

سنتز و بررسی پایداری حرارتی پوشش‌های سد حرارتی نانوساختار زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیا و سریا (ScCeSZ)

سید محمود رضا طباطبائی، روح‌اله رحمانی فرد

گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران

یوسف سیدجلیلی

مرکز نانو آپتو الکترونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

احمد کیوانی

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۹۵/۰۹/۱۳ - پذیرش مقاله: ۹۶/۱۲/۱۴)

چکیده

زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) یکی از پرکاربردترین پوشش‌های سد حرارتی است. با این حال در دماهای بالاتر از 1200°C فاز پایدار شده تتراگونال به مونوکلینیک تبدیل می‌شود و احتمال ترک در پوشش را افزایش می‌دهد. در این تحقیق پوشش نانوساختار زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیا و سریا (ScCeSZ) با روش سل ژل پلیمری سنتز شده و اثر مقادیر مختلف پایدارکننده‌های اسکاندیا و سریا بر پایداری حرارتی آن در 1400°C بوسیله XRD با سرعت اسکن پایین بررسی شده است. با توجه به مقدار فاز مونوکلینیک تشکیل شده، مقدار تتراگونالیت و حضور فاز تتراگونال استحاله ناپذیر و فاز مکعبی و همچنین با مقایسه بهترین عملکرد حرارتی، ترکیب بهینه این پوشش با حدود ۴/۷۸ درصد مولی اسکاندیا، انتخاب شد. سپس پوشش‌های سد حرارتی نانو ساختار با ترکیب 4.78ScCeSZ به روش پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) بر روی نمونه‌هایی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل (IN738LC) اعمال شدند و پایداری حرارتی آن‌ها پس از شوک حرارتی در دمای 1000°C مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد پس از ۱۲۲ سیکل حرارتی فاز مونوکلینیک در ساختار تشکیل نشده، که نشان‌دهنده پایداری پوشش است. به نظر می‌رسد پوشش اخیر گزینه‌ای مناسبی برای پوشش‌های سد حرارتی توربین گازی و جایگزینی مناسب برای YSZ معمولی باشد. واژه‌های کلیدی: نانو ساختار، پوشش‌های سد حرارتی، پایداری حرارتی، سل-ژل، پلاسماسپری، سریا، اسکاندیا.

Synthesis and Study on Thermal Stability of Nanostructured Scandia-Ceria Stabilized Zirconia Used as Thermal Barrier Coating

Seyed Mahmud Reza Tabatabaeian, Roohollah Rahmanifard

Department of Nanotechnology, school of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Yousef Seyed Jalili

Nano-Optoelectronics Group, Department of Physics, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Ahmad Keyvani

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Technology and Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

(Received 3 December 2016, accepted 5 March 2018)

Abstract

Yttria stabilized zirconia (7YSZ) is widely used as standard Thermal Barrier Coatings (TBCs). However, for temperature higher than 1200°C tetragonal phase may be transformed to the monoclinic phase, which results in the formation of cracks in the coating and accelerates the spallation failure of TBCs. In this study, nanostructured scandia-ceria doped zirconia (ScCeSZ) were synthesized via poly merized sol-gel method and the effect of different amounts of scandia and ceria stabilizers on the thermal phase stability at the temputre of 1400°C were investigated by slow scan XRD. By comparing the amounts of monoclinic, non-transformable tetragonal (t') and cubic phases, the amount of tetragonality was calculated and eventually the optimum combination in terms of thermal performance was determined (4.78ScCeSZ). Nanostructured 4.78ScCeSZ was deposited by atmospheric plasma spraying (APS) on NiCoCrAlY-coated Inconel 738 substrates and thermal phase stability of the coating was investigated after thermal shock test in 1000°C . With respect to enhancing thermal stability of nanostructured 4.78ScCeSZ, it could be suggested that nanostructured 4.78ScCeSZ are promising substitutes for conventional YSZ in gas turbine engine.

Keywords: Nanostructure, Thermal barrier coating, Thermal stability, Sol-Gel, Plasma spray, Ceria, Scandia.

