



Effect of Precursor Concentration on the Microstructure of Aluminum Oxide Coating Made through the Solution Precursor Plasma Spray Process

Amir Kebriyaii ¹, Mohammad Reza Rahimpour ², Mansour Razavi ^{3*}, Atabak Alizadeh Herfati ⁴

¹ Ph. D. Student, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

² Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

³ Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

⁴ M. Sc., Materials and Metallurgy Engineering College, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: m.razavi@merc.ac.ir (M. Razavi)

Paper History:

Received: 2021-01-04

Revised in revised form: 2021-04-04

Scientific Accepted: 2021-04-11

Keywords:

SPPS,
Set Up,
Alumina,
Fractured Shells,
Precursor

Abstract In this research, the equipment required to produce ceramic coatings based on Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) method was first identified and manufactured by exploring the relevant sources and contained information. Then, aluminum oxide coating was applied to the substrate with MCrAlY bond coat using the set-up. Further, a solution of aluminum sulphate with the concentrations of 0.5 and 1 molar was prepared and used as a precursor injected into the plasma plume in order to evaluate the effect of the precursor concentration on the coating microstructure. The results revealed that the alumina coating obtained from the more diluted precursor had a more porous structure than its counterpart, and its microstructure contained some bubble-like fractured shells as well as small spherical particles. However, the coating obtained from the precursor with higher concentration was found to be denser mainly due to the phenomenon occurring during the deposition through the SPPS process. The XRD analysis yielded similar results for both coatings where the α -Al₂O₃ was the predominant phase in the coating.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147>

URL: https://www.jamt.ir/article_129292.html

1. INTRODUCTION

Alumina coatings made from thermal spraying have a wide range of applications [1, 2]. Ideally, the heat-stable phase of α -Al₂O₃ is essential in most applications; however, it is often not achieved through a variety of conventional thermal spraying techniques including plasma spraying, even if the feed powder is pure α -Al₂O₃ [2-4]. Plasma spraying is widely used to precipitate alumina coatings [4-6].

Recently, the plasma spray deposition method, called Solution Precursor Plasma Spray (SPPS), has been developed to produce durable Thermal Barrier Coatings (TBC) with low thermal conductivity. In the SPPS process, instead of feeding the ceramic powder used in the conventional APS methods, the spray droplets of either aqueous or non-aqueous solution enter the plasma jet directly.

Alumina coating was created in this research through the SPPS method using a relatively inexpensive material, i.e., aluminum sulfate, on a stainless steel substrate, and its properties were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

The substrate samples were prepared from the AISI 304L stainless steel sheet with the thickness of 3 mm. prior to the process, the samples were first washed with acetone and then degreased and sprayed with alumina

abrasive particles with a mesh of 24 to decrease the surface roughness by about 5-10 microns. The powder used to create the bond coat is generally referred to as the MCrAlY. The bond coat with the thickness of about 70 microns was then applied using Atmospheric Plasma Spraying (APS) with an F4MB.

To create the top layer of alumina on the substrate surface, the aqueous solution of aluminum sulfate with a purity of 99.99 % made by Sigma Aldrich Company was used as a precursor with the concentrations of 0.5 and 1 M.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 illustrates the SEM images of the created alumina coatings through the SPPS using aluminum sulfate precursors with the concentrations of 0.5 and 1 M. In this Figure, the thickness of the bond coat is about 50 microns. The results from the structural studies and phase analysis of the formed alumina coatings indicate that the bond coating has no effect on the coating properties. In this regard, the future study will put its main focus on the application of the bond coat with the desired quality to evaluate such properties. The thickness of the alumina coating in both samples is approximately 180 microns. The most obvious difference observed in the images of the two samples is the more porous structure of the alumina coating created with a lower precursor concentration (0.5 M) than that

Please cite this article as: Kebriyaii, A., Rahimpour, M. R., Razavi, M., Alizadeh Herfati, A., "Effect of precursor concentration on the microstructure of aluminum oxide coating made through the solution precursor plasma spray process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 1-12. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147>).



of its counterpart. As a result, the structure of the coating formed from the precursor with the concentration of 1

M is characterized by a higher structural density than that of the other one.

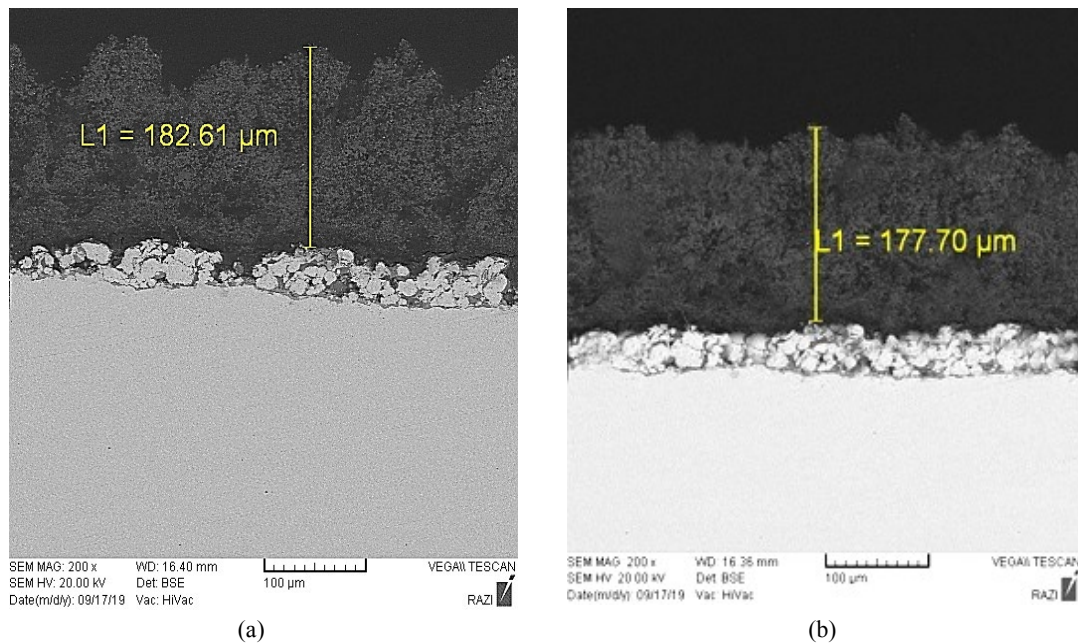


Figure 1. SEM images of the alumina coating created through the SPPS method using the aluminum sulfate precursor with the concentrations of (a) 0.5 M and (b) 1 M

4. CONCLUSION

The equipment designed and fabricated for the SPPS coating proved to be a success in the performance test. Consequently, Aluminum coating with the thickness of about 180 microns was formed on the substrate surface using aluminum sulfate precursors with the concentrations of 0.5 and 1 M.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of the article express their gratitude and appreciation to the officials of the Pars Atlas Turbine Company for their pure efforts to provide equipment for the advancement of this research work.

