

MSRPCO Group

## فصل اول

### پوشش های دمای بالا

به وجود آوردن پوششی مقاوم به حرارت در دمای بالا، به خصوص محافظت از قطعات داغ جهت به دست آوردن بیشترین بازدهی موضوع بسیار مهمی می‌باشد. جهت افزایش توان دستگاه‌ها بایستی بتوان دمای کاری آنها را افزایش داد، که این مستلزم داشتن سطحی مقاوم به خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا و طراحی‌های خاص و توسعه مواد جدید می‌باشد.

بسیاری از مواد مهندسی برای استفاده در دمای بالا، مقاومت اکسیداسیون کافی را ندارند. فلزات دیرگداز مثل Mo و W نیز به دلیل تشکیل اکسیدهای فرار، سریعاً اکسید می‌گردند. Ta و Nb دارای قابلیت انحلال بالایی برای اکسیژن هستند. فولادهای ساده کربنی تشکیل اکسیدهای غنی از آهن را می‌دهند که با سرعت غیر قابل قبولی رشد می‌کنند. در اکثر آلیاژهای پایه نیکل و کبالت با تغییر ترکیب شیمیایی نمی‌توان بهینه‌ترین خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون را از آنها گرفت، لذا برای حل این مشکل از پوشش‌هایی با عناصر فعال که مقاومت به اکسیداسیون بالایی دارند استفاده می‌شود [۱، ۲].

به طور کلی پوشش‌های مورد استفاده در دمای بالا را می‌توان به عنوان لایه‌ای سطحی روی مواد معرفی نمود که می‌تواند سرامیکی و یا فلزی باشد. پوشش‌های بکار رفته روی مواد در دمای بالا مانند سدهای خنثی و بی اثر عمل نمی‌کنند بلکه از طریق واکنش با اکسیژن محیط و ایجاد یک شکل متراکم باعث حفاظت می‌شوند. این پوشش‌ها باید حاوی عناصری چون Al، Cr، Si باشند تا به طور پیوسته لایه‌های جدیدی در ازای لایه‌های تخریب شده در اثر سیکل‌های حرارتی جایگزین نمایند. لذا با توجه به این مکانیزم حفاظتی، عمر کاربردی یک پوشش توسط میزان قابلیت آن در جهت تشکیل لایه محافظ و حفظ و جایگزین نمودن لایه‌های مورد نیاز معین می‌گردد [۱-۳].

در این راستا ابتدا از پوشش‌های نفوذی آلومینایدی استفاده می‌شد که با تشکیل اکسیدهای محافظ، مقاومت به اکسیداسیون بالایی را ایجاد می‌کردند. اما با توجه به محدودیت پوشش‌های نفوذی آلومینایدی که عبارت است از

مقاومت ناکافی این پوشش‌ها به ترک خوردن در اثر تنش‌های توامان ناشی از خستگی حرارتی - مکانیکی و خوردگی داغ، ایده‌ای در بین محققین برای جایگزینی پوشش‌های مقاوم‌تر شکل گرفت [۴-۵].

در اواسط دهه ۶۰ میلادی بود که محققان اولین نوع پوشش‌های روکشی که پوشش‌های  $(M)MCrAlY$  می‌تواند  $Ni$ ،  $Co$  و  $Fe$  نامیده شدند را وارد عرصه صنعت نمودند. نسل بعدی پوشش‌های روکشی، پوشش کاربید کروم بود [۶].

این ماده، شدیداً سخت و مقاوم به خوردگی است. کاربید کروم، همچنین یک ترکیب دیرگداز محسوب می‌شود و استحکام خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کند. این خصوصیات، کاربید کروم را به عنوان یک افزودنی مناسب برای آلیاژهای فلزی مطرح می‌کند. همچنین افزودن کاربید کروم به سطح یک فلز، مقاومت سایشی و خوردگی فلز را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد و این خصوصیات تا دماهای بالا نیز حفظ می‌گردند. سخت‌ترین و رایج‌ترین ترکیب کاربید کروم برای مصارف فوق‌الذکر،  $Cr_3C_2$  می‌باشد [۷].

شرایط ریز ساختاری پوشش‌های روکشی به عوامل مختلفی چون ترکیب پوشش، نوع زمینه تحت پوشش، نفوذ متقابل، شرایط سرویس و فرایند تولید بستگی دارد. یکی از مشکلاتی نیز که بر سر راه توسعه این پوشش‌ها وجود داشت، روش پوشش دادن این نوع پوشش‌ها بود. این پوشش‌ها در ابتدا تنها با روکش کردن<sup>۱</sup> اعمال می‌شدند و در نتیجه امکان پوشش قطعات پیچیده‌ای مثل پره‌های توربین وجود نداشت. با ابداع و توسعه روش‌های نوینی نظیر عملیات  $EB-PVD$ <sup>۲</sup> و سپس روش‌های پیشرفته پلاسما اسپری مانند  $VPS$ <sup>۳</sup> و  $APS$ <sup>۴</sup> در اوایل دهه ۸۰ میلادی و روش‌های دیگری چون  $D-Gun$ <sup>۵</sup> و یا  $HVOF$ <sup>۶</sup> در پیچه وسیعی جهت اعمال و استفاده از پوشش‌های روکشی در

<sup>1</sup> Cladding

<sup>2</sup> Electron Beam Physical Vapor Deposition

<sup>3</sup> Vacume Plasma Spray

<sup>4</sup> Air Plasma Spray

<sup>5</sup> Detonation Gun

<sup>6</sup> High Velocity Oxy-Fule

صنعت گشوده شد. اعمال پوشش کاربید کروم به روش APS توانایی ایجاد پوشش‌های فشرده و عاری از اکسید و تخلخل را دارد، از جمله مزیت‌های مهم این روش کاهش هزینه تجهیزات و پوشش‌دهی در اتمسفر هوای آزاد می‌باشد [۳].

طبق بررسی‌های انجام شده، پوشش‌های کاربیدی از جمله WC-CoCr، WC-Co، Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni، Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr، پوشش‌های فلزی از جمله NiAl، NiCr، NiCrBSi، NiCrCo، NiCrAlY، NiCoCrAlY، CoNiCrAlY، NiCrMoB از جمله مهمترین موارد کاربردی تحقیقاتی بوده اند که در پنج سال اخیر با سیستم‌های APS پوشش داده شده و خواص آنها مورد ارزیابی قرار گرفته است و همچنان نیز تحقیقات در این خصوص ادامه دارد [۸].

## ۲-۱- کاربید کروم

کاربید کروم، یک ترکیب سرامیکی است که به صورت ترکیب‌های شیمیایی متعددی مانند Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>، Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> و Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> مشاهده می‌گردد. در شرایط استاندارد، این ماده، به صورت یک جامد خاکستری رنگ دیده می‌شود. این ماده، شدیداً سخت و مقاوم به خوردگی است. کاربید کروم، همچنین یک ترکیب دیرگداز محسوب می‌شود و استحکام خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کند. این خصوصیات، کاربید کروم را به عنوان یک افزودنی مناسب برای آلیاژهای فلزی مطرح می‌کند. زمانی که بلورهای کاربید کروم به سطح یک فلز افزوده می‌شوند، مقاومت سایشی و خوردگی فلز را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشند و این خصوصیات تا دماهای بالا نیز حفظ می‌گردند. سخت‌ترین و رایج‌ترین ترکیب کاربید کروم برای مصارف فوق‌الذکر، Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> می‌باشد [۹].

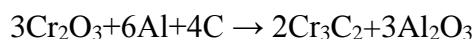
کاربید کروم، در پوشش‌دهی سطوح فلزی کاربرد دارد. این ماده، در تکنیکی به نام پاشش حرارتی برای پوشش‌دهی کاربرد دارد. پودر Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> با نیکل-کروم جامد مخلوط می‌شود. سپس، مخلوط تا دماهای بسیار بالا گرم می‌شود و بر روی زیرپایه پاشش می‌شود. این لایه، تشکیل یک کامپوزیت زمینه فلزی می‌دهد که شامل ذرات سرامیکی Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> در زمینه نیکل-کروم است. زمینه کامپوزیت، به دلیل حضور نیکل و کروم، در مقاومت خوردگی ماده مؤثر است.

پس از اسپری کردن، پوشش تحت یک فرایند عملیات حرارتی نفوذی قرار می‌گیرد تا پیوند مناسبی با زمینه تشکیل دهد [۶].

