

ارزیابی فرآیند اکسیداسیون در مراحل اولیه برای پوشش نانوساختار NiCrAlY اعمال شده به روش پاشش HVOF

فرزین قدمی^۱، علیرضا صبور روح اقدم^{۲*}، معصومه حمیدی^۳

^۱دکتری،^۲استاد،^۳کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: sabour01@modares.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

در بررسی حاضر، ابتدا پودر نانوساختار NiCrAlY با استفاده از روش آسیای مکانیکی پرانرژی تهیه شده و سپس پوشش نانوساختار بدست آمده با استفاده از روش پاشش HVOF بر روی زیرلایه‌های فولادی و سوپرآلیاژ IN-738 اعمال شد. سپس مشخصه‌های ساختاری و رفتار اکسیداسیون ایزوترم اولیه پوشش‌های متداول و نانوساختار NiCrAlY، مورد ارزیابی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ارزیابی‌های ساختاری و فازی پودرها و پوشش‌های شکل گرفته از آنها توسط روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز عنصری EDS و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. جهت بررسی اکسیداسیون دمابالای پوشش‌ها از روش‌های اکسیداسیون ایزوترم در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت استفاده شد. لایه اکسیدی نازک شکل گرفته با روش آنالیز سطحی XPS مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج اکسیداسیون نشان داد که پوشش نانوساختار NiCrAlY، مقاومت و پایداری در برابر اکسیداسیون همدم و سیکلی بالاتری را نسبت به پوشش متداول از خود نشان می‌دهد. افزایش مقاومت به اکسیداسیون در پوشش نانوساختار NiCrAlY به دلیل کنترل رشد لایه اکسیدی و با تشکیل سریعتر پوسته آلومینایی بر روی سطح پوشش اکسید شده و محافظت بستر این پوسته در رابطه با نفوذ عناصر و رشد بیشتر پوسته اکسیدی نسبت داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانوساختار NiCrAlY، پوشش دهی HVOF، اکسیداسیون اولیه، پوسته اکسیدی آلومینا

The Early Oxidation of Vacuum Heat Treated Nanostructured NiCoCrAlY Coatings

F. Ghadami¹, A. Sabour Rouh Aghdam^{2*}, M. Hamdi³

¹Ph.D, ² Assistant Professor, ³ M.Sc, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* Corresponding Author: sabour01@modares.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

Abstract

Conventional and vacuum heat treated nanostructured NiCrAlY coatings were applied using the high-velocity oxy-fuel (HVOF) process. The microstructural examinations of the as-received and nanostructured powders as well as their developed coatings were then analyzed using field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. For investigating oxidation behavior, the coated specimens were subjected to isothermal oxidation testing at 1050 °C up to 5 h under air atmosphere. The results indicated that the nanostructured NiCrAlY coating has a lower oxide growth rate compared with the conventional coating due to the controlling the diffusion of Al-ions by the higher volume fraction of grain boundaries in the coating structure.

Keywords: Nanostructured NiCrAlY; HVOF; Alumina oxide scale; Early oxidation

۱- مقدمه

امروزه مطالعات و ارزیابی‌ها درخصوص بهینه سازی پوشش‌های دما بالا برای محافظت هرچه بیشتر قطعات توربین و افزایش دمای کاری آن‌ها بمنظور ارتقای بازدهی آن‌ها رو به افزایش است. آلیاژهای دما بالای نسل حاضر که برای ساخت اجزای مختلف توربین‌های گازی استفاده می‌شوند، بطور با هدف حفظ خواص مکانیکی و خزشی در دماهای سرویس دما بالا توسعه یافته‌اند و لذا برای پایداری و دوام در برابر حملات ناشی از خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالا، به تمهیداتی نظیر استفاده از پوشش‌های محافظ نیاز دارند [۱]. به همین منظوره از پوشش‌های MCrAlY (Ni, Co = M) و یا ترکیبی از هردو عنصر فلزی) به طور گسترده‌ای به منظور حفاظت قطعات توربین گازی که در معرض جریان گاز داغ قرار دارند، استفاده می‌شود [۲]. همچنین این پوشش‌ها کاربرد عمده‌ای به عنوان پوشش میانی در سیستم پوششی سد حرارتی‌انیز دارند [۳]. زمانی که این پوشش‌ها در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرند، پوسته نازکی از جنس $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بر سطح به عنوان پوسته اکسیدی محافظ که در اثر حرارت رشد می‌کند (TGO) تشکیل شده و به عنوان سد نفوذی مابین محیط اطراف و آلیاژهای زیرین عمل می‌نماید [۴].

اصلاح رفتار اکسیداسیون پوشش تشکیل دهنده پوسته اکسیدی محافظ آلومینا به عنوان پوشش میانی و یا پوشش روکشی در بهبود دوام آن‌ها بسیار مهم است. تشکیل یک پوسته اکسیدی محافظ به عواملی همچون ترکیب شیمیایی پوشش، شرایط اکسیداسیون، فرایند اعمال، ریزساختار پوشش و عملیات تکمیلی بستگی دارد [۵]. از جمله روش‌هایی که جهت اصلاح ترکیب و ریزساختار پوشش‌ها انجام گرفته است، استفاده از ذرات پراکنده اکسیدی است. استحکام در دمای بالا و مقاومت به اکسیداسیون آلیاژهای استحکام بخشی شده با ذرات پراکنده اکسیدی از حضور این ذرات بسیار ریز و پایدار که به طور یکنواخت در آلیاژ پراکنده شده‌اند، نشأت می‌گیرد، زیر این

ذرات به عنوان موانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها و نیز در برابر نفوذ رو به بیرون عناصر تشکیل دهنده پوسته اکسیدی عمل می‌کنند. همچنین مانع از رشد دانه‌ها می‌گردد [۶].

