

بررسی تغییر در روش اعمال NiCrAlY به عنوان لایه میانی بر رفتار خوردگی داغ پوشش سد حرارتی زیر کونیایی

میلاذ بهامیریان، شاهین خامنه اصل

دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

کوروش جعفرزاده

مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

(دریافت مقاله : ۹۱/۰۴/۲۱ - پذیرش مقاله : ۹۱/۱۲/۲۱)

چکیده:

در این پژوهش پوشش NiCrAlY به عنوان لایه میانی به دو روش الکتروشیمیایی و پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) بر روی نمونه هایی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل (IN738LC) اعمال شد. همچنین (ZrO₂-8%Y₂O₃)YSZ به عنوان پوشش لایه بالایی به روش پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) بر روی لایه میانی اعمال شد. رفتار خوردگی داغ پوشش های اعمالی به روش کوره ای در مخلوط نمک های Na₂SO₄-55%V₂O₅ و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به صورت همدمما مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مشخصه های ساختاری و فازی پوشش ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد NiCrAlY پوشش داده شده به روش الکتروشیمیایی جایگزین مناسب برای NiCrAlY پاشش پلاسمایی شده از نظر کاربرد در محیط خورنده است. همچنین پوشش دارای لایه میانی تولید شده به روش الکتروشیمیایی، از نظر کاهش هزینه های اقتصادی بسیار مناسب تر است.

واژه های کلیدی: خوردگی داغ، روش الکتروشیمیایی، پاشش پلاسمای اتمسفری، پوشش NiCrAlY.

An Investigation on Effect of Bond Coat Replacement on Hot Corrosion Properties of Thermal Barrier Coatings

M.Bahamirian, Sh.Khameneh Asl

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

K.Jafarzadeh

Research Center Metallic Materials, Malek Ashtar University

(Received 11 July 2012, accepted 11 March 2013)

Abstract

In the present study NiCrAlY bond coating layer was produced by electroplating against common atmospheric plasma spraying (APS). Both types of the bond coats were applied on IN738LC base metal then, the YSZ (ZrO₂-8% Y₂O₃) thermal barrier top layer was coated by atmospheric plasma spray technique. Hot corrosion is one of the main destructive factors in thermal barrier coatings (TBCs) which come as a result of molten salt effect on the coating-gas interface. In this investigation the hot corrosion behavior of coatings was tested in the furnace which was contain Na₂SO₄-55% V₂O₅ and mixed salts environment at 900°C up to 15 hr dwell time. Optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM / EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD) was used to determine the crystallographic structure and phase transformation of the coatings before and after the hot corrosion tests. The transformation of tetragonal Zirconia to monoclinic ZrO₂ and formation of YVO₄ crystals as hot corrosion products caused the degradation of mentioned TBCs. The results showed NiCrAlY coated by economical electroplating method a viable alternative for common thermals sprayed bond coats in hot corrosive environments with same corrosion behavior.

Keywords: Hot corrosion, Electroplating, Atmospheric Plasma Spraying, NiCrAlY bond coat

E-mail of corresponding author:: m.bahamirian89@ms.tabrizu.ac.ir

مقدمه

کم امکان پذیر است و باعث می شود ذرات رسوب با اندازه کوچکتر روی سطح آلیاژ پایه نشانده شوند. بعلاوه کنترل دقیق ضخامت، یکنواختی پوشش و سرعت رسوب نشانی امکان پذیر است [۴و۶].

روش تحقیق

نمونه های آزمایش و فرآیند پوشش دهی

در این تحقیق از سوپرآلیاژ پایه نیکل (IN738LC) به عنوان زیر لایه جهت اعمال پوشش استفاده شد، که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ زیرلایه (IN738LC).

Nb	Zr	B	C	Ti	Al	Mo	Cr	Ni	ترکیب
۲	۰/۱	۰/۰۱۲	۰/۰۵	۰/۸	۶/۳	۴/۲	۱۲/۵	۷۴	درصد وزنی

برای برش سوپر آلیاژ اینکونل و تهیه نمونه ها از دستگاه وایر کات مدل Robofil200-Charmilles Technologies ساخت کشور سوئیس استفاده شد. نمونه ها به صورت قرص و با قطر ۲۵ و ضخامت ۵ میلیمتر بریده شد.

اعمال پوشش لایه میانی به روش الکتروشیمیایی

عملیات آماده سازی اولیه نمونه ها شامل سنباده زنی، چربی زدایی، آب کشی بعد از چربی زدایی، مرحله اسید شویی و شستشو پس از اسید شویی می باشد. سنباده با شماره های مختلف از جنس SiC استفاده شد. تمامی نمونه ها تا حذف کامل اکسیدها و پستی و بلندی های سطح تا سنباده شماره ۸۰۰ سنباده زنی شدند. پس از سنباده زنی نمونه ها بطوریکه لایه های اکسیدی موجود روی سطح آن ها به طور کامل حذف شد، با آب مقطر و استن شسته شده و خشک شدند. بعد از اتمام سنباده زنی نمونه ها جهت چربی زدایی سطحی

پوشش های MCrAlY پوشش های آلیاژی هستند که از نظر ترکیب و ریزساختار بطور کامل مستقل از فلز پایه می باشند. امروزه این آلیاژها با ترکیبات متنوع و در محدوده گسترده ای بطور تجاری در دسترس هستند [۱-۳]. در این آلیاژها M می تواند عنصر Ni، Co یا ترکیبی از این دو نوع عنصر یا Fe باشد [۴و۵].