به طور معمول، سه ساختار کریستالی مختلف برای کاربید کروم با ترکیبهای شیمیایی مختلف وجود دارد.  $Cr_{23}C_6$  با ساختار کریستالی مکعبی، دارای ریزسختی و یکرزی به اندازه  $976 \text{ kg/mm}^2$  می‌باشد.  $Cr_7C_3$ ، با ساختار کریستالی شش وجهی، ریزسختی به اندازه  $1336 \text{ kg/mm}^2$  داراست.  $Cr_3C_2$ ، بادوام‌ترین ترکیب شیمیایی این ماده است و ساختار کریستالی اورتورومبیک و ریزسختی به اندازه  $2280 \text{ kg/mm}^2$  داراست. به این ترتیب،  $Cr_3C_2$ ، ترکیب اصلی کاربید کروم برای مصارف عملیات سطح و پوشش دهی می‌باشد [۱۰].

سنتز کاربید کروم، می‌تواند با عملیات آلیاژسازی مکانیکی انجام پذیرد. در این روش، کروم فلزی و کربن خالص به صورت گرافیت، در آسیاب ریخته شده و ذرات آنها ریز می‌شود. پس از آنکه، اجزاء ساییده شدند، در یک قالب مناسب، تحت عملیات فشار هیدروستاتیک گرم قرار می‌گیرند. در این عملیات، از یک گاز خنثی (معمولاً آرگون) در یک محفظه عایق‌بندی شده، استفاده می‌گردد. این گاز فشرده، فشار لازم را از تمام جهات به نمونه اعمال می‌کند و همزمان، کوره، گرم می‌شود. گرما و فشار، باعث می‌گردند که گرافیت و کروم فلزی با یکدیگر واکنش داده و تشکیل کاربید کروم بدهند. کاهش درصد کربن در مخلوط اولیه، باعث افزایش تنش تسلیم کاربید کروم به صورت ترکیبات  $Cr_7C_3$  و  $Cr_{23}C_6$  می‌گردد [۹-۱۰].

یک روش دیگر برای سنتز کاربید کروم، استفاده از اکسید کروم، آلومینیوم خالص و گرافیت در یک واکنش گرمای خودبخودی به صورت زیر است:



در این روش، واکنش دهنده‌ها در یک آسیاب، خرد می‌شوند. سپس پودر آسیاب شده در یک قالب، فشرده می‌شود و تحت یک اتمسفر آرگون قرار داده می‌شود. آنگاه نمونه گرم می‌شود. گرمای لازم، ممکن است توسط یک سیم

گرم، یک جرقه، یک لیزر یا یک کوره تامین شود. به این ترتیب، واکنش گرمازا آغاز می‌شود و گرمای حاصل، واکنش را در بقیه نمونه شروع می‌کند [۱۰].

### ۳-۱- انواع پوشش‌های دما بالا

پوشش‌های مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی داغ در دمای زیاد عموماً بر اساس ترکیب‌هایی ایجاد می‌گردند که این ترکیب‌ها تشکیل یک لایه محافظ را می‌دهند. این لایه مانند سدی متراکم از ورود گازها و عوامل خوردنده به سطح جلوگیری می‌کند. سد مذکور معمولاً یک لایه اکسیدی است و ویژگی‌های بارز این پوسته اکسیدی پایداری، رشد آهسته و فشرده بودن و داشتن چسبندگی کافی به زمینه است که در شرایط عملی تنها اکسیدهایی مثل  $Al_2O_3$ ،  $Cr_2O_3$  و  $SiO_2$  از چنین ویژگی برخوردارند. اما امروزه با توجه به اینکه لایه‌های محافظ اکسید کروم و سیلیس در دمای بیش از  $1000^\circ C$  کم و بیش تبدیل به اکسیدهای فرار  $SiO_3$  و  $CrO_3$  می‌شوند و نیز اکسید آلومینیوم سرعت رشد آهسته تری نسبت به اکسیدهای دیگر دارد لذا پوشش‌هایی که به منظور کار در دمای بالا طراحی می‌شوند عموماً از پوشش‌های تشکیل دهنده پوسته محافظ کاربید کروم انتخاب می‌شوند [۱-۳].

علاوه بر پوشش‌هایی که حفاظت در مقابل اکسیداسیون و خوردگی داغ ایجاد می‌کنند پوشش‌هایی نیز وجود دارند که به خاطر قابلیت عایق‌کنندگی سطح باعث کاهش دمای سطح شده و نیز باعث جلوگیری از ورود مواد مخرب به سطح قطعات شده و باعث بهبود عملکرد آنها می‌شوند. این پوشش‌ها به پوشش‌های سپر حرارتی معروفند و از جنس موادی با قابلیت هدایت حرارتی کم ایجاد می‌شوند که در بین مواد مختلف زیرکونیا به عنوان بهترین انتخاب مورد توجه قرار گرفته است [۲].

پوشش‌های متداول دما بالا بر مبنای روش ایجاد معمولاً به دو صورت تقسیم بندی می‌شوند:

۱- پوشش‌های نفوذی<sup>۷</sup>

<sup>7</sup> Diffusion coating

### ۱-۳-۱- پوشش های نفوذی

قدیمی ترین پوشش های مورد استفاده در دماهای بالا که امروزه نیز کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارند پوشش های نفوذی هستند. در این پوشش ها با استفاده از فرایند نفوذ، سطح زمینه از عنصر یا عناصری که قابلیت تشکیل پوسته محافظ را دارد اشباع می شود و با واکنش این عنصر یا عناصر در سطح زمینه، لایه محافظ در سطح ایجاد می شود. معمول ترین پوشش های نفوذی دمای بالا، پوشش های کاربید کرومیدی هستند که در این پوشش ها یک لایه کاربید کرومیدی بر روی سوپر آلیاژ تشکیل می شود. این لایه بصورت اولیه باعث حفاظت سطح از اکسیداسیون و خوردگی داغ می شود. از قدیمی ترین پوشش های نفوذی به کار رفته در توربین ها، پوشش های نفوذی آلومینیوم، کاربید کروم و سیلیسیم می باشد [۳]. فرایندهای عمده تولید پوشش های نفوذی عبارتند از:

۱- روش سماتاسیون پودری

۲- روش دوغابی

۳- رسوب شیمیایی بخار

به منظور افزایش خواص و بهبود عملکرد پوشش های نفوذی از جمله چسبندگی و مقاومت بهتر در مقابل اکسیداسیون و خوردگی، از عناصری بعنوان اصلاح کننده در این پوشش ها استفاده می شود. عمده ترین عناصر اصلاح کننده در پوشش های نفوذی کاربید کرومیدی، سیلیسیم، کروم و پلاتین هستند که در این بین پلاتین بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. سیلیسیم در پوشش هایی که در معرض غلظت های بالایی از گوگرد قرار دارند بسیار سودمند است. همچنین پوشش کاربید کرومیدی اصلاح شده با سیلیسیم باعث افزایش مقاومت به خوردگی داغ در دمای بالا و دمای پایین می شود. افزودن کروم به پوشش های کاربید کرومیدی باعث بهبود مقاومت به خوردگی داغ شده و نیز شکل

<sup>8</sup> Overlay coating

گیری لایه محافظ کاربید کروم را در مقادیر کمتر آلومینیوم امکان پذیر می سازد. ضمن اینکه پوشش های نفوذی کاربید کروم بعنوان یک پوشش نفوذی مجزای مقاوم به خوردگی داغ ناشی از رسوب سولفات های مذاب، بر روی سطح سوپر آلیاژها استفاده گسترده ای دارند. پلاتین از چند جهت به پایداری پوشش کمک می کند، اولاً فاز سطحی غنی از آلومینیوم یا کروم را برای تشکیل پوسته اکسیدی به صورت پیوسته فراهم می کند، ثانیاً چسبندگی پوسته اکسیدی تشکیل شده روی سطح پوشش را با وجود ضخیم شدن و افزایش تنش های پسماند بهبود می بخشد، ثالثاً چون پلاتین فلز دیر گدازی است باعث استحکام لایه خارجی شده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی داغ لایه کاربید کرومیدی می شود. همچنین گفته شده است که پلاتین مانع از نفوذ عناصر دیر گدازی مثل مولیبدن و تنگستن از زمینه به پوشش شده و نیز از شکل گیری حفرات در فصل مشترک پوشش و لایه کاربید کروم جلوگیری می کند. مطالعات نشان داده است که افزودن برخی از عناصر فعال مثل زیر کونیم، پالادیم، تانتالیم، سریم، ایتیریم و هافنیم باعث افزایش چسبندگی پوشش های نفوذی کاربید کرومیدی و کرومایدی شده و عمر پوشش را در مقابل سیکل های حرارتی، اکسیداسیون و خوردگی داغ بهبود می بخشد. گفته شده است که این عناصر با گوگرد و فسفر موجود در محیط ترکیب شده و مانع از نفوذ آنها به سطح قطعه و آلوده کردن فصل مشترک فلز / سرامیک شده و باعث بهبود چسبندگی و استحکام مکانیکی پوشش می شوند [۲, ۳].

