



بررسی اثر دمای زیرلایه بر استحکام چسبندگی پوشش های EB-PVD NiCrAlY با استفاده از آزمون خراش

سید حجت اله حسینی^۱، محمد رضا ابراهیمی فردوئی^۲

^۱. پژوهشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران (دکتری مهندسی مواد)

^۲. پژوهشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران (کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

چکیده

یکی از روش های اعمال پوشش های MCrAlY که مورد توجه بسیاری قرار گرفته است، استفاده از فرآیند EB-PVD است. از مزایای این روش می توان به عدم وجود اکسید داخلی در رسوب اعمالی و در نتیجه بهبود خواص دما بالای آن اشاره کرد. یکی از خواصی که در مورد چنین پوشش هایی باید مورد بررسی قرار گیرد، چسبندگی آن ها به زیرلایه است. در این مقاله اثر دمای زیرلایه (حین رسوب دهی) بر استحکام چسبندگی پوشش از طریق آزمون خراش مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که افزایش دمای زیرلایه از 380°C به 480°C و 580°C به ترتیب سبب افزایش نیروی بحرانی از $40/8\text{ N}$ به $78/2\text{ N}$ و 81 N می شود که نشان دهنده بهبود استحکام چسبندگی پوشش با افزایش دمای زیرلایه است. پوشش ایجاد شده در دمای زیرلایه 700°C دارای بیشترین تنش پسماند فشاری و کمترین مقدار سختی است که سبب افزایش استحکام چسبندگی آن نسبت به سایر دماهای زیرلایه می شود.

واژه های کلیدی: آزمون چسبندگی خراش، EB-PVD، NiCrAlY، دمای زیرلایه

^۱. Mr.Ebrahimi.f@Gmail.com

مقدمه

پوشش‌های سد حرارتی به علت افزایش بازدهی موتورهای توربین گازی از توجه بالایی در صنایع مختلف از جمله تولید الکتروسیته و هوافضا برخوردار هستند [۱ و ۲]. این پوشش‌ها به صورت دو لایه شامل لایه اتصال و لایه سرامیکی عایق حرارت می‌باشند. لایه اتصال از جنس $M\text{CrAlY}$ (که M می‌تواند Ni ، Co یا Ni+Co باشد) بوده و به منظور محافظت از زیرلایه در برابر اکسیداسیون و همچنین بهبود چسبندگی بین سوپرآلیاژ و لایه سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳-۱]. برای اعمال پوشش‌های اتصال از روش‌های مختلفی مانند پاشش حرارتی (VPS ، HVOF ، APS)، رسوب الکتروفوریتیک (EPD) و رسوب فیزیکی بخار (PVD) و به طور خاص رسوب فیزیکی بخار به کمک پرتو الکترونی (EB-PVD) استفاده می‌شود [۵]. روش EB-PVD به طور معمول برای رسوب YSZ به عنوان عایق حرارت استفاده می‌شود، اما در سال‌های اخیر برای ایجاد پوشش‌های با کیفیت بهتر، از این روش جهت رسوب لایه اتصال استفاده شده است [۲]. از مزایای این روش می‌توان به عدم وجود اکسید داخلی در رسوب اعمالی و در نتیجه بهبود اکسیداسیون دمای بالا و خوردگی داغ آن اشاره کرد [۲]. یکی از پارامترهای مهم در رسوب این پوشش‌ها، چسبندگی آن‌ها به زیرلایه می‌باشد که توسط پارامترهای فرآیندی و آماده سازی سطح زیرلایه تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از جمله پارامترهای فرآیندی که تأثیر به سزایی بر استحکام چسبندگی دارد، دمای زیرلایه حین رسوب می‌باشد. تأثیر دمای زیرلایه بر تغییر ریزساختار پوشش و دانسیته آن است. اثر دمای زیرلایه بر ریزساختار پوشش توسط نمودار تورنتون تشریح شده است [۶ و ۷]. در نمودار تورنتون تغییرات ساختار پوشش با تغییرات دمای سطح زیرلایه نمایش داده شده است (شکل ۱) [۶].

