

مطالعه پوشش سد حرارتی نانوساختار بر پایه اکسید زیرکونیا و ارزیابی خواص پایداری حرارتی و رفتار خوردگی داغ

محمد اصغری، بهروز موحدی

دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۳/۱۸ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۶/۱۱)

چکیده

در این مقاله هدف مطالعه رفتار خوردگی داغ و پایداری حرارتی پوشش نانوساختار سد حرارتی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (8YSZ) است. برای این منظور بر زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن، دولایه پوشش از جنس NiCrAlY با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر و YSZ نانوساختار با ضخامت ۳۰۰ میکرومتر توسط فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) اعمال شد. آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و چرخه‌های ۱۰ ساعته به منظور ارزیابی پایداری حرارتی پوشش انجام شد. آزمون خوردگی داغ نوع اول در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت با حضور نمک‌های V_2O_5 و Na_2SO_4 صورت گرفت. نتایج نشان داد که پوشش نانوساختار YSZ با دانه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر به دلیل بالایی که در مقابل یون اکسیژن دارد، تاثیر قابل توجهی در کاهش رشد لایه TGO نداشته‌است. اما نتایج آزمون خوردگی داغ، تشکیل بلورهای YVO_4 بر سطح پوشش نانوساختار YSZ را نشان می‌دهد که به دلیل نفوذپذیری بالای پوشش نانوساختار که از سطح تا عمق پوشش YSZ وجود دارد مقداری از وانادیم نیز به قسمت‌های پایین‌تر لایه نانوساختار YSZ نفوذ کرده است.

واژه‌های کلیدی: پوشش سد حرارتی نانوساختار، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، اکسیداسیون دمای بالا، پاشش پلاسمایی اتمسفری، خوردگی داغ.

Study of Nanostructured Thermal Barrier Coating ZrO_2 and Evaluation of Thermal Stability and Hot Corrosion Behavior

Behrooz Movahedi, Mohammad Asgharei

Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Advanced Sciences and Technologies, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

(Received 8 June 2017, accepted 2 September 2017)

Abstract

The aim of this work, the behavior of hot corrosion and thermal stability of nanostructured thermal barrier coating made by yttria stabilized zirconia (8YSZ) was studied. For this purpose, on the stainless steel substrates double layer of NiCrAlY with thickness of 150 μm and nanostructured YSZ with thickness of 300 μm was deposited using atmospheric plasma spraying process. The high temperature cyclic oxidation test at 1000°C and 10-hour periods was performed in order to check the coating resistance against oxidation and thermal cycles. Type I hot corrosion test was carried out at 950°C for 4-hour combining with salts such as V_2O_5 and Na_2SO_4 . The results show that the nanostructured coating with grain sizes less than 100nm in order to high oxygen ion permeability did not have a significant effect on reducing the TGO layer growth. However, the results of the hot corrosion test were showing that the formation of YVO_4 crystals on the surface of the nanostructured YSZ coating. Due to the high diffusionability of nanostructured coating from the top surface to the depth of YSZ some vanadium diffused to the lower layer of YSZ nanostructured coating.

Keywords: Nanostructured Thermal barrier coating, Yttria stabilized zirconia, High temperature oxidation, Air plasma spray, Hot corrosion.

E-mail of Corresponding author: b.movahedi@ast.ui.ac.ir.

مقدمه

خواص مکانیکی مطلوب آن است. این خواص بهبود یافته نسبت به پوشش‌های معمولی، توسط اصلاح ساختار پوشش رخ می‌دهد. ریزساختار و خواص پوشش‌های تولید شده به روش پاشش پلاسمایی بسته به پارامترهای مختلف فرآیند و به طور قابل ملاحظه‌ای متاثر از مشخصه‌های پودر تغذیه شده است. به وضوح دیده شده که پودرهای نانو ساختار باعث بهبود بازده رسوب‌دهی، استحکام چسبندگی و حتی سختی پوشش شده است. هر چند ذرات نانویی به تنهایی بسیار ریز هستند و این موضوع باعث عدم استفاده مستقیم پودر نانو ساختار در فرآیند پاشش پلاسمایی شده است. به همین منظور قبل از فرآیند پوشش‌دهی، باید توسط فرآیند پاشش خشک^۴ آگلومره شده و ذراتی با اندازه ۱۰۰-۳۰ میکرومتر تولید شوند [۱۵-۱۸].

در تحقیقات انجام شده رسانندگی حرارتی پوشش‌های YSZ نانو ساختار و پوشش‌های YSZ با ساختار متعارف تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مطالعه شده است. مشخص گردید که نفوذپذیری حرارتی پوشش YSZ نانو ساختار کمتر از نفوذپذیری حرارتی YSZ با ساختار متعارف است. همچنین در بررسی تاثیر تنش‌های حرارتی وارده به پوشش YSZ، محققان اعلام کردند که پایداری در مقابل تنش‌های حرارتی پوشش‌های نانو ساختار ۲ تا ۴ برابر بهتر از پوشش با ساختار متعارف است. چقرمگی بالاتر پوشش نانو ساختار نقش مهمی را در ایجاد این پایداری ایفا می‌کند [۱۹-۲۱]. پژوهشگران قابلیت تحمل بهتر تنش‌های حرارتی پوشش‌های نانو ساختار را مربوط به تعداد زیاد میکروتورک‌های موجود و حفرات ریز با توزیع منظم و یکنواخت در ساختار دانه‌های ریز نانومتری می‌دانند [۱۸].

