

## مقایسه خواص مکانیکی پوشش‌های پلاسمایی نانو ساختار

 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

سید مهدی هاشمی، نادر پروین

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

ضیاء والفی

مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۲/۲۴ - پذیرش مقاله: ۹۷/۱۰/۱۱)

## چکیده

در این پژوهش پوشش‌های نانو ساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  از طریق فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) پاشش داده شد و متعاقب آن خواص مکانیکی آن‌ها نظیر چقرمگی شکست، سختی و استحکام چسبندگی ارزیابی و با یکدیگر مقایسه گردیدند. بدین منظور، ابتدا نانو پودرهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و YSZ از طریق ۵ ساعت آسیابکاری در آسیاب سیاره‌ای با انرژی بالا تولید شده و سپس به نسبت حجمی مشخص با یکدیگر مخلوط شدند. جهت استفاده مخلوط پودری در فرآیند پاشش پلاسمایی، پودرها به صورت آگلومره درآمده و بر زیرلایه فولادی 304L پاشش داده شدند. مطالعه ریزساختار پودرها و پوشش‌ها از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل مغناطیسی (FE-SEM) مجهز به آنالیز عنصری (EDS) و همچنین آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. آنالیزهای اشعه ایکس از پودرهای آسیاب شده و پوشش‌ها نشان داد که هیچ فاز جدیدی در حین آسیابکاری و پاشش پلاسمایی ایجاد نگردیده است. تخلخل پوشش‌ها از طریق آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌ها انجام گرفت. ارزیابی خواص مکانیکی پوشش‌ها نشان داد که هر دو پوشش دارای استحکام چسبندگی بالا در محدوده ۴۹-۴۳ مگاپاسکال بودند. اگرچه با اضافه کردن نانوذرات YSZ به پوشش اکسید کروم، سختی پوشش کاهش جزئی یافت، اما چقرمگی آن بواسطه استحاله زیرکونیای تتراگونال به میزان عمده‌ای افزایش پیدا کرد. واژه‌های کلیدی:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -YSZ، پاشش پلاسمایی، آسیابکاری، نانو، خواص مکانیکی.

## Comparison of Mechanical Properties of Nanostructured $\text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ Plasma-sprayed Coatings

Mehdi Hashemi, Nader Parvin

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Zia Valefi

Research Center Metallic Materials, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

(Received 14 May 2018, accepted 30 January 2019)

## Abstract

In this research, nanostructured  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (C) and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ (CZ) coatings were deposited using Atmospheric Plasma Spray (APS) process and subsequently their mechanical properties including fracture toughness, hardness and bonding strength were evaluated and compared with each other. For this purpose,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and YSZ nano-powders were firstly prepared by high-energy planetary ball milling and then mixed in the given volume. To use the powder mixture in the plasma spraying, the powders were agglomerated and sprayed onto a 304L steel substrate. Microstructural studies of the powders and coatings were carried out through Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) analysis. XRD patterns of the milled powders and the coatings indicated there was no newly appeared phase during the milling and plasma spraying process. Porosity of the coatings was measured using an optical microscope by image analysis of their cross-sectional images. Mechanical properties evaluation showed that both coatings have high adhesive strength in the range of 43-49 Mpa. Although the addition of YSZ nanoparticles to the chromia coating slightly decreased the coating hardness, it caused a considerable increase in the coating toughness due to the zirconia transformation toughening mechanism.

**Keywords:**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -YSZ; Plasma spray; Milling; Nano, Mechanical properties.

**E-mail of corresponding author:** mahdi.hashemi@aut.ac.ir.

مقدمه

پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS)<sup>۱</sup> یکی از روش‌های پوشش دهی است که از اواخر دهه ۵۰ میلادی تاکنون تحقیقات بسیاری روی آن صورت گرفته است. با توجه به دمای بالای پلاسمای در این فرآیند، تقریباً هر نوع ماده‌ای از جمله مواد سرامیکی و کامپوزیتی مقاوم به سایش و خوردگی را می‌توان با استفاده از این فرآیند بر زیرلایه‌های مختلف پوشش داد [۱۴-۱۷]. قیمت مناسب فرآیند به نسبت ضخامت پوشش تولیدی، سرعت بالای پوشش دهی و کیفیت مناسب پوشش ایجاد شده از مزایای فرآیند APS و از علل توسعه آن در مقایسه با دیگر فرآیندهای پوشش دهی است [۱۸].

یکی از موادی که از طریق پاشش APS بر زیرلایه‌های مختلف پوشش داده شده، اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) است. نقطه ذوب بالا (حدود ۲۴۰۰ درجه سانتیگراد) و مقاومت سایشی عالی اکسید کروم، آن را برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب ساخته است. البته چقرمگی پایین اکسید کروم، کاربرد آن را چه به صورت پوشش و چه به صورت بالک در برخی موارد محدود ساخته است [۱۹-۲۳].

اکسید زیرکونیوم (زیرکونیا،  $\text{ZrO}_2$ ) که در بسیاری از کامپوزیت‌ها بمنظور بهبود چقرمگی افزوده می‌گردد، در حالت خالص و در دمای محیط دارای ساختار مونوکلینیک است. بمنظور انجام استحاله چقرمه شدن<sup>۲</sup> ترکیب اکسید زیرکونیوم، به حضور فاز شبه پایدار<sup>۳</sup> تراگونال نیاز است و افزودن مقادیر مناسب از برخی از ترکیبات مثل  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{CeO}$  و اکسیدهای نادر خاکی می‌تواند این فاز را در دمای محیط پایدار سازند [۲۴]. در پژوهش حاضر از ذره اکسید زیرکونیوم به همراه ۸ درصد وزنی اکسید ایتریوم ( $8\text{YSZ}^4$ ) استفاده گردیده است.

مطالعات نشان داده است که انجماد سریع در فرآیند پاشش پلاسمایی موجب می‌گردد که در پوشش پلاسمایی  $\text{ZrO}_2$ -

بطورکلی سرامیک‌ها موادی ترد با انعطاف‌پذیری و چقرمگی پایین هستند. این دسته از مواد عموماً نقطه ذوب بالایی داشته و عایق‌های الکتریکی و حرارتی بشمار می‌آیند. مواد سرامیکی در برابر خوردگی مقاوم بوده و به دلیل سختی بالا و ضریب اصطکاک پایین، از گزینه‌های مناسب برای کاربردهایی هستند که نیاز به مواد با مقاومت سایشی/ خوردگی بالا وجود دارد [۱-۳].

یکی از راه‌های بهبود خواص سرامیک‌ها، کاهش اندازه دانه آن‌هاست که منجر به افزایش استحکام شکست [۴]، سختی و داکتیلیته [۵ و ۶] و همچنین بالا بردن قابلیت کاربرد سرامیک‌ها [۷] می‌شود. نانو سرامیک‌ها در مقایسه با سرامیک‌های رایج، سختی و چقرمگی بالاتر و مدول الاستیک و داکتیلیته پایین‌تر دارند [۱ و ۴ و ۸]. مساله اصلی در سرامیک‌های نانو ساختار و پوشش‌های تولیدی از آن‌ها، چقرمگی شکست پایین و تردی آن‌ها در دمای محیط و تحت تنش است که کاربرد آن‌ها را در موقعیت‌های سایشی با مشکل روبرو می‌کند [۱ و ۲ و ۷]. یکی دیگر از راه‌های بهبود چقرمگی و مقاومت به سایش سرامیک‌ها، تولید کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی از طریق افزودن ذرات تقویت‌کننده با چقرمگی و سختی بالاتر از سرامیک‌ها است [۱ و ۴ و ۹].

در بسیاری از تحقیقات پیشین، بمنظور افزایش چقرمگی، کاهش مدول الاستیسیته و مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، از ذرات YSZ به میزان ۴۰-۰ درصد حجمی در کامپوزیت استفاده شده است [۴ و ۸ و ۱۰-۱۳]. در این پژوهش، برای اولین بار از ذرات YSZ بمنظور بهبود چقرمگی پوشش‌های اکسید کروم استفاده گردیده است، لذا میزان YSZ مورد استفاده برابر با مقدار میانگین تحقیقات مشابه پیشین، یعنی ۲۰ درصد حجمی کامپوزیت در نظر گرفته شده است.

<sup>3</sup> Metastable

<sup>4</sup> Yttria-Stabilized Zirconia

<sup>1</sup> Atmospheric Plasma Spray

<sup>2</sup> Transformation-Toughening

در مقایسه با پوشش‌های رایج<sup>۲</sup> (دارای ساختار میکرو) کمتر ساخته و ریزساختار هموزن تری را ایجاد می‌کند [۳۹]، لذا پوشش‌های سرامیکی نانو ساختار تولیدی در مقایسه با پوشش‌های رایج، دارای مقاومت به سایش و فرسایش، چقرمگی، مقاومت به خوردگی، مقاومت به شوک حرارتی<sup>۳</sup> بالاتر هستند که این امر به دلیل وجود ساختار بایمودال که متشکل از مناطق ذوب کامل شده در کنار مناطق ذوب جزئی شده است و همچنین ریز سختی بالاتر ترکیب‌های نانو ساختار در پوشش‌های نانو است [۳۸-۴۱].

هدف اصلی از انجام این پژوهش بهبود چقرمگی پوشش پرکاربرد و مقاوم به سایش و خوردگی اکسید کروم از طریق افزودن ذرات چقرمه YSZ است. البته تأثیر این افزودنی بر میزان تخلخل و برخی دیگر از خواص مکانیکی پوشش اکسید کروم از جمله سختی و استحکام چسبندگی نیز بررسی گردیده است.