## ۲-۳-۱- پوشش های روکشی

در روند تحقیقات برای دستیابی به پوشش های بهتر برای محافظت سوپر آلیاژها در دمای بالا در اواخر دهه ۵۰ میلادی موضوع پوشش هایی مستقل از ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ و به صورت روکشی یا با نفوذ جزئی مطرح شد. بر خلاف پوشش های نفوذی که ترکیب شیمیایی آن علاوه بر عناصر خارجی به ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ وابسته است در پوشش های روکشی، پوشش ها از طریق واکنش با زمینه شکل نمی گیرد بلکه از یک ماده پیش آلیاژی شده مثل پودر



استفاده می کنند که ترکیب شیمیایی این ماده اولیه، ترکیب پوشش را مشخص می کند. مزایای عمده استفاده از این پوشش ها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد [۱]:

۱- گستردگی انتخاب ترکیب پوشش.

۲- افزایش مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون (نسبت به پوشش های نفوذی).

۳- قابلیت انتخاب ضخامت پوشش.

۴- انعطاف پذیری بالا نسبت به سایر پوشش ها، مخصوصاً پوشش های نفوذی.

در مسیر تکامل این پوشش ها بهترین حالت استفاده از پوشش های جدید MCrAlX بود. در این پوشش ها عنصر Cr با ایجاد کرومیا در برابر خوردگی داغ و عنصر آلومینیوم با ایجاد فاز کاربید کروم در برابر اکسیداسیون در دمای بالا مقاومت می کنند و عناصر افزودنی (Y، Re، ...) در چسبندگی لایه کاربید کروم به سوپر آلیاژ نقش خواهند داشت. کاربرد پوشش های MCrAlY در سال های اخیر برای دماهای بالا رشد چشمگیری داشته است. بطوری که در توربین های با توان بالا جایگزین پوشش های نفوذی شده است. امروزه این پوشش ها در ترکیبات متنوعی در دسترس هستند [۶].

از طرفی پوشش های سپر حرارتی (TBC) به طور وسیعی برای قطعاتی که در شرایط بحرانی دمای بالا کار می کنند استفاده می شوند. این پوشش ها ابتدا برای محفظه های احتراق توربین های گازی طراحی شد و در اوایل دهه ۸۰ بر روی پره های متحرک توربین های هواپیما اعمال شدند. در سال های اخیر پوشش های سپر حرارتی به منظور افزایش توان بر روی پره های ثابت و متحرک توربین های گازی و هواپیماها و افزایش دمای ورودی به آنها اعمال شده اند [۶].

#### ۴-۱- پوشش دهی

پوشش دهی عبارت است از اضافه شدن یا رسوب کردن یک ماده بر روی سطح ماده ای دیگر [۱۱]. هدف از انجام پوشش دهی در بیشتر موارد عبارتست از:

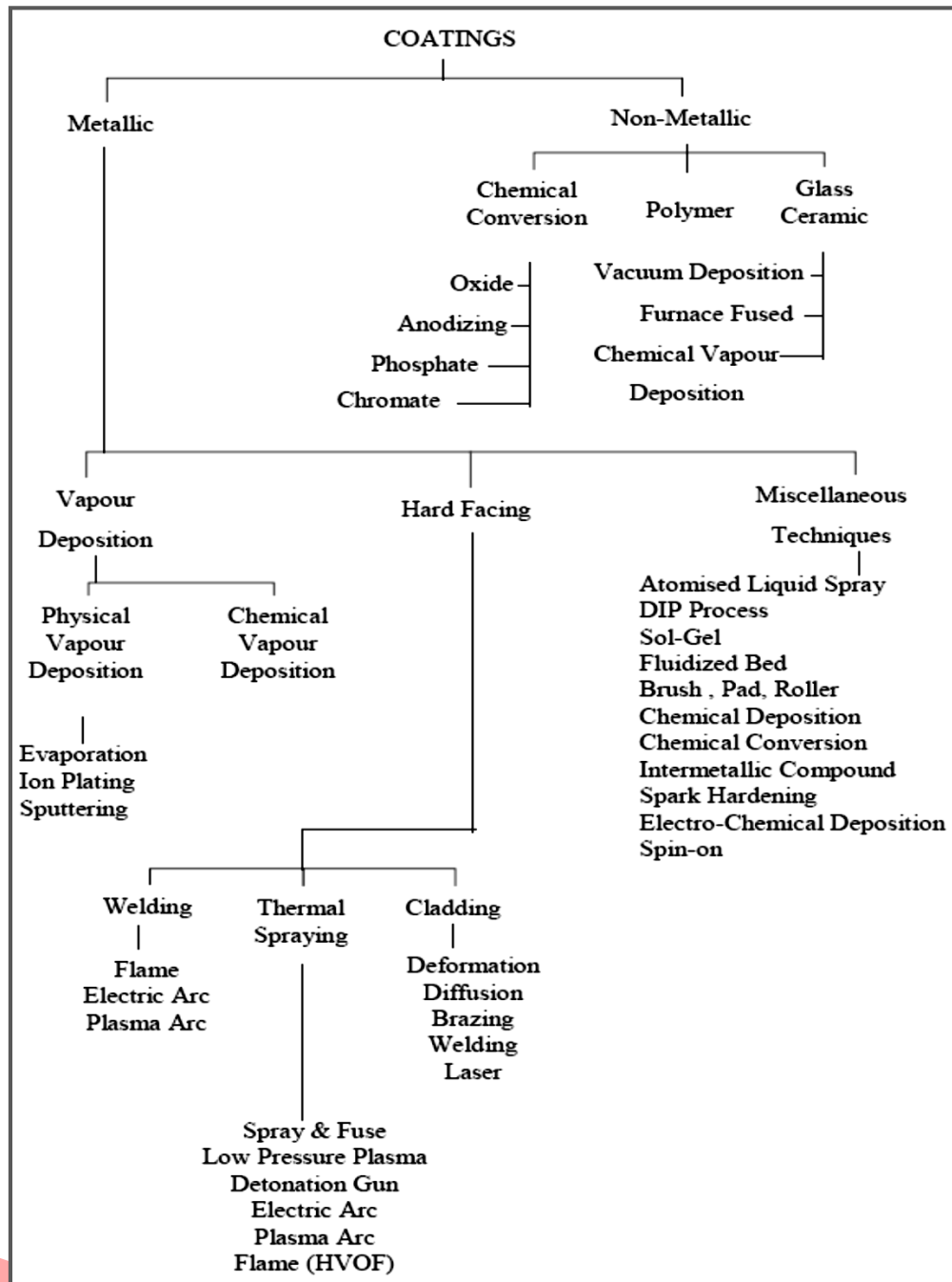
۱- حفاظت از سطح در برابر محیطی که سبب بروز خوردگی یا واکنش‌های تخریبی دیگر می‌شود.

۲- برای بهبود ظاهر سطح مواد.

تکنیک‌های فراوانی جهت پوشش‌دهی مواد در دسترس می‌باشد. انتخاب بهترین روش از روش‌های موجود بستگی به مواردی از جمله اندازه، شکل، ساختار متالورژیکی نمونه، تطابق مواد پوشش‌دهی با تکنیک مورد نظر، میزان چسبندگی مورد نیاز، در دسترس بودن تجهیزات و هزینه اعمال پوشش دارد [۱۱].

شکل ۱-۱ تکنیک‌های معمول پوشش‌دهی مورد استفاده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل تکنیک‌های پوشش‌دهی به دو روش فلزی و غیر فلزی تقسیم می‌شوند. پوشش‌دهی فلزی نیز خود به سه گروه تقسیم می‌گردد [۱۱].

MSRPP GROUP



شکل ۱-۱- تکنیک‌های معمول پوشش‌دهی [۱۱].

از بین این سه گروه روش سخت کردن سطحی در این تحقیق بیشتر مدنظر می‌باشد. سخت کردن سطحی جهت افزایش مقاومت به سایش بر روی اجزای فرسوده شده یا اجزایی که در معرض سایش در سرویس قرار دارند به کار

می‌رود. سه روش جهت سخت کردن سطحی وجود دارد که عبارتند از: کلد کردن، جوشکاری و فرایندهای پاشش حرارتی [۱۱].