ژانگ^۵ و همکاران [۲۲] پژوهشی را به منظور مقایسه رفتار پوشش‌های سد حرارتی نانو ساختار در مقابل پوشش

پوشش‌های سد حرارتی^۱ به منظور کاهش دما و محافظت قطعات در مقابل شرایط داغ محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ابتدای دهه ۱۹۷۰ میلادی، این پوشش‌ها با موفقیت بر روی قطعات متحرک یک موتور توربینی اعمال و در دهه ۱۹۸۰ میلادی به صورت رسمی وارد صنعت توربین گازی شدند. این پوشش‌ها در حین کار به دلیل رسانندگی حرارتی پایین خود، قطعات پوشش داده شده را از تماس مستقیم حرارت محافظت می‌کنند. همچنین به دلیل دارا بودن لایه میانی با قابلیت ایجاد لایه اکسیدی پایدار، زیرلایه را از اکسیداسیون و همچنین شرایط خورنده محیط دور نگه می‌دارند [۱، ۲]. پوشش‌های سد حرارتی امروزی از چندلایه تشکیل شده‌اند که می‌توان به سه لایه اصلی اشاره نمود. پوشش رویی از جنس زیرکونیای پایدار شده با ایتریا^۲ (YSZ)، پوشش میانی از جنس آلیاژهای فلزی پایه نیکل (MCrAlY) و لایه اکسیدی در فصل مشترک دولایه رویی و میانی که به لایه اکسید رشد یافته بر اثر حرارت^۳ TGO معروف است [۶-۳]. لایه TGO که بیشتر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است و نقش مهمی را در چسبندگی لایه سرامیکی به لایه میانی ایفا می‌کند [۳]. امروزه تحقیقات بسیاری بر روی پوشش‌های سد حرارتی انجام شده است تا با بهبود خواص از طریق نانو ساختار کردن، مقاومت آن‌ها را در مقابل شرایط اکسند، خورنده و همچنین چرخه‌های دمایی بهبود بخشند [۷-۱۰]. این تحقیقات بیشتر بر ایجاد ساختار نانو با استفاده از پودرهای نانو ساختار در فرآیند پاشش پلاسمایی انجام شده است [۱۱-۱۴]. از اواخر دهه ۱۹۹۰ میلادی پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی نانو ساختار، یک مقوله داغ و پرترفدار در تحقیقات بوده است که علت آن رسانندگی حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی و

¹ Thermal barrier coatings

² Yttria stabilized zirconia (YSZ)

³ Thermally grown oxide (TGO)

⁴ Spray drying

⁵ Zhang

در این پژوهش سعی شده که خواص پوشش سد حرارتی نانو ساختار پاشش پلاسمایی که از پودر نانومتری پاشش خشک شده 8YSZ ایجاد شده است از نقطه نظر ریزساختاری و خواص فیزیکی و شیمیایی مورد مطالعه قرار گیرد. از این رو ابتدا ریزساختار پودر و پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) ارزیابی شد و پوشش YSZ با ساختار نانومتری تحت پارامترهای مشخص و بهینه شده پاشش پلاسمایی بدست آمد. در ادامه خواص حرارتی پوشش نانو ساختار و مقاومت آن در برابر محیطهای اکسند و خورنده در دمای بالا مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش ها

الف) آماده سازی و فرآیند پوشش دهی
در این پژوهش زیرلایه‌هایی با ابعاد ۲×۲ سانتی متر به روش برش وایرکات از ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به ضخامت ۵ میلی متر تهیه شد. سیستم پاشش پلاسمای اتمسفری (APS)^۴ مورد استفاده در این پژوهش مدل PS50M ساخت شرکت متالیزیشن^۵ انگلستان بود. در این فرآیند از گاز آرگون به عنوان گاز اولیه و از گاز نیتروژن به عنوان گاز ثانویه و نازل اکسترنال با قطر ۶ میلی متر استفاده شد. در این نوع نازل پودر پاششی از خارج تفنگ به داخل شعله پلاسمای تغذیه می شود. در این سیستم پوشش دهی سرعت اسکن تفنگ پاشش ۵۰ mm/sec در نظر گرفته شد. در ابتدا سطح زیرلایه‌ها توسط فرآیند ماسه پاشی با ذرات آلومینایی با مش ۱۶، ماسه پاشی شد تا از هرگونه اکسید و مواد مزاحم خارجی عاری گردد. سپس سطوح با استون شسته شد. در ادامه فرآیند پوشش دهی، ابتدا پوشش NiCrAlY (پودر تجاری شرکت متکو^۶ با کد AMDRY 962) و سپس پوشش 8YSZ (پودر

سد حرارتی با ساختار متعارف در شرایط آزمون اکسیداسیون دمای بالا انجام داده اند. پوشش نانو ساختار مدت زمان بیشتری پایدار باقی مانده که این نشان از برتری آن است. ژو^۱ و همکاران [۲۳]، بعد از بررسی ریزساختار پوشش سد حرارتی نانو ساختار به این نتیجه رسیدند که ریزساختار پوشش نانو ساختار درست بعد از پوشش دهی متشکل از پودر نانو ساختار و دانه‌های ستونی نانومتری است. این پوشش نانو ساختار حاوی ۱۳٪ تخلخل با ابعاد کمتر از ۱ میکرومتر بود. مرز دانه‌ها و میکروتخلخل‌ها در پوشش نانو ساختار نقش عمده‌ای را در پخش فونون‌ها بر عهده دارند، که این منجر به کاهش انتقال حرارت می شود. در بررسی دیگری که توسط لیما^۲ و مارپل^۳ [۲۴] انجام شد، تخلخل و رسانندگی حرارتی پوشش‌های سد حرارتی با ساختار متعارف و نانو ساختار بررسی شد؛ که نتیجه آن بهبود خواص پوشش سد حرارتی با ساختار نانومتری بود. پژوهشگران این بهبود را به دلیل افزایش مقدار تخلخل‌ها در پوشش نانو ساختار در مقایسه با ساختار متعارف دانستند.

شجاع رضوی و لقمان [۲۷، ۲۵-۷] نیز پژوهش‌های بسیاری به منظور بررسی پایداری طیف وسیعی از پوشش‌های پایه زیرکونیایی در مقابل خوردگی داغ و انادیمی انجام داده‌اند. در یکی از این پژوهش‌ها، نمونه‌های مورد آزمایش که شامل نمونه YSZ با ساختار متعارف و نمونه YSZ نانو ساختار بود، بعد از چرخه‌های ۳ ساعته از کوره خارج و مورد بررسی قرار گرفت. آنها مشاهده کردند که در پوشش نانو ساختار به دلیل وجود تخلخل‌های نانویی، پخش بیشتر نمک مذاب اتفاق افتاده است. پوشش با ساختار متعارف بعد از گذشت مدت زمان ۱۲ ساعت در دمای بالا ترک خورد، ولیکن پوشش نانو ساختار تا زمان ۲۴ ساعت، پایداری خود را حفظ نمود [۲۶].

⁴ Atmospheric plasma spraying

⁵ Metallisation

⁶ Metco Co.

