

ارزیابی رفتار اکسیداسیون سیکلی پوشش‌های دولایه سرامیکی نانوساختار

8YSZ/La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ با ساختار ترک عمودی

پژمان رضائی طالقانی، ضیاء والفی، ناصر احسانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

(دریافت مقاله: ۹۹/۰۶/۲۹ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۹/۱۰)

چکیده

در این پژوهش ابتدا رسوب پیش‌ماده La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ بوسیله مواد اولیه اکسید لانتانیم، ZrOCl₂.8H₂O و Ce(NO₃)₃.6H₂O فراوری شد. فرایند کلسیناسیون این رسوب در دماهای ۴۰۰°C - ۹۰۰°C انجام گرفت و ساختار فازی، اندازه ذرات و مورفولوژی پودرهای کلسینه‌شده مورد بررسی قرار گرفتند. آگلومره‌های دو رسوب کلسینه‌شده در دماهای ۶۰۰°C و ۹۰۰°C به‌منظور پوشش‌دهی به روش پلاسما اسپری بر روی زیرلایه‌هایی از جنس Hastelloy X دارای لایه‌های AMDRY 962 و METCO 204NS-G به‌کار برده شدند. هر دو پوشش دولایه سرامیکی اعمال‌شده توسط آگلومره‌های ۶۰۰°C و ۹۰۰°C به‌همراه پوشش YSZ معمولی تحت آزمون اکسیداسیون سیکلی در دمای ۱۰۰۰°C قرار گرفتند. نتایج حاصل از الگوهای پراش و بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که فقط رسوب پیش‌ماده La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰°C به‌دلیل دمای نسبتاً بالای کلسیناسیون، حالت نانوذرات شامل فازهای اصلی زیرکونات لانتانیم دارای مقادیر جزئی سریوم حل شده (فاز LZ) و محلول جامد زیرکونات لانتانیم سریوم (فاز LC) را داشت. اما هر دو نوع پوشش دولایه سرامیکی از این فازها تشکیل شده و هر دو آنها نیز به‌صورت پوشش‌های نانوساختار دارای ترک‌های عمودی بودند. تنها تفاوت بین آنها، تراکم نسبتاً کمتر پوشش دولایه سرامیکی اعمال‌شده توسط آگلومره‌های ۶۰۰°C بود. نتایج حاصل از آزمون اکسیداسیون سیکلی نشان داد که تنها این پوشش به‌دلیل تراکم ریزساختاری مناسب و حضور ترک‌های عمودی از کارکرد مناسبی برخوردار بود. ریخت لایه‌های این پوشش پس از ۹۲۴ سیکل حرارتی بدون عیب باقی ماند. اما در پوشش YSZ معمولی پس از آزمون اکسیداسیون سیکلی ترک امتدادیافته‌ای در نزدیکی موضعی از فصل مشترک TGO/YSZ تشکیل شد.

واژه‌های کلیدی: ترک‌های عمودی، زیرکونات لانتانیم سریوم، LZ + LC، پوشش دولایه سرامیکی نانوساختار، اکسیداسیون سیکلی.

Cyclic Oxidation Behavior of Nanostructured Double Ceramic Layer Coatings of 8YSZ/La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ With Vertical Crack Structure

Pejman Rezaei Taleghani, Ziya Valefi, Naser Ehsani

Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

(Received 19 September 2020, accepted 30 November 2020)

Abstract

In this study, at first a precursor precipitate of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ was prepared by using ZrOCl₂.8H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O and La₂O₃ initial materials. The calcination process of this precipitate was performed at 400 °C-900 °C. The Phase constituents, particle size, and morphology of the calcined powders were investigated. The calcined precipitate agglomerates at 600 °C and 900 °C were used to apply by plasma spraying on the AMDRY 962 and METCO 204NS-G coated Hastelloy X substrates. The cyclic oxidation test at 1000 °C was done for two double ceramic layer coatings applied by agglomerates 600 °C and 900 °C and the conventional YSZ coating. According to the results of diffraction patterns and microstructural observations, the nanoparticles containing the main phases of LZ (lanthanum zirconate with low solubility of cerium cation) and LC (solid solution of cerium lanthanum zirconate) formed only in the La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ precursor precipitate calcined at 900 °C because of relatively high calcination temperature. However, both double ceramic layer coatings were composed of LZ and LC phases, and these coatings were as nano-TBCs with vertical cracks. The coating applied by agglomerates 600 °C had relatively less compaction compared to the coating applied by agglomerates 900 °C. The results of the cyclic oxidation test showed that only the coating applied by agglomerates 600 °C had a desirable performance. Proper microstructural compaction and the presence of vertical cracks in this coating caused this performance. Morphology of the Layers of this coating remained sound after 924 thermal cycles. While propagating crack was formed around the TGO/YSZ interface in the conventional YSZ coating after cyclic oxidation test.

Keywords: Vertical cracks, Cerium lanthanum zirconate, LZ + LC, Nanostructured DCL coating, Cyclic oxidation.

E-mail of corresponding author: Ziavalefi@ut.ac.ir.

مقدمه

ترکیب زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) در مقیاس صنعتی به‌عنوان لایه سرامیکی در پوشش‌های سد حرارتی (TBC) مورد استفاده قرار می‌گیرد. سرامیک YSZ در دماهای بالاتر از 1200°C پایداری فازی خود را از دست داده و با سرعت نسبتاً بالایی زینتر می‌شود. این وضعیت عملکرد پوشش‌های YSZ را در شرایط اعمال سیکل‌های حرارتی به شدت تحت تأثیر قرار داده و موجب ازکارافتادگی زودرس آنها می‌شود. ترکیبات اکسیدی دیگر نظیر زیرکونیا پایدار شده با اکسیدهای نادر خاکی دیگر (غیر از ایتریا یا همراه با آن)، هگزا آلومینات لانتانیم، زیرکونات لانتانیم ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)، سریوم لانتانات ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) و پروسکایت‌ها (SrZrO_3) توسط محققان جهت به‌کارگیری در پوشش‌های سد حرارتی مورد توجه قرار گرفته‌اند، تا این محدودیت‌های پوشش سد حرارتی YSZ را رفع کنند [۱-۳].

ساختارهای پایروکلر منظم با فرمول کلی $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ به‌دلیل خواص منحصراً بفردی که در دماهای کاری بالاتر از دمای پایداری ترکیب YSZ دارند، بیشتر از سایر ترکیبات اکسیدی ذکر شده جهت اعمال به‌عنوان لایه سرامیکی در پوشش‌های سد حرارتی جدید مورد تحقیق و پژوهش قرار گرفته‌اند [۴-۶]. در میان این ساختارها، زیرکونات‌های نادر خاکی به‌صورت $\text{A}_2(\text{Zr})_2^{4+}\text{O}_7$ که عنصر A نشان‌دهنده عنصر نادر خاکی (La تا Yb) است، به‌دلیل نقطه ذوب بالا، پایداری فازی خوب و هدایت حرارتی بسیار پایین به‌طور گسترده توسط محققان جهت کاربرد در نسل بعدی پوشش‌های سد حرارتی پیشنهاد شده‌اند [۷، ۸].

در صورتی که زیرکونات‌های نادر خاکی مستقیماً بر روی لایه فلزی MCrAlY اعمال شده و تشکیل یک پوشش تک‌لایه سرامیکی را دهند، به‌علت عدم انطباق لایه اکسید رشد یافته حرارتی (TGO) ایجادشده در حین کارکرد با لایه سرامیک زیرکونات نادر خاکی، شرایط تخریب زودهنگام در آنها اتفاق می‌افتد. این مورد در نتایج آزمون

اکسیداسیون پوشش‌های $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ و $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ در دمای 1300°C به مدت ۲۵ ساعت مشاهده شد. در این پوشش‌ها با ضخیم شدن لایه اکسید رشد یافته حرارتی در حین اکسیداسیون دمای بالا، لایه‌های سرامیکی $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ و $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ تقریباً به طور کامل کنده شدند [۹]. یکی دیگر از معایب اصلی پوشش‌های سد حرارتی زیرکونات نادر خاکی، واکنش‌پذیری لایه سرامیکی زیرکوناتی با فاز آلومینای موجود در لایه TGO است. لایه میانی YSZ به طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان سد نفوذی در مقابل این واکنش به کار برده شده است. تحت این شرایط یک پوشش دولایه سرامیکی زیرکونات نادر خاکی/YSZ ایجاد می‌شود [۸، ۱۰]. در این وضعیت خواص دمای بالای بهتری در مقایسه با پوشش‌های تک لایه سرامیکی زیرکونات نادر خاکی و یا YSZ بدست می‌آید [۱۱].

در دو دهه اخیر کارهای تحقیقاتی گسترده‌ای در مورد عملکرد پوشش‌های دولایه سرامیکی $\text{YSZ}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [۱۲-۱۸] و $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ صورت گرفته است [۱۱، ۱۹-۲۲]. هر دو این ترکیبات زیرکوناتی در حالت بالک از هدایت حرارتی بسیار کمی برخوردار بوده (W/mK ۱/۵-۱/۶ در مقابل عدد $2/3 \text{ W/mK}$ برای ترکیب YSZ) و تا دماهای نزدیک به 1550°C پایداری فازی و ریزساختاری لازم را دارند. اما ضریب انبساط حرارتی آنها نسبت به YSZ قدری پایین بوده (به‌خصوص ترکیب $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) که همین مسئله موجب شده است تا کاربرد این ترکیبات در پوشش‌های پاشش پلاسمایی معمولی محدود شود [۸، ۲۳]. بنابراین برای رفع این مشکل بایستی با اصلاح ترکیب شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی را تا مقادیر نزدیک به ضریب YSZ افزایش داد.

سرامیک $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) برخلاف ترکیب $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ تا نقطه ذوبش در دمای 2300°C دارای ساختار تک فاز پایروکلر منظم است. هر دو مکان‌های Zr^{4+} و La^{3+} این ترکیب نیز می‌توانند بوسیله شمار گسترده‌ای از عناصر دیگر با شعاع یونی متفاوت و مشابه با حالت یونیزاسیون

اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین دو لایه YSZ و $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ در پوشش‌های دولایه سرامیکی پاشش پلاسمایی شده، فصل مشترک بین این لایه‌ها عامل شکست و ازکارافتادگی پوشش در شرایط اعمال سیکل‌های حرارتی است. در نتیجه برای اینکه بتوان این مشکل را رفع کرد باید تا جایی که امکان دارد تافنس شکست لایه سرامیکی $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ را افزایش یابد. ایجاد مناطق نانوساختار در ریزساختار پوشش یکی از این راه‌کارهاست. در این زمینه مطالعات بسیار محدودی صورت گرفته است [۳۵]. اما خواص پوشش‌های سد حرارتی نانوساختار $\text{YSZ} / \text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ تاکنون به طور مبسوط مورد تجزیه و تحلیل قرار نگرفته‌اند.

در این پژوهش ابتدا رسوب پیش‌ماده زیرکونات لانتانیم سریوم توسط روش شیمی‌تر سنتز شده و سپس این رسوب تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت. یک محدوده دمایی مشخص برای عملیات کلسیناسیون رسوب پیش‌ماده در نظر گرفته شد تا از طریق آن بهترین شرایط ممکن جهت سنتز نانوذرات نیمه‌کریستاله زیرکونات لانتانیم سریوم بدست آید. این نانوذرات، آگلومره شده و سپس توسط فرایند پاشش پلاسمایی اتمسفری بر روی زیرلایه‌ها اعمال و موجب تشکیل پوشش‌های نانوساختار $\text{YSZ}/\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ شدند. این پوشش‌ها دارای ترک‌های عمودی امتداد یافته در راستای ضخامت لایه رویی $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ بودند. همه پوشش‌های اعمال شده تحت آزمون اکسیداسیون سیکلی در حداکثر دمای 1000°C قرار گرفته و مقاومت به اکسیداسیون سیکلی آن‌ها نیز بررسی شد.