REFERENCES

1. Pawlowski, L., "The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 35, No. 3-4, (1988), 285-298. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90042-4)
2. Li, C. J., Yang, G. J., Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, Vol. 260, No. 11-12, (2006), 1166-1172. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.006>
3. Stahr, C. C., Saaro, S., Berger, L. M., Dubský, J., Neufuss, K., Herrmann, M., "Dependence of the stabilization of α -alumina on the spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, No. 5-6, (2007), 822-830. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9107-7>
4. McPherson, R., "On the formation of thermally sprayed alumina coatings", *Journal of Materials Science*, Vol. 15, No. 12, (1980), 3141-3149. <https://doi.org/10.1007/BF00550387>
5. Niemi, K., Vuoristo, P., Mäntylä, T., Lugscheider, E., Knuuttila, J., Jungklaus, H., "Wear characteristics of oxide coatings deposited by plasma spraying, high power plasma spraying and detonation gun spraying", In *Advances of Thermal Science and Technology, Proceedings of The 8th National Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, U.S., (1995), 645-650. <https://www.osti.gov/biblio/379581>
6. Krishnan, R., Dash, S., Kesavamoorthy, R., Babu Rao, C. B., Tyagi, A. K., Raj, B., "Laser surface modification and characterization of air plasma sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2791-2799. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.002>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش اکسید آلومینیوم اعمال شده به روش پاشش پلاسما با پیش‌ماده محلول

امیر کبریایی^۱، محمدرضا رحیمی‌پور^۲، منصور رضوی^۳، اتابک علیزاده حرفتی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۴ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۱/۱۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲

کلیدواژه‌ها:

SPPS

تجهیزات

آلومینا

پوسته‌های شکسته شده

پیش‌ماده

چکیده در این پژوهش، نخست با مطالعه منابع مربوطه و به‌کارگیری اطلاعات موجود در آن‌ها، تجهیزات موردنیاز برای تولید پوشش سرامیکی به روش پاشش پلاسما با پیش‌ماده محلول (SPPS)، شناسایی و ساخته شد. سپس اکسید آلومینیوم، روی سطح زیرلایه با پوشش میانی MCrAlY، با استفاده از تجهیزات ساخته شده، پوشش‌دهی شد. به‌منظور بررسی تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش حاصل، از محلول سولفات آلومینیوم با غلظت‌های ۰/۵ و یک مولار، به‌عنوان پیش‌ماده تزریق‌شده به شعله پلاسما استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش آلومینای به‌دست‌آمده از پیش‌ماده رقیق‌تر، دارای ساختار متخلخل‌تری است و در ریزساختار آن، پوسته‌های شکسته شده حبابی‌شکل به همراه برخی ذرات کروی کوچک مشاهده می‌شوند؛ اما پوشش حاصل از پیش‌ماده غلیظ‌تر، دارای تراکم بیشتری است که دلیل آن، به فرایندهای رخ‌داده در حین رسوب‌دهی به روش SPPS مربوط است. نتایج آنالیز XRD برای هر دو پوشش، مشابه بود و فاز غالب در پوشش، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشخیص داده شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147>

URL: https://www.jamt.ir/article_129292.htm

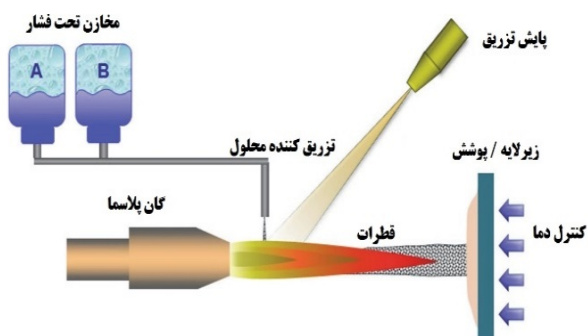
۱- مقدمه

انفجاری^۱ گزارش شده است. باوجود عملکرد بهتر پوشش حاصل از پاشش پلاسما، پوشش‌های آلومینایی به‌دست‌آمده در پاشش انفجاری، مقادیر قابل‌توجهی از فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را به نمایش می‌گذارند. تلاش‌های متعددی برای تبدیل فازهای انتقالی Al_2O_3 (نظیر θ ، δ ، γ و ...) به فاز ترجیحی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پوشش‌های رسوب‌یافته با استفاده از روش‌های مختلف گزارش شده است. عملیات حرارتی در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سلسیوس پس از پوشش‌دهی، یک فرایند معمول برای تبدیل آلومیناهای انتقالی به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. اگرچه این روش، اغلب به‌دلیل احتمال آسیب دیدن زیرلایه، عملی نیست [۴-۶].

پوشش‌های آلومینای ایجادشده به‌وسیله پاشش حرارتی به‌دلیل خواص دی‌الکتریک، مقاومت ذاتی به سایش و خوردگی و سد نفوذی، کاربردهای گسترده‌ای دارند [۱ و ۲]؛ به‌طور ایده‌آل در اکثر کاربردها به فاز پایدار حرارتی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیاز است، ولی اغلب به‌وسیله انواع روش‌های پاشش حرارتی متداول از جمله پاشش پلاسما حاصل نمی‌شود؛ حتی اگر پودر تغذیه از فاز خالص $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ باشد [۴-۲]. از روش پاشش پلاسما به‌طور گسترده برای رسوب دادن پوشش‌های آلومینا استفاده می‌شود؛ درحالی‌که خواص بهتری در پوشش‌های حاصل از روش پاشش

^۱ Detonation Spray

قبلی اشاره شده، می‌توان پدید آوردن تخلخل‌های لایه‌ای برای کاهش هدایت حرارتی، تشکیل پوشش با ریزساختارهای دو فازی، افزودن انرژی شیمیایی محلول به منظور کمک به ایجاد رسوب و ... را نام برد [۱۱ و ۱۲].



شکل ۱. نمای کلی از فرایند پاشش پلاسما با پیش ماده محلول (SPPS) [۹]

درهمین راستا، در پژوهش‌های قبلی، از این روش برای ایجاد پوشش‌های سد حرارتی ضخیم با ترک‌های عمودی مترکم^۷، پوشش‌هایی با خواص فوتولومینسنس^۸، پوشش‌هایی با کاربرد در سلول‌های سوختی اکسید جامد^۹ (SOFC)، هیدروکسی آپاتیت‌ها، پوشش‌های ابر آب‌گریز^{۱۰} و ... استفاده شده و خواص مطلوبی حاصل شده است [۱۳-۱۷].