¹ Zhou

² Lima

³ Marple

نانوساختار آگلومره شده، شرکت LTC کره جنوبی، μm ۷۰-۵۰ (مطابق با پارامترهای ارایه شده در جدول ۱ اعمال شد.

جدول ۱. پارامترهای پوشش دهی در فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری

نوع پوشش	آمپر (A)	ولتاژ (V)	دمای گاز Ar slpm	دمای گاز N ₂	فاصله پاشش	دمای پیش گرم	تعداد پاس	نرخ تغذیه پودر	مخامت (μ)
Ni Cr Al Y	۶۵۰	۴۰	۷۵ ۲۸	۲/۸	۱۴	۱۵۰	۶	۳۰	۱۵۰
YS Z	۷۵۰	۴۷	۱۰ ۳۶	۳/۸	۱۱	۲۵۰	۱۲	۳۰	۳۰۰

ج) آزمون خوردگی داغ

به منظور مطالعه رفتار پوشش در مقابل حمله عناصری همچون وانادیم و نمک مذاب سولفات، آزمون خوردگی داغ نوع اول انجام شد. برای اعمال نزدیکترین شرایط به خوردگی داغ نوع اول، ترکیب V_2O_5 و Na_2SO_4 با نسبت وزنی ۵۵٪ به ۴۵٪ (مرک آلمان با خلوص ۹۸٪) در هاون سرامیکی با یکدیگر مخلوط شدند. سپس این ترکیب نمکی بر سطح نمونه‌ها قرار داده شد. به طور میانگین بر روی هر نمونه ۰/۳ گرم و در مرکز نمونه قرار داده شد و با انبرک کمی پخش شد تا دایره‌ای به قطر حدودی ۱ سانتی‌متر ایجاد گردد. به منظور عدم آسیب دیدن دیرگداز کوره در صورت سرریز شدن نمک مذاب، تمامی نمونه‌ها در داخل بوتله قایقی شکل از جنس آلومینا قرار گرفتند. دمای کوره ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان قرارگیری در این دما ۴ ساعت در نظر گرفته شد.

ب) آزمون اکسیداسیون

به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون دمای بالا، از کوره جعبه‌ای با قابلیت دسترسی به دماهای بالا استفاده شد. سرعت گرمایش کوره ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود، که در مدت زمان حدود ۲۰۰ دقیقه کوره از دمای اتاق به دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسید. نمونه‌ها در هر سیکل به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باقی ماندند، بعد از آن کوره به صورت خودکار و طبق برنامه خاموش شد و نمونه‌ها سرد شدند. در این آزمون نمونه‌ها به تعداد ۱۰ سیکل تحت اکسیداسیون دمای بالا قرار گرفتند. به منظور بررسی رفتار اکسیداسیون، به تعداد سه عدد از نمونه‌ها انتخاب گردید و تمامی نمونه‌ها به همراه سه عدد نمونه خام بدون پوشش (نمونه شاهد فلزی)، تحت آزمون اکسیداسیون قرار گرفتند (در نمونه‌های پوشش دار زیر لایه توسط چسب حرارتی کاملاً سیل شد)؛ بنحوی که به ترتیب در پایان سیکل اول، سیکل پنجم و سیکل دهم از داخل کوره خارج شدند.

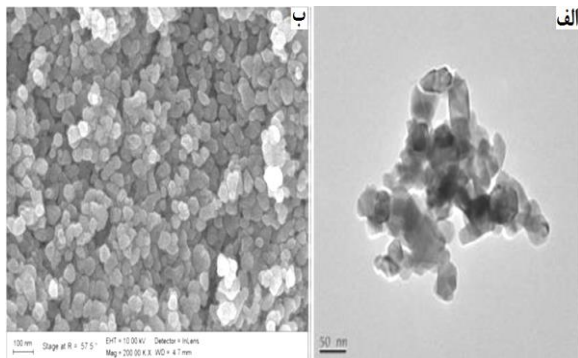
د) روش‌های مشخصه‌یابی

برای مطالعه ساختاری پودر و پوشش نانو ساختار YSZ از آنالیز پراش پرتو ایکس، توسط دستگاه XRD مدل X-Pert-MPD تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA انجام گرفت. در تمامی نمونه‌ها از اشعه ایکس $\text{Cu } \alpha$ با طول موج $1/54076^\circ\text{A}$ استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۳ درجه و محدوده رویش بین ۱۰ تا ۸۰ درجه انتخاب شد. فازهای موجود توسط نرم افزار X-Pert High Score Version 1.0d و نرم افزار Match Point شناسایی گردید. به منظور مطالعه ریخت پوشش‌ها، ابتدا نمونه‌ها از وسط توسط وایرکات به دو قسمت مساوی تقسیم گردید، سپس مانت گرم شد و عملیات متالوگرافی توسط دستگاه پولیش با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه، پودر آلومینای ۰/۳ میکرون به عنوان ساینده و مخلوط آب مقطر و الکل ۹۶٪، انجام شد. همچنین از محلول نایتال ۸٪ برای حکاکی استفاده گردید. از میکروسکوپ SEM، مدل VEGA TESCAN با آشکارساز الکترون ثانویه و الکترون برگشتی استفاده شد.

نتایج و بحث

الف) مشخصه یابی پودر نانو ساختار YSZ

به منظور ارزیابی ریزساختاری و ریختی پودر YSZ نانو ساختار پاشش خشک شده، از روش های مشخصه یابی TEM و FESEM استفاده شد که در تصاویر شکل ۱ (الف و ب) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود اندازه نانوذرات آگلومره شده حدود ۵۰ نانومتر است. شکل ۲ الگوی XRD از پودر YSZ نانو ساختار را نشان می دهد. با استفاده از نرم افزار X'pert از الگوی پراش پرتو ایکس این پودر، ترکیب زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا با ساختار تک فاز تتراگونال استخراج شد (کد مرجع ۰۲۲۴-۰۴۸-۰۰) که دارای ساختار کریستالی با ترکیب استوکیومتری $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ بود که از ترکیب دو اکسید به صورت $92ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$ تشکیل شده است.



شکل ۱. الف) تصویر TEM از پودر YSZ نانو ساختار ب) تصویر FESEM از سطح مجموعه پودر YSZ پاشش خشک شده.