در روش کلد کردن یک ورق یا فویل فلزی (محدوده ضخامت آنها بین ۱۰ میکرومتر تا چندین میلی‌متر می‌باشد) بصورت متالورژیکی با قطعه فلزی پیوند خورده و از این طریق یک ساختار کامپوزیتی به وجود می‌آید. فلزات و آلیاژها معمولاً به وسیله تغییر شکل، نفوذ، لیزر، جوشکاری و لحیم کاری، کلد کاری می‌شوند. در کلد کاری به وسیله تغییر شکل، فلزات به وسیله ترکیبی از فشار یا ضربه و حرارتی که از این طریق به وجود می‌آید با یکدیگر درهم آمیخته شده و به هم متصل می‌شوند. در پوشش دهی نفوذی گرما و فشار تحت یک اتمسفر کنترل شده موجب به هم آمیختگی سطوحی که با هم تماس دارند می‌شود. در کلد کاری به وسیله لیزر یا جوشکاری فلز به وسیله ذوب شدن به ماده زیرین متصل می‌گردد.

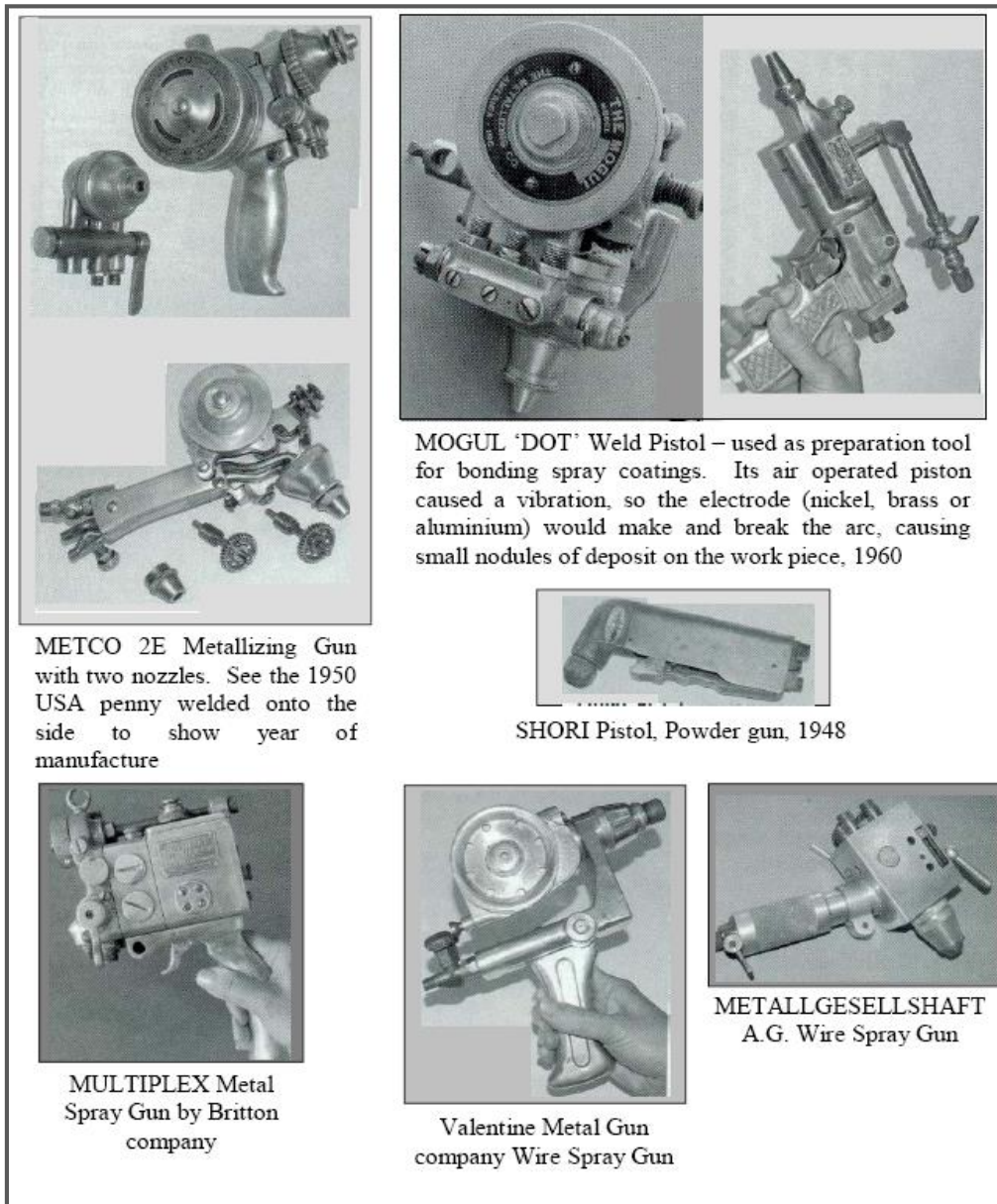
در روش پوشش دهی به وسیله جوشکاری، پوشش به وسیله شعله گاز، فرایند قوس الکتریکی یا پلاسما، ذوب و به ماده زیرین متصل می‌گردد [۱۲، ۱۳]. ماده پوشش دهی در این روش بصورت پودر، سیم، میله و نوار می‌باشد. روش کلد کاری به وسیله جوش با پوشش دهی به روش جوشکاری از لحاظ ضخامت با یکدیگر متفاوت می‌باشند. کلد کاری به وسیله جوشکاری معمولاً لایه‌ای نسبتاً ضخیم از ماده جوش (از ۳ تا ۱۰۰ میلی‌متر) تولید می‌کند در حالی که پوشش دهی به وسیله جوشکاری لایه‌های نازک‌تری به وجود می‌آورد [۱۱]. تفاوت روش پوشش دهی به وسیله جوشکاری با روش‌های پاشش حرارتی این است که در روش جوشکاری قسمتی از قطعه به وسیله فلز جوش پر می‌شود. روش‌های پاشش حرارتی با جزئیات کامل در بخش بعد توضیح داده می‌شوند.

## ۵-۱- تکنیک‌های پاشش حرارتی

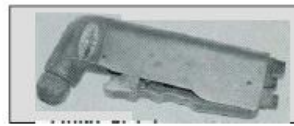
در اوایل قرن بیستم، یک مخترع جوان سوئیسی به نام دکتر مکس اسچوپ پس از اینکه بازی پسرش با اسباب بازی cannon را مشاهده کرد، تکنیک پوشش دهی به روش پاشش حرارتی را اختراع کرد. وی مشاهده کرد گلوله‌های

سربی گرم که از cannon بیرون می آیند به هر سطحی می چسبند، بلافاصله این ایده در ذهن وی به وجود آمد که اگر فلز بتواند ذوب شود و به این طریق پاشش گردد، سطحی با مواد پاشش شده شکل خواهد گرفت. بنابراین دکتر اسچوپ تفنگی طراحی کرد که از اکسیژن و استیلن به عنوان منبع گرمایی و هوای فشرده جهت پرتاب ماده مذاب استفاده می کرد [۱۴]. این پروژه در آمریکا توسعه داده شد و در سال ۱۹۳۳ شرکت متکو (METCO INCORPORATE) تاسیس گردید. این شرکت کار خود را جهت توسعه و رشد فرایند پاشش حرارتی ادامه داد و تفنگ‌هایی جهت پوشش‌دهی فلزات طراحی کرد، این پوشش‌ها بیشتر جهت حفاظت از خوردگی و در تعمیر قطعات ماشین‌های ساده استفاده می شدند.

در سال ۱۹۳۹، METCO LTD (UK)، بعنوان یک شرکت اغماری به منظور بازاریابی و فروش محصولات متکو در ایرلند شکل گرفت. گروه پرکین المر (Perkin Elmer Group)، که در دیگر صنایع پیشرفته‌ی تکنولوژیکی نیز عضو بود، همراه با شرکت متکو، گروهی را تحت عنوان سولزر-متکو (Sulzer METCO) در سال ۱۹۷۱ شکل دادند، که توزیع کننده اصلی تجهیزات پاشش حرارتی به سراسر دنیا می باشد. این توسعه به وسیله عرضه انواع مختلفی از مواد پوشش‌دهی از جمله پودر، سیم، میله و ... در دهه‌های مختلف ادامه پیدا کرد [۱۵]. شکل ۱-۲ شماتیکی از تفنگ‌های پاشش حرارتی که در سال‌های ۱۹۴۰ تا ۱۹۶۰ ساخته شده اند را نشان می دهد.

