

بررسی سازوکار اکسایش پوشش HVOF-CoNiCrAlY در مراحل اولیه کاربرد

داود صالحی دولابی^۱، محمدرضا رحیمی پور^{۱*}، مهدی علیزاده^۱، محمد مهدی هادوی^۱، محمدرضا واعظی^۱

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۶/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۱/۲

چکیده پوشش‌های MCrAlY نقش ویژه‌ای در چگونگی عملکرد موتورهای توربینی دارند. نقش اصلی این پوشش‌ها مقاومت در برابر اکسایش است، بنابراین مطالعات گسترده‌ای در شناخت سازوکار اکسایش این پوشش‌ها صورت گرفته است. علی‌رغم اهمیت ویژه مراحل ابتدایی اکسایش، تاکنون چندان به آن پرداخته نشده است. در تحقیق حاضر اثر اسپلت‌های سطحی بر سازوکار مراحل اولیه اکسایش پوشش CoNiCrAlY مطالعه گردید. نتایج تجربی نشان می‌دهد که پوسته اکسیدی تولید شده بر روی اسپلت‌ها در لحظات اول اکسایش دارای مقادیر قابل توجهی از عناصر سنگین (کبالت، کروم و نیکل) است، که به تدریج با نفوذ آلومینیوم به سطح پوشش، با اکسید غنی از آلومینیوم جایگزین می‌شود. نفوذ آلومینیوم به سطح پوشش در زمان‌های طولانی‌تر، علاوه بر افزایش ضخامت پوسته اکسیدی، منجر به تخلیه سطح اسپلت از فاز β نیز می‌شود که این موارد به ترتیب می‌تواند باعث ایجاد ترک و رشد موضعی اکسید شود. در نهایت، به علت نسبت زیاد سطح به حجم اسپلت و محدودیت آلومینیوم موجود در آن (بالاخص اسپلت‌های فاقد اتصال مناسب)، سرعت اکسایش و تخریب اسپلت‌ها به‌طور مشهودی بیشتر از دیگر سطوح پوشش است.

کلمات کلیدی: اسپلت‌های سطحی، CoNiCrAlY، مرحله اول اکسایش، HVOF، اکسیدهای مخلوط.

Investigation of Oxidation Mechanism of HVOF-CoNiCrAlY Coating in Early Stages of Application

Davoud Salehi Doolabi¹, Mohammad Reza Rahimpour^{1*}, Mehdi Alizadeh¹, Seyed Mohammad Mehdi Hadavi¹, Mohammad Reza Vaezi¹

¹Materials and Energy Research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.

Abstract MCrAlY coatings possess important role on the performance of turbine engines. Their main application is resistance to high temperature oxidation. Although the oxidation mechanism of these coatings were studied by other researchers, there is lack of published papers on the early stage of this phenomenon. In this project, the effect of surface splats produced during HVOF process on early stage oxidation mechanism of the CoNiCrAlY coating was studied in terms of both oxidation time and adhesion characteristics of splats to the coating surface. The experimental results showed that in the first oxidation moments, the oxide layer which forms on the splats is composed of significant amount of heavy metals (Ni, Co and Cr). By gradual aluminum diffusion to the coating surface, a rich aluminum oxide is replaced by the heavy element oxides. Diffusion of Al to the surface of coating over time in addition to increasing the thickness of oxide layer could also cause depletion of β phase from splats surface. These two resulted in the formation of crack in the coating and local oxide growth (spinel oxide in nodular shape), respectively. Consequently, the oxidation rate of areas covered by splats was much higher than the coating surface areas without splats due to high ratio of surface area to volume of splats and limited aluminum reservoir in the splats (specially for splats with poor bonding to the surface).

Keywords: Surface splats, CoNiCrAlY, Early Stages of Oxidation, HVOF, spinel oxides.

۱- مقدمه

توربین‌های گازی به عنوان مبدل انرژی (تولید برق) و پیش‌رانه تجهیزات حمل و نقل، از جمله سامانه‌هایی هستند که از فناوری‌های پیشرفته مهندسی، در توسعه روزافزون آنها استفاده می‌شود. انتقال گاز توسط فشرده‌سازهای توربینی^۱ نیز جزء کاربردهای توربین‌های گازی است که با توجه به مصرف زیاد آن در کشور، روز به روز بر کاربرد آن افزوده می‌شود.

پیچیده‌ترین و حساس‌ترین اجزاء سازنده توربین‌های گازی، قطعات بخش داغ هستند که اغلب دچار تخریب‌های سطحی مانند اکسایش، خوردگی داغ نوع اول و دوم می‌شوند [۱-۴]. این‌گونه تخریب‌ها، در نهایت منجر به کاهش پایداری و راندمان توربین‌های گازی می‌گردد [۳، ۵]، بنابراین، محافظت قطعات داغ در برابر اکسایش و خوردگی داغ امری لازم است که توسط پوشش‌های روکشی و نفوذی انجام می‌پذیرد [۶].

مبنای طراحی این پوشش‌ها تشکیل پوسته‌های اکسیدی مقاوم بر روی سطح است، که پوسته اکسیدی آلومینا Al_2O_3 به علت سرعت رشد کم، چسبندگی زیاد، پایداری حرارتی و دمای ذوب بالا، نسبت به پوسته‌های اکسیدی دیگر ترجیح داده می‌شود [۷، ۸].

در میان پوشش‌های محافظ، پوشش‌های روکشی MCrAlY تنوع و کاربرد بیشتری دارند و به صورت مستقل و یا به عنوان لایه زیرین^۲ پوشش‌های سدحرارتی (TBC) قابل استفاده هستند. در پوشش MCrAlY، M نماد یکی از عناصر Co، Ni و یا هر دوی آنها است [۹-۱۱]. آلیاژ فلزی CoNiCrAlY از جمله پرکاربردترین پوشش‌های مورد استفاده در این صنعت است که از محلول جامد γ و فاز بین فلزی β تشکیل شده است، همچنین در برخی از موارد فاز $\gamma'(Ni_3Al)$ نیز مشاهده گردیده است [۱۲-۱۴].

این پوشش می‌تواند توسط روش‌های HVOF^۳ [۱۱]، CGDS^۵ [۱۵، ۲۰]، VPS^۶ [۲۱] و APS^۷ [۲۲]-

[۲۶] اعمال گردد که در این میان پوشش‌های تولید شده توسط HVOF به علت سرعت بسیار بالا و اکسایش کم ذرات در حین پاشش، دارای مقادیر تخلخل و اکسید ناچیزی هستند [۱۵]. از طرف دیگر تجهیزات HVOF نسبت به تجهیزات VPS، LPPS^۸ و CGDS ارزان‌تر است [۱۶]. با توجه به کاربرد فراوان پوشش CoNiCrAlY، محققین خواص خوردگی داغ [۲۷]، اکسایش هم‌دما [۱۱، ۱۳، ۱۵، ۱۶] و اکسایش دوره‌ای [۲۸]، [۲۹] این پوشش را مطالعه کرده‌اند، اما هنوز مراحل اکسایش سازوکار اکسایش این پوشش دارای نقاط مبهم زیادی است. در بررسی سازوکار اکسایش، شناخت مرحله اولیه اکسایش اهمیت بسیار زیادی دارد، زیرا که به‌طور معمول پوسته اکسیدی تولید شده در مراحل اولیه اکسایش تعیین‌کننده سرنوشت و سازوکار اکسایش است.

