

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مقایسه ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون دما بالای پوشش‌های NiCrAlY ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) و پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ (SSPS)

رضا سحرخیز^۱، ضیاء والفی^{۲*}، مسعود میرجانی^۳، سعید تقی‌رمضانی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

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

۳- محقق، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت.

valefi@mut.ac.ir *

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|---|--|
| دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴ | در پژوهش حاضر، پودر NiCrAlY روی زیرلایه فولادی و Hastelloy X با فرایند پاشش پلاسمایی تحت حفاظت غلاف جامد (SSPS) اعمال شده و مقاومت در برابر اکسیداسیون پوشش‌های حاصل با پوشش‌های ایجاد شده با فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل با میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور بررسی تأثیر غلاف جامد محافظ بر خواص پوشش‌های فلزی، پارامترهای گاز محافظ در غلاف جامد همچون نوع گاز محافظ (Ar، H ₂)، نحوه تزریق گاز محافظ (داخلی، خارجی) و یا به‌طور هم‌زمان) و نرخ سیلان گاز محافظ مورد بررسی قرار گرفتند. به هنگام استفاده از گاز محافظ دمای جت پلاسمای افزایش قابل توجهی داشت. نتایج آزمون اکسیداسیون عملکرد مناسب پوشش NiCrAlY تحت حفاظت گاز محافظ داخلی آرگون با نرخ سیلان ۷۵ لیتر بر دقیقه را نشان دادند که توانسته حین پاشش، حفاظت از شعله پلاسمای را به بهترین نحو انجام دهد و کاهش ۸ درصدی اکسید و تخلخل را نتیجه دهد. همچنین کمترین میزان ضخامت لایه اکسید رشد یافته حرارتی (TGO) نیز بعد از ۲۰۰ ساعت برای این نمونه به دست آمد که بیانگر عملکرد بهتر آن در حفظ عنصر آلومینیوم برای تشکیل مداوم لایه اکسیداسیون لایه اکسید رشد یافته حرارتی (TGO) α-Al ₂ O ₃ حین اکسیداسیون دما بالا است. |
| پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۱ | |
| کلید واژگان: | |
| پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) | |
| پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ (SSPS) | |
| NiCrAlY | |
| گاز محافظ | |
| اکسیداسیون | |
| لایه اکسید رشد یافته حرارتی (TGO) | |

Comparison of microstructure and high-temperature oxidation resistance of NiCrAlY coatings formed by atmospheric plasma spraying (APS) and solid shielding shrouded plasma spraying (SSPS)

Reza Saharkhiz¹, Zia Valefi^{2*}, Masoud Mirjani³, Saeid Taghi-ramezani³

1- M.Sc. in Corrosion engineering, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Profe. Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

3- Researcher, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

* m.mahmoodi@iauyazd.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1898994.2000

Keywords:

Atmospheric plasma spray (APS)

Solid shielding shrouded plasma

spray (SSPS)

NiCrAlY

Shroud gas

Oxidation

TGO

Abstract

In this research, NiCrAlY powder was applied on steel, and Hastelloy X substrates with solid shielding shrouded plasma spray (SSPS) process and compared with atmospheric plasma spraying (APS). The high-temperature oxidation test was also performed on the coatings, and the microstructure of coatings was studied by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). To investigate the influence of the SSPS process on the properties of metallic coatings, variable parameters; such as type of shroud gas (Ar, H₂), the gas injection method (internal, external or simultaneous) and the flow rate of that, were examined. During the use of shroud gas, the temperature of the plasma jet has increased significantly. The oxidation test results showed the proper performance of NiCrAlY coating under the protection of argon internal shroud gas with a flow rate of 75SLPM, which was able to perform the best plasma flame protection during spraying. It can lead to a reduction in oxide and porosity of coating up to 8%. Also, the lowest thermally grown oxide (TGO) thickness was obtained for this sample after 200 hours of oxidation, indicating its excellent performance in maintaining the Al for the formation of the continuous α-Al₂O₃ layer during high-temperature oxidation.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

AmirAbbas Rastegar, Mahboobeh Mahmoodi, Mohammad Mirjalili, Navid Nasirizadeh, Fabrication and characterization of chitosan/ polycaprolactone core-shell nanofiber scaffold containing platelet-rich fibrin by coaxial electrospinning method for biomedical applications, New Process in Material Engineering, 2021, 15(2), 65-82.

۱- مقدمه

مهندسی سطح نقش مهمی در عملکرد اجزاء دما بالای یک موتور توربین گازی ایفا دارد. به گونه‌ای که یک گام مهم در افزایش دما و راندمان موتور، ابداع پوشش‌های سد حرارتی (TBCs)^۱ است [۱]. سیستم‌های پوشش سد حرارتی، دولا یه هستند که عموماً از یک پوشش اتصال فلزی (BC)^۲ و یک پوشش فوقانی سرامیکی (TC)^۳ که معمولاً زیر کونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)^۴ است، تشکیل شده‌اند که این پوشش‌ها روی سازه سوپرآلیاژ در توربین گازی اعمال می‌شوند [۵-۲]. پوشش اتصال فلزی که در بین لایه سرامیکی و سوپرآلیاژ قرار گرفته باید به حد کافی دارای مقدار بالای آلومینیوم باشد تا یک لایه نازک اکسید رشد یافته حرارتی (TGO)^۵ را ایجاد کند. این لایه در حین اکسیداسیون تشکیل شده و به عنوان مانعی قوی در برابر نفوذ به داخل اکسیژن و دیگر عوامل خورنده عمل می‌کند و عمدتاً از α -آلومینا تشکیل شده است [۶]. پوشش‌های MCrAlY نه تنها به عنوان پوشش‌های روکشی مستقل عمل می‌کنند بلکه در سیستم پوشش‌های سد حرارتی به دلیل پلاستیسیته بالا و مقاومت به اکسیداسیون عالی نقش پوشش‌های اتصال را نیز ایفا می‌کنند [۷]. همان‌طور که اشاره شد مقاومت به اکسیداسیون این پوشش‌ها عمدتاً توسط ترکیب شیمیایی آن‌ها تعیین می‌شود. از این رو، به نحوی طراحی می‌شوند که به محض قرار گرفتن در دماهای بالا، یک قشر α - Al_2O_3 پیوسته و متراکم روی سطح پوشش شکل گیرد که از نقطه ذوب بالا، پایداری ترمودینامیکی و چسبندگی خوبی نیز برخوردار باشد [۸]. پوشش‌های MCrAlY معمولاً یک ساختار دو فازی را نشان می‌دهند: یک فاز ترد β غنی از Al (با ساختار CsCl) که در یک زمینه فاز انعطاف‌پذیر γ فقیر از Al (با ساختار FCC) قرار گرفته است. کاربرد این ساختار دوفازی به منظور دستیابی به تعادل بین مقاومت به اکسیداسیون و خواص مکانیکی است. در واقع فاز β به عنوان یک منبع تأمین آلومینیوم عمل می‌کند و مقاومت به اکسیداسیون را ایجاد می‌کند؛ همچنین فاز γ نیز انعطاف‌پذیری را بهبود می‌بخشد؛

بنابراین حساسیت پوشش‌ها به ترک خوردگی ترد ایجاد شده توسط خستگی ترمومکانیکی (TMF)^۶ را کاهش می‌دهد [۸]. اکثر فرایندهای پاششی که محیط کارکرد آن‌ها اتمسفر هوا است، منجر به اکسیداسیون پوشش می‌شوند که به‌طور قابل ملاحظه‌ای با دمای ذرات پاشش شده افزایش می‌یابند [۹]. به‌طور معمول، برای اکسیدها و حتی بیشتر آلیاژهای فلزی، پاشش پلاسمایی تحت شرایط محیطی انجام می‌شود، از این رو پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) نامیده می‌شود [۱۰]. پوشش‌های متداول APS با وجود دامنه وسیعی از کاربردها نمی‌توانند الزامات سرویس را تحت شرایط محیطی سخت تأمین کنند. از جمله این موارد می‌توان به دماهای عملیاتی به مراتب بالاتر، سایش و خوردگی تحت شرایط شدید دما بالا و طول عمر طولانی‌تر اجزاء و قطعات اشاره کرد. این محدودیت‌ها عمدتاً به این دلیل است که در فرایند پاشش پلاسمایی، دما و سرعت جت پلاسما بعد از ترک نازل و ورود به اتمسفر، ضعیف می‌شود. این حالت عمدتاً به علت اختلاط هوای اطراف با جریان جت گازی است [۱۱-۱۲]. در واقع یکی از جنبه‌های مهم فرایند پاشش پلاسمایی، اکسیداسیون مواد در طول اعمال پوشش است. اکسیداسیون مواد پاشش پلاسمایی شده به‌طور قابل توجهی می‌تواند ترکیب فازی، خواص ریزساختاری و از این رو عملکرد پوشش‌های پاشش شده را تحت تأثیر قرار دهد. کنترل میزان تشکیل اکسید در طول پاشش برای دستیابی به ریزساختار مناسب و برای درک این موضوع که اکسیداسیون چگونه و کجا رخ می‌دهد از اهمیت بالایی برخوردار است. [۱۳]. تاکنون تحقیقات فراوانی برای یافتن راه‌های کنترل شکل‌گیری اکسید در طی پاشش انجام شده که موجب شده است تا تکنولوژی‌های پیشرفته‌ای مانند فرایندهای پاشش پلاسمایی فشار پایین (LPPS) و پاشش پلاسمایی تحت خلأ (VPS) مورد توجه قرار گیرند. پوشش حاصل از این فرایندها، دارای ریزساختار همگن، فشرده و نیز عاری از اکسید است. با این حال، هزینه بالا و سیستم پیچیده، کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۲، ۱۳-۱۴]. گوون و