#### مواد و روش تحقیق

در این تحقیق بمنظور ساخت پوشش کامپوزیتی مورد نظر، از ذرات پودرهای اولیه اکسید کروم با توزیع اندازه ۲۰-۷۰ میکرون بعنوان زمینه و از ذرات YSZ با توزیع اندازه ذره ۱۰-۶۰ میکرون بعنوان تقویت کننده استفاده شده است. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی ذرات پودر اولیه را نشان می‌دهد.

$\text{Y}_2\text{O}_3$  wt% (7-8) فاز غیر تعادلی تتراگونال بدون اینکه به فاز مونوکلینیک تبدیل گردد، در دمای محیط در پوشش باقی بماند [۲۵ و ۲۶]. البته با افزایش دما و یا اعمال تنش به پوشش‌های تولیدی، بخشی از فاز تتراگونال می‌تواند به فاز مونوکلینیک تبدیل گردد. در اثر این استحاله حدود ۴ درصد افزایش حجم در ماده خواهیم داشت که این امر موجب ایجاد تنش‌های فشاری در پوشش و نوک ترک‌های موجود گردیده، در نتیجه استحکام و چقرمگی پوشش افزایش خواهد یافت [۲۷-۲۹].

البته لازم به ذکر است که در تحقیقات پیشین چقرمگی شکست 8YSZ و اکسید کروم در حالت بالک به ترتیب برابر با ۷-۱۲ و ۳/۹-۴/۴ (MPam<sup>1/2</sup>) بدست آمده‌اند که نشان از چقرمگی بالاتر YSZ در مقایسه با اکسید کروم دارد [۳۰-۳۲].

بهترین روش برای محاسبه و مقایسه چقرمگی شکست مواد ترد روش فرورونده یا IF<sup>۱</sup> است که در آن از طریق اعمال نیرو بوسیله فرورونده ویکرز و طول ترک ایجاد شده و با در نظرگیری سختی و مدول یانگ ماده چقرمگی بدست می‌آید [۴ و ۳۳ و ۳۴].

در سال‌های ۲۰۱۶ و ۲۰۱۷ میلادی تحقیق بر تولید مواد نانو ساختار و پوشش‌های نانوکامپوزیت سرامیکی یکی از زمینه‌های پرطرفدار و مورد بحث بوده است [۳۵ و ۳۶].

سریع‌ترین و ساده‌ترین روش برای ایجاد پوشش‌های نانو ساختار، استفاده از نانو پودرها است [۳۷]. از بین فرآیندهایی که از طریق آن‌ها می‌توان مواد نانو پودر و متعاقب آن نانو ساختار تولید کرد، روش آسیاکاری مکانیکی در مقیاس‌های وسیع و کاربردهای تجاری استفاده شده است [۳۸].

استفاده از پودرهای نانو ساختار در پاشش پلاسمایی، احتمال وجود عیوب ساختاری در پوشش‌های تولیدی را

<sup>۳</sup>Thermal Shock Resistance

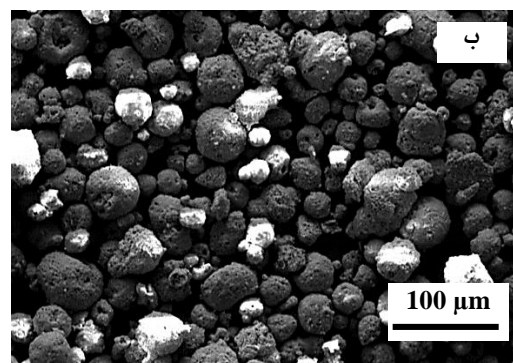
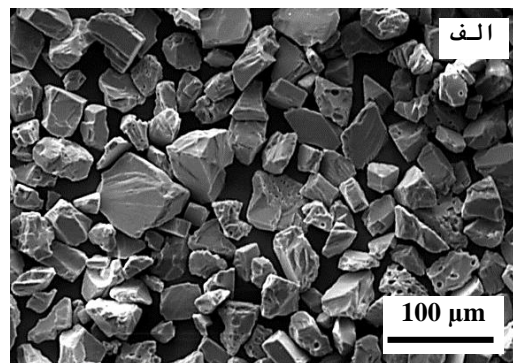
<sup>۱</sup> Indentation fracture

<sup>۲</sup> Conventional Coatings

به همراه ۲۵۰ گرم گلوله فولادی استفاده گردید. جهت انجام آسیاکاری با بازده بالاتر، بایستی در محفظه آسیاکاری ترکیبی از گلوله‌های آسیاکاری استفاده شود [۴۳]، لذا در محفظه از ترکیب گلوله‌های با قطرهای ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر و به ترتیب هرکدام به تعداد ۲۲ و ۱۲ عدد استفاده شد.

برای جلوگیری از اکسیداسیون و یا نیتراسیون پودر، عملیات آسیاکاری مکانیکی تحت اتمسفر خنثی (گاز آرگون) انجام شد. همچنین جهت جلوگیری از آگلومره شدن ذرات پودری در حین آسیاکاری، به میزان ۲٪ وزنی اسید استئاریک (به همراه ۱۰ سی‌سی الکل اتانول) بعنوان عامل کنترل فرآیند (PCA)<sup>۲</sup> نیز به پودرهای محفظه اضافه گردید.

در این پژوهش جهت دستیابی به پودرهای نانو و یا فوق‌ریز<sup>۳</sup>، آسیاکاری با ماکزیمم سرعت چرخش محفظه آسیاب که برابر با ۵۰۰ دور بر دقیقه بود، انجام شد و پودرهای اولیه، هرکدام به صورت جداگانه و به مدت ۵ ساعت آسیاب شده و پس از آن در محفظه باز شده و پودرهای آسیاب شده خارج گردیدند. برای اندازه‌گیری توزیع ذرات پودر، از یک دستگاه اندازه‌گیر توزیع اندازه ذرات (PSA)<sup>۴</sup> استفاده شد. پس از ۵ ساعت آسیاکاری پودرها، اکسید کروم خالص و مخلوط پودری با ترکیب (درصد حجمی)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ تهیه گردیدند. جهت تهیه مخلوط پودری، با در نظرگیری چگالی واقعی ذرات پودری YSZ و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  که به ترتیب برابر با ۵/۷ و ۵/۲ گرم بر سانتیمتر مکعب است، با توجه به درصدهای جرمی مورد نیاز از ذرات اولیه جهت دستیابی به ترکیب مورد نظر، پودرهای YSZ و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به ترتیب به میزان ۲۱/۴ و ۷۸/۶ گرم با یکدیگر مخلوط شده و سپس جهت استفاده در فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری به صورت آگلومره درآمدند.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پودرهای اولیه: (الف)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و (ب) YSZ.

عملیات آسیاکاری مکانیکی از طریق دستگاه آسیاب غلتشی<sup>۱</sup> مدل NARYA MPM 2\*250 انجام شد. این آسیاب از دو محفظه استوانه‌ای با حجم ۲۵۰ سی‌سی تشکیل شده که در هر محفظه تعداد زیادی گلوله قرار می‌گیرد. گلوله‌ها و محفظه از جنس فولاد سخت‌کاری شده بودند. زمان و سرعت حرکت محفظه توسط یک کنترل‌گر دیجیتالی قابل تنظیم کنترل گردید.

نسبت جرم گلوله به جرم پودر می‌بایست بین ۴۰ به ۱ تا ۵ به ۱ انتخاب شود تا انرژی لازم جهت آسیاب پودر فراهم گردد. گزارش شده است که نسبت ۱۰ به ۱ می‌تواند بهترین بازدهی را داشته باشد [۴۲]. از این رو در این تحقیق نسبت وزن گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در نظر گرفته شد بگونه‌ای که ۶۵٪ محفظه خالی باشد و در هر محفظه از ۲۵ گرم پودر

<sup>3</sup> Ultra-fine

<sup>4</sup> Particle Size Analyzer

<sup>1</sup> Tumbler

<sup>2</sup> Process Control Agent

پودرها از طریق الک‌های شماره ۱۲۰ و ۶۳۵ غربال گردیدند تا ذرات پودری با سایز بین ۲۰ تا ۱۲۵ میکرون بدست آیند. پاشش پلاسمایی اتمسفری توسط سیستم پلازما مدل F4 ساخت شرکت Sulzer Metco و با بکارگیری مخلوط‌های پودری غربال شده انجام شد. ماکزیمم توان تولیدی در مشعل پلازما برابر با ۵۵ کیلووات و ولتاژ قوس پلازما نیز روی ۵۷ ولت تنظیم شد.

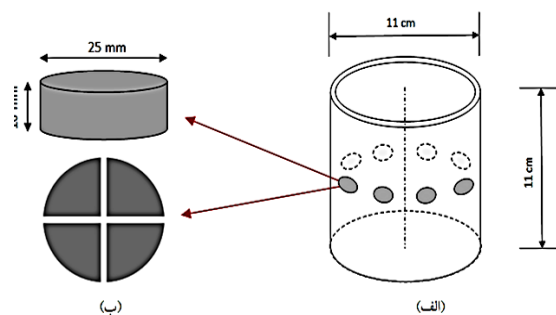
چسبندگی پوشش به زیر لایه، اساساً با اتصال مکانیکی بین سطوح صورت می‌پذیرد، لذا جهت دستیابی به یک اتصال مکانیکی مناسب و در نتیجه چسبندگی قوی پوشش، سطح تمیز شده زیر لایه باید توسط ماسه پاشی<sup>۱</sup> ناهموار شود [۴۵] و [۴۶].

جهت ایجاد زبری مناسب بر سطح زیر لایه، دقیقاً قبل از پوشش دهی، زیر لایه تحت عملیات ماسه پاشی با ماسه‌های سیلیسی قرار گرفتند و پس از آن بوسیله فشار باد و اتانول غبارزدایی شدند تا آلودگی‌هایی که مانع چسبیدن پوشش به زیر لایه می‌گردند، بطور کامل حذف گردند. پس از این عملیات، زبری متوسط نمونه‌ها ۷/۳۵ میکرومتر بود که از طریق دستگاه زبری سنج اندازه‌گیری شد.