ب) مشخصه یابی ریزساختاری پوشش نانو ساختار YSZ

شکل ۳ تصویر TEM از پوشش YSZ را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود در این تصویر وجود فازهای کریستالی در ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاملاً مشهود است (مناطق مشخص شده با دایر). تصویر SADP، مجموعه ای از حلقه های نازکی را نشان می دهند که معرف دانه های کریستالی بسیار ریز است.

قبل از بررسی، نمونه ها به روش کندوپاشی با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. برای مطالعه جزئیات ساختاری پودر و پوشش نانو ساختار YSZ از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری JEOL به مدل JEM 2010 با مشخصات ولتاژ شتاب دهنده ۲۰۰kV، قدرت بزرگ نمای $0.19/19\text{nm}$ استفاده شد. همچنین به منظور مطالعه الگوهای پراش الکترونی از نواحی انتخابی^۱ (SADP) از نرم افزار جیمز^۲ بهره گرفته شد.

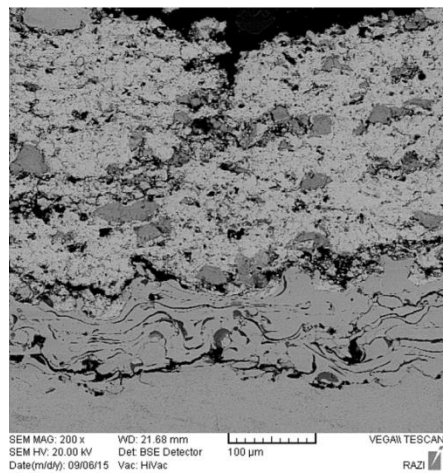
برای آماده سازی نمونه های پودری ابتدا چند میلی گرم ماده پودری به داخل هاون ریخته و عمل ساییدن انجام شد. سپس ذرات ساییده شده در داخل متانول ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت. در ادامه با قطره چکان، چند قطره از محلول بر روی نگهدارنده مشبک مسی ریخته شد. به منظور آماده سازی پوشش، با توجه به ضخیم بودن پوشش های پاشش حرارتی، ابتدا پوشش تا ضخامت کمتر از $100\ \mu\text{m}$ نازک شد و سپس با استفاده از دستگاه ساینده دیمپل^۳ (Gatan Model 656) به ضخامت کمتر از $5\ \mu\text{m}$ رسید. کاهش بیشتر ضخامت تا کمتر از $100\ \text{nm}$ توسط دستگاه تراش دهنده یونی^۴ (Gatan Model 691) انجام شد. برای این منظور فرآیند بمباران توسط یون های گاز آرگون بر روی دو سطح نمونه، ابتدا در زاویه تابش 60° و در انتها در زاویه تابش 30° انجام گردید. زمانی که سوراخ بسیار کوچکی در مرکز نمونه مشاهده شد، عملیات بمباران یونی نیز متوقف و نمونه برای استفاده در دستگاه TEM آماده شد.

¹ Selected area diffraction pattern (SADP)

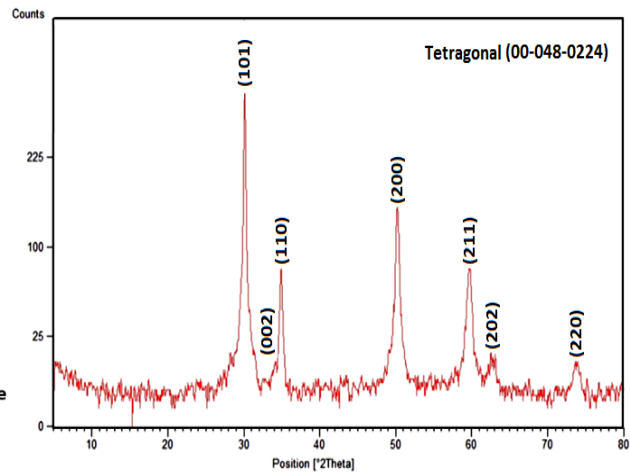
² James

³ Dimple grinder

⁴ Ion milling

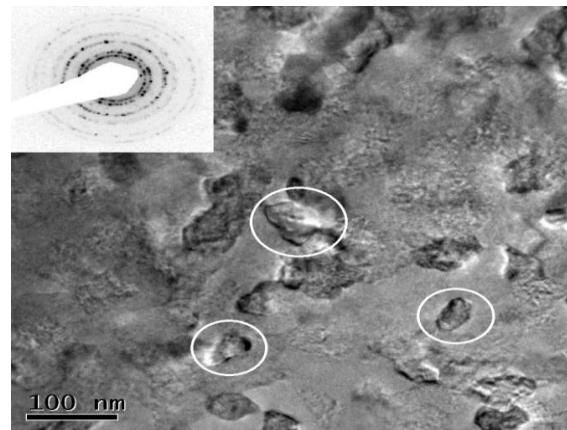


شکل ۴. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش YSZ و لایه NiCrAlY



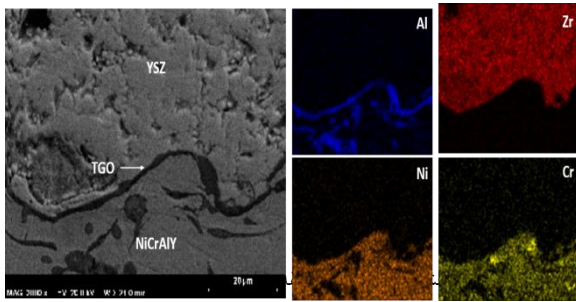
شکل ۲. الگوی XRD از پودر نانو ساختار 8YSZ پاشش خشک شده

ج) ارزیابی پایداری حرارتی پوشش سد حرارتی شکل ۵ تصاویر SEM از سطح پوشش YSZ قبل و بعد از آزمون اکسیداسیون را نشان می‌دهد. این تصاویر وجود میکروترک‌هایی را که مشخصه پوشش‌های سرامیکی است (جهت فلش‌ها در شکل ۵-الف)، تایید می‌کند. بعد از انجام آزمون اکسیداسیون این ترک‌ها رشد کرده و دهانه آن بازتر شده؛ که علت آن رشد ترک در چرخه‌های حرارتی است. هدف اصلی از انجام آزمون اکسیداسیون برای پوشش‌های سد حرارتی، بررسی پایداری این گونه پوشش‌ها در شرایط قرارگیری در دمای بالا، اتمسفر اکسید کننده و چرخه‌های حرارتی است. تحت این شرایط، در فصل مشترک لایه YSZ و NiCrAlY یک لایه اکسیدی TGO تشکیل می‌شود که ترکیب این لایه وابسته به ترکیب شیمیایی NiCrAlY و فعالیت عناصر موجود در اتمسفر دارد. همان‌گونه که در شکل ۶ الف مشاهده می‌شود در نمونه‌ای که ۱۰ چرخه اکسیداسیون را طی کرده، یک لایه اضافی تیره رنگ میان فصل مشترک YSZ و NiCrAlY تشکیل شده است. این لایه همان TGO است، که می‌تواند باعث انهدام پوشش YSZ گردد، به شرط آن‌که ضخامت آن به بیش از ۱۰ میکرومتر برسد.