روش آلیاژسازی مکانیکی یا بعبارت دیگر، آسیاکاری مکانیکی از جمله روش‌های آماده سازی و همگن سازی پودر بشمار می‌رود و در تحقیقات بسیاری جهت تشکیل پودرهای نانو ساختار، کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی با زمینه MCrAlY از آن استفاده شده است [۷-۱۱]. در زمینه بررسی پوشش‌های نانو ساختار MCrAlY، مرسی‌یر و همکاران [۱۲] نیز ارزیابی‌هایی را روی پوشش‌های MCrAlY نانو ساختار انجام داده‌اند. آن‌ها نیز از روش آسیای مکانیکی در دماهای پایین برای ساخت پودر نانو ساختار برای پوشش دهی استفاده کردند.

نظر به اهمیت چگونگی و تشکیل و کیفیت لایه اکسیدی بمنظور محافظت هرچه تمام تر قطعات در دماهای بالا، در این پژوهش پودر نانو ساختار با ترکیب NiCrAlY به روش آسیاکاری مکانیکی آماده سازی و تاثیر وضعیت نانو ساختاری بر رفتار رفتار اکسیداسیون در مراحل اولیه لایه اکسیدی در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد (تا ۵ ساعت) نسبت به پوشش متداول NiCrAlY مورد ارزیابی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

پودر تجاری باکد AMDRY 365-1 ساخت شرکت Oerlikon-MetCoTM ساخت کشور ایالات متحده امریکا با ترکیب NiCrAlY به عنوان ماده اولیه انتخاب شد. این پودر ساخته شده به روش اتمیزه گازی بوده و توزیع دانه بندی آن در محدوده ۱۵ تا ۴۵ میکرون است. بخشی از پودر متداول اولیه NiCrAlY، با استفاده از یک آسیای سیاره ای پرانرژی پس از گذشت ۲۴ ساعت به پودر نانو ساختار تبدیل شد.

بعد از تهیه پودر نانو ساختار بر اساس مشخصات مطلوب جهت اعمال پوشش، فرآیند پاشش حرارتی با روش HVOF برای پودرهای متداول و نانو ساختار MCrAlY بر زیرلایه‌های

1 - Thermal Barrier Coatings (TBC)

2 - Thermally Grown Oxide

3 - Overlay Coating

4 - Oxide Dispersoids

فولادی کم کربن (۰/۱۲ درصد کربن) به صورت ورقه‌ای شکل انجام شد. سطوح تمامی زیرلایه‌های فولادی ابتدا توسط سمباده با شماره ۱۰۰۰ صیقل کاری شده و سپس توسط محلول پایه الکلی به خوبی تمیزکاری شد. هدف از این امر جداسازی پوشش پس از انجام فرآیند پاشش بود. فرآیند پوشش‌دهی با سیستم HVOF که با سوخت گازی (پروپان) طراحی شده است انجام شد. سیستم پاشش، ساخت شرکت MEC هندوستان و تفنگ خنک شونده با هوا از نوع Hypojet 2700 بود. مورفولوژی پودر آسیاشده نانوساختار و سطح مقطع پوشش‌های متداول و نانوساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری آزمایشگاهی (TEM, Philips, CM300, 150 kV) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, MIRA-3 TESCAN) مجهز به آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS, Inca OXFORD) بررسی شدند. ساختار فازی پوشش‌ها نیز با استفاده از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD, Philips X'Pert, CuKa) با طول موج $\lambda=1/7889$ نانومتر با ولتاژ اسمی ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر صورت گرفت. جهت دریافت تمامی پراش‌ها و افزایش دقت، سرعت روبش دستگاه ۰/۰۲ درجه بر ثانیه تنظیم شد. فازهای موجود در طیف‌های پراش توسط الگوهای مرجع ICDD صحه‌گذاری شدند.

آزمایش اکسیداسیون هم‌دم در یک کوره بوت‌های در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا انجام شد. برای بررسی اکسیداسیون اولیه تشکیل شده زمان اکسیداسیون تا ۵ ساعت در نظر گرفته شد. از پوشش مستقل از زیرلایه پس از جداسازی آن از زیرلایه فولادی به روش مکانیکی استفاده شد. بدین منظور برای ثبت نتایج اکسیداسیون، از دستگاه آزمایشگاهی ترموگراویمتری برای ارزیابی دقیق وزن نمونه‌ها بر حسب زمان استفاده شد (Bearing Lab., Xian Jiao tong University, China). ارزیابی‌های میکروسکوپی لایه اکسیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف نگار تفکیک انرژی صورت گرفت. همچنین جهت شناسایی شیمی پوسته اکسیدی تشکیل شده در مراحل اولیه بر روی پوشش‌ها، از آنالیز فوتو الکترون پرتوایکس (PHI Quantera SXM, USA) از سطح پوشش‌های اکسید شده بهره گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

مورفولوژی پودر تجاری NiCrAlY قبل و بعد از آسیاکاری و همچنین اندازه ذرات پودری متشکل آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای پوشش‌دهی پاشش حرارتی برای پوشش‌های متداول و نانوساختار MCrAlY.

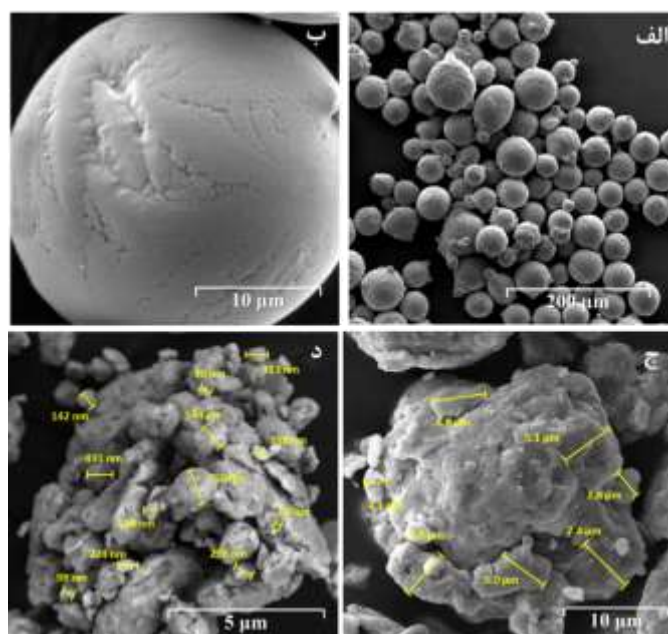
پوشش متداول	پوشش نانوساختار	پارامترهای پوشش‌دهی
هوا خنک	هوا خنک	سیستم خنک کننده
گاز پروپان (C ₃ H ₈)	گاز پروپان (C ₃ H ₈)	نوع سوخت
۵۰	۴۰	فلوی سوخت (لیتر بر دقیقه)
۲۰۰	۱۹۰	فلوی اکسیژن (لیتر بر دقیقه)
۵۰۰	۶۰۰	سرعت تزریق پودر (لیتر بر دقیقه)
N ₂	N ₂	گاز حامل پودر
۲۵	۲۵	فلوی گاز حامل (لیتر بر دقیقه)
۲۵۰	۲۵۰	فاصله پاشش (میلیمتر)

