درون ذرات اکسید داخلی تشکیل می‌شود. اکسیداسیون در حال پرواز ذرات باعث تغییر ترکیب شیمیایی ذرات و ایجاد فازهای جدید قبل از تشکیل پوشش می‌شود [۱۵-۱۶]. مکانیزم دوم اکسیداسیون بعد از برخورد ذره به زیرلایه و واکنش اکسیداسیون از تماس اکسیژن با اسپلت‌هاست. شکل (۶) شماتیکی از هر دو مکانیزم را نشان



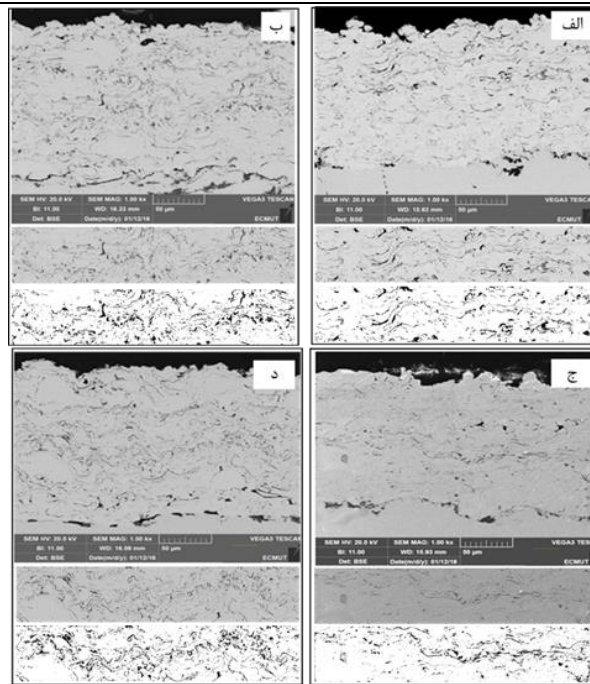
شکل (۵): الف) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش  $\text{NiO}$  به همراه آنالیز تصویر دوتایی. ب) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش  $\text{NiO}$  در بزرگنمایی بالاتر و ج) آنالیز EDS از جزایر سیاه‌رنگ در فصل مشترک زیرلایه و پوشش اتصال.



شکل (۶): شماتیکی از مکانیزم‌های اکسیداسیون ذرات در فرایندهای پاشش حرارتی

تصویری بهره گرفته شد. بدین منظور تصاویر میکروسکوپی الکترونی مقطع پوشش‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و میزان اکسید حاصل توسط نرم‌افزار آنالیز تصویر با استفاده از میانگین از ده تصویر محاسبه شده که به عنوان نمونه، یک تصویر برای هر پوشش به همراه آنالیز تصویر در شکل (۷) نشان داده شده است. همچنین اطلاعات استخراج شده از این آنالیز در جدول (۳) و شکل (۸) ارائه شده است. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود میزان اکسیدهای داخلی پوشش  $N_{1.5}$ ، ۶/۰۹ درصد است که از تمامی پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی با و بدون دوش نیتروژن کمتر است که علت آن می‌تواند محافظت ایجاد شده توسط دوش نیتروژن در اطراف جت پلاسما و کاهش تماس هوای محیط با ذرات مذاب خروجی از جت پلاسما باشد. میزان اکسید دو نمونه  $N_0$  و  $N_{0.5}$  نزدیک به هم هستند و در رده‌ی بعدی قرار می‌گیرند. میزان اکسید نمونه‌های  $N_{2.5}$  و  $N_{0.25}$  از تمامی نمونه‌ها بیشتر است که احتمالاً به دلیل بهینه نبودن میزان گاز نیتروژن و ایجاد اختلال در مسیر خروجی ذرات مذاب و همچنین ایجاد تلاطم در جت پلاسما، تماس هوا و ذرات مذاب بیشتر شده و در نتیجه میزان اکسید پوشش افزایش یافته است.

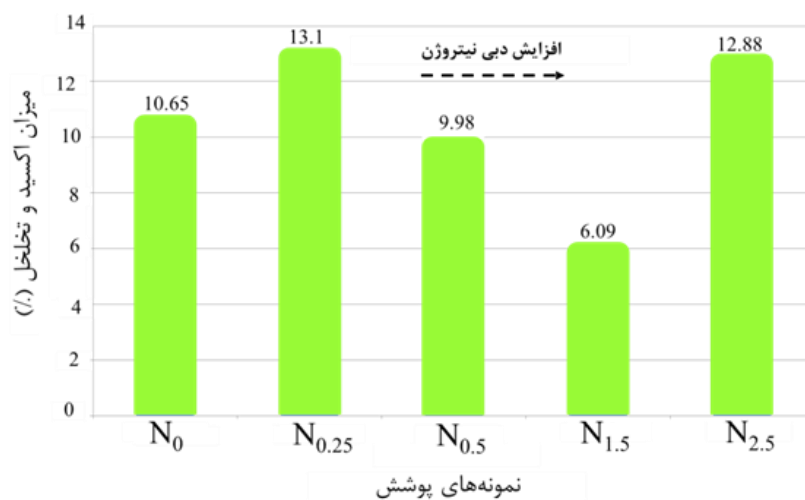
شکل (۷) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از مقطع پوشش‌های CoNiCrAlY به همراه آنالیز تصویری دوتایی را نشان می‌دهد؛ شکل (۷) الف، ب، ج و د پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی با دوش نیتروژن با فشارهای به ترتیب ۰/۲۵، ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ بار است. تمامی پوشش‌های اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی با و بدون دوش نیتروژن دارای ساختار لایه‌ای و از یکناختی ضخامت و خواص ظاهری خوبی برخوردارند. ساختار لایه‌ای مشخصه اصلی پوشش‌های پاشش حرارتی است. همان‌طور که بیان شد یکی از ویژگی‌های پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی، ایجاد یک لایه فیلم نازک اکسیدی بر روی هر ذره پودر پاشش شده است که در ساختار پوشش قرار می‌گیرد. در نهایت که قطره مذاب به همراه فیلم اکسیدی بر روی زیرلایه برخورد می‌کند این فیلم‌های اکسیدی به صورت یک رگه اکسیدی در اطراف اسپلت قرار می‌گیرند و تصویر آن به صورت خطوط تیره‌رنگ در مقطع پوشش نمایان می‌شود. چنین فیلم‌هایی معمولاً حاوی اکسیدهای مختلفی از  $Al$ ،  $Ni$ ،  $Co$  و  $Cr$  هستند [۱۷-۱۸]. یکی از اهداف استفاده از دوش نیتروژن بررسی تأثیر این فرایند بر روی میزان این فیلم اکسیدی اطراف قطره مذاب است. برای بررسی میزان این اکسیدها از نرم‌افزار آنالیز



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی نمونه‌های پوشش داده شده با پودر CoNiCrAlY Amdry 9951. تصاویر الف، ب، ج و د، به ترتیب مربوط به نمونه‌های N2.5 و N1.5، N0.5، N0.25 می‌باشد.