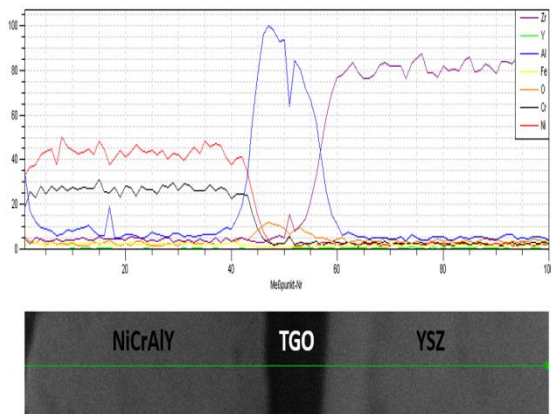


شکل ۳. تصویر TEM و SADP از پوشش نانو ساختار YSZ (دوایر نشان دهنده فازهای کریستالی نانومتری در پوشش است).

شکل ۴ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش YSZ را نشان می‌دهد که دارای تخلخل‌هایی با ابعاد در حدود ۳ تا ۱۰ میکرومتر است. در فصل مشترک پوشش YSZ و NiCrAlY تخلخل‌های به هم پیوسته به صورت میکروترک وجود دارد که می‌تواند به دلیل تنش وارد شده در هنگام برش نمونه توسط کاتر باشد و یا این‌که به علت وجود اختلاف در ضریب انبساط حرارتی بین زیر لایه فولاد زنگ نزن و پوشش، حادث شده باشد.



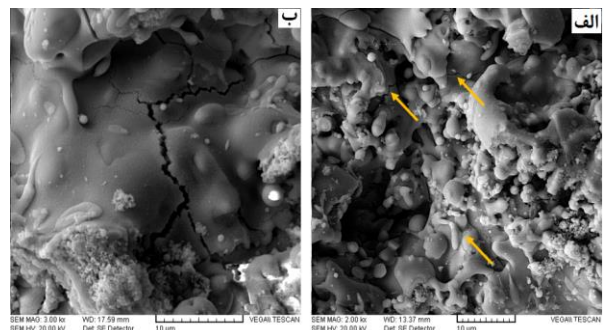
مشترک YSZ-NiCrAlY (نفوذ آلومینیوم به سمت لایه TGO کاملاً مشهود است).



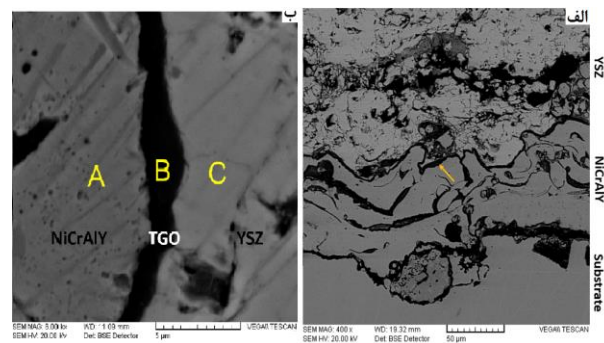
شکل ۸. نمودار تغییر مقادیر عناصر در راستای عمود بر لایه TGO (نفوذ آلومینیوم به منطقه TGO مشهود است).

همان‌گونه که در شکل‌های ۷ و ۸ مشخص است عنصر آلومینیوم از سمت لایه NiCrAlY به سمت فصل مشترک نفوذ کرده و ترکیبی از آلومینیوم و اکسیژن تشکیل شده است. به دلیل مدت زمان نفوذ نسبتاً کم (۱۰۰ ساعت اکسیداسیون دمای بالا) می‌توان حدس زد که ترکیب Al_2O_3 ترکیب اصلی تشکیل شده در این لایه باشد. نوسانات به وجود آمده در آنالیز خطی (شکل ۸) به دلیل وجود تخلخل در داخل پوشش است. به منظور بررسی دقیق‌تر مقدار عناصر، از مناطق A، B و C (در شکل ۶ ب) آنالیز EDS گرفته شد، که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است.

البته در بعضی مراجع حتی ضخامت ۶ تا ۷ میکرومتر را نیز خطرناک اعلام کرده‌اند [۳]. به منظور بررسی بهتر لایه TGO تصویر با بزرگنمایی بالاتر از این منطقه تهیه شد که در شکل ۶ ب) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود ضخامت لایه TGO هنوز به مقدار بحرانی نزدیک نشده است. همچنین در شکل ۷ و ۸ آنالیز عنصری و نمودار تغییر مقادیر عناصر در راستای عمود بر لایه TGO ارائه شده است.

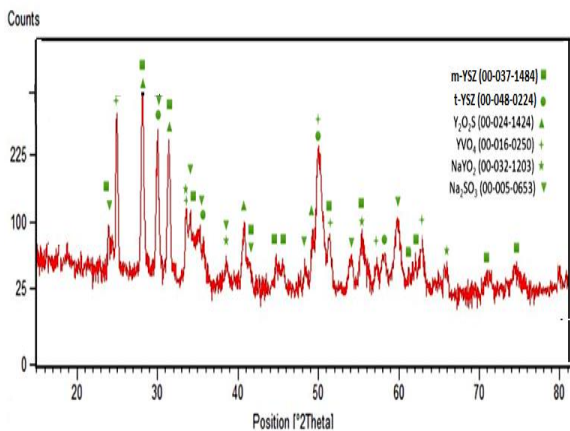


شکل ۵. تصویر SEM از سطح پوشش YSZ الف قبل از آزمون اکسیداسیون ب) بعد از ده چرخه آزمون اکسیداسیون.