پاشش باعث ایجاد تغییراتی در خواص شعله پلاسما خواهد شد که این به نوبه خود رفتار ذرات در مسیر جت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. هدف از پژوهش حاضر نیز، ارائه راه‌کاری مناسب برای ممانعت از ورود هوای اطراف به جت پلاسما و جلوگیری از اکسید شدن ذرات حین پاشش و نیز دستیابی به دانش مربوط به تأثیر پارامترهای پاشش بر شرایط اکسیداسیون پودرها و کیفیت پوشش‌های ایجاد شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در پژوهش حاضر، دیسک‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ AISI به قطر ۲۵ mm و ضخامت ۱۰ mm به‌عنوان زیرلایه در مطالعات ریزساختاری و همچنین بررسی‌های فازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای نمونه‌های مورد استفاده در آزمون اکسیداسیون که آزمونی حساس به زیرلایه است، قطعاتی از Hastelloy X مورد استفاده قرار گرفتند. برای ایجاد پوشش اتصال فلزی از پودر NiCrAlY با نام تجاری PAC 9620AM با اندازه ذره $45\mu\text{m} - 90\mu\text{m}$ با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ استفاده شد. همچنین برای ایجاد پوشش فوقانی سرامیکی از پودر $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ با نام تجاری PAC 2008P با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۲، استفاده گردید. شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودرهای مورد استفاده را نشان می‌دهد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی پودر NiCrAlY مورد استفاده برای پوشش

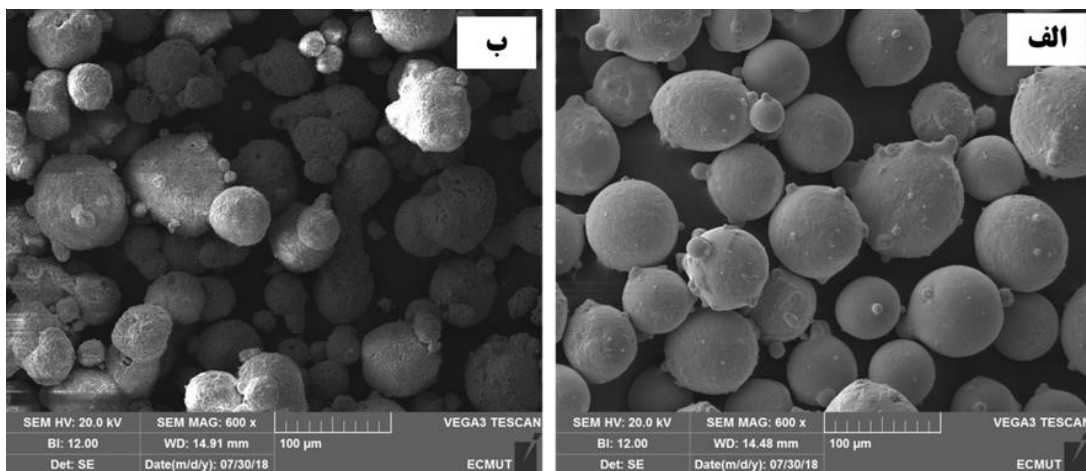
اتصال فلزی

| عنصر | Ni | Cr | Al | Y |
|-----------|---------|----|----|------|
| درصد وزنی | Balance | ۲۲ | ۱۱ | ۱/۰۰ |

همکارانش [۱۲] در سال ۲۰۰۲ عملکرد غلاف جامد و گاز محافظ در مانع شدن از ورود هوا به جت پلاسما را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها اشاره کردند که استفاده از غلاف جامد و گاز محافظ منجر به کاهش قابل توجهی در آلودگی هوای سیلان جت خواهند شد که توانایی کاهش تخریب مواد حساس به اکسیژن در طول پاشش را دارند. همچنین لیو و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۴، اثر غلاف جامد و گاز محافظ را روی شعله جت پلاسما در فرایند پاشش پلاسمایی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که استفاده از یک غلاف جامد و یا گاز محافظ در انتهای نازل می‌تواند یک راه اقتصادی و مؤثر به‌منظور کاهش ورود هوا به جت پلاسما باشد و موجب کاهش بزرگی در اکسیداسیون نامطلوب ذرات فلزی شود. تاکنون محدوده وسیعی از سیستم‌های حفاظتی برای پاشش پلاسمایی توسعه یافته‌اند که درون طیف پیوسته‌ای از دوش گاز خنثی تا غلاف جامد محافظ خنثی قرار می‌گیرند. در دوش گازی، مخروطی از گاز خنثی سرعت بالا؛ به‌طور هم محور اطراف جت پلاسما شکل گرفته و به‌عنوان سدی در مقابل نفوذ هوا عمل می‌کند. با این حال، اختلاط متلاطم بین پلاسما و گاز محافظ در قسمت انتهایی جریان^۷ رخ می‌دهد که دما و سرعت جت پلاسما را در روشی مشابه با ورود هوا کاهش می‌دهد. غلاف جامد محافظ به‌طور مؤثری به‌عنوان امتداد نازل عمل کرده و یک سد فیزیکی در مقابل نفوذ هوا در جت پلاسما را تشکیل می‌دهند [۱۵]. به عبارتی، غلاف جامد محافظ یک فلز توخالی یا استوانه سرامیکی است که به‌صورت هم‌محور با جت پلاسما است و به‌طور مؤثری طول نازل را افزایش می‌دهد؛ با استفاده از غلاف جامد محافظ دما و سرعت سیلان بسیار بالاتر و نرخ‌های کاهش این پارامترها به‌طور اساسی پایین‌تر است [۱۲]. به‌طور کلی، اصلاح محیط

جدول (۲): ترکیب شیمیایی پودر YSZ مورد استفاده برای پوشش فوقانی سرامیکی

| عنصر | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | SiO ₂ (max) | TiO ₂ (max) | Al ₂ O ₃ (max) | Fe ₂ O ₃ (max) | (Other Oxide) (max) | (Monoclinic phase) (max) |
|------|------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| درصد | Balance | ۹-۷ | ۰/۷ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۱۰ |



شکل (۱): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر: (الف) NiCrAlY و (ب) YSZ

۲-۲- پوشش‌دهی نمونه‌ها تحت شرایط مختلف حفاظت

نمونه‌های آزمایش پس از گذراندن مراحل آماده‌سازی، ذره‌پاشی، نصب روی نگه‌دارنده‌ها و در نهایت تمیزکاری با استون، به منظور بررسی و مطالعه تأثیر غلاف جامد محافظ روی خواص اکسیداسیون هم‌دما، با پودر NiCrAlY (PAC 9620AM) توسط فرایند پاشش پلاسمایی تا رسیدن به ضخامت 150 ± 30 میکرون پوشش‌دهی شدند. پارامترهای ثابت پاشش در جدول ۳ آورده شده است.

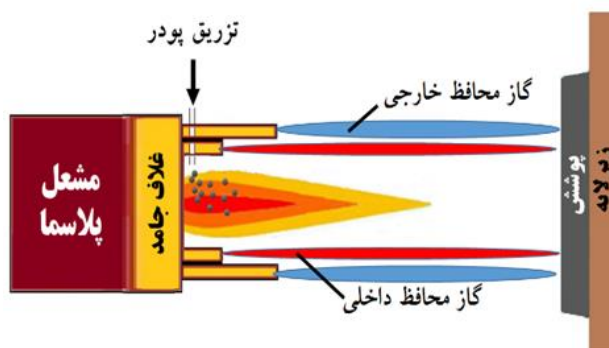
جدول (۳): پارامترهای پاشش مورد استفاده در لایه‌نشانی پوشش‌های

YSZ و NiCrAlY

| YSZ | NiCrAlY | پارامترهای پاشش |
|-----|---------|--|
| ۶۰۰ | ۴۵۰ | جریان قوس (A) |
| ۳۵ | ۶۵ | نرخ سیلان گاز اولیه پلازما (l/min)(Ar) |
| ۱۲ | ۱۲ | نرخ سیلان گاز ثانویه پلازما (l/min)(H ₂) |
| ۳/۵ | ۲/۵ | نرخ سیلان گاز حامل پودر (l/min)(Ar) |
| ۸۰ | ۱۲۰ | فاصله‌ی پاشش (mm) |
| ۳۰ | ۴۰ | نرخ تغذیه‌ی پودر (g/min) |

به منظور بررسی اثر غلاف جامد محافظ در کاهش اکسیداسیون پودرهای NiCrAlY و دستیابی به پارامترهای بهینه در ممانعت از ورود هوای اطراف به درون جت پلازما جهت کاهش اکسیداسیون در مسیر جت و ارتقاء سیلان جت پلازما، از دو نوع گاز آرگون و هیدروژن تحت نرخ‌های

نمونه‌های آزمایش پیش از فرایندهای پوشش‌دهی، به منظور از بین بردن آلودگی‌های سطحی زیرلایه و ایجاد سطحی زبر و ناهموار جهت چسبندگی بهتر پوشش به زیرلایه تحت عملیات ذره‌پاشی^۸ قرار گرفتند. عملیات ذره‌پاشی با ذرات آلومینای با مش ۳۶، تحت فشار ۴/۵bar و از فاصله ۲۰cm صورت گرفت. در ضمن پیش از هر مرحله پوشش‌دهی، سطح نمونه‌های ذره-پاشی شده توسط استون شستشو شدند. جهت پوشش‌دهی از دستگاه مجهز به تفنگ Sulzer-Metco F4 استفاده شد. همچنین یک غلاف جامد محافظ در انتهای مطابق با شکل ۲ مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲): شماتیک پاشش پلاسمایی با استفاده از غلاف جامد محافظ.