یکی از ویژگی های مهم پوشش های MCrAlY استفاده از آنها بعنوان پوشش میانی بین فلز پایه و پوشش های سد حرارت است. لایه MCrAlY هنگامی که بعنوان پوشش میانی بکار گرفته می شود دارای دو اثر مهم است. اول اینکه موجب هماهنگی در ضرائب انبساط حرارتی فلز پایه و لایه اکسید شده و به این وسیله هماهنگی بین این دو لایه را افزایش

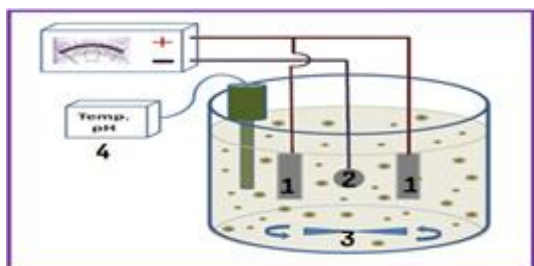
می دهد و دوم اینکه باعث افزایش مقاومت آسایش در دمای بالا می شود. چنانچه میزان آلومینیوم در این آلیاژها خیلی زیاد نباشد آلیاژهای پایه نیکل آن غالباً دارای محلول جامد (FCC) γ هستند که شامل فاز β -NiAl به صورت پراکنده است. ریزساختار آلیاژهای MCrAlY به چگونگی عملیات حرارتی صورت گرفته بر روی آنها و سرعت سرد کردن بستگی دارد. اگر آلومینیوم به قدر کافی زیاد باشد فاز β -NiAl حاوی ذرات پراکنده γ -Ni تشکیل می شود که چنین ساختاری از نظر انعطاف پذیری چندان مورد نظر نیست [۴و۱].

به دلیل اینکه روش های تجاری فعلی برای اعمال پوشش های MCrAlY مانند EB-PVD و پاشش پلاسما از هزینه نسبتاً بالایی برخوردارند و در ضمن برای پوشش دهی قطعاتی که شکل های پیچیده ای دارند نیز مناسب نیستند، روش های الکتروشیمیایی برای این نوع پوشش دهی در حال گسترش است. در این روش ها از محلول نمک های فلزی استفاده می شود و معمولاً مواد مصرفی آن ارزان قیمت بوده زیرا رسوب نشانی از محلول های آبی با غلظت های نسبتاً

جدول ۲. مشخصات حمام آبکاری نیکل.

دانسیتته جریان	$5-7A/dm^2$
دما	$50 \pm 1 (^{\circ}C)$
pH	۴
سولفات نیکل	۲۵۰ gr/l
اسید بوریک	۴۰ gr/l
کلرید نیکل	۴۵ gr/l
افزودنی های حمام نیکل	۲۵ gr/l
آند	نیکلی

برای اعمال پوشش نیکل - کروم - آلومینیوم، ذرات Cr و Al به مقدار $25 gr/l$ کروم با اندازه ذرات حداکثر 40 میکرومتر و $5 gr/l$ آلومینیوم با اندازه ذرات زیر 20 میکرومتر اضافه شد. برای این که ذرات کاملاً در حمام پراکنده شوند و حالت معلق داشته باشند محلول با همزن مکانیکی در کل مدت زمان پوشش دهی (20 دقیقه) بهم زده شد. (شکل ۱) در انتها نمونه ها در حمام وات دیگری بدون ذرات فلزی آلومینیوم و کروم به مدت 15 دقیقه پوشش دهی شدند تا در مرحله افزایش ایتزیم ذرات فلزی اکسید نشوند.



شکل ۱. شماتیک نحوه قرارگیری آند و کاتد در حمام. (۱) آند نیکلی، (۲) نمونه به عنوان کاتد، (۳) همزن مکانیکی، (۴)

کنترلر دما و pH

برای افزایش ایتزیم (Y) از روش Hot doping به صورت زیر استفاده شد :

در داخل محلول هیدروکسید سدیم صنعتی با غلظت $10 gr/l$ ، به مدت 15 دقیقه و در دمای $60-70$ درجه سانتیگراد قرار گرفتند و محلول هم زده شد. بعد از عملیات چربی زدایی، سطح نمونه ها کاملاً صابونی می شود به همین دلیل در ظرف آب مقطر به طور کامل آبکشی شدند. پس از این مرحله نمونه ها در داخل محلول اسید کلریدریک صنعتی با غلظت 37 درصد وزنی، در دمای محیط و به مدت 2 دقیقه قرار گرفتند. در نهایت نمونه ها با آب مقطر و استون شستشو شدند.

نمونه ها مطابق استانداردهای ASTM به شماره های B558 و [V] B343 [A]، آماده شدند که این استانداردها به ترتیب، آماده سازی آلیاژهای نیکل برای آبکاری و آماده سازی نیکل برای آبکاری با نیکل، است. عملیات انتخاب شده از این استانداردها برای حصول یک سطح مناسب برای پوشش دهی به صورت زیر است:

ابتدا نمونه ها در محلول اسید سولفوریک غلیظ $65-70\%$ به مدت یک دقیقه به صورت آندی قرار داده شدند و از کاتد سرب استفاده شد. این عملیات در دمای اتاق و با دانسیته جریان $20 A/dm^2$ انجام گرفت.

سپس بر روی نمونه ها یک لایه نازک پوشش نیکل از حمام کلرید نیکل اسیدی اعمال شد. این حمام حاوی $240 gr/l$ کلرید نیکل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) و 31 میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ 37% وزنی با دانسیته $1/16 gr/mlit$ است. این فرآیند نیز در دمای اتاق و دانسیته جریان $3 A/dm^2$ به مدت دو دقیقه صورت گرفت. پس از ایجاد لایه نیکل، نمونه ها با آب مقطر و استن شسته شده و خشک شدند.

برای پوشش نیکل از حمام مرسوم آبکاری نیکل یعنی حمام وات با ترکیب و مشخصات مندرج در جدول ۲ استفاده شد.

اتمسفری (APS) را نشان می دهد. پودر NiCrAlY بعنوان لایه میانی با مشخصات جدول ۴ انتخاب شد.

جدول ۳. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی لایه میانی.

نام پارامتر	لایه میانی
نوع تفنگ و سیستم پاشش	SULZER-METCO F4
جریان	۶۰۰(A)
ولتاژ	۵۳(V)
نرخ شارژ گاز آرگون	۵۵ lit/min
نرخ شارژ گاز هیدروژن	۱۲ lit/min
نرخ شارژ گاز حامل پودر	Ar-2.5 lit/min
نرخ تغذیه پودر	۳۰ gr/min
فاصله پاشش	۱۲Cm
سرعت جابجائی تفنگ	۲۰ Cm/min

جدول ۴. مشخصات پودر مورد استفاده برای لایه میانی به روش پاشش پلاسمایی.