جدول (۳): میزان اکسید تخلخل پوشش‌های لایه نشانی شده به روش پاشش پلاسمایی با و بدون دوش نیتروژن با تیرانس  $\pm 1\%$

نمونه‌های پوشش	N <sub>0</sub>	N <sub>0.25</sub>	N <sub>0.5</sub>	N <sub>1.5</sub>	N <sub>2.5</sub>
درصد اکسید و تخلخل	۱۰/۶۵	۱۳/۱	۹/۹۸	۶/۰۹	۱۲/۸۸



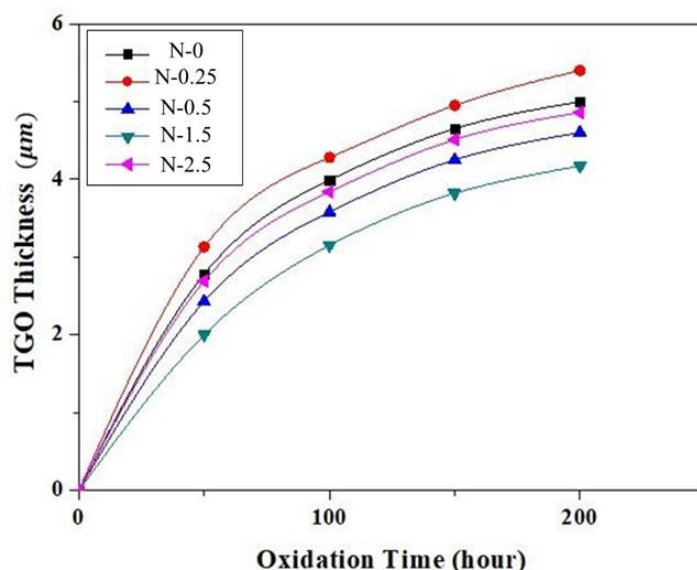
شکل (۸): نمودار میزان اکسید و تخلخل برحسب میزان فشار دوش گاز نیتروژن.



## ۲-۳- اکسیداسیون

به منظور بررسی اکسیداسیون هم‌دما و تأثیر تغییر در دبی گاز نیتروژن محافظ بر روی پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی و همچنین مقایسه این پوشش‌ها با پوشش حاصل از پاشش پلاسمایی بدون حفاظت نیتروژن، تمامی نمونه‌ها ( $N_{0.25}$ ،  $N_{0.5}$ ،  $N_{1.5}$  و  $N_{2.5}$ ) به مدت زمان‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت در درون کوره با دمای ثابت  $1000^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. شکل (۹) تغییر ضخامت لایه TGO با زمان اکسیداسیون را برای پوشش‌های CoNiCrAlY اعمال شده با و بدون دوش نیتروژن نشان می‌دهد. هر نقطه اندازه‌گیری شده روی منحنی نماینده میانگین ۱۰ اندازه‌گیری ضخامت لایه TGO است. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش زمان اکسیداسیون، ضخامت لایه TGO افزایش می‌یابد؛ اما در اکثر نمونه‌ها، نرخ رشد لایه TGO (نرخ اکسیداسیون) پس از ۱۵۰ ساعت کاهش یافته است. در واقع بالا بودن دما در شرایط کاری توربین‌های گازی منجر به اکسیداسیون پوشش اتصال و شکل‌گیری لایه TGO به ضخامت  $\mu\text{m}$  ۱-۱۰ می‌شود. طراحی ایده‌آل پوشش‌های اتصال به گونه‌ای صورت می‌گیرد که از تشکیل لایه TGO آلومینا که به آرامی و به صورت یکنواخت ایجاد گردد اطمینان حاصل شود. در این شرایط لایه TGO تشکیل شده از نفوذپذیری بسیار اندکی برخوردار بوده و سد نفوذی مناسبی تشکیل و اکسیداسیون

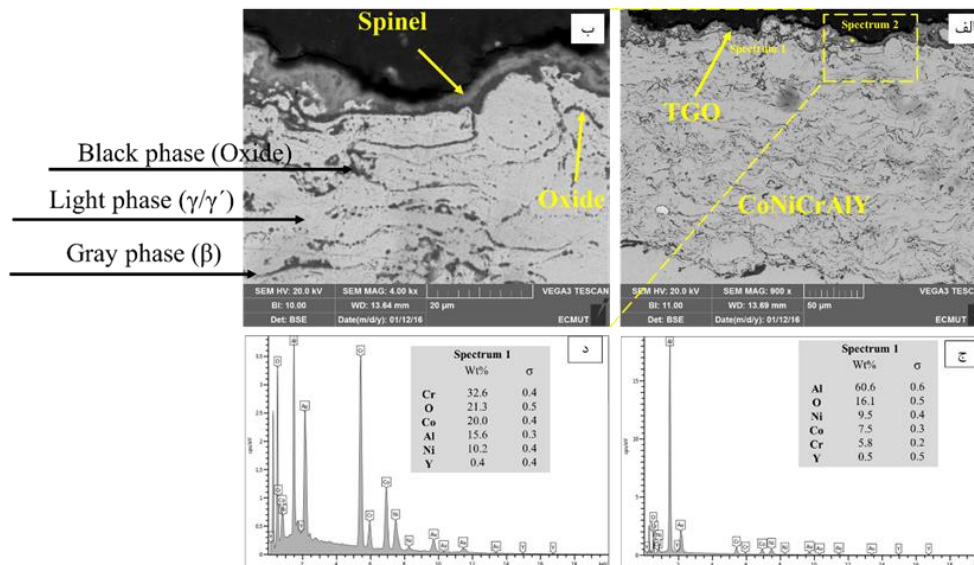
لایه MCrAlY به تعویق می‌افتد [۱۹]. در نمونه  $N_{1.5}$  به نظر می‌رسد رفتار افزایش ضخامت لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تقریباً به خوبی از یک تابع سهمی برحسب زمان تبعیت می‌کند. این رفتار نشان‌دهنده آن است که فرایند رشد  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تحت کنترل نفوذ رخ می‌دهد. در ابتدای اکسیداسیون با توجه به اینکه سدی در برابر ورود اکسیژن وجود ندارد، این امر می‌تواند طبیعی باشد نفوذ به طرف داخل اکسیژن و نفوذ به طرف خارج آلومینیم در سطح خارجی پوشش به سادگی انجام می‌شود به همین دلیل شیب نمودار در تمامی نمونه‌ها شدید است و اکسید روی سطح پوشش سریع‌تر تشکیل می‌شود. بعد از تشکیل لایه TGO نرخ نفوذ این عوامل و در نتیجه تشکیل TGO کاهش می‌یابد؛ اما با گذشت زمان اکسیداسیون این اختلاف ضخامت نیز افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند نشان‌دهنده عملکرد بهتر پوشش  $N_{1.5}$  در برابر اکسیداسیون نسبت به سایر پوشش‌های با و بدون دوش نیتروژن باشد. زمانی که پوسته اکسیدی پیوسته‌ای بر سطح پوشش MCrAlY تشکیل شد، به دلیل قابلیت نفوذ کم اکسیژن در لایه آلفا آلومینا و پایداری فازی این پوسته، اکسیداسیون پوشش کند می‌شود. همان‌طور که از نمودار تغییرات ضخامت لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  برحسب زمان پیداست، نرخ رشد آلومینا در پوشش  $N_{1.5}$  بسیار کندتر از نرخ رشد آن در سایر پوشش‌هاست.