تانگ^۹ و همکارانش [۱۶] مراحل اولیه اکسایش پوشش CoNiCrAlY اعمال شده با استفاده از HVOF را مطالعه کردند، اما در تحقیق آنها سطح نمونه قبل از شروع فرایند اکسایش به‌طور کامل مسطح و برق انداخته شد تا اثر اکسیدهای سطحی تولید شده در حین پاشش حذف گردد. پوتز^{۱۰} و همکارانش [۳۰] نیز مراحل اولیه اکسایش را برای همین پوشش مورد مطالعه قرار دادند، اما در تحقیق آنها نیز علاوه بر مسطح‌سازی سطحی، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در محیط کنترل شده قرار گرفتند که منجر به تولید یک لایه آلومینایی بر سطح پوشش گردید. لازم به ذکر است که تغییر مورفولوژی سطح پوشش در اثر مسطح‌سازی یا هر فرایند مکانیکی دیگری، می‌تواند منجر به تغییر سازوکار اکسایش شود.

به‌طور کلی دمای پایین شعله HVOF، ماندگاری کم ذرات در منطقه تمرکز حرارتی و کروی بودن پودر MCrAlY، باعث مشاهده درصد قابل توجهی ذرات شبه کروی بر روی سطح پوشش (اسپلت‌های سطحی) می‌شود [۱۰، ۱۳، ۳۱، ۳۲]. به‌گونه‌ای که ذرات تقریبی کروی ذوب جزئی شده^{۱۱} جزء جدایی‌ناپذیر این نوع پوشش است که منجر به افزایش زبری و در نتیجه افزایش چسبندگی لایه TBC به زیر لایه می‌گردد

^۸Low Pressure Plasma Spray

^۹Tang

^{۱۰}Puetz

^{۱۱}The near spherical partially melted particles

^۱Turbo-compressor

^۲Bond Coat

^۳Thermal Barrier Coating

^۴High Velocity Oxygen Fuel

^۵Cold Gas Dynamic Spray

^۶Vacuum Plasma Spray

^۷Air Plasma Spray

داده شده با استفاده از دستگاه برش با سیم^۲ به نمونه‌هایی با ابعاد ۸×۸×۲ میلی‌متر برش داده شد. قطعه سوپرآلیاژ به گونه‌ای برش داده شد که لبه‌ها در نمونه قرار نگیرد، زیرا اغتشاش^۳ ایجاد شده در لبه‌های نمونه در حین پوشش‌دهی، منجر به تغییر خواص پوشش در لبه‌ها می‌شود.

۲-۲ فرایند پوشش دهی

به منظور حذف اثرات سطحی ناشی از برش و ساخت، نمونه‌ها با استفاده از سنباده نرم مسطح و براق شدند. پس از چربی‌گیری با محلول متیل اتیل کتون (MEK) ۴، به منظور افزایش زبری، نمونه‌ها توسط ذرات آلومینای مش ۳۲ تحت فشار ۶ بار، بلاست شدند. نمونه‌های بلاست شده با استفاده از تفنگ HVOF سوخت مایع ۵۰۰۵ - JP به ضخامت $(400 \pm 50 \mu m)$ پوشش داده شدند. در فرایند پوشش‌دهی، از پودر تجاری CoNiCrAlY (AMDRY9954) با اندازه ذرات ۱۱ الی ۶۲ میکرومتر و ترکیب شیمیایی مطابق با جدول (۱) استفاده شد.

بهینه‌سازی پارامترها پوشش‌دهی، بر تولید پوششی با حداقل درصد اکسید و میزان ناچیز تخلخل استوار است؛ بدیهی است که حفظ دیگر خواص پوشش مانند چسبندگی مناسب و کم بودن ذرات ذوب نشده نیز ضروری است. بر مبنای پارامترهای بهینه شده، برای پوشش‌دهی نمونه‌ها از سوخت جت کروزین با سرعت جریان $300 \frac{L}{min}$ و اکسیژن با سرعت جریان $920 \frac{L}{min}$ استفاده شد. فاصله نازل تفنگ HVOF از سطح نمونه ۳۵ سانتی‌متر است که برای حرکت آن از یک هوشمان^۴ ۶ محوره Kuka-Kr16 استفاده شد و سطح نمونه با سرعت ثابت $700 \frac{L}{min}$ روبش گردید.

۲-۳ آزمایش‌های اکسایش

بررسی مراحل اولیه اکسایش نیازمند انجام آزمایش‌های اکسایش در زمان‌های بسیار کوتاه است بنابراین، هم‌دماسازی سریع نمونه‌ها در شروع اکسایش و یکنواختی حرارتی در طول اکسایش بسیار مهم است که می‌تواند از اثر باز و بسته شدن درب کوره در حین ورود و خروج نمونه‌ها متاثر گردد. به

[۳۳]، بنابراین، مسطح‌سازی سطحی باعث حذف اسپلت‌ها و در نتیجه تغییر سازوکار اکسایش و حذف زبری لازم برای پوشش لایه دوم می‌شود.

اسپلت‌های سطحی یکی از عوامل موثر بر سازوکار مراحل اول اکسایش پوشش MCrAlY است، اما به رغم اهمیت آن محققین به ندرت به آن پرداخته‌اند. در بخشی از تحقیق انجام شده در مورد اکسایش پوشش NiCoCrAlTaY اعمال شده به روش^۵ HVAF، اثر اسپلت‌ها بر تولید اکسید اسپینل مطالعه شد [۳۳]. در تحقیق مذکور نیز، قبل از انجام آزمایش‌های اکسایش، نمونه‌ها در محیط کنترل شده تحت عملیات حرارتی دمای بالا قرار گرفتند. اگرچه در تحقیق آنها اسپلت‌های سطحی با استفاده از فرایند مکانیکی حذف نشد، اما انجام عملیات حرارتی دمای بالا (بالتر از دمای اکسایش)، علاوه بر تغییر مورفولوژی سطح پوشش، باعث تولید یک لایه محافظ سطحی آلومینا بر روی سطح پوشش و اسپلت‌ها شده است. بدیهی است این لایه آلومینایی باعث تغییر سازوکار اکسایش بالاخص در مراحل اولیه اکسایش (اکسایش گذرا) می‌شود.

اگرچه عملیات ثانویه پس از پوشش‌دهی لایه آستری، مانند مسطح‌سازی سطحی و عملیات حرارتی تحت خلاء (یا محیط فاقد اکسیژن) باعث ساده سازی و کاهش خطاهای آزمایشگاهی می‌شود اما به‌طور معمول در مقیاس صنعتی فاقد کاربرد است، زیرا که علاوه بر افزایش قابل توجه هزینه‌های تولید، منجر به کاهش چسبندگی پوشش TBC به سطح پوشش آستری CoNiCrAlY می‌گردد؛ بنابراین، در تحقیق حاضر سعی شده است، در مطالعه اثر اسپلت‌های سطحی بر سازوکار لحظات اولیه اکسایش پوشش CoNiCrAlY، از هرگونه تغییر در مورفولوژی و ساختار پوشش پرهیز گردد تا سازوکار به‌دست آمده کارایی بیشتری در شرایط صنعتی داشته باشد.