E-mail of Corresponding author: rahmanifard@iust.ac.ir.

مقدمه

یکی از معروف‌ترین پوشش‌های اکسیدی که در صنایع هوایی بکار می‌رود، پوشش‌های ZrO_2 هستند. کاربرد اکسید زیرکونیم (ZrO_2) در صنایع هوایی برای سیستم پوشش سد حرارتی (TBC)^۱ هستند که بر روی قطعاتی نظیر محفظه‌های احتراق، پره‌های ثابت و متحرک توربین‌های گازی و موتورهای هوایی بکار می‌رود [۱]. زیرکونیا با ۷ درصد وزنی ایتریا (YSZ)^۲ بمنظور پایداری سازی فاز تتراگونال، به علت رسانایی حرارتی پایین، نقطه ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی نسبتاً بالا و خنثی بودن شیمیایی برای کاربرد در پوشش‌های سد حرارتی بسیار موفقیت‌آمیز بوده است [۲]. بزرگ‌ترین عیب پوشش YSZ محدودیت در دمای عملکرد ($> 1200^\circ C$) برای کاربردهای طولانی مدت است. در ماه‌های بالاتر تحول فازی از تتراگونال استحاله نشده (t') به تتراگونال (t) رخ خواهد داد [۳]. فازهای t و t' در دمای اتاق میکروساختارهای متفاوتی باهم دارند. در فاز t' میکروساختار دوقلوبی وجود دارد که تمایل به افزایش عملکرد حرارتی را موجب می‌شود [۴]. بعد از آن استحاله فاز t به منوکلینیک اتفاق افتاده که به علت تغییرات حجمی، منجر به پیدایش ترک در پوشش می‌شود [۳]. بنابراین برای موتورهای با دمای عملکرد بالا باید به فکر راه حل جدید و جایگزین مناسب برای ماده YSZ بود. پوشش‌های سد حرارتی پیشرفته با هدایت حرارتی پایین و پایداری حرارتی بهتر اجازه استفاده از سامانه‌های پوششی با ضخامت نازک‌تر و با کاهش دمای بیشتر بر روی زیرلایه در موتورهای با دمای عملکرد بالا را خواهند داد [۵]. برای به دست آوردن فازهای تتراگونال و مکعبی پایدارتر زیرکونیا در دمای اتاق، محققین تلاش‌های بسیاری را انجام داده‌اند. دوپ کردن اکسیدهای مختلف

فلزی در زیرکونیا یکی از این تلاش‌ها است. تاکنون اکسیدهای فلزی مانند (CeO_2 , Y_2O_3 , CaO , MgO)، (SnO_2 , Cr_2O_3 , NiO , MnO_2 , CuO , La_2O_3 , Ce_2O_3) برای پایداری سازی توسط پژوهشگران استفاده شده است [۶ و ۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که پوشش‌های پایدار شده با CeO_2 همانند YSZ دارای فاز t' هستند [۸ و ۹]. در مقایسه‌ای بین پایداری کننده‌های مختلف شامل MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , In_2O_3 , CeO_2 ، SnO_2 و TiO_2 نیز نشان داده شده است که Sc_2O_3 از همه امیدوارکننده‌تر است [۱۰ و ۱۱]. تیسپاس^۳ در بررسی افزودنی‌هایی نظیر Dy_2O_3 ، ترکیبی از لانتانیا و ایتریا و نیز سریا دریافت که تجزیه فاز t' در زیرکونیا برای همه دوپانت‌ها کم یا بیش اتفاق می‌افتد اما نرخ آن بسته به نوع و میزان دوپانت و حضور ناخالصی‌های Al_2O_3 و SiO_2 متفاوت است [۱۲]. پژوهشگران بسیاری برای رسیدن به ترکیبی که بتواند جایگزین مناسبی برای YSZ باشد از دوپ دوگانه استفاده کردند. از مهم‌ترین ترکیبات دوپ دوگانه برای پوشش‌های سد حرارتی، سیستم‌های زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و سریا و همچنین زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و اسکاندیا بوده است. جیرولام^۴ نشان داد که پوشش‌های CYSZ پایداری فازی و مقاومت به شوک حرارتی بیشتری از YSZ در $1300^\circ C$ نشان می‌دهند [۱۳]. تحقیقات جونز^۵ نیز نشان داده است که پایداری فازی SYSZ در $1400^\circ C$ برای فاز تتراگونال t' از YSZ و ScSZ بالاتر است. SYSZ ترکیبی است که هدایت حرارتی پایین‌تر و پایداری فازی بالاتر از YSZ دارد؛ بنابراین تلاش‌ها برای پیدا کردن نسبت مولی مناسب در این ترکیب ادامه دارد [۱۴]. تلاش‌های رابرت روح^۶ نشان داد که فاز t' حتی در نمودار فازی سیستم $Sc_2O_3-ZrO_2$