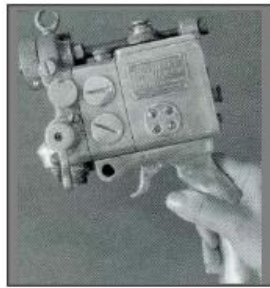


MOGUL 'DOT' Weld Pistol – used as preparation tool for bonding spray coatings. Its air operated piston caused a vibration, so the electrode (nickel, brass or aluminium) would make and break the arc, causing small nodules of deposit on the work piece, 1960



SHORI Pistol, Powder gun, 1948

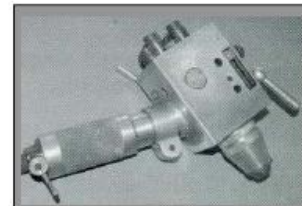
METCO 2E Metallizing Gun with two nozzles. See the 1950 USA penny welded onto the side to show year of manufacture



MULTIPLEX Metal Spray Gun by Britton company



Valentine Metal Gun company Wire Spray Gun



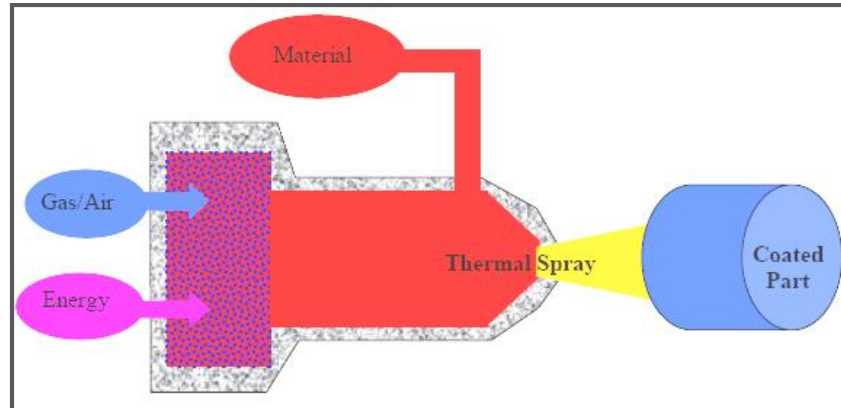
METALLGESELLSCHAFT A.G. Wire Spray Gun

شکل ۱-۲ - تفنگ‌های پاشش حرارتی که در سال‌های ۱۹۴۰ تا ۱۹۶۰ ساخته شده اند [۱۴] .

همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، پاشش حرارتی فرایندی است که در آن مواد پوشش جهت ذوب شدن به داخل محفظه گرما تزریق می‌شوند و از آنجا به سمت قطعه هدایت می‌شود [۱۶]. انرژی‌های گرمایی که جهت ذوب کردن ماده پوشش استفاده می‌گردد به دو گروه گرمایش الکتریکی و گرمایش شعله<sup>۹</sup> تقسیم می‌شوند [۱۶]. با

<sup>۹</sup> Flame Heating

توجه به اینکه در این تحقیق از روش پاشش پلاسمایی در اتمسفر که خود زیر مجموعه گرمایش الکتریکی استفاده شد، در ادامه راجع به این گروه گرمایش توضیحاتی ارائه می‌شود.



شکل ۳-۱ - شماتیک فرایند پاشش حرارتی [۱۶].

### ۱-۵-۱- گرمایش الکتریکی

سه فرایندی که از طریق آنها از گرمایش الکتریکی به منظور ذوب مواد پوشش استفاده می‌شود عبارتند از [۱۱]:

۱. فرایند قوس الکتریکی<sup>۱۰</sup>
۲. فرایند پاشش پلاسمایی در اتمسفر<sup>۱۱</sup>
۳. فرایند پاشش پلاسمایی فشار پایین<sup>۱۲</sup>

#### ۱-۵-۱-۱- فرایند قوس الکتریکی

این فرایند مواد سیم مانند را بر روی انواع قطعات پوشش می‌دهد. در این روش زمانی که قوس دمایی در حدود  $^{\circ}\text{C}$  ۶۰۰۰ دارد، اختلاف پتانسیلی بین ۱۸ تا ۴۰ ولت به وجود می‌آید [۱۱]. هوای فشرده مواد مذاب را به صورت پودر در آورده و به سمت قطعه هدایت می‌کند [۱۷]. شکل ۴-۱-۴ نمایی از سطح مقطع تفنگ این فرایند را نشان می‌دهد. در این

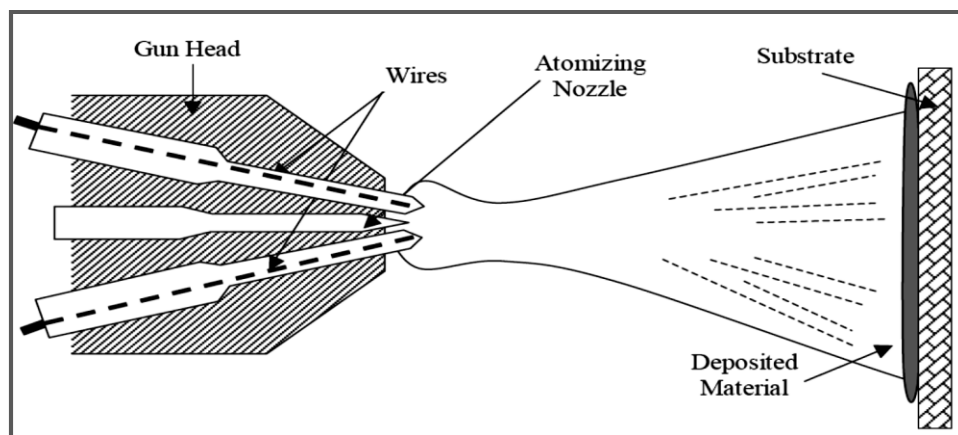
<sup>10</sup> Electric arc process

<sup>11</sup> Air plasma spray

<sup>12</sup> Low pressure plasma spraying process

فرایند فقط مواد رسانای الکتریکی و نسبتاً نرم را می‌توان پوشش داد [۱۱, ۱۷]. یک مثال از دستگاه‌های فرایند قوس

الکتریکی، Sulzer METCO Smart-Arc Electric gun می‌باشد [۱۸].



شکل ۴-۱- سطح مقطع تفنگ فرایند قوس الکتریکی [۱۸].

## ۲-۱-۵-۱- فرایند پاشش پلاسمایی در اتمسفر

در این روش از انرژی حرارتی یک قوس الکتریکی و ایجاد یک جت پلازما برای ذوب و پرتاب مواد با سرعت بالا بر روی زمینه استفاده می‌شود. در این فرایند یک قوس الکتریکی مابین مرکز الکترود تفنگ (به عنوان کاتد) در مشعل و یک نازل مسی خنک شونده با آب (به عنوان آنود) زده می‌شود و همزمان بخاری از گازهای خنثی (معمولاً آرگون یا نیتروژن و بعضی اوقات همراه با مقداری از گازهای دیگر از جمله هیدروژن و هلیم) از سرتاسر قوس عبود می‌کند. درجه حرارت گاز ممکن است از  $16000^{\circ}\text{C}$  نیز فراتر رود. این شرایط باعث افزایش چشم‌گیری در حجم گاز بوده، و سبب افزایش فشار و سرعت گاز خروجی از نازل در حد سرعت صوت یا بیشتر می‌گردد. ماده اولیه پاشش که بطور کلی به شکل پودر است به داخل مشعل پلازما هدایت می‌شود که البته این تغذیه همراه با یک گاز حامل انجام می‌شود. در نهایت پودر ذوب شده و سرعت بالایی را در نتیجه آنتالپی بالای پلازما به دست می‌آورد و در ادامه به سمت زمینه‌ای که بایستی پوشش داده شود، رانده می‌شود. مفتول و سیم به ندرت در این روش به جای پودر استفاده می‌شود، اما اگر هادی الکتریسته باشد ممکن است به صورت یک آند ثانویه استفاده شود که این روش باعث بهبود عملکرد و راندمان حرارتی می‌شود. زمینه برای اغلب کاربردها تا بالای  $150^{\circ}\text{C}$  گرم نمی‌شود، بنابراین



خواص متالورژیکی زمینه معمولاً بدون تغییر باقی می ماند. ضخامت های معمول پوشش ها، دامنه ای بین ۰/۵ mm - ۰/۰۵ دارند اما در برخی کاربردها ممکن است به بیش از ۵ mm هم برسد. عناصر اصلی یک سیستم پاشش پلاسمایی در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. جریان و ولتاژی که در این فرایند استفاده می شود بستگی به طراحی آند/کاتد، جریان گاز و ترکیب گاز، متغیر است. توان نیز از حدود ۱۲۰kw - ۵۰ بسته به نوع مشعل و پارامترهای کاری در حال تغییر است. در برخی از مشعل های پوشش دهی ممکن است قوس ایجاد شده به سطح قطعه کار فلزی منتقل شود (به صورت جزئی) و ذوب سطحی صورت گیرد که در این صورت پیوند مناسبی در اثر ذوب ایجاد می شود. انتقال قوس در اینجا به وسیله ای اعمال پتانسیل بین نازل پاشش و زمینه انجام می شود. ولی از این سیستم فقط برای زمینه های هادی الکتریسته و مقاوم در مقابل تغییر شکل استفاده می شود. گاز پلاسمای تولید شده به وسیله ای قوس شامل الکترون های آزاد، اتم های یونیزه شده و برخی اتم های خنثی و مولکول های دو اتمی تفکیک نشده است. شکل و نحوه آرایش خاص کاتد/آند، چگالی گاز، سرعت جریان جرمی و توان الکتریکی، دما و سرعت پلاسمای را تعیین می کند. سرعت گاز پلاسمای در مشعل های معمولی زیر صوت است اما سرعت های مافوق صوت را می توان با استفاده از نازل های واگرا - همگرا با زوایای خروج بحرانی به دست آورد. دمای مرکز پلاسمای بیش از  $30000^{\circ}\text{C}$  است. آنتالپی پلاسمای و راندمان انتقال حرارت به ذرات پودر می تواند با جانشین کردن گازهای دو اتمی بعنوان ناخالصی مثل هیدروژن و نیتروژن افزایش یابد [۱۱، ۱۹].