شکل (۹): منحنی تغییرات ضخامت لایه TGO برحسب زمان برای نمونه‌های پوشش دهی شده.

تأمین می‌گردد. در واقع در این پوشش‌ها فاز بین فلزی (Co,Ni)Al به‌عنوان یک ذخیره آلومینیم برای تشکیل لایه اکسیدی محافظ آلومینا عمل می‌کند [۴ و ۲۰]. به‌طور طبیعی تشکیل و رشد لایه اکسیدی بر روی سطح پوشش MCrAlY با مصرف بخشی از عناصر این پوشش همراه است؛ بنابراین زمان‌های طولانی قرار گرفتن در دماهای بالا تخلیه Al به‌طرف TGO را نتیجه می‌دهد. آلومینیم به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ TGO جزء عناصر محافظ در پوشش محسوب می‌شود و کبالت زمینه پوشش را تشکیل می‌دهد. در نتیجه این عنصر در حین سرویس‌دهی جهت حفاظت و تشکیل اکسید محافظ از پوشش به سطح پوشش MCrAlY نفوذ می‌کند. تخلیه آلومینیم در پوشش نشان‌دهنده تخلیه پوشش از فاز غنی از آلومینیم (CoNi)- $\beta$  است. همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد در پوشش‌های MCrAlY فاز  $\beta$  به‌عنوان ذخیره آلومینیم برای تشکیل لایه اکسیدی آلومینای محافظ عمل می‌کند؛ بنابراین به دلیل کاهش آلومینیم موجود در پوشش مذکور امکان تشکیل لایه اکسید محافظ آلومینیم ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) که نقش محدود کردن تخریب‌های ناشی از اکسیداسیون در دمای بالا را دارد، کم می‌شود. همچنین با افزایش زمان اکسیداسیون به دلیل افزایش مقدار اکسید، مقدار آلومینیم موجود در پوشش MCrAlY کمتر شده و پوشش از فاز  $\beta$  که تأمین‌کننده آلومینیم است فقیرتر می‌شود.

شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از مقطع نمونه N<sub>0</sub> را بعد از ۲۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. با توجه به کتراست ایجادشده در تصویر اکسیدهای قابل مشاهده در سطح پوشش CoNiCrAlY حداقل دو فاز اکسیدی هستند که به رنگ‌های سیاه و خاکستری در ساختار شکل گرفته‌اند. شکل (۱۰-ج و د) به ترتیب آنالیز EDS از فاز سیاه‌رنگ و خاکستری را نشان می‌دهد. همان‌طور که آنالیز EDS نیز تأیید می‌کند فاز تیره‌رنگ که بر روی لایه CoNiCrAlY تشکیل شده است نشانگر لایه TGO که عموماً از فاز Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است و یک لایه با رنگ خاکستری که بیانگر اکسیدهای مختلط (اسپینل) است نیز مشاهده می‌شود و با توجه به اینکه عناصر تشکیل‌دهنده اسپینل‌ها سنگین‌تر از Al هستند، اکسیدهای آن‌ها به‌صورت فاز روشن‌تر نسبت به  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در TGO مشاهده می‌شوند. در ادامه مکانیزم تشکیل اسپینل‌ها به‌طور کامل توضیح داده می‌شود. میزان اکسیدهای داخلی پوشش نیز در اثر نفوذ اکسیژن به درون پوشش افزایش پیدا کرده است. همچنین در ساختار پوشش رنگ‌های روشن، خاکستری و تیره به ترتیب نشان‌دهنده فازهای  $\gamma/\gamma'$ ،  $\beta$  و اکسیدی هستند. فاز  $\beta$  یک فاز آلومینای غنی از آلومینیم است که به‌عنوان عامل مقاومت به اکسیداسیون در پوشش محسوب می‌شود. لازم به ذکر است که در پوشش‌های MCrAlY آلومینیم موردنیاز جهت تشکیل قشرهای محافظ آلومینایی به میزان بسیار زیادی توسط فاز مونوآلومینای در طول عمر مفید این پوشش‌ها



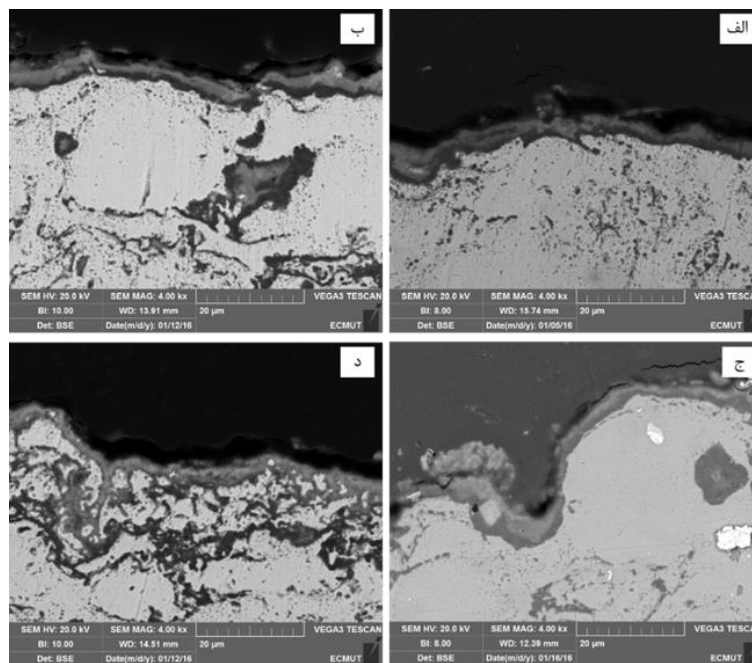
شکل (۱۰): تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از نمونه NO بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰°C.

تخلیه شده از Al در زیر لایه  $Al_2O_3$  و عقب نشینی فاز  $\beta$  از سطح خارجی پوشش MCrAlY می‌شود [۲۱]. در ادامه، با تداوم اکسیداسیون و هم‌زمان با رشد لایه TGO، اکتیویته‌ی آلومینیم در پوشش MCrAlY و در مجاورت فصل مشترک پوشش MCrAlY و اتمسفر کاهش یافته و به کمتر از حد مورد نیاز برای تشکیل آلومینا می‌رسد. در این شرایط با تخلیه Al در ناحیه زیر پوشش CoNiCrAlY و کاهش اکتیویته‌ی آلومینیم هم‌زمان با افزایش اکتیویته‌ی اکسیژن در ساختار، آنیون‌های Ni و Co به سمت خارج نفوذ می‌کنند تا با اکسیژن در فصل مشترک پوسته اکسیدی / اتمسفر واکنش دهند که سبب می‌شود تا اکسید سایر عناصر آلیاژی موجود شروع به شکل‌گیری کرده و تشکیل اسپینل‌های  $(Co,Ni)(Cr,Al)_2O_4$ ،  $\alpha-Cr_2O_3$  و  $(CoNi)O$  آغاز می‌شود. میانگین ضخامت لایه TGO در نمونه‌های  $N_0$ ،  $N_{0.25}$ ،  $N_{0.5}$ ،  $N_{1.5}$  و  $N_{2.5}$  بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون به ترتیب ۵، ۵/۸۲، ۴/۸۶، ۴/۱۷ و ۴/۹ است. ضخامت لایه TGO نمونه  $N_{1.5}$  نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است که بیانگر مقاومت به اکسیداسیون بیشتر این پوشش است که علت آن را می‌توان میزان بهینه‌ی فشار گاز دوش نیتروژن دانست که با ایجاد یک لایه حفاظ‌گازی در اطراف جت پلاسما از ورود هوای محیط به درون جت و تماس ذرات مذاب با اکسیژن جلوگیری به عمل می‌آورد. در نتیجه ذرات مذاب با کمترین میزان اکسید سطحی به سطح