مواد و روش آزمایش‌ها

نمک‌های $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و پودر میکرونی اکسید لانتانیم با $\geq 99.9\%$ خلوص به‌عنوان مواد اولیه برای تشکیل محلول پیش‌ماده زیرکونات لانتانیم سریوم انتخاب شدند. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای 150°C حرارت داده شد تا یک رسوب آمورف حاوی نانوذرات از آن تشکیل شود. به‌منظور تعیین محدوده

چهار و یا سه ظرفیتی جایگزین شوند. تحت این شرایط می‌توان ضریب انبساط حرارتی LZ را افزایش و همچنین هدایت حرارتی آن را بیشتر کاهش داد [۲۴، ۲۵]. هونگ‌مینگ^۱ و همکارانش [۲۶] در زمینه به‌کار بردن هم‌زمان عناصر ناخالصی در مکان‌های La^{3+} و Zr^{4+} تحقیقاتی را انجام دادند و توانستند از طریق روش فراوری شیمیایی، پایروکلر منظم $\text{La}_{1.7}(\text{DyNd})_{0.15}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2\text{O}_7$ تک فاز را سنتز کنند. هدایت حرارتی این ترکیب نزدیک به ۲۶ درصد کمتر از $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ بوده و ضریب انبساط حرارتی آن نیز حتی بالاتر از ۸YSZ ($11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) بدست آمد. نتایج رضایت‌بخشی نیز در مورد خواص ترموفیزیکی سرامیک $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ دوپ شده با اکسیدهای ساماریوم و سریوم منطبق با ترکیب شیمیایی $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2\text{O}_7$ توسط تیم تحقیقاتی هونگ سونگ^۲ و همکارانش حاصل شد (ضریب انبساط حرارتی معادل با $(10.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ [۲۷].

کاو^۳ و همکارانش [۲۸] بر روی به‌کار بردن عنصر ناخالصی فقط در مکان Zr^{4+} متمرکز شدند. آن‌ها بخشی از کاتیون‌های زیرکونیم را با سریوم جانشین کردند $(\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7)$ و به این نتیجه رسیدند که در مقدار مولی $x=0.3$ خواص حرارتی بهینه‌ای حاصل می‌شود. بر مبنای نتایج تحقیقات آزمایشگاهی هدایت حرارتی و ضریب انبساط حرارتی این ترکیب در دمای 1000°C به ترتیب برابر با 0.87 W/mK و $10.66 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ بود [۲۹]. این خواص منحصر بفرد ترکیب $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (زیرکونات لانتانیم سریوم) موجب شد تا امکان به‌کارگیری آن در نسل بعدی پوشش‌های سد حرارتی به‌طور جدی و عملیاتی مورد بررسی قرار گیرد [۳۰-۳۴]. اما اکثر این تحقیقات بر روی خواص پوشش‌های میکروساختار زیرکونات لانتانیم سریوم متمرکز شدند. حال آنکه به‌دلیل

1- Hongming
2- Hong song
3- Cao

آگلومره 600°C و 900°C (پودرهای کلسینه‌شده در این دماها که تحت فرایند آگلومراسیون قرار گرفتند) بر روی لایه میانی و با ضخامت متوسط $200\ \mu\text{m}$ پوشش داده شد. این دو نوع پوشش دولایه سرامیکی به ترتیب با کدهای 600DCL و 900DCL نام‌گذاری شدند. پارامترهای بهینه پاشش پلاسمایی این دو نوع پوشش، یکسان در نظر گرفته شدند. این پارامترها در جدول ۱ آورده شده‌اند. هم‌چنین این نکته را بایستی در نظر داشت که پارامترهای پاشش پلاسمایی لایه‌های اتصال فلزی و رویی برای پوشش YSZ معمولی دقیقاً مطابق با پارامترهای لایه‌های اتصال فلزی و میانی در جدول ۱ هستند.

جدول ۱. پارامترهای بهینه پاشش پلاسمایی لایه‌های اتصال فلزی، میانی و رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی 600DCL و 900DCL

پارامترهای فرایند پاشش پلاسمایی	لایه اتصال فلزی	لایه میانی	لایه رویی
آرگون (لیتر بر دقیقه)	۶۵	۳۵	۳۵
هیدروژن (لیتر بر دقیقه)	۱۲	۱۲	۸
گاز حامل (آرگون) (لیتر بر دقیقه)	۲٫۳	۲٫۵	۲
نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۴۰	۳۴	۱۵
فاصله پاشش (میلی‌متر)	۱۲۰	۱۰۰	۶۰
قطر و زاویه انژکتور (میلی‌متر - درجه)	۹۰-۱٫۵	۹۰-۱٫۵	۹۰-۱٫۵
جریان (آمپر)	۴۵۰	۶۰۰	۶۰۰
ولتاژ (ولت)	۶۰	۵۴	۵۲
سرعت ربات (میلی‌متر بر ثانیه)	۶٫۶	۶٫۶	۶٫۶
سرعت میز (دور بر دقیقه)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

دمای پیرولیز، رسوب حاوی نانوذرات تحت آنالیز حرارتی افتراقی DTA/TG تا حداکثر دمای 1400°C قرار گرفت و سپس این رسوب در دماهای 400°C ، 600°C ، 700°C ، 800°C و 900°C در کوره مافلی تحت اتمسفر هوای معمولی کلسینه شد. پودرهای کلسینه‌شده در دماهای 600°C و 900°C به صورت جداگانه با چسب PVA مخلوط شده تا به یک حالت خمیری شکل درآیند. سپس پودرهای خمیری در دمای 150°C حرارت داده شدند تا یک محصول کاملاً خشک دربرگیرنده کلوخه‌هایی از نانوذرات به هم چسبیده تشکیل شود. در نهایت این کلوخه‌ها پس از آسیاب از سرندهایی با مش‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ عبور داده شده و آگلومره‌های با اندازه ذرات $150\ \mu\text{m} - 25\ \mu\text{m}+$ جهت استفاده در فرایند پاشش پلاسمایی جدا شدند.

زیرلایه‌های انتخاب‌شده برای پوشش‌دهی به شکل دیسک (قطر ۲۰ mm و ضخامت ۳ mm) و از جنس Hastelloy X بودند. سطح این نمونه‌ها با روش ذره‌پاشی و با استفاده از ذرات آلومینای سفید با مش ۲۴ تا مقادیر $R_a = 7/5\ \mu\text{m}$ زبر شدند. فرایند اعمال پوشش بر روی نمونه‌های زبرشده بوسیله دستگاه پاشش پلاسمایی Plasma Technik A3000S مجهز به گان F4 انجام گرفت. دو سری پوشش دولایه سرامیکی و یک سری پوشش YSZ معمولی توسط این دستگاه بر روی نمونه‌ها اعمال شدند. لایه اتصال فلزی^۱ همه پوشش‌ها توسط پودر تجاری AMDRY 962 (Oerlikon METCO) و با ضخامت متوسط $180\ \mu\text{m}$ ایجاد شد. لایه میانی^۲ در پوشش‌های دولایه سرامیکی و لایه رویی^۳ در پوشش YSZ معمولی (تک‌لایه سرامیکی) نیز با استفاده از پودر 8YSZ با کد تجاری METCO 204NS-G (Oerlikon METCO) و ضخامت متوسط به ترتیب معادل با $110\ \mu\text{m}$ و $300\ \mu\text{m}$ بر روی لایه اتصال فلزی اعمال شدند.

لایه رویی در پوشش‌های دولایه سرامیکی توسط دو نوع

1- Bond coat
2- Middle coat
3- Top coat

قطر و زاویه انژکتور، سرعت ربات و سرعت میز در پارامترهای اولیه دقیقاً منطبق با مقادیر جدول ۱ بودند. پس از بررسی نتایج پوشش‌های اعمال شده توسط سه پارامتر جدول ۲، پارامتر بهینه پوشش پلاسمایی تعیین شد (پارامترهای جدول ۱). این پارامتر شرایط مناسبی از لحاظ مورفولوژی و تراکم لایه‌های پوشش (در جهتی که علی‌رغم استحکام مناسب، کسر حجمی متوسطی از مناطق ذوب نشده شامل نانوذرات نیز در ریزساختار پوشش وجود داشت.) ایجاد کرد و هم‌چنین موجب تشکیل ترک‌های عمودی در امتداد کل ضخامت لایه رویی گردید.

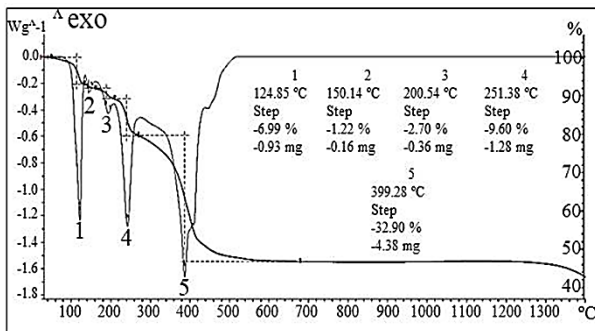
نمونه‌های دیسکی شکل پوشش داده شده تحت آزمون اکسیداسیون سیکلی در کوره شوک حرارتی با اتمسفر هوای معمولی قرار گرفتند. روند هر سیکل حرارتی بدین صورت بود که ابتدا دما از 200°C تا 1000°C به مدت ۱۵ دقیقه افزایش داده شد، سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ثابت 1000°C نگه داشته شد و در نهایت از طریق هوای فشرده با فشار معادل با $1/8 \text{ kg/cm}^2$ در مدت زمان ۱۵ دقیقه دمای کوره تا دمای اولیه 200°C کاهش پیدا کرد. وزن نمونه‌ها پس از قرارگیری آن‌ها در تعداد سیکل‌های مختلف توسط ترازوی آزمایشگاهی مدل AND ساخت کشور ژاپن با دقت ۴ رقم اعشار به‌طور متناوب اندازه‌گیری شد. سیکل‌های حرارتی درست تا زمانی که حداقل در یکی از نمونه‌ها کاهش وزن با شیب نسبتاً تندی اتفاق بیفتد، ادامه پیدا کرد. تصاویر ریزساختاری از پودرهای کلسینه شده و سطح رویی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ مدل MIRA3 TESCAN تحت ولتاژهای ۱۰ و ۱۵ کیلوولت گرفته شدند. مشخصات ریزساختاری سطح مقطع پولیش شده پوشش‌های دولایه سرامیکی قبل و پس از انجام آزمون اکسیداسیون سیکلی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA TESCAN تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و مجهز به دستگاه طیف‌سنجی

پارامترهای اولیه پوشش پلاسمایی لایه رویی هر دو پوشش دولایه سرامیکی براساس مشابهت‌سازی با پارامترهای اصلی لایه میانی انتخاب شدند. نتایج پوشش‌دهی نمونه‌های اول با این پارامترها نشان داد که به دلیل مورفولوژی نه‌چندان متراکم آگلومرها، امکان آن وجود نداشت که به‌توان با میزان پودر معادل با ۳۴ گرم بر دقیقه پوشش‌دهی مناسبی را انجام داد. در نتیجه نرخ تغذیه پودر تا حدی که شرایط بهینه‌ای برای فرایند پوشش‌دهی حاصل شود کاهش پیدا کرد (۱۵ گرم بر دقیقه). در این وضعیت نرخ گاز حامل هم تا میزانی که حالت استاندارد پوشش حاصل شود، کم شد (۲ لیتر بر دقیقه). در حالت فاصله پوشش نیز در فواصل ۸۰ میلی‌متر و کمتر، امکان اعمال لایه رویی پوشش‌ها حاصل شد. لیست این پارامترهای اولیه برای اعمال لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی در جدول ۲ آورده شده‌اند. لایه رویی دو نوع پوشش ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL با هر سه پارامتر اولیه آورده شده در جدول ۲ اعمال شد.