با توجه به این نمودار، مشاهده می‌شود که افزایش دمای زیرلایه، سبب ضخیم شدن ستون‌ها و در نهایت سبب دانه‌ای شدن ریزساختار می‌شود. علت این تغییر ساختار با دمای زیرلایه، افزایش دامنه حرکت اتم‌های رسوب یافته بر روی زیرلایه است [۷]. با توجه به اهمیت پارامتر چسبندگی بر دوام و کیفیت پوشش‌های روکشی NiCrAlY ، روش‌های متعددی جهت ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه به وجود آمده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های خمش چهار نقطه‌ای، اثر دندان‌گذاری، شوک لیزری، آزمون خراش و غیره اشاره کرد [۸]. یکی از مهمترین نکاتی که در انتخاب روش آزمون جهت ارزیابی استحکام چسبندگی بایستی مورد توجه قرار گیرد، میزان تکرار پذیری و کمی بودن آن است. بهترین این آزمون‌ها به لحاظ تکرار پذیری و کمی بودن، آزمون چسبندگی خراش می‌باشد [۸-۱۱]. با توجه به سابقه کوتاه اعمال پوشش‌های NiCrAlY با استفاده از روش EB-PVD ، بررسی چسبندگی این پوشش‌ها با استفاده از آزمون خراش تا کنون مورد بررسی محققین کمی قرار گرفته است [۱۲]. در این مقاله به بررسی اثر دمای زیرلایه (حین رسوب‌دهی) بر استحکام چسبندگی پوشش $\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{11}\text{Al}_{10.3}\text{Y}$ با استفاده از آزمون خراش پرداخته خواهد شد.

مواد و روش تحقیق

برای رسوب‌دهی لایه $Ni_{20}Cr_{11}Al_{10.3}Y$ از روش رسوب فیزیکی بخار به کمک پرتو الکترونی (EB-PVD) استفاده شد. برای انجام این کار از یک دستگاه EB-PVD دارای تفنگ الکترونی با توان ۳ KW استفاده شد. عمل پوشش‌دهی با استفاده از مواد اولیه تهیه شده به کمک ذوب القایی تحت خلأ (VIM) و در محفظه‌ای با مقدار خلأ $10^{-5} \times 4$ mbar انجام شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در محفظه پولیش شده و به صورت آلتراسونیک شستشو داده شدند. گرم کردن سطح زیرلایه با استفاده از المنت‌های حرارتی انجام گردید. پس از آن که زیرلایه‌ها به دمای مناسب رسیدند، رسوب‌دهی پوشش با تاباندن پرتو الکترونی به سطح آلیاژ موجود در منبع تبخیر آغاز گردید. بخار حاصله با عبور از فضای چشمه تبخیر تا زیرلایه، بر روی زیرلایه از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل Inconel738LC رسوب یافته است. ضخامت پوشش بدست آمده تقریباً برابر با $25 \pm 1 \mu m$ است. فرآیند پوشش‌دهی بر روی زیرلایه با دماهای $380^\circ C$ ، $480^\circ C$ ، $580^\circ C$ و $700^\circ C$ انجام گردید. انتخاب این دماها براساس دیاگرام ساختار-منطقه تورنتن با نسبت‌های T/T_m برابر $0/4$ ، $0/47$ ، $0/54$ و $0/62$ است که مناطق مختلف ساختاری را در بر می‌گیرد.