شکل (۱۱) تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از مقطع پوشش‌ها، پس از اکسیداسیون هم‌دما به مدت ۲۰۰ ساعت در کوره با دمای ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۱۱) مشخص است، اکسید رشد یافته حرارتی در تمام نمونه‌ها تشکیل شده است. مشاهده می‌شود که در همه نمونه‌ها لایه TGO شامل دو لایه  $\alpha-Al_2O_3$  و اسپینل است. مکانیزم تشکیل و رشد لایه TGO با فرایند نفوذ صورت می‌گیرد و ماهیت آن به دما، زمان، غلظت عناصر در آلیاژ و پارامترهای نفوذی بستگی دارد. پوشش CoNiCrAlY غالباً شامل فازهای  $\beta+\gamma$  است و فاز  $\beta$  به‌عنوان مخزن Al عمل می‌کند. با افزایش زمان اکسیداسیون فاز  $\beta-(Co,Ni)Al$  کاهش می‌یابد. با توجه به مطالعات صورت گرفته [۱۷-۱۸]، با قرارگیری در دمای بالا، ابتدا لایه نازک اکسیدی از آلومینای آلفا در سطح پوشش MCrAlY تشکیل می‌شود. در واقع در ابتدای اکسیداسیون، با توجه به اینکه پوشش CoNiCrAlY حاوی غلظت کافی آلومینیم است و همچنین به دلیل پایین بودن انرژی آزاد آلومینیم، Al به‌سوی سطح خارجی پوشش CoNiCrAlY نفوذ می‌کند و بر اساس مکانیزم اکسیداسیون ترجیحی اکسید می‌شود و یک لایه محافظ  $Al_2O_3$  را به‌طور پیوسته بر روی لایه فلزی تشکیل و با مصرف تدریجی آلومینیم به آرامی رشد می‌کند؛ می‌توان نتیجه گرفت نفوذ Al به سمت بیرون منجر به ایجاد منطقه

اسپینل با ضخامت کمتر را نتیجه می‌دهد. در ضمن، به نظر می‌رسد که تجمع موضعی لایه TGO بیشتر در برآمدگی‌های موجود در سطح پوشش MCrAlY رخ می‌دهد. از این رو، ضخامت لایه TGO تشکیل شده در برآمدگی‌ها، نسبت به فرورفتگی‌های موجود در پوشش MCrAlY بیشتر است. همچنین در هیچ‌یک از نمونه‌ها در سطح رویی و مقطع پوشش نیز ترک یا کندگی مشاهده نگردید.

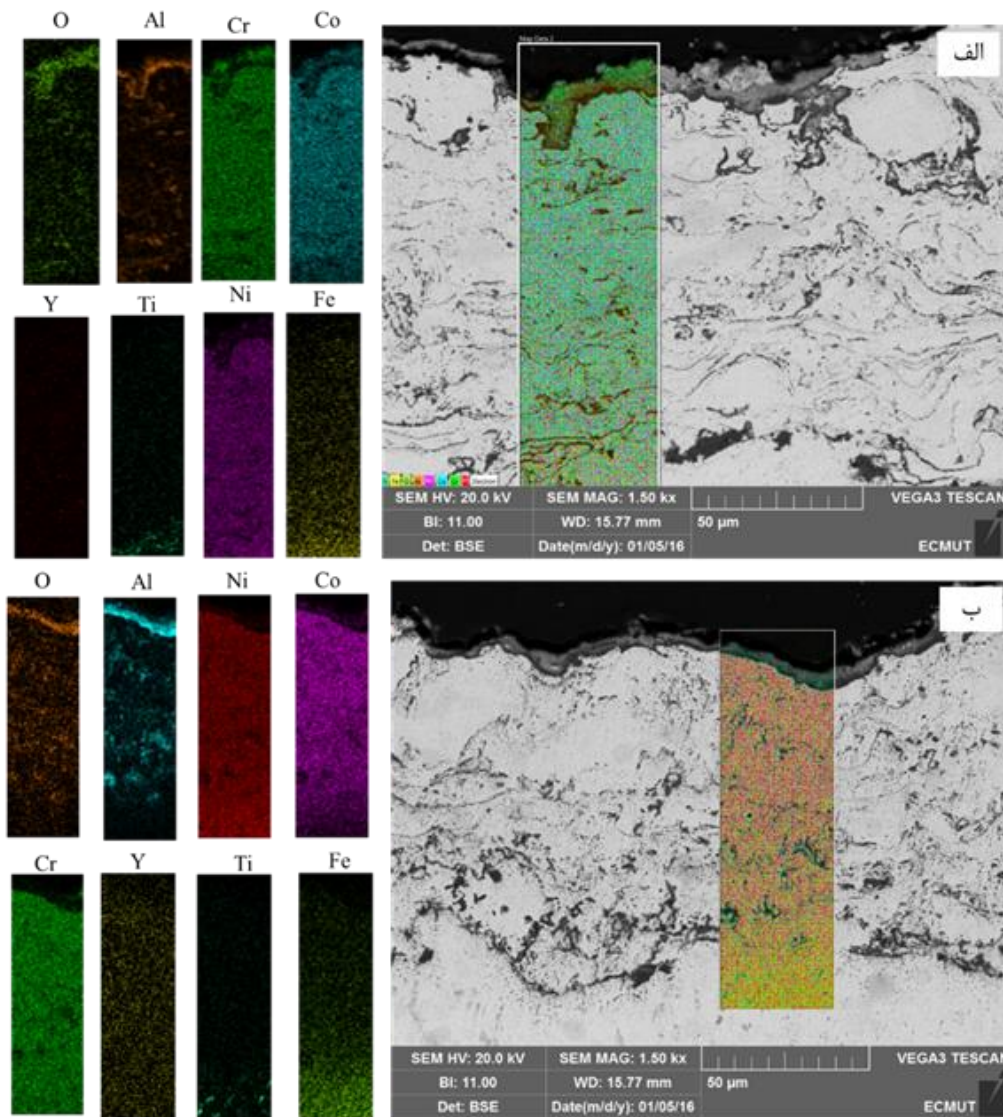
زیر لایه رسیده و به‌خوبی بر روی همدیگر پهن می‌شوند که این عمل باعث می‌شود کمترین ضخامت لایه اکسید رشد یافته حرارتی به دست آید. این مشاهدات می‌تواند ناشی از این امر باشد که در صورت استفاده از دوش نیتروژن به عنوان گاز محافظ با دبی بهینه بخش قابل توجهی از آلومینیوم موجود در پودر اولیه در ساختار پوشش حفظ خواهد شد. از این رو، با افزایش منبع تأمین آلومینیوم و فاز  $\beta$ -(Co,Ni)Al به واسطه‌ی لزوم ایجاد یک لایه محافظ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، تشکیل



شکل (۱۱): تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از نمونه‌های لایه نشانی شده به روش پاشش پلاسمایی با استفاده از دوش نیتروژن پس از فرایند اکسیداسیون هم‌دما به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای ۱۰۰۰°C: الف: N<sub>0.25</sub>، ب: N<sub>0.5</sub>، ج: N<sub>1.5</sub>، د: N<sub>2.5</sub>.