۲- روش تحقیق

۱-۲ نمونه‌سازی

قطعه‌ای از سوپر آلیاژ IN 738 LC با ترکیب ذکر شده در جدول ۱، در ابعاد ۵۰×۴۰×۲ میلی‌متر به روشی که خواهد آمد، تحت فرآیند پوشش‌دهی قرار گرفت. سپس قطعه پوشش

²Wire Cut

³Turbalence

⁴Methyl Ethyl Ketone

⁵Liquid Fuel HVOF

⁶Robot

¹High Velocity Air-Fuel

نمونه‌های کوچک باعث می‌شوند که یکنواختی حرارتی و هم-دما سازی نمونه‌ها با کوره، در زمان بسیار کوتاهی انجام شود.

منظور کاهش این خطا، کوره اکسایش به گونه‌ای طراحی گردید که فرایند ورود و خروج قطعه در کمترین زمان ممکن صورت پذیرد. ابعاد کوچک کوره، المنت‌های قدرتمند و

جدول ۱. نتایج ترکیب شیمیایی زیرلایه و پودر مورد استفاده (درصد وزنی).

Ta	W	Ti	Fe	Mo	Y	Al	Cr	Ni	Co	
-	-	-	-	-	۰/۵	۸	۲۱	۳۲	۳۸/۵	AMDRY۹۹۵۴
۱/۷	۲/۷	۳/۳	۱/۷	۱/۷	-	۳/۳	۱۶	۶۱/۳	۸/۳	IN۷۳۸

Clemex اندازه‌گیری شد. درصد فاز β نیز با استفاده از این نرم‌افزار محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

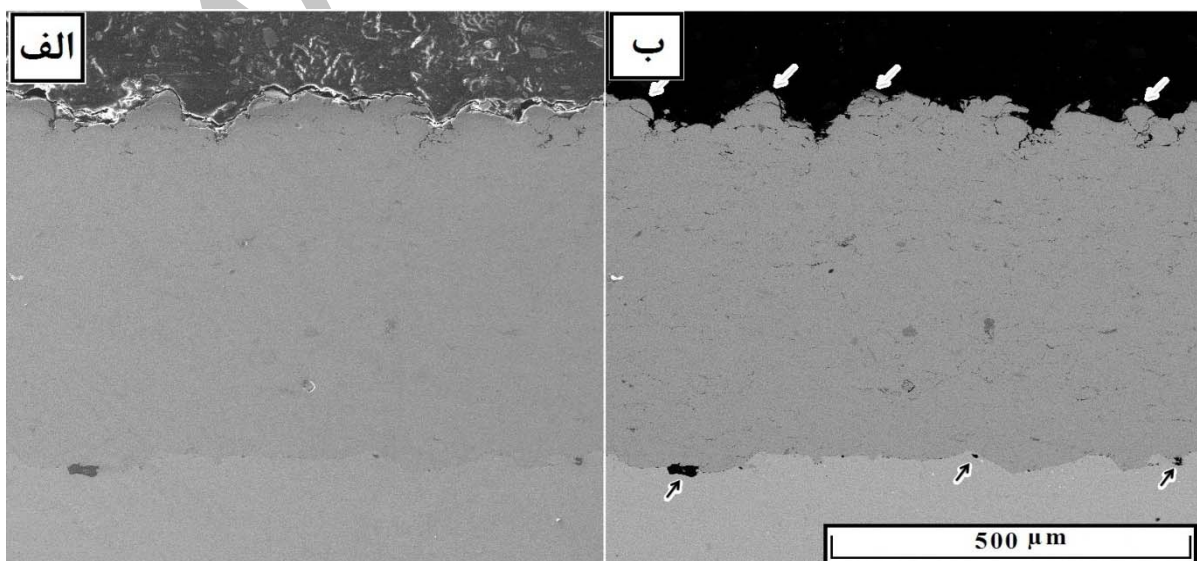
۳-۱ ساختار و مورفولوژی پوشش

تصاویر میکروسکوپی الکترونی مقطع پوشش در دو حالت الکترون ثانویه و برگشتی در شکل (۱) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش تولید شده دارای درصد اکسید و تخلخل ناچیزی است. در شکل ۱-ب نشانگرهای سیاه، بیانگر آلودگی فصل مشترک است، که از باقی‌ماندن ذرات آلومینایی پس از بلاست و یا آلودگی‌های خارجی ناشی می‌شود. اسپلت‌های سطحی دارای مرز قابل تفکیک، با نشانگرهای سفید مشخص شده‌اند (شکل ۱-ب). اتصال نسبی ضعیف این اسپلت‌ها به پوشش باعث تولید تخلخل‌هایی در سطح بیرونی پوشش شده است. به عبارت دیگر درصد تخلخل بیرونی‌ترین لایه پوشش بیشتر از لایه‌های درونی است.

آزمایش‌های اکسایش نمونه‌ها در دمای 1100°C در زمان‌های ۵، ۲۵، ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. در تمامی این آزمایش‌ها پس از هم‌دمایی کوره در 1100°C نمونه‌ها درون کوره قرار داده شد. در راستای افزایش تکرارپذیری و قابلیت اطمینان نتایج آزمایش‌ها، برای هر یک از زمان‌های اکسایش مذکور، سه نمونه مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴ بررسی خواص پوشش

ساختار و مورفولوژی سطح پوشش و مقطع آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. آماده‌سازی نمونه‌ها برای بررسی مقطع پوشش بر اساس استاندارد ASTM-E1۹۲۰ انجام شد. ترکیب شیمیایی اکسیدهای تشکیل شده، پوشش و مناطق تخلیه شده از فاز β ، با استفاده از EDS بررسی شد؛ به منظور افزایش تکرارپذیری و کاهش خطا، هر تجزیه شیمیایی چندین بار تکرار شد. ضخامت اکسید و عمق تخلیه شده از فاز β حداقل در ۲۰ نقطه از مناطق مختلف پوشش، با استفاده از نرم افزار تحلیل تصویر

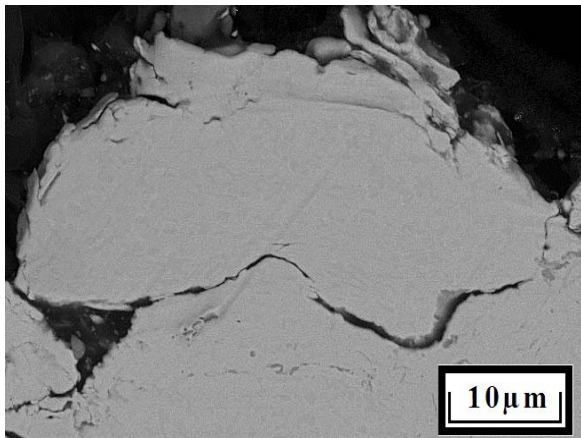


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی مقطع نمونه پوشش شده (الف) تصویر در حالت الکترون برگشتی، (ب) تصویر در حالت الکترون ثانویه.

به منظور بررسی دقیقتر اسپلت‌های سطحی، تصویر یک اسپلت سطحی در شکل (۳) آورده شده است. اتصال ضعیف اسپلت سطحی به پوشش زیرین و تغییر مورفولوژی اسپلت، ناشی از تغییر شکل پلاستیک شدید، در اثر ضربه به‌طور کامل مشهود است.