می‌دهد که نشان دهنده نانوذرات NiCrAlY آگلومره شده در کنار یکدیگر است و البته ساختار این پودر دچار تغییر شکل پلاستیک شدید قرار گرفته و مطابق شکل ۲ ب، الگوی SAD آن به شکل دواير متحدالمرکز متمایل گشته که بیانگر نانوساختار شدن پودر NiCrAlY پس از ۲۴ ساعت آسیاکاری مکانیکی می‌باشد.

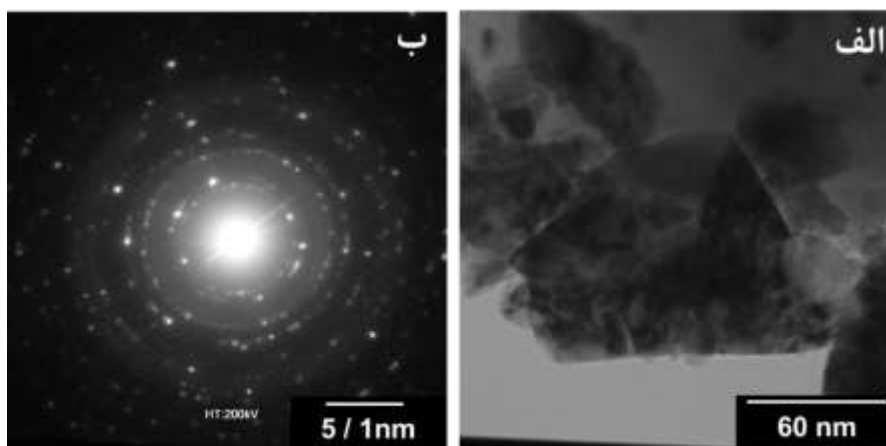
شکل ۳ نیز تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های متداول (شکل ۳ الف) و نانوساختار NiCrAlY (شکل ۳ ب) حاصل از پاشش حرارتی HVOF را نشان می‌دهد. هر دو پوشش ساختاری لایه‌ای دارند که از ویژگی‌های پوشش‌های حاصل از پاشش حرارتی محسوب می‌گردد [۱۴]. ضخامت متوسط پوشش‌های اعمال شده در بازه ۲۵۰ الی ۳۰۰ میکرومتر قرار دارد. مطابق شکل ۳ الف، پوشش NiCrAlY دارای ساختار لایه‌ای است که در آن تخلخل‌های ساختاری، جدایش‌های بین اسپلت‌ها و رگه‌های اکسیدی مشهود است. همچنین مطابق بلا شکل ۳-ب، پوشش نانوساختار NiCrAlY نیز همچنین دارای لایه‌هایی متراکم و تخلخل‌های ساختاری در پوشش است.

با توجه به تصاویر مشخص است که ذرات پودری تجاری NiCrAlY دارای مورفولوژی کروی می‌باشند که پس از آسیاکاری اولیه خود خارج و تبدیل به ذراتی آگلومره شده‌اند (شکل ۲ الف و ب). این پدیده در نتیجه تغییر شکل پلاستیک شدیدی است که در اثر برخوردهای مکرر بین پودر، گلوله‌ها و محفظه آسیاکاری به ذرات وارد می‌گردد [۱۳]. شکل ۲ ج نیز مورفولوژی پودر پس از ۱۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد. در این زمان، پودرها به حالت آگلومره تبدیل شده‌اند ولی میانگین اندازه ذرات حدوداً ۵/۳ میکرومتر است که همچنان در مقیاس میکرونی قرار دارد. همچنین، مطابق شکل ۱-د، مشاهده می‌شود که پس از گذشت ۲۴ ساعت ساختار ذرات آگلومره شده به ساختار بسیار ریزتری تبدیل شده‌اند. در این حالت، میانگین اندازه ذرات حدود ۲۷۰ نانومتر است و لذا اندازه ذرات تشکیل دهنده پودرها پس از ۲۴ ساعت، در مقیاس نانو قرار گرفته است.

شکل ۲- الف، تصویر TEM از مورفولوژی یک ذره نانوساختار NiCrAlY پس از ۲۴ ساعت آسیاکاری را نمایش



شکل ۱- تصاویر FESEM (الف و ب) پودر تجاری اولیه NiCrAlY، ذره پودری (ج) بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری و (د) بعد از ۲۴ ساعت آسیاکاری مکانیکی.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ عبوری TEM زمینه روشن به همراه الگوی SAD از پودر از پودر نانوساختار NiCrAlY تهیه شده به روش آسیای مکانیکی پس از ۲۴ ساعت.

نتیجه پوشش حاصل متشکل از ذرات ریز اکسیدی پراکنده می‌باشد. برندل^۳ و همکاران با استفاده از TEM/EDS این ذرات اکسیدی را از نوع α -Al₂O₃، AlYO₃ یا Al₅Y₃O₁₂ شناسایی کردند که به علت اندازه بسیار ریز نانومتری قابل تشخیص با آنالیز XRD نمی‌باشند [۱۷]. نتایج EDS قبل و بعد از پاشش نیز تایید کننده اکسیداسیون عناصر Al و Y می‌باشد. بایستی توجه کرد که فرایند HVOF در اتمسفر هوا پاشش می‌گردد و بنابراین پوشش‌ها مقادیری اکسیژن بصورت فوق اشباع در خود دارند. بنابراین مقادیری از اکسیژن مشخص شده توسط آنالیز EDS مربوط به همین مورد می‌باشد.