به منظور بررسی استحکام چسبندگی پوشش از آزمون خراش با حالت نیروی پیوسته مطابق با استاندارد ASTM C1624، استفاده شد. در ابتدای آزمون برای استقرار کامل فرورونده بر روی سطح پوشش، پیش‌نیروی ۱۰N به فرورونده وارد گردید. سایر پارامترهای آزمون خراش در جدول ۱ درج شده است. در این آزمون به منظور تعیین مکانیزم تخریب از مشاهدات میکروسکوپی و جهت تعیین نیروی بحرانی از نمودار تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب نیروی عمودی استفاده شد. مشاهدات میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ نوری و در بزرگ‌نمایی‌های ۵۰ و ۲۰۰ انجام گرفت. نیروی بحرانی نیز براساس تغییر شیب نمودار ضریب اصطکاک بر حسب نیروی عمودی، تعیین گردید. به منظور بررسی سختی پوشش در دماهای مختلف زیرلایه از آنالیز میکروسختی و یکرز استفاده شد. اندازه‌گیری سختی با نیروی ۲۰۰g صورت گرفت. برای اندازه‌گیری میزان تنش پسماند از آنالیز X-ray در محدوده زاویه 120 الی 140 درجه استفاده گردید. پس از آن با توجه به جابجایی پیک، شدت ماکرو تنش‌ها، اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

نیروی بحرانی بدست آمده از آزمون خراش در دماهای مختلف زیرلایه، در شکل ۲ نشان داده شده است. نیروی بحرانی مربوط به دمای $700^\circ C$ ، به علت مکانیزم متفاوت تخریب پوشش نسبت به سایر دماهای مورد بررسی، در نمودار شکل ۲ نشان داده نشده است. مکانیزم‌های تخریب پوشش در طول خط خراش برای دماهای مختلف زیرلایه در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. مکانیزم شکست پوشش در خط خراش، برای دماهای $380^\circ C$ ، $480^\circ C$ و $580^\circ C$ به صورت ترک تنش کششی (ترک‌های عمود بر مسیر خراش و در پشت فرو رونده) و برای دمای $700^\circ C$ به صورت تغییر شکل پلاستیک است. بنابراین با توجه به متفاوت بودن مکانیزم تخریب در دمای

700°C امکان مقایسه نیروی بحرانی بدست آمده در این دما با سایر دماهای مورد بررسی وجود ندارد. در نتیجه ابتدا به بررسی استحکام چسبندگی پوشش در دماهای زیرلایه 380°C ، 480°C و 580°C پرداخته شده و در ادامه استحکام چسبندگی پوشش حاصل از دمای زیرلایه 700°C مورد بررسی قرار خواهد گرفت. با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که کمترین نیروی بحرانی مربوط به دمای 380°C می باشد. پوشش ایجاد شده در این دما دارای ترک های عمودی فراوان در داخل پوشش است که بیانگر عدم تشکیل پیوندهای اتمی مناسب در داخل پوشش و همچنین فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه بوده و با سهولت از سطح پوشش کنده می شود. ترک های داخل پوشش در دمای زیرلایه 380°C ، در شکل ۴ با علامت پیکان نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز پرتو X (شکل ۵) پوشش حاصله در دمای زیرلایه 380°C نسبت به سایر دماهای مورد بررسی دارای پیک با پهنای بیشتری نسبت به سایر دماهای مورد بررسی است که بیانگر نواقص بیشتر آن است. این نواقص به دلیل عدم تحرک کافی اتم ها در این دما و کوانچ شدن آن ها روی سطح زیرلایه به وجود آمده اند.