باتوجه به جدید بودن فرایند SPPS نسبت به سایر فرایندهای پاششی و عدم توجه جدی به آن در داخل کشور، در این پژوهش، با بررسی دقیق منابعی که از فرایند SPPS برای اعمال پوشش‌های مختلف استفاده کرده‌اند، تجهیزات مربوط به این فرایند ساخته شد تا برای پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گیرند. عدم بررسی پوشش آلومینا به روش SPPS در مطالعات پژوهشگران قبلی و هدف دستیابی به پوشش $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از ماده نسبتاً ارزان‌قیمت سولفات آلومینیوم، بر اهمیت این پژوهش و توجیه علمی و اقتصادی آن افزود. با هدف بررسی اثر غلظت پیش ماده بر ریزساختار پوشش، از پیش ماده سولفات آلومینیوم با غلظت‌های مختلف برای ایجاد پوشش آلومینا روی سطح زیرلایه استفاده شد. بررسی‌های آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)^{۱۱}

به‌طور معمول از روش‌های مبتنی بر پیرولیز پاششی^۱ برای سنتز پودرهای مختلف سرامیکی نانوساختار استفاده می‌شود. بااین‌وجود مشخص شده است که سنتز تک‌مرحله‌ای پودرهای خالص $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دشوار است و به فرایندهای اصلاحی نظیر پیرولیز پاشش احتراقی با استفاده از سوختی با ارزش گرمایی بالا یا عملیات بعدی تکلیس نیاز است [۷].

به‌تازگی روش رسوب‌دهی با پاشش پلاسما تحت عنوان پاشش پلاسما با پیش ماده محلول^۲ (SPPS) ایجاد شده است که پوشش‌های سد حرارتی^۳ (TBC) بادوام و با هدایت حرارتی کم را پدید می‌آورد. در فرایند SPPS به‌جای تغذیه پودر سرامیکی که در روش‌های معمول^۴ APS استفاده می‌شود، قطره‌های افشانه^۵ یک محلول آبی یا غیرآبی (حاوی کاتیون یا کاتیون‌های ضروری برای تشکیل اکسید موردنظر) به‌طور مستقیم وارد جت پلاسما می‌شوند (شکل ۱).

مراحل فرایند SPPS شامل: شکسته شدن قطره، تبخیر حلال، پیرولیز ذرات، ذوب و در نهایت ایجاد رسوب است. از آنجایی که سازوکار ایجاد رسوب پوشش‌های SPPS اساساً متفاوت از فرایندهای مرسوم APS است [۸ و ۹]، اختلاط شیمیایی محلول‌ها اجازه می‌دهد تا ترکیبات پیش ماده جدید به‌سرعت فرمول‌بندی شده و به‌عنوان پوشش، رسوب داده شوند. پوشش‌های چندجزئی به‌راحتی از ترکیب کردن پیش ماده‌های مایع با نسبت‌های مناسب تولید می‌شوند. این موضوع با سایر فرایندهای پاشش حرارتی قابل قیاس است که می‌بایست پودرهای پاششی برای هر ترکیب، تولید شده و به‌صورت همگن ترکیب شوند. از دیگر ویژگی‌های منحصربه‌فرد فرایند SPPS این است که با کنترل فرایند تزریق، مقدار مواد پیرولیز شده قابل تنظیم است. این موضوع امکان رسوب اختیاری مواد نیمه پیرولیز شده را در برخی کاربردها (نظیر پوشش‌های سد حرارتی که باعث تشکیل ترک‌های عمودی مفید می‌شود) می‌دهد؛ ضمن این‌که مواد پیرولیز نشده می‌توانند در سایر کاربردها حذف شوند که به پوشش‌های چگال شامل اسپلتهای^۶ خیلی ریز منجر می‌شود [۹ و ۱۰]. از دیگر مزایای این روش که در گزارش‌های

⁷ Dense Vertically Cracks

⁸ Photoluminescence

⁹ Solid Oxy Fuel Cells

¹⁰ Superhydrophobic Coatings

¹¹ Differential Thermal Analysis

¹ Spray Pyrolysis

² Solution Precursor Plasma Spray

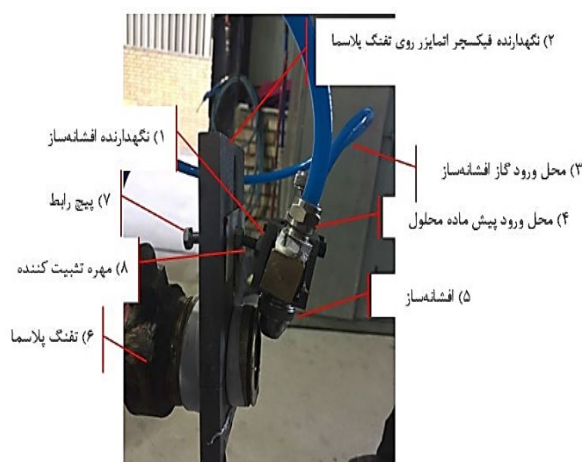
³ Thermal Barrier Coatings

⁴ Atmospheric Plasma Spray

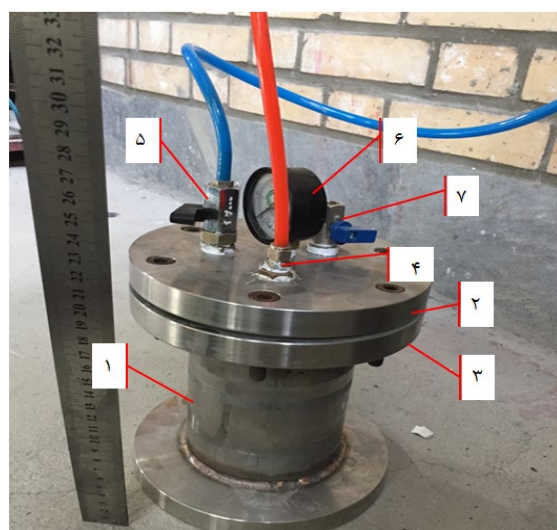
⁵ Atomized

⁶ Splats

زنگ‌زن AISI 304L و شامل یک بدنه به شکل لوله (جزء شماره ۱ در شکل ۲)، فلنج بالایی (جزء شماره ۲)، فلنج پایینی (جزء شماره ۳)، دریچه ورودی گاز فشاری (جزء شماره ۴ روی فلنج بالایی)، شیر خروجی مایع (جزء شماره ۵ روی فلنج بالایی)، فشارسنج مخزن (جزء شماره ۶) و شیر تخلیه گاز (جزء شماره ۷) بود.