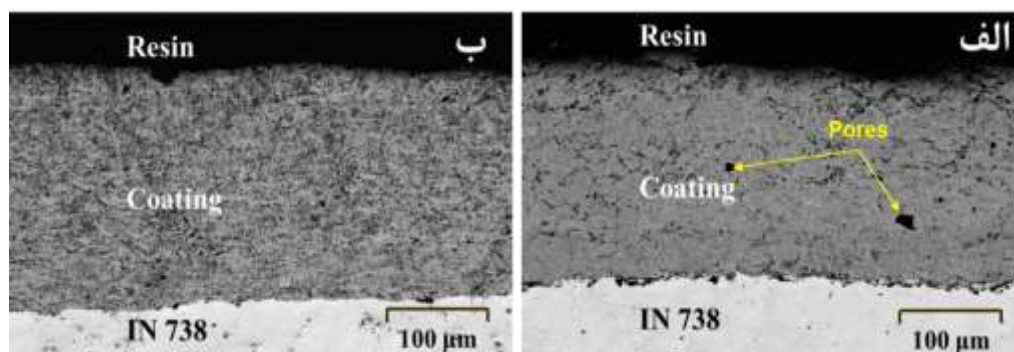
شکل ۴ الگوهای پراش XRD پوشش‌های متداول و ناوساختار، بعد از پاشش HVOF را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRD پوشش‌ها، ساختاری دوفازی شامل فاز γ که محلول جامدی از Ni-Cr بوده و فاز بین فلزی β -NiAl را نشان می‌دهد [۱۸]. نکته قابل توجه دیگر، پهن شدن پیک‌های مربوط به الگوی پراش پوشش نانوساختار می‌باشد. به نظر می‌رسد این پدیده حین آسیاکاری پر انرژی رخ داده که در اثر آن پودرها به سمت نانوساختار شدن پیش رفته باشند. این مورد در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۱۹ و ۲۰].

با توجه به دما و سرعت ذرات طی پارامترهای مختلف پاشش، ریزساختار پوشش نیز می‌تواند متفاوت باشد. طبق شکل ۳- الف، ریزساختار پوشش حاصل از پودر آسیاکاری شده مقادیر اکسید و تخلخل بیشتری را نسبت به پوشش تجاری دارد. البته ذکر این نکته ضروری است که در پوشش‌های نانوساختار بر روی سوپرآلیاژ پایه نیکل، برخی از حفره‌ها ممکن است هنگام آماده‌سازی نمونه‌ها جهت مشخصه‌یابی ایجاد شده باشند [۱۵]. با در نظر گرفتن مورفولوژی غیر کروی ذرات پودری آسیاکاری شده و با توجه به این نکته که ذرات پودری با مورفولوژی کروی و اندازه یکنواخت می‌تواند منجر به تشکیل پوشش‌هایی با کیفیت‌تر گردد [۱۶]، می‌توان برآورد کرد که این ذرات پخش شدن کمتری نسبت به پودر تجاری کروی داشته و زمان نسبتاً بیشتری را در معرض شعله بودند. زمان پرواز طولانی‌تر ذرات منجر به بالا رفتن نرخ اکسیداسیون حین پرواز می‌انجامد. همچنین پودرهای آسیاکاری شده به دلیل ضخامت کم ذرات دیسکی شکل، بیشتر مستعد اکسیداسیون حین پرواز می‌باشند. با در نظر گرفتن ملاحظات ترمودینامیکی، دو عنصری که بیشترین میل ترکیبی با اکسیژن را دارند Al و Y هستند که مقادیری از آنها حین پاشش حرارتی HVOF اکسید شده و در

1 - In-flight Oxidation

2 - Affinity

3 - Brandl



شکل ۳- تصاویر الکترون برگشتی FESEM از (الف) پوشش تجاری NiCrAlY، و (ب) پوشش نانو ساختار NiCrAlY بعد از ۲۴ ساعت آسیاکاری مکانیکی پودر بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل IN-738.

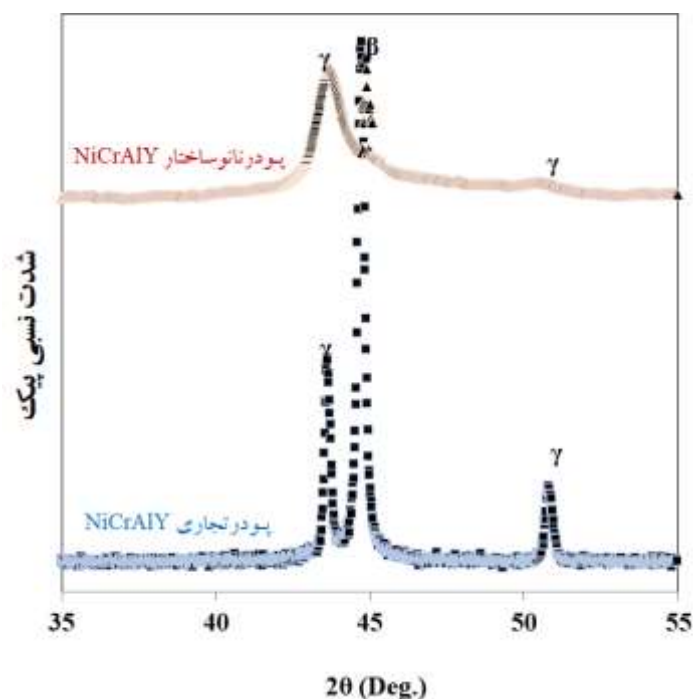
تحقیقات پیشین انجام گرفته، این امر می تواند ناشی از وجود مواضع بیشتر جوانه زنی در زمان اکسیداسیون اولیه باشد.