افزایش دمای زیرلایه به 480°C و 580°C ، سبب افزایش نیروی بحرانی به $78/2\text{ N}$ و 81 N می شود. افزایش شدید نیروی بحرانی در این دو دما نسبت به دمای 380°C ، به دلیل افزایش مناسب دامنه حرکت اتم ها و در نتیجه قرار گرفتن در مکان های با پایداری بیشتر، است. یافتن موقعیت های دارای کمترین انرژی، سبب ایجاد پیوندهای مستحکم تری بین پوشش و زیرلایه می گردد. از اینرو افزایش دما سبب افزایش استحکام چسبندگی پوشش می شود. همچنین افزایش دما سبب تغییر ریزساختار و در نتیجه تغییر خواص مکانیکی پوشش و نیروی بحرانی بدست آمده از آزمون خراش نیز می شود. افزایش دامنه حرکت اتم ها بر اثر افزایش دما، سبب بهبود ریزساختار مطابق با نمودار تورنتون می شود. بر اساس این نمودار (شکل ۱) افزایش دما سبب انتقال ریزساختار از حالت ستون های نازک به ستون های پهن تر و در نهایت ساختار دانه ای شکل می شود. به طور نمونه تصاویر ریزساختار در دو دمای 700°C و 480°C در شکل ۶ نشان داده شده است. اگرچه تأثیر دمای زیرلایه بر ریزساختار به طور کمی توسط تورنتون ارائه شده است، اما لازم به یادآوری است که چنین بحث هایی به صورت کیفی بوده و لازم است برای هر پوششی به طور دقیق محدوده های دمایی مورد بررسی قرار گرفته و تعیین شود. این تغییر ریزساختار سبب تغییر سختی پوشش حاصله می گردد. نتایج بدست آمده از سختی سنجی پوشش ها در جدول ۲ درج شده است. با توجه به نتایج سختی سنجی مشاهده می شود که با افزایش دما، میزان سختی پوشش کاهش پیدا کرده است. علت کاهش سختی پوشش با دما به کاهش میزان نواقص (به خصوص نابجایی ها) در پوشش و همچنین افزایش اندازه دانه بر می گردد. با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که سختی در دو دمای 480°C و 580°C نسبت به دمای 380°C کاهش پیدا کرده است. این کاهش سختی سبب افزایش تغییر شکل پلاستیک پوشش حین ایجاد خراش و در نتیجه افزایش انرژی لازم جهت تخریب پوشش می باشد. اما سختی های بدست آمده برای دو دمای 480°C و 580°C دارای اختلاف کمتری نسبت به سایر دماها می باشد که مؤید اختلاف کم نیروی بحرانی بدست آمده در این دو دمای زیرلایه نسبت به سایر دماهای مورد بررسی است.

یکی دیگر از پارامترهای مهم و تأثیر گذار بر اندازه نیروی بحرانی، میزان تنش پسماند در پوشش است. نتایج مربوط به اندازه گیری تنش پسماند در پوشش های حاصله در دماهای مختلف زیرلایه، در جدول ۳ نشان داده شده است. این نتایج بر اساس پیک های حاصل از نتایج آنالیز پرتو X که در شکل ۵ نشان داده شده، بدست آمده است.

امکان اندازه گیری تنش پسماند مربوط به دمای زیرلایه 380°C به علت پهن شدن بیش از اندازه پیک و در نتیجه عدم تشخیص صحیح پیک نسبت به زمینه، وجود نداشت. در سایر دماهای مورد بررسی افزایش دمای زیرلایه سبب افزایش میزان تنش پسماند در پوشش شده است. این تنش ها به دلیل اختلاف ضرایب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه به وجود آمده اند. ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه به ترتیب برابر $8/6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ و $11/5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ می باشد [۱۳]. به دلیل کوچک تر بودن ضریب انبساط حرارتی پوشش نسبت به زیرلایه، تنش های پسماند به وجود آمده به صورت فشاری هستند. بنابراین افزایش تنش فشاری ناشی از افزایش دمای زیرلایه، سبب افزایش استحکام چسبندگی پوشش می شود.

در دمای زیرلایه 700°C پوشش حاصل بیشترین تنش پسماند فشاری (جدول ۳) و کمترین مقدار سختی (جدول ۲) را دارد. سختی کم این پوشش به دلیل ریز ساختار دانه ای (شکل ۶) و ساختار کریستالی با نواقص کمتر آن نسبت به سایر دماهای مورد بررسی است. از اینرو مکانیزم تخریب ایجاد شده در این پوشش تنها به صورت تغییر فرم پلاستیک می باشد (شکل ۳) و امکان مقایسه نیروی بحرانی بدست آمده برای آن با سایر دماهای مورد بررسی نیست. اما با توجه به تغییر فرم پلاستیک بیشتر آن نسبت به سایر دماهای مورد بررسی، انرژی تخریب بیشتری برای تخریب فصل مشترک نیاز می باشد. همچنین تنش پسماند فشاری در این دما نسبت به سایر دماهای مورد بررسی بیشتر می باشد که نشان دهنده استحکام چسبندگی بیشتر آن است.

نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی اثر دمای زیرلایه بر استحکام چسبندگی پوشش Ni20Cr11Al0.5Y حاصل از فرآیند EB-PVD با استفاده از آزمون خراش پرداخته شد. نتایج بدست آمده از این بررسی به صورت خلاصه عبارت است از:

(۱) افزایش دمای زیرلایه از 380°C به 580°C سبب افزایش دامنه حرکتی اتم های رسوب یافته شده و در نتیجه سبب قرار گرفتن اتم ها در مکان هایی با انرژی کم تری و پایداری بیشتر می شود. قرار گرفتن اتم ها در این مکان ها سبب بهبود پیوند اتم های پوشش و زیرلایه شده و در نتیجه سبب افزایش نیروی بحرانی از $40/1\text{N}$ به 81N می شود.

(۲) افزایش دمای زیرلایه از 380°C به 580°C سبب کاهش سختی پوشش از 627HV به $480/6\text{HV}$ می شود. کاهش سختی همراه با تغییر شکل پلاستیک آسان تر پوشش است. افزایش تغییر شکل پلاستیک

سبب افزایش انرژی لازم جهت تخریب پوشش و در نتیجه افزایش استحکام چسبندگی پوشش می-گردد.

(۳) افزایش دمای زیرلایه از 480°C به 580°C و 700°C سبب افزایش تنش پسماند فشاری از 127 Mpa - به 138 Mpa - و 158 Mpa - شده و در نتیجه سبب بهبود استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه می-شود.

(۴) بیشترین مقدار استحکام چسبندگی برای دمای زیرلایه 700°C پیش بینی می-شود. در این دما پوشش حاصله دارای کمترین سختی ($261/6$) و بیشترین تنش فشاری (158 Mpa -) می-باشد که سبب افزایش استحکام چسبندگی آن نسبت به سایر دماهای زیرلایه می-شود.

مراجع

1. S. H. Hosseini, S. Rastegari, and S. Mirdamadi, "Investigating the transition time reduction in evaporation of NiCrAlY using EB-PVD," *Surf. Eng.*, 30, 7, 2014, 511–515.
2. S. H. Hosseini, S. Mirdamadi, and S. Rastegari, "Investigating efficiency of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diffusion barrier layer in oxidation of EB-PVD NiCrAlY coatings," *Surf. Eng.*, 31, 2015, 146–155.
3. N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," *Science.*, 296, 5566, 2002, 280–284.
4. Y. H. Sohn, J. H. Kim, E. H. Jordan, and M. Gell, "Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms," *Surf. Coatings Technol.*, 146, 2001, 70–78.
5. Acers((American Ceramics Society), *Progress in Thermal Barrier Coatings*. 2009.
6. P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 1998, 2858–2869.
7. H. Rahmani, S. Rastegari, and S. Mirdamadi, "Effective parameters on microstructure and properties of EB-PVD NiCrAlY coating," *Surf. Eng.*, vol. 31, no. 2, pp. 156–165, 2015.
8. K. M. Dyrda, "Adhesion Characterization of Hard Ceramic Coatings by the Scratch Test", 2000
9. S. J. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surf. Coatings Technol.*, 50, 1991, 25–32.
10. S. J. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribol. Int.*, 30, 1997, 491–498.
11. S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. R. Pace, and J. Valli, "The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: the importance of frictional drag," *Surf. Coatings Technol.*, 36, 1988, 503–517.
12. Z. Li, S. Qian, and W. Wang, "Influence of superalloy substrate roughness on adhesion and oxidation behavior of magnetron-sputtered NiCoCrAlY coatings," *Applied Surface Science*, 257, 2011, 10414-10420.
13. A. Hesnawi, H. Li, Z. Zhou, S. Gong, "Isothermal Oxidation Behaviour of EB-PVD MCrAlY Bond Coat", *Vacuum*, 81, 2007, 947–952.