سرعتی که پودرها در بخار پلاسمای به آن می رسند بستگی به تاثیرات تلفیقی، سرعت جریان جرم پلاسمای و فاصله ای که پودر در بخار قرار می گیرد دارد. دمایی که پودر به آن می رسد نیز تابعی از تاثیرات تلفیقی از جمله دمای پلاسمای، ترکیب گاز پلاسمای و زمان انتقال در بخار پلاسمای است. هم دما و هم سرعت پودر می توانند تابعی از فاکتورهای دیگر از جمله اندازه ذرات، ترکیب پودر، ظرفیت گرمایی، چگالی و ... باشند، بنابراین نقطه ورود پودر به داخل بخار پلاسمای بسیار مهم است. موقعیت ایده آل به صورت یک الگوی یکنواخت در بالای بخار در آند فراهم می شود. زیرا احتمالاً

این امکان بهترین توزیع پودر در بخار پلاسما را ایجاد می‌کند. ضمن اینکه پودر را در معرض بالاترین دمای پلاسما قرار می‌دهد و طولانی‌ترین مسیر یا زمان در انتقال را قبل از اینکه دما و سرعت پلاسما کاهش پیدا کند فراهم می‌نماید. ولی اغلب سازندگان مشعل‌ها، قادر به جلوگیری از چسبیدن پودر به ورودی یا گلوگاه نازل نبوده و در این حالت از فوق‌گداز اضافی استفاده می‌شود.

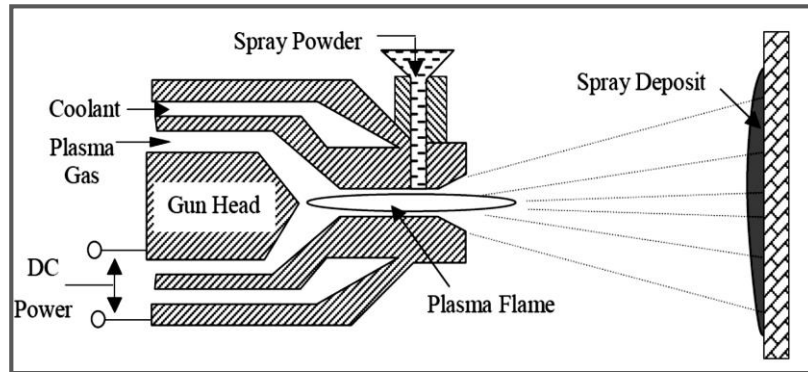
کوشش‌هایی نیز به منظور تنظیم و تطبیق نقطه و زاویه‌ی ورودی پودر به داخل بخار پلاسما برای رسیدن پودر به نقطه‌ی ذوب انجام شده است. در برخی موارد هدف آن است که پودر تا نقطه‌ای قبل از نقطه‌ی ذوب گرم شود. در طراحی مشعل‌های با سرعت بالا که در آنها شوک‌های الماسی ایجاد می‌شوند، پودر در فاصله کوتاهی در سمت خروجی در ناحیه‌ای رقیق در بخار پلاسما افزوده می‌شود. در برخی دیگر از طراحی‌ها مشعل پلاسما، یک ضمیمه استوانه‌ای روی نازل، در محل ورود پودر و گاز خنثی اضافه افزوده می‌شود. نتیجه این است که یک جریان گاز با سرعت بالاتر، یکنواخت‌تر، اما خنک‌تر همراه با سرعت بالای پودر ایجاد می‌شود.

سرعت ذرات پودر در فرایند پاشش پلاسمایی معمولاً به  $300-550$  m/s می‌رسد و درجه حرارت مورد نیاز معمولاً کمی بالاتر از نقطه ذوب است. معمولاً سرعت بالا و درجه حرارت بالای نقطه‌ی ذوب ذرات (البته نه خیلی زیاد) سبب افزایش چگالی و استحکام چسبندگی پوشش می‌گردند. چگالی پوشش‌های پاشش پلاسما معمولاً بیشتر از پوشش‌های پاشش شعله‌ای است و معمولاً  $85-90\%$  چگالی تئوریک را تامین می‌کند.

استحکام پیوند بین پوشش و زمینه بین  $30-69$  MPa ( $5000-10000$  Psi) متغیر است. در یک پلاسمای پاشش نرمال در هوا، افزایش اکسیداسیون ذرات پودر تابعی از ویژگی‌های طراحی مشعل، پارامترهای عملی و موقعیت زیر لایه می‌باشد. اکسیداسیون زیاد پودرهای کاربیدی و فلزی سبب کاهش شدید دانسیته، استحکام چسبندگی و استحکام پیوند پوشش‌ها می‌گردد. این اکسیداسیون می‌تواند بطور کلی توسط احاطه کردن گاز خنثی یا پاشش در محفظه‌ی با فشار کم گاز خنثی حذف گردد. در انتخاب پارامترهای پوشش‌دهی بایستی دقت کرد که پودر تا دمای بسیار بالا گرم

نشود. مهم ترین خطر قابل مشاهده در این حالت تبخیر همه یا بخشی از پودر است. این فاکتور زمانی اهمیت بیشتری می یابد که:

- ۱- اختلاف بین نقطه ذوب و جوش یک پودر تک فاز بسیار کم باشد.
  - ۲- یک یا چند ترکیب در یک پودر چند فازی بطور قابل توجهی نقطه جوش پایین تری نسبت به سایر فازها داشته باشند.
  - ۳- یک یا چند ترکیب در یک مخلوط پودری به طور قابل توجهی نقطه جوش پایین تری نسبت به سایر ترکیبات داشته باشند.
  - ۴- توزیع اندازه پودر آنقدر گسترده باشد، که ترکیب منحصر برای آن برای سرعت های گرم کردن در آن مخلوط تنظیم نشده باشد.
- در مقایسه، سرعت های نسبی گرم شدن پودرها به سادگی نقاط ذوبشان نیست. انتقال حرارت در جت پلاسما به صورت اولیه ناشی از ترکیب مجدد یونها و تجزیه مجدد اتم ها در گازهای دو اتمی روی سطوح ذرات پودر و جذب تشعشع است. دمای نهایی ذرات پودر، تابعی از فعالیت کاتالیتیک سطوح آنها، قابلیت انتشار، ظرفیت گرمایی آنها (شامل گرمای دگرگونیهای فازی و گرمای ذوب)، هدایت حرارتی آنها و نسبت سطح به حجم ذرات است.
- معمولاً بیشترین توجهات به واکنش های همراه با گاز پلاسما معطوف می شود. گسترش واکنش پودر با اکسیژن و نیتروژن هوای موجود در داخل بخار پلاسما هنگام خروج از نازل از این جمله است. این تاثیر قویاً تابعی از نوع مشعل استفاده شده است و برای به دست آوردن پوشش هایی با حداقل اکسیژن یا نیتروژن بایستی بخار پلاسما تحت حفاظت قرار گیرد که یکی از بهترین و مقبول ترین این روش ها استفاده از حفاظ گاز خنثی برای احاطه کردن آرگون در حال سیلان است [۲۰].



شکل ۵-۱- سطح مقطع تفنگ فرایند قوس پلاسمایی [ ۲۰ ] .