شیمی سطح پوشش متداول و نانو ساختار NiCrAlY توسط آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس مورد بررسی و ارزیابی دقیق تر قرار گرفت. شکل ۵ طیف های کلی و تفکیک شده برای پوشش های متداول NiCrAlY نمایش می دهد. همانطور که نتایج نشان می دهد، عناصر تشکیل دهنده پوشش متداول NiCrAlY شامل فلزات Ni، Cr و Al هستند (شکل ۵ الف). پیک های نسبتاً قوی از عناصر O و C بیانگر حضور این عناصر در ترکیب سطح ناشی از حل شدن گازی یا آلودگی های سطح پوشش است. در این میان وجود سیگنال های ضعیفی از Cr و سیگنال محسوسی از Ni، در پیک کلی و همچنین سیگنال تفکیکی Ni_2p (شکل ۵ ب) مشاهده می شود و این موضوع علاوه بر حضور نیکل در پوشش، بیانگر وجود کروم بصورت حل شده در زمینه فاز محلول جامد فلزی در زمینه ای از نیکل است. ضمناً مقداری از اکسیژن جذب شده می تواند با آلومینیم ترکیب شده و اکسید آلومینیم را به صورت کاملاً

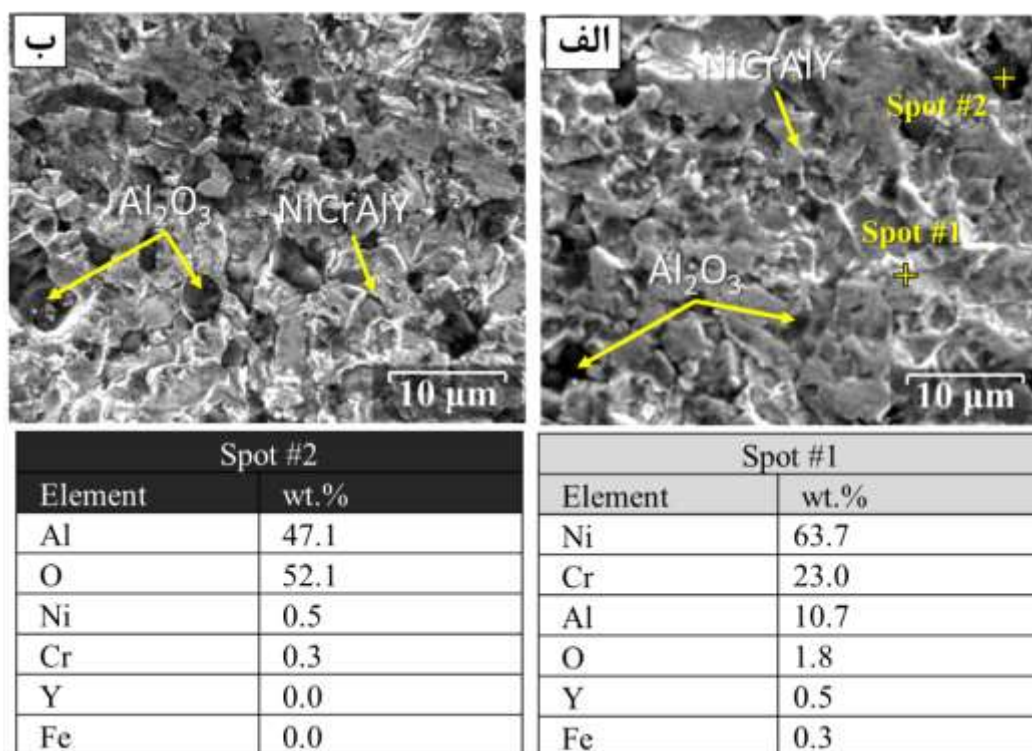
محدود و موضعی بر روی سطح ایجاد کند. همچنین پیک های ماهواره ای مربوط به عناصر نیکل (شکل ۵ ب و ه) در الکترون ولت بیشتر از پیک Ni^{2+} قرار گرفته اند. حضور این پیک های ماهواره ای بیانگر این موضوع است که برخی از مقادیر Ni و Cr موجود در ترکیب سطحی پوشش به صورت Ni^{3+} و Cr^{3+} هستند.

عامل موثر دیگر می تواند میکرو کرنش هایی باشد که در اثر آسیاکاری به ذرات پودری وارد شده است. در فرآیند HVOF، به واسطه سرعت زیاد ذرات و انرژی حرارتی نسبتاً کم در مقایسه با سایر فرایندهای پاشش حرارتی، انتظار می رود اندازه دانه ذرات پودری حفظ شده و از تبلور مجدد حین رسوب گذاری بر روی سطح بواسطه سرعت انجماد بسیار بالا و عدم ذوب کامل پودرها حین پرتاب جلوگیری شود [۲۱].

شکل ۵ تصاویر SEM به همراه آنالیز EDS از لایه اکسیدی اولیه تشکیل شده بعد از ۵ ساعت اکسیداسیون را برای پوشش های متداول و نانو ساختار نشان می دهد. هر دو پوشش پوسته اکسیدی شامل $\alpha-Al_2O_3$ تشکیل دادند. با ادامه روند اکسیداسیون در مراحل اولیه در دماهای بالا تخلیه عنصر Al پوشش به دو شکل صورت می گیرد. اول برای تشکیل پوسته اکسیدی سطح و دوم در اثر نفوذ به زیر لایه [۱]. با این حال، مشاهده می گردد که اکسیداسیون اولیه و تشکیل پوسته یکنواخت پوشش نانو ساختار NiCrAlY (شکل ۴ ب) نسبت به پوشش متداول (شکل ۵ الف) بیشتر بوده است. این مورد را می توان از نتایج آنالیز EDS از مناطق مشخص شده روی سطح پوشش اکسید شده نانو ساختار مشاهده کرد. بر این اساس، بر خلاف مناطق روشن (Spot 1) که نشان دهنده ترکیب پوشش فلزی NiCrAlY است، مناطق تیره تر (Spot 2) که عمدتاً تشکیل دهنده لایه اکسیدی آلومینا بر روی سطح پوشش هستند، در مراحل اولیه اکسیداسیون بیشتر تشکیل شده است. بنا بر



شکل ۴- الگوهای پراش XRD پوشش‌های متداول و نانوساختار NiCrAlY بعد از پاشش HVOF.