جدول ۱: پارامترهای آزمون خراش جهت بررسی استحکام چسبندگی پوشش Ni20Cr11Al0.3Y

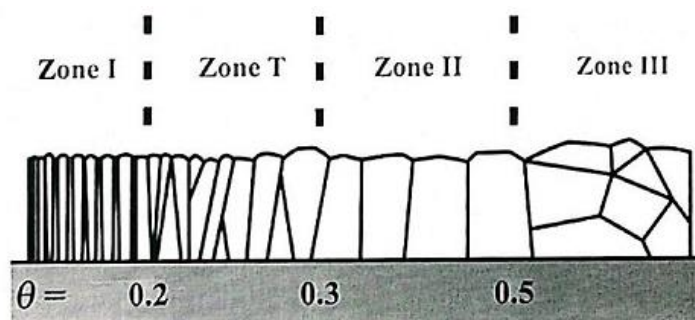
مقدار	پارامتر
۲۰۰ μm	قطر فرورونده
۰/۱۳ mm/s	سرعت حرکت فرورونده
۸ mm	طول خراش

جدول ۲: مقادیر سختی پوشش‌ها در دماهای مختلف زیرلایه

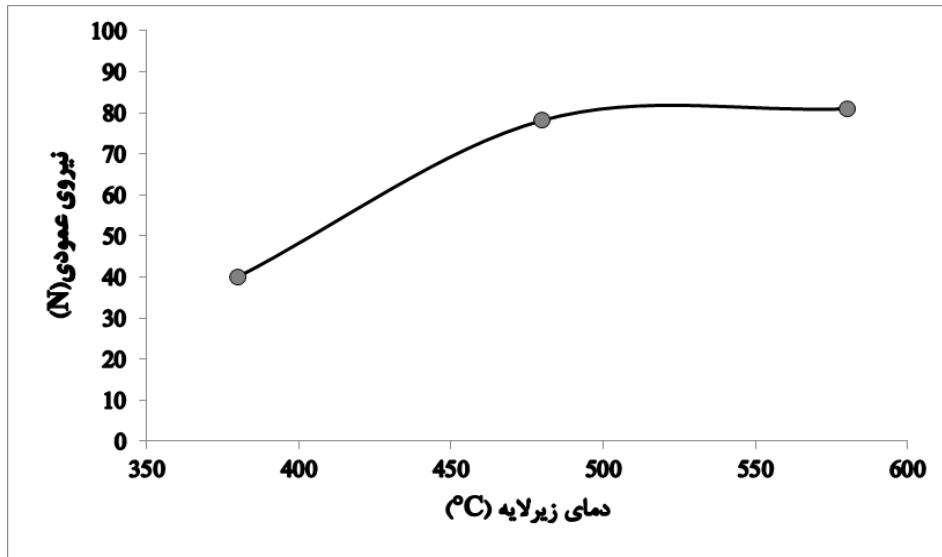
دمای زیرلایه (°C)	سختی (HV)
۳۸۰	۶۲۷
۴۸۰	۵۱۸
۵۸۰	۴۸۰/۶
۷۰۰	۲۶۱/۶