۲-۳ بررسی زمان اکسایش اسپلت‌ها

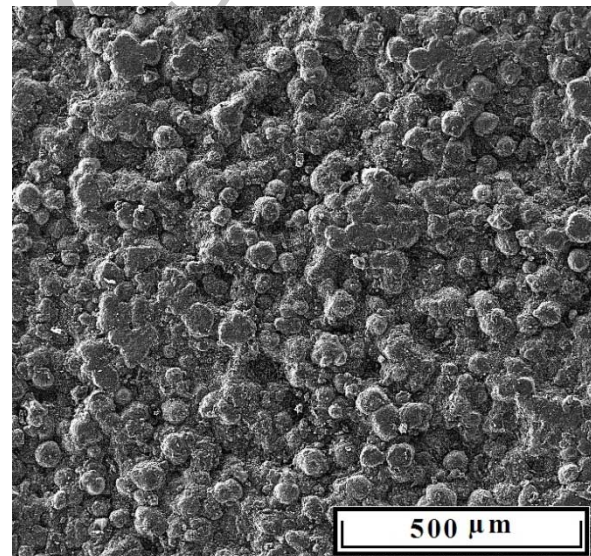
اسپلت‌های سطحی به علت ارتباط ضعیف با زیرلایه، دسترسی مستقیم به هوا و نسبت بالای سطح به حجم، مستعدترین بخش پوشش به اکسایش هستند، به گونه‌ای که حتی در زمان‌های کوتاه نیز دچار اکسایش شدید می‌شوند. تصاویر مقطع اسپلت‌های اکسید شده در زمان‌های ۵، ۲۵ و ۱۸۰ دقیقه در شکل (۴) نشان داده شده است. قطر تقریبی اسپلت‌ها برابر $40 \mu\text{m}$ است. در پوشش تولید شده با استفاده از پودر AMDRY ۹۹۵۴ مناطق تیره رنگ فاز غنی از آلومینیوم β و بستر پوشش محلول جامد γ است.



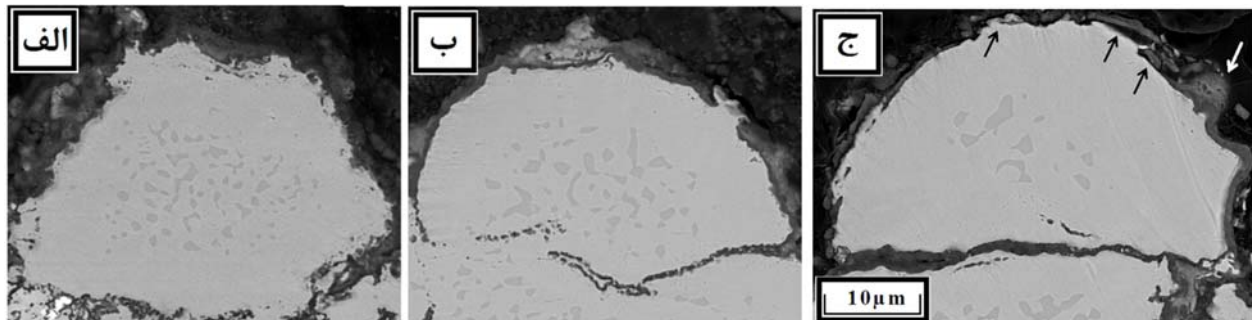
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی (حالت الکترون برگشتی) مقطع یک اسپلت سطحی.

با توجه به این که افزایش ضخامت پوشش در فرایندهای پاشش حرارتی به صورت لایه‌ای است، در طی پاشش هر لایه از پوشش، یک بار سطح نمونه توسط تفنگ HVOF با سرعت مشخصی روبش می‌شود. دمای شعله و تنش فشاری ناشی از برخورد اسپلت‌ها با سطح زیرین، منجر به کاهش تخلخل و افزایش چسبندگی بیشتر اسپلت‌ها می‌شود که لایه بیرونی فاقد آن است.

شکل (۲) نشان می‌دهد که به‌طور معمول، سطح پوشش توسط اسپلت‌های نیمه کروی به صورت جزئی ذوب شده پوشانده شده است. به‌طور کلی مورفولوژی پوشش HVOF را عواملی مانند ذرات مذاب و نیمه مذاب برخورد کننده با سطح، ذرات ذوب نشده، تخلخل و مناطق لعابی [۳۰] تشکیل می‌دهند. نوع پودر و متغیرهای پاشش، می‌تواند نسبت هر یک از موارد فوق را تغییر دهد.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی در حالت الکترون ثانویه از مورفولوژی سطح پوشش HVOF-CoNiCrAlY.



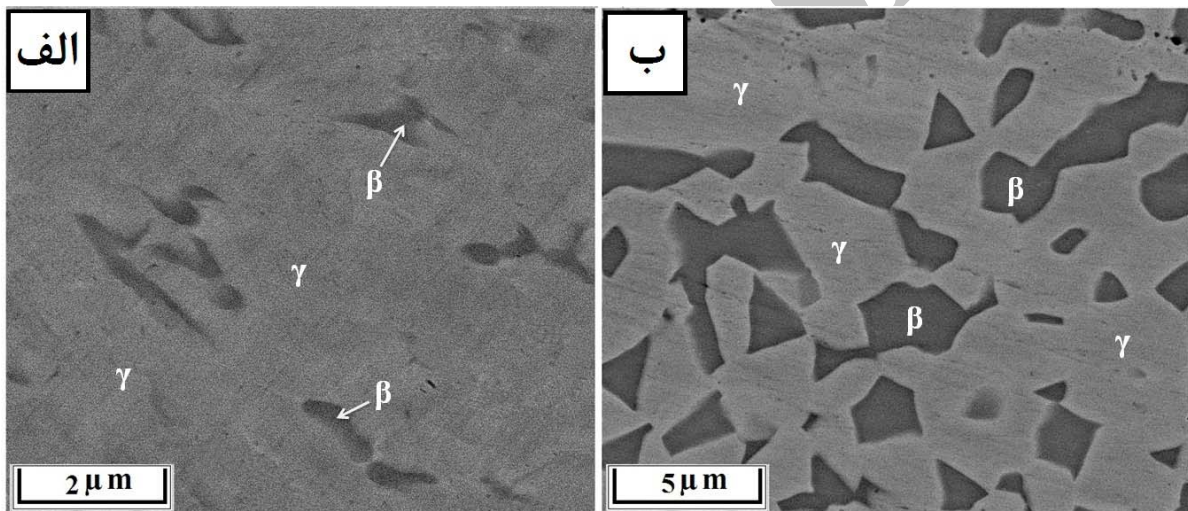
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (حالت الکترون ثانویه) مقطع اسپلت‌های سطحی اکسید شده در دمای 1100°C به مدت، الف) ۵، ب) ۲۵ و ج) ۱۸۰ دقیقه، (نشانه‌گر سفید: اکسید گره ای شکل و نشانه‌گر سیاه: ترک و کندگی پوسته اکسیدی).

اگرچه با افزایش زمان اکسایش، درصد فاز β کاهش می‌یابد، اما در نمونه‌ی ۲۵ دقیقه (شکل ۴-ب) نسبت به نمونه‌ی ۵ دقیقه (شکل ۴-الف) افزایش این فاز مشاهده شده است (جدول ۳)، زیرا:

جدول ۳. نتایج تحلیل تصاویر شکل ۴ شامل درصد فاز β موجود در اسپلت‌ها، عمق تخلیه شده از فاز β و ابعاد فاز β نسبت به زمان اکسایش.