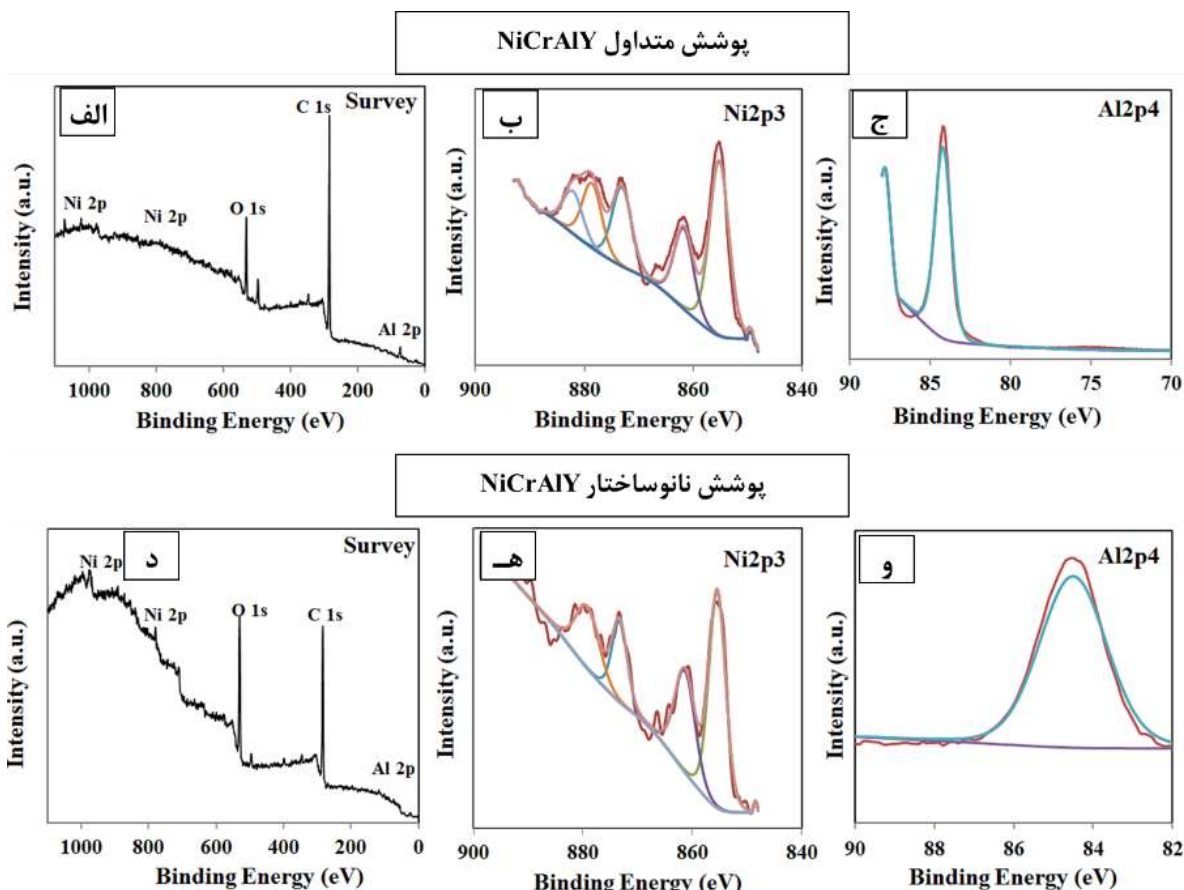
شکل ۵- تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح پوشش‌ها در مراحل اولیه اکسیداسیون در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت برای (الف) پوشش‌های متداول و (ب) پوشش نانوساختار NiCrAlY به همراه آنالیز EDS مناطق منتخب روی سطح پوشش اکسید شده.

مراحل اولیه اکسیداسیون پیدا نمی کنند. البته با در نظر گرفتن اینکه هر دو پوشش مقادیر بالایی از Al در خود دارند، در این مدت از اکسیداسیون، نتایج مشابه یکدیگر بوده ولی انتظار می رود در اکسیداسیون بلند مدت تفاوت قابل توجهی مشاهده شود [۱۱].