۴-۲- آزمون مقاومت در برابر اکسیداسیون

یکی از روش‌های مرسوم و متداول برای بررسی مقاومت قطعات در برابر اکسیداسیون، اندازه‌گیری میزان افزایش وزن به صورت تابعی از زمان است. این روش به‌طور خاص برای بررسی مقاومت در برابر اکسیداسیون نمونه‌هایی که تمام وجوه آن پوشش‌دهی شده‌اند، مناسب است؛ اما برای نمونه‌هایی که در آن‌ها یکی از وجوه پوشش دارد میزان خطای این روش قابل ملاحظه خواهد بود. در پژوهش حاضر، به‌منظور بررسی مقاومت پوشش در برابر اکسیداسیون، نمونه‌های پوشش برای مدت زمان‌های متفاوت ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت در درون کوره‌ای با دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در ادامه پس از آماده‌سازی مقطع نمونه‌ها، ضخامت لایه TGO با استفاده از میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد و به‌عنوان معیاری از مقاومت پوشش‌ها در برابر اکسیداسیون در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

ریزساختار پوشش NiCrAlY اعمال شده به روش APS در شکل (۳)، اسپلت‌هایی^{۱۰} را نشان می‌دهد که توسط لایه‌های اکسیدی متناوب از هم جدا شده‌اند. با توجه به بالا بودن دمای ذره، ورود هوای اطراف به درون سیستم پاشش و اختلاط گازی شدید در مجاورت ذره در حال پاشش منجر به اکسید شدن ذرات فلزی مذاب در مسیر جت می‌شود. از این‌رو، در ساختار پوشش NiCrAlY حاصل، مقادیر بالایی از اکسید و تخلخل را می‌توان مشاهده کرد که ناشی از اکسید شدن ذرات در مسیر جت هستند. به‌منظور بررسی دقیق‌تر نواحی مختلف نشان داده شده در شکل ۳-الف، آنالیز EDS صورت گرفت. هر کدام از این نواحی گویای مشخصه‌های مختلفی از ساختار پوشش است. لذا با توجه به اینکه دمای ذرات در مسیر جت و محیط اطراف آن برای فرایندهای پاشش مختلف، بسیار متفاوت است؛ در نتیجه اکسیداسیون در حین پاشش یک قطره

تزیق مختلف به‌صورت داخلی هم‌محور در غلاف محافظ یا به‌صورت خارجی هم‌محور از قسمت جلویی غلاف محافظ و یا به‌طور هم‌زمان مورد بررسی قرار گرفتند که مشخصات نمونه‌های آزمایش نیز در جدول ۴ فهرست شده‌اند.

جدول (۴): نرخ سیلان گاز محافظ برای نمونه‌های مختلف

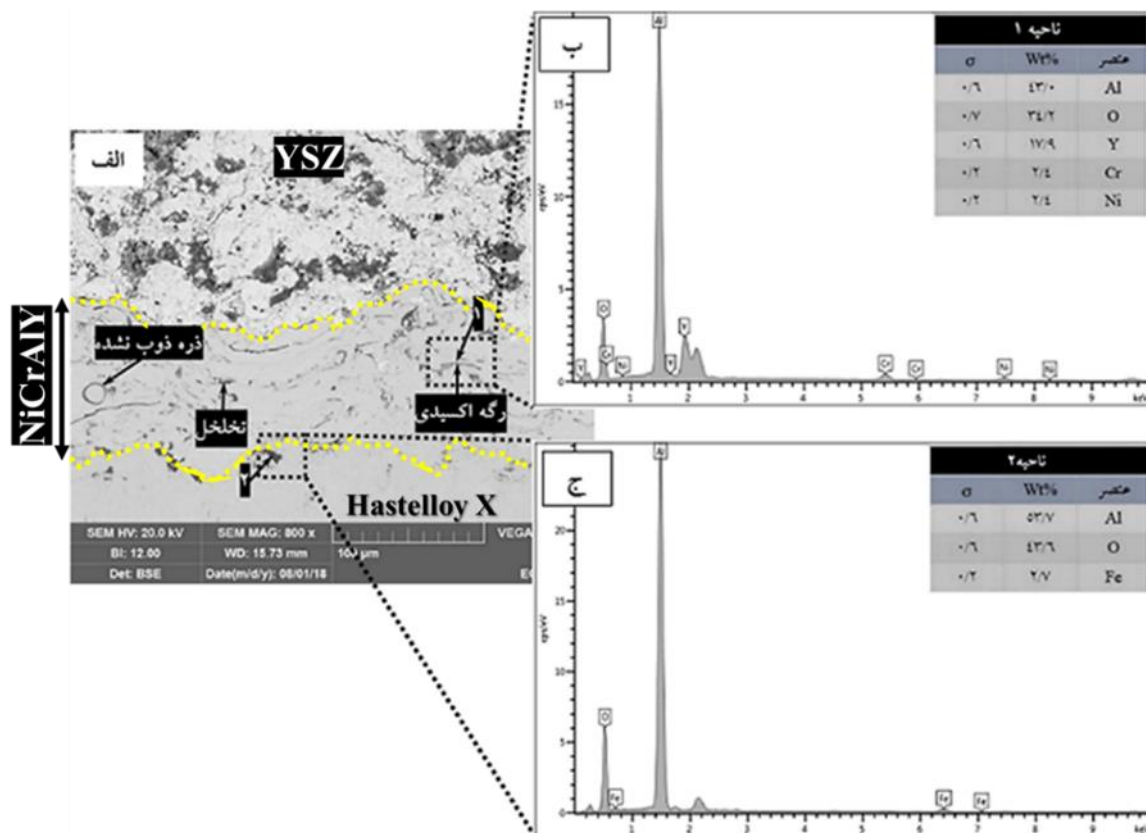
| بر حسب l/min | | | | | | |
|--------------------------|----|----|----|----|----|----|
| پارامتر | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 |
| گاز داخلی Ar | ۰ | ۷۵ | ۰ | ۰ | ۱۵ | ۰ |
| گاز خارجی Ar | ۰ | ۰ | ۷۵ | ۴۵ | ۰ | ۰ |
| گاز داخلی H ₂ | ۰ | ۰ | ۰ | ۲۰ | ۰ | ۱۵ |
| گاز خارجی H ₂ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۲۰ | ۱۵ |

۳-۲- آماده‌سازی متالوگرافی و بررسی‌های ریزساختاری

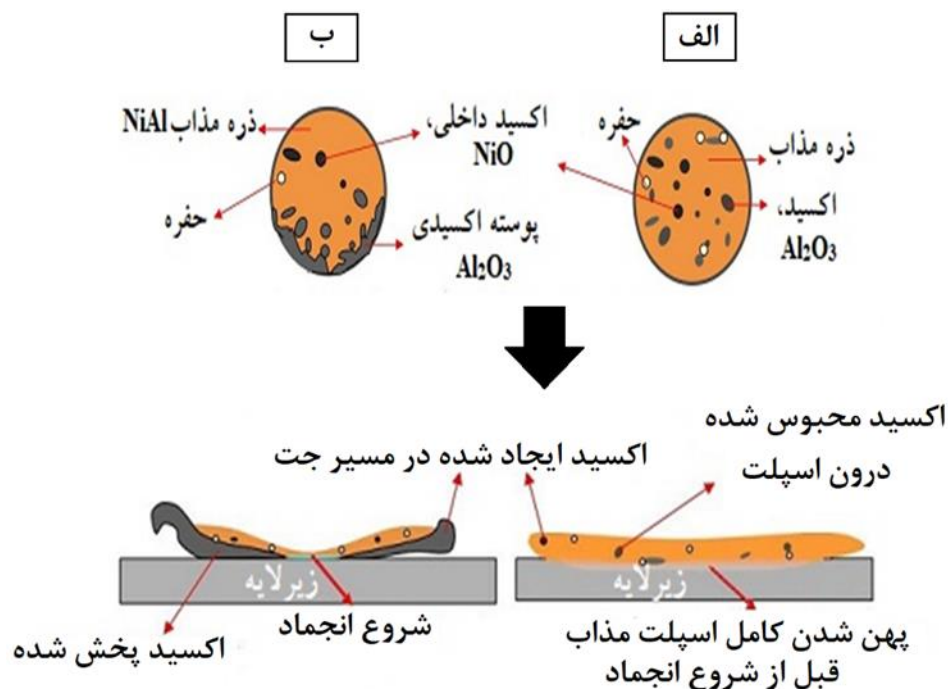
به‌منظور بررسی‌های اولیه، نمونه‌های پوشش داده شده تحت آماده‌سازی متالوگرافی قرار گرفتند. بررسی‌های متالوگرافی، شامل پولیش کردن مقطع است. از آنجایی که در نتیجه فشار ناشی از پولیش کاری ممکن است پوشش از زیرلایه جدا شود، برای حفاظت پوسته و آماده‌سازی بهتر در مراحل بعد، نمونه‌ها در رزین اپوکسی، مانت سرد شده و سطح آن‌ها توسط دستگاه پولیش اتوماتیک (تا سباده ۴۰۰۰) صیقلی گردید. در ادامه مطالعات مورفولوژیکی روی نمونه‌ها انجام گرفت. بررسی ریزساختاری نمونه‌ها در ابتدا توسط میکروسکوپ نوری Unimet مدل Union 8799 انجام گرفت. با مطالعات میکروسکوپی نوری، بررسی‌های ریزساختاری اولیه صورت گرفت و نمونه‌های مورد نظر جهت بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۹ انتخاب شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA3 مجهز به آنالیزگر EDS به‌منظور بررسی‌های ریزساختاری و مورفولوژیکی پوشش‌های اعمال شده و نیز ارزیابی لایه TGO در نمونه‌های آزمون اکسیداسیون مورد استفاده قرار گرفت.

اکسیداسیون در مسیر جت، لایه‌ای از اکسید روی ذره مذاب به علت واکنش‌های شیمیایی بین سطح فاز مایع و اکسیژن شکل می‌گیرد. رانده شدن اکسید به انتهای ذره مذاب و برخورد ذره به سطح زیر لایه، منجر به پهن شدن آن می‌شود. از آنجایی که انجماد سریع در اثر اصابت رخ می‌دهد، لایه‌های اکسیدی در زیر اسپلت فلزی پخش می‌شوند [۱۶].