جدول ۲. پارامترهای اولیه پوشش پلاسمایی لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL

پارامترهای فرایند پوشش پلاسمایی	پارامتر اول	پارامتر دوم	پارامتر سوم
آرگون (لیتر بر دقیقه)	۳۵	۳۵	۳۵
هیدروژن (لیتر بر دقیقه)	۱۲	۱۲	۸
گاز حامل (آرگون) (لیتر بر دقیقه)	۲	۲	۲
نرخ تغذیه پودر (گرم بر دقیقه)	۱۵	۱۵	۱۵
فاصله پوشش (میلی‌متر)	۸۰	۶۰	۸۰
جریان (آمپر)	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰
ولتاژ (ولت)	۵۴	۵۴	۵۲

۶۰۰°C هیچ‌گونه کاهش وزنی رخ نداده است. این شرایط نشان‌دهنده کامل شدن فرایند پیرولیز در دمای ۶۰۰°C می‌باشد. وانگ و همکارانش نیز [۳۵] رفتار حرارتی رسوب $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ را مورد مطالعه قرار داده و دمای ۶۰۰°C را به‌عنوان دمای توقف کاهش وزن گزارش کردند.



شکل ۱. منحنی DTA-TG رسوب حاصل از محلول پیش‌ماده زیرکونات لانتانیم سریوم (سرعت گرمایش ۱۰ K/min از دمای ۲۵°C تا ۱۴۰۰°C).

با در نظر گرفتن نتایج آنالیز حرارتی DTA-TG محدوده دمای کلسیناسیون رسوب حاصل از محلول پیش‌ماده زیرکونات لانتانیم سریوم (رسوب پیش‌ماده) تعیین شد. نتایج الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس رسوب کلسینه‌شده در دماهای ۴۰۰°C و ۶۰۰°C به مدت ۴ ساعت در شکل ۲ آورده شده‌اند. همانطور که از این شکل پیداست، اثرات ضعیفی از فازهای کریستاله در الگوی پراش رسوب کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰°C به مدت ۴ ساعت قابل شناسایی بوده و این رسوب را باید تقریباً آمورف به حساب آورد. یک پیک گرماگیر با شیب تند در دمای تقریباً ۴۰۰°C در آنالیز حرارتی DTA رسوب پیش‌ماده مطابق با شکل ۱ به وقوع پیوست. با تطابق نتایج الگوی پراش رسوب پیش‌ماده کلسینه‌شده در این دما (شکل ۲) با شکل ۱ به نظر می‌رسد که دمای وقوع واکنش‌های زیر را باید ۴۰۰°C در نظر گرفت:

- آزادسازی آب ساختاری از گروه‌های

هیدروکسیل

توزیع انرژی مدل RONTec ارزیابی شدند. سطح تمامی پودرهای کلسینه شده و کلیه پوشش‌ها قبل از هرگونه تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی بوسیله دستگاه کندوپاش به مدت ۱۰ دقیقه با ولتاژ ۶ kV و جریان ۵ mA در حد چند نانومتر لایه نشانی طلا شدند. درصد تخلخل لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی نیز با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر Clemex 4 اندازه‌گیری شد.

مشخصات فازی پودرهای کلسینه شده، لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی و هم‌چنین نمونه‌های پوشش پس از اتمام آزمون اکسیداسیون سیکلی بوسیله دستگاه پراش‌سنجی پرتو ایکس^۲ مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Company دارای آند مسی با طول موج ۰.۷۱۵۴۱ Å، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۴۰ mA، اندازه گام ۰.۲۶ درجه و در محدوده زوایای ۲θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه مورد بررسی قرار گرفتند. شناسایی پیک‌های الگوهای پراش نیز با نرم‌افزار Xpert Highscore انجام شد.

نتایج و بحث

نمودار DTA-TG رسوب حاصل از محلول پیش‌ماده در شکل ۱ نشان داده شده است. با در نظر گرفتن شکل مذکور دو پیک گرماگیر در دماهای ۱۲۵°C و ۱۵۰°C قابل مشاهده است. این پیک‌ها موجب کاهش وزن ۸/۲٪ در نمودار TG شدند. واکنش‌های انجام گرفته در این محدوده دماهای پایین، به نظر می‌رسد ناشی از آزاد شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی توسط رسوب باشد. با افزایش دما کاهش وزن به طور پیوسته ادامه یافته و سه پیک گرماگیر دیگر در دماهای ۲۰۰/۵°C، ۲۵۱°C و ۳۹۹°C در منحنی DTA قابل مشاهده است. این پیک‌ها احتمالاً به دلیل آزاد سازی آب ساختاری از ترکیبات La، Ce و یا حتی Zr و هم‌چنین تجزیه نیترات‌ها و کلرایدها بوجود آمده‌اند. منحنی TG در شکل ۱ نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر از

1 - Energy dispersive spectroscopy (EDS)

2 - XRD

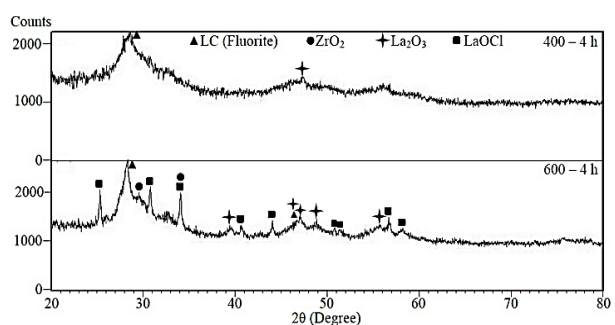
• تجزیه نیترات‌ها و کلرایدها
 • استحالته La-O-La - آمورف به کریستال‌های La_2O_3
 • استحالته La-O-Ce - آمورف به فاز فلوریت LC

حضور هم‌زمان فازهای پایروکلر $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) و فلوریت LC در سیستم چهار جزئی $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ خواص ترموفیزیکی فوق العاده‌ای را به همراه خواهد داشت که موجب می‌شود تا این ترکیبات با اطمینان بالایی به‌عنوان لایه رویی در پوشش‌های سد حرارتی جدید به کار برده شوند [۲۹، ۳۷، ۳۸]. فاز LC که در قسمت‌های قبلی معرفی شد، فاز LZ نیز در اصل بایستی زیرکونات لانتانیم دارای مقادیر جزئی سریوم حل شده در نظر گرفته شود [۳۴]. فاز فلوریت LC در الگوی پراش رسوب کلسینه‌شده در دمای 600°C تشکیل شد. اما به دلیل عدم شناسایی فاز اصلی LZ و پیشرفت جزئی فرایند کریستالیزاسیون در این نوع پودر، باید فرایند کلسیناسیون رسوب پیش‌ماده را در دماهای بالاتر نیز بررسی کرد.

الگوهای پراش پرتو ایکس رسوب کلسینه‌شده در دماهای 700°C ، 800°C و 900°C به مدت ۷ ساعت در شکل ۳ ارائه شده‌اند. مطابق با الگوهای پراش شکل ۳ در دماهای کلسیناسیون 700°C و 800°C نیز همانند رسوب کلسینه‌شده در دمای 600°C تشخیص هم‌زمان فازهای اصلی LZ و LC ممکن نشد. نتایج فازشناسی الگوی پراش رسوب کلسینه‌شده در دمای 900°C تشکیل فازهای اصلی LZ و LC را به اثبات رساند. اما در این دمای کلسیناسیون نیز اثرات ناشی از پراکنش زمینه متأثر از حضور فاز آمورف به حدی بود که شرایط برای پراش پیک‌های فازهای کریستالی با شدت زیاد و دامنه زاویه‌ای باریک فراهم نشد. ساختار کریستالی فاز LZ در الگوی پراش پودر کلسینه‌شده در دمای 900°C بایستی از نوع فلوریت به حساب آورده شود. به دلیل آنکه هیچ‌کدام از پیک‌های پراش مربوط به صفحات فوق شبکه (۳۳۱)، (۵۱۱) و (۳۱۱) در الگوی پراش شناسایی نشدند. حضور این پیک‌ها فقط در ساختار پایروکلر LZ وجود داشته و در نبود آن‌ها فاز مذکور را باید فلوریت در نظر گرفت [۲۳].

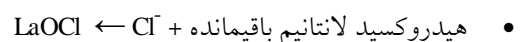
نکته‌ای که بایستی در اینجا مد نظر قرار داد مربوط به ترکیب شیمیایی اصلی فاز فلوریت LC یا همان سرات لانتانیم ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) می‌شود. این فاز به دلیل آنکه در حالت ساختاری فلوریت استحالته می‌یابد، مقادیر متوسطی از کاتیون چهار ظرفیتی زیرکونیم را به‌عنوان ناخالصی می‌تواند در خود حل کند. بنابراین این فاز در اصل بایستی محلول جامد زیرکونات لانتانیم سریوم (محلول جامدی متشکل از کاتیون‌های سه ظرفیتی لانتانیم و چهار ظرفیتی سریوم و زیرکونیم) به حساب آورده شود [۳۴].

الگوی پراش رسوب کلسینه‌شده در دمای 600°C در شکل ۲ نشان می‌دهد که در این دما علاوه بر فاز فلوریت LC، ترکیبات La_2O_3 ، ZrO_2 و LaOCl نیز تشکیل شدند. حضور این ترکیبات به دلیل غیر یکنواختی جزئی در رسوب پیش‌ماده و تشکیل هیدروکسیدهای مجزا از عناصر Zr و La بوجود آمده‌اند. به‌عنوان نمونه فاز LaOCl حاصل واکنش بین هیدروکسید لانتانیم با یون Cl^- است [۳۶].



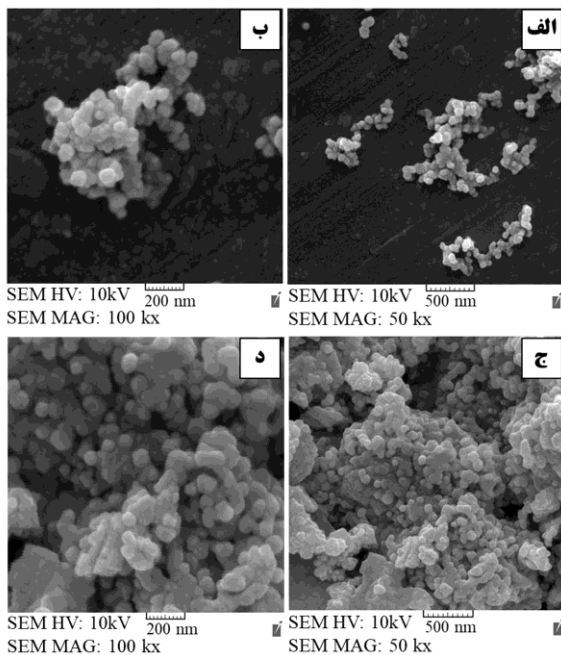
شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس رسوب کلسینه‌شده در دماهای 400°C و 600°C

واکنش‌هایی که احتمال می‌رود در دمای کلسیناسیون 600°C رخ داده باشند در زیر لیست شده‌اند:



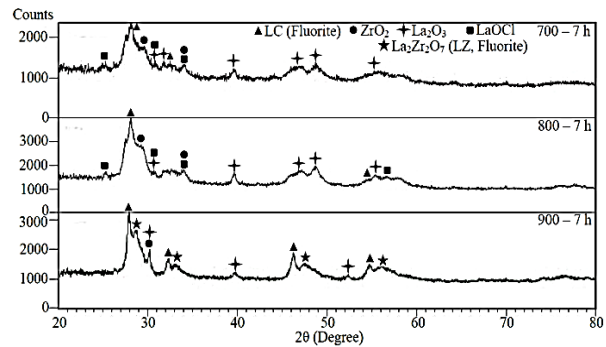
دمای پیرولیز رسوب پیش‌ماده بود، به‌منظور بررسی‌های بیشتر ریزساختاری و در نهایت به‌کار بردن آن در فرایند پوشش‌دهی پاشش پلاسمایی انتخاب شد. در این حالت به‌دلیل دمای فرایندی کمتر، احتمال آنکه کل ذرات رسوب کلسینه‌شده در مقیاس نانوذرات قرار گیرند، بالاتر از دو دمای دیگر کلسیناسیون خواهد بود. بررسی‌های ریزساختاری در مورد رسوب کلسینه‌شده در دمای 900°C نیز انجام گرفت.