قبل از ایجاد پوشش نهایی، یک پوشش میانی (باندکت<sup>۲</sup>) با ترکیب Ni-5%Al (Amdry 956) ایجاد گردید. شرایط پاشش‌های حرارتی صورت گرفته برای ایجاد پوشش میانی و پوشش بالایی (اصلی) در این پژوهش بطور کلی مطابق با جدول ۱ صورت گرفته است. لازم به ذکر است پاشش‌های اصلی پس از پیش‌گرم زیر لایه‌ها تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.

آزمون زبری سنجی میکرونی از طریق دستگاه مدل Mitutoyo SJ-201 برای تعیین زبری سطحی روی نمونه‌های پاشش انجام گرفت. مقدار زبری‌های

زیر لایه مورد استفاده در این پژوهش از جنس فولاد 304L و به شکل دیسک به قطر ۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر انتخاب گردیده است. این فولاد کاربردهای زیادی را در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت و گاز که قطعات نیاز به مقاومت به سایش و خوردگی بالا دارند، پیدا کرده است [۴۴]. جهت نگهداری نمونه‌های زیر لایه تهیه شده بمنظور انجام پاشش پلاسمایی، از یک نگهدارنده به شکل استوانه توخالی، با قطر ۱۱ سانتیمتر که در آن ۸ نمونه زیر لایه قرار می‌گیرند، استفاده گردید (شکل ۲).



شکل ۲. تصویر نمایی از (الف) نگهدارنده و (ب) زیر لایه‌های مورد استفاده در فرآیند پاشش پلاسمایی.

پیش از انجام پاشش پلاسمایی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پودرهای آگلومره شده گرفته شد. متعاقب آن پس از انجام پوشش دهی، جهت دستیابی به مورفولوژی سطحی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش‌ها گرفته شد، همچنین جهت دستیابی به فازهای تشکیل شده در پوشش، آنالیزهای اشعه ایکس روی پوشش‌های حاصله انجام گرفت.

بمنظور گرانول کردن پودر اکسید کروم و همچنین مخلوط پودری، هر ۵ گرم از ذرات پودر مورد نظر را با ۱ گرم چسب پلی وینیل الکل مخلوط کرده و برای مدت ۱۰ دقیقه روی گرمکن الکتریکی و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا پودرهای خشک و گرانول بدست آیند. پس از آن،

<sup>۲</sup> Bond Coat

<sup>۱</sup> Sand Blasting

سطح بالایی نمونه‌های پوشش داده شده پس از سنباده‌زنی و پولیش تحت آزمون IF و تحت نیروی ۱۰۰ کیلوگرم جهت تعیین چقرمگی پوشش‌ها قرار گرفت. نتایج بدست آمده، میانگین مقادیر شش آزمون صورت گرفته بر هر پوشش است.

جهت محاسبه چقرمگی مواد ترد فرمول‌های مختلف وجود دارند که از جمله می‌توان به فرمول Shetty اشاره کرد که در سال ۱۹۸۵ پیشنهاد گردید:

$$K_{IC} = 0.0319 \frac{P}{a.l^{1/2}}$$

که در آن  $K_{IC}$  چقرمگی شکست ماده بر حسب  $\text{MPam}^{1/2}$ ،  $P$  نیروی فرورونده به نیوتن،  $a$  نصف قطر فرورونده و  $l$  طول ترک (از مرکز اثر لوزی شکل تا نوک ترک) به متر هستند [۴۷].

بمنظور شناسایی ساختار و فازهای ذرات پودر مواد اولیه و پوشش تهیه شده از روش پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup> استفاده گردید. آزمون‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت شرکت آمریکایی Philips مدل X-PERT-MPD تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ آمپر صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش از ۲۰ تا ۱۰۰ درجه انتخاب شد.

برای محاسبه درصد تخلخل‌ها در پوشش‌های C و CZ از روش آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌ها و با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر استفاده شد. این روش بر مبنای تفاوت بین رنگ‌های مختلف و محاسبه درصد هر یک از رنگ‌ها است. این آنالیز با استفاده از نرم‌افزار MIP<sup>۴</sup> و با بکارگیری روش محاسبه Cloud<sup>۵</sup> انجام شد. تخلخل

گزارش شده، میانگین پنج اندازه‌گیری از قسمت‌های مختلف سطح نمونه‌ها است.

جدول ۱. شرایط پاشش پلاسمایی جهت پوشش‌های میانی و اصلی.

متغیرها	پوشش میانی	پوشش اصلی
شدت جریان (آمپر)	۶۰۰	۶۰۰
ولتاژ (ولت)	۵۷	۵۷
فاصله پاشش (سانتیمتر)	۱۱	۶
جریان گاز آرگون (لیتر بر دقیقه) <sup>۱</sup>	۶۵	۴۵
جریان گاز هیدروژن (لیتر بر دقیقه)	۱۰	۱۰
جریان گاز حمل‌کننده (لیتر بر دقیقه)	۳/۲	۲/۹
نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۵۱	۱۲
سرعت گردش نگهدارنده (دور بر دقیقه) <sup>۲</sup>	۱۰۰	۱۰۰
سرعت خطی <sup>۳</sup> تفنگ (میلی متر بر ثانیه)	۷	۷
تعداد پاس	۱	۲۸
ضخامت پوشش (میکرون)	۹۰-۱۱۰	۲۸۰-۳۱۰

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از آزمون سختی سنجی ویکرز و با استفاده از دستگاه سختی سنج OSK 14218-1 محصول شرکت OGAWA SEIKI CO., LTD و تحت بار ۲۰۰ گرم در سطح بالایی پوشش‌ها استفاده شد. هر سختی میانگین انجام ده آزمون در قسمت‌های مختلف نمونه‌ها است. بمنظور جلوگیری از اثر تنشی فرورونده، فاصله بین هر محل آزمون سه برابر طول لوزی ناشی از اثر فرورونده بود.

ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه از طریق آزمون کشش و بر اساس استاندارد ASTM C633 انجام گرفت بگونه‌ای که در یک فک دستگاه کشش، نمونه پوشش داده شده و در یک فک دستگاه نمونه بدون پوشش قرار داده شد که از طریق یک چسب به یکدیگر چسبانده شدند و سپس آزمون کشش اعمال گردید. استحکام چسبندگی، میانگین اعداد بدست آمده از انجام پنج آزمون بر هر نمونه است.

<sup>4</sup> Medical Image Processing

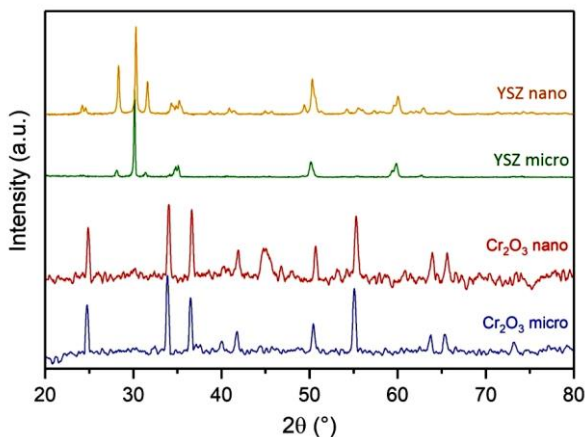
<sup>5</sup> Cloud Computing

<sup>1</sup> Standard Liter per Minute (slpm)

<sup>2</sup> Round per Minute (RPM)

<sup>3</sup> Traverse Speed

پودرها (با توجه به تولید نابجایی‌ها و دیگر عیوب شبکه) که موجب تغییر فاصله صفحات کریستالی در نقاط مختلف به میزان‌های متفاوت شده و در نتیجه پهن شدن و کاهش شدت پیک‌های XRD را بدنبال خواهند داشت. افزایش پهنای پیک‌ها و کاهش شدت آن‌ها در حین آسیاب کاری را می‌توان بعنوان معیاری برای کاهش اندازه دانه‌ها نیز در نظر گرفت [۵ و ۴۸ و ۴۹].



شکل ۳. الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه و آسیاب شده.

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودر را پس از ۵ ساعت آسیاب کاری نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، پس از آسیابکاری، شکل ذرات آسیاب شده متفاوت با شکل ذرات پودر اولیه است. ذرات درشت‌تر در این عکس‌ها، خود مجموعه‌ای از ذرات در حد نانو بوده که البته در بزرگنمایی‌های بزرگ‌تر قابل‌رؤیت هستند. برای اندازه‌گیری دقیق‌تر توزیع ذرات پودر، از یک دستگاه اندازه‌گیر توزیع ذرات (PSA)<sup>۳</sup> استفاده گردید. پس از آسیابکاری، ذرات اکسید کروم عمدتاً در محدوده ۶۰ تا ۸۰ نانومتر قرار دارند که محدوده باریکی از مقادیر ذرات نانو است. توزیع اندازه ذرات YSZ نیز بیشتر در محدوده

گزارش شده میانگین نتایج ده آنالیز تصویری از سطح پوشش‌ها است.

میکروسکوپ الکترونی گسیل مغناطیسی (FE-SEM)<sup>۱</sup> برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر و سطح بالایی و مقطع برش عرضی پوشش‌ها بکار گرفته شد. علاوه بر این، میکرو آنالیز عنصری ذرات پودر و پوشش نیز به کمک روش آنالیز توزیع انرژی پرتوایکس (EDS)<sup>۲</sup> تعیین گردید.