شکل ۶. الف) تصویر SEM از سطح مقطع نمونه بعد از ۱۰ چرخه آزمون اکسیداسیون، فلش مکان فصل مشترک لایه YSZ و NiCrAlY را نشان می‌دهد، که تشکیل لایه TGO مشهود است. ب) تصویر SEM با بزرگنمایی بالاتر از سطح مقطع پوشش در فصل مشترک YSZ-NiCrAlY.

حضور نمک‌های خورنده در دمای بالا، آزمون خوردگی داغ نوع اول انجام شد. بعد از پایان این آزمون و خروج قطعات از داخل کوره، مشاهده شد که مخلوط نمک بعد از ذوب شدن در دمای بالا، به داخل پوشش سرامیکی نفوذ کرده است. همان‌گونه که در الگوی XRD در شکل ۹ مشاهده می‌شود، فازهای متعددی بعد از انجام آزمون خوردگی داغ نوع اول تشکیل شده است. نکته قابل توجه استحاله درصدی از فاز تتراگونال (t-YSZ) به فاز مونوکلینیک (m-YSZ) است که در اثر خروج ایتریم از داخل ساختار پوشش سرامیکی 8YSZ اتفاق افتاده است. به دلیل روی هم افتادن قله‌های فاز مونوکلینیک با قله‌های فازهای که در اثر خوردگی داغ نوع اول ایجاد شده‌اند، محاسبه دقیق درصد فاز استحاله یافته امکان پذیر نگردید. در حین آزمون خوردگی داغ فازهای $Na_2O \cdot Y_2O_3 \cdot YVO_4$ ، $Na_2O \cdot Y_2O_3 \cdot SO_4$ در پوشش سرامیکی تشکیل شده‌اند. به منظور مطالعه دقیق‌تر سطح پوشش نیز توسط آنالیز تصویری SEM و EDS مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱۰ (الف و ب) سطح پوشش نانو ساختار YSZ را قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ نشان می‌دهد. با مقایسه این دو تصویر، تغییر ساختار سطوح و تشکیل بلورهای جدید کاملاً مشهود است. این سطوح توسط آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفته که در جدول ۳ گزارش شده است.



شکل ۹. الگوی XRD پوشش نانو ساختار YSZ بعد از انجام آزمون خوردگی داغ (اعداد داخل پرانتز، کد مرجع در الگوی پراش هستند)

جدول ۲. نتایج آنالیز EDS برای سه منطقه A، B و C (شکل ۶ ب) بر حسب درصد اتمی بعد از آزمون اکسیداسیون و دو منطقه از لایه NiCrAlY و YSZ به عنوان نمونه شاهد قبل از آزمون اکسیداسیون.

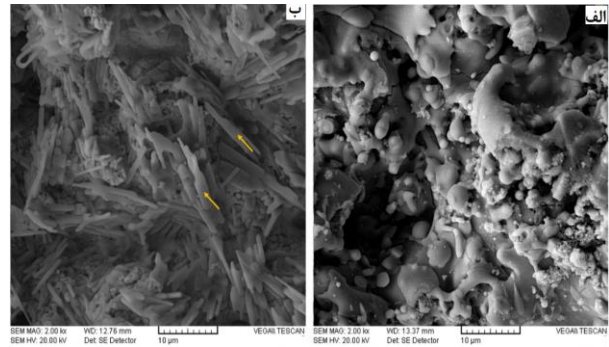
عنصر	اکسیژن	زیرکونیم	ایتریم	آلومینیوم	نیکل	کروم
منطقه A	<۱	<۱	<۱	۶/۶۲	۷۲/۹۵	۲۰/۴۶
منطقه B	۷۱/۲۶	<۱	<۱	۲۱/۷۰	۵/۳۷	۱/۶۶
منطقه C	۴۶/۵۵	۴۶/۸۷	۶/۶۸	<۱	<۱	<۱
NiCrAlY نمونه شاهد	۸/۸۱	<۱	<۱	۱۸	۵۲/۱۸	۱۹/۹۱
YSZ نمونه شاهد	۵۹/۶۷	۳۵/۵۹	۴/۷۵	<۱	<۱	<۱

طبق اطلاعات ارائه شده در جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت که آلومینیوم از پوشش NiCrAlY به سمت TGO نفوذ کرده، همچنین اکسیژن موجود در لایه NiCrAlY نمونه شاهد بعد از انجام آزمون اکسیداسیون (منطقه A) به شدت تقلیل یافته؛ که نشان‌دهنده نفوذ اکسیژن از این لایه به سمت TGO است. نسبت اکسیژن به آلومینیوم در لایه TGO حدود ۳/۶ است، که از لحاظ استوکیومتری با فرمول شیمیایی Al_2O_3 همخوانی ندارد. در صورت تقسیم مقدار اکسیژن به جمع کل عناصر موجود در لایه TGO، این نسبت به مقدار ۲/۵ کاهش می‌یابد که با ترکیب‌های پیچیده شامل آلومینیوم و کروم و نیکل می‌تواند تطابق داشته باشد. ولیکن تعیین دقیق فرمول استوکیومتری این ترکیب از روی درصد عناصر غیرممکن به نظر می‌رسد. البته لایه TGO تشکیل شده شامل ترکیبی از عناصر Cr و Ni نیز است که در مراجع تشکیل اسپینل‌هایی حاوی عناصر Al و Cr و Ni و O با غلظت بالای Al گزارش شده است [۴].

د) مشخصه‌یابی آزمون خوردگی داغ

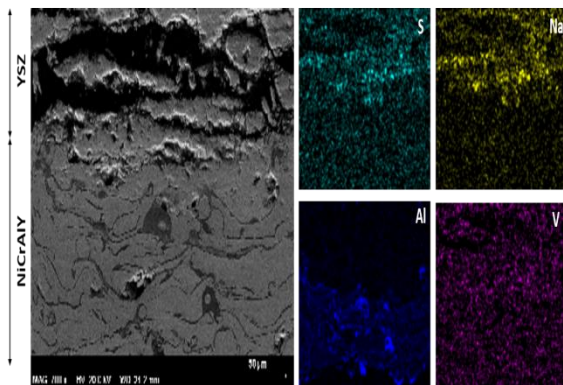
به منظور ارزیابی رفتار پوشش‌های نانو ساختار YSZ در

است. ولیکن این عناصر نتوانسته‌اند در لایه NiCrAlY نفوذ کنند. از طرف دیگر عنصر وانادیم دارای بیشترین غلظت در سطح پوشش است و با پیشروی به سمت فصل مشترک از غلظت آن کاسته شده است. عنصر آلومینیوم نیز توزیع نسبتاً متعاری در لایه NiCrAlY دارد و حتی بعد از چهار ساعت قرارگیری در دمای بالا، لایه TGO تشکیل نشده و فقط در برخی مناطق یک لایه با غلظت بالاتر از آلومینیوم شکل گرفته است.