ترکیب شیمیایی	Ni-22%Cr-10%Al-1.0%Y
اندازه ذرات	۱۰-۴۵ μm
روش تولید	اتمیزاسیون با گاز خنثی
چگالی	$7/25 \text{ gr/cm}^3$
شرکت سازنده	Sulzer-Metco
مشخصه پودر	NI-343(Amdry-962)
مورفولوژی پودر	کروی

اعمال پوشش لایه بالایی به روش پاشش پلاسمایی
اتمسفری

پودر Amdry142-F بعنوان لایه بالایی با مشخصات جدول ۵ و پارامترهای پوشش دهی مطابق با جدول ۶ انتخاب شد.

ابتدا محلول ۱۰٪ نیترات ایتريم تهیه شد. سپس نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند و بلافاصله در داخل محلول فوق در دمای اتاق غوطه ور شدند. سپس سریعاً از محلول خارج و مجدداً به مدت ۵ دقیقه در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

در کلیه فرآیند های پوشش دهی، نمونه ها پس از پوشش دهی برای انجام دیفوزیون، همگن شدن و آلیاژسازی بین عناصر تحت عملیات حرارتی قرار می گیرند. عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت آتمسفر خنثی آرگون در کوره تیوبی انجام شد.

از میکرومترهای معمول برای اندازه گیری ضخامت نقاط مختلف حین پوشش کاری استفاده شد. ضخامت پوشش های الکتروشیمیایی حدود ۸۰-۱۰۰ میکرومتر در نقاط مختلف و ترکیبات مختلف اندازه گیری شد. بر همین اساس در روش پاشش پلاسمای اتمسفری ضخامت لایه میانی ۱۰۰ میکرومتر در نظر گرفته شد تا مقایسه پوشش ها از نظر خواص و کاربرد صحیح باشد.

اعمال پوشش لایه میانی به روش پاشش پلاسمای
اتمسفری

به منظور به دست آوردن سطحی با پستی و بلندی کافی و افزایش چسبندگی پوشش، قبل از فرآیند پوشش دهی، سطح زیر لایه توسط ذرات آلومینا با مش ۳۶، تحت عملیات ذره پاشی با فشار ۴/۵ آتمسفر با فاصله پاشش ۲۰ سانتیمتر قرار گرفت. پس از آن، سطح نمونه ها با استون تمیز و به منظور برطرف کردن رطوبت، به کمک مشعل پلاسمای به مدت یک دقیقه در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد پیش گرم شد. فرآیند پوشش دهی لایه میانی با استفاده از دستگاه پاشش پلاسمای اتمسفری، پلاسمای تکنیک مدل A-3000S، مجهز به تفنگ F4-MB، ساخت شرکت سولزر- متکو انجام شد. جدول ۳ پارامتر های پوشش دهی به روش پاشش پلاسمای

جدول ۵. مشخصات پودر مورد استفاده برای لایه بالایی به روش پاشش

پلاسمایی

ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃	ترکیب شیمیایی
Sulzer-Metco	شرکت سازنده
Amdry142F	مشخصه پودر
گوشه دار	مورفولوژی پودر

جدول ۶. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی لایه بالایی

لایه بالایی	نام پارامتر
SULZER-METCO F4	نوع تفنگ و سیستم پاشش
۶۰۰(A)	جریان
۵۸(V)	ولتاژ
۳۵ lit/min	نرخ شارژ گاز آرگون
۱۲ lit/min	نرخ شارژ گاز هیدروژن
Ar-3 lit/min	نرخ شارژ گاز حامل پودر
۲۰ gr/min	نرخ تغذیه پودر
۱۲Cm	فاصله پاشش
۲۰ Cm/min	سرعت جابجایی تفنگ
۲۰۰µm	ضخامت پوشش

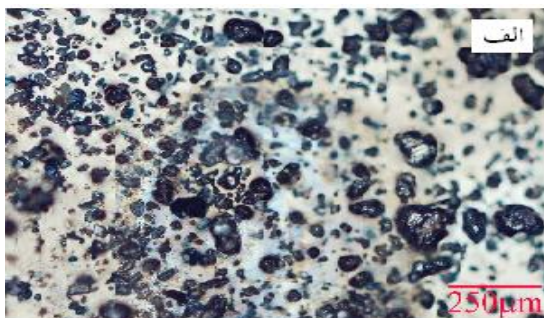
میزان متوسط نمک در هر بوته آلومینایی ۳-۴ گرم انتخاب شد. آزمایش به صورت سیکلی و سیکل های ۳ ساعته انجام شد. در هر سیکل برای حذف نمک های عمل نکرده از سطح پوشش، نمونه ها توسط آب گرم شستشو شدند. پس از انجام آزمایش خوردگی داغ نمونه ها تحت فرآیند آماده سازی جهت متالوگرافی به شرح زیر قرار گرفتند. جهت حفاظت پوسته و آماده سازی بهتر در مراحل بعد نمونه ها مانع سرد شدند. سپس عملیات پولیش کردن انجام شد. مشخصه های ساختاری و فازی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نوری و آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی لایه میانی اعمال شده به روش الکتروشیمیایی و

پاشش پلاسمای اتمسفری

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می دهد. مقایسه بین تصاویر تاثیر فرآیند را در همگن سازی پوشش ها بیان می کند. بطوریکه حفره ها و ناهمواری های سطح پس از این دوره عملیات حرارتی به میزان زیادی کاهش یافته است. بنابراین عملیات حرارتی که روی پوشش انجام می شود تاثیر مهمی بر ساختار پوشش دارد و می توان با عملیات حرارتی در درجه حرارت مناسب و مدت زمان معین به پوشش هایی با یکنواختی مطلوب رسید. بعلاوه با یک عملیات حرارتی مناسب، آلیاژسازی و نفوذ عناصر انجام می شود و بنابراین ترکیب آلیاژی و فازی مورد نظر در پوشش ایجاد می شود.