انحراف معیار	ابعاد فاز β (μm)	انحراف معیار	عمق تخلیه شده از β (μm)	درصد فاز β (%)	زمان اکسایش
۰/۴	۱	۱/۸	۶	۱۵/۹	۵ دقیقه
۰/۸	۱/۸	۱/۲	۶/۷	۱۷	۲۵ دقیقه
۰/۹	۱/۹	۳	۱۱/۶	۵/۱	۱۸۰ دقیقه

شکل (۴) با استفاده از نرم افزار Clemex تحلیل و بررسی شد؛ نتایج تحلیل صورت گرفته، شامل درصد فاز β موجود در اسپلت‌ها، عمق تخلیه شده از فاز β و ابعاد این فاز، در جدول ۳ آورده شده است. افزایش زمان اکسایش باعث افزایش عمق تخلیه فاز β از $6 \mu\text{m}$ برای نمونه ۵ دقیقه به $11/6 \mu\text{m}$ برای نمونه ۱۸۰ دقیقه می‌شود (جدول ۳). پس از ۱۸۰ دقیقه اکسایش فقط مرکز اسپلت دارای فاز β است (شکل ۴-ج)، که علت آن نفوذ آلومینیوم به بیرون و تولید اکسید سطحی است. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان، ابعاد فاز β افزایش می‌یابد که علت آن نفوذ مناطق غنی از آلومینیوم به سمت یکدیگر است؛ نیروی محرکه این واکنش کاهش انرژی ناشی از کاهش فصل مشترک β/γ است.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (حالت الکترون ثانویه) از مقطع عمیق پوشش که از اکسایش متاثر نشده است، الف) پوشش پاشش شده قبل از اکسایش و عملیات حرارتی و ب) نمونه در معرض حرارت قرار گرفته به مدت دو ساعت در دمای 1100°C و ۲۴ ساعت در دمای 850°C .

در اسپلت‌های سطحی، در نهایت پیروز این تقابل اکسایش است اما در لحظات اولیه اکسایش، ممکن است سرعت افزایش درصد فاز β از سرعت تخلیه آن بیشتر شود. توزیع ضخامت پوسته اکسیدی تولید شده پس از ۵ دقیقه (شکل ۴-الف)، به‌طور کامل غیریکنواخت است که به علت اثر لبه‌ای پوشش، شارژ الکترون و تاثیر بازتاب جوهی فصل مشترک اسپلت - ماده قالب‌گیری، در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی قابل تفکیک نیست. افزایش زمان اکسایش علاوه بر افزایش یکنواختی اکسید تولیدشده، باعث افزایش ضخامت و قابلیت تفکیک آن در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی می‌شود (شکل ۴-ب). ادامه

قرارگیری در معرض حرارت (مستقل از اثر اکسایش) می‌تواند باعث افزایش درصد فاز β و رشد این فاز شود (شکل ۵)، در حالی که اکسایش، علاوه بر رشد فاز β ، منجر به تخلیه این فاز نیز می‌گردد؛ بنابراین در لحظات اولیه اکسایش، افزایش زمان می‌تواند دو اثر متفاوت داشته باشد:

- ۱- اکسایش پوشش که منجر به نفوذ آلومینیوم به فصل مشترک پوشش- اکسید و تخلیه فاز β می‌شود.
- ۲- درشت شدن ابعاد رسوبات فاز β و افزایش درصد حجمی این فاز.

دارد. در این رقابت بیشترین اکسید متعلق به عناصر کبالت (۳۸ درصد وزنی) و نیکل (۳۲ درصد وزنی) است که در مجموع حدود ۷۰ درصد وزنی پوشش تولید شده را تشکیل می‌دهند.

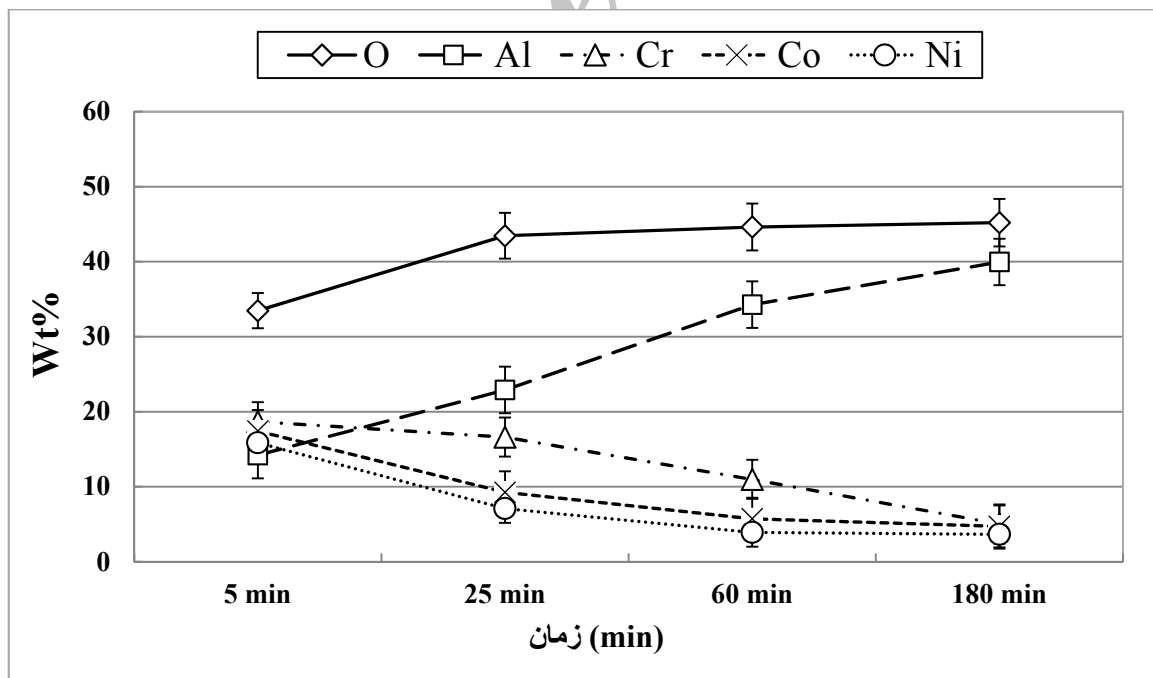
اکسیدهای اسپینل $NiAl_2O_4$ ، $CoAl_2O_4$ ، $NiCr_2O_4$ و $(Ni-Co)(Al-Cr)_2O_4$ که به‌طور کلی به صورت نشان داده می‌شوند، به‌طور معمول در مراحل انتهایی اکسایش و پس از تخلیه شدید Al و Cr تولید می‌شوند [۳۵]؛ بنابراین غالب ساختار اکسیدی تولید شده در لحظات اول اکسایش را اکسیدهای NiO و CoO تشکیل می‌دهند.

در ادامه فرایند اکسایش، تولید یک پوسته اکسیدی بر روی سطح، مانع از دسترسی مستقیم اکسیژن به سطح پوشش می‌شود بنابراین، پس از مدتی تشکیل و رشد آلومینا بر دیگر اکسیدها ترجیح می‌یابد و اکسید غنی از آلومینیوم به عنوان اکسید غالب شروع به رشد می‌کند. این روند تا تخلیه کامل پوشش از فاز β ادامه پیدا می‌کند، پس از آن جوانه‌زنی و رشد اکسیدهای مخلوط، شیوع و رشد ترک، پوسته‌پوسته شدن و در نهایت تخریب پوشش مشاهده می‌شود.

فرایند اکسایش تا زمان ۱۸۰ دقیقه (شکل ۴-ج) می‌تواند باعث افزایش بیشتر ضخامت پوسته اکسیدی و در نتیجه آن افزایش تنش گردد، که در نهایت منجر به رشد ترک و پوسته‌پوسته شدن پوسته اکسیدی می‌شود.