شکل ۱۰. تصویر SEM از سطح پوشش نانو ساختار YSZ (الف) قبل از آزمون خوردگی (ب) بعد از آزمون خوردگی داغ (فلش‌ها در تصویر بلورهای ایجاد شده بعد از خوردگی داغ را نشان می‌دهد).

جدول ۳. نتایج آنالیز EDS بر حسب درصد اتمی برای پوشش نانو ساختار YSZ بعد از آزمون خوردگی داغ در مناطق داخل و خارج واکنش.



شکل ۱۱. آنالیز نقشه عنصری از فصل مشترک YSZ-NiCrAlY بعد از آزمون خوردگی داغ.

عناصر	اکسیژن	زیرکونیم	آهن	وانادیم	گوگرد	سدیم
داخل منطقه واکنش	۴۶/۸۹	۲۷/۶۲	۱۱/۶۸	۱۲/۹۱	<۱	<۱
خارج منطقه واکنش	۵۶/۲۲	۳۷/۵۳	۵/۱۱	<۱	<۱	<۱

از آنالیز سطوح داخل و خارج منطقه واکنش (جدول ۳)، می‌توان نتیجه گرفت که عنصر وانادیم، ایتیریم را به سمت سطح جذب نموده و ساختارهای بلوری که در شکل ۱۰ (ب) دیده شد را ایجاد کرده است. به منظور بررسی این فرضیه از سطح مقطع نمونه نیز آنالیز عنصری EDS تهیه گردید، که در جدول ۴ مقادیر به دست آمده ارائه شده است. با تحلیل این نتایج می‌توان چنین استنباط کرد که ایتیریم به سمت فصل مشترک دولایه YSZ و NiCrAlY نفوذ کرده و همراه با خود، وانادیم را نیز به این منطقه نفوذ داده است. این که سازوکار نفوذ نمک مذاب در داخل پوشش YSZ دقیقاً چگونه رخ می‌دهد، دقیقاً مورد بررسی قرار نگرفته است. تهی شدن پوشش YSZ از پایدار کننده‌ها باعث متمایل شدن سرامیک به انجام

طبق نتایج آنالیز EDS، بلورهای تشکیل شده در سطح پوشش (شکل ۱۰ب) ترکیبی از وانادیم هستند که بر اثر واکنش با پوشش YSZ ایجاد شده‌اند، طبق پژوهش‌های انجام شده [۲۸] این بلورها ترکیب YVO_4 دارند که در آنالیز XRD (شکل ۹) نیز حضور آنها تایید شد. برای بررسی توزیع عناصر گوگرد و سدیم در حین آزمون خوردگی داغ در داخل پوشش، آنالیز نقشه عنصری از سطح مقطع پوشش تهیه شد که در شکل ۱۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود عناصر سدیم و گوگرد تا فصل مشترک لایه‌های YSZ و NiCrAlY نیز نفوذ کرده‌اند و بیشترین غلظت این دو عنصر در فصل مشترک

۱- مطالعات ریزساختاری توسط TEM از پوشش YSZ نشان داد که فازهای کریستالی در ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر در داخل ساختار پوشش وجود دارند.

۲- آزمون خوردگی داغ نوع اول در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت با حضور نمک‌های V_2O_5 و Na_2SO_4 نشان داد که پوشش نانوساختار YSZ به دلیل ساختار نفوذپذیری بالایی که در مقابل یون اکسیژن دارد، تاثیر قابل توجهی در کاهش رشد لایه TGO در طی آزمون اکسیداسیون دمای بالا نداشته است.

۳- بعد از آزمون خوردگی داغ، تشکیل بلورهای YVO_4 بر سطح پوشش مشاهده شد که می‌توان نتیجه گرفت که عنصر وانادیم، ایتیریم را به سمت سطح جذب نموده و ساختارهای بلوری را تشکیل داده است.

۴- به دلیل نفوذپذیری بالای پوشش نانوساختار، مقداری از وانادیم به سمت قسمت‌های پایین‌تر لایه YSZ نانوساختار نیز نفوذ کرده است.

۵- عناصر سدیم و گوگرد تا فصل مشترک لایه‌های YSZ و $NiCrAlY$ نفوذ کرده‌اند و بیشترین غلظت این دو عنصر در فصل مشترک است. ولیکن این عناصر نتوانسته‌اند در لایه $NiCrAlY$ نفوذ کنند. از طرف دیگر عنصر وانادیم دارای بیشترین غلظت در سطح پوشش است و با پیشروی به سمت فصل مشترک از غلظت آن کاسته شده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت پودر افشان، به سبب فراهم کردن تجهیزات پاشش پلاسمایی و آزمایشگاه نانوفناوری دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایند.

تغییرات فازی نامطلوب می‌شود که نتیجه آن ترک خوردن پوشش سد حرارتی در چرخه‌های حرارتی است این ترکیب بر اثر واکنش وانادیم که توسط نمک V_2O_5 در محیط حضور داشته با ایتیریم موجود در ترکیب YSZ ایجاد شده است. بر اثر مصرف شدن ایتیریم موجود در ساختار YSZ، اکسید زیرکونیا از حالت پایدار خود خارج می‌شود، و به چرخه‌های حرارتی حساس می‌شود. در صورت ناپایدار شدن اکسید زیرکونیا در حین چرخه‌های حرارتی و به دلیل تبدیل فاز از حالت مونوکلینیک به تتراگونال و بالعکس، کرنش برشی در حدود ۱۰ درصد به ساختار پوشش وارد می‌شود. این کرنش اصلی‌ترین دلیل برای ایجاد ترک در داخل پوشش می‌تواند باشد [۳، ۲۶ و ۲۸].

جدول ۴. درصد اتمی گزارش شده توسط آنالیز EDS برای مناطق مختلف سطح مقطع پوشش (بعد از آزمون خوردگی داغ).