آزمایش خوردگی داغ

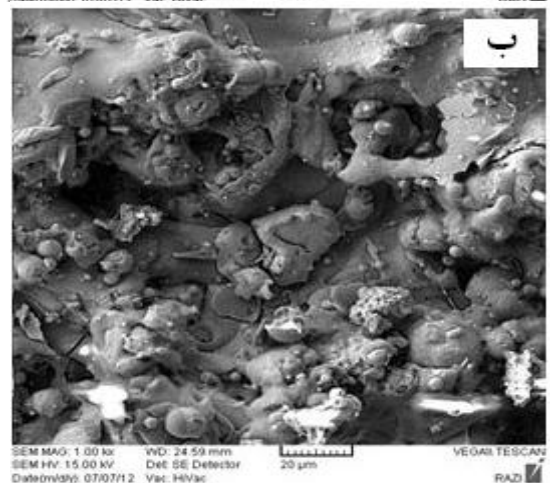
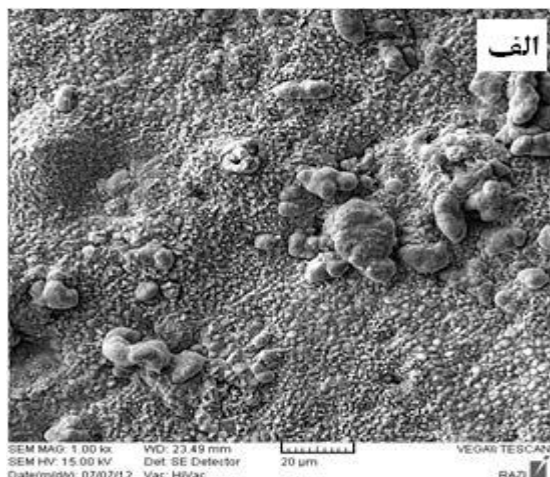
برای انجام آزمایش خوردگی داغ از روش کوره ای و مخلوط نمک با ترکیب ارائه شده در جدول ۷ استفاده شد.

آزمایش خوردگی به روش همدمما در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و برای ۳ تا ۱۵ ساعت انجام شد.

جدول ۷. ترکیب مخلوط نمک مورد استفاده در آزمایش خوردگی داغ.

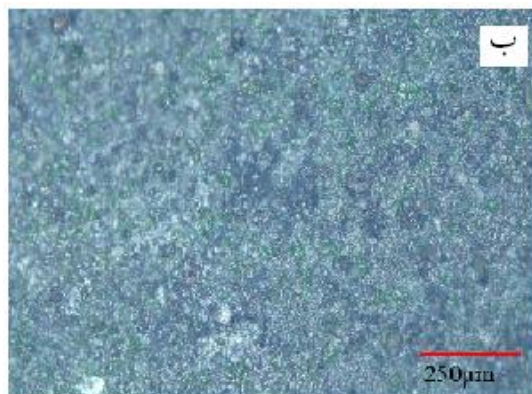
نقطه ذوب (درجه سانتیگراد)	درصد وزنی	اجزای مخلوط نمک
۸۸۴	۴۵	سولفات سدیم
۶۷۰	۵۵	پنتا اکسید وانادیم

در شکل ۴ (الف و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه دارای لایه میانی اعمال شده به دو روش الکتروشیمیایی و پاشش پلاسمای اتمسفری ارائه شده است.



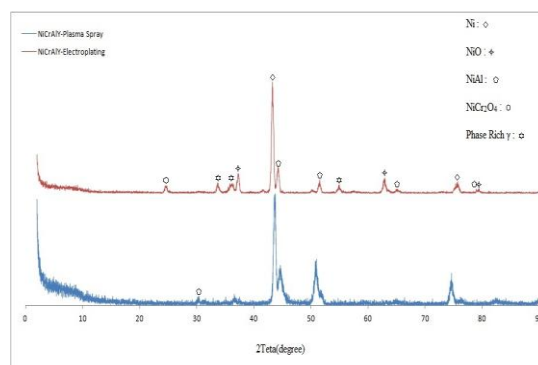
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه دارای لایه میانی (الف) اعمال شده به روش الکتروشیمیایی و (ب) اعمال شده به روش پاشش پلاسمای اتمسفری.

شکل ۴ الف بیانگر اعمال پوشش لایه میانی به روش الکتروشیمیایی بر روی سطح زیر لایه با کیفیت مناسب است. صافی سطح لازم برای اعمال لایه بالایی بر روی این لایه توسط حضور پودرهای فلزی آلومینیوم و کروم در پوشش ایجاد شده است. همانطور که در شکل ۴ ب مشاهده می شود فرآیند پاشش پلاسمای به صورت مطلوب انجام شده است. در

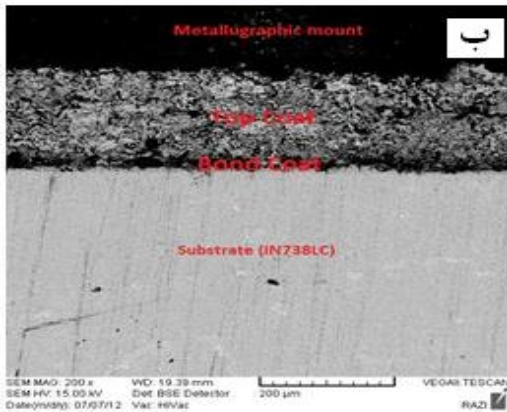


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ نوری سطح پوشش NiCrAlY (الف) قبل از عملیات حرارتی (۱۰۰×) (ب) پس از عملیات حرارتی (۱۰۰×).