شکل (۱۲) نقشه توزیع عناصر Fe، O، Ti، Al، Co، Ni، Cr و Y در مقطع پوشش لایه نشانی شده نمونه‌های N<sub>0</sub> و N<sub>1.5</sub> را پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً بیان شد بر روی سطح پوشش اکسید رشد یافته حرارتی تشکیل شده است که به دو رنگ تیره و روشن است. قسمت تیره‌رنگ همان‌طور که در تصویر مشخص است غنی از آلومینیوم و اکسیژن است و در واقع بیان‌گر تشکیل آلومینا در سطح پوشش است و قسمت روشن غنی از ترکیبات اکسیدی کروم، نیکل، کبالت (اسپینل) است. با مقایسه شکل‌های شکل (۱۲-الف) و ب می‌توان دریافت که

عناصر آلومینیوم بیشتری در سطح پوشش N<sub>1.5</sub> قرار گرفته است که بیانگر این است که بخش عمده لایه TGO تشکیل شده در سطح پوشش، بیشتر حاوی آلومینا با سرعت رشد کم است و میزان اکسیدهای مختلط (اسپینل) که چسبندگی مناسبی ندارند کمتر است. همچنین در هر دو پوشش، نقشه توزیع عناصر نشان می‌دهد که ناحیه رنگی مربوط به کبالت بیشتر از ناحیه مربوط به نیکل است. در واقع با توجه به اینکه پوشش اعمال شده درصد بیشتری کبالت دارد بنابراین به نظر می‌رسد میزان اکسیدهای شامل کبالت بیشتر از اکسیدهای شامل نیکل است.

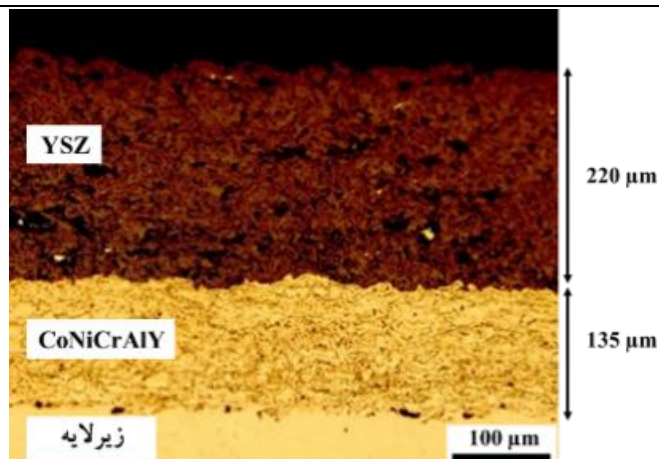


شکل (۱۲): تصویر SEM و نقشه توزیع عناصر در مقطع پوشش نمونه  $N_0$  و  $N_{1.5}$  پس از اکسیداسیون هم‌دما به مدت ۲۰۰ ساعت در دمای  $1000^\circ C$ .

روی پوشش نمونه  $N_0$  را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش سرامیکی اعمال شده حدود  $20 \pm 200$  میکرومتر است. در آزمون شوک حرارتی رشد بیش از حد لایه TGO می‌تواند از اصلی‌ترین مکانیزم تخریب پوشش‌ها باشد که با اشاعه‌ی ترک و یا پوسته شدن پوشش رویی (YSZ) در اثر رشد لایه TGO در آزمون شوک حرارتی نمایان خواهد شد.

### ۳-۳- شوک حرارتی

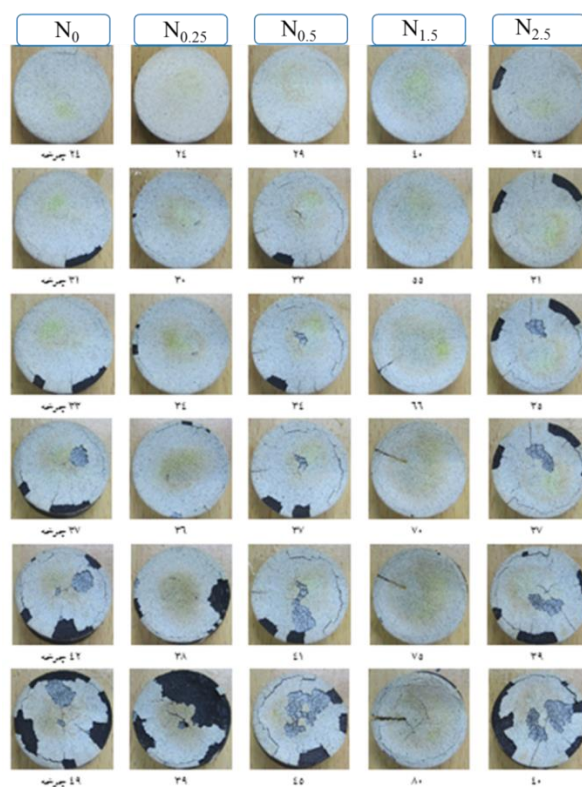
در این بخش به مقایسه شوک حرارتی پوشش‌های CoNiCrAlY اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی با و بدون دوش نیتروژن پرداخته می‌شود. قبل از شروع آزمون شوک حرارتی بر روی پوشش CoNiCrAlY تمامی نمونه‌ها یک لایه پوشش سرامیکی (YSZ) اعمال شد. شکل (۱۳) تصویر میکروسکوپی نوری مقطع پوشش سرامیکی ایجادشده بر



شکل (۱۳): تصویر میکروسکوپی نوری از پوشش سرامیکی اعمال شده روی پوشش اتصال  $N_0$ .

آغاز شده و در ادامه به بخش‌های مجاور گسترش پیدا کرده است. آغاز تخریب از این نواحی به علت سرمایش و گرمایش شدید و تنش‌های حرارتی منحصربه‌فردی است که در لبه‌ی نمونه‌ها ایجاد می‌شود [۲۲]. در حین آزمون شوک حرارتی، تخریب نهایی با ایجاد ترک‌های ماکروسکوپی و پوسته‌شدن از لبه‌های سرامیک آغاز می‌شود [۲۳]. شکل (۱۵) نتایج مربوط به تعداد سیکل‌های حرارتی تا ۴۰ درصد تخریب پوشش را برای تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد.