جدول ۳: مقادیر تنش پسماند پوشش‌ها در دماهای مختلف زیرلایه

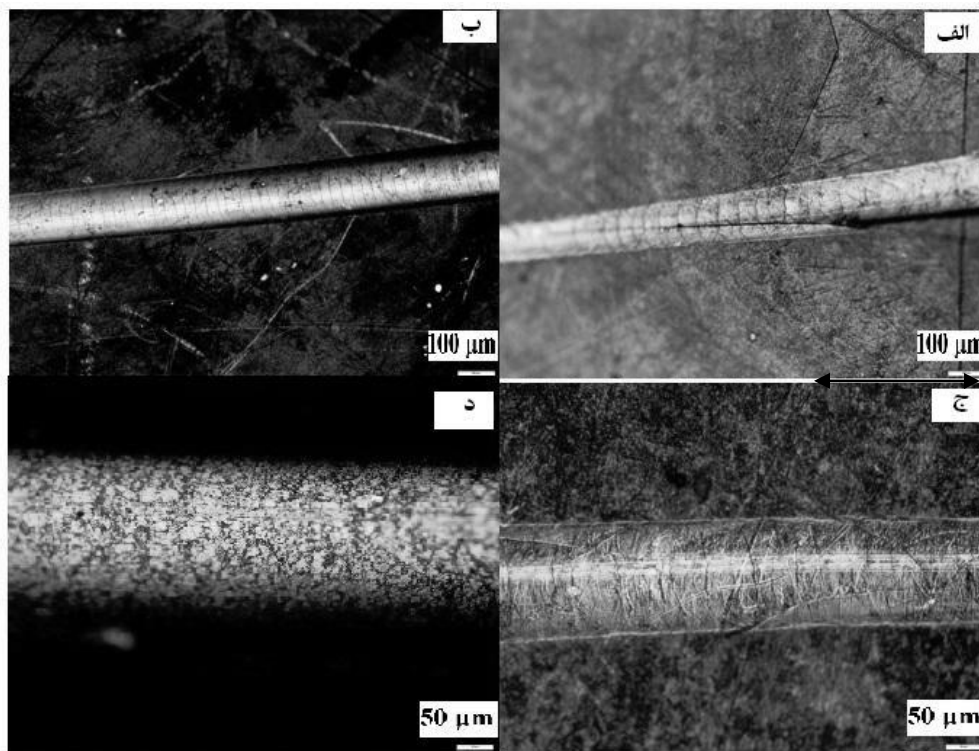
دمای زیرلایه (°C)	تنش پسماند (MPa)
۴۸۰	-۱۲۷
۵۸۰	-۱۳۸
۷۰۰	-۱۵۸/۳



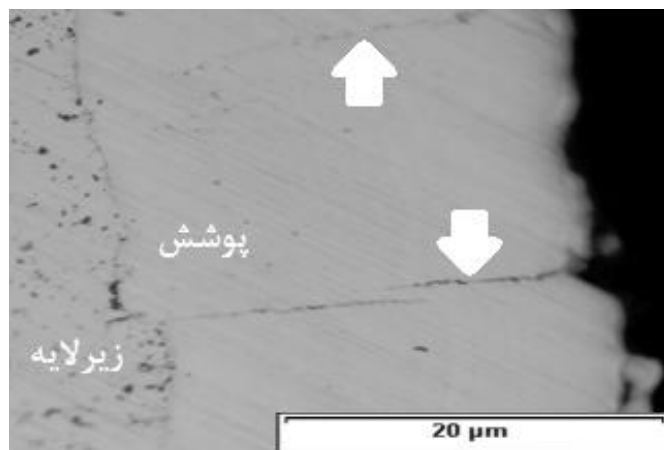
شکل ۱: نواحی مختلف ساختاری در پوشش ایجاد شده به روش رسوب فیزیکی از فاز بخار؛ مدل تورنتون؛ $\theta = T/T_m$ [۷].