### یافته‌ها و بحث

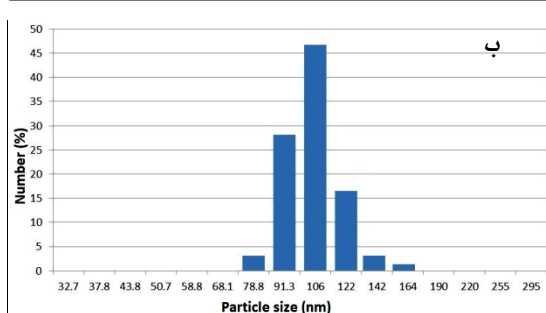
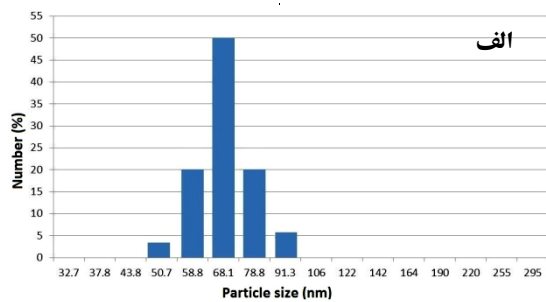
بمنظور ارزیابی تغییرات احتمالی فازی ذرات پودر اولیه در حین آسیاب کاری، نمونه‌های تهیه شده توسط پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اکسید کروم و YSZ که بعنوان پودرهای اولیه مورد استفاده قرار گرفتند، در کنار پودرهای ۵ ساعت آسیاب شده، آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است به غیر از یک پیک اضافی در زاویه ۴۵ درجه در الگوی مربوط به اکسید کروم نانو که مربوط به آهن واردشده از گلوله و یا دیواره فولادی آسیاب به درون ذرات اکسید کروم است، هیچ فاز اضافی در الگوهای پراش اشعه ایکس پودرها وجود نداشت، بنحوی که در محدوده زاویه اندازه‌گیری، تنها پیک‌های مربوط به اکسید کروم و YSZ دیده می‌شوند که این امر ناشی از عدم ایجاد فاز جدید در حین آسیابکاری است.

مهم‌ترین تفاوت الگوهای XRD پودرهای آسیاب کاری شده با الگوی XRD مخلوط پودر اولیه قبل از آسیاب کاری، در پهنای بیشتر پودرهای آسیاب شده است که این امر به دلیل ریزدانه شدن ذرات پودر است. علاوه بر این، پیک‌ها در اثر آسیاب کاری به سمت زوایای بزرگ‌تر تغییر موقعیت داده‌اند که همه این موارد نشان دهنده افزایش تنش‌های پسماند فشاری و کرنش‌های الاستیک در شبکه کریستالی

<sup>3</sup> Particle Size Analyzer

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>2</sup> Energy Dispersive X-ray Spectrometry



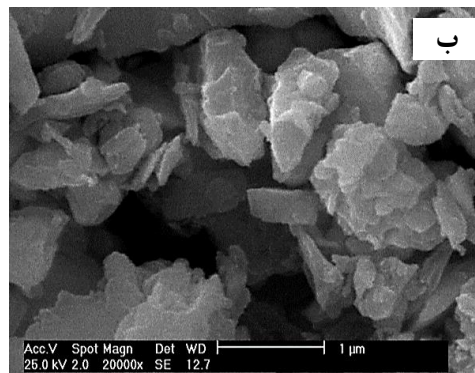
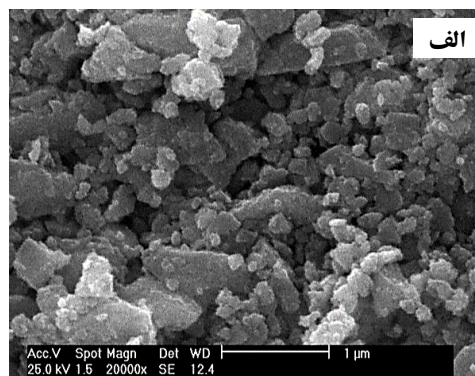
شکل ۵. توزیع اندازه ذرات پودر پس از ۵ ساعت آسیابکاری: (الف)  $Cr_2O_3$  و (ب) YSZ.

ذرات ذوب شده در فرآیند پاشش پلاسمایی در اثر برخورد با زیرلایه، سرد شده و منجمد می‌شوند و در اثر این انجماد در پوشش تنش کششی و در سطح زیرلایه تنش فشاری ایجاد می‌گردد. استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه در پاشش‌های حرارتی تابعی از زبری سطحی قبل از پاشش دهی و تنش‌های پسماند ناشی از انقباض پوشش در حین انجماد است. اگر ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه اختلاف زیادی داشته باشند، ممکن است یک پوشش ضخیم در این حالت به دلیل تنش‌های داخلی ایجاد شده به چسبندگی خوبی به زیرلایه نداشته باشد. بمنظور کاهش این تنش‌ها می‌توان از پیشگرم زیر لایه و یا انتخاب مواد پوشش با ضریب انبساط کمتر استفاده کرد [۴۱ و ۵۱ و ۵۲]. دلیل پیشگرم زیرلایه در پژوهش حاضر تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاهش تنش‌ها و جلوگیری از کنده شدن پوشش از زیرلایه بوده است.

شکل ۶ الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه و آسیابکاری شده و پوشش‌های تولیدی را نشان می‌دهد.

۹۰ تا ۱۲۰ نانومتر بدست آمد که محدوده اندازه نانو و فوق‌ریز است.

مشکل اصلی در پاشش ذرات در اندازه نانو، رسوب‌دهی این ذرات از طریق فرآیند پاشش پلاسمایی به دلیل جرم کم ذرات و جریان پذیری کم آن‌ها است. از طرف دیگر، با توجه به نرخ انجماد پایین‌تر ذرات پودر درشت‌تر، تنش‌های پسماند ایجاد شده در پوشش‌های تولیدی از این ذرات کمتر است ولی میزان تخلخل در آن‌ها در مقایسه با پوشش‌های تولید شده از ذرات نانو بیشتر است، لذا آگلومره شدن این ذرات جهت تولید آگلومره‌هایی با قطر ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون جهت استفاده در فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری اجتناب‌ناپذیر است [۱۹ و ۳۹ و ۴۰ و ۴۲ و ۵۰].

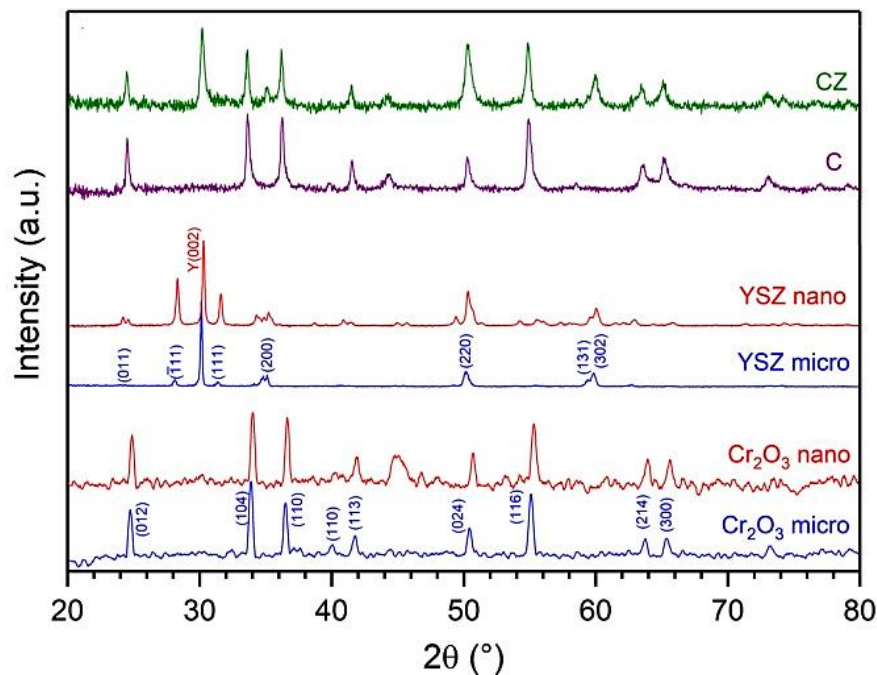


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودرهای آسیاب شده به مدت ۵ ساعت: (الف)  $Cr_2O_3$  و (ب) YSZ.



اولیه با یکدیگر در حین گذر از منطقه پلازما است. همچنین عدم انحراف پیک‌ها نیز حاکی از عدم تشکیل محلول جامد در حین پاشش است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود هیچ ترکیب جدیدی غیر از پودرهای بکارگرفته شده اولیه در پوشش‌های تولیدی دیده نشد که این واقعیت ناشی از عدم واکنش شیمیایی مواد



شکل ۶. الگوی پراش پوشش‌های CZ و C و پودرهای اولیه.

نسبت‌های استوکیومتری و ترکیب شیمیایی آن‌ها تغییر نمی‌دهد [۵۳].