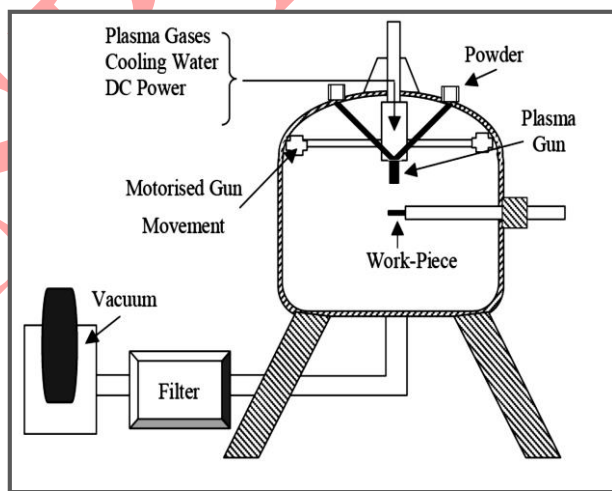
### ۳-۱-۵-۱- فرایند پاشش پلاسمای فشار پایین

پاشش پلاسمایی در اتمسفر تحت خلاء<sup>۱۳</sup> یا فرایند پاشش پلاسمای فشار پایین (LPPS) چندین مزیت عالی نسبت به پاشش پلاسمایی معمولی در فشار اتمسفری دارد. فشار پایین تر، سبب افزایش درجه حرارت و سرعت گاز پلاسمای در یک فاصله‌ی بیشتر شده و بنابراین خواص پوشش حساسیت کمتری به موقعیت زیر لایه خواهد داشت. این موارد سبب کنترل بهتر در کاهش تنش باقیمانده و استحکام پیوند می‌گردد، راندمان پوشش دهی بدلیل افزایش زمان ماندن ذرات در ناحیه‌ی دمای بالا و نیز افزایش دمای زیر لایه بهبود می‌یابد. همچنین سیستم تحت خلاء مشکلات مربوط به اکسیداسیون و واکنش‌های مخرب ذرات پودر با اتمسفر را از بین می‌برد. شکل ۶-۱ نوعی از سیستم اتمسفر خنثی یا محفظه پلاسمای فشار پایین را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. همانطور که در بالا اشاره شد، در حالت معمولی نیاز است محفظه به یک فشار پایین تخلیه شود یا با یک سیکل مداوم تخلیه به میزان ۵۵ Pa و سپس پرکردن گاز خنثی در حدود ۴۰ KPa (۳۰۰ torr) متصل باشد. سیستم بایستی به قدر کافی تخلیه شود و گاز خنثی به آن وارد گردد و عمل پاشش پلاسمای فعال شود و فشار محفظه درست به سطحی برسد که آماده برای پاشش شود. یک پاشش کامل هنگامی انجام می‌شود که خلاء قابل اعتماد و تقریباً ۶۷۰۰ Pa (۵۰ torr) فراهم باشد. بهترین شرایط پاشش زمانی خواهد بود که درجه حرارت پلاسمای بر روی زیر لایه تقریباً برابر نقطه ذوب ذرات پودر باشد، هر چند که

<sup>13</sup> Vacuum Plasma Spray

بهترین شرایط به بسیاری از مسایل نظیر اندازه و خواص شیمیایی مواد پوشش بستگی دارد. این متغیرها شبیه همان مواردی است که برای پلاسمای پاشش اتمسفر وجود دارد. به دلیل پیچیدگی پاشش فشار پایین، برای رسیدن به پوشش‌های یکنواخت و قابل تکرار، ایجاد و کنترل آنها توسط کامپیوتر دنبال می‌شود. پاشش پلاسمایی با یک گاز خنثی هم در جلوگیری از اکسیداسیون در طول پوشش دهی، مثل پاشش توسط گاز محافظ در محفظه ی فشار پایین بسیار موثر است [۱۱].

به طور کلی به خاطر اینکه پوشش‌ها به اکسیداسیون حساس هستند، عمدتاً از روش پاشش پلاسمایی تحت خلاء یا تحت اتمسفر کنترل شده برای اعمال آنها استفاده می‌شود. این روش خطر اکسیداسیون و به دام افتادن هوا طی پوشش دهی را کاهش داده ضمن اینکه باعث کاهش تخلخل و بهبود قابل ملاحظه استحکام چسبندگی پوشش به زمینه می‌شود. در راستای توسعه پوشش‌ها، تقاضا برای به وجود آوردن انرژی بالاتر جهت پوشش‌های جدید از جمله پوشش‌های اکسید زیرکونیم پایدار شده با ۷-۸٪ اکسید ایتريم (TBC) بر روی پوشش فلزی MCrAlY موجب گسترش فرایندهای گرمایش شعله‌ای گردید [۲۱-۲۳].



شکل ۱-۶ - فرایند پاشش پلاسمای فشار پایین (LPPS) [۲۳]

## ۶-۱- مکانیزم‌های تخریب مواد در دمای بالا

عوامل مختلفی در شرایط کاری وجود دارد که عمر قطعات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بیشتر تجهیزات مورد استفاده

در دمای بالا در شرایط کاری سختی قرار دارند که توسط فاکتورهای زیر مشخص می‌شوند [۲۴]:

- محیط کاری (دمای بالا، آلودگی هوا، سوخت و ...)
  - تنش‌های بالای مکانیکی (در نتیجه نیروی گریز از مرکز، ارتعاش و ...)
  - تنش‌های بالای گرمایی (در نتیجه گرادیان‌های گرمایی)
- عموماً دو یا چند فاکتور فعال وجود دارد که باعث کاهش عمر قطعات می‌شوند. این مکانیزم‌های آسیب عبارتند از
- [۲۴]:

- خزش
- خستگی گرمایی (خستگی سیکل پایین)
- خستگی ترمومکانیکی (خستگی سیکل بالا)
- خوردگی داغ
- سایش
- اکسیداسیون
- شوک حرارتی

اکسیداسیون، خوردگی داغ و شوک حرارتی عموماً سه فرایند تخریب کننده شتاب‌دار<sup>۱۴</sup> روی قطعات مورد کاربرد

در دمای بالا می‌باشند. این سه فرایند وابسته به دما بوده و با افزایش دما شدت می‌یابند [۲۵]. در ادامه فرایند اکسیداسیون

مورد بررسی قرار می‌گیرد.

<sup>14</sup> Accelerated degradative processes

## ۱-۶-۱- اکسیداسیون در دمای بالا

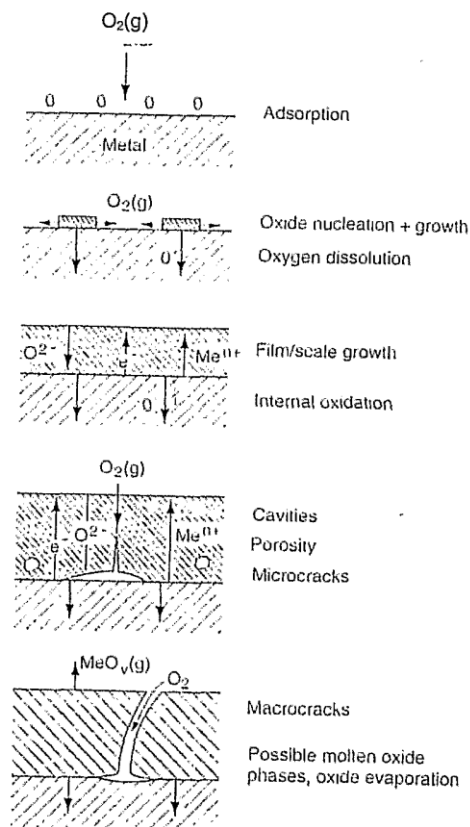
فرایند اکسیداسیون دمای بالا در تمام سیستم‌هایی که فلزات و آلیاژها در درجه حرارت بالا در معرض محیط اکسید کننده قرار می‌گیرند به عنوان یک فرایند مخرب سطحی مهم محسوب می‌شود. بنابراین قطعات به کار رفته در تجهیزات دمای بالا نیز از این پدیده مصون نیستند [۲۶].

### ۱-۶-۱-۱ واکنش‌های اکسیداسیون

واکنش یک فلز، M، با اکسیژن و سایر گازهای اکسید کننده در دمای بالا واکنشی است زنجیره‌ای شامل: جذب اولیه‌ی اکسیژن، واکنش شیمیایی تشکیل اکسید سطحی، جوانه‌زنی اکسید و رشد جانبی اکسید به صورت یک لایه پیوسته که ممکن است قابلیت حفاظت فلز یا آلیاژ پایه را داشته باشد. همچنین ممکن است لایه اکسیدی به وضعیت یک پوسته غیر محافظ با عیوب متنوعی شامل حفره‌ها، ریز ترک‌ها و جاهای خالی رشد نماید [۲۶-۲۷]. این واکنش زنجیره‌ای در شکل ۱-۷ نشان داده شده است [۲۶]. واکنش عمومی تشکیل اکسید را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



اکسید  $M_xO_y$  به محض تشکیل روی سطح فلز به عنوان مانعی بین پایه‌ی فلزی و محیط اکسید کننده عمل می‌نماید [۲۸]. خواص شیمیایی و فیزیکی لایه‌ی اکسیدی در تعیین نرخ اکسیداسیون و عمر تجهیزات قرار گرفته در محیط‌های اکسید کننده دمای بالا از مهم‌ترین عوامل محسوب می‌شوند [۲۸]. از نقطه نظر ترمودینامیک تنها امکان‌پذیر بودن انجام واکنش (۱-۲) در یک شرایط مشخص قابل پیش‌بینی است نه نرخ واکنش. در مورد سینتیک واکنش‌های اکسیداسیون پارامترهای دیگری از جمله ساختار، مورفولوژی و خواص لایه اکسیدی که توانایی لایه را در ایجاد مانعی محافظ کنترل می‌کند باید در نظر گرفته شود [۲۷-۲۹].