تصاویر FESEM رسوب کلسینه‌شده در دماهای 600°C و 900°C در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مشاهدات میکروسکوپی در شکل ۴ (الف) و (ب) به‌وضوح نشان می‌دهد که تمامی ذرات رسوب کلسینه‌شده در دمای 600°C در محدوده اندازه ساختارهای نانو قرار دارند. این نانوذرات دارای ریخت شبه کروی بوده و اندازه قطر همگی آن‌ها کمتر از 100 نانومتر است.



شکل ۴. تصاویر FESEM از رسوب کلسینه‌شده در دماهای الف) و ب): 600°C (ج) و د) 900°C

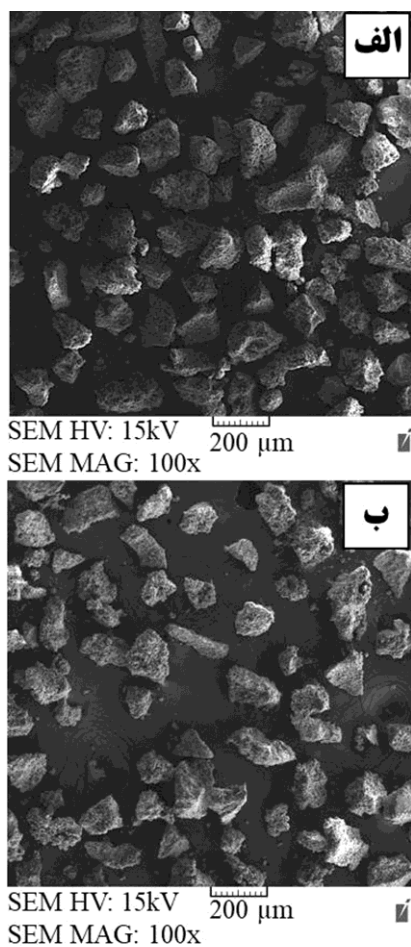
همانطورکه از تصاویر میکروسکوپی مربوط به رسوب کلسینه‌شده در دمای 900°C (شکل ۴ (ج) و (د)) قابل مشاهده است در اکثر مناطق ریزساختار، نانوذرات وجود



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس رسوب کلسینه‌شده در دماهای 700°C ، 800°C و 900°C

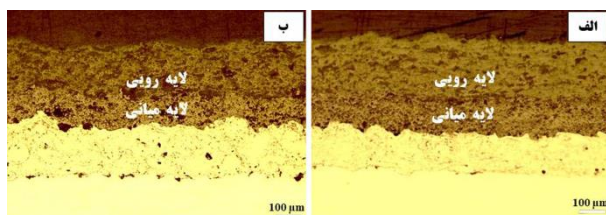
مشخصه اصلی ساختارهای پایروکلر، منظم شدن جاهای خالی اکسیژن در شبکه اتمی است. تحت این شرایط مقاومت به زینترینگ نیز افزایش می‌یابد [۸، ۲۳، ۳۹]. این ویژگی را باید اصلی‌ترین تفاوت بین ساختارهای فلوریت و پایروکلر LZ در نظر گرفت. استحاله منظم‌شدن (استحاله از فلوریت به پایروکلر) فرایندی زمانبر و بر پایه نفوذ اتمی بوده و در نتیجه برای تشکیل فاز پایروکلر منظم LZ در دمای کلسیناسیون 900°C باید رسوب پیش‌ماده را در این دما به مدت زیاد حرارت داد. راه جایگزین دیگر آن است که پوشش نهایی ایجاد شده توسط ذرات رسوب کلسینه‌شده در دمای 900°C (و یا حتی 600°C) در شرایط دمایی بالا (آزمون اکسیداسیون سیکلی) قرار داده شود تا در حین عملکرد پوشش، استحاله فلوریت به پایروکلر در فاز LZ رخ دهد. به‌دلیل آنکه فاز فلوریت LZ شبه‌پایدار بوده و در نهایت به فاز پایروکلر منظم پایدار تبدیل خواهد شد [۲۴].

تفاوتی از لحاظ نوع فازهای تشکیل شده در الگوهای پراش رسوب کلسینه‌شده در دماهای 600°C ، 700°C و 800°C (شکل‌های ۲ و ۳) مشاهده نشد. تنها تفاوت مشهود در زمینه شدت پیک‌ها هم مربوط به شدت پیک فاز LaOCl می‌شد که در الگوهای پراش در دماهای 700°C و 800°C در مقایسه با الگوی پراش در دمای 600°C به‌شدت کاهش یافته بود. در نتیجه از بین این سه دمای کلسیناسیون فقط دمای کلسیناسیون 600°C که منطبق بر



شکل ۵. تصاویر SEM از آگلومره‌های فراوری‌شده: الف) آگلومره‌های ۶۰۰°C و ب): آگلومره‌های ۹۰۰°C.

تصاویر متالوگرافی از پوشش‌های دولایه سرامیکی اعمال‌شده توسط پارامتر اول در جدول ۲ به صورت شکل ۶ ارائه شده‌اند. همانطور که از این شکل پیداست، شرایط ریزساختاری لایه رویی پوشش به صورتی نیست که بتوان رشد ترک‌های عمودی را در امتداد ضخامت پوشش تشخیص داد.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی نوری از پوشش‌های دولایه سرامیکی

اعمال‌شده توسط پارامتر اول در جدول ۲: الف) ۶۰۰ DCL و

ب) ۹۰۰ DCL.

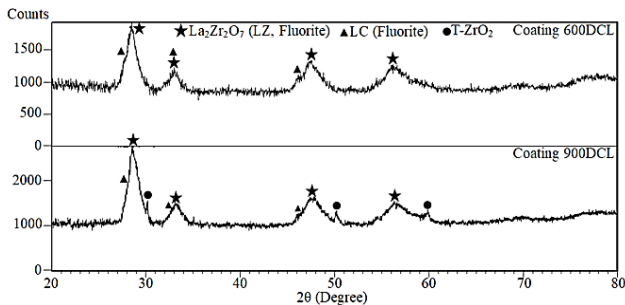
دارند. اما به علت آنکه این نانوذرات در دمای سطحی بالاتری در مقایسه با ذرات پودر کلسینه‌شده در دمای ۶۰۰°C قرار گرفتند، مقداری از آن‌ها زینتر شده و اتصال اولیه‌ای بین نانوذرات^۱ بوجود آمد. این نوع اتصال را در بعضی از مناطق شکل ۴ (د) می‌توان تشخیص داد. با وجود رخ دادن فرایند زینتر جزئی به دلیل کامل نشدن آن، رشد دانه گسترده در ساختار نانوذرات به وقوع نپیوست. بنابراین با در نظر گرفتن نتایج الگوی پراش در شکل ۳، رسوب کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰°C را باید به عنوان نانوذرات نیمه‌کریستاله شامل فازهای اصلی LC و LZ (هر دو با ساختار فلوریت) در نظر گرفت.

مشاهدات ریزساختاری رسوب کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰°C به خوبی نشان داد که زینترینگ جزئی در نانوذرات رخ داده است. بنابراین افزایش دمای کلسیناسیون جهت رسیدن به فاز پایروکلر منظم LZ، فرایند زینترینگ ذرات رسوب را تشدید خواهد کرد و همچنین احتمال آنکه ساختار نهایی رسوب کلسینه‌شده از حالت نانوذرات خارج شود بسیار افزایش خواهد یافت.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از آگلومره‌های رسوب کلسینه‌شده در دماهای ۶۰۰°C و ۹۰۰°C (آگلومره‌های ۶۰۰°C و ۹۰۰°C) در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همانطور که از شکل ۵ پیداست، تفاوت مشهودی را نمی‌توان بین دو آگلومره فراوری‌شده تشخیص داد. مورفولوژی هر یک از آگلومره‌ها به صورت توده‌های بی‌شکل بوده و بعضی از آنها دارای گوشه‌های تیزی نیز هستند. این نوع مورفولوژی شرایط کاملاً بهینه‌ای را جهت تزریق داخل شعله پلاسما بوجود نمی‌آورد. اما جریان‌پذیری همین ذرات آگلومره‌شده در حدی بود که در حین فرایند پاشش پلاسمایی، تزریق آنها داخل شعله پلاسما به صورت پیوسته و با دبی ثابتی صورت گرفت.

1- Formation of necks between nanoparticles

بسیار کم قرارگیری ذرات پودر آگلومره داخل شعله پلاسما، امکان تشکیل فاز پایروکلر منظم LZ بسیار بعید به نظر می‌رسید.

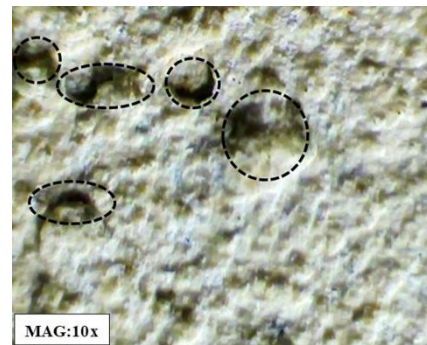


شکل ۸. الگوهای پراش پرتو ایکس لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL

تنها تفاوت قابل تشخیص در الگوهای پراش پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL در شکل ۸ مربوط به شدت بالاتر پیک‌های فاز LZ در الگوی پراش پوشش ۹۰۰DCL می‌شود. این وضعیت به دلیل وجود مقداری فاز LZ در ترکیب فازی ذرات پودر اولیه لایه رویی پوشش ۹۰۰DCL یعنی پودر کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰°C می‌باشد (الگوی پراش شکل ۳).

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پولیش‌شده پوشش‌های دولایه سرامیکی در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. ترک‌های عمودی در لایه رویی هر دو نوع پوشش دولایه سرامیکی در امتداد ضخامت این لایه توسعه یافته‌اند و هم‌چنین نحوه توزیع آن‌ها در ریزساختار پوشش نسبتاً یکنواخت است. ترک‌های عمودی به دلیل دمای بالای زیرلایه در حین پوشش‌دهی ایجاد شدند. این وضعیت دمایی از طریق تنظیم کنترل‌شده توان پلاسما و کاهش فاصله پاشش تا مقدار ۶۰ میلی‌متر حاصل شد. حضور این ترک‌ها در ریزساختار لایه رویی پوشش موجب می‌شود تا اثرات مخرب ناشی از تنش‌های حرارتی در حین کارکرد کاهش یابد. مقادیر درصد تخلخل لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL تفاوت زیادی با هم نداشتند. آنچنانکه این میزان به‌ترتیب برای این

نتایج حاصل از اعمال لایه رویی پوشش‌های ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL توسط پارامتر دوم در جدول ۲ حاکی از آن بود که به دلیل شرایط کنترل‌نشده دمایی حین پوشش‌دهی و در پی آن افزایش بیش از حد دمای زیرلایه، لایه رویی پوشش به‌صورت موضعی کنده شد. این شرایط حاصل‌شده در تصویر استریوگرافی شکل ۷ به‌صورت حفرات تیره رنگ نشان داده شده است.