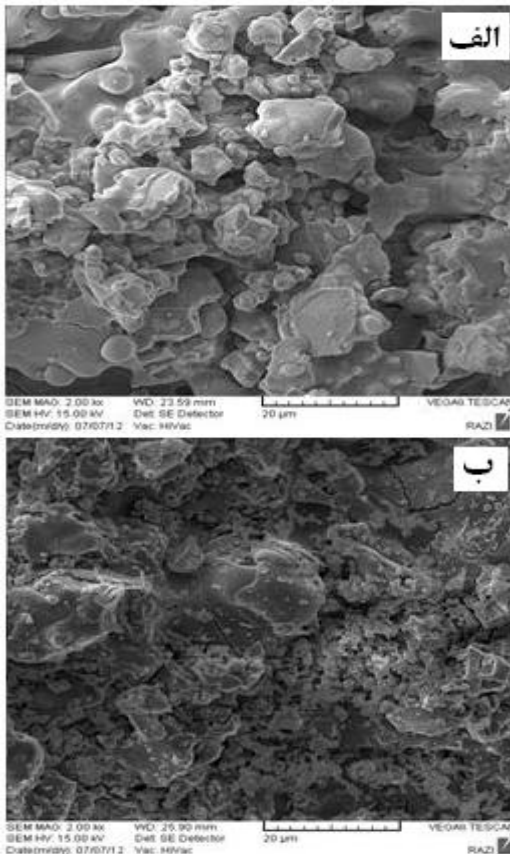
در شکل ۳ طیف پراش پرتو ایکس برای لایه میانی اعمال شده به دو روش الکتروشیمیایی و پاشش پلاسمای اتمسفری ارائه شده است. فازهای اصلی موجود در پوشش ها Ni، NiO و β -NiAl است. همچنین فازهای NiCr_2O_4 و فازهای ترکیب عناصر فلزی و اکسیژن با ایتزیم در لایه میانی اعمال شده به روش الکتروشیمیایی مشاهده می شود. حضور اکسیدهای NiO و NiCr_2O_4 به این علت است که پوشش در طی عملیات افزودن ایتزیم و عملیات حرارتی تا حدودی اکسید شده که می تواند به دلیل وجود مقادیر کم اکسیژن در اتمسفر خنثی نیز باشد. تشکیل فازهای Ni و NiAl نشان دهنده غلظت مناسب آلومینیوم در پوشش و روند صحیح عملیات حرارتی صورت گرفته است.



شکل ۳. طیف XRD پوشش لایه میانی NiCrAlY، اعمال شده به روش الکتروشیمیایی و پاشش پلاسمای اتمسفری.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) سطح مقطع نمونه دارای لایه میانی و بالایی پوشش داده شده به روش پاشش پلاسما و ب) سطح مقطع نمونه دارای لایه میانی پوشش داده شده به روش الکتروشیمیایی و لایه بالایی پلاسما شده.



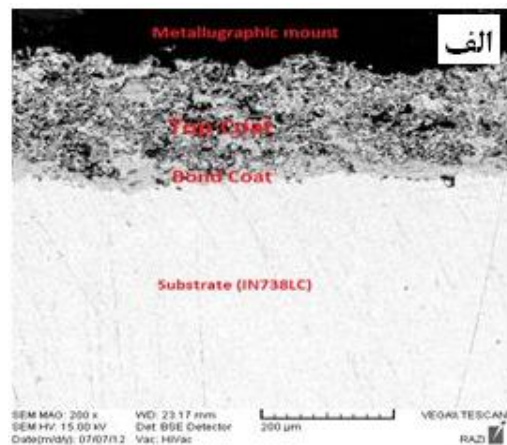
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) سطح نمونه دارای پوشش لایه میانی و بالایی اعمال شده به روش پاشش پلاسما (اتمسفری، ب) سطح نمونه دارای پوشش لایه میانی اعمال شده به روش الکتروشیمیایی و لایه بالایی پلاسما شده.

شکل آخرین لایه منجمد شده در فرآیند پاشش پلاسما برای لایه میانی ارائه شده است، که حاوی اسپلت هایی با درجه پهن شدگی متفاوت، بر روی سطح است. این سطح، فصل مشترک لایه میانی و لایه بالایی که در نهایت بر روی این لایه پوشش دهی می شود را نمایش می دهد. این سطح از زبری قابل توجهی برخوردار بوده که این زبری از خواص پوشش های پاشش پلاسمایی شده است. از آنجایی که سطح پوشش های پاشش پلاسمایی شده، ترکیبی از لایه های شکل گرفته از ذرات مذاب، نیمه مذاب و ذوب نشده است، زبری سطح از مشخصه های پوشش های تولید شده به کمک این فرآیند است [۹].

بررسی لایه بالایی اعمال شده به روش پاشش پلاسما

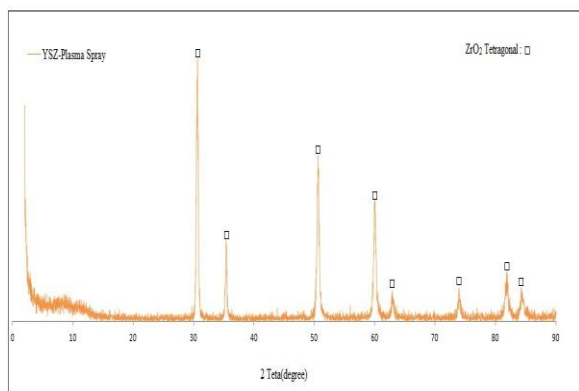
اتمسفری

در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش های دارای لایه میانی اعمال شده به دو روش پاشش پلاسما و اتمسفری و روش الکتروشیمیایی ارائه شده است.



می شوند [۱۵]. در طی فرآیند رسوب دهی، آخرین اسپلت به اسپلت قبلی برخورد کرده و دچار کرنش مومسان می شود و از آنجایی که هر اسپلت با اسپلت مجاور، همپوشانی کامل ندارد، در بین اسپلت ها حفره تشکیل می شود [۱۶]. بنابراین، ریزساختار پوشش سرامیکی پاشش پلاسمایی شده، شامل اسپلت های روی هم قرار گرفته تقریبا موازی سطح زیرلایه، همراه با ترک های بین اسپلتی، ریزترک های درون اسپلتی تولید شده در اثر سرمایش سریع اسپلت و حفرات کروی است. چنین ریز ساختاری، از ویژگی های اصلی پوشش های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده است که سایر محققان نیز به آن اشاره کرده اند [۱۰ و ۱۷-۲۰].