³ Tsipas

⁴ Girolam

⁵ Jones

⁶ Robert RUH

¹ Thermal Barrier Coating

² Yttria Stabilized Zirconia

۱۳۰۰°C داشته باشد [۱۳ و ۲۰]. همچنین سیستم SYSZ به لحاظ پایداری حرارتی، بعنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای YSZ در دمای بالای ۱۴۰۰°C شناخته شده است [۱۷ و ۱۸]. بنابراین گمان می‌رود با ترکیب سیستم پوششی از زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیا و سریا و بهره‌گیری از مزایای ریزساختار پوشش‌های نانو ساختار، بتوان به پوشش‌های سد حرارتی فوق دمابالا با طول عمر مناسب دست یافت. لازم به ذکر است تاکنون در تحقیقات انجام شده توسط محققین بیشتر مطالعات بر روی ترکیب ScCeSZ مربوط به پایدارسازی فاز مکعبی در آن و افزایش هدایت الکتریکی در دمای بالا بمنظور استفاده بعنوان الکترولیت جامد در سلول‌های سوختی بوده است [۲۱ و ۲۲].

مواد و روش تحقیق

از آنجایی که در تحقیق حاضر پودرهای زیرکونیای پایدار شده با سریا و اسکاندیا به روش سل-ژل تهیه شده‌اند جهت تأمین عناصر زیرکونیم، سریم و اسکاندیم به ترتیب از نمک اکسی کلرید زیرکونیم $ZrO(Cl)_2 \cdot 8H_2O$ ، نیترات سریم هگزا هیدراته $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و نیترات اسکاندیم هیدراته $Sc(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ استفاده شده است. نمک‌های فوق به همراه سیتریک اسید در آب مقطر حل شدند و اتیلن گلیکول منوبوتیل اتر به آرامی به آن اضافه شد. در دماهای ۱۰۰°C، ۱۵۰°C و ۲۲۰°C سل مورد نظر در همزن مغناطیسی همزده شد و در این دماها سل شفاف بی‌رنگ کم‌کم به رنگ زرد تبدیل شد و ویسکوزیته آن بیشتر و بیشتر شد و در نهایت زیرو ژل مورد نظر تشکیل شد. در ادامه عملیات کلسیناسیون در دمای ۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت انجام گرفت که در طی آن ژل سوخته به نانو پودر نهایی با رنگ زرد کم‌رنگ تبدیل شد. مشخصه‌یابی فازها و اندازه ذرات بلوری نانو پودرهای سنتز شده بوسیله دستگاه XRD با لامپ مسی و با اندازه گام ۰/۰۵ انجام گرفت. برای تعیین اندازه ذرات نانو