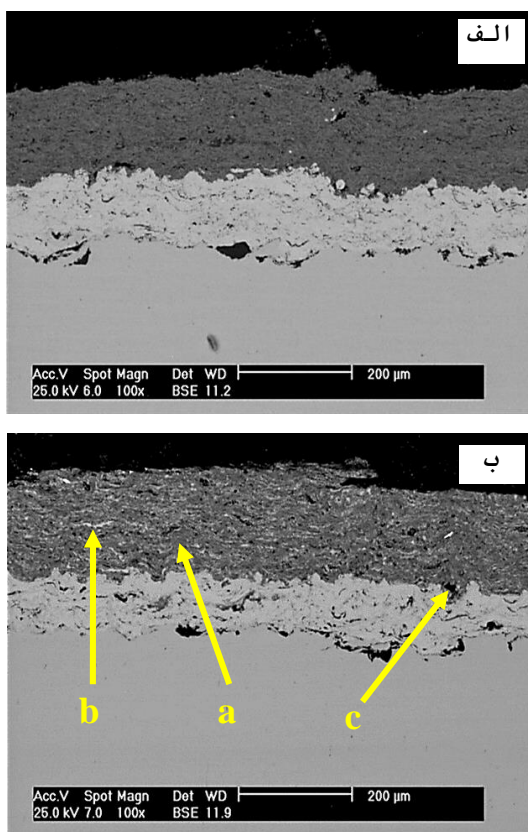
با مقایسه الگوهای پراش پوشش‌های C و CZ مشاهده می‌گردد که در الگوی پراش پوشش CZ، پیک‌های صفحات کریستالی ذرات YSZ در زوایای  $30^\circ$ ،  $35^\circ$  و  $60^\circ$  (به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۲۰۰) و (۳۰۲))، به پوشش C اضافه شده است. همچنین مشاهده می‌گردد که پیک‌های پوشش‌های تولیدی در مقایسه با پودرهای آسیا شده، پهن‌تر شده‌اند که این واقعیت مربوط به آمورف شدن و ریزدانه شدن بیشتر ذرات پودر به دلیل انجماد سریع حاصل از برخورد ذرات ذوب شده پودر به زیرلایه است.

با توجه به این‌که ذرات پودر نانو که آگلومره شده‌اند خود دارای تخلخل هستند، لذا پوشش تولیدی از آن‌ها نیز متخلخل خواهد بود. اگر منطقه ذوب کامل شده در پوشش بگونه‌ای باشد که نتواند بدرستی در اطراف ذرات ذوب نشده یا ذوب جزئی شده قرار بگیرد، ساختار پوشش متخلخل خواهد بود ولی اگر پاشش پلاسمایی با پارامترهای درست انجام گیرد بگونه‌ای که نفوذ در سطح ذرات بدرستی و کامل انجام گیرد، پوشش‌های متراکم، با تخلخل بسیار پایین و خواص مکانیکی عالی و منحصربفرد بدست خواهد آمد [۳۸ و ۳۹].

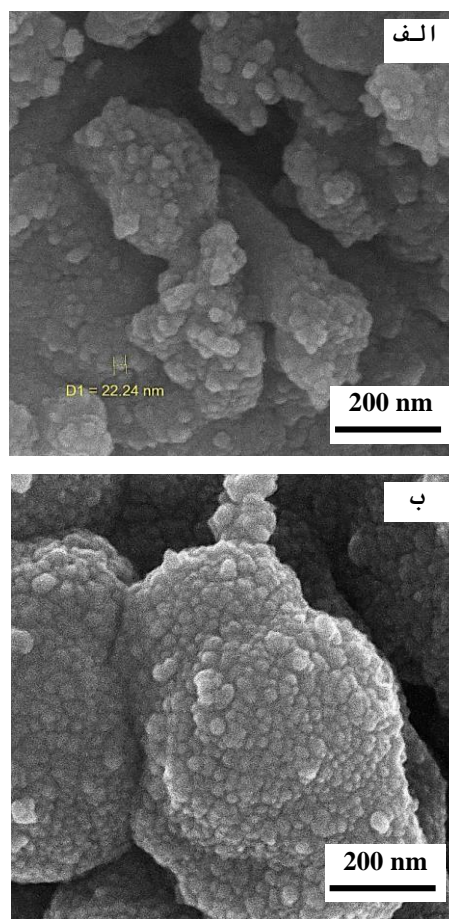
تحقیقات پیشین نیز نشان داده است که اگرچه اکسیژن موجود در فرآیند APS ممکن است کمی نسبت‌های کروم و اکسیژن موجود در اکسید کروم را تغییر دهد اما

همان‌گونه که در شکل ۷ آشکار است ذرات پودر نانو پس از پاشش تشکیل پوشش‌هایی با ذرات با ابعاد نانو را داده‌اند بگونه‌ای که هر ذره میکرو، خود از تجمع هزاران ذره نانو تشکیل شده است. با دقت در شکل ۸ متوجه خواهیم شد که در پوشش CZ سه ناحیه بارنگ‌های سفید، خاکستری و مشکی دیده می‌شوند که بطور نسبتاً همگن در کل پوشش توزیع شده‌اند. در بین مناطق خلل و فرج‌های میکروسکوپی دیده می‌شود. جهت فلش‌ها در شکل ۸ (ب) نواحی مختلف را نشان می‌دهد.

از طریق آنالیز ویلیامسون- هال<sup>۱</sup> و با استفاده از پیک‌های صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰) و (۱۱۶)، اندازه دانه فازهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در پوشش‌های C و CZ به ترتیب برابر با  $53/8$  و  $58/1$  نانومتر بدست آمدند. همچنین با بکارگیری رابطه دبای- شرر<sup>۲</sup> و پیک صفحه (۲۰۰)، اندازه دانه فاز YSZ موجود در پوشش CZ برابر با ۳۱ نانومتر بدست آمد. در نهایت پوشش‌ها از لحاظ مورفولوژی سطح رویی و سطح مقطع تحت ارزیابی قرار گرفتند. تصاویر مربوطه به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ آمده است.



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های (الف) C و (ب) CZ.



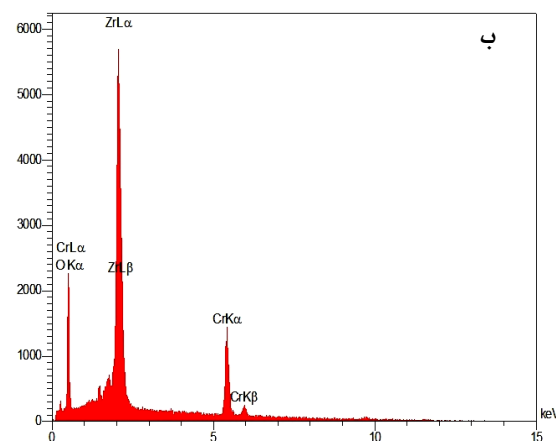
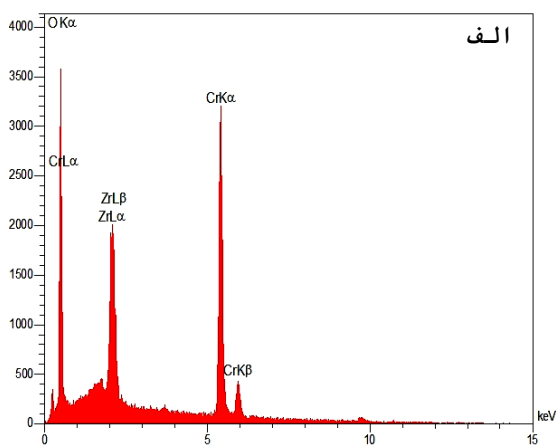
شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل مغناطیسی از مورفولوژی پوشش‌های: (الف) C و (ب) CZ.

شکل ۹ آنالیز عنصری نواحی تشکیل شده در پوشش پلاسمایی CZ (مناطق a و b در شکل ۸ (ب)) را نشان

<sup>2</sup> Debye-Scherrer Equation

<sup>1</sup> Williamson-Hall Analysis

و بیشتر ذوب خواهند شد. برعکس، در مواد با هدایت حرارتی پایین‌تر گرادیان‌های دمایی بیشتری ایجاد شده که موجب شوک و تنش‌های حرارتی در حین ذوب و انجماد مواد می‌گردند [۸]. تحقیقات پیشین نشان داده است که هدایت حرارتی ذرات پودری اکسید کروم بالاتر از YSZ است [۵۶-۵۸]؛ بنابراین با در نظرگیری هدایت حرارتی بالاتر اکسید کروم، دمای آن‌ها در مقایسه با ذرات YSZ بیشتر افزایش پیدا خواهد کرد.



شکل ۹. آنالیز عنصری از فازهای (الف)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (منطقه a در شکل ۸ (ب)) و (ب) YSZ (منطقه b در شکل ۸ (ب)) در پوشش CZ.

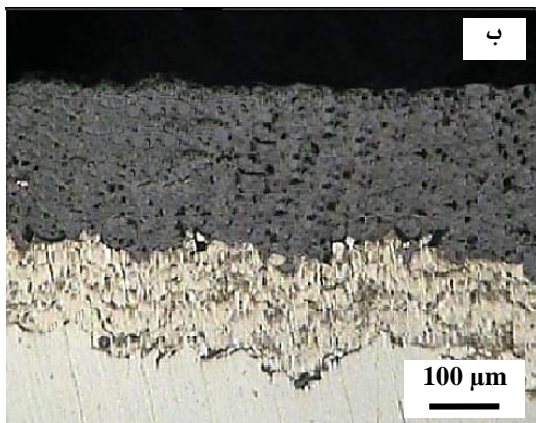
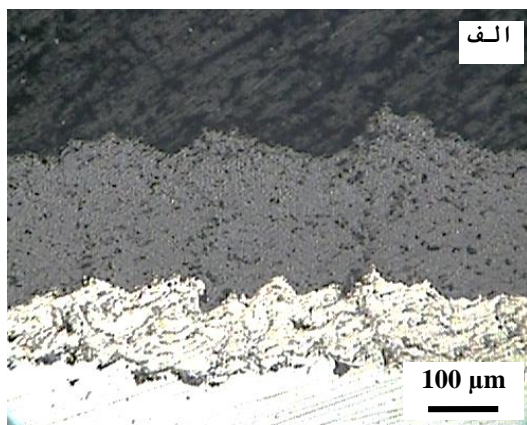
دمای ذوب زیرکونیا حدود  $4000^\circ\text{C}$  بیشتر از اکسید کروم است. از طرف دیگر، با افزودن YSZ به پوشش اکسید کروم، به علت دمای ذوب بیشتر آن نسبت به زمینه، درجه

می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است در آنالیز هر منطقه حضور تمام عناصر مشهود است که این امر به دلیل عمق نفوذ ۱-۲ میکرون اشعه ایکس در آنالیز مربوطه و دریافت اطلاعات عنصری از خود ذره نانو و نواحی اطراف آن است [۵۴].