(الف)



(ب)

شکل ۲. تجهیزات مورد استفاده در فرایند SPPS: الف) تنگ

پلاسما، افشانه‌ساز و قیود تثبیت‌کننده، ب) مخزن تحت فشار: ۱) بدنه مخزن، ۲) فلنج بالایی، ۳) فلنج پایینی، ۴) خروجی مایع، ۵) ورودی گاز متراکم‌کننده، ۶) فشارسنج و ۷) شیر تخلیه

به منظور قرارگیری افشانه‌ساز در محل مشخص که تثبیت‌کننده زاویه، فاصله شعاعی و محوری موقعیت خروجی

پیش‌ماده‌ها، مطالعات ریزساختاری پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) و آنالیز پراش پرتوی ایکس^۲ (XRD) نیز صورت گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

نمونه‌های زیرلایه از ورق فولاد زنگ‌زن AISI 304L به ضخامت ۳ میلی‌متر تهیه شدند. قبل از انجام فرایند، ابتدا نمونه‌ها توسط استون، شستشو و چربی‌زدایی شدند و سپس تحت پاشش ذرات ساینده آلومینا با مش ۲۴ قرار گرفتند تا زبری سطح در حدود ۱۰-۵ میکرون شود. پودر مورد استفاده برای ایجاد لایه میانی^۳ عموماً از نوع MCrAlY بود که در اینجا از پودر Amdry 962 ساخت شرکت PAC برای پوشش‌دهی لایه میانی استفاده شد. پوشش میانی به ضخامت حدود ۷۰ میکرون به روش پاشش پلاسما در اتمسفر (APS) با تنگ F4MB انجام شد.

برای ایجاد پوشش فوقانی^۴ آلومینا روی سطح زیرلایه، از محلول آبی سولفات آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخت شرکت سیگما آلدریج^۵ (شناسه ۲۰۲۶۱۴) به عنوان پیش‌ماده با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ مولار استفاده شد. لازم به ذکر است که حداکثر حلالیت سولفات آلومینیوم در آب، ۱ مولار است.

۲-۲- تجهیزات مورد نیاز برای انجام آزمون‌ها

برای ایجاد محیط پلاسما برای پاشش ذرات بر سطح زیرلایه، از دستگاه تولید پلاسما استفاده شد. گاز اولیه برای تولید پلاسما، آرگون بود؛ پس از ایجاد محیط پلاسما و به منظور افزایش توان آن، گاز هیدروژن به محیط وارد شد. تنظیم شعله پلاسمای پایدار و مطلوب، با نسبت مشخص هیدروژن به آرگون و نیز جریان و ولتاژ اعمالی، انجام شد. از تنگ نوع F4 که قابلیت ایجاد شعله پلاسما با توان ۶۰ کیلووات را داراست، استفاده شد.

به منظور تلمبه‌زنی پیش‌ماده مایع با فشار مناسب به افشانه‌ساز^۶، یک مخزن تحت فشار ساخته شد که تصویر آن در شکل ۲ ارائه شده است. کلیه اجزاء این مخزن از جنس فولاد

⁴ Top Coat

⁵ Sigma Aldrich

⁶ Atomizer

¹ Scanning Electron Microscope

² X-Ray Diffraction

³ Bond Coat

پوشش دهی، ضخامت پوشش بعد از هر ۱۰ پاس لایه نشانی و خنک شدن سطح نمونه، توسط دستگاه ضخامت سنج آلتراسونیک مدل GM100 و با هدف رسیدن به ضخامت حدود ۱۸۰ میکرون اندازه گیری شد.

جدول ۱. پارامترهای مورد استفاده در فرایند SPSS

پارامتر	مقدار
جریان پلاسما	۵۵۰ آمپر
ولتاژ پلاسما	۷۰ ولت
فاصله تفنگ تا قطعه	۵ سانتی متر
مقدار دبی پیش ماده	۴۰-۳۰ میلی لیتر بر دقیقه
غلظت پیش ماده	۱ مولار
	۰/۵ مولار
نوع پیش ماده	محلول سولفات آلومینیوم
فشار گاز افشانه ساز	۰/۵ بار
نوع گاز افشانه ساز	نیتروژن
فشار مخزن	۲ بار
گاز مخزن	آرگون
نوع تفنگ	F4MB
نوع پوشش میانی	MCrAlY (Amdry 963): ۷۰ میکرون
دمای پیش گرم	۵۰۰ درجه سلسیوس
فاصله شعاعی افشانه ساز تا مرکز شعله	۲۰ میلی متر
خنک کاری	توسط هوای فشرده
سرعت حرکت طولی تفنگ	۵۰۰ میلی متر بر ثانیه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- DTA پیش ماده ها

در شکل ۳، نتایج مربوط به آزمون DTA دو پیش ماده سولفات آلومینیوم با غلظت های ۰/۵ و ۱ مولار ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود پیک های دو نمونه به لحاظ دمای واکنش مشابهند. هر دو نمونه، آب فیزیکی خود را در دمای

پیش ماده از خروجی شعله از تفنگ است، می بایست از قیود و نگهدارنده هایی استفاده کرد که متناسب با هندسه تفنگ و افشانه ساز باشند. در این راستا، ابتدا یک نگهدارنده برای نگهداری افشانه ساز در نظر گرفته شد (جزء شماره ۱ شکل ۲) و سپس توسط یک پیچ رابط (جزء شماره ۷) به یک قید دیگر که به قسمت نگهدارنده آند تفنگ متصل شده بود (جزء شماره ۲)، تثبیت شد. پیچ رابط دارای انحنای ۱۰ درجه است و شیاری که در مرکز قید متصل به آندگیر ایجاد شده، قابلیت حرکت نگهدارنده افشانه ساز روی آن را (به منظور تنظیم فاصله شعاعی از محور شعله تفنگ) فراهم می کند؛ ضمن آنکه فاصله محوری نگهدارنده افشانه ساز به وسیله مهره تثبیت کننده آن به قید متصل به تفنگ (جزء شماره ۸)، قابل تغییر است.

جدول ۱ خلاصه پارامترهای پوشش دهی را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در این روش، با توجه به نزدیک تر بودن تفنگ پلاسما به نمونه نسبت به فرایند APS، برای جلوگیری از گرم شدن بیش از حد نمونه ها در حین پوشش دهی، پشت نمونه ها از طریق هوای فشرده خنک شد و دمای نمونه ها توسط دماسنج لیزری، اندازه گیری و در حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس کنترل شد [۹، ۱۲ و ۱۷].

قبل از انجام پوشش دهی، آزمون DTA برای دو پیش ماده به صورت محلول توسط دستگاه آنالیز حرارتی STA503 شرکت Bahr انجام شد. محاسبات در بازه دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس در بوتله آلومینایی و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه صورت گرفت.