قابل مشاهده است، کار او توسط شو^۷ و همکارانش نیز تأیید شد. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که فاز t' در سیستم $Sc_2O_3-ZrO_2$ در ۴-۸ درصد مولی Sc_2O_3 تشکیل می‌شود [۱۵ و ۱۶]. لئون^۸ و جونز پایداری حرارتی ترکیب SYSZ را در ۱۴۰۰°C بررسی و ترکیبی از ۶/۵۷ درصد مولی از Sc_2O_3 و ۱ درصد مولی از Y_2O_3 را بعنوان ترکیب بهینه در برابر YSZ معرفی کردند [۱۷]. های فی لیو^۹ و همکارانش نیز نشان دادند که زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد مولی اسکاندیا و ۰/۶ درصد مولی ایتریا بعد از ۳۰۰ ساعت در ۱۵۰۰°C، ۱۰۰ درصد فاز تتراگونال پایدارتر t' نشان می‌دهد در حالی که ۸YSZ، ۴۹/۴ درصد فاز منوکلینیک نشان می‌دهد [۱۸]. لقمان و همکارانش ضمن تلاش برای یافتن ترکیبی مناسب از اسکاندیا و ایتریا برای پایدارسازی زیرکونیا، از میکروساختار منحصربه‌فرد پوشش‌های نانو ساختار پاشش حرارتی شده نیز بهره بردند. آن‌ها پوششی با ترکیب ۳/۶ درصد مولی Sc_2O_3 و ۰/۴ درصد مولی Y_2O_3 معرفی کردند که فاز t' در آن تشکیل شده و پایداری حرارتی بهتری نسبت به YSZ نانو ساختار داشت، اگرچه نتایج آزمون سیکل‌های حرارتی نشان داد که طول عمر این ترکیب نسبت به نانو ساختار کمتر است [۱۹]. بنابراین تاکنون هیچ ترکیبی که سازش بهتری از YSZ از لحاظ خواص مکانیکی و حرارتی توأم با هم و مورد نیاز TBC ها داشته باشد، معرفی نشده است. از عوامل اصلی و تأثیرگذار بر روی عمر TBC ها تنش حاصل از عدم تطابق انبساط حرارتی و تنش ناشی از استحاله‌های فازی و همچنین مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌های سرامیکی و واسطه فلزی است. با بررسی‌هایی که پژوهش‌گران مختلف انجام داده‌اند، امروزه روشن شده است که پوشش CYSZ در تمامی موارد بالا می‌تواند عملکرد بهتری از YSZ معمولی در دمای

⁷ Sheu

⁸ Leoni

⁹ Huaifei Liu

هستند. مقدار A از صفحات $(h, k, 0)$ به دست می‌آید یعنی زمانی که $l=0$ است، در این صورت معادله (۵) به صورت زیر خواهد بود:

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2) \quad (5)$$

C از دیگر خطوط الگو به دست می‌آید. بنابراین با مشخص شدن پارامترهای شبکه می‌توان نسبت c/a یا همان تتراگونالیت را برای ترکیب‌های مختلف به دست آورد و مقایسه کرد [۲۵]. بمنظور بهبود جریان‌پذیری پودرهای نانو در عملیات پاشش حرارتی، فرآیند گرانول‌سازی با استفاده از دستگاه خشک‌کن پاششی انجام گرفت. در ادامه آزمایش چگالی ظاهری پودر و نرخ جریان به ترتیب بر طبق استانداردهای ASTM B0212-99 و ASTM B 213-03 انجام گرفت [۲۶-۲۷]. جهت اعمال پوشش‌های سد حرارتی به روش پاشش پلاسما اسپری از زیرلایه‌هایی از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ به شکل دیسک با قطر ۲cm استفاده شد. تمامی نمونه‌ها قبل از پاشش تحت عملیات آماده سازی سطح و ماسه پاشی قرار گرفتند. پوشش واسطه فلزی از نوع NiCrAlY و با نام تجاری Amdry962 بوسیله روش پلاسما اسپری (APS) و با استفاده از دستگاه Sulzer Plasma-A-3000 از نوع Metco F4 plasma gun

Technick ساخت کشور سوییس اعمال شدند و با پارامترهایی موجود در جدول (۱) با ضخامتی در حدود $100\mu\text{m}$ اعمال شد. پارامترهای پلاسما اسپری برای پودر گرانول شده و نانو ساختار ScCeSZ طبق جدول (۱) انتخاب شد و ضخامت پوشش سرامیکی رویی در حدود $200\mu\text{m}$ اعمال شد. جهت بررسی پایداری حرارتی پس از آزمون شوک حرارتی، از آزمایش کوره سیکلی (FCT) $10'$ در یک کوره مافلی استفاده شد. زمانی که دمای کوره به 1000°C می‌رسید، نمونه درون کوره قرار گرفته و برای مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگهداری و سپس به مدت ۸۰ ثانیه در آب با دمای محیط بسرعت سرد شد. معیار