فلز مذاب می‌تواند مورفولوژی‌های اکسید ورودی به درون یک رسوب را شکل دهد که بر اساس فرایند پاشش متغیر است. آنالیز EDS در ناحیه ۱ پیک‌های آلومینیوم و اکسیژن را مطابق با شکل ۳-ب نشان می‌دهد که نمایانگر وجود اکسید آلومینیوم در ساختار است. فرض بر این است که آن‌ها از پوسته اکسیدی تشکیل شده روی سطح قطره ناشی می‌شوند. مطابق با شماتیک نشان داده شده در شکل ۴، در طول



شکل (۳): (الف) تصویر SEM پوشش NiCrAlY از نمونه S1؛ (ب) و (ج) آنالیز EDS از جزایر مناطق مختلف علامت گذاری شده



شکل (۴): شماتیکی برای شکل‌گیری اولین اسپلت روی زیرلایه و نمایش تأثیر اکسیداسیون در مسیر جت؛ (الف) ذره با اکسیدهای داخلی و (ب) ذره با پوسته اکسیدی روی سطح [۱۶]

با استناد به شکل ۳، در سطح پوشش اتصال NiCrAlY ناهمواری‌هایی مشاهده می‌شود که این ناهمواری‌ها، ناشی از سطح ذره‌پاشی شده هستند. 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 می‌کنند. این ناهمواری‌ها در ایجاد قفل مکانیکی و بهبود چسبندگی لایه‌های پوشش حائز اهمیت هستند. همچنین در فصل مشترک پوشش اتصال و زیرلایه، نواحی سیاه‌رنگی قابل مشاهده هستند که می‌توان گفت این جزایر سیاه‌رنگ ذرات آلومینای باقی‌مانده از عملیات ذره‌پاشی هستند که جهت افزایش زبری سطح، قبل از پوشش‌دهی و در فرآیند آماده‌سازی زیرلایه در فصل مشترک به صورت ذرات باقی‌مانده وجود دارند. آنالیز EDS ناحیه ۲ در شکل ۳ از جزایر سیاه‌رنگ، تأییدی بر ذرات آلومینای باقی‌مانده از عملیات ذره‌پاشی است. شکل ۵، تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از نمونه‌های پاشش پلاسمایی شده تحت حفاظت غلاف جامد محافظ (SSPS) را نشان می‌دهد. مطابق با

در واقع از زمان ذوب در پلاسما تا برخورد روی زیرلایه، هر ذره‌ای که به صورت کامل یا جزئی ذوب شده، مستعد به جذب اکسیژن یا انحلال و واکنش‌های اکسیداسیون میان گاز اکسیدکننده و فلز مایع است [۱۱-۱۵]. به عبارتی در طول اعمال پوشش، عناصری مانند Al و Y، میل ترکیبی شدیدی با اکسیژن دارند، لذا ذرات مذاب با اتم‌های اکسیژنی که در اثر سیلان متلاطم جت پلاسما به درون آن نفوذ کرده، واکنش می‌دهند. این واکنش، منجر به تشکیل رگه‌های اکسیدی^{۱۲} در ساختار پوشش فلزی می‌شود [۱۷] که این رگه‌های اکسیدی را می‌توان در ناحیه ۱ مشاهده کرد.

ذرات پودری تزریق شده به درون جت پلاسما حین پاشش ذوب شده و با شتاب زیاد به سطح زیرلایه‌ای که به صورت زبر درآمده، برخورد می‌کنند. این ذرات، به وسیله نیروی ضربه‌ای پهن شده و در اثر سرد شدن خیلی سریع، منجمد می‌شوند. در اثر تجمع این ذرات پهن شده یا همان اسپلت‌ها، لایه‌های پوشش شکل می‌گیرند که به صورت همگن قرار نگرفته و به نوعی حاوی مقدار معینی تخلخل هستند.

نمونه S3 در شکل ۵-الف، زمانی که تنها از گاز محافظ داخلی آرگون با نرخ سیلان ۷۵SLPM استفاده گردید، مشاهده شد که ریزساختار پوشش حاصل دارای تراکم بسیار بالا و مقدار اکسید بسیار پایینی است.

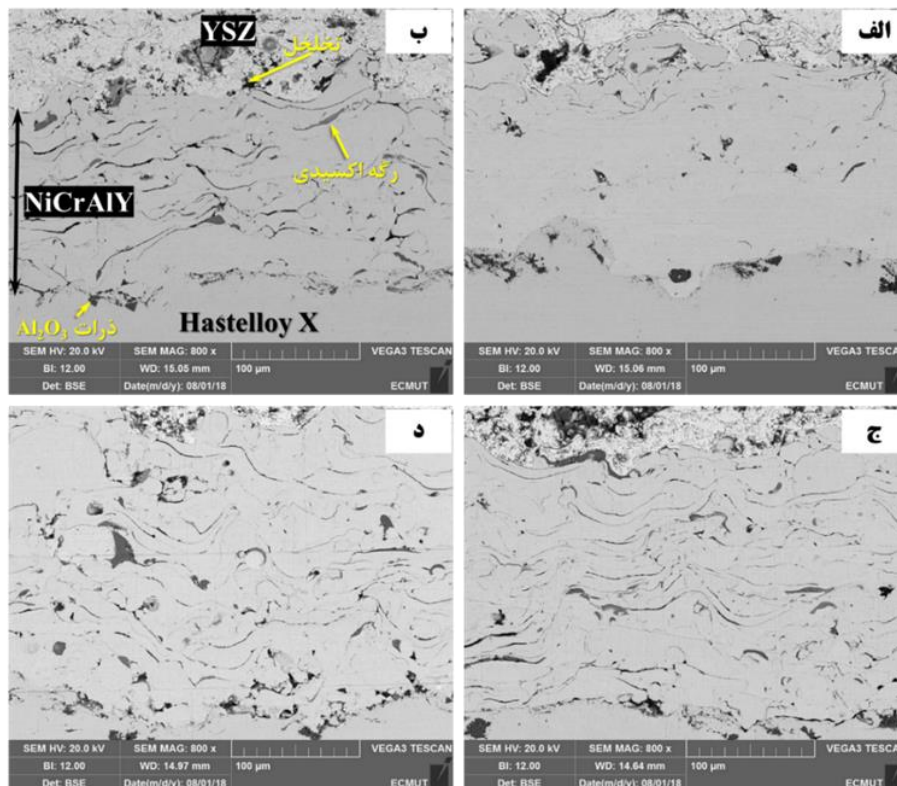
در واقع گاز محافظ داخلی با ایجاد یک مخروط گازی بین جت پلاسما و دیواره‌های غلاف جامد محافظ، ذرات مورد پاشش را در مسیر جت با ناحیه دما بالا قرار داده که باعث بهبود شرایط ذوب و در نتیجه کاهش تخلخل در ساختار پوشش می‌شود. از طرف دیگر، این مخروط گازی به مانند سدی، مانع از نفوذ اکسیژن به درون جت پلاسما شده که کاهش شدید اکسیداسیون در مسیر جت را به دنبال دارد. بر خلاف گاز محافظ داخلی، گاز محافظ خارجی فقط نقش حفاظتی دارد و توانایی کافی برای ایجاد تغییر در رفتار پودر در جت پلاسما را ندارد. با این وجود، به منظور به حداکثر رساندن سیلان گاز محافظ و به حداقل رساندن ورود هوا در جت پلاسما در خروجی غلاف جامد محافظ، تعادل در نرخ سیلان گاز محافظ داخلی و خارجی مورد نیاز است. از این رو، تزریق هم‌زمان گازهای محافظ داخلی و خارجی نیز مورد آزمایش قرار گرفت. از آنجایی که ماهیت گاز محافظ نیز در توزیع دما و سرعت جت پلاسما تأثیر بسزایی دارد، به نحوی که حرکت ذرات و انتقال گرما بین جت پلاسما و ذرات در مسیر جت را تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ لذا گاز هیدروژن نیز به عنوان گاز محافظ مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با نمونه S4 در شکل ۵-ب، گاز محافظ خارجی آرگون با نرخ ۴۵SLPM و گاز محافظ داخلی هیدروژن با نرخ سیلان ۲۰SLPM استفاده شد. در حالت دیگر مطابق با نمونه S5 در شکل ۵-ج، گاز محافظ داخلی آرگون با نرخ سیلان ۱۵SLPM و گاز محافظ خارجی هیدروژن با نرخ ۲۰SLPM مورد آزمایش قرار گرفت. از آنجا که آنتالپی گاز هیدروژن بیشتر از گاز آرگون است، لذا طبیعی است که ذرات از شرایط ذوب بهتری برخوردار باشند. به عبارتی آنتالپی گاز محافظ می‌تواند منجر به افزایش دمای جت پلاسما شود و با توجه به این که آنتالپی واکنش گاز

هیدروژن نسبت به گاز آرگون بالاتر است [۲-۱۸]، لذا به هنگام استفاده از گاز هیدروژن، دمای جت پلاسما در هر دو جهت شعاعی و محوری با افزایش قابل توجهی همراه است. با این وجود، با توجه به اینکه فرایند پاشش با تزریق گاز محافظ آرگون نیز همراه بود؛ مانند حالات قبل، تلاطم قابل توجهی حین پاشش در شعله پلاسما ایجاد شد که موجب شد تا محافظت از شعله پلاسما به خوبی صورت نگیرد و ورود هوا تسهیل شود. از این رو، در نمونه S6 در شکل ۵-د، تنها از گاز هیدروژن با نرخ ۱۵SLPM به عنوان گاز محافظ داخلی و خارجی استفاده شد. این امر افزایش شدید آنتالپی جت پلاسما را به دنبال داشته که به موجب آن دمای جت پلاسما نیز به صورت شعاعی و محوری افزایش شدیدی را نشان داد. لذا، ذوب ذرات در مسیر جت به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت و موجب شد تا راندمان لایه‌نشانی پوشش و در نهایت ضخامت پوشش افزایش یابد. به عبارتی در تعداد پاس پوشش دهی یکسان ضخامت پوشش در نمونه‌های تحت پاشش گاز هیدروژن، بیشتر از ضخامت نمونه‌های تحت پاشش گاز آرگون است. ولی با همه این تفاسیر هیدروژن در کنار نقش مؤثری که در افزایش آنتالپی جت پلاسما دارد و منجر به ذرات ذوب نشده کمتر و تعداد اسپلت بیشتر می‌شود؛ با این وجود اعمال گاز هیدروژن می‌تواند باعث ایجاد تلاطم در جت پلاسما شود که این تلاطم موجب می‌شود تا پودرهای پاشش شده دقیقاً در راستای جت قرار نگرفته و لذا منجر به افزایش اکسید و تخلخل در ساختار پوشش می‌گردد.

به طور کلی، نحوه تزریق گازهای محافظ در پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ به صورت هم‌محور در اطراف شعله جت پلاسما است که هدف از اعمال این گازهای محافظ نیز جلوگیری و کاهش اختلاط شعله پلاسما با هوای اطراف است. هوای ورودی، افت شدیدی را در دمای پلاسما به دلیل تجزیه اکسیژن و نیتروژن مولکولی ایجاد می‌کند؛ چرا که اکسیژن اتمی بسیار واکنش‌پذیرتر از اکسیژن مولکولی است. لذا مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن ناشی از هوای اطراف به دلیل

یافته و لذا ذرات حین پاشش از اصطکاک کمتری با هوا برخوردار می‌شوند که این امر منجر به شتاب گرفتن ذرات به سمت زیرلایه می‌گردد [۲، ۱۵-۱۱].