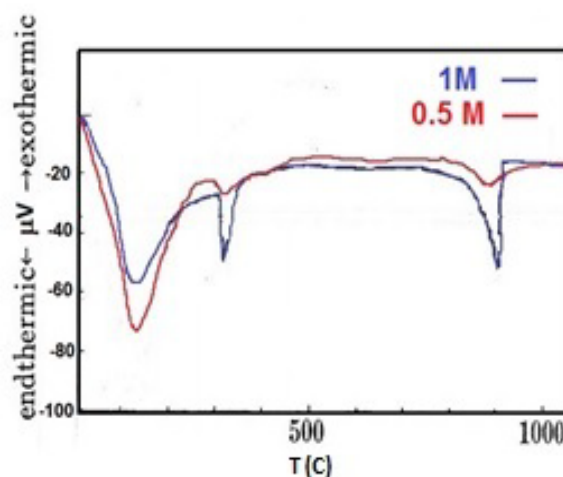
پس از پوشش دهی، به منظور شناسایی فازهای بلوری، آنالیز پراش پرتو ایکس روی هر دو نمونه پوشش داده شده با غلظت های مختلف با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW3020 مجهز به یک تولید کننده پرتو CuK_α با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. آنالیز پراش پرتوها از روی سطح پوشش نمونه ها صورت گرفت و اندازه گیری ها در محدوده ۸۰-۲۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۴ و زمان گام ۲ ثانیه لحاظ شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN مجهز به فیلانمان تنگستنی با ولتاژ بالا (۳۰-۱ کیلوولت)، برای بررسی ریزساختار پوشش های به دست آمده از دو پیش ماده، استفاده شد. در حین فرایند

ندارد و در مطالعات آتی که ارزیابی خواص مدنظر خواهد بود، اعمال لایه میانی با کیفیت مطلوب موردتوجه قرار خواهد گرفت. ضخامت پوشش آلومینا در هر دو نمونه به‌طور تقریبی در حدود ۱۸۰ میکرون است. بارزترین اختلاف در تصاویر مربوط به دو نمونه، حضور تخلخل بیشتر در پوشش آلومینای ایجادشده با غلظت کمتر پیش‌ماده (۰/۵ مولار) است؛ به‌طوری‌که ساختار پوشش پدیدآمده از پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، دارای تراکم ساختاری بیشتری است. همان‌طور که در شکل ۴ (ج) مشاهده می‌شود، ریزساختار پوشش آلومینای ایجادشده با پیش‌ماده رقیق‌تر (غلظت ۰/۵ مولار)، دارای ساختارها و شکل‌های متفاوتی از ذرات رسوب‌یافته است. در کنار مناطق چگال و مناطق متخلخل (ناپیوسته)، تعداد زیادی ذرات به‌شکل پوسته‌های کروی توخالی^۲ (پوسته‌های شکسته‌شده^۳) با ابعاد کمتر از ۵ میکرون، تعداد کمی ذرات جامد کروی^۴ کوچک با ابعاد در حدود ۱ میکرون و همچنین ذرات با شکل نامنظم مشاهده می‌شوند؛ با این حال، مطابق شکل ۵ (ج)، مناطق چگال^۵ بخش بیشتری را در پوشش آلومینای پدیدآمده از پیش‌ماده غلیظ‌تر (غلظت ۱- مولار) تشکیل می‌دهند و با کاهش مناطق متخلخل (ناپیوسته)، حضور پوسته‌های شکسته‌شده به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد و تاحدودی ذرات کروی کوچک نسبت به آنچه که در ساختار-پوشش آلومینای ایجادشده با پیش‌ماده رقیق مشاهده شد (شکل ۴ ج)، افزایش می‌یابند. در توجیه این اختلاف در ریزساختار دو پوشش حاصل می‌بایست سازوکار رسوب‌گذاری در فرایند پوشش‌دهی به روش SPPS را مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار داد.

شکل ۶، طرحواره کلی از پدیده‌هایی که در حین فرایند پوشش‌دهی به روش SPPS رخ می‌دهد را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، یک قطره، هنگام ورود، بسته به مقدار حرارت منتقل‌شده به آن از سوی پلاسما، تمام یا برخی از فرایندهای زیر را متحمل می‌شود:

تبخیر حلال پیش‌ماده، شکستن (تجزیه) قطره، رسوب‌گذاری محلول پیش‌ماده، پیرولیز، تف‌جوشی^۶، ذوب و تبلور.

حدوداً ۱۵۰-۱۰۰ درجه سلسیوس طی یک واکنش گرماگیر^۱ از دست می‌دهند، در یک واکنش گرماگیر در بازه دمایی ۳۴۰-۳۰۰ درجه سلسیوس، با از دست دادن آب ساختاری، دی‌هیدراته می‌شوند و سپس یک واکنش گرماگیر دیگر در دمای حدود ۹۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد که می‌توان آن را به واکنش تجزیه سولفات آلومینیوم و تشکیل فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نسبت داد [۱۸]. البته مقادیر گرمای هرکدام از این واکنش‌ها برای دو پیش‌ماده، به‌طور نسبی متفاوت است؛ به‌طوری‌که برای پیش‌ماده با غلظت ۰/۵ مولار، احتمالاً به‌دلیل وجود آب فیزیکی بیشتر، پیک واکنش اول بلندتر است. همچنین پیک واکنش سوم (تجزیه سولفات آلومینیوم) برای پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، احتمالاً به‌دلیل باقی‌ماندن مقدار بیشتری از پیش‌ماده جامد نسبت به پیش‌ماده با غلظت ۰/۵ مولار، بلندتر است که نشان از آنتالپی بالاتر این واکنش دارد.



شکل ۳. نتایج آنالیز DTA پیش‌ماده‌های محلول سولفات آلومینیوم با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ مولار

۳-۲- ریزساختار پوشش‌های اعمال‌شده

شکل‌های ۴ و ۵، تصاویر SEM پوشش آلومینای اعمال‌شده به روش SPPS را با استفاده از پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۵ و ۱ مولار نشان می‌دهد. ضخامت لایه میانی در حدود ۵۰ میکرون است. بررسی‌های ساختاری و آنالیز فازی پوشش آلومینای تشکیل‌شده، حاکی است که پوشش میانی، تأثیری بر ویژگی‌های پوشش مذکور