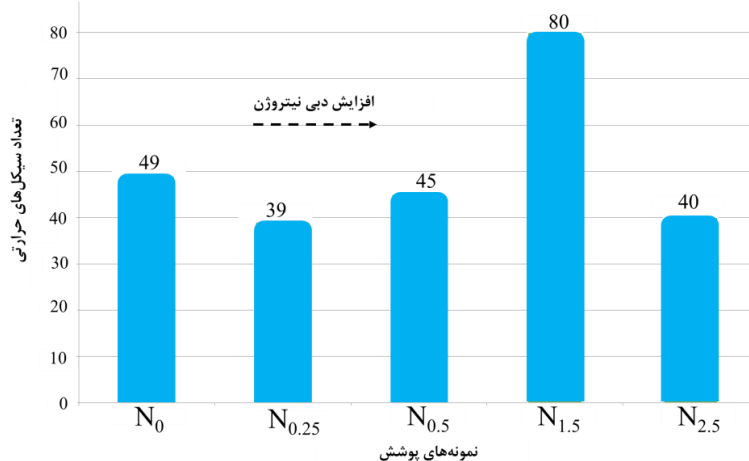
به‌منظور بررسی نقش تغییر دبی دوش نیتروژن بر روی مقاومت پوشش‌ها در برابر شوک حرارتی، نمونه‌های پوشش داده‌شده پس از ۱۰ دقیقه قرار گرفتن در دمای  $950^{\circ}\text{C}$ ، به‌سرعت از کوره خارج گشته و درون آب با دمای محیط سرد شده و این روند تا تخریب ۴۰ درصد از پوشش ادامه یافت. شکل (۱۴) تصاویر ماکروسکوپی از سطح نمونه‌ها در سیکل‌های حرارتی مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تمامی نمونه‌ها تخریب از لبه‌ی پوشش



شکل (۱۴): تصاویر ماکروسکوپی از سطح نمونه‌های آزمون شوک حرارتی در سیکل‌های مختلف.

همان‌طور که مشخص است، نمونه‌ی حاصل از لایه نشانی با فشار دوش نیتروژن ۰/۲۵ و ۲/۵ بار که پیش‌ازین نیز به‌عنوان ضعیف‌ترین نمونه‌ها در آزمون اکسیداسیون هم‌دما معرفی شده بود، کمترین مقاومت در برابر شوک حرارتی را از خود نشان دادند. با توجه به شکل (۱۴)، پوسته‌شدن این نمونه‌ها پس از ۲۴ سیکل حرارتی آغاز شده است. در ادامه، تشکیل ترک‌های ماکروسکوپی در کناره‌ها و مرکز پوشش و پیوستن آن‌ها به یکدیگر باعث جدا شدن بخش مرکزی و کناری پوشش می‌شود. تخریب در سایر نمونه‌ها به تدریج با تشکیل ریزترک‌ها و پیوستن آن‌ها به یکدیگر و تشکیل ماکروتُرک‌ها اتفاق افتاده است. تشکیل یک لایه پیوسته و نازک از  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، حالت مطلوبی از رفتار اکسیداسیون پوشش به شمار می‌رود [۲۴]. همان‌طور که در بررسی‌های صورت گرفته در مورد اکسیداسیون هم‌دما اشاره شد، در پوشش‌های این پژوهش حداقل دو فاز اکسیدی در فصل مشترک پوشش رویی/پوشش MCrAlY تشکیل می‌شود. در ضمن، در اکثر نمونه‌ها اکسیدهای غیر از آلومینا، به‌صورت غیرهمگن تشکیل شد و تغییرات ضخامت قابل‌توجهی را می‌توان از یک منطقه به منطقه دیگر مشاهده کرد. به نظر می‌رسد که تشکیل اکسیدهای غیر از آلومینا که اغلب به شکل اسپینل هستند، عامل مخرب در دوام پوشش سپر حرارتی خواهند بود [۲۵، ۴]. همچنین در سیستم‌های چندلایه ضریب انبساط حرارتی هر یک از لایه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است و اختلاف قابل‌توجه ضریب انبساط حرارتی می‌تواند سبب پوسته‌شدن پوشش شود. به علت ترکیب شیمیایی نسبتاً مشابه، اختلاف بین مقادیر ضریب انبساط حرارتی (CTE) زیرلایه و پوشش MCrAlY بسیار کم خواهد بود؛ اما از آنجا که اختلاف مقادیر CTE مربوط به پوشش سرامیکی و اجزای فلزی زیاد است، می‌توان پیش‌بینی کرد که تنش‌های حرارتی ناشی از این اختلاف در فصل مشترک پوشش سرامیکی/پوشش اتصال قابل‌توجه خواهند بود. با ادامه قرارگیری نمونه‌ها در معرض سیکل‌های حرارتی، تنش‌های ایجادشده، می‌توانند منجر به جوانه‌زنی و رشد ترک در پوشش سرامیکی شوند؛ بنابراین، به نظر می‌رسد که

عامل دیگر تخریب پوشش در حین آزمون شوک حرارتی، اختلاف مقادیر ضریب انبساط حرارتی پوشش سرامیکی و زیرلایه فلزی است [۲۶-۲۷]. در ضمن، تنش‌هایی نیز ممکن است به‌واسطه‌ی رخداد استحاله‌های فازی در پوشش ایجاد شوند. هنگامی که سطح تنش‌های ایجادشده در حین آزمون شوک حرارتی از استحکام چسبندگی پوشش بیشتر شود، ترک ایجاد خواهد شد. در ادامه، رشد و به هم پیوستن ترک‌ها می‌تواند سبب لایه‌لایه شدن و یا پوسته‌شدن پوشش شود [۳]. پس می‌توان بیان کرد که رشد بیش از حد لایه TGO، تشکیل فازهای اکسیدی (اسپینل‌ها) با چسبندگی کم به‌جای  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، تنش‌های ناشی از استحاله فازی و تنش‌های ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه، چهار عامل اصلی تخریب پوشش در حین اکسیداسیون سیکلی هستند ولی در کاربردهای صنعتی مکانیزمی که شامل رشد TGO است می‌تواند عامل اول برای تخریب پوشش سپر حرارتی باشد. در چنین مواردی تخریب با پوسته‌شدن از لبه‌ها رخ می‌دهد و شکست در نزدیکی فصل مشترک بین TBC و پوشش CoNiCrAlY قرار دارد. زمان و سیکل‌های موردنیاز برای تشکیل این جدایش دوام پوشش را تعیین می‌کند [۱]. تنش‌های موضعی ایجادشده در مناطق با بیشینه سرعت رشد TGO ممکن است عامل تعیین‌کننده‌ای در پوسته‌شدن TBC باشد. همچنین رشد نامنظم TGO می‌تواند افزایش تدریجی تنش موضعی و تشکیل ترک را باعث شود [۲۸]. در نمونه‌هایی که از طریق پوسته‌شدن بین TGO و پوشش MCrAlY منهدم می‌شوند، افزایش انرژی ذخیره‌شده، هم‌زمان با افزایش ضخامت لایه TGO، انرژی لازم برای تخریب را فراهم می‌آورد. در مواردی که تهی شدن آلومینیم باعث تخریب می‌شود، رشد سریع‌تر TGO به تهی شدن سریع‌تر آلومینیم منجر می‌شود و در مواردی که تغییر شکل ناشی از اکسیداسیون باعث تخریب می‌شود، رشد صفحه‌ای TGO نقش اساسی را در پوسته‌شدن خواهد داشت؛ بنابراین، نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهند که سرعت رشد بالاتر TGO می‌تواند با طول عمر کوتاه‌تر پوشش ارتباط مستقیمی داشته باشد [۱۲].



شکل (۱۵): مقایسه تعداد سیکل‌های حرارتی پیش از ۴۰ درصد تخریب پوشش در نمونه‌های مختلف.