پودرها نیز از رابطه شرر و معادله (۱) استفاده شد [۲۳].

$$d_{(101)} = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

بمنظور کاهش خطای دستگاه از نمونه استاندارد قرص سیلیکون ماکرو کریستال استفاده شد. در این خصوص β استفاده شده در فرمول (۱) از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\beta = \sqrt{(\beta_m^2 - \beta_s^2)} \quad (2)$$

که در آن β_m عرض پیک پراش در نصف ارتفاع نمونه مورد آزمایش و β_s عرض پیک پراش در نصف ارتفاع نمونه استاندارد است.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) نیز بمنظور بررسی اندازه ذرات و مورفولوژی نانو پودرهای سنتز شده به کار گرفته شد. برای بررسی پایداری حرارتی ترکیب‌های سنتز شده، نانو پودرها به شکل قرص‌هایی با قطر 10mm و ضخامت 2mm با استفاده از دستگاه پرس تک‌محوره با فشار 150bar درآورده شد. سپس در یک بوتله آلومینایی درون کوره الکتریکی به مدت ۲۵ ساعت در 1400°C در معرض حرارت قرار گرفتند. پس از جداسازی پیک‌های مشخصه از الگوی XRD بمنظور تعیین مقدار فاز منوکلنیک تشکیل شده از رابطه‌های (۲) و (۳) استفاده شده است.

$$Xm = \frac{\text{Im}(-111) + \text{Im}(111)}{\text{Im}(-111) + \text{Im}(111) + \text{I}t/c(111)} \quad (2)$$

$$Vm = \frac{Pxm}{1 + (P-1)Xm} \quad (3)$$

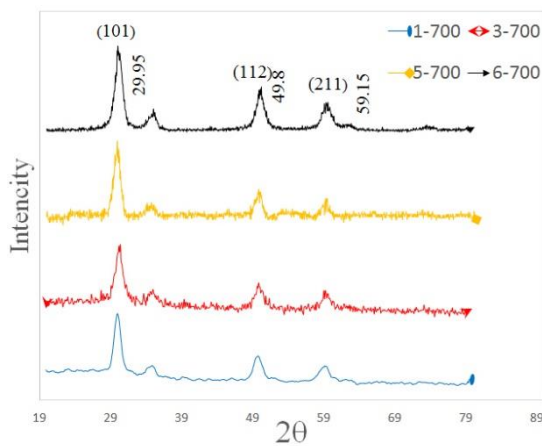
از آنجایی که در ترکیب‌ها امکان حضور فازهای تتراگونال، مکعبی و منوکلنیک وجود دارد، مقدار P عدد ثابت $1/3$ در نظر گرفته شد [۲۴]. برای به دست آوردن تتراگونالیت ترکیب‌های مختلف سنتز شده در این پژوهش به روش زیر عمل شد:

در یک سیستم تتراگونال مقادیر $\text{Sin}^2\theta$ از رابطه (۴) پیروی می‌کند.

$$\text{sin}^2\theta = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad (4)$$

که $(A = \lambda^2/4a^2)$ و $(C = \lambda^2/4c^2)$ برای هر الگویی ثابت

اشعه ایکس دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سریا و اسکاندیا با موفقیت در شبکه زیرکونیا دوپ شده‌اند. از آنجایی که پیک‌های مشخصه برای فاز منوکلنیک در محدوده 2θ برابر با ۲۸ و 31.7 درجه هستند با توجه به شکل (۱) می‌توان گفت که فاز منوکلنیک در نمونه‌های سنتز شده وجود ندارد.



شکل ۱. نمودار XRD برای نمونه‌ها کلسینه شده در 700°C .