عنصر	اکسیژن	زیرکونیم	ایتیریم	واندیم	گوگرد	سدیم	الومینوم
فصل مشترک- YSZ- $NiCrAlY$	۴۵/۰۲	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	۲۸/۱۰
هاله‌ی بالای فصل مشترک	۷۵/۰۴	۴/۳۲	۴/۲۶	۹/۷۹	<۱	<۱	۶/۴۷
لایه YSZ نزدیک به سطح	۳۶/۳۶	۵۳/۳۵	۸/۰۵	<۱	۱/۲۱	<۱	<۱

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه در این مقاله رفتار خوردگی داغ و پایداری حرارتی پوشش نانوساختار سد حرارتی زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج و دستاوردهای این کار پژوهشی به شرح زیر ارائه شده است:

Microstructure and mechanical properties of plasma spraying coatings from YSZ feedstocks comprising nano-and submicron-sized particles, Ceramics International, 41 (2015) 4108-4117.

12. M. Pourbafrani, R.S. Razavi, S. Bakhshi, M. Loghman-Estarki, H. Jamali, *Effect of microstructure and phase of nanostructured YSZ thermal barrier coatings on its thermal shock behaviour*, Surface Engineering, 31 (2015) 64-73.

13. X. Ren, M. Zhao, C. Wan, Y. Zheng, W. Pan, *High-Temperature Aging of Plasma Sprayed Quasi-Eutectoid LaYbZr₂O₇-Part I: Phase Evolution*, Journal of the American Ceramic Society, 98 (2015) 2829-2835.

14. X. Zhong, H. Zhao, C. Liu, L. Wang, F. Shao, X. Zhou, S. Tao, C. Ding, *Improvement in thermal shock resistance of gadolinium zirconate coating by addition of nanostructured yttria partially-stabilized zirconia*, Ceramics International, 41 (2015) 7318-7324.

15. Q. Huang, W. Yuan, W. Huang, H. Cheng, Y. Zhou, H. Liu, *Effect of organic additions on the phase composition and crystal growth behavior of 8 wt% yttria-stabilized zirconia nanocrystals prepared via sol-gel process*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74 (2015) 432-446.

16. M. Gell, *Application opportunities for nanostructured materials and coatings*, Materials Science and Engineering: A, 204 (1995) 246-251.

17. J. Karthikeyan, C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy, H. Herman, *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*, Materials Science and Engineering: A, 238 (1997) 275-286.

18. C.B. Liu, Z.M. Zhang, X.L. Jiang, L. Min, Z.H. Zhu, *Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19 (2009) 99-107.

19. B. Liang, C. Ding, *Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 197 (2005) 185-192.

20. R.S. Lima, B.R. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured*

مراجع

1. R.A. Miller, History of thermal barrier coatings for gas turbine engines, Glenn Research Center, Cleveland, OH, (2009).
2. R. Viswanathan, Combustion Turbine Hot Section Life Management, OMMI journal, (2002).
3. S. Bose, High temperature coatings, Butterworth-Heinemann, (2011).
4. W. Nowak, D. Naumenko, G. Mor, F. Mor, D.E. Mack, R. Vassen, L. Singheiser, W. Quadackers, *Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS-TBC systems*, Surface and coatings technology, 260 (2014) 82-89.
5. W. Chen, X. Wu, D. Dudzinski, *Influence of Thermal Cycle Frequency on the TGO Growth and Cracking Behaviors of an APS-TBC*, Journal of thermal spray technology, 21 (2012) 1294-1299.
6. S. Kyaw, A. Jones, T. Hyde, *Predicting failure within TBC system: Finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO*, Engineering Failure Analysis, 27 (2013) 150-164.
7. M.R. Loghman-Estarki, M. Nejati, H. Edris, R.S. Razavi, H. Jamali, A.H. Pakseresht, *Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed scandia and yttria co-stabilized nanostructured thermal barrier coatings in the presence of molten sulfate and vanadate salt*, Journal of the European Ceramic Society, 35 (2015) 693-702.
8. C. Lamuta, G. Di Girolamo, L. Pagnotta, *Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters*, Ceramics International, 41 (2015) 8904-8914.
9. M. Daroonparvar, *Effects of bond coat and top coat (including nano zones) structures on morphology and type of formed transient stage oxides at pre-heat treated nano NiCrAlY/nano ZrO₂-8% Y₂O₃ interface during oxidation*, Journal of Rare Earths, 33 (2015) 983-994.
10. D. Ghosh, S. Das, H. Roy, S. Mitra, *Oxidation behaviour of nanostructured YSZ plasma sprayed coated Inconel alloy*, Surface Engineering, (2016) 1-7.
11. P. Carpio, A. Borrell, M.D. Salvador, A. Gómez, E. Martínez, E. Sánchez,

ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review, Journal of Thermal Spray Technology, 16 (2007) 40-63.

21. W. Wang, C. Sha, D. Sun, X. Gu, *Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating*, Materials Science and Engineering: A, 424 (2006) 1-5.

22. Q. Zhang, C.J. Li, Y. Li, S.L. Zhang, X.R. Wang, G.J. Yang, C.X. Li, *Thermal failure of nanostructured thermal barrier coatings with cold-sprayed nanostructured NiCrAlY bond coat*, Journal of Thermal Spray Technology, 17 (2008) 838-845.

23. H. Zhou, F. Li, J. Wang, *Microstructure analyses and thermophysical properties of nanostructured thermal barrier coatings*, Journal of Coatings Technology and Research, 6 (2009) 383-390.

24. R. Lima, B. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*, Materials Science and Engineering: A, 485 (2008) 182-193.

25. R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, *Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of $Na_2SO_4+V_2O_5$ molten salt*, Ceramics International, 38 (2012) 6613-6620.

26. H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja-Razavi, R. Ahmadi-Pidani, *Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate*, Journal of the European Ceramic Society, 34 (2014) 485-492.

27. R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, M. Hajizadeh-Oghaz, R. Ahmadi-Pidani, *The influence of laser treatment on hot corrosion behavior of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 34 (2014) 2013-2021.

28. X. Wang, L. Guo, H. Peng, L. Zheng, H. Guo, S. Gong, *Hot-corrosion behavior of a $La_2Ce_2O_7/YSZ$ thermal barrier coating exposed to $Na_2SO_4+V_2O_5$ or V_2O_5 salt at $900^\circ C$* , Ceramics International, 41 (2015) 6604-6609.