گرمایش توسط شعله پلاسما تحت تجزیه حرارتی قرار می‌گیرند. این واکنش گرماگیر، انرژی را از پلاسما خارج می‌کند و یک افت شدید دما را نتیجه می‌دهد. در نتیجه با اعمال گاز محافظ، ورود اکسیژن به درون جت پلاسما کاهش



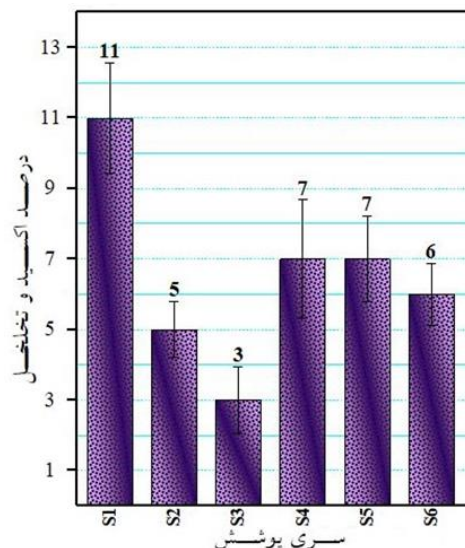
شکل (۵): تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از غلاف جامد محافظ؛ (الف) S3، (ب) S4، (ج) S5 و (د) S6.

و هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که آنتالپی واکنش گاز هیدروژن بیشتر از گاز آرگون است لذا طبیعی است که ذرات از شرایط ذوب بهتری برخوردار باشند، ولی با توجه به اینکه فرایند پاشش با تزریق گاز محافظ آرگون نیز همراه بود؛ تلاطم قابل توجهی حین پاشش در شعله پلاسما ایجاد و موجب شد تا محافظت از شعله پلاسما به خوبی صورت نگیرد و ورود هوا تسهیل شود، از این رو، کاهش چندانی در نرخ اکسیداسیون حاصل نشد. اکسید و تخلخل برای هر دو نمونه ۷ درصد به دست آمد که در مقایسه با حالتی که تنها

شکل ۶ میزان اکسید و تخلخل پوشش‌های NiCrAlY اعمال شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، به وضوح مشاهده می‌شود که در بین تمامی نمونه‌ها، کمترین میزان اکسید و تخلخل برای نمونه S3 به دست آمد. در واقع در نمونه S3، گاز محافظ داخلی آرگون عملکرد بسیار خوبی داشته و میزان اکسید و تخلخل را از ۱۱ درصد در حالت اتمسفری به ۳ درصد کاهش داده است. به منظور بهبود شرایط ذوب ذرات و نیز ارتقاء نقش حفاظتی غلاف جامد محافظ، عملکرد گاز هیدروژن نیز به عنوان گاز محافظ مورد آزمایش قرار گرفت. در نمونه‌های S4 و S5 تزریق هم‌زمان گاز آرگون

پودری پاشش شده به دیواره داخلی غلاف جامد محافظ می‌چسبند. همچنین، گاز محافظ خارجی توانایی کافی برای ایجاد تغییر در رفتار پودر در مسیر جت پلاسما را ندارد و تنها نقش حفاظتی را می‌تواند ایفا کند. به عبارتی، اگر گاز آرگون به صورت خارجی تزریق شود، نقش حفاظتی می‌تواند داشته باشد و اگر هیدروژن به صورت خارجی تزریق شود نقش حفاظتی و احیایی دارد. از این رو، اعمال گاز محافظ خارجی فقط محیط پاشش را اصلاح می‌کند و تأثیری در جریان پودر در جت پلاسما ندارد. با توجه به نتایج اکسید و تخلخل سنجی، مشاهده می‌شود که تزریق گاز محافظ داخلی آرگون با نرخ جریان ۷۵SLPM سد خیلی خوبی را در مقابل نفوذ اکسیژن فراهم کرده و هیچ نیازی برای استفاده از گاز محافظ خارجی برای اهداف ممانعت از ورود هوا به درون جت پلاسما وجود ندارد. با این وجود، در تمامی موارد استفاده از غلاف جامد محافظ در مقایسه با حالتی که پاشش در شرایط اتمسفری صورت گرفته و گاز محافظ استفاده نشده، مفید بوده و منجر به کاهش قابل توجهی در میزان اکسید و تخلخل شده است. در واقع استفاده از غلاف جامد محافظ مانع از ورود هوای اطراف به جت پلاسما شده و به همین دلیل فشار جزئی اکسیژن درون جت پلاسما کاهش پیدا می‌کند. این مسئله، از یک طرف باعث افزایش سرعت جریان جت پلاسما شده و از طرف دیگر اکسیداسیون ذرات پودر در جت پلاسما را کاهش می‌دهد. شکل ۷، تصاویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از مورفولوژی سطح پوشش‌های NiCrAlY را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود که این پوشش‌ها از زبری سطح متفاوتی برخوردار هستند. در واقع ذرات تزریق شده به درون جت پلاسما بسته به اندازه و خط سیری که درون شعله پلاسما طی می‌کنند حالت‌های مختلف ذوب، از ذوب کامل تا درجه‌های مختلف ذوب جزئی را تجربه خواهند کرد. در شکل ۷-الف که مربوط به پاشش پلاسمایی اتمسفری بدون استفاده از غلاف جامد محافظ است؛ ذرات ذوب نشده و ذرات به صورت جزئی ذوب شده بسیاری مشاهده می‌شود. به

تزریق خارجی و یا تنها تزریق داخلی آرگون صورت گرفته بود، مقدار اکسید و تخلخل افزایش یافته است.

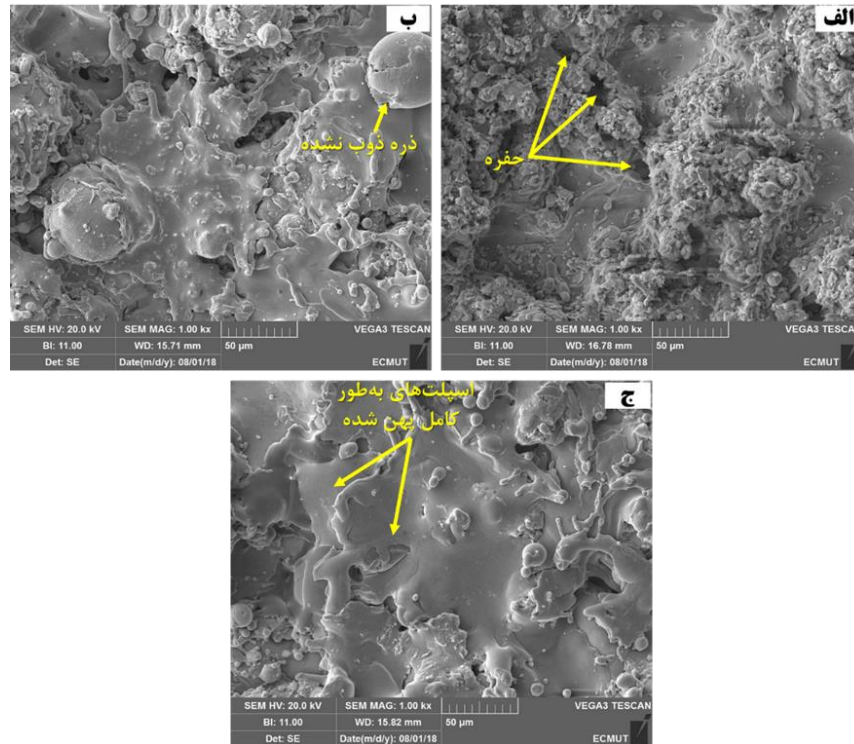


شکل (۶): نمودار میزان اکسید و تخلخل برای پوشش‌های NiCrAlY اعمال شده

در نمونه S6، تزریق هم‌زمان گازهای داخلی و خارجی هیدروژن افزایش شدید آنتالپی جت پلاسما را به دنبال داشت که به موجب آن دمای جت پلاسما نیز با افزایش شدیدی همراه شد. از این رو، ذوب ذرات در مسیر جت به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت و موجب شده است تا پهن‌شدگی اسپلت‌ها افزایش یابد. از این رو، میزان اکسید و تخلخل نیز برای این حالت تا حدودی کاهش یافت و مقدار ۶ درصد برای آن حاصل شد؛ بنابراین مشاهده شد که سیلان گاز محافظ هیدروژن می‌تواند نقش مؤثری را در کاهش ورود هوا به درون جت پلاسما داشته باشد؛ اما نتایج به مراتب بهتر، با وجود نرخ‌های بالای جریان گاز محافظ خارجی، تنها با گاز محافظ داخلی به دست آمد. در واقع تزریق گاز محافظ داخلی آرگون می‌تواند ذرات پودری که حین پاشش به سمت نواحی بیرونی جت پلاسما در حرکت‌اند را در راستای جت پلاسما متمرکز کند ولی گاز محافظ داخلی هیدروژن به دلیل وزن سبک‌تری که نسبت به گاز آرگون دارد توانایی کافی برای ممانعت از حرکت ذرات به سمت نواحی بیرونی را نداشته و ذرات

افزایش بیشتری می‌یابد. مطابق با شکل ۷-ج، زمانی که گازهای محافظ داخلی هیدروژن و خارجی آرگون مورد استفاده قرار گرفتند، بهبود قابل توجهی در درجه ذوب‌شدگی ذرات مشاهده شد. از آنجایی که به دلیل استفاده از گاز هیدروژن ناحیه دما بالای جت به شدت افزایش یافته، لذا ذرات حین پاشش دمای کافی برای ذوب را کسب می‌کنند و به صورت ذرات کاملاً ذوب شده در ساختار پوشش شرکت می‌کنند؛ بنابراین درجه پهن‌شدگی اسپلت‌ها نیز نسبت به دیگر حالت‌های پاشش به مراتب بهتر شده و سطح یکنواختی را به نمایش می‌گذارند.