⁴ Spherical Solid Particles

⁵ Dense Zone

⁶ Sintering

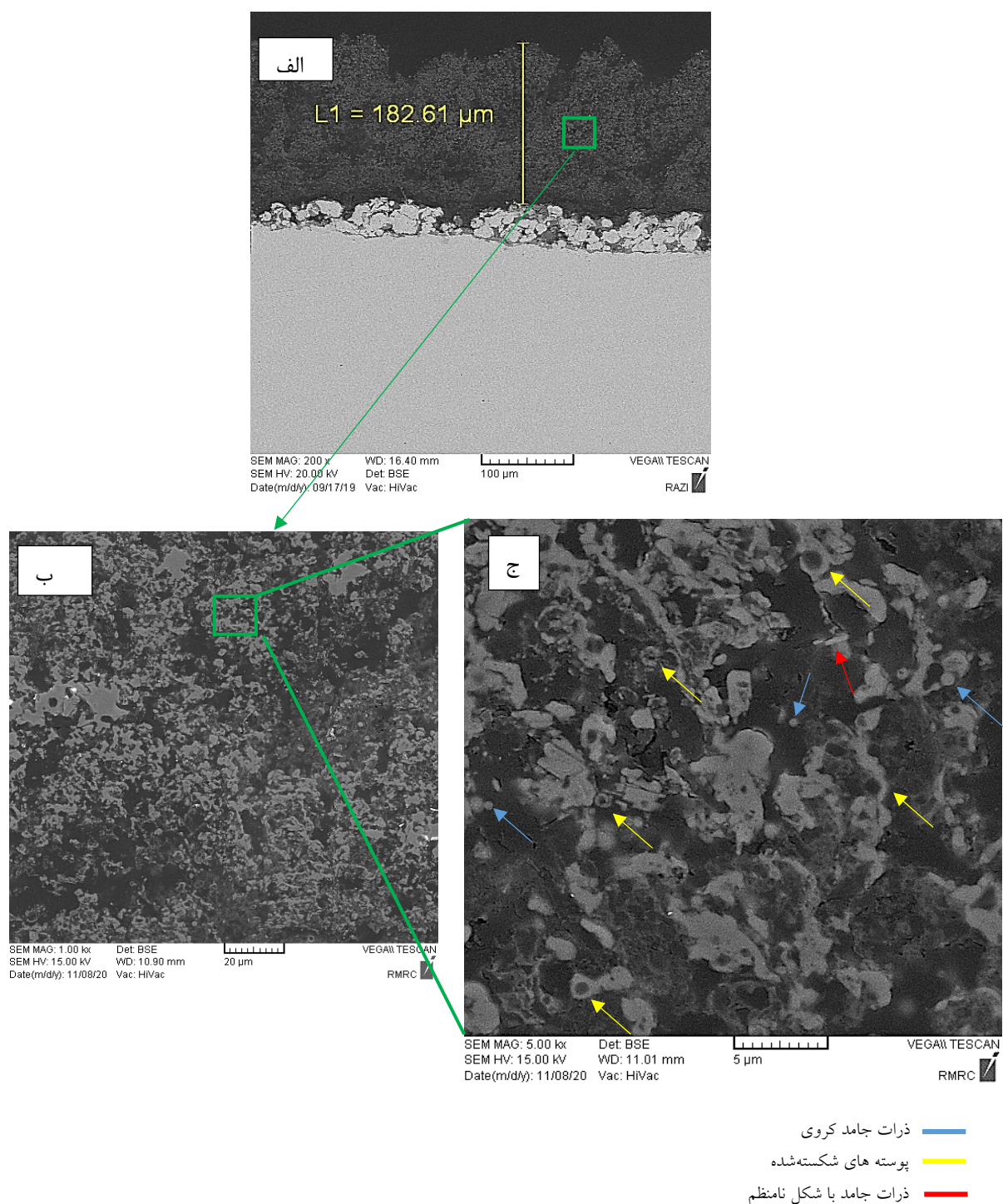
¹ Endothermic

² Hollow Spherical Shells

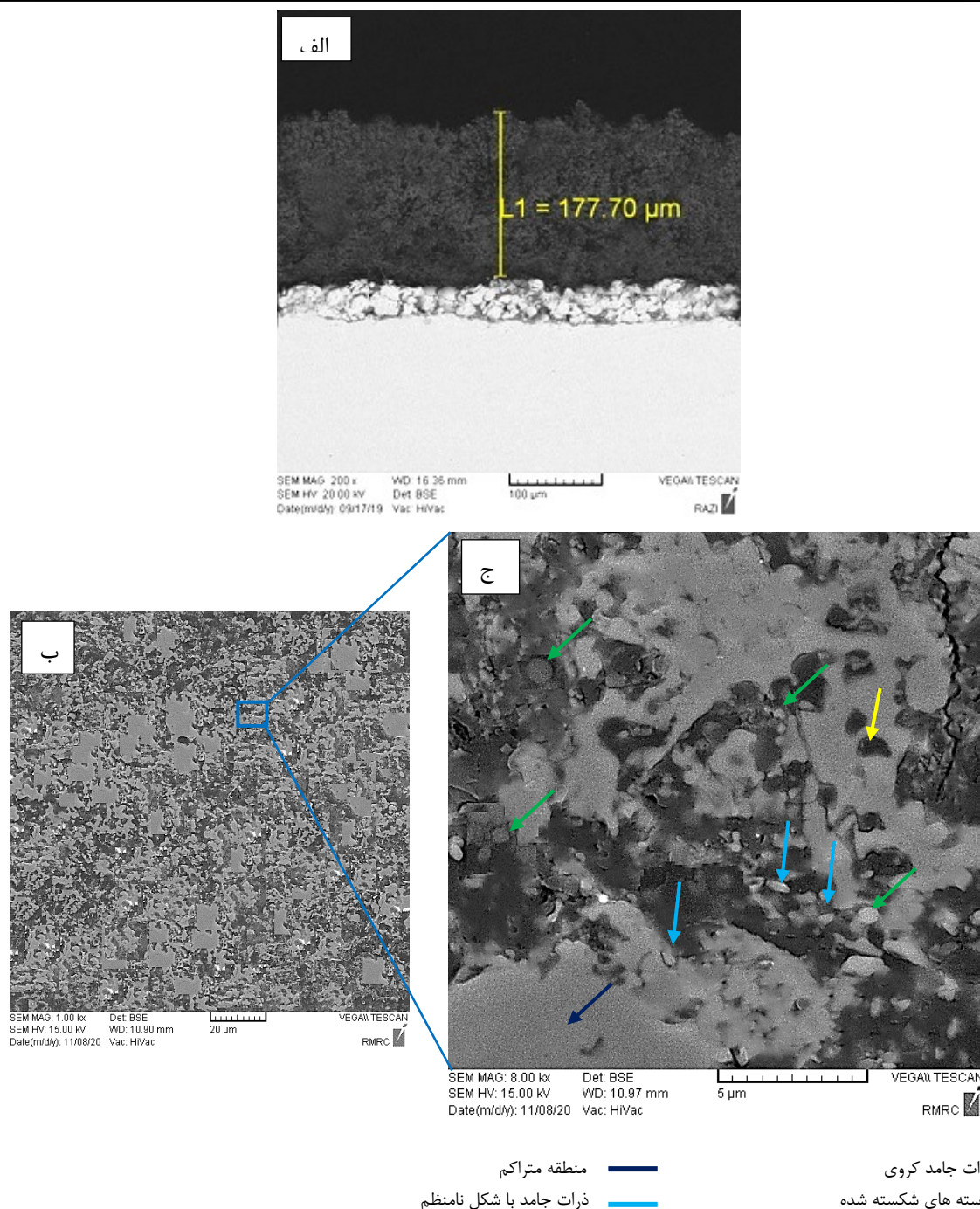
³ Fractured Shells

جدا از این موضوع، چن^۲ و همکارانش [۱۹]، تأثیر غلظت پیش‌ماده بر پدیده‌های رخ داده روی قطره‌های پیش‌ماده در حین پوشش‌دهی به روش SPPS و در ادامه تأثیر آن بر ریزساختار پوشش را بررسی کردند.