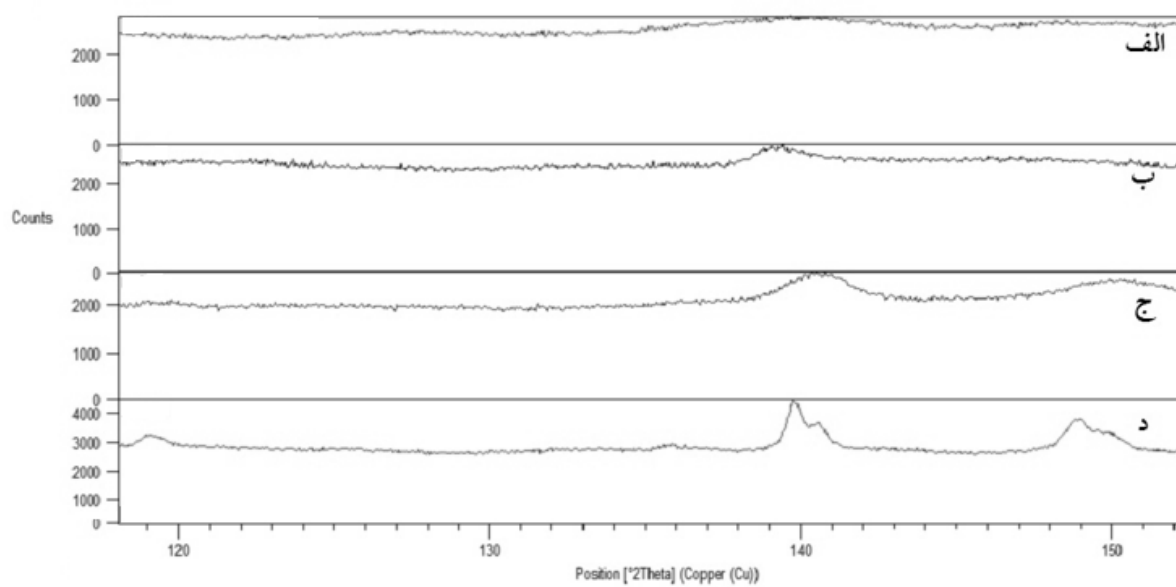
شکل ۲: تغییرات نیروی عمودی بدست آمده از آزمون خراش برای دماهای مختلف زیرلایه



شکل ۳: تصاویر متالوگرافی ایجاد شده از محل خراش آزمون چسبندگی خراش در دماهای زیرلایه متفاوت (الف) ۳۸ °C (ب) ۴۸ °C (ج) ۵۸ °C (د) ۷۰ °C (جهت خراش با علامت پیکان مشخص گردیده است)

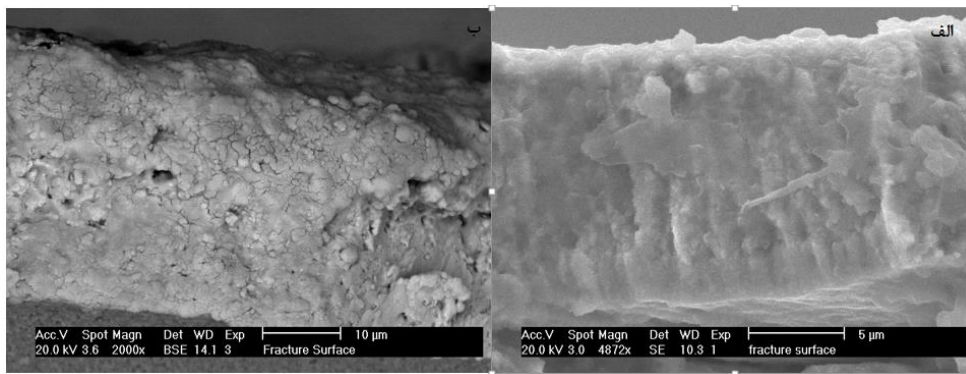


شکل ۴: تصویر پوشش ایجاد شده با دمای زیرلایه 380°C



شکل ۵: آزمون پراش اشعه X از پوشش در دماهای مختلف زیرلایه 380°C (ب) 480°C (ج) 580°C (د) 700°C

بررسی اثر دمای زیرلایه



شکل ۶: ریزساختار حاصل از دو دمای زیرلایه الف) ۴۸۰°C ب) ۷۰۰°C