شکل (۲)، تصویر FE-SEM از پودر نانو ساختار 4.78ScCeSZ را نشان می‌دهد. در این تصویر مورفولوژی و اندازه ذره پودر به دست آمده که شامل کلوخه‌های سخت و کوچک با شکل‌های نامنظم و به صورت چندوجهی است، مشاهده می‌شود. این کلوخه‌های سخت در شکل (۲-ب) شامل نانو ذرات زینتر شده‌ای هستند که از انرژی

شکست پوشش سرامیکی تخریب بیش از ۱۰ درصد سطح پوشش بود که از طریق بازرسی چشمی و دوربین دیجیتال ترک خوردگی و پوسته‌ای شدن پوشش مشاهده می‌شد [۲۸].

نتایج و تفسیر آن‌ها

تعیین ترکیب فازی، مورفولوژی و اندازه ذرات

پودرهای تولید شده

شکل (۱) نتایج XRD برخی از ترکیب‌های جدول (۲) را نشان می‌دهد. نمونه‌ها بعد از ۲ ساعت ماندگاری در دمای 700°C کاملاً کریستالی شده و اندازه بلور آن‌ها از رابطه شرر محاسبه شده است. اندازه بلور میانگین برای نمونه‌های سنتز شده در محدوده ۴-۸ نانومتر قرار دارد. پیک‌های مشخصه برای نمونه‌ها بیشتر در محدوده زوایای 2θ برابر با 29.95 ، 49.98 ، 59.15 و به ترتیب برای صفحات (۱۰۱)، (۱۱۲) و (۲۱۱) واقع می‌شوند. با توجه به شکل (۱)، نمونه‌های کلسینه شده در 700°C دارای فاز تتراگونال (t) هستند. از آنجایی که ساختار فاز تتراگونال با فاز مکعبی بسیار نزدیک به یکدیگر بوده و در پارامتر شبکه c با یکدیگر متفاوت هستند، تشخیص این دو از یکدیگر، تنها با استناد به الگوی پراش اشعه ایکس کار مشکلی است، که در این خصوص در بخش بررسی

جدول ۱. شرایط تنظیم دستگاه پاشش حرارتی در هوا.

نرخ تغذیه مواد اولیه	گاز حامل	قطر داخلی نازل آند	سرعت اسپری	فاصله اسپری	شدت جریان آرک	جریان H_2	جریان گاز آرگون	
۲۰g/min	۲.۳	۶ mm	۱۰۰۰mm/min	۱۲۰ mm	۶۰۰ A	۱۴slmp	۶۵slmp	Amdry962
۲۰g/min	۳.۵	۶ mm	۱۰۰۰mm/min	۸۰ mm	۶۰۰ A	۸slmp	۳۵slmp	ScCeSZ

بالای حاصل از تجزیه حرارتی مقداری زیاد از ترکیب‌های آلی استفاده شده در روش سنتز پلیمری بوجود می‌آیند. در

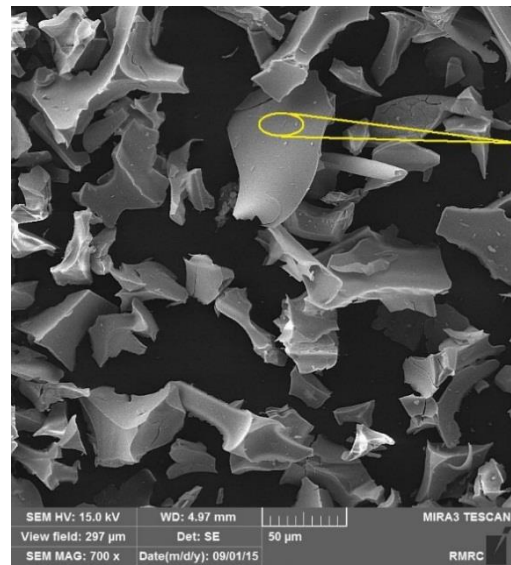
پایداری حرارتی توضیح داده خواهد شد. در شکل (۱) پیک‌های مربوط به CeO_2 و Sc_2O_3 در الگوهای پراش