شکل ۷ طیف پراش پرتو ایکس از لایه بالایی اعمال شده بر دو لایه میانی اعمال شده به روش های متفاوت را بیان می کند. تمام پیک های این الگو منطبق بر پیک های فاز تتراگونال زیرکونیا است.



شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه های پوشش داده شده دارای لایه بالایی YSZ.

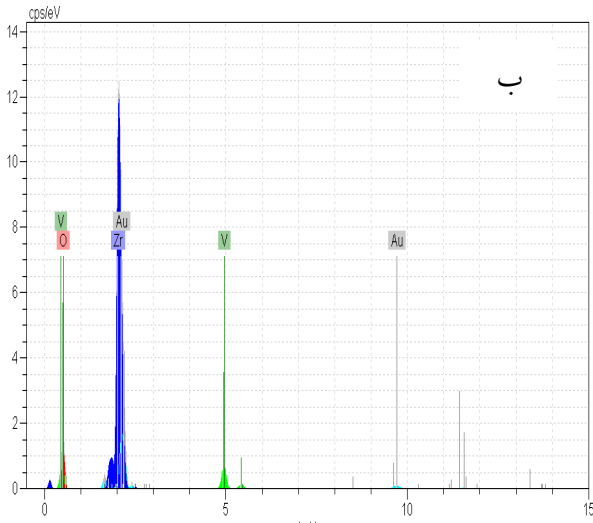
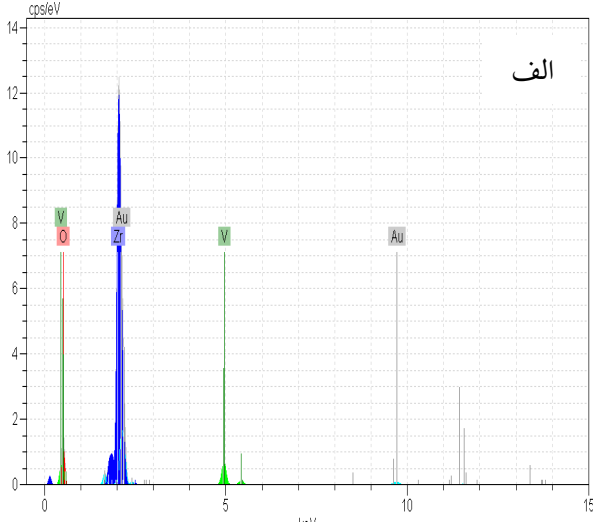
بررسی خوردگی داغ

در شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح نمونه های خورده شده پس از ۶ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است. رفتار خوردگی داغ این پوشش را می توان شامل ۴ مرحله در نظر گرفت [۳].

برای فهم چگونگی تشکیل ریز ساختار این پوشش ها، نیازمند دنبال کردن اتفاقات متوالی هستیم که طی آن یک قطره مذاب روی زیر لایه رسوب کرده و سپس منجمد می شود. بر اساس اصول فرآیند پاشش پلاسمای، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلاسمای ذوب و پرتاب مواد با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می شود. ذرات پودری زیرکونیای تزریق شده به داخل پلاسمای، در طی گذر از میان آن، ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می شوند [۱۰-۱۲]. این ذرات به وسیله نیروی ضربه ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن فوق العاده زیاد K/S (۱۰۶-۱۰۷)، منجمد می شوند [۱۰ و ۱۳]. این نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیر لایه است [۱۱].

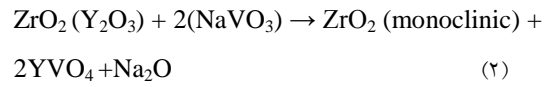
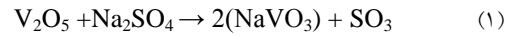
همانطور که در شکل ۵ و ۶ مشاهده می شود، پوشش پاشش شده دارای ساختار لایه ای و شامل اسپلت ها، حفرات و ترک های بین اسپلتی و درون اسپلتی است. مطالعات نشان می دهد ساختار اسپلت ها به صورت ستونی و ستون های به هم چسبیده داخل اسپلت است. ساختار ستونی داخل اسپلت، در اثر انجماد جهت دار با سرعت سرد شدن بسیار بالا شکل می گیرد [۱۰ و ۱۴]. همچنین حضور ترک هایی در ساختار اسپلت مشهود است. این ترک ها به ترک های درون اسپلتی معروف هستند. تشکیل این ترک ها به تنش های پسماند ایجاد شده در طی فرآیند رسوب دهی نسبت داده می شود. ذرات رسوب کرده تنش پسماند بالایی دارند. انقباض ذراتی که از حالت مذاب به حالت اسپلت های جامد در دمای اتاق کوئچ شده اند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی پوشش سرامیکی زیرکونیایی با زیر لایه فلزی، دو منبع تولید تنش هستند. به منظور آزاد کردن این تنش های بالا، ترک هایی در اسپلت های ترد زیرکونیایی به وجود می آید [۱۰ و ۱۵]. این ترک ها معمولا عمود بر مرزهای بین اسپلتی تشکیل می شوند و مستقل از مکان اسپلت های زیرین است [۱۰]. حفرات بین اسپلتی به دلیل رسوب تصادفی تشکیل

در شکل ۹ آنالیز EDS از سطح خورده شده نمونه ها ارائه شده است.