عبارتی ذرات در حین پاشش پلاسمایی اتمسفری پس از این که ذوب شدند، به دلیل عبور از ناحیه سرد پلازما انجماد مجدد یافته‌اند و به صورت ذرات ذوب نشده در ساختار پوشش شرکت کرده‌اند. همچنین از آنجایی که ذرات حین پاشش دمای کافی را به دست نیاورده‌اند، لذا پهن‌شدگی اسپلت‌ها نیز افزایش یافته که این امر ذوب بهتر ذرات را به دنبال داشته است؛ بنابراین، زبری سطح پوشش نیز نسبت به حالت پاشش در اتمسفر کاهش یافته است. با توجه به این نکته که آنتالپی گاز محافظ می‌تواند دمای جت پلازما را به شدت تحت تأثیر قرار دهد و موجب ذوب بهتر ذرات شود، لذا به هنگام استفاده از گاز هیدروژن دمای جت پلازما نسبت به گاز آرگون



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از سطح پوشش‌های NiCrAlY؛ (الف) S1، (ب) S3 و (ج) S7

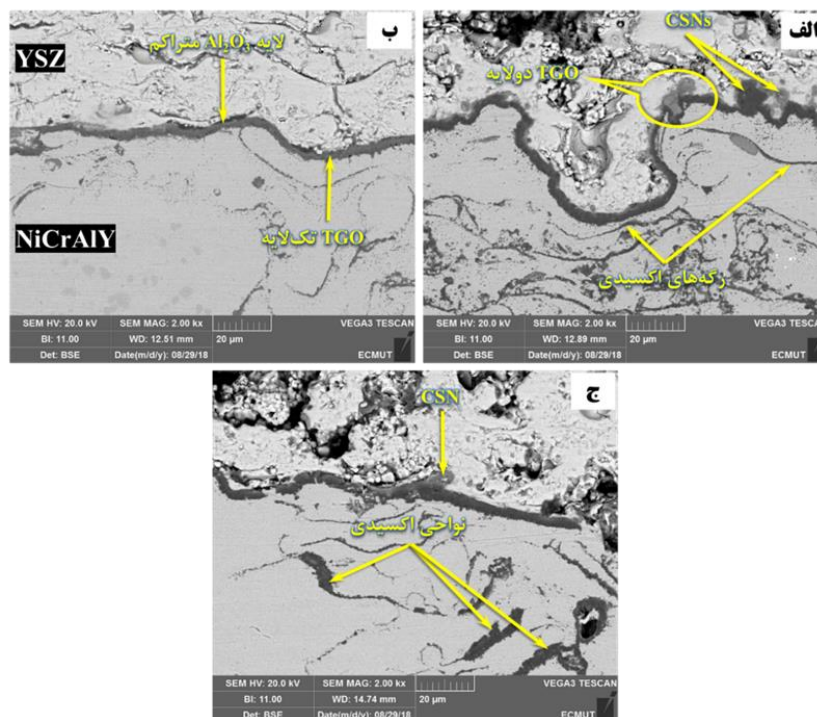
به صورت خود به خود یک قشر از اکسیدهای رشد یافته به صورت حرارتی را شکل می‌دهند که به عنوان یک سد بین لایه فلزی زیرین و عوامل خوردنده محیطی عمل می‌کند. یک قشر TGO با درجه مطلوبی از حفاظت دارای پایداری حرارتی، تراکم خوب و نرخ رشد پایین و نیز چسبندگی قوی

۲-۳- اکسیداسیون

شکل ۸ تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش‌های NiCrAlY را بعد از ۲۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰°C نشان می‌دهد. نمونه‌های مورد نظر، به محض قرار گرفتن در معرض محیط دما بالا،

می‌شود. لذا زمانی که نمونه برای زمان‌های طولانی در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرد، به جای اکسید آلومینیوم، اکسیدهای حاوی Cr و Ni تشکیل می‌شوند. در واقع با مصرف آلومینیوم عناصر Cr و Ni به فصل مشترک YSZ/Al₂O₃ نفوذ کرده و اسپینل‌ها و اکسیدهای نیکل را روی لایه Al₂O₃ تشکیل می‌دهند که منجر به رشد شتاب‌یافته لایه TGO می‌شود [۱۹]. لذا به منظور تأمین مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا، حفظ عنصر آلومینیوم برای تشکیل مداوم لایه α-Al₂O₃ ضروری است که این را می‌توان در نمونه‌های تحت حفاظت غلاف جامد محافظ مطابق با شکل‌های ۸- (ب) و (ج) مشاهده کرد. در واقع به دلیل حفاظتی که حین پاشش صورت گرفته، Al حین پاشش اکسید نشده و به هنگام قرار گرفتن در معرض دمای بالا به عنوان منبع تأمین اکسید محافظ Al₂O₃ عمل کرده و مانع از تشکیل سایر اکسیدهای مرکب مخرب شد.

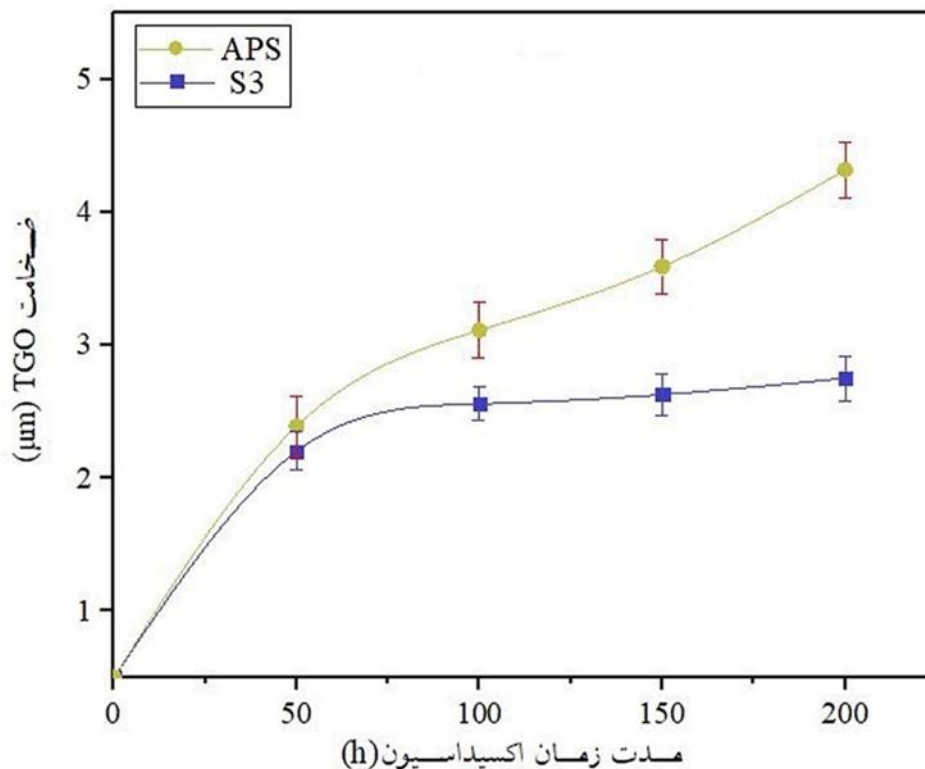
به لایه اتصال فلزی خواهد بود؛ اما اگر یک قشر غیرمحافظ شکل گیرد، اکسیداسیون منجر به مصرف سریع فلز خواهد شد که به شدت خواص مکانیکی و طول عمر سرویس دهی قطعات فلزی را کاهش می‌دهد. در میان اکسیدهای TGO، کرومیا و آلومینا دو نوع اکسیدی هستند که به لحاظ کینتیکی و ترمودینامیکی مقاومت به اکسیداسیون دما بالای مورد نیاز را تأمین می‌کنند. در حالتی که پاشش تحت شرایط اتمسفری صورت گرفته، مطابق با شکل ۸- الف، مشاهده می‌شود که پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون، اکسیدهای مرکب مخرب روی لایه Al₂O₃ با شدت بیشتری تشکیل شده‌اند و ضخامت لایه TGO افزایش بیشتری داشته است. در واقع به دلیل میل ترکیبی شدیدی که آلومینیوم برای واکنش با اکسیژن دارد، ذرات آلومینیوم حین پاشش با شدت بیشتری اکسید شده و لذا به صورت ذرات اکسیدی در ساختار پوشش شرکت می‌کنند؛ بنابراین منبع آلومینیوم حین پاشش تا حدودی مصرف شده و با ادامه اکسیداسیون تا زمان طولانی‌تر این منبع آلومینیوم تمام



شکل (۸): تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پوشش‌های NiCrAlY در آزمون اکسیداسیون دما بالا، پس قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۲۰۰ ساعت؛ (الف) S1، (ب) S3 و (ج) S7.

است که تشکیل TGO تک‌لایه Al_2O_3 نقش حفاظتی دارد و سینتیک رشد اکسید به صورت پارابولیک است. با طولانی‌تر شدن اکسیداسیون و با قرار گرفتن بیشتر در معرض حرارت، نرخ رشد ضخامت TGO افزایش بیشتری را نشان می‌دهد. در واقع تنش‌های ناشی از رشد، موجب شکل‌گیری ترک در TGO تک‌لایه شده که این امر منجر به دسترسی آسان اکسیژن به فصل مشترک پوشش فوقانی و پوشش اتصال می‌شود و افزایش نرخ اکسیداسیون با سرعت بالاتر را به دنبال دارد. بسته به نقش حفاظتی لایه TGO و دوام آن، این حالت برای نمونه‌های مختلف به صورت متفاوت مشاهده شد.