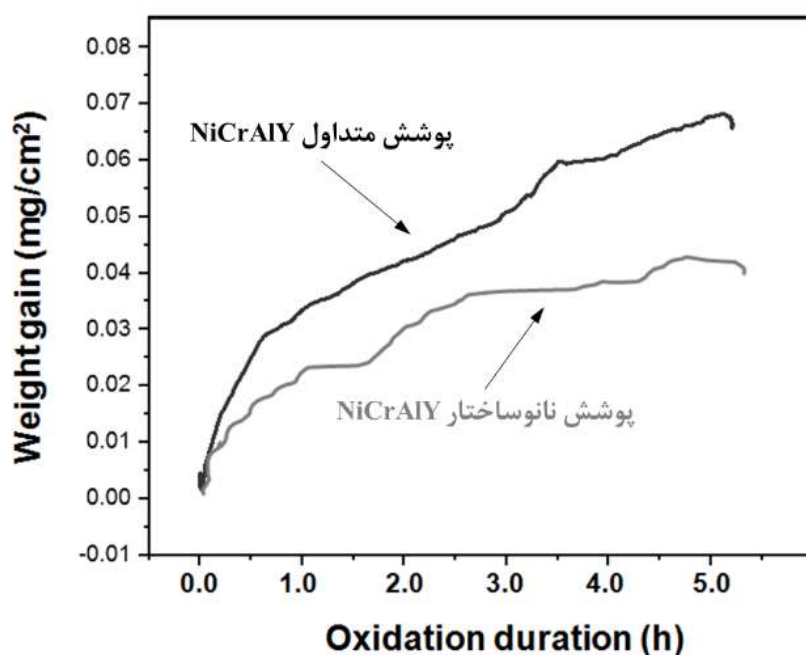
شکل ۶ منحنی های افزایش وزن بر حسب زمان پوشش های متداول و نانو ساختار NiCrAlY را نشان می دهد. با توجه نمودار ترموگراویمتری پیوسته، مشخص است که نرخ اکسیداسیون کمتر مربوط به پوشش نانو ساختار می باشد. به نظر می رسد در ساعت های ابتدایی اکسیداسیون (تا ۵ ساعت) پوشش نانو ساختار NiCrAlY با تشکیل لایه متراکم تر و سریعتر، در مقایسه، بهتر از پوشش متداول NiCrAlY حاصل از پودر تجاری عمل کرده است. با این حال کاهش نرخ اکسیداسیون در این حالت تفاوت چندانی معناداری نسبت به پوشش اولیه نداشته و ولی احتمالاً قابلیت حفاظت در اکسیداسیون بلند مدت را خواهد داشت، چرا که نانو ساختار بودن علاوه بر آنکه نفوذ Al به سوی سطح را کاهش می دهد، به همان نسبت نیز نفوذ Al به سوی زیر لایه و یا سوی دیگر پوشش بدون زیر لایه کاهش می یابد و به همین دلیل بعد از زمان طولانی، ضخامت کمتری از پوشش از Al تخلیه می گردد و سرانجام منجر به تشکیل اکسیدهای از آلومینای پیوسته و متراکم می شود. همچنین یادآور می شود، در تحقیقات بسیاری منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون پیوسته آلومینایی برای پوشش های ریزدانه و نانو ساختار شده است [۲۵-۳۰].

تشخیص این یونها در سطح پوشش نشانده این موضوع هستند که در سطح پوشش بعد از فرآیند پاشش و قبل از فرآیند اکسیداسیون، ترکیبات اکسید نیکل به صورت NiO و همچنین اسپینل ها به صورت NiAl_2O_4 و CrAl_2O_4 بر روی سطح پوشش وجود داشته است. این نتایج در تطابق با یافته های انجام شده توسط لی و همکاران است [۲۲]. تشکیل این اکسیدها عموماً ناشی از حرارت فرآیند پاشش HVOF در زمان شکل گیری پوشش بر روی سطح است که منجر به اکسیداسیون جزئی در سطح پوشش تا زمان سرد شدن کامل آن شده است. لازم به ذکر است، که به دلیل پایداری بالای اکسیدهای بر پایه ایتیریم، احتمال تشکیل اکسیدها و ترکیبات دیگر حاوی ایتیریم (ترکیباتی بجز Y_2O_3) کمتر وجود خواهد داشت [۲۳]. همچنین همانطور که از پراش های Al_2p ملاحظه می شود، در حالت پوشش اکسید شده اولیه (شکل ۵ ج) پیک های ضعیف تری نسبت به نانو ساختار (شکل ۵ و) از خود نشان می دهد. این امر بیانگر تشکیل لایه آلومینای پیوسته تر در پوشش نانو ساختار در مرحله اولیه اکسیداسیون است که به نوعی می تواند به محافظت بیشتر سطح پوشش در ادامه روند اکسیداسیون کمک شایانی نماید.

لازم به ذکر است، تشکیل اسپینل ها بر سطح پوشش می تواند تاثیر مخربی بر مقاومت به اکسیداسیون گذارد، چرا که این نوع اکسیدها از تراکم پایینی برخوردار بوده و نرخ رشد بالاتری نسبت به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارند [۲۴]. هر چند که مجال تشکیل را در



شکل ۵- (الف و د) تصویر کلی طیف XPS از سطح پوشش متداول و نانوساختار NiCrAlY، (ب-و) طیف‌های تفکیکی فتوالکترون مربوط به نواحی Ni2p و Al2p برای پوشش‌های متداول و نانوساختار NiCrAlY پس از اکسیداسیون اولیه در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت.



شکل ۶- نمودار افزایش وزن بر حسب زمان برای اکسیداسیون اولیه پوشش‌های متداول و نانوساختار NiCrAlY در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد از زمانهای اولیه تشکیل پوسته اکسیدی (تا مدت ۵ ساعت).

نتیجه گیری

با تنظیم دقیق پارامترهای آسیاکاری مکانیکی پس از مدت زمان ۲۴ ساعت فرآیند، به طور موفقیت آمیزی پودرهای نانو ساختار NiCrAlY با مورفولوژی مناسب و مورد استفاده برای روش پوشش دهی به روش HVOF تولید شد. پوشش نانو ساختار NiCrAlY شکل گرفته بر روی سطح توسط نیز روش پاشش حرارتی بر روی سطح زیر لایه فولادی و سوپرآلیاژ پایه نیکل اعمال شد. ارزیابی های اکسیداسیون دما بالای پوشش ها نشان داد که پوشش نانو ساختار NiCrAlY دارای مقاومت و پایداری بیشتری در شرایط اکسیداسیون در مراحل اولیه نسبت به پوشش های متداول NiCrAlY از خود نشان می دهد. دلیل این رفتار، عمدتاً تشکیل پوسته اکسیدی یکپارچه، نازک و چسبنده بر روی سطح اکسید شده در پوشش نانو ساختار NiCrAlY است. در پوشش های نانو ساختار NiCrAlY، ترغیب جوانه زنی اکسید آلومینیوم بر روی پوشش در فرایند اکسیداسیون اولیه تا ۵ ساعت از یک طرف، و کنترل نفوذ رو به بیرون یون های فلزی (خصوصاً آلومینیم) و نفوذ به درون یون های اکسیژن به داخل پوشش توسط ساختار ریز و مرز دانه ها از طرف دیگر باعث کاهش محسوس نرخ رشد لایه اکسیدی و افزایش مقاومت به اکسیداسیون در پوشش نانو ساختار NiCrAlY می شود. از طرف دیگر پوسته اکسیدی در پوشش نانو ساختار سریع تر تشکیل خواهد شد و سطح را در برابر اکسیداسیون بیشتر محافظت خواهد کرد.