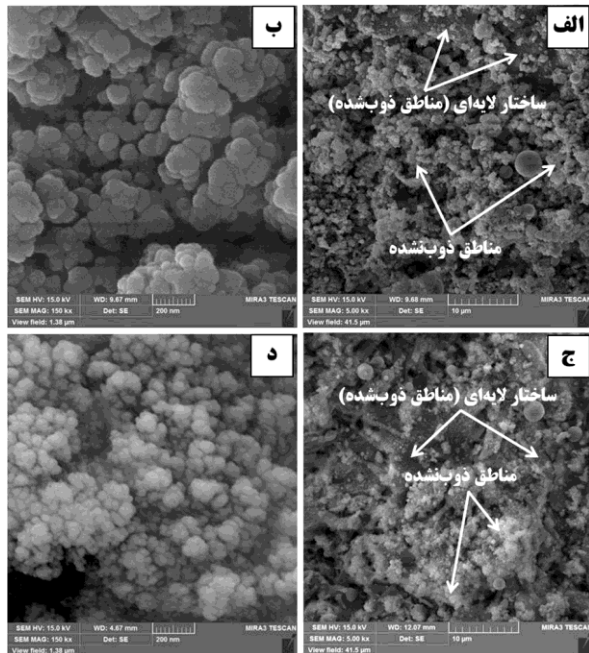
شکل ۷. تصویر استریوگرافی از سطح رویی پوشش ۶۰۰DCL

اعمال‌شده توسط پارامتر دوم در جدول ۲، مناطق کنده شده در شکل علامت‌گذاری شده‌اند.

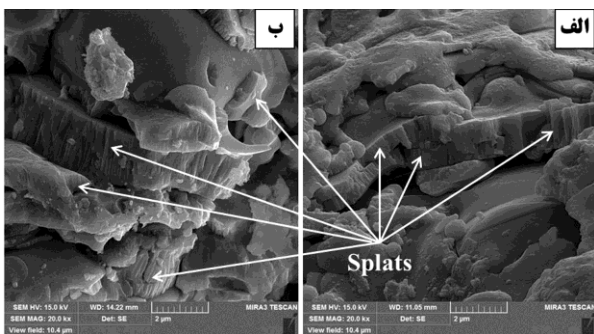
پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL اعمال‌شده توسط پارامتر سوم در جدول ۲ نیز همانند پوشش‌های اعمالی با پارامتر اول در جدول ۲ دارای ترک‌های عمودی توسعه‌یافته در امتداد ضخامت پوشش نبودند و هم‌چنین در این وضعیت میزان نشست لایه رویی پوشش بسیار پایین بود. در ادامه نتایج مربوط به پوشش‌های دولایه سرامیکی اعمال‌شده توسط پارامتر بهینه (جدول ۱) ارائه می‌شوند.

الگوهای پراش پرتو ایکس لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL در شکل ۸ آورده شده‌اند. نتایج فازشناسی الگوهای پراش در شکل ۸ نشان داد که فازهای اصلی LZ و LC در هر دو نوع پوشش دولایه سرامیکی تشکیل شده‌اند. ساختار فاز LZ این پوشش‌ها همانند فاز LZ رسوب کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰°C باید از نوع فلوریت در نظر گرفته شود. هر چند با در نظر گرفتن شرایط غیر تعادلی حاکم بر فرایند پاشش پلاسمایی و زمان

زیرلایه تشکیل می‌شود. جهت درک بهتر ماهیت ساختار لایه‌ای، تصاویر میکروسکوپی سطح مقطع شکست پوشش‌ها در منطقه مربوط به این ساختار نیز تهیه شد که در شکل ۱۱ می‌توان این تصاویر را مشاهده کرد.



شکل ۱۰. تصاویر FESEM از سطح رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی: (الف) و (ب) ۶۰۰DCL، (ج) و (د) ۹۰۰DCL.

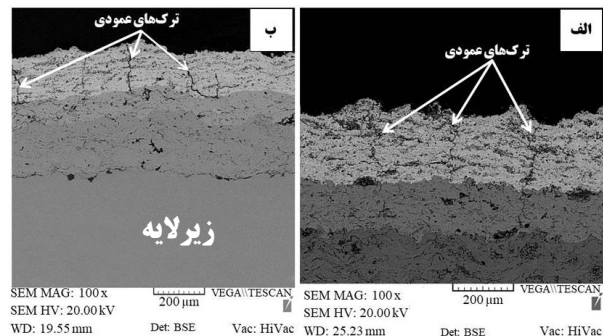


شکل ۱۱. تصاویر FESEM از سطح شکست لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی: (الف) ۶۰۰DCL و (ب) ۹۰۰DCL.

حالت لایه‌ای بودن ساختار در تصاویر شکل ۱۱ به‌وضوح قابل تشخیص است. همانطور که در این شکل علامت‌گذاری شده، مقطع عرضی هر کدام از این لایه‌ها به‌صورت ساختار ستونی^۲ می‌باشد. مناطق ذوب‌نشده

پوشش‌ها برابر با $1/1 \pm 13/1$ و $0/7 \pm 12/1$ اندازه‌گیری شد. هم‌چنین با دقت بیشتر در تصاویر میکروسکوپی شکل ۹ می‌توان دریافت که تراکم لایه رویی پوشش ۶۰۰DCL در مقایسه با پوشش ۹۰۰DCL قدری کمتر است. به‌دلیل آنکه حجم نسبتاً گسترده‌تری از مناطق ذوب‌نشده را می‌توان در ریزساختار آن تشخیص داد. در حین تزریق آگلومره‌های 600°C به داخل شعله پلاسما، به‌دلیل حضور فاز LaOCl داخل هر آگلومره و حذف سریع آن در حین پاشش، تراکم هر یک از آگلومره‌ها کاهش یافت. این وضعیت در نهایت موجب کاهش نسبی درجه ذوب‌شدگی هر یک از آگلومره‌های 600°C شد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی در شکل ۱۰ آورده شده‌اند.



شکل ۹. تصاویر SEM از سطح مقطع پولیش‌شده پوشش‌های دولایه سرامیکی: (الف) ۶۰۰DCL و (ب) ۹۰۰DCL.

تصاویر میکروسکوپی شکل ۱۰ (الف) و (ج) نشان می‌دهند که مشخصات ریزساختاری لایه رویی پوشش‌های دولایه سرامیکی از نوع دوگانه^۱ است. یک قسمت از این ریزساختار مربوط به ساختار لایه‌ای متأثر از مناطق ذوب‌نشده بوده و مناطق ذوب‌نشده بخش دیگر ریزساختار دوگانه را تشکیل می‌دهند. ساختار لایه‌ای در اثر انجماد سریع قطرات مذاب (آندسته از آگلومره‌هایی که در جت پلاسما ذوب شدند) بر روی

معمولی روند افزایش وزن در سیکل‌های اولیه آزمون شیب تندتری نسبت به دو نمونه دیگر داشت. اما در ادامه فرایند، سرعت اکسیداسیون آن افت شدیدتری را تجربه کرد. با حذف روند افزایش وزن نمونه‌ها در سیکل‌های اولیه و لحاظ کردن فقط مابقی سیکل‌ها در روند اکسیداسیون، می‌توان یک حالت اکسیداسیون نسبتاً خطی را برای همه پوشش‌ها متصور شد. در این وضعیت با تطبیق دادن نمودارها با حالت اکسیداسیون خطی، معادلات سرعت خطی اکسیداسیون استخراج شدند:

$$(۱) \text{ پوشش ۹۰۰DCL} \quad Y = 0.0024x + 1.805$$

$$(۲) \text{ پوشش ۶۰۰DCL} \quad Y = 0.0017x + 1.943$$

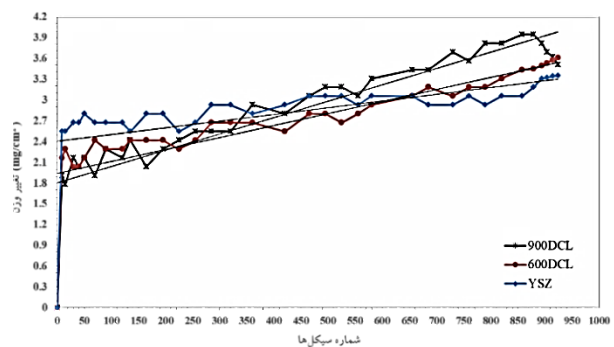
$$(۳) \text{ پوشش YSZ} \quad Y = 0.001x + 2.402$$

با مقایسه شیب معادلات اکسیداسیون می‌توان دریافت که شیب نمودار پوشش ۶۰۰DCL کمتر از پوشش ۹۰۰DCL بوده و همچنین در پوشش ۶۰۰DCL این روند افزایش خطی وزن تا انتهای آزمون (سیکل ۹۲۴) ادامه داشته است. در صورتی‌که در پوشش ۹۰۰DCL پس از ۸۷۹ سیکل روند کاهشی نمودار با شیب نسبتاً تند، جایگزین حالت اکسیداسیون خطی با روند افزایشی شده است. شیب نمودار اکسیداسیون خطی پوشش YSZ نیز در مقایسه با دو پوشش دیگر کمتر بوده و بنابراین از این دیدگاه نمی‌توان بهبود طول عمر پوشش‌های سد حرارتی را از طریق به‌کاربردن پوشش‌های دولایه سرامیکی زیرکونات لانتانیم سرپوم به اثبات رساند.

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش ۹۰۰DCL در ناحیه جدا شده^۱ پوشش در نزدیکی لبه نمونه دیسکی شکل پس از آزمون اکسیداسیون سیکلی در شکل ۱۳ آورده شده است. همانطورکه از این شکل پیداست، لایه رویی پوشش دولایه سرامیکی در نزدیکی فصل مشترک بین دو لایه سرامیکی انفصال یافته است.

همانطور که از اسم آنها نیز مشخص است، در اثر برخورد ذرات عبور کرده‌ای از جت پلاسما که تحت تأثیر فرایند ذوب قرار نگرفته و ریزساختار اولیه خود را حفظ کرده‌اند به زیرلایه ایجاد می‌شوند. در نتیجه این مناطق بایستی حالت نانوذرات داشته باشند. تصاویر میکروسکوپی در شکل ۱۰ (ب) و (د) دقیقاً حضور نانوذرات را در مناطق ذوب‌نشده تأیید می‌کند. همانطورکه از این تصاویر پیداست، یک توزیع یکنواخت و به‌هم پیوسته‌ای از نانوذرات در این مناطق وجود دارند. بنابراین با توجه به این مشاهدات میکروسکوپی الکترونی، پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL باید پوشش‌های سد حرارتی جدید نانو ساختار اصلاح‌شده ساختاری (دارای ترک‌های عمودی) در نظر گرفته شوند.

نمودار تغییرات وزن پوشش‌های دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL، ۹۰۰DCL و پوشش YSZ معمولی نسبت به تعداد سیکل‌های اعمالی در آزمون اکسیداسیون سیکلی در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



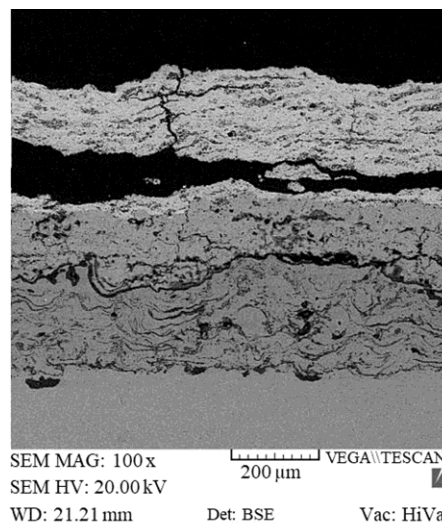
شکل ۱۲. نمودار تغییرات وزن نمونه‌های دیسکی شکل پوشش داده شده بر حسب تعداد سیکل‌های حرارتی اعمالی در حداکثر دمای ۱۰۰۰°C.