تغییر ترکیب شیمیایی اکسید تولید شده بر روی اسپلت-ها بر حسب زمان اکسایش در شکل ۶ آورده شده است. شکل ۶ نشان می‌دهد که افزایش زمان اکسایش باعث افزایش درصد وزنی اکسیژن و آلومینیوم و هم‌چنین کاهش درصد وزنی کروم، نیکل و کبالت می‌شود. به عبارت دیگر اکسید تولید شده در لحظات اول اکسایش، به‌طور معمول از اکسید فلزهای سنگین (Co، Cr، Ni) تشکیل شده است که با افزایش زمان، با اکسید غنی از آلومینیوم جایگزین می‌شود.

به رغم پایداری ترمودینامیکی بیشتر اکسید آلومینیوم نسبت به اکسید عناصر سنگین [۱۳، ۲۷، ۲۹]، در صورت وجود فشار جزئی کافی اکسیژن و سطح تمیز (لخت) پوشش، اکسید عناصر سنگین نیز تشکیل می‌شوند [۳۴]؛ بنابراین در لحظات اولیه اکسایش (که پوشش فاقد هرگونه لایه محافظ است) رقابت نزدیکی در تولید اکسید عناصر سازنده پوشش وجود



شکل ۶. نتایج تجزیه عنصری EDS اکسید تولید شده بر روی سطح اسپلت بیرونی نسبت به زمان اکسایش.

گره‌ایی شکل^۱) (شکل ۴-ج) Reference source not found. (شکل ۴-ج- نشانگر سفید) نیز مشاهده می‌شود. نتایج تجزیه شیمیایی اکسید گره‌ای شکل با اکسید متداول تولیدشده بر

پس از ۱۸۰ دقیقه اکسایش، علاوه بر تولید ترک و کندگی پوسته اکسیدی (شکل ۴-ج- نشانگر سیاه)، رشد موضعی اکسید (اکسید not found-ج- نشانگر سیاه)، رشد موضعی اکسید (اکسید

¹Nodular shaped oxide

در بررسی اکسایش اسپلت‌ها، مقطع برش اسپلت یکی از عوامل مهم و تعیین کننده است که می‌تواند باعث ایجاد خطای زیادی در محاسبه عمق تخلیه، درصد فاز β و همچنین ضخامت اکسید شود. در بررسی‌های متداول پوشش‌های پاشش حرارتی این حساسیت وجود ندارد، زیرا که پوشش از یک ساختار یکنواخت برخوردار است. اگر مقطع برش اسپلت از مرکز اسپلت دور و به سطوح بیرونی آن نزدیک شود، درصد منطقه تخلیه شده از فاز β و ضخامت اکسید را خیلی بیشتر نشان می‌دهد. در شکل ۷ طرح شماتیک، اثر مقطع برش اسپلت برای یک اسپلت فرضی اکسید شده، نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است اگر مقطع برش نزدیک به سطوح اسپلت باشد (شکل ۷-الف) ضخامت لایه اکسیدی بیشتر و درصد فاز موجود در اسپلت کمتر (حتی صفر) محاسبه می‌گردد. در شکل ۷-ب مقطع برش، مابین مرکز اسپلت و سطح آن فرض شده است. اگرچه در این حالت نیز ضخامت اکسید بیشتر و درصد فاز تخلیه شده کمتر به نظر می‌رسد. اما تفاوت محسوسی بین این حالت و حالتی که مقطع برش در مرکز اسپلت است (شکل ۷-ج)، وجود ندارد؛ زیرا که در هر دو حالت زاویه خط برش و خط مماس بر اسپلت به زاویه عمود نزدیک است.

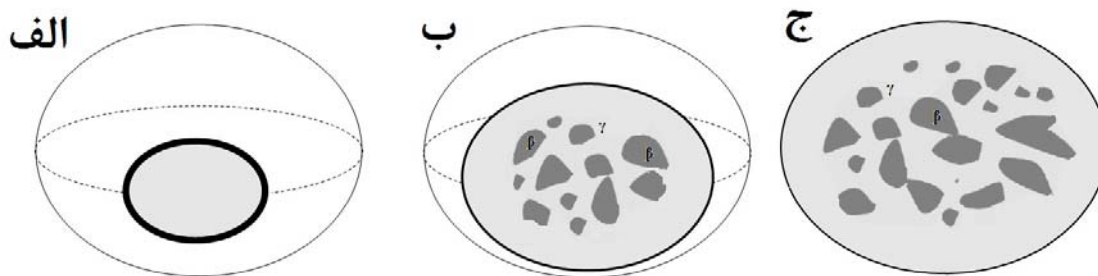
غالب سطح اسپلت، به‌طور کامل متفاوت است. برخلاف اکسید غنی از آلومینیوم که سطح اسپلت را پوشانده، اکسید گره‌ای شکل به‌طور معمول از عناصر سنگین تشکیل شده است.

علت تولید اکسید گره‌ای شکل مخلوط را می‌توان یکی

از دو عامل زیر دانست:

۱- تخلیه اسپلت از آلومینیوم (فاز β) می‌تواند منجر به رشد اکسیدهای مخلوط شود. بدیهی است که سطوحی از اسپلت که دارای فاصله بیشتری از فاز β هستند (فاصله نفوذ آلومینیوم، به فصل مشترک اکسید- پوشش زیاد باشد)، به جوانه‌زنی و رشد موضعی اکسیدهای مخلوط مستعدترند، زیرا که تامین عنصر آلومینیوم برای تولید پوسته محافظ آلومینا به سختی صورت می‌پذیرد.

۲- ذرات ذوب نشده پودر در فرایند پاشش حرارتی که دارای دو ویژگی ۱- ابعاد کوچک و ۲- عدم چسبندگی مناسب به سطح پوشش باشند، می‌توانند منابع مناسبی برای تولید اکسیدهای مخلوط شوند، زیرا که به علت کوچکی ابعاد، به سرعت از آلومینیوم تخلیه می‌شوند و با توجه به عدم اتصال به لایه‌های زیرین، قادر به تامین آلومینیوم نیستند. این امر منجر به افزایش شدید اکسایش و تولید اکسیدهای گره‌ای شکل مخلوط می‌شود.



شکل ۷. طرح شماتیک اثر مقطع برش اسپلت بر ساختار مشاهده شده در اسپلت‌های اکسید شده، (الف) مقطع برش نزدیک به سطح اسپلت، (ب) سطح مقطع برش مابین مرکز و سطح اسپلت و (ج) مقطع برش در مرکز اسپلت.