شکل ۹، منحنی تغییرات ضخامت لایه TGO در زمان‌های اکسیداسیون ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت را برای نمونه‌های S3 و APS(S1) نشان می‌دهد. هر نقطه اندازه‌گیری شده روی منحنی نماینده میانگین ۲۰ اندازه‌گیری ضخامت لایه TGO است. می‌توان مشاهده کرد که در ابتدای اکسیداسیون با افزایش زمان اکسیداسیون، ضخامت لایه TGO افزایش یافته و در ادامه در زمان‌های طولانی‌تر نرخ رشد لایه TGO کاهش پیدا کرده است. در مراحل اولیه اکسیداسیون پوسته محافظ به صورت پیوسته و متراکم شکل نگرفته و نقش حفاظتی خود را نتوانسته ایفا کند. با ادامه اکسیداسیون و با گذشت زمان، بعد از اینکه یک لایه اکسید پیوسته و متراکم شکل گرفت، به عنوان قشر اکسیدی محافظ عمل می‌کند و سرعت اکسیداسیون نیز کاهش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده این



شکل (۹): منحنی تغییرات ضخامت لایه TGO بر حسب زمان

ناپیوستگی‌ها و تخلخل‌های موجود در ساختار پوشش سرامیکی به فصل مشترک پوشش اتصال فلزی و پوشش فوقانی

مطابق با شکل ۱۰، مشاهده می‌شود که لایه سرامیکی نسبت به اکسیژن شفاف است و اکسیژن می‌تواند به راحتی از طریق

به‌طور کلی، افزایش در ضخامت لایه TGO یک پدیده رشد سه مرحله‌ای را نشان می‌دهد که این رشد لایه اکسید مطابق با شکل ۱۰ می‌تواند به سه مرحله زیر تقسیم شود [۲۰]:

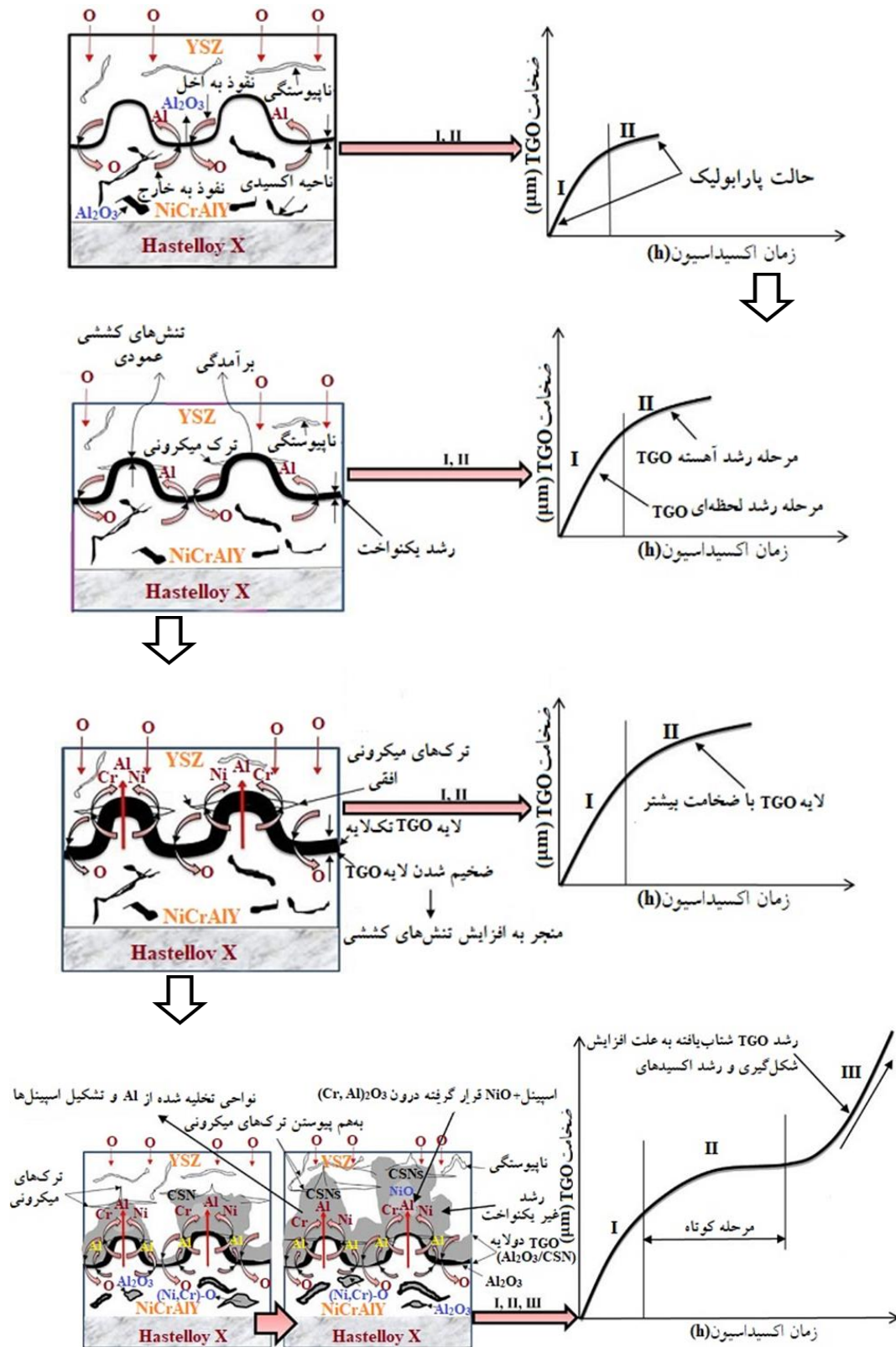
۱. رشد سریع لایه TGO در شروع اکسیداسیون (مرحله I)؛

۲. رشد آهسته TGO (مرحله II)؛

۳. رشد شتاب‌یافته TGO با ادامه یافتن بیشتر اکسیداسیون به زمان‌های طولانی مدت (مرحله III)

مرحله آخر اکسیداسیون که به آن اشاره شد همراه با رشد ناهمگن TGO دولایه و رشد اساسی اکسیدهای CSN^{13} است. از طرفی، مشاهده می‌شود که رشد TGO تک لایه، کاملاً به صورت همگن است. لذا تخلیه آلومینیوم و کروم از پوشش اتصال می‌تواند منجر به رشد غیریکنواخت و سریع اسپینل‌ها و NiO روی لایه Al_2O_3 گردد که موجب تسریع در رشد ناهمگن TGO می‌شود [۲۲-۲۰]. با توجه به شکل ۹، مشاهده می‌شود که منحنی نمونه‌ها در زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون رفتار متفاوتی دارند. در نمونه APS مشاهده می‌شود که با قرار گرفتن در معرض حرارت ابتدا سرعت اکسیداسیون افزایش یافته و نرخ رشد لایه TGO بالا است و با ادامه اکسیداسیون به دلیل تشکیل لایه پیوسته Al_2O_3 نرخ اکسیداسیون با کاهش روبرو است. این مرحله به دلیل مصرف Al بسیار کوتاه است، در واقع به دلیل اکسید شدن آلومینیوم حین پاشش، آلومینیومی که وظیفه تأمین مقاومت به اکسیداسیون را به عهده داشته، مصرف شده است. لذا حین سرویس به هنگام اکسیداسیون در زمان‌های طولانی‌تر با تخلیه آلومینیوم، اکسیدهای مرکب مخرب تشکیل شده که تشکیل این‌ها نیز همراه با رشد شتاب‌یافته TGO است.

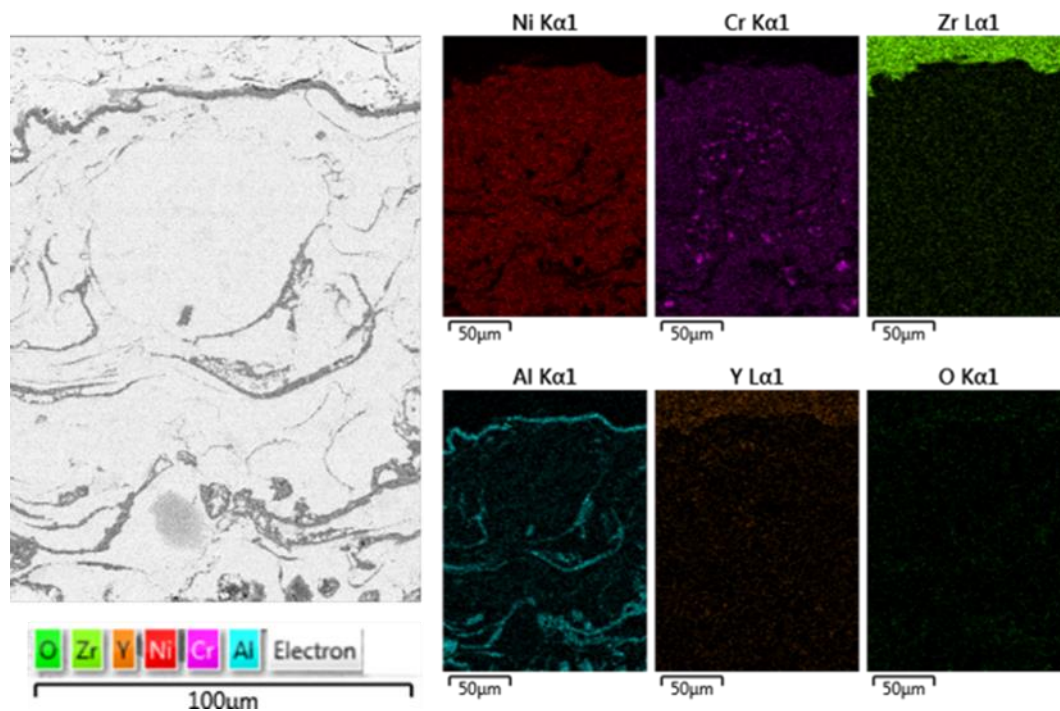
سرامیکی نفوذ کند. از آنجایی که آلومینیوم به لحاظ ترمودینامیکی میل ترکیبی بالایی با اکسیژن دارد، لذا نفوذ به خارج آلومینیوم و واکنش با اکسیژن می‌تواند منجر به شکل‌گیری Al_2O_3 در فصل مشترک پوشش اتصال و پوشش سرامیکی گردد. لذا با توجه به شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که در ابتدای اکسیداسیون، نرخ رشد لایه اکسید بسیار سریع است. در واقع در مراحل اولیه اکسیداسیون لایه اکسید نازک است و هنوز پوسته محافظ به‌خوبی شکل نگرفته و نقش حفاظتی خود را نمی‌تواند ایفا کند؛ لذا نفوذ به سمت خارج آلومینیوم به سادگی رخ می‌دهد و لایه اکسید به سرعت رشد می‌کند. با ادامه اکسیداسیون و با گذشت زمان‌های طولانی‌تر بعد از اینکه ضخامت لایه اکسید به یک مقدار مشخص رسید و قشر اکسیدی محافظ شکل گرفت، سرعت اکسیداسیون نیز کاهش می‌یابد. به عبارتی لایه Al_2O_3 (به‌صورت TGO خالص) در فصل مشترک پوشش سرامیکی و پوشش اتصال شکل گرفته و موجب کاهش نفوذ Al می‌گردد؛ بنابراین، نرخ رشد TGO نیز در زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون افت پیدا می‌کند. در واقع در زمان‌های پایین، سرعت اکسیداسیون بالا است و با گذشت زمان سرعت اکسیداسیون کمتر می‌شود. این موضوع نشان‌دهنده این است که تشکیل TGO تک‌لایه Al_2O_3 نقش حفاظتی دارد و سرعت رشد اکسید به صورت پارابولیک است. در ادامه با گذشت زمان‌های بیشتر، لایه TGO با نرخ رشد بالاتری همراه است؛ اما رشد اکسید منجر به ایجاد ترک در لایه اکسید می‌شود که دسترسی آسان عوامل اکسید کننده به فصل مشترک پوشش اتصال/پوشش فوقانی را به دنبال دارد. لذا باعث افزایش سرعت اکسیداسیون می‌شود. به عبارتی لایه TGO نقش حفاظتی خود را از دست می‌دهد و نفوذ اکسیژن به فصل مشترک پوشش اتصال/پوشش فوقانی افزایش می‌یابد. این پدیده با مصرف بیشتر آلومینیوم پوشش اتصال همراه است که با تخلیه آلومینیوم از پوشش اتصال، رشد ناهمگن و قابل توجه اسپینل‌ها و NiO روی لایه Al_2O_3 را به دنبال دارد و منجر به رشد ناهمگن شتاب‌یافته TGO می‌گردد.