شکل ۹ الف، آنالیز عنصری از منطقه خاکستری (a) را نشان می‌دهد. با توجه به این‌که این منطقه از درصد بالایی کروم تشکیل شده است، لذا به نظر می‌رسد این منطقه شامل اکسید کروم است. این ناحیه درصد بالایی از پوشش را بخود اختصاص داده است، بنحوی‌که می‌توان گفت این ناحیه زمینه اصلی پوشش را تشکیل داده و بقیه فازها در داخل این ناحیه بطور نسبتاً همگن توزیع شده‌اند. شکل ۹ ب، شامل آنالیز عنصری منطقه سفید (b) است. افزایش درصد زیرکونیوم در این مناطق، گویای تشکیل فاز YSZ است. این منطقه در زمینه ناحیه روشن توزیع شده است. مناطق مشکی‌رنگ در تصاویر SEM نیز به حفرات و تخلخل‌های ایجاد شده در پوشش‌های پلاسمایی مربوط است. منشأ این تخلخل‌ها می‌تواند ذرات ذوب نشده و یا ذوب جزئی شده‌ای باشند که در هنگام رسوب‌دهی و تشکیل پوشش نتوانسته‌اند فضاهای خالی اطراف خود را پر کنند. از طرفی تخلخل‌ها ممکن است به علت گرم شدن بیش از حد و تبخیر ذرات بسیار ریز در اثر دمای بالای شعله پلاسما و یا محبوس شدن حباب‌های هوا در حین پاشش، بوجود آمده باشند.

دما و سرعت حرکت ذرات پودر پس از گذر از ناحیه پلاسما، بر میزان اسپلت‌های تشکیل شده در پوشش تأثیر دارند [۵۵]. هرچه هدایت حرارتی ذراتی که در معرض پلاسما قرار می‌گیرند بیشتر باشد، دمای متوسط آن‌ها پس از قرارگیری در معرض حرارت بیشتر و گرادیان دمایی در آن ذرات کمتر خواهد بود. در حقیقت ذرات با هدایت حرارتی بالاتر می‌توانند حرارت بیشتری در خود نگه داشته

نسبت به ذرات YSZ نیز می‌تواند عامل سختی پوشش C در مقایسه با پوشش CZ باشد.



شکل ۱۰. تصاویر میکروسکوپ نوری مورفولوژی‌های سطح مقطع پوشش‌های (الف) C و (ب) CZ.

نانو سرامیک‌ها در مقایسه با سرامیک‌های رایج سختی و چقرمگی بالاتر و مدول الاستیک و داکتیلیته پایین‌تر دارند. البته در برخی موارد، به دلیل وجود تخلخل‌های بالا در پوشش‌های نانو، مقادیر سختی در پوشش‌های تولیدی، برابر و یا در مواردی حتی کمتر از پوشش‌های رایج آن‌ها است [۴].

مقادیر مقاومت به گسترش ترک و چقرمگی شکست پوشش‌های تولیدی با بکارگیری فرمول Shetty و مطابق با جدول ۲ محاسبه گردید. در شکل ۱۱ تصاویر حاصل از

پهن شونده‌گی اسپلت‌ها کمتر شده، لذا پوشش حاوی YSZ باید تخلخل بیشتری داشته باشد. این با نتیجه بدست آمده از تخلخل‌سنجی به روش آنالیز تصویر مطابقت دارد. برای محاسبه درصد تخلخل‌ها در پوشش‌های C و CZ از روش آنالیز تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۱۰) و با استفاده از نرم‌افزار  $\text{MIP}^1$  و با بکارگیری روش محاسبه  $\text{Cloud}^2$  استفاده شد. میانگین درصد تخلخل پوشش‌های C و CZ به ترتیب  $8/7 \pm 2/2$  و  $10/2 \pm 2/7$  درصد بدست آمد که نشان می‌دهد نمونه حاوی ذرات YSZ دارای تخلخل بالاتری است.

یکی از راه‌های مؤثر در بهبود کیفیت ریزساختار، انتخاب ذرات پودر اولیه با اندازه مناسب است بنحوی که استفاده از ذرات با متوسط اندازه کوچک‌تر، اندازه متوسط تخلخل‌ها را ناشی از کاهش نقص چیده شدن اسپلت‌ها، حبس گاز و ذرات ذوب نشده، کاهش می‌دهد؛ بنابراین در پاشش پلاسمایی پودرهای نانو امکان دستیابی به پوشش متراکم تسهیل می‌شود. پاشش پلاسمای سرامیک‌ها نشان می‌دهد که در بیشتر سرامیک‌های با دمای ذوب بالا، دستیابی به یک پوشش متراکم با تخلخل کم دشوار است [۵۹]؛ بنابراین یکی از دستاوردهای این تحقیق، دستیابی به درصد تخلخل‌های کمتر به دلیل استفاده از پودرهای اولیه نانو است.

مقادیر سختی پوشش‌ها از طریق آزمون سختی سنجی ویکرز و با اعمال نیروی ۲۰۰ گرم برای پوشش‌های C و CZ به ترتیب برابر با ۸۲۳ و ۷۹۹ ویکرز بدست آمدند. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد سختی پوشش اکسید کروم پس از افزودن مقادیر YSZ کاهش یافته است که آن را می‌توان به سختی پایین YSZ در مقایسه با سختی ذره اکسید کروم مربوط دانست. از طرفی هدایت حرارتی بالاتر ذرات اکسید کروم [۵۶ و ۵۸] و در نتیجه انجماد سریع‌تر آن‌ها

<sup>2</sup> Cloud computing

<sup>1</sup> Medical Image Processing

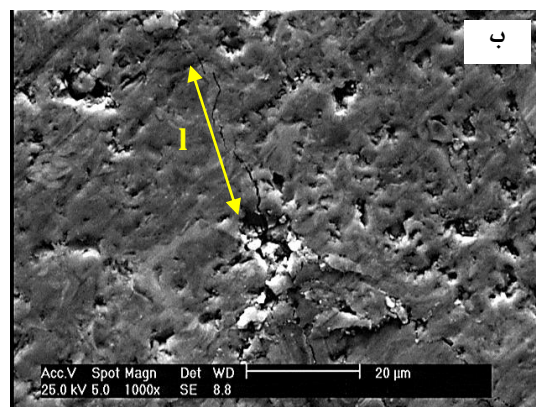
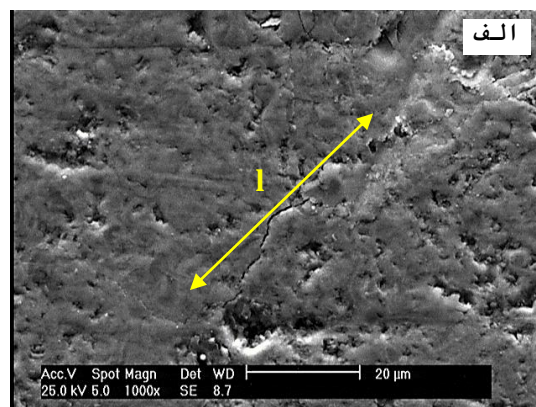
مطالعات پیشین نشان داده است که در پاشش پلاسمایی زیرکونیا (و یا پوشش‌های حاوی زیرکونیا)، فاز غیر تعادلی زیرکونیا (تتراگونال (T)) به دلیل انجماد سریع بدون تبدیل شدن به فاز زیرکونیا (مونوکلینیک (M)) در پوشش باقی می‌ماند. با افزایش دما و یا اعمال تنش به پوشش، استحاله مارتنزیتی  $T \rightarrow M$  که با ۴ درصد افزایش حجم همراه است رخ می‌دهد، لذا موجب می‌گردد که تنش‌های فشاری در نواحی اطراف ترک در پوشش ایجاد شوند. این تنش‌های فشاری از رشد ترک‌های موجود در پوشش ممانعت به عمل آورده و در نتیجه چقرمگی پوشش را افزایش می‌دهند [۶۰] و [۶۱].

چقرمگی ذاتی ذرات اکسید کروم و YSZ به ترتیب برابر با  $4/4 - 3/9$  و  $12 - 7$  MPam<sup>1/2</sup> هستند. با توجه به این که تخلخل پوشش CZ بیشتر از پوشش C است، لذا بخشی از افزایش چقرمگی پوشش CZ در مقایسه با پوشش C نیز می‌تواند مربوط به افزودن ذره چقرمه تر YSZ به پوشش اکسید کروم و همچنین تخلخل بیشتر در پوشش CZ باشد. هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر شود، مقادیر تنش تسلیم در نرخ کرنش ثابت افزایش خواهد یافت. در ذرات کوچک‌تر به دلیل زیاد شدن تعداد ذرات، میزان تنش وارده بر هر ذره کمتر شده و در نتیجه شکست آن‌ها سخت‌تر است. از طرف دیگر، چون ذرات سرامیکی ذاتاً ذرات سختی هستند، اثر استحکام دهی با کاهش اندازه ذرات، افزایش می‌یابد. پس جهت حصول استحکام بالا و چقرمگی شکست خوب، بایستی از ذرات با اندازه کوچک‌تر استفاده گردد [۶۲]، لذا انتظار می‌رود که چقرمگی پوشش‌های تولیدی نیز در مقایسه با پوشش‌های میکرو تولیدی از این روش بیشتر باشد. از طرفی با مقایسه چقرمگی ذرات پودر اولیه ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{YSZ}$ )، انتظار می‌رود که چقرمگی پوشش CZ بالاتر از پوشش C باشد که نتایج نیز مؤید این موضوع است.