از آنجایی که فرایندهای شیمیایی و فیزیکی‌ای که یک قطره متحمل می‌شود، به گرمایی که دریافت می‌کند وابسته است، از این رو، شرایط رسوب‌دهی پوشش به‌طور مستقیم تابع پیشینه حرارتی آن است که خود وابسته به اندازه حرکت^۱ قطره و محل تزریق آن در شعله پلاسماست [۹].



شکل ۴. تصاویر SEM پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ مولار



شکل ۵. تصاویر SEM پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۱ مولار

رخ می‌دهد. پوسته‌های تشکیل‌شده، بسته به ضخامت پوسته، فشار بخار حلال تبخیرشده داخل پوسته و سایر پارامترها، ممکن است در اثر برخورد با زیرلایه در هنگام رسوب یافتن، دچار گسیختگی شوند و پوسته‌های شکسته‌شده را پدید آورند یا به‌صورت کره‌های توخالی روی زیرلایه رسوب کنند. بنابراین حضور چشمگیر پوسته‌های شکسته‌شده حبابی‌شکل^۲ در

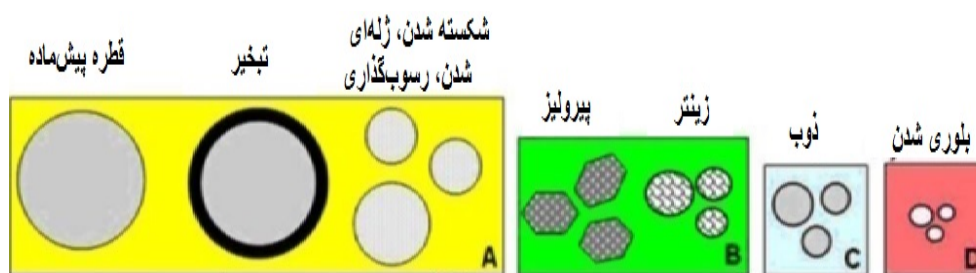
شکل ۶، مراحل رسوب‌گذاری قطره‌ها را حین پوشش‌دهی به روش SPPS برای پیش‌ماده‌های رقیق و غلیظ نشان می‌دهد. درمورد پیش‌ماده با غلظت کم، قطره‌های محلول پس از ورود به جت پلاسما، به قطره‌های کوچک‌تری تجزیه می‌شوند و پس از آن با تبخیر حلال و رسوب‌گذاری سطحی، مواجه خواهند شد. در ادامه، تشکیل پوسته^۱، حین رسوب‌گذاری

² Bubble-Like

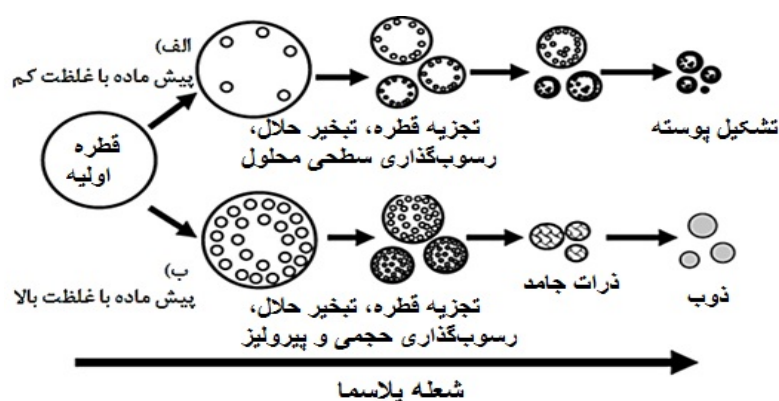
¹ Shell Formation

روی سطح زیرلایه رسوب یابند؛ از این رو، در پوشش آلومینای تشکیل شده با پیش ماده غلیظ تر (با غلظت ۱ مولار) نسبت به پیش ماده رقیق تر، ساختار متراکم تر، کاهش پوسته های شکسته شده و افزایش ذرات کروی جامد در ریزساختار این پوشش، می تواند به دلیل مذکور باشد. همچنین حضور ذرات اشکال نامنظم در ریزساختار هر دو پوشش را می توان به ذرات پیرولیز نشده یا شبه پیرولیز شده نسبت داد که به دلیل حضور برخی قطره ها در بخش خارجی شعله پلاسما و عدم تکمیل فرایندهای رسوب گذاری این قطره هاست.

ریزساختار پوشش آلومینای ایجاد شده با پیش ماده رقیق (غلظت ۰/۵ مولار) و تشکیل ساختار اسفنجی شکل^۱، به دلیل تبعیت از این سازوکار، دور از انتظار نیست. در مورد پیش ماده های غلیظ، باتوجه به شکل ۷، قطره های این پیش ماده پس از تجزیه به قطره های کوچک تر و تبخیر حلال، با رسوب گذاری حجمی مواجه می شوند که تشکیل ذرات چگال جامد را در پی خواهد داشت. در ادامه فرایند، این ذرات کروی جامد می توانند ذوب شده و در اثر برخورد با زیرلایه به شکل اسپلت درآمده یا اینکه به دلیل عدم وجود فرصت کافی، به شکل ذرات کروی جامد



شکل ۶. پدیده های رخ داده در حین رسوب گذاری در فرایند SPPS [۵]



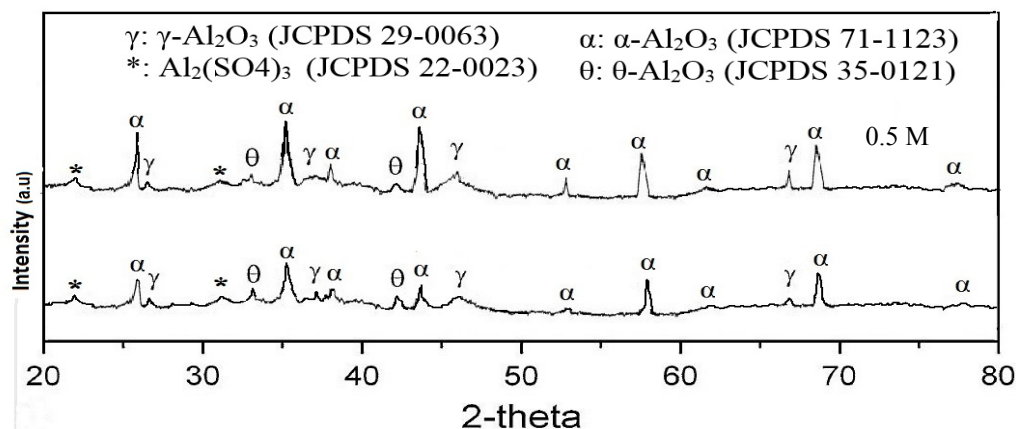
شکل ۷. طرحواره اثر غلظت پیش ماده بر تحول قطره در جت پلاسما [۷]

پوشش دهی است. پیک های فازهای مختلف آلومینا، از شدت چندان بالایی برخوردار نیستند، اما پیک فاز آلفا نسبت به بقیه فازها شدیدتر است که نشان دهنده حضور بیشتر این فاز در پوشش است. در کنار این پیک ها، پیک مربوط به فازهای پیرولیز نشده یا شبه پیرولیز شده سولفات آلومینیوم هم به طور بسیار نامحسوس قابل مشاهده است که نشان دهنده حضور درصد کمی از ذرات پیرولیز نشده در ساختار هر دو پوشش است.