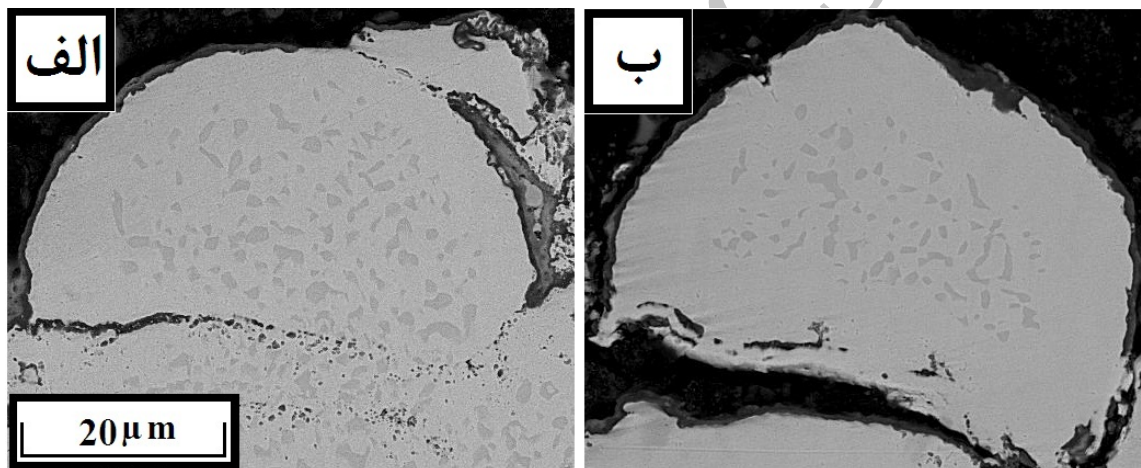
این تحقیق، پودر تجاری AMDRY ۹۹۵۴ است که توزیع اندازه ذرات آن به صورت اسمی ۱۱ الی $62 \mu\text{m}$ است، اما در عمل، عمده این ذرات در بازه ابعادی ۲۰ الی ۳۵ میکرومتر قرار دارند که دارای مورفولوژی کروی شکل هستند. برخورد این ذرات با سطح منجر به پهن‌شدگی و افزایش قطر می‌گردد. از

بنابراین فقط در حالتی که مقطع برش در همسایگی سطح اسپلت باشد، خطای زیادی مشاهده می‌شود. در اسپلت‌هایی که قطر مقطع آن‌ها از حد مشخصی بیشتر باشد، احتمال این خطا بسیار کم است. حداقل اندازه قطر مقطع قابل اطمینان اسپلت به پودر استفاده شده بستگی دارد. پودر مورد استفاده در

دقیقه، عمق تخلیه شده از فاز β در سطح زیرین اسپلت بسیار ناچیز است.

- عدم اتصال اسپلت به سطح زیرین می‌تواند باعث افزایش نسبت سطح به حجم گردد. چون اکسایش یک فرایند سطحی است، افزایش نسبت سطح به حجم منجر به افزایش شدت اکسیداسیون و در نتیجه افزایش سرعت تخلیه فاز β می‌شود.

تصاویر مقطع دو اسپلت سطحی اکسید شده در دمای 1100°C به مدت ۲۵ دقیقه، با اتصال و بدون اتصال به پوشش زیرین در شکل ۸ نشان داده شده است. هر دو اسپلت به طور تقریبی قطری برابر دارند. نتایج تحلیل تصاویر شکل (۸) شامل درصد فاز β باقی‌مانده در اسپلت و عمق تخلیه شده از این فاز در جدول (۴) آورده شده است.



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (حالت الکترون ثانویه) مقطع اسپلت‌های سطحی اکسید شده در دمای 1100°C به مدت ۲۵ دقیقه، الف) با اتصال به سطح زیرین و ب) بدون اتصال به سطح زیرین.

اکسایش می‌شود؛ زیرا که تخلیه اسپلت از عناصر محافظ منجر به جوانه‌زنی و رشد پیش از موقع اکسید مخلوط و در نهایت اکسایش درونی و تخریب اسپلت می‌شود. به‌طور کلی می‌توان گفت اگر اسپلت فاقد اتصال به سطح زیر لایه باشد به سرعت و پیش از موعد، مراحل تخریب را طی می‌کند و در بهترین حالت در نهایت تجمعی از اکسید مخلوط برجا خواهد ماند زیرا که احتمال پوسته‌پوسته شدن و جدا شدن این اکسید بسیار بیشتر از باقی ماندن آن است.

آنجا که قطر اسپلت‌های مورد مطالعه در شکل (۴)، به‌طور تقریبی $40\mu\text{m}$ است می‌توان از عدم وجود خطای مذکور اطمینان حاصل کرد.

۳-۳ بررسی اتصال اسپلت‌ها

در بخش پیشین افزایش درصد فاز β پس از ۲۵ دقیقه اکسایش (جدول ۳) مشاهده شد و چرایی آن نیز بررسی گردید. علاوه بر دلایل ذکر شده در بخش قبل، نحوه اتصال اسپلت‌ها به پوشش زیرین نیز عامل موثری است. همان‌طور که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود، اتصال این اسپلت به پوشش زیرین، به‌طور مشهودی بیشتر از نمونه‌های دیگر است؛ در نتیجه:

- در دو اسپلت ۵ و ۱۸۰ دقیقه، دور تا دور اسپلت از فاز β تخلیه شده است در حالی‌که در اسپلت ۲۵

همان‌طور که از نتایج جدول برمی‌آید عدم اتصال

اسپلت به سطح زیرین باعث کاهش قابل توجه درصد فاز β می‌شود به گونه‌ای که درصد فاز β از ۲۲ درصد برای نمونه دارای اتصال به ۱۳ درصد برای نمونه فاقد اتصال کاهش می‌یابد. سطح زیرین پوشش به عنوان منبع تامین‌کننده آلومینیوم است، قطع اتصال از این منبع باعث می‌شود عنصر محافظ آلومینیوم به موجودی درون اسپلت محدود شود. به سبب حجم محدود اسپلت و نسبت بالای سطح (اکسایش) به حجم (تامین‌کننده عنصر محافظ)، تخلیه سریع اسپلت از فاز β روی می‌دهد که منجر به آسیب پذیری شدید اسپلت در برابر

- Sidhu, T.S., Agrawal, R.D., Prakash, S., Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings-a review, *Surface and Coatings Technology*, 198 (1-3) (2005) 441-446.
- Bao, Z.B., Wang, Q.M., Li, W.Z., Liu, X., Gong, J., Xiong, T.Y., Sun, C., Preparation and hot corrosion behaviour of an Al-gradient NiCoCrAlYSiB coating on a Ni-base superalloy, *Corrosion Science*, 51 (4) (2009) 860-867.
- Pettit, F., Hot Corrosion of Metals and Alloys, *Oxidation of Metals*, 76 (1) (2011) 1-21.
- Goward, G.W., Progress in coatings for gas turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998) 73-79.
- Evans, A.G., Clarke, D.R., Levi, C.G., The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (7) (2008) 1405-1419.
- Rabiei, A., Evans, A.G., Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Acta Materialia*, 48 (15) (2000) 3963-3976.
- Jiang, S.M., Xu, C.Z., Li, H.Q., Ma, J., Gong, J., Sun, C., High temperature corrosion behaviour of a gradient NiCoCrAlYSi coating I: Microstructure evolution, *Corrosion Science*, 52 (5) (2010) 1746-1752.
- Li, Y., Li, C.-J., Yang, G.-J., Xing, L.-K., Thermal fatigue behavior of thermal barrier coatings with the MCrAlY bond coats by cold spraying and low-pressure plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, 205 (7) (2010) 2225-2233.
- Mercier, D., Kaplin, C., Goodall, G., Kim, G., Brochu, M., Parameters influencing the oxidation behavior of cryomilled CoNiCrAlY, *Surface and Coatings Technology*, 205 (7) (2010) 2546-2553.
- Buršik, J., Brož, P., Popovič, J., Microstructure and phase equilibria in Ni-Al-Cr-Co alloys, *Intermetallics*, 14 (10-11) (2006) 1257-1261.
- Tang, F., Ajdelsztajn, L., Schoenung, J.M., Influence of Cryomilling on the Morphology and Composition of the Oxide Scales Formed on HVOF CoNiCrAlY Coatings, *Oxidation of Metals*, 61 (3) (2004) 219-238.
- Karaoglanli, A.C., Turk, A., Ozdemir, I., Ustel, F., Comparison of Oxidation and Thermal Shock Performance of Thermal Barrier Coatings, *Materials and Manufacturing Processes*, 30 (6) (2015) 717-723.
- Richer, P., Yandouzi, M., Beauvais, L., Jodoin, B., Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying, *Surface and Coatings Technology*, 204 (24) (2010) 3962-3974.
- Tang, F., Ajdelsztajn, L., Kim, G.E., Provenzano, V., Schoenung, J.M., Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coating, *Surface and Coatings Technology*, 185 (2-3) (2004) 228-233.
- Saeidi, S., Voisey, K.T., McCartney, D.G., The Effect of Heat Treatment on the Oxidation Behavior of HVOF and VPS CoNiCrAlY Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18 (2) (2009) 209-216.
- Chen, W.R., Degradation of a TBC with HVOF-CoNiCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 23 (5) (2014) 876-884.
- Okada, M., Vassen, R., Karger, M., Sebold, D., Mack, D., Jarligo, M. O., Bozza, F., Deposition and Oxidation of Oxide-Dispersed CoNiCrAlY Bondcoats, *Journal of Thermal Spray Technology*, 23 (1) (2014) 147-153.
- Irissou, É., Legoux, J.-G., Ryabinin, A., Jodoin, B., Moreau, C., Review on Cold Spray Process and Technology: Part I - Intellectual Property, *Journal of*