آزمون فرورونده ویکرز در سطح رویی پوشش‌ها بمنظور ارزیابی چقرمگی پوشش‌های C و CZ آورده شده است. فلش‌ها در تصاویر، طول ترک (l) را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد پس از افزودن YSZ به پوشش اکسید کروم، چقرمگی آن از  $11/06$  به  $13/81$  (MPam<sup>1/2</sup>) افزایش پیدا کرده است که در نتیجه تا حدود ۲۵ درصد افزایش داشته است.

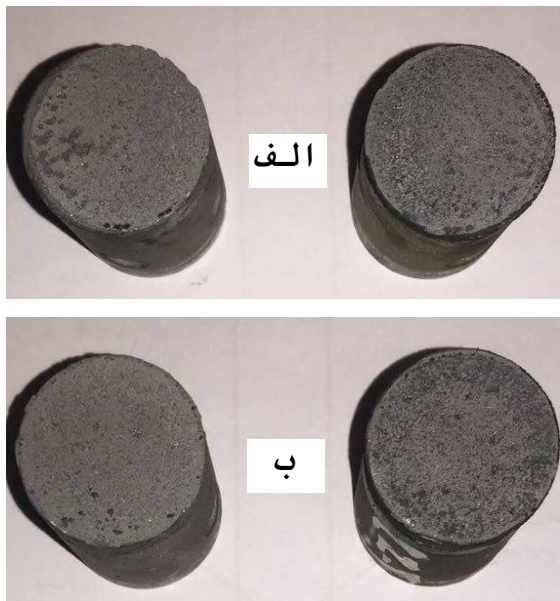
جدول ۲. چقرمگی شکست پوشش‌های پلاسمایی.

پوشش	a (mm)	l (mm)	C (mm)	چقرمگی شکست (MPam <sup>1/2</sup> )
C	$4.00 \pm 0.2$	$0.52 \pm 0.2$	$4.52 \pm 0.4$	$11.06 \pm 0.27$
CZ	$4.02 \pm 0.2$	$0.33 \pm 0.2$	$4.35 \pm 0.4$	$13.81 \pm 0.51$



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از اثر فرورونده ویکرز در آزمون چقرمگی برای پوشش‌های (الف) C و (ب) CZ.

شده دارای استحکام چسبندگی بسیار بالایی هستند. استحکام چسبندگی بالاتر پوشش C را می‌توان به نقطه ذوب پایین‌تر اکسید کروم و تخلخل کمتر پوشش در مقایسه با پوشش دیگر نسبت داد.



شکل ۱۲. تصاویر سطح مقطع شکست نمونه‌ها در آزمون استحکام چسبندگی: (الف) C و (ب) CZ.

جدول ۳. میانگین استحکام چسبندگی پوشش‌ها (مگا پاسکال).

پوشش	آزمون ۱	آزمون ۲	آزمون ۳	آزمون ۴	آزمون ۵	میانگین
C	۵۳	۴۸	۴۵	۵۱	۴۹	۴۹±۴
CZ	۳۸	۴۸	۴۴	۴۵	۳۹	۴۳±۵

تفاوت در ضریب‌های انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه موجب ایجاد تنش‌های پسماند در حین پوشش دهی و همچنین بارگذاری‌ها خواهد شد. زمانی که مقادیر تنش‌های پسماند از میزان استحکام کششی پوشش بالاتر روند، ایجاد ترک و شکست پوشش و یا جدایش پوشش از زیرلایه<sup>۳</sup> در مرز پوشش و زیر لایه رخ خواهد داد، لذا می‌توان نتیجه

تاکنون چندین مؤلف در تحقیقات خود نشان داده‌اند که ذرات ذوب جزئی شده موجود در ساختار پوشش‌ها، بعنوان مانعی در جهت رشد و حرکت ترک‌ها عمل کرده و چقرمگی پوشش را افزایش می‌دهند [۳۹ و ۶۳]. با توجه به نقطه ذوب بالاتر YSZ نسبت به اکسید کروم و هدایت حرارتی پایین‌تر YSZ در مقایسه با اکسید کروم، حجم ذرات ذوب جزئی شده در پوشش CZ بالاتر از پوشش C خواهد بود، لذا از دیگر دلایل چقرمگی بالاتر پوشش CZ در مقایسه با پوشش C می‌توان به میزان بیشتر ذرات ذوب جزئی شده و مقادیر تخلخل پوشش CZ نسبت به پوشش C نیز اشاره کرد.

شکست در آزمون استحکام چسبندگی می‌تواند از نوع شکست پیوستگی<sup>۱</sup> یا چسبندگی<sup>۲</sup> باشد. یک شکست چسبندگی زمانی اتفاق می‌افتد که تمامی پوشش از زیرلایه جدا گردد. یک شکست چسبندگی کامل به دلیل ناهمواری‌های سطح زیرلایه، بندرت اتفاق می‌افتد. در این حالت شکست در نواحی نزدیک به فصل مشترک پوشش به زیرلایه اتفاق می‌افتد و در سطح شکست مناطق خالی از پوشش مشاهده می‌گردد. اگر شکست بطور کامل در پوشش اتفاق بیفتد یک شکست از نوع پیوستگی است. تنشی که در آن تنش، پوشش دچار شکست می‌گردد، استحکام چسبندگی پوشش است [۵۲].

شکل ۱۲ تصاویر سطح شکست نمونه‌های C و CZ را در آزمون استحکام چسبندگی نشان می‌دهد. با توجه به این‌که شکست در فصل مشترک پوشش- زیرلایه رخ داد، لذا استحکام بدست‌آمده استحکام چسبندگی پوشش‌های تولیدی است.

نتایج آزمون استحکام چسبندگی اعمال شده بر هر دو ترکیب مطابق با جدول ۳ بدست آمده است. اعداد استحکام بدست آمده نشان داده‌اند که پوشش‌های پلاسمایی ایجاد

<sup>3</sup> Delamination Effect

<sup>1</sup> Cohesive Failure

<sup>2</sup> Adhesive Failure

۴- بر اساس نتایج آزمون چقرمگی شکست، اضافه کردن مقادیر YSZ به پوشش C، چقرمگی پوشش را از ۱۱/۰۶ به ۱۳/۸۱ (MPam<sup>1/2</sup>) افزایش داد.

#### مراجع

1. B. Basu and K. Balani, *Advanced Structural Ceramics*, 1st ed., Wiley-American Ceramic Society, (2011).
2. L. L. Mishnaevsky, *Three-dimensional numerical testing of microstructures of particle reinforced composites*, Acta Mater., 52 (2004) 4177–4188.
3. M.M. El Rayes, H.S. Abdo and K.A. Khalil, *Review paper: Erosion - Corrosion of Cermet Coating*, J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 1117–1137.
4. R. Banerjee and I. Manna, *Ceramic Nanocomposites*, Woodhead Publishing, 2013.
5. E.I. C. Suryanarayana, T. Klassen, *Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying*, Mater. Sci., 46 (2011) 6301–6315.
6. J. Karch and R. Birringer, *Ceramics ductile at low temperature*, Nature, 330 (1987) 556–558.
7. W.M. Rainforth, *The wear behaviour of oxide ceramics-A Review*, Mater. Sci., 39 (2004) 6705–6721.
8. B. Cantor, F.P.E. Dunne and I.C. Stone, *Metal and Ceramic Matrix Composites*, 1st ed., CRC Press, (2003).
9. M. Aliofkhaezrai, *Anti-Abrasive Nanocoatings Current and future applications*, chapter 19, Woodhead Publishing in Materials, (2015).
10. N. Krishnamurthy and M.S. Perashanthareddy, *A Study of Parameters Affecting Wear Resistance of Alumina and Ytria Stabilized Zirconia Composite Coatings on Al-6061 Substrate*, Int. Sch. Res. Not., 2012 (2012) 13 pages.
11. J.O. Berghaus, J.G. Legoux, *Mechanical and Thermal Transport Properties of Suspension Thermal-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings*, Therm. Spray Technol., 17 (2008) 91–104.
12. J. Lin, Y. Huang and H. Jaung, *Damage resistance, R-curve behavior and toughening mechanisms of ZrB<sub>2</sub>-based composites with SiC whiskers and ZrO<sub>2</sub> fibers*, Ceram. Int., 41 (2015) 2690–2698.
13. L. Chen, Y. Wang and H. Shen, *Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of BN-ZrO<sub>2</sub>-SiC composites*, Mater. Sci. Eng., 590 (2014) 346–351.
14. O. Knotek, *Thermal Spraying and Detonation Gun Processes*, William Andrew Publishing, Chapter 3, New York, 2000.

گرفت که چسبندگی زیر لایه و پوشش بیشتر متأثر از تنش‌های پسماند ایجاد شده در فصل مشترک پوشش و زیر لایه است [۶۴]. در پوشش‌های تولید شده در این پژوهش نیز سعی گردید تا ضخامت پوشش‌ها در حد مطلوبی نگه داشته شود بگونه‌ای که مجموع تنش‌های پسماند از استحکام کششی پوشش بیشتر نگردد. مطالعات پیشین نشان داده که با توجه به چقرمگی بالاتر پوشش‌های نانو ساختار در فصل مشترک پوشش / زیر لایه، استحکام چسبندگی این پوشش‌ها نیز در مقایسه با چسبندگی پوشش‌های رایج به زیر لایه، بیشتر است که این امر نیز به دلیل استحکام بالای مناطق متراکم نانو ساختار در فصل مشترک است که مانع گسترش ترک در فصل مشترک می‌گردد [۳۹].