در ارتباط با نحوه افزایش وزن در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی مطابق با شکل ۱۲، در پوشش‌های ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL پس از اینکه وزن نمونه‌ها با یک شیب تندی در سیکل‌های اولیه آزمون اکسیداسیون افزایش پیدا کرد، روند افزایش وزن با یک شیب ملایم‌تری (تقریباً حالت خطی) تا ۸۷۹ سیکل حرارتی ادامه یافت. در مورد پوشش YSZ

عمودی ۲- ترک افقی ۳- ترک امتدادیافته^۱ و ۴- ترک نفوذی^۲ [۴۰].

شکل ۱۴ (ج) نشان می‌دهد که در پوشش ۶۰۰DCL ترک امتدادیافته‌ای همانند پوشش YSZ معمولی در ریزساختار قابل تشخیص نیست. در این نوع پوشش تنها ترک بزرگ قابل مشاهده در پوشش مربوط به ترک عمودی لایه رویی پوشش است که از قبل در ریزساختار پوشش ۶۰۰DCL اولیه وجود داشته است (شکل ۹ الف)). همانطور که از شکل ۱۴ (ج) پیداست، این ترک در انتها پس از رسیدن به فصل مشترک بین دو لایه سرامیکی به صورت ترک‌های افقی ریزی انشعاب یافته ولی شرایط تشکیل یک ترک نفوذی را پیدا نکرده است. دلیل آن هم حضور نسبتاً گسترده‌ای از مناطق ذوب‌نشده حاوی نانوذرات در لایه رویی پوشش ۶۰۰DCL (شکل‌های ۹ و ۱۰) می‌باشد که موجب شد تا تلورانس کرنشی ریزساختار قدری افزایش یافته و مانع رشد ترک عمودی و تبدیل آن به ترک نفوذی شود.

شرایط لایه‌های پوشش ۹۰۰DCL مطابق با شکل ۱۴ (و) قدری متفاوت با پوشش ۶۰۰DCL است. در این نوع پوشش اکثریت ترک‌های عمودی در لایه رویی پوشش به داخل لایه میانی نفوذ کرده و بعضی از این ترک‌ها در مواضع اطراف لایه TGO به صورت ترک افقی انشعاب پیدا کرده‌اند. تحت این شرایط با رشد لایه TGO و تمرکز تنش‌های ناشی از رشد آن در اطراف فصل مشترک YSZ/TGO طول عمر سیکل حرارتی پوشش نیز به شدت تحت تأثیر قرار خواهد گرفت. همانطور که قبلاً بحث شد، لایه رویی پوشش ۹۰۰DCL در مقایسه با پوشش ۶۰۰DCL از تراکم نسبتاً بالاتری برخوردار بود. تحت این شرایط ترک‌های عمودی ایجاد شده در ریزساختار پوشش ۹۰۰DCL فرصت لازم را پیدا کردند تا در حین کارکرد پوشش در دمای بالا به داخل لایه میانی YSZ نفوذ کنند.



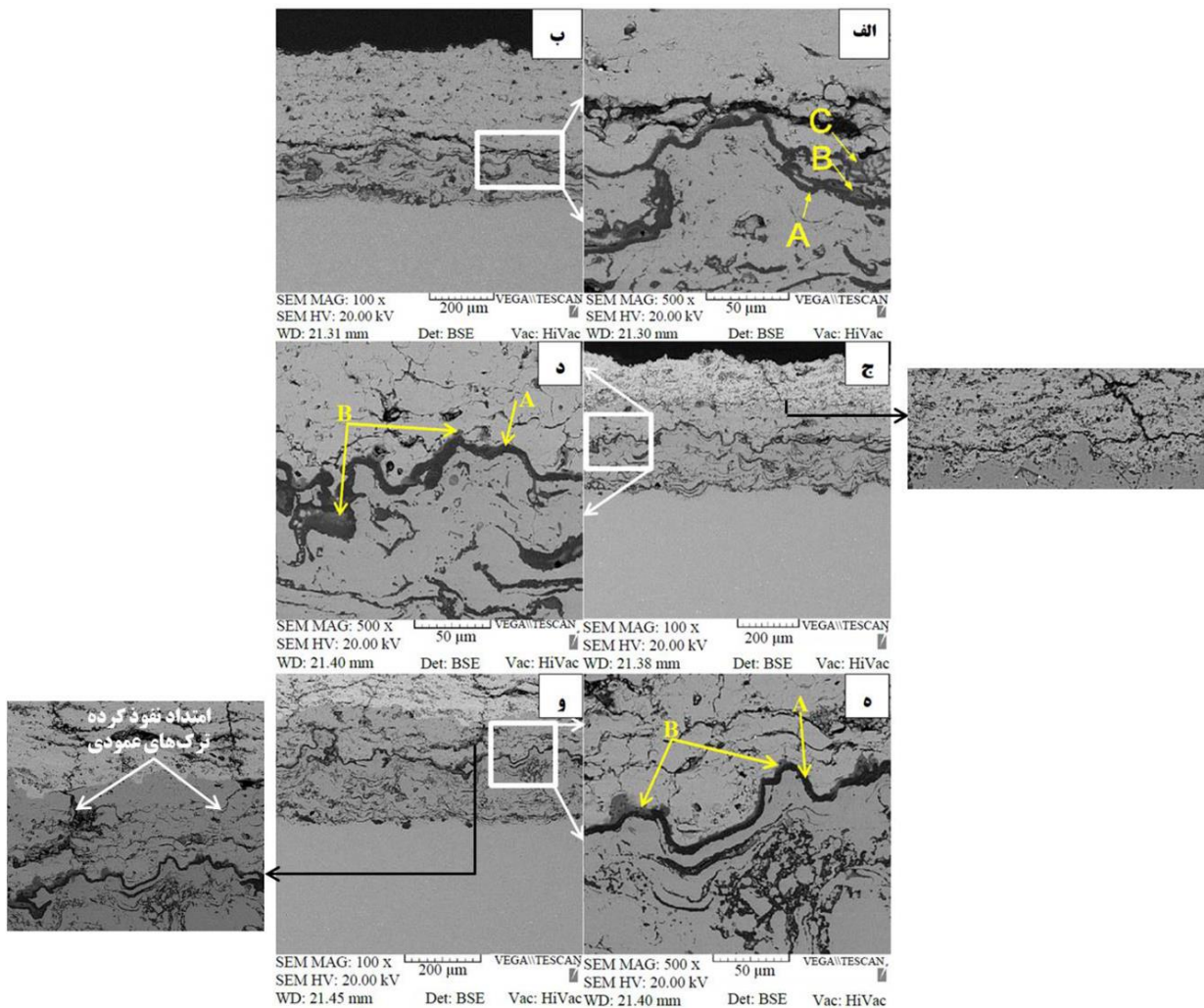
شکل ۱۳. تصویر SEM از سطح مقطع پولیش شده پوشش ۹۰۰DCL در ناحیه جدا شده پوشش پس از اتمام آزمون اکسیداسیون سیکلی در حداکثر دمای ۱۰۰۰°C.

جهت بررسی دقیق‌تر علت مقاومت به سیکل حرارتی بهتر پوشش ۶۰۰DCL در مقایسه با پوشش ۹۰۰DCL، وضعیت لایه‌های هر سه نمونه پوشش پس از انجام فرایند اکسیداسیون سیکلی توسط تصاویر میکروسکوپی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع پولیش شده این نمونه‌ها پس از اتمام آزمون اکسیداسیون سیکلی در شکل ۱۴ و نتایج آنالیز EDS نقاط مشخص شده در این شکل نیز در جدول ۳ گزارش شده‌اند. تصاویر میکروسکوپی لایه‌های پوشش ۹۰۰DCL (شکل ۱۴ ه) و (و)) مربوط به منطقه‌ای از نمونه است که پوشش به طور کامل سالم باقی مانده و جدا نشده بود.

همانطور که از شکل ۱۴ (ب) مشخص است، در پوشش YSZ معمولی ترک امتدادیافته‌ای در امتداد فصل مشترک TGO/YSZ وجود دارد. به طور کلی در ریزساختار پوشش‌های پاشش پلاسمایی دارای لایه ترد سرامیکی پس از اعمال سیکل‌های حرارتی در دمای بالا احتمال حضور ۴ نوع ترک وجود دارد. این ترک‌ها عبارتند از: ۱- ترک

با استناد به داده‌های جدول ۳ در پوشش YSZ معمولی مطابق با شکل ۱۴ (الف) مناطق خارجی تر C و نواحی B که مماس با لایه پیوسته اکسیدی هستند را می‌توان به ترتیب $(Cr, Al)_2O_3$ و اسپینل $Ni(Cr, Al)_2O_4$ (با تقریب) به حساب آورد. مناطق B در پوشش ۶۰۰DCL (شکل ۱۴ (د)) به دلیل وجود مقادیر بالایی از عناصر Ni و Al در ترکیب شیمیایی آن‌ها و همچنین حضور تقریباً ۹ درصد اتمی Cr بایستی همان ترکیب اسپینل $Ni(Cr, Al)_2O_4$ باشند [۴۱].

نتایج آنالیز EDS در مناطق منطبق با کنتراست A در جدول ۳ نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی بخش پیوسته لایه TGO در هر سه نوع پوشش از نوع اکسید آلومینیم است. بنابراین لایه ممانعت‌کننده نفوذ اکسیژن به داخل لایه اتصال فلزی در همه پوشش‌ها ایجاد شده و تفاوت تنها در نحوه توزیع فازهای ناخواسته از نوع اکسیدهای ترکیبی Ni-Cr-Al-O بر روی این لایه اکسید آلومینیم محافظ است.



شکل ۱۴- تصاویر SEM از سطح مقطع پولیش‌شده نمونه‌ها پس از اتمام آزمون اکسیداسیون سیکلی در حداکثر دمای $1000^{\circ}C$: (الف) و (ب) پوشش YSZ معمولی، (ج) و (د) پوشش ۶۰۰DCL، (ه) و (و) پوشش ۹۰۰DCL

جدول ۳. نتایج آنالیز EDS از مناطق A، B و C مشخص شده در شکل ۱۴

نوع پوشش	مناطق آنالیز شده در تصویر میکروسکوپی							
	A				B			
	درصد اتمی	درصد وزنی	تراز	عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی	تراز	عنصر
پوشش YSZ معمولی	۵۰.۹۷	۳۸.۱۲	K	اکسیژن	۴۷.۶۸	۲۵.۰۵	K	اکسیژن
	۴۹.۰۳	۶۱.۸۷	K	آلومینیم	۲۱.۹۹	۱۹.۴۹	K	آلومینیم
	-	-	K	کروم	۱۲.۸۳	۲۳.۶۳	K	کروم
	-	-	K	نیکل	۱۶.۵	۳۱.۸۲	K	نیکل
C								
	نیکل	کروم	آلومینیم	اکسیژن	عنصر			
	K	K	K	K	تراز			
	۵.۶۸	۵۴.۵۹	۲۴.۲۲	۱۵.۵۰	درصد وزنی			
	۳.۲۱	۳۴.۸۳	۲۹.۷۸	۳۲.۱۷	درصد اتمی			
پوشش ۶۰۰DCL	۴۷.۸۹	۳۵.۲۶	K	اکسیژن	۴۸.۴۹	۲۶.۹۵	K	اکسیژن
	۵۲.۱۱	۶۴.۷۳	K	آلومینیم	۲۷.۰۵	۲۵.۳۶	K	آلومینیم
	-	-	K	کروم	۹.۵۱	۱۷.۱۸	K	کروم
	-	-	K	نیکل	۱۴.۹۶	۳۰.۵۱	K	نیکل
پوشش ۹۰۰DCL	۴۹.۲۳	۳۶.۴۹	K	اکسیژن	۴۷.۲۱	۲۳.۵۸	K	اکسیژن
	۵۰.۷۶	۶۳.۵۰	K	آلومینیم	۱۶.۶۴	۱۴.۰۴	K	آلومینیم
	-	-	K	کروم	۱۸.۶۵	۳۰.۲۹	K	کروم
	-	-	K	نیکل	۱۷.۵۰	۳۲.۰۹	K	نیکل

نتایج جدول ۳ نشان داد که اکسیدهای ترکیبی توزیع شده در بالای لایه پیوسته اکسیدی در پوشش ۹۰۰DCL (متمرکز بر روی قله‌های لایه TGO یا همان نقاط B) مطابق با شکل ۱۴ (ه) شامل مخلوطی از عناصر Al، Ni و Cr با مقادیر به ترتیب ۱۶/۶، ۱۷/۵ و ۱۸/۶ درصد اتمی بودند که تحت این شرایط لایه خارجی تر TGO در پوشش ۹۰۰DCL را می‌توان به صورت کلی به عنوان اکسیدهای مخلوط از نوع $Ni(Cr, Al)_2O_3$ (Spinel) + NiO یا به اختصار CSN در نظر گرفت [۴۲].