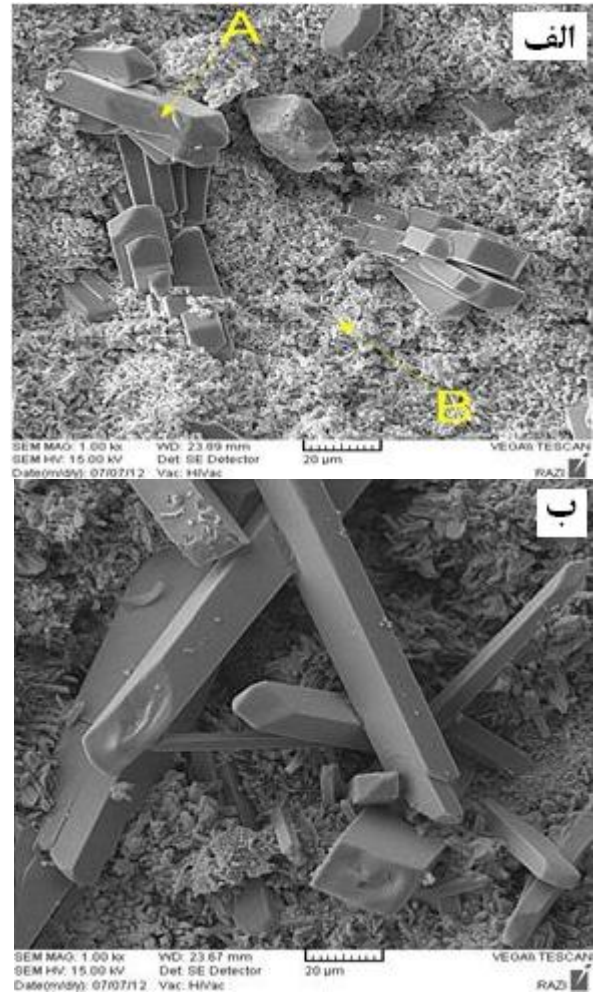


شکل ۹. آنالیز EDS از الف) سطح خورده شده نمونه دارای لایه میانی پوشش داده شده به روش الکتروشیمیایی و لایه بالایی اعمال شده به روش پلاسما امسفری، ب) سطح خورده شده نمونه دارای لایه میانی و بالایی پوشش داده شده به روش پاشش پلاسما.

از بررسی شکل های ۸ و ۹ می توان به یکسان بودن محصولات خوردگی در دو سیستم ایجاد شده با لایه میانی متفاوت اشاره کرد. برای بررسی تشکیل کریستال های YVO_4 آنالیز EDS به صورت نقطه ای انجام شد. نتایج در شکل ۱۰ ارائه شده است.



۱- نفوذ نمک بین تخلخل های باز و میکروتترک ها. ۲- واکنش نمک مذاب با پایدارکننده زیرکونیا (Y_2O_3). ۳- انجام استحاله فازي زیرکونیای تتراکونال به مونوکلینیک که با انبساط حجمی پوشش همراه است. ۴- تشکیل کریستال های YVO_4 با شکل میله ای که باعث تنش اضافی در پوشش شده است.

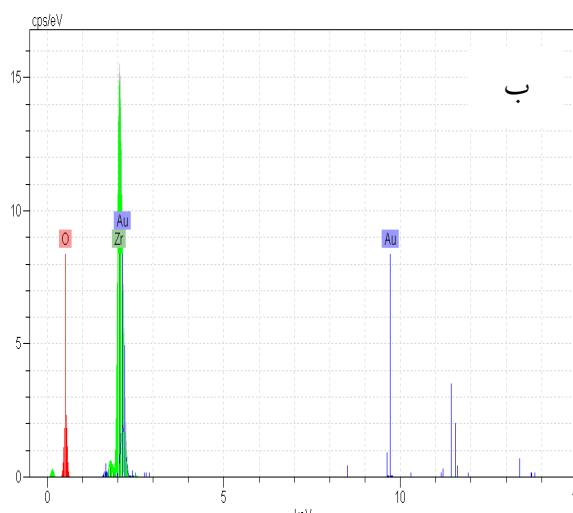
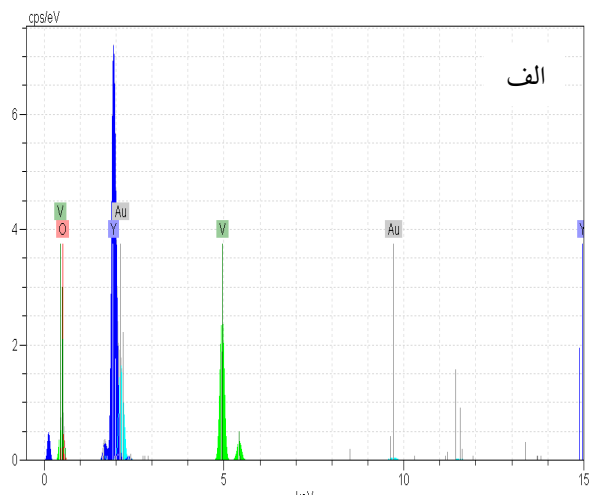


شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح خورده شده الف) نمونه دارای لایه میانی پوشش داده شده به روش الکتروشیمیایی و لایه بالایی پلاسما امسفری، ب) سطح نمونه دارای لایه میانی و بالایی پوشش داده شده به روش پاشش پلاسما امسفری.

استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک، می تواند در یک روش مؤثر و خیلی سریع انجام شود که این مورد همراه با عیب انبساط حجمی با انجام استحاله فازی منوکلینیک همراه است. مرحله نهایی آسیب در مقیاس بزرگتر شامل کنترل نفوذ و حمله نمک به داخل پوشش است. اگر زمان قرارگیری در محیط های خوردگی داغ افزایش یابد، منطقه آسیب دیده از سطح پوشش TBC به تدریج انبساط یافته و زیرکونیای منوکلینیک به طور کامل تشکیل خواهد شد. به نظر می رسد مناطق آسیب دیده به وسیله نفوذ وانادیم در طول مرزهای دانه زیرکونیا بوجود آمده که منجر به تشکیل زیرکونیای منوکلینیک به طور کامل خواهد شد و زیرکونیای معیوب به آرامی شکسته شده و به ذرات کوچک تبدیل می شود (شکل ۸). تخریب در این مرحله خیلی سریع در پوشش YSZ اتفاق می افتد و منجر به استحاله آسان زیرکونیای تتراگونال به منوکلینیک به طور کامل می شود.