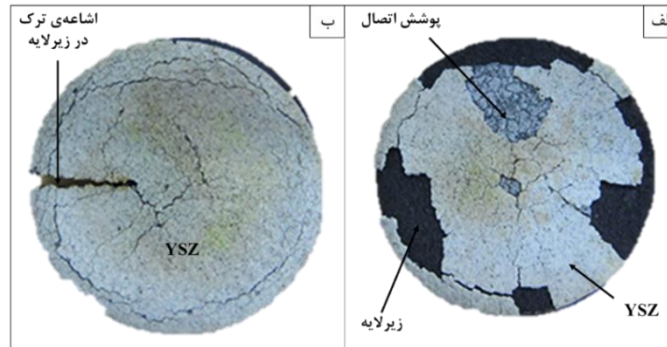
مختلط یا اسپینل‌ها تشکیل می‌شوند. اسپینل‌ها با توجه به اینکه ساختار کریستالی پیچیده‌ای دارند می‌توانند در کاهش نفوذ اکسیژن مؤثر باشند ولی این نوع اکسیدها ترد بوده و از فصل مشترک ضعیفی با آلومینا و پوشش MCrAlY برخوردارند، در نتیجه مستعد به پوسته شدن هستند [۲۹]. طبق تحقیقات صورت گرفته در مناطقی که لایه TGO فقط و یا غالباً  $\alpha$ - $Al_2O_3$  است، شکست در داخل پوشش YSZ نزدیک فصل مشترک لایه TGO رخ می‌دهد، درحالی‌که در حضور ضخامت‌های بالاتری از TGO حاوی اکسیدهای غیر  $\alpha$ - $Al_2O_3$  محل انهدام تمایل به تشکیل در فصل مشترک TBC/TGO و داخل TGO دارد. دلیل این است که ترک‌ها تمایل دارند تا به راحتی در TGO حاوی اسپینل‌های ترد شروع به رشد کنند [۳۰]. یکی از مشاهده‌های مهم در این تحقیق کاهش اکسیداسیون داخلی به هنگام استفاده از روش پاشش پلاسمایی تحت دوش نیتروژن نسبت به روش پاشش پلاسمایی بدون دوش نیتروژن است؛ که علت آن کاهش تماس ذرات مذاب خروجی از تفنگ پلازما با هوای محیط تا رسیدن به سطح زیرلایه و حفظ بیشتر منبع تأمین آلومینیوم و فاز  $\beta$  جهت تشکیل اکسید محافظ  $\alpha$ - $Al_2O_3$  است. طبق مشاهده‌های قبلی، کمترین میزان اکسیداسیون داخلی، به نمونه‌ی N<sub>1.5</sub> (رسوب‌دهی شده تحت فشار ۱/۵ بار دوش نیتروژن) تعلق دارد و همین نمونه بیشترین عمر را در اکسیداسیون و آزمون شوک حرارتی دارد که عمری برابر ۸۰ سیکل در برابر ۴۹ سیکل پاشش پلاسمایی بدون دوش

در ادامه به بررسی حالت شکست و مکانیزم احتمالی آن و نیز خصوصیت پوشش با فشار دوش نیتروژن ۱/۵ بار که منجر به برتری آن نسبت به سایر پوشش‌ها شده پرداخته و با پوشش اعمالی بدون دوش نیتروژن مقایسه می‌شود. شکل (۱۶) تصاویر ماکروسکوپی از نمونه با پوشش N<sub>0</sub> و N<sub>1.5</sub> را نشان می‌دهد. پوشش N<sub>1.5</sub> بعد از ۸۰ سیکل تقریباً بدون تخریب باقی مانده است و ترک در زیرلایه مشاهده شد ولی در نمونه با پوشش N<sub>0</sub> بعد از ۴۹ سیکل کندگی‌هایی در پوشش مشاهده می‌شود. یکی از دلایل مهم برتری پوشش N<sub>1.5</sub> نسبت به پوشش N<sub>0</sub> و حتی دیگر نمونه‌های تحت دوش نیتروژن با فشارهای متفاوت، رشد منظم لایه TGO است که دلیل آن به زبری کمتر ایجادشده برمی‌گردد؛ همان‌طور که در نمودار شکل (۹) مشخص است، ضخامت لایه TGO در پوششی که تحت دوش نیتروژن با فشار ۱/۵ بار لایه نشانی شده است از بقیه پوشش‌ها کمتر است. همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد در پوشش‌های اتصال فاز  $\beta$  به عنوان ذخیره آلومینیوم برای تشکیل لایه اکسیدی آلومینای محافظ عمل می‌کند؛ اکسیداسیون در حین فرایند پاشش بدون استفاده از گاز محافظ برای ذرات پودری افزایش می‌یابد؛ بنابراین آلومینیوم موجود در پوشش که عنصر مهم تشکیل‌دهنده پوسته محافظ است، به‌طور موضعی در بعضی نقاط کاسته می‌شود و امکان تشکیل لایه اکسید آلومینیوم محافظ ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) که نقش محدود کردن تخریب‌های ناشی از اکسیداسیون در دمای بالا را دارد، کم می‌شود. با ادامه سیکل‌های حرارتی در دمای بالا اکسیدهای



که برای رهاسازی این تنش‌ها در پوشش ترد زیرکونیایی ترک‌هایی ایجاد می‌گردد [۳۱].

نیترژن است. همچنین در شکل (۱۶-ب) مربوط به نمونه با پوشش  $N_{1.5}$  بعد از ۸۰ سیکل، ترک‌هایی در سطح پوشش YSZ مشاهده می‌شود. مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهند که در اثر سرمایش سریع، تنش‌های قابل توجهی ایجاد می‌شود



شکل (۱۶): تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌های پوشش بعد از آزمون شوک حرارتی، الف) نمونه با پوشش  $N_0$  بعد از ۴۹ سیکل، ب) نمونه با پوشش  $N_{1.5}$  بعد از ۸۰ سیکل.

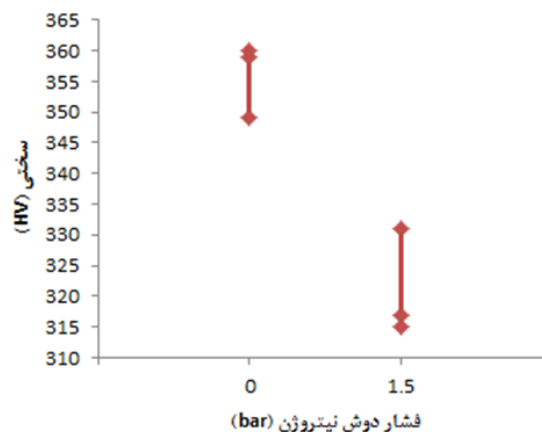
شکل (۱۷) مشاهده می‌شود، میانگین ریزسختی نمونه  $N_0$ ، ۳۵ ویکرز بیشتر از نمونه  $N_{1.5}$  است. در واقع با توجه به اینکه اکسیدها سختی بیشتری نسبت به فلزات دارند، بنابراین بالاتر بودن میزان اکسید در پوشش  $N_0$  نسبت به  $N_{1.5}$  باعث افزایش سختی پوشش می‌شود. [۱۳، ۳۰].