با در نظر گرفتن این نتایج از لحاظ ترکیب شیمیایی لایه TGO چه در بخش پیوسته سیاه رنگ (فاز اکسید آلومینیم) و یا قسمت خاکستری روشن آن (اکسیدهای مخلوط CSN) تفاوت چندانی بین سه نوع پوشش مطالعه شده وجود نداشت و شاید بتوان تنها تفاوت جزئی را وجود فاز کرومیا ($(Cr, Al)_2O_3$) در فصل مشترک TGO/YSZ پوشش YSZ معمولی به حساب آورد (مناطق C در شکل ۱۴ الف)). این فاز تقریباً به طور کامل داخل لایه سرامیک YSZ توسعه پیدا کرده و به دلیل آنکه نفوذ از طریق این فاز در مقایسه با اکسید آلومینیم خالص سریع‌تر انجام می‌گیرد، احتمال آن وجود دارد که با نفوذ نیکل به این مناطق

ترکیب اسپینل $(Ni(Cr, Al)_2O_4)$ نیز تشکیل شود (در صورتی که آزمون اکسیداسیون سیکی بخواهد بازم ادامه یابد). حضور ترکیب اسپینل داخل لایه سرامیک YSZ شرایط را برای جوانه‌زنی ترک‌های موضعی فراهم می‌کند که نهایتاً با رشد این ترک‌ها احتمال پوسته‌شدن کامل لایه سرامیک نیز افزایش خواهد یافت [۴۳-۴۵].

به نظر می‌رسد تشکیل ترک امتداد یافته در لایه سرامیک و نزدیک فصل مشترک TGO/YSZ در پوشش YSZ معمولی (شکل ۱۴ ب))، به علت توسعه تنش‌های کششی و فشاری حاصل از اعمال سیکل‌های حرارتی در نزدیک لبه نمونه دیسکی شکل و اثر عدم انطباق انبساط حرارتی لایه سرامیک YSZ در مواضع اطراف لایه TGO باشد. نبود مشابه این ترک در پوشش دارای لایه رویی سرامیک زیرکونات لانتانیم سریوم (پوشش ۶۰۰DCL) را می‌توان ناشی از عوامل زیر دانست:

نخست آنکه نفوذ یونی اکسیژن از طریق لایه رویی پوشش ۶۰۰DCL به دلیل حضور فاز LZ (مطابق با الگوی پراش شکل ۸) در مقایسه با پوشش YSZ قاعداً باید کندتر صورت گرفته باشد. مقاومت بالاتر نسبت به نفوذ اکسیژن در ترکیبات LZ از خواص ذاتی این نوع مواد به حساب می‌آید [۱۹]. وجود عیب جفت فرانکل آنیون اکسیژن در ساختار این نوع ترکیبات شرایط نفوذ یون‌های اکسیژن را سخت‌تر کرده و موجب می‌شود تا این فرایند آهسته‌تر صورت گیرد [۴۶]. عامل دوم را نیز می‌توان به حضور ترکیب فازی غالب LC + LZ (شکل ۸) در ریزساختار لایه رویی پوشش دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL مرتبط دانست. هدایت حرارتی بسیار پایین این ترکیب فازی خاص به اثبات رسیده است [۲۹]. بنابراین با حضور لایه رویی زیرکونات لانتانیم سریوم در پوشش دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL، فصل مشترک YSZ/لایه اتصال فلزی در دمای عملیاتی کمتری در مقایسه با پوشش YSZ معمولی قرار می‌گیرد. این شرایط موجب می‌شود تا در حین آزمون

کاری 1000°C از لحاظ ترکیب شیمیایی فازهای اصلی تشکیل‌دهنده در ریزساختار، پوشش کاملاً پایدار باقی مانده است.

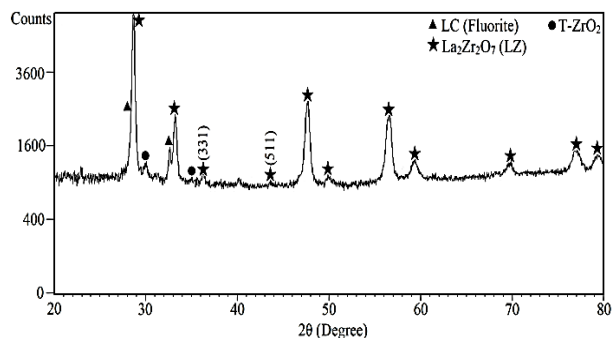
با دقت بیشتر در الگوی پراش شکل ۱۵ کاملاً مشهود است که شدت پیک‌های فازهای کریستالی در مقایسه با الگوی پراش شکل ۸ افزایش چشمگیری داشته‌اند. وقوع این رخداد نشان از پیشروی بیشتر فرایند کریستالیزاسیون یا همان تبلور مجدد در پوشش 600DCL در حین فرایند اکسیداسیون سیکلی در دمای بالاست است. همزمان با پیشروی فرایند کریستالیزاسیون در ریزساختار پوشش، فرایند منظم شدن فاز فلوریت LZ و تبدیل شدن آن به فاز پایروکلر نیز در حال رخ دادن است. نشانه وقوع این فرایند حضور پیک‌های فوق شبکه (۳۳۱) و (۵۱۱) در الگوی پراش شکل ۱۵ است. جنونی چه^۱ و همکارانش نیز با شناسایی پیک‌های فوق شبکه (۳۳۱) و (۵۱۱) در الگوی پراش، ساختار فازی سرامیک $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ را از نوع پایروکلر در نظر گرفتند [۴۷].

پیک‌های فوق شبکه‌ای فاز پایروکلر LZ در حالت پایدار کامل شدت‌های بسیار ضعیفی دارند. به‌طوریکه در این حالت شدت پیک‌های (۳۳۱) و (۵۱۱) به ترتیب معادل با $1/9$ و $5/1$ درصد است. شدت نسبی پیک‌های (۳۳۱) و (۵۱۱) در شکل ۱۵ به ترتیب برابر با تقریباً $2/5$ و $0/15$ درصد می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که پس از اعمال 924°C سیکل حرارتی در حداکثر دمای 1000°C ، فرایند استحاله فاز فلوریت LZ به پایروکلر به صورت جزئی انجام گرفته است. بنابراین برای کامل شدن این استحاله، زمان نگهداری پوشش در دمای 1000°C باید بسیار بیشتر شود. دلیل آن هم زمان‌بر بودن فرایند منظم شدن فاز LZ و استحاله کامل آن به فاز پایروکلر می‌باشد.

در حالت کلی فرایند منظم شدن در ساختارهای اتمی زیرکونات نادر خاکی همانند LZ به احتمال زیاد باعث افزایش مقاومت به زینترینگ می‌شود [۸]. بنابراین انتظار

اکسیداسیون سیکلی، ماکزیمم تنش‌های حرارتی ناشی از اعمال سیکل‌های حرارتی در مواضع اطراف فصل مشترک YSZ/لایه اتصال فلزی پوشش 600DCL ، در مقایسه با تنش‌های حرارتی موجود در همین مواضع از ریزساختار پوشش YSZ معمولی کمتر باشد. عامل سوم نیز به دلیل حضور ترک‌های عمودی در ریزساختار پوشش 600DCL (شکل ۹) است که باعث می‌شود تا اثرات مخرب ناشی از وجود تنش‌های حرارتی کاهش یابد.

از آنجاییکه در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی پوشش دولایه سرامیکی 900DCL نتایج چندان مطلوبی حاصل نشد (مطابق با شکل‌های ۱۲ و ۱۳) و هم‌چنین با در نظر گرفتن الگوهای پراش شکل ۸ از لحاظ نوع فازهای اصلی تشکیل شده، پوشش 900DCL تفاوتی با پوشش 600DCL نداشت. بررسی‌های مربوط به پایداری فازی و تبلور مجدد در حین کارکرد پوشش در شرایط اکسیداسیون سیکلی فقط برای پوشش 600DCL مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سطح رویی پوشش 600DCL پس از آزمون اکسیداسیون سیکلی در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۵. الگوی پراش پرتو ایکس لایه رویی پوشش دولایه سرامیکی 600DCL پس از اتمام آزمون اکسیداسیون سیکلی.

همانطورکه از شکل ۱۵ پیداست، نسبت به الگوی پراش پوشش اولیه قبل از آزمون (شکل ۸) تفاوتی از لحاظ ماهیت فازهای اصلی وجود ندارد و همان فازهای اصلی LZ و LC در نمونه پوشش 600DCL پس از انجام آزمون اکسیداسیون سیکلی شناسایی شدند. بنابراین در دمای

۵- تنها در پوشش ۶۰۰DCL به دلیل حضور لایه رویی زیرکونات لانتانیم سریوم با تراکم نه‌چندان بالا و تشکیل ترک‌های عمودی در ریزساختار در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی نتایج مطلوبی بدست آمد. درحالی‌که در پوشش YSZ معمولی به دلیل برآورده نشدن این شرایط ریزساختاری، ترک امتدادیافته‌ای در نزدیکی فصل مشترک TGO/YSZ در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی تشکیل شد.

۶- فرایندهای منظم شدن ترکیب LZ و تبلور مجدد در پوشش ۶۰۰DCL در حین آزمون اکسیداسیون سیکلی رخ دادند.

می‌رود که با پیشرفت بیشتر فرایند منظم شدن فاز LZ در حین نگهداری طولانی مدت پوشش دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL در دمای 1000°C (شرایط عملکرد واقعی پوشش) مقاومت به زینترینگ آن نیز افزایش یابد. البته همزمان با این رویداد، فرایندهای کریستالیزاسیون نیز پیشرفت کرده و این احتمال وجود دارد که تغییرات حجمی در ریزساختار لایه رویی پوشش رخ دهد. وقوع این تغییرات حجمی به دلیل تبلور فاز آمورف موجود در ریزساختار (فرایندهای کریستالیزاسیون)، در مورد پوشش‌های $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ با ساختار پیچیده‌تر از فاز LZ گزارش شده است. اما در این پوشش‌ها هم به هیچ عنوان تخریب موضعی لایه‌های پوشش در اثر این تغییرات حجمی اتفاق نیفتاد [۴۸].