نتایج

- ۱- پوشش NiCrAlY را می توان با روش الکتروشیمیایی شامل رسوب دهی نیکل با ذرات فلزی Al و Cr و غوطه وری در محلول نمک ایتريم بر روی IN738LC ایجاد کرد.
- ۲- پوشش با ترکیب NiCrAlY عملیات حرارتی شده از نظر فازی بسیار نزدیک به ترکیب NiCrAlY اعمال شده به روش پاشش پلاسما است.
- ۳- با توجه به اینکه ذرات Al و Cr در زمینه نیکل بر روی سطح نشانه می شود، لازم است پارامترهایی مانند دانسیته جریان، pH، دما و سرعت بهم خوردن محلول برای حمام وات جهت ایجاد پوشش نیکل با کیفیت مناسب رعایت شوند.
- ۴- مقاومت به خوردگی داغ نمونه های دارای لایه میانی اعمال شده به روش الکتروشیمیایی قابل رقابت با نمونه های دارای لایه میانی اعمال شده به روش پاشش پلاسما است.



شکل ۱۰. آنالیز EDS بر روی قسمت الف (A و ب) نمونه دارای لایه میانی NiCrAlY اعمال شده به روش الکتروشیمیایی و لایه بالایی پاشش پلاسما شده.

نفوذ نمک به داخل تمام ضخامت لایه پوشش رویی زیرکونیا از میان مرزهای معیوب^۱ و دیگر عیوب پوشش مثل میکروتخلخل ها و تخلخل های باز است. در مرحله بعد واکنش نمک های نفوذ کرده با پایدارکننده تتراگونال در زیرکونیا است. زیرا هر عیب^۲ موجود در پوشش زیرکونیا توسط نمک ها (در تمام سطح لایه پوشش زیرکونیا) احاطه شده است. تحلیل پایدارکننده ها در زیرکونیا و در پی آن

^۱- Splat Boundaries

^۲- Splat

11. F. W. Bach, A. Laarman, T. Wenz, "Modern Surface Technology", Wiley-VCH, Germany, (2006), pp.45-208.
12. A.Kucuk, C. C. Berndt, U.Senturk, R. S. Lima, "Influence of Plasma Spray Parameters on Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Coatings. I: Four Point Bend Test" Journal of the Materials Science and Engineering, Vol. A,284, (2000), pp.41-50.
13. J. Ilavsky, J. K. Stalick, "Phase Composition and its Changes During Annealing of Plasma-Sprayed YSZ", Journal of the Surface and Coatings Technology, Vol.127, (2000), pp.120-129.
14. H. W. Grunling, W. Mannsmann, "Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbines: Morphology, Processing and Properties", Journal of the de Physiqui IV, Vol.3,(1993), pp.903-912.
15. L. Wang, Y. Wang, X.G. Sun, J.Q. He, Z.Y. Pan, Y. Zhou, P.L Wu, "Influence of Pores on the Thermal Insulation Behavior of Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spray", Journal of the Materials and Design, Vol.32.(2011),pp.36-47.
16. I. O. Golosnoy, A. Cipitria, T. W. Clyne, "Heat Transfer Inrough Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A review of Recent Work", Journal of the Thermal Spray Technology, Vol.18,(2009),pp.809-821.
17. S. Paul, A.Cipitria, S.A. Tsipas, T.W. Clyne, "Sintering Characteristics of Plasma Sprayed Zirconia Coatings Containing Different Stabilizers", Journal of the Surface & Catings Technology, Vol.203,(2009),pp.1069-1074.
18. A. C.ipitria, I.O. Golosnoy, T.W. Clyne," A sintering Model for Plasma- Sprayed Zirconia TBCs. Part I: Free-Standing Coatings", Journal of the Acta Materialia, Vol.57, (2009), pp. 980-992.
19. O. Racek, C. C. Berndt, "Mechanilcal Property Variations With in Thermal Barrier Coatings", Journal of the Surface & Coatings Technology, Vol.202,(2007), pp.362-369.
20. R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, "Integrity of Nanostructured Partially Stabliuzied Zirconia After Plasma Spray Processing", Journal of the Materials Science and Engineering A, Vol. 313, (2001), pp.75-82.

۵- مکانیزم انجام خوردگی داغ نمونه های با لایه میانی متفاوت از نظر روش اعمال، (الکتروشیمیایی-پلازما پلازما اتمسفری) یکسان و محصولات خوردگی ایجاد شده شامل کریستال های سوزنی YVO_4 است.

مراجع

1. R.mervel, "State of Art on High-Temperature Corrosion Resistant Coating", Journal of the Material Science and Engineering, A.Vol.120,(1989), pp.13-24.
2. C. Funke, et al., "Characterization of ZrO₂-7wt%Y₂O₃ thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBC", Journal of the Surface & Coatings Technology, (1997), pp. 94-95.
3. A. Afrasiabi, M. Saremi, A. Kobayashi, "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃", Journal of the Materials Science and Engineering A, Vol. 478, (2008), pp. 264-269.
4. H.D. Steffens and Kaczmark, "Thermal barrier coatings for heat engines", Journal of the Welding in the World, Vol. 28, (1990), pp. 224-230.
5. K.A. Khor, Y.W. Gu, "Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings", Journal of the Thin Solid Films, Vol. 372,(2000), pp. 104-113.
6. Tom Strangman, Derek Raybould, Ahsan Jameel, Wil Baker, "Damage mechanisms life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils", Journal of the Surface & Coatings Technology ,(2007), pp.658-664.
7. ASTM B 558-79 R97, "Standard Practice for Preparation of Nickel Alloys for Electroplating", (2004).
8. ASTM B 343-92a R98, "Standard Practice for Preparation of Nickel for Electroplating with Nickel", (2004).
9. ASTM C633-01, "Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings", (2001).
10. S.Bose, "High Temperature Coatings", Elsevier Science & Technology Books, Connecticut, USA, (2007), pp.90-100.