۳-۳- طیف پراش پرتو ایکس

شکل ۸، نتایج آنالیز XRD پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS را با غلظت های مختلف پیش ماده نشان می دهد. نتایج XRD هر دو نمونه، تقریباً مشابه یکدیگر است و تفاوت چشمگیری در ترکیبات پدید آمده آن ها ملاحظه نمی شود. به طور کلی، حضور پیک های فازهای مختلف آلومینا، شامل آلفا، گاما و بتا در آنالیز XRD در هر دو پوشش، نشان دهنده طی شدن مراحل پیرولیز و بلوری شدن قطره های پیش ماده در شعله پلاسما حین

¹ Spongy-Like



شکل ۸. طیف‌های XRD پوشش آلومینای ایجادشده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ و ۱ مولار

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- Pawłowski, L., "The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 35, No. 3-4, (1988), 285-298. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90042-4)
- Li, C. J., Yang, G. J., Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, Vol. 260, No. 11-12, (2006), 1166-1172. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.006>
- Stahr, C. C., Saaro, S., Berger, L. M., Dubský, J., Neufuss, K., Herrmann, M., "Dependence of the stabilization of α -alumina on the spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, No. 5-6, (2007), 822-830. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9107-7>
- McPherson, R., "On the formation of thermally sprayed alumina coatings", *Journal of Materials Science*, Vol. 15, No. 12, (1980), 3141-3149. <https://doi.org/10.1007/BF00550387>
- Niemi, K., Vuoristo, P., Mäntylä, T., Lugscheider, E., Knuuttila, J., Jungklaus, H., "Wear characteristics of oxide coatings deposited by plasma spraying, high power plasma spraying and detonation gun spraying", In *Advances of Thermal Science and Technology, Proceedings of The 8th National Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, U.S., (1995), 645-650. <https://www.osti.gov/biblio/379581>
- Krishnan, R., Dash, S., Kesavamoorthy, R., Babu Rao, C. B., Tyagi, A. K., Raj, B., "Laser surface modification and characterization of air plasma sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2791-2799. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.002>
- Jun, B. S., Lee, S. J., Messing G. L., "Synthesis of nano-scaled α - Al_2O_3 particles by combustion spray pyrolysis", *Key Engineering Materials*, Vol. 317-318, (2006), 207-210. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.207>
- Jordan, E. H., Jiang, C., Gell, M., "The solution precursor plasma spray (SPPS) process: A review with energy considerations", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, No. 7, (2015), 1153-1165. <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0272-9>
- Gell, M., Jordan, E. H., Teicholz, M., Cetegen, B. M., Padture, N. P., Xie, L., Chen, D., Ma, X., Roth, J., "Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 17, No. 1, (2008), 124-135. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9141-5>
- Xie, L., Chen, D., Jordan, E. H., Ozturk, A., Wu, F., Ma, X., Cetegen, B. M., Gell, M., "Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 3-4, (2006), 1058-1064. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.020>
- Moreau, C., Bisson, J. F., Lima, R. S., Marple, B. R., "Diagnostics for advanced materials processing by plasma spraying", *Journal Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No. 2, (2001), 443-462. <https://doi.org/10.1351/pac200577020443>

- تجهیزات طراحی و ساخته‌شده به روش مهندسی معکوس برای پوشش‌دهی به روش SPPS در آزمون عملکردی خود موفق ظاهر شدند؛ به‌طوری‌که با استفاده از پیش‌ماده‌های سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ و ۱ مولار، پوشش آلومینا به ضخامت حدود ۱۸۰ میکرون روی سطح زیرلایه تشکیل شد.
- ساختار پوشش آلومینای حاصل از پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ مولار نسبت به همان پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، دارای تخلخل بیشتری بود و تعداد زیادی پوسته‌های شکسته‌شده حبابی شکل در ریزساختار آن مشاهده شد؛ درحالی‌که ساختار پوشش به‌دست‌آمده از پیش‌ماده غلیظ‌تر، متراکم‌تر بود و پوسته‌های شکسته‌شده کمتر و ذرات کروی جامد بیشتری در ریزساختار آن ملاحظه شد که علت آن مربوط به تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش بود.
- آنالیز XRD هر دو پوشش، تفاوت چندانی با یکدیگر نداشتند و فاز غالب در ریزساختار هر دو پوشش، آلومینای آلفا بود.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از مسئولین شرکت اطلس توربین پارس به‌دلیل زحمات بی‌شائبه برای در اختیار قرار دادن تجهیزات پیشبرد این کار پژوهشی، تشکر و قدردانی می‌کنند.

16. Xu, P., Coyle, T. W., Pershin, L., Mostaghimi, J., "Fabrication of micro-/nano-structured superhydrophobic ceramic coating with reversible wettability via a novel solution precursor vacuum plasma spray process", *Materials & Design*, Vol. 160, (2018), 974-984. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.015>
17. Jadhav, A., Padture, N. P., Wu, F., Jordan, E. H., Gell, M., "Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 405, No. 1-2, (2005), 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.023>
18. Çilgi, G., Cetişli, H., "Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 98, No. 3, (2009), 855-861. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0389-5>
19. Chen, D., Jordan, E. H., Gell, M., "Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, No. 10, (2008), 2132-2138. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.077>
12. Ma, X., Wu, F., Roth, J., Gell, M., Jordan, E. H., "Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 7, (2006), 4447-4452. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.095>
13. Chen, D., Jordan, E. H., Renfro, M. W., Gell, M., "Dy: YAG phosphor coating using the solution precursor plasma spray process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, No. 1, (2009), 268-271. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02846.x>
14. Puranen, J., Laakso, J., Kylmälahti, M., Vuoristo, P., "Characterization of high-velocity solution precursor flame-sprayed manganese cobalt oxide spinel coatings for metallic SOFC interconnectors", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 22, No. 5, (2013), 622-630. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9922-y>
15. Candidato Jr, R. T., Sokółowski, P., Pawłowski, L., Denoirjean, A., "Preliminary study of hydroxyapatite coatings synthesis using solution precursor plasma spraying", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 277, (2015) 242-250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.046>