مراجع

1. H. Samadi. *A thick multilayer thermal barrier coating: design, deposition, and internal stresses*. Doctor of Philosophy. Department of Materials Science and Engineering. University of Toronto. (2009).
2. X. Q. Cao. R. Vassen and D. Stöver. *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society. 24(2004)1-10.
3. R. L. Jones. R. F. Reidy and D. Mess. *Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology. 82(1996)70-76.
4. Z. G. Liu. J. H. Ouyang. Y. Zhou. J. Li and X. L. Xia. *($\text{Ln}_{0.9}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics with pyrochlore structure as thermal barrier oxides*. Advanced Engineering Materials. 10(2008)754-758.
5. J. Wang. S. Bai. H. Zhang and C. Zhang. *The structure, thermal expansion coefficient and sintering behavior of Nd^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for thermal barrier coatings*. Journal of Alloys and Compounds. 476(2009)89-91.
6. Z. Xu. L. He. R. Mu. S. He. G. Huang and X. Cao. *Hot corrosion behavior of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with the addition of Y_2O_3 thermal barrier coatings in contacts with vanadate-sulfate salts*. Journal of Alloys and Compounds. 504(2010)382-385.
7. R. Vaßen. F. Traeger and D. Stöver. *New Thermal Barrier Coatings Based on*

نتیجه‌گیری

- ۱- حضور هم‌زمان فازهای فلوریت LZ و LC فقط در دمای کلسیناسیون 900°C حاصل شد.
- ۲- ذرات رسوب کلسینه‌شده در دمای 600°C دارای ریخت شبه‌کروی بوده و همگی در مقیاس نانوذرات قرار داشتند. در رسوب کلسینه‌شده در دمای 900°C نیز علی‌رغم وقوع فرایند زینترینگ جزئی، ذرات پودر نهایی از حالت نانوذرات خارج نشدند.
- ۳- فازهای اصلی LZ و LC با ساختار فلوریت در لایه رویی هر دو پوشش دولایه سرامیکی ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL تشکیل شدند. تنها تفاوت بین این دو نوع پوشش نیز مربوط به میزان آمورف کمتر در لایه رویی پوشش ۹۰۰DCL بود.
- ۴- هر دو پوشش ۶۰۰DCL و ۹۰۰DCL به‌عنوان پوشش‌های سد حرارتی نانوساختار اصلاح‌شده ساختاری (دارای ترک‌های عمودی) شناخته شدند. تراکم کمتر در لایه رویی پوشش ۶۰۰DCL تنها تفاوت ریزساختاری قابل تشخیص بین این دو نوع پوشش بود.

- layered thermal barrier coatings produced by suspension plasma spray*. Surface and Coatings Technology. 357(2019)456-465.
17. R. Vaßen. E. Bakan. D. E. Mack. G. Mauer and M. Robert. *Porosity – Property Relationships of Plasma-Sprayed Gd₂Zr₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings*. Journal of the American Ceramic Society. 98(2015)2647-2654.
18. S. Mahade. D. Zhou. N. Curry. N. Markocsan. P. Nylén and R. Vaßen. *Tailored microstructures of gadolinium zirconate/YSZ multi-layered thermal barrier coatings produced by suspension plasma spray: Durability and erosion testing*. Journal of Materials Processing Technology. 264(2019)283-294.
19. K. M. Doleker. Y. Ozgurluk and A. C. Karaoglanli. *Isothermal oxidation and thermal cyclic behaviors of YSZ and double-layered YSZ/La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs)*. Surface and Coatings Technology. 351(2018)78-88.
20. J. Zhang. X. Guo. Y. G. Jung. L. Li and J. Knapp. *Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review*. Surface and Coatings Technology. 323(2017)18-29.
21. H. Dai. X. Zhong. J. Li. Y. Zhang. J. Meng and X. Cao. *Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness*. Materials Science and Engineering: A. 433(2006)1-7.
22. A. C. Karaoglanli. K. M. Doleker and Y. Ozgurluk. *Interface failure behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ), La₂Zr₂O₇, Gd₂Zr₂O₇, YSZ/La₂Zr₂O₇ and YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs) in thermal cyclic exposure*. Materials Characterization. 159(2020).
23. J. Wu. X. Wei. N. P. Padture. P. G. Klemens. M. Gell. E. García. P. Miranzo and M. I. Osendi. *Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications*. Journal of the American Ceramic Society. 35(2002)3031-3035.
24. Y. Wang. *The Improvement of Thermal and Mechanical Properties of La₂Zr₂O₇-based Pyrochlores as High Temperature Thermal Barrier Coatings*. Doctor of Philosophy. The Faculty of Engineering and Physical Sciences. University of Manchester. 2013.
- Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems*. International Journal of Applied Ceramic Technology. 1(2004)351-361.
8. H. Zhao. *Low Conductivity Thermal Barrier Coatings*. Doctor of Philosophy. The Faculty of the School of Engineering and Applied Science. University of Virginia. 2009.
9. K. Bobzin. N. Bagcivan. T. Brögelmann and B. Yildirim. *Influence of temperature on phase stability and thermal conductivity of single and double-ceramic-layer EB-PVD TBC top coats consisting of 7YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and La₂Zr₂O₇*. Surface and Coatings Technology. 237(2013)56-64.
10. R. M. Leckie. S. Krämer. M. Rühle and C. G. Levi. *Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO_{3/2} thermal barrier coatings*. Acta Materialia. 53(2005)3281-3292.
11. L. Wang. Y. Wang. X. G. Sun. J. Q. He. Z. Y. Pan and C. H. Wang. *Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer La₂Zr₂O₇/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying*. Ceramics International. 38(2012)3595-3606.
12. S. Mahade. N. Curry. S. Björklund. N. Markocsan and S. Joshi. *Durability of Gadolinium Zirconate / YSZ Double-Layered Thermal Barrier Coatings under Different Thermal Cyclic Test Conditions*. Materials (Basel). 12(2019).
13. S. Mahade. K. P. Jonnalagadda. N. Curry. X. H. Li. S. Björklund. N. Markocsan. P. Nylén and R. L. Peng. *Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test*. Surface and Coatings Technology. 328(2017)361-370.
14. M. Frommherz. A. Scholz. M. Oechsner. E. Bakan and R. Vaßen. *Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Mixed-mode interfacial fracture toughness and sintering behavior*. Surface and Coatings Technology. 286(2016)119-128.
15. Y. Ozgurluk. K. M. Doleker and A. C. Karaoglanli. *Hot corrosion behavior of YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings exposed to molten sulfate and vanadate salt*. Applied Surface Science. 438(2018)96-113.
16. S. Mahade. N. Curry. K. P. Jonnalagadda. R. L. Peng. N. Markocsan and P. Nylén. *Influence of YSZ layer thickness on the durability of gadolinium zirconate/YSZ double-*

- atmospheric plasma spraying*. Journal of Alloys and Compounds. 592(2014)109-114.
34. L. He. X. Zhou. B. Zhong. Z. Xu. R. Mu. G. Huang and X. Cao. *Phase evolution, interdiffusion and failure of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings prepared by electron beam-physical vapor deposition*. Journal of Alloys and Compounds. 624(2015)137-147.
35. C. Wang and Y. Wang. *Thermophysical properties of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ prepared by hydrothermal synthesis for nano-sized thermal barrier coatings*. ceramics international. 41(2015)4601-4607.
36. H. Chen. Y. Gao. Y. Liu and H. Luo. *Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$* . Journal of Alloys and Compounds. 480(2009)843-848.
37. Z. Xu. L. He. Z. Tang. R. Mu and X. Cao. *Evolution of high temperature corrosion behavior of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ with the addition of Y_2O_3 thermal barrier coatings in contacts with vanadate-sulfate salts*. Journal of Alloys and Compounds. 536(2012)106-112.
38. S. Zhao. L. Gu. Y. Zhao. W. Huang. L. Zhu. X. Fan. B. Zou and X. Cao. *Thermal cycling behavior and failure mechanism of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/Eu^{3+}$ -doped 8YSZ thermal barrier coating prepared by atmospheric plasma spraying*. Journal of Alloys and Compounds. 580(2013)101-107.
39. E. R. Andrievskaya. O. A. Kornienko. A. Sayir. O. O. Vasyukiv and Y. Sakka. *Phase relation studies in the $ZrO_2-CeO_2-La_2O_3$ system at 1500 °C*. Journal of the American Ceramic Society. 94(2011)1911-1919.
40. C. Zhou. Q. Zhang and Y. Li. *Thermal shock behavior of nanostructured and microstructured thermal barrier coatings on a Fe-based alloy*. Surface and Coatings Technology. 217(2013)70-75.
41. W. R. Chen. X. Wu. D. Dudzinski and P. C. Patnaik. *Modification of oxide layer in plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology. 200(2006)5863-5868.
42. D. Seo and K. Ogawa. *Isothermal Oxidation Behavior of Plasma Sprayed MCrAlY Coatings*. Advanced Plasma Spray Applications. (2012)61-82.
43. M. Daroonparvar. M. A. M. Yajid. N. M. Yusof. S. Farahany. M. S. Hussain. H. R. B. Rad. Z. Valefi and A. Abdolahi. *Improvement of thermally grown oxide layer in thermal*
25. Z. Xu. X. Zhong. J. Zhang. Y. Zhang. X. Cao and L. He. *Effects of deposition conditions on composition and thermal cycling life of lanthanum zirconate coatings*. Surface and Coatings Technology. 202(2008)4714-4720.
26. H. Zhou and D. Yi. *Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings*. Journal of Rare Earths. 26(2008)770-774.
27. Z. Hong-song. X. Qiang. W. Fu-chi. L. Ling. W. Yuan and C. Xiaoge. *Preparation and thermophysical properties of $(Sm_{0.5}La_{0.5})_2Zr_2O_7$ and $(Sm_{0.5}La_{0.5})_2(Zr_{0.8}Ce_{0.2})_2O_7$ ceramics for thermal barrier coatings*. Journal of Alloys and Compounds. 475(2009)624-628.
28. X. Q. Cao. R. Vassen. F. Tietz and D. Stoeber. *New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides*. Journal of the European Ceramic Society. 26(2006)247-251.
29. Z. Xu. L. He. X. Zhong. R. Mu. S. He and X. Cao. *Thermal barrier coating of lanthanum-zirconium-cerium composite oxide made by electron beam-physical vapor deposition*. Journal of Alloys and Compounds. 478(2009)168-172.
30. M. Yang. Y. Zhu. X. Wang. L. Zhao. Y. Chu. S. Guo. J. Hu and Q. Zhang. *A novel long-life cerium lanthanum zirconate thermal barrier coating controlled by designed portholes*. Surface and Coatings Technology. 349(2018)407-414.
31. X. Zhou. J. Wang. J. Yuan. J. Sun. S. Dong. L. He and X. Cao. *Calcium-magnesium-alumino-silicate induced degradation and failure of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/YSZ$ double-ceramic-layer thermal barrier coatings prepared by electron beam-physical vapor deposition*. Journal of the European Ceramic Society. 38(2018)1897-1907.
32. S. Chen. J. Xiang. J. Huang and X. Zhao. *Microstructures and properties of double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/8YSZ$ made by atmospheric plasma spraying*. Applied Surface Science. 340(2015)173-181.
33. S. Zhao. Y. Zhao. B. Zou. X. Fan. J. Xu. Y. Hui. X. Zhou. S. Liu and X. Cao. *Characterization and thermal cycling behavior of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/8YSZ$ functionally graded thermal barrier coating prepared by*

barrier coating systems with nano alumina as third layer. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Ed.). 23(2013)1322-1333.

44. M. Daroonparvar, M. A. M. Yajid, N. M. Yusof, M. S. Hussain and H. R. B. Rad. *Formation of a dense and continuous Al_2O_3 layer in nano thermal barrier coating systems for the suppression of spinel growth on the Al_2O_3 oxide scale during oxidation.* Journal of Alloys and Compounds. 571(2013)205-220.

45. A. Rabiei. *Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings.* Acta Materialia. 48(2002)3963-3976.

46. S. Mahade, R. Li, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan and P. Nylén. *Isothermal Oxidation Behavior of $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ Multilayered Thermal Barrier Coatings.* International Journal of Applied Ceramic Technology. 13(2016)443-450.

47. J. W. Che, X. Y. Liu, X. Z. Wang and G. Y. Liang. *Structure, thermal expansion coefficient and phase stability of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ studied by molecular dynamic simulation and experiment.* Chemical Physics Letters. 697(2018)48-52.

48. X. Chen, Y. Zhao, W. Huang, H. Ma, B. Zou, Y. Wang and X. Cao. *Thermal aging behavior of plasma sprayed $LaMgAl_{11}O_{19}$ thermal barrier coating.* Journal of the European Ceramic Society. 31(2011)2285-2294.