شکل (۱۰): شماتیک نحوه شکل‌گیری و رشد TGO دولایه [۲۰]

سرامیکی و پوشش اتصال شکل گرفته و باعث کاهش نفوذ اکسیژن به سمت پوشش اتصال شده است. با کاهش نفوذ اکسیژن نرخ رشد لایه TGO نیز در زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون افت پیدا می‌کند. در واقع به دلیل حفظ منبع آلومینیوم در ساختار پوشش NiCrAlY با گذشت ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون هنوز اکسیدهای CSN روی آن شکل نگرفته و نقش حفاظتی خود را به خوبی حفظ کرده است. این امر منجر شده است تا در نمونه S3 رشد شتاب‌یافته TGO در اثر تشکیل اکسیدهای CSN مشاهده نشود که دلالتی بر عملکرد مناسب گاز محافظ داخلی آرگون حین پاشش دارد.

نمونه S3 با تشکیل لایه Al_2O_3 یکنواخت، پیوسته و متراکم مطابق با شکل ۱۱، روی پوشش NiCrAlY به‌طور قابل توجهی مانع از رشد اکسیدهای مرکب مخرب (CSN^{11}) در فصل مشترک YSZ/Al_2O_3 پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون شده است. از آنجا که پوشش‌دهی نمونه S3 تحت شرایط بهینه صورت گرفته و حفاظت از شعله به بهترین نحو بوده است، لذا کمترین میزان اکسید و تخلخل برای آن حاصل شد؛ بنابراین آلومینیوم حین اعمال پوشش اکسید نشده و در ساختار پوشش به عنوان منبع تأمین‌کننده اکسید آلومینیوم حفظ می‌گردد که به موجب آن به هنگام قرار گرفتن در معرض حرارت، لایه Al_2O_3 در فصل مشترک پوشش



شکل (۱۱): نقشه توزیع عناصر در مقطع پوشش S3 پس از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای $1000^{\circ}C$

[2] T. Liu, L. Zheng, G. Zhang & H. Zhang, "Effects of Solid Shield and Shroud on Plasma Jet Flame in APS Process", in ASME 2014 International Mechanical Engineering Congress and Exposition.

[3] P. Song, "Influence of material and testing parameters on the lifetime of TBC systems with MCrAlY and NiPtAl bondcoats", Forschungszentrum Jülich Books, vol. 137, 2012.

[4] R. Ghasemi & H. Vakilifard, "Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: Thermal insulation capability and adhesion strength", Ceramics International, vol. 43, pp. 8556-8563, 2017.

[5] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack & D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 205, pp. 938-942, 2010.

[6] M. Bai, "Fabrication and characterization of thermal barrier coatings", University of Manchester, A Thesis submitted to The University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy, 2015.

[7] L. Shi, L. Xin, H. Wei, S. L. Zhu & F. H. Wang, "Influences of MCrAlY Coatings and TBCs on Oxidation Behavior of a Ni-Based Single Crystal Superalloy", in Materials Science Forum, vol. 816, pp. 289-296, 2015.

[8] Y. Chen, X. Zhao & P. Xiao, "Effect of microstructure on early oxidation of MCrAlY coatings", Acta Materialia, vol. 159, pp. 150-162, 2018.

[9] P. L. Fauchais, J. V. Heberlein & M. I. Boulos, "Overview of thermal spray", in Thermal spray fundamentals, Springer, pp. 17-72, 2014.

[10] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo & S. J. M. b. Kuroda, "Processing science of advanced thermal-barrier systems", MRS bulletin, vol. 37, pp. 903-910, 2012.

[11] Q. Wei, Z. Yin & H. Li, "Oxidation control in plasma spraying NiCrCoAlY coating", Applied Surface Science, vol. 258, pp. 5094-5099, 2014.

[12] D. Gawne, T. Zhang & B. Liu, "Computational analysis of the influence of a substrate, solid shield and gas shroud on the flow field of a plasma jet",

۴- نتیجه گیری

۱. با توجه به این که آنتالپی واکنش گاز هیدروژن نسبت به گاز آرگون بالاتر است، لذا به هنگام استفاده از گاز هیدروژن دمای جت پلاسما نسبت به گاز آرگون با افزایش بیشتری همراه است.

۲. هیدروژن در کنار نقش مؤثری که در افزایش آنتالپی جت پلاسما دارد و منجر به ذرات ذوب نشده کمتر و تعداد اسپلت بیشتر می شود؛ می تواند باعث ایجاد تلاطم در جت پلاسما شود که این تلاطم موجب می شود تا پودرهای پاشش شده دقیقاً در راستای جت قرار نگرفته و لذا منجر به افزایش اکسید و تخلخل در ساختار پوشش می شود.

۳. تزریق گاز محافظ داخلی آرگون با نرخ جریان ۷۵SLPM سد خیلی خوبی را در مقابل نفوذ اکسیژن فراهم می کند، به نحوی که میزان اکسید و تخلخل پوشش از ۱۱٪ به ۳٪ کاهش می یابد.

۴. لایه TGO شکل یافته برای نمونه S3 بعد از ۲۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰°C معادل ۲/۲۵µm و برای نمونه APS معادل ۳/۸۲µm محاسبه شد. رشد کمتر TGO در نمونه S3 نسبت به نمونه APS، دلالتی بر عملکرد مناسب غلاف جامد محافظ در حفاظت از شعله پلاسما دارد که توانسته منبع تأمین لایه اکسید محافظ را در ساختار پوشش حفظ کند.

۵. به طور کلی، فرایند SSPS موجب کاهش اکسیداسیون ذرات در مسیر جت نسبت به فرایند APS شده است. این امر منجر شده است تا به هنگام قرار گرفتن در دماهای بالا تا زمان-های ۲۰۰ ساعت، نمونه های SSPS نسبت به نمونه APS مقاومت به اکسیداسیون بیشتری را نشان دهند.

۵- مراجع

[۱] ع. قربانیان، م. حاتمی و م. طهری، "بهینه سازی پارامترهای پاشش حرارتی HVOF، برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون پوشش MCrAlY توسط روش سطح پاشخ"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۳، صفحه ۷۳-۸۵، ۱۳۹۶.

[22] J. Shi, T. Zhang, B. Sun, B. Wang, X. Zhang & L. Song, "Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy", Journal of Alloys and Compounds, 156093, 2020.

۶- پی نوشت

[1] Thermal Barrier Coatings

[2] Bond Coat

[3] Ceramic Top Coat

[4] Yttria Stabilized Zirconia

[5] Thermally Grown Oxide

[6] Thermo-Mechanical Fatigue

[7] Downstream

[8] Grit blasting

[9] Scanning Electron Microscopy

[۱۰] به هر ذره منجمد شده روی سطح زیرلایه که از درجه پهن شدگی

مناسبی برخوردار باشد یک اسپلت گفته می‌شود.

[11] Oxide Strigers

[12] Chromia Spinel Nickel oxide

Surface and Coatings Technology, vol. 153, pp. 138-147, 2002.

[13] M. Planche, H. Liao & C. J. S. Coddet "Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating", Surface and Coatings Technology, vol. 202, pp. 69-76, 2007.

[14] T. Liu, L. Zheng & H. Zhang, "Effect of Solid Shield on Coating Properties in Atmospheric Plasma Spray Process", Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, pp. 1502-1515, 2016.

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

[16] S. Deshpande, S. Sampath, H. J. S. Zhang & C. Technology, "Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings—Case study for Ni-Al", Surface and Coatings Technology, 200, pp. 5395-5406, 2006.

[17] H. Choi, B. Yoon, H. Kim & C. Lee, "Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 150, pp. 297-308, 2002.

[18] J. Tusek & M. Suban, "Experimental research of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas in arc welding of high-alloy stainless steel", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 25, pp. 369-376, 2000.

[۱۹] س.س. خلیفه سلطانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی، ف. نعیمی، "بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش‌های NiCrAlY اعمال شده به روش HVOF"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۳، صفحه ۶۷-۸۰، ۱۳۹۵.

[20] M. Daroonparvar, M. Yajid, N. Yusof, M. S. Hussain & H. Bakhsheshi-Rad, "Formation of a dense and continuous Al₂O₃ layer in nano thermal barrier coating systems for the suppression of spinel growth on the Al₂O₃ oxide scale during oxidation", Journal of Alloys and Compounds, vol. 571, pp. 205-22, 2013.

[21] L. Y. Lim & S. A. Meguid, "Modeling and characterisation of depletion of aluminium in bond coat and growth of mixed oxides in thermal barrier coatings", International Journal of Mechanics and Materials in Design, 1-17, 2019.