#### ۴-۳- سختی

از آنجاکه طبق بررسی‌های صورت گرفته در بالا پوشش  $N_{1.5}$  از خواص بهتری برخوردار بوده است در ادامه آزمون سختی سنجی تنها به مقایسه این پوشش که نماینده پوشش‌های اعمال شده به روش APS با دوش نیترژن است با پوشش  $N_0$  که پوشش اعمال شده به روش APS بدون دوش نیترژن است، پرداخته شده است. همان‌طور که در جدول (۴) و

جدول (۴): میزان ریزسختی نمونه‌های  $N_0$  و  $N_{1.5}$  پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هم‌دما

شماره نمونه	$N_0$	$N_{1.5}$
ریزسختی (HV)	۳۵۶	۳۲۱



شکل (۱۷): نمودار سختی برحسب فشار دوش نیترژن.

[8] U. Dragos, M. Gabriela, B. Waltraut & C. Ioan, "Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAlY coatings", *Solid state sciences*, vol. 7, no. 4, pp. 459-464, 2005.

[9] C. Richard, G. Beranger, J. Lu & J. Flavenot, "The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 82, no. 1-2, pp. 99-109, 1996.

[10] 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.

[11] H. J. Jang, D. H. Park, Y. G. Jung, J. C. Jang, S. C. Choi & U. Paik, "Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14-15, pp. 4355-4362, 2006.

[12] S. Matthews, "Shrouded plasma spray of Ni-20Cr coatings utilizing internal shroud film cooling", *Surface and Coatings Technology*, vol. 249, pp. 56-74, 2014.

[13] C. J. Li & W. Y. Li, "Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 162, no. 1, pp. 31-41, 2003.

[14] Y. Bar-Cohen, "High temperature materials and mechanisms", CRC Press, 2014.

[15] G. Espie & et al., "In-flight oxidation of iron particles sprayed using gas and water stabilized plasma torch", *Surface and Coatings Technology*, vol. 195, no. 1, pp. 17-28, 2005.

[16] V. Sobolev & J. Guilemany, "Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying", *Journal of thermal spray technology*, vol. 8, no. 4, pp. 523-530, 1999.

[17] R. Rajendran, "Gas turbine coatings—An overview", *Engineering Failure Analysis*, vol. 26, pp. 355-369, 2012.

[18] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz & W. A. Kaysser, "EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines", *Advanced*

#### ۴- نتیجه گیری

پاشش پلاسمایی اتمسفری محافظت شده با گاز نیتروژن، با کاهش تماس ذرات پودری مذاب معلق در جت پلاسما با اکسیژن موجود در هوای محیط، باعث کاهش اکسیداسیون سطحی ذرات مذاب می گردد و در هنگام برخورد با زیرلایه اکسیدهای کمتری در بین اسپلت ها به دام می افتد.

میزان اکسید و تخلخل پوشش ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی محافظت شده با فشار دوش گاز ۰/۵ و ۱/۵ بار به ترتیب ۹/۹۸ و ۶/۰۹ است که کمتر از پوشش پلاسمایی معمولی (APS) با میزان ۱۰/۶۵ است.

به نظر می رسد بین میزان سختی پوشش ها و میزان اکسید و تخلخل پوشش ها رابطه ی مستقیم وجود دارد؛ این عدد برای پوشش SPS با فشار دوش گاز خنثی ۱/۵، ۳۲۱ ویکرز و برای پوشش APS ۳۵۶ ویکرز است.

#### ۵- مراجع

[1] R. Mahesh, R. Jayaganthan & S. Prakash, "Microstructural characterization and hardness evaluation of HVOF sprayed Ni-5Al coatings on Ni-and Fe-based superalloys", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 7, pp. 3501-3510, 2009.

[2] T. Sidhu, S. Prakash & R. Agrawal, "Hot corrosion and performance of nickel-based coatings", *Current Science*, pp. 41-47, 2006.

[3] M. Eskner, "Mechanical behaviour of gas turbine coatings", *Materialvetenskap*, 2004.

[4] M. J. Donachie & S. J. Donachie, "Superalloys: a technical guide", ASM international, 2002.

[5] ر. سحرخیز، ض. والفی، م. میرجانی و س. تقی رمضانی، "مقایسه ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون دما بالای پوشش های NiCrAlY ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) و پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ (SSPS)", فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۵، شماره ۲، صفحه ۸۲-۶۵، ۲۰۲۱.

[6] J. R. Davis, "ASM specialty handbook: heat-resistant materials", Asm International, 1997.

[7] G. Goward, "Progress in coatings for gas turbine airfoils", *Surface and coatings technology*, vol. 108, pp. 73-79, 1998.

- [28] M. Gupta, "Design of thermal barrier coatings: a modelling approach", Springer, 2015.
- [29] R. Soltani, T. W. Coyle & J. Mostaghimi, "Microstructure and creep behavior of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings", Journal of thermal spray technology, vol. 17, no. 2, pp. 244-253, 2008.
- [30] M. Planche, H. Liao & C. Coddet, "Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating", Surface and Coatings Technology, vol. 202, no. 1, pp. 69-76, 2007.
- [31] S. Bose, "High temperature coatings", 2011: Butterworth-Heinemann.
- [19] N. P. Padture, M. Gell & E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications", Science, vol. 296, no. 5566, pp. 280-288, 2002.
- [۲۰] س. س. خلیفه سلطانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و ف. نعیمی، "بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش های MCrAlY اعمال شده به روش HVOF" فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۰، شماره ۳، صفحه ۸۰-۶۷، ۲۰۱۶.
- [21] R. Lima, D. Nagy & B. Marple, "Bond coat engineering influence on the evolution of the microstructure, bond strength, and failure of TBCs subjected to thermal cycling", Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 1-2, pp. 152-159, 2015.
- [22] S. A. Deshpande, "Thermal spray coatings: Insights into microstructural evolution and high temperature behavior across length scales", State University of New York at Stony Brook, 2004.
- [23] L. Chen, C. Chen, L. Zhang, Y. Tian & T. Q. Lei, "Characterization of Isothermal Oxidation of Air Plasma Sprayed NiCrAlY Coatings", Surface Review and Letters, vol. 13, no. 05, pp. 551-555, 2006.
- [24] T. Sidhu, S. Prakash & R. Agrawal, "Performance of high-velocity oxyfuel-sprayed coatings on an Fe-based superalloy in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900° C part II: Hot corrosion behavior of the coatings", Journal of materials engineering and performance, vol. 15, no. 1, pp. 130-138, 2006.
- [25] T. Sidhu, S. Prakash & R. Agrawal, "Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed NiCrBSi coatings on Ni-and Fe-based superalloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900° C", Acta materialia, vol. 54, no. 3, pp. 773-784, 2006.
- [26] T. Sidhu, S. Prakash & R. Agrawal, "Studies on the properties of high-velocity oxy-fuel thermal spray coatings for higher temperature applications", Materials Science, vol. 41, no. 6, pp. 805-823, 2005.
- [27] C. U. Hardwicke & Y. C. Lau, "Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review", Journal of Thermal Spray Technology, vol. 22, no. 5, pp. 564-576, 2013.

### ۶- پی نوشت

- [1] Diffusion Coatings  
 [2] Overlay Coatings  
 [3] Air Alasma Spray (APS)  
 [4] Low Pressure Plasma Spraying (LPPS)  
 [5] High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)  
 [6] Grit Blasting  
 [7] Grinding  
 [8] Hardner