#### نتیجه‌گیری

نانوپودرهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و YSZ از طریق ۵ ساعت آسیابکاری در آسیاب سیاره‌ای با انرژی بالا تولید شدند. سپس پودرهای آگلومره با ترکیب‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20YSZ تهیه شده و بر سطح زیر لایه فولادی ضدزنگ 304L از طریق پاشش پلاسمایی اتمسفری پوشش داده شدند. نتایج حاصل از پژوهش به شرح زیر است:

- ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نشان دادند که هیچ فاز جدیدی در حین آسیابکاری و همچنین پاشش ذرات آگلومره ایجاد نگردیده است.
- ۲- مطالعات ریزساختاری و آنالیز تصویری نشان داد که با افزودن YSZ به پوشش اکسید کروم، درصد تخلخل از ۸/۷ به ۱۰/۲ افزایش می‌یابد.
- ۳- نتایج آزمون چسبندگی نشان داد که پوشش‌های پلاسمایی تولید شده استحکام چسبندگی بالایی در حدود ۴۳-۴۹ مگا پاسکال دارند.

- and Ceramic Composites, Ceramics International, 29 (2003) 777–784.
31. M. Kutz, *Handbook of Materials Selection*, Chap. 2, 2002 John Wiley & Sons, Inc., New York
  32. G.A. Gogotsi, *Fracture Toughness Studies on V-Notched Ceramic Specimens*, Strength of Materials, 32 (2000) 81-85.
  33. A. Nastik, A. Merati and M. Bielawski, *Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC Armor*, Mater. Sci. Technol., 31 (2015) 773–783.
  34. K. Strecker, S. Ribeiro and N. Hoffmann, *Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method*, Mater. Res., 8 (2005) 121–124.
  35. I. Adamovich, *The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology*, Phys. D Appl. Phys., 50 (2017) 1–46.
  36. A. Vardelle, *The 2016 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology*, Therm. Spray Technol., 25 (2016) 1376-1440.
  37. M. Gell, E.H. Jordan and Y.H. Sohn, *Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings*, Surf. Coatings Technol., 146 (2001) 48–54.
  38. P.D. and P. Chawla Vikas, Sidhu Buta Singh, S., *Performance of Plasma Sprayed Nanostructured and Conventional Coatings*, F Aust. Ceram. Soc. 44 (2008) 56–62.
  39. R.S. Lima and B.R. Marple, *Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review*, Therm. Spray Technol., 16 (2007) 40–63.
  40. D. Ghosh, A.K. Shukla and H. Roy, *Nano Structured Plasma Spray Coating for Wear and High Temperature Corrosion Resistance Applications*, Inst. Eng. 95 (2014) 57–64.
  41. N.B. Dahotre. and S. Nayak, *Nanocoatings for engine application*, Surf. Coatings Technol., 194 (2005) 58–67.
  42. R.F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications*, 1st ed., William Andrew, (2000).
  43. H. Ghayour, M. Abdellahi and M. Bahmanpour, *Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study*, Powder Technology, 291 (2016) 7–13.
  44. A. Davoodi, M. Pakshir, and M. Babaiee, *A comparative  $\text{H}_2\text{S}$  corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media*, Corrosion Science, 53 (2011) 399–408.
  45. V. Belashchenko and M. Dratwinski, *Thermal Spraying for Power Generation Components*, 1st
  15. E.F. Wank, B. Wielage and G. Reisel, T. Grund, *Performance of Thermal Spray Coating under Dry Abrasive Wear Conditions*, 4th Int. Conf. Coatings. (2011).
  16. A. Vardelle, Ch. Moreau and N.J. Themelis, *A Perspective on Plasma Spray Technology*, Plasma Chem Plasma Process., 35 (2015) 491–509.
  17. G. Bolelli, V. Cannillo and L. Lusvardi, *Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings*, Wear., 261 (2006) 1298–1315.
  18. J.R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, (2004).
  19. A. Cellard, V. Garnier, and G. Fantozzi, *Wear Resistance of Chromium Oxide Nanostructured Coatings*, Ceram. Int., 35 (2009) 913–916.
  20. Y. Sert and N. Toplan, *Tribological behavior of a plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating*, Mater. Tehnol., 47 (2013) 181–184.
  21. M. Szafarska and J. Iwaszko and, *Laser Remelting Treatment of Plasma-Sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Oxide Coatings*, Arch. Metall. Mater., 57 (2012) 215–221.
  22. J.H. Ouyang and S. Sasaki, *Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramic coatings*, Wear, 249 (2001) 56–66.
  23. P. Ctibor, I. Pis and J. Kotlan, *Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$* , Therm. Spray Technol., 22 (2013) 1163–1169.
  24. J.J. Swab, *Role of Oxide Additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications*, Elsevier Science Publisher BV, 2001.
  25. S.T. Aruna, N. Balaji and K.S. Rajam, *Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria*, Mater. Charact., 62 (2011) 697–705.
  26. A.N. Khan, J. Lu and H. Liao, *Heat treatment of thermal barrier coatings*, Mater. Sci. Eng., 359 (2003) 129–136.
  27. G. Witz, V. Shklover, and W. Steurer, *Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 2935–2940.
  28. N. Zhang. and M.A. Zaeem, *Competing Mechanisms between Dislocation and Phase Transformation in Plastic Deformation of Single Crystalline Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Nanopillars*, Acta Mater., 120 (2016) 337–347.
  29. O. Roberts, A.J.G. Lunt, and S. Ying, *A study of phase transformation at the surface of a zirconia ceramic*, in: Proc. World Congr. Eng. 2014 Vol II, 2014.
  30. G.A. Gogotsi, *Fracture Toughness of Ceramics*



- porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coatings Technol.*, 190 (2005) 98–109.
60. O. Roberts, A.J.G. Lunt, S. Ying, T. Sui, N. Baimpas, I.P. Dolbnya, M. Parkes, D. Dini, S.M. Kreyenin, T.K. Neo, and A.M. Korsunsky, *A Study of Phase Transformation at the Surface of a Zirconia Ceramic*, in: *Proc. World Congr. Eng. 2014 Vol II*, 2014, London, UK.
61. N. Zhang and M.A. Zaeem, *Competing Mechanisms between Dislocation and Phase Transformation in Plastic Deformation of Single Crystalline Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Nanopillars*, *Acta Mater.*, 120 (2016) 337–347.
62. D.L. Zhang, J. Liang and J. Wu, *Processing  $\text{Ti}_3\text{Al-SiC}$  nanocomposites using high energy mechanical milling*, *Mater. Sci. Eng.*, 375–377 (2004) 911–916.
63. V.P. Singh, A. Sil and R. Jayaganthan, *Wear of Plasma Sprayed Conventional and Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Based Coatings*, *Trans. Indian Inst. Met.*, 65 (2012) 1–12.
64. M. Buchmann, R. Gadow and J. Tabelion, *Experimental and Numerical residual Stress Analysis of Layer Coated Composites*, *Mat. Sci. Eng. A*, 288 (2000) 154-159.
- ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
46. M.K. Singla, H. Singh and V. Chawla, *Thermal Sprayed CNT Reinforced Nanocomposite Coatings – A Review*, *Miner. Mater. Charact. Eng.*, 10 (2011) 717–726.
47. D.K. Shetty, I.G. Wright, and P.N. Mincer, *Indentation fracture of WC-Co cermets*, *Journal of Materials Science*, 20 (1985) 1873-1882.
48. M. Toozandehjani, K.A. Matori, F. Ostovan, S. Abdul Aziz, and M.S. Mamat, *Effect of Milling Time on the Microstructure, Physical and Mechanical Properties of Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanocomposite Synthesized by Ball Milling and Powder Metallurgy*, *Materials (Basel)*, 10 (2017) 1-17.
49. J.B. Rao, G.J. Catherin, I.N. Murthy, D.V. Rao, and B.N. Raju, *Production of Nano Structured Silicon Carbide by High Energy Ball Milling*, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 3 (4) (2011) 82-88.
50. Sh. Dong, B. Song and B. Hansz, *Microstructure and properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating deposited by plasma spraying and dry-ice blasting*, *Surf. Coatings Technol.*, 225 (2013) 58–65.
51. C.P. Bergmann and J. Vicenzi, *Protection Against Erosive Wear Using Thermal Sprayed Cermet: A Review*, Springer, 2011.
52. A. Vencl, S. Arostegui, and G. Favaro, *Evaluation of adhesion/cohesion bond strength of the thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections*, *Tribology International*, 44 (2011) 1281–1288.
53. M. Harju, T. Mantyla, K. Vaha-Heikkila, *Water adsorption on plasma sprayed transition metal oxides*, *Appl. Surf. Sci.*, 249 (2005) 115–126.
54. F. Onoue, K. Tsuji, *X-Ray Elemental Imaging in Depth by Combination of FE-SEM-EDS and Glow Discharge Sputtering*, *ISIJ Int.*, 53 (2013) 1939–1942.
55. W. Chi, S. Sampath and H. Wang, *Ambient and high-temperature thermal conductivity of thermal sprayed coatings*, *Therm. Spray Technol.*, 15 (2006) 773–778.
56. K. W. Schlichting, N.P. Padture and P.G. Klemens, *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*, *Mater. Sci.*, 36 (2001) 3003–3010.
57. R.G. Munro, *Material Properties of a Sintered  $\alpha$ -SiC*, *Phys. Chem. Ref. Data.*, 26 (2009) 1195.
58. E.M. García, *Optimizing the sintering of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -nano powders for HVOF applications*, Carlos III de Madrid, (2012).
59. J. Zhang and V. Desai, *Evaluation of thickness*,