مراجع

- [1] H. Evans, M. Taylor, Oxidation of high-temperature coatings. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 220(1): 2006. Pp. 1-10.
- [2] M. Pomeroy, Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. Materials & design, 26(3): 2005. Pp. 223-231.
- [3] R. Darolia, Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. International Materials Reviews, 58(6): 2013. Pp. 315-348.
- [4] W. Chen, X. Wu, B. Marple, P. Patnaik, The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating. Surface and Coatings Technology, 201(3-4): 2006. Pp. 1074-1079.
- [5] D. Toma, W. Brandl, U. Köster, Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings. Surface and Coatings Technology, 120: 1999. Pp. 8-15.
- [6] M. Turker, T. Hughes, Oxidation behavior of three commercial ODS alloys at 1200 C. Oxidation of metals, 44(5-6): 1995. Pp. 505-525.
- [7] K. Bobzin, T. Schläfer, K. Richardt, M. Brühl, Development of oxide dispersion strengthened MCrAlY coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 17(5-6): 2008. Pp. 853-857.
- [8] M. Tahari, M. Shamanian, M. Salehi, Microstructural and morphological evaluation of MCrAlY/YSZ composite produced by mechanical alloying method. Journal of Alloys and Compounds, 525: 2012. Pp. 44-52.
- [9] M. Daroonparvar, M.S. Hussain, M.A.M. Yajid, The role of formation of continues thermally grown oxide layer on the nanostructured NiCrAlY bond coat during thermal exposure in air. Applied Surface Science, 261: 2012. Pp. 287-297.
- [10] M. Okada, R. Vassen, M. Karger, D. Sebold, D. Mack, M.O. Jarligo, F. Bozza, Deposition and oxidation of oxide-dispersed CoNiCrAlY bondcoats. Journal of Thermal Spray Technology, 23 (1-2), 2014. Pp. 147-153.
- [11] B. Saeedi, A.S.R. Aghdam, G. Gholami, A study on nanostructured in-situ oxide dispersed NiAl coating and its high temperature oxidation behavior. Surface and Coatings Technology, 276: 2015. Pp. 704-713.
- [12] D. Mercier, B.D. Gauntt, M. Brochu, Thermal stability and oxidation behavior of nanostructured NiCoCrAlY coatings. Surface and Coatings Technology, 205(17): 2011. Pp. 4162-4168.
- [13] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. Progress in materials science, 46 (۲-۱), 2011. Pp 1-184.
- [14] B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, Enhanced characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY bond coats for TBC applications. Journal of thermal spray technology, 20(6): 2011. Pp. 1209-1216.

- [15] C. Bartuli, T. Valente, F. Cipri, E. Bemporad, M. Tului, Parametric study of an HVOF process for the deposition of nanostructured WC-Co coatings. *Journal of thermal spray technology*, 14(2): 2005. Pp. 187-195.
- [16] N. Espallargas, Introduction to thermal spray coatings, in *Future Development of Thermal Spray Coatings*. Elsevier. 2015 p. 1-13.
- [17] W. Brandl, D. Toma, H. Grabke, The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*, 108: 1998. Pp. 10-15.
- [18] W. Lee, D. Lee, M. Kim, S. Ur, High temperature oxidation of an oxide-dispersion strengthened NiAl. *Intermetallics*, 7(12): 1999. Pp. 1361-1366.
- [19] P. Richer, A. Zúñiga, M. Yandouzi, B. Jodoin, CoNiCrAlY microstructural changes induced during cold gas dynamic spraying. *Surface and Coatings Technology*, 203(3-4): 2008. Pp. 364-371.
- [20] C. Borchers, T. Stoltenhoff, M. Hahn, M. Schulze, H. Assadi, C. Suryanarayana, F. Gärtner, T. Klassen, Strain- Induced Phase Transformation of MCrAlY. *Advanced Engineering Materials*, 17(5): 2015. Pp. 723-731.
- [21] D. Mercier, B.D. Gauntt, M. Brochu, Thermal stability and oxidation behavior of nanostructured NiCoCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(17-18): 2011. Pp. 4162-4168.
- [22] C. Li, S. Li, D. An, Z. Xie, Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered SiC ceramics aided by B4C. *Ceramics International*, 46(8, Part A): 2020. Pp. 10142-10146.
- [23] N.K. Huang, X-ray photoelectron spectroscopy studies on the surface of NiCoCrAlY coatings before and after high-temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 53(1): 1992. Pp. 65-69.
- [24] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals. Vol. 1. Elsevier. 2008, p.
- [25] P.Y. Hou. The reactive element effect—past, present and future. in *Materials Science Forum*. 2011. Trans Tech Publ.
- [26] B. Pint. Progress in understanding the reactive element effect since the Whittle and Stringer literature review. in *Proc. John Stringer Symposium on High Temperature Corrosion*. 2003. ASM International Materials Park, Ohio.
- [27] F. Ghadami, A.S.R. Aghdam, A. Zakeri, B. Saeedi, P. Tahvili, Synergistic effect of CeO₂ and Al₂O₃ nanoparticle dispersion on the oxidation behavior of MCrAlY coatings deposited by HVOF. *Ceramics International*, 46(4): 2020. Pp. 4556-4567.
- [28] F. Ghadami, A.S.R. Aghdam, S. Ghadami, Preparation, characterization and oxidation behavior of CeO₂-gradient NiCrAlY coatings applied by HVOF thermal spraying process. *Ceramics International*, 2020.
- [29] F. Ghadami, A.S.R. Aghdam, S. Ghadami, Mechanism of the oxide scale formation in thermally-sprayed NiCoCrAlY coatings modified by CeO₂ nanoparticles. *Materials Today Communications*, 24: 2020. Pp. 101357.
- [30] F. Ghadami, A. Zakeri, A.S.R. Aghdam, R. Tahmasebi, Structural characteristics and high-temperature oxidation behavior of HVOF sprayed nano-CeO₂ reinforced NiCoCrAlY nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 373: 2019. Pp. 7-16.