جدول ۴. نتایج تحلیل تصاویر شکل ۸ که شامل درصد فاز β موجود در اسپلت‌ها، عمق تخلیه شده از فاز β و ابعاد فاز β نسبت به نحوه اتصال اسپلت به زیرلایه است.

انحراف معيار	ابعاد فاز β (μm)	انحراف معيار	عمق تخلیه شده از β (μm)	درصد فاز β %	نحوه اتصال
۰/۷	۱/۸	۱/۷	۵/۳	۲۲/۳	با اتصال
۰/۷	۱/۷	۱/۹	۹/۵	۱۳/۸	بدون اتصال

۴- نتیجه گیری

پوشش آستری CoNiCrAlY با استفاده از تفنگ HVOF بر روی زیرلایه IN۷۳۸ پوشش داده شد و در زمان‌های کوتاه تحت اکسایش هم‌دما قرار گرفت. نتایج نشان داد که مورفولوژی پوشش به‌طور معمول از اسپلت‌های سطحی شبه‌کروی پوشیده شده است. این مورفولوژی نقش موثری در افزایش زبری سطح پوشش و در نتیجه افزایش چسبندگی پوشش رویه TBC به سطح پوشش آستری ایفا می‌کند. نتایج آزمایش‌های اکسایش نشان داد که مراحل اکسایش در اسپلت‌ها، به‌خصوص اسپلت‌های فاقد اتصال مناسب به زیرلایه، بسیار سریع‌تر از دیگر نقاط پوشش طی می‌شود، به گونه‌ای که مراحل اکسایش گذرا و تولید اکسید ناپایدار عناصر سنگین در دقایق ابتدایی اکسایش شروع می‌گردد و به سرعت به اکسایش پایدار با پوسته اکسیدی غنی از آلومینیوم تبدیل می‌شود. افزایش زمان اکسایش می‌تواند منجر به رشد پوسته اکسیدی، شیوع ترک، کندگی و رشد اکسیدهای گره‌ای مخلوط گردد. در نهایت سرعت اکسایش اسپلت‌ها آن‌چنان زیاد است، که قبل از اتمام مرحله اولیه اکسایش (فاز گذرا) در سطوح فاقد اسپلت، تخریب پوسته اکسیدی اسپلت‌ها (به‌خصوص اسپلت‌های کوچک فاقد اتصال مناسب) آغاز می‌شود.

مراجع

- Gurrappa, I., Sambasiva Rao, A., Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3016-3029.
- Gallardo, J. M., Rodríguez, J. A., Herrera, E. J., Failure of gas turbine blades, *Wear*, 252 (3-4) (2002) 264-268.

- Thermal Spray Technology, 17 (2008) 495-516.
21. Saeidi, S., Voisey, K.T., McCartney, D.G., Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (6) (2011) 1231-1243.
 22. Kumar, D., Pandey, K.N., Das, D.K., Microstructure studies of air-plasma-spray-deposited CoNiCrAlY coatings before and after thermal cyclic loading for high-temperature application, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 23 (8) (2016) 934-942.
 23. Rathod, W.S., Khanna, A.S., Rathod, R.C., Sapate, S.G., Wear and Corrosion Behavior of CoNiCrAlY Bond Coats, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series C*, 95 (3) (2014) 261-271.
 24. Wang, L., Wang, Y., Sun, X.G., He, J.Q., Pan, Z.Y., Wang, C.H., Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer La₂Zr₂O₇/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying, *Ceramics International*, 38 (5) (2012) 3595-3606.
 25. Jamali, H., Mozafarinia, R., Shoja Razavi, R., Ahmadi-Pidani, R., Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*, 38 (8) (2012) 6705-6712.
 26. Chen, W.R., Wu, X., Dudzinski, D., Influence of Thermal Cycle Frequency on the TGO Growth and Cracking Behaviors of an APS-TBC, *Journal of Thermal Spray Technology*, 21 (6) (2012) 1294-1299.
 27. Yuan, K., Lin Peng, R., Li, X.-H., Johansson, S., Wang, Y.-D., Some aspects of elemental behaviour in HVOF MCrAlY coatings in high-temperature oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 261 (2015) 86-101.
 28. Mohammadi, M., Javadpour, S., Kobayashi, A., Jenabali Jahromi, S. A., Shirvani, K., Thermal shock properties and microstructure investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi coatings on the IN738LC superalloy, *Vacuum*, 88 (2013) 124-129.
 29. Marginean, G., Utu, D., Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings, *Applied Surface Science*, 258 (20) (2012) 8307-8311.
 30. Puetz, P., Huang, X., Lima, R.S., Yang, Q., Zhao, L., Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2) (2010) 647-657.
 31. Yuan, F.H., Chen, Z.X., Huang, Z.W., Wang, Z.G., Zhu, S.J., Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bondcoats, *Corrosion Science*, 50 (6) (2008) 1608-1617.
 32. Khaled, M.M., Yilbas, B.S., Corrosion properties of HVOF-coated steel in simulated concrete pore electrolyte and concentrated chloride environments, *Surface and Coatings Technology*, 202 (3) (2007) 433-438.
 33. Yang, G.-J., Xiang, X.-D., Xing, L.-K., Li, D.-J., Li, C.-J., Li, C.-X., Isothermal Oxidation Behavior of NiCoCrAlTaY Coating Deposited by High Velocity Air-Fuel Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 21 (3) (2012) 391-399.
 34. Guo, M.H., Wang, Q.M., Gong, J., Sun, C., Huang, R. F., Wen, L.S., Oxidation and hot corrosion behavior of gradient NiCoCrAlYSiB coatings deposited by a combination of arc ion plating and magnetron sputtering techniques, *Corrosion Science*, 48 (9) (2006) 2750-2764.
 35. Choi, H., Yoon, B., Kim, H., Lee, C., Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2-3) (2002) 297-308.