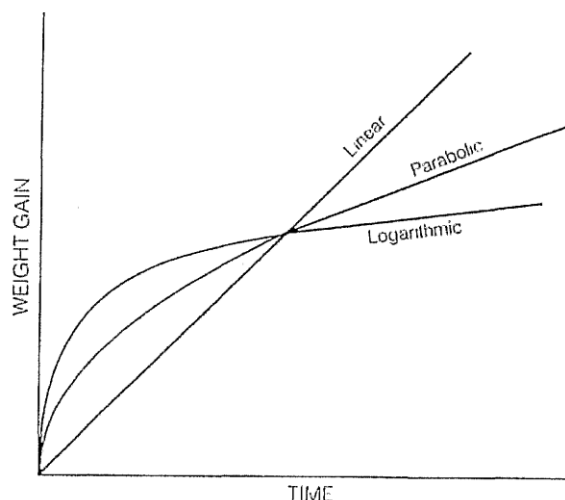


شکل ۷-۱- تشکیل پوسته اکسیدی طی فرایند اکسیداسیون در دمای بالا [۲۶]

## ۲-۱-۶-۱- نرخ اکسیداسیون

سه معادله سینتیک شامل سهمی، خطی و لگاریتمی توجه کننده نرخ اکسیداسیون اکثر فلزات و آلیاژهای متداول هستند [۲۶ و ۲۸]. به منظور ارزیابی رفتار سینتیکی اکسیداسیون فلزات و آلیاژها، افزایش وزن به واسطه جذب اکسیژن به صورت تابعی از زمان رسم می‌گردد. ترسیم‌های یاد شده از این قوانین سینتیکی در شکل ۲-۸ نشان داده شده است [۲۶]. افزایش وزن در هر لحظه اکسیداسیون متناسب با ضخامت اکسید می‌باشد. نمودارهای سینتیک اکسیداسیون همیشه به سادگی موارد موجود در شکل ۸-۱ نبوده و به علت پدیده‌هایی چون تبخیر اکسیدها یا تشکیل پوسته‌های غیر چسبنده که ممکن است به طور مداوم از سطح جدا شوند نیاز به تفسیر دقیق دارند [۲۶ و ۲۸].





شکل ۸-۱- اکسیداسیون فلزات [۲۶] بر حسب زمان برای قوانین متداول سینتیک

### ۳-۱-۶-۱- خصوصیات پوشش‌های اکسیدی

اساساً تشکیل پوسته‌های اکسیدی وقتی مفید است که به سرعت تشکیل شده و محافظ و بدون عیب باقی بماند. اغلب آلیاژهای مقاوم به اکسیداسیون دارای چنین اکسیدهایی هستند. اما روی بسیاری از آلیاژها پوسته‌هایی تشکیل می‌شود

که تنها برای زمان کوتاهی محافظ بوده و به مرور زمان حفاظت آنها از بین می‌رود [۲۶ و ۲۹].

ضخامت لایه اکسیدی ممکن است عامل مهمی باشد. در مراحل اولیه رشد اکسید، پوسته نازک بوده و الاستیسیته‌ی مطلوبی دارد، همچنین استحکام آن کم بوده و به صورت محکم و چسبنده روی فلز اصلی باقی می‌ماند. همچنان‌که این پوسته ضخیم می‌شود ممکن است خواص نامطلوب آن آشکار شود. در هر حال پوسته‌های ضخیم تمایل به ترد شدن و در نتیجه شکسته شدن و جدا شدن از سطح فلز را دارند [۲۶-۲۹].

حجم پوسته تشکیل شده متناسب با حجم فلز مصرف شده است و اغلب به‌عنوان عامل اصلی کنترل‌کننده پیوستگی پوسته به‌شمار می‌رود. به‌منظور ایجاد حداکثر پیوستگی، به‌عنوان یک اصل پذیرفته شده است که حجم پوسته باید بیشتر از حجم فلز مصرف شده باشد. در این حالت، سطح اکسید تحت تنش‌های فشاری قرار می‌گیرد که برای مواد ترد مطلوب بوده و تمایل به ترک خوردن آنها را حداقل می‌کند. به‌طور یقین اگر حجم پوسته به‌طور قابل ملاحظه‌ای

کم شود و تنش‌های کششی در آن موجود باشد، احتمال ترک خوردن و شکسته شدن پوسته خیلی بیشتر می‌شود [۳۰].

مساله چسبندگی پوسته به فلز پایه اهمیت زیادی دارد به‌خصوص اگر تغییرات درجه حرارت اتفاق بیفتد احتمال جدایش موضعی پوسته با چسبندگی ضعیف وجود دارد. این پدیده بعضی اوقات تاول زدن نامیده می‌شود و علت آن کم بودن استحکام کششی است. در این حالت نهایتاً پوسته شکسته شده و از سطح فلز جدا می‌شود. همچنین هنگامی که درجه حرارت نوسان داشته باشد رابطه بین انبساط حرارتی پوسته و فلز به‌عنوان یک عامل موثر به‌شمار می‌رود. البته طبیعت فصل مشترک بین پوسته و فلز از اهمیت بیشتری برخوردار است. اگر فصل مشترک مسطح باشد احتمال اینکه ترکی که در فصل مشترک شروع می‌شود سریعاً در عرض سطح رشد کند، وجود دارد [۲۶ و ۳۰].

از طرف دیگر چنانچه فصل مشترک زبر باشد، حمله به مرز دانه‌ها در زیر پوسته اتفاق می‌افتد. در این حالت عمل به هم قفل شدن ممکن است جلوی رشد سریع ترک را بگیرد و باعث بهبود چسبندگی پوسته شود. بنابراین با اضافه کردن بعضی عناصر خاکی نادر فعال به آلیاژ مقاوم به حرارت می‌توان باعث بهبود چسبندگی پوسته آنها شد. این عناصر به داخل اکسید نرفته و در مرز دانه‌ها تجمع کرده و پوسته را در برابر حملات محافظت می‌کنند [۲۶ و ۲۸-۳۰].

#### ۴-۱-۶-۱-۱- اکسیداسیون داخلی

تشکیل و توسعه پوسته‌های روی سطح فلز که فلز را حفاظت می‌کند مطلوب و مفید است. اما نوع دیگری از اکسیداسیون می‌تواند اتفاق بیفتد که در این نوع اکسیداسیون، اکسید شدن بدون تشکیل پوسته خارجی می‌باشد. جهت انجام اکسیداسیون بدون تشکیل یک پوسته خارجی باید شرایط معینی وجود داشته باشد. برای این منظور آلیاژ باید دارای یک عنصر آلیاژی (با مقدار کم) باشد که این عنصر فعال‌تر از عنصر اصلی آلیاژ است. به‌عنوان مثال می‌توان سیلیسیم در مس و یا کروم در نیکل را نام برد. همچنین ضروری است که سرعت نفوذ اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و

غیره به سمت داخل آلیاژ بیشتر از سرعت نفوذ عناصر آلیاژی کم به سمت سطح باشد. در صورت وجود این شرایط، اکسیداسیون داخلی امکان پذیر است [۲۸ و ۳۱].

اکسیداسیون داخلی به وسیله غلظت اکسیژن در سطح کنترل می شود. غلظت اکسیژن جهت اکسد کردن عنصر اصلی آلیاژی باید کم و برای اکسید کردن عنصر آلیاژی فعال باید کافی باشد. پوسته خارجی تنها زمانی تشکیل می شود که فشار موثر اکسیژن در فصل مشترک فلز/گاز بیشتر از این مقدار باشد. وجود نقص در پوسته سطحی تشکیل شده نشان دهنده آن است که فشار جزیبی اکسیژن در سطح در حدی بوده که امکان واکنش اکسیژن با عنصر اصلی آلیاژ وجود نداشته است [۲۶ و ۲۸].

MSRP GROUP