از این رو هر چقدر که مقادیر اتیلن گلیکول منوبوتیل اتر و سیتریک اسید بیشتر باشد، حین کلسیناسیون انرژی بیشتری برای اتصال ذرات به یکدیگر فراهم می‌شود و کلوخه‌های بزرگ‌تری تشکیل خواهد شد [۲۹]. همان‌طور که در شکل (۲-ب) نیز نشان داده شده است، نانو ذراتی با اندازه میانگین ۸ nm تشکیل شده که با توجه به فرآیند تف‌جوشی به یکدیگر متصل شده‌اند.

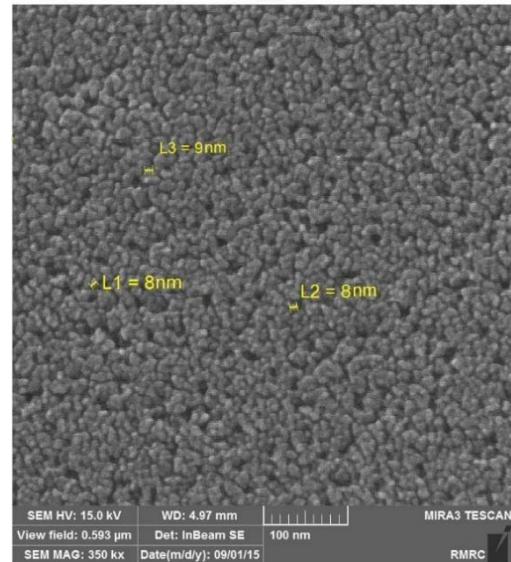
پایداری حرارتی

شکل (۳)، الگوی پراش اشعه ایکس برای ۶ نمونه از ترکیب‌های سنتز شده و یک نمونه YSZ نانو ساختار تجاری را بعد از ۲۵ ساعت ماندگاری در 1400°C نشان می‌دهد. دوشاخه‌ای شدن پیک‌های فاز تتراگونال در زوایای ۳۶، ۶۰، ۷۳ و ۱۲۴ درجه، به علت حضور فاز تتراگونال در ساختار است. فاز مکعبی در این زوایا تنها یک پیک نشان می‌دهد. دوشاخه‌ای شدن پیک‌های (۲۰۰) و یا (۰۰۲) در ۳۶-۳۵ درجه و (۴۰۰) و یا (۰۰۴) برای ۷۳-۷۲ درجه، تأییدکننده حضور فاز 't' است. تشکیل فاز منوکلینیک که نشان دهنده تخریب فاز 't' است بوسیله فرمول (۳) تخمین زده شده و نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقدار فاز منوکلینیک تشکیل شده برای YSZ نانو ساختار تجاری حدود ۴/۸ درصد است و در نمونه ۱ که تنها از CeO_2 بعنوان پایدارکننده استفاده شده برابر ۱/۶ درصد است. برای نمونه‌های با درصد‌های مختلف از Sc_2O_3 ، فاز منوکلینیک مشاهده نشده است. محققین گزارش کرده‌اند که در پوشش YSZ معمولی حتی بعد از ۱۰۰ ساعت ماندگاری در 1100°C فاز تتراگونال خالص بوده و منوکلینیک مشاهده نمی‌شود. اما در 1400°C سیستم کاملاً ناپایدار شده و فاز منوکلینیک در کنار فازهای تتراگونال و مکعبی مشاهده می‌شود. در پوشش YSZ

این روش سیتریک اسید عامل تشکیل کمپلکس بوده و اکسیژن موجود در اتمسفر واکنش عامل اکسیدکننده برای احتراق است. بنابراین واکنش‌های گرمای اکسایشی حاصل از حذف ترکیب‌های آلی در دمای کلسیناسیون نسبتاً بالا، اغلب پیوندهای ضعیف بین ذرات را به گلوبی‌های زینتر شده تبدیل می‌کنند و باعث کلوخه‌ای شدن نامطلوب پودر می‌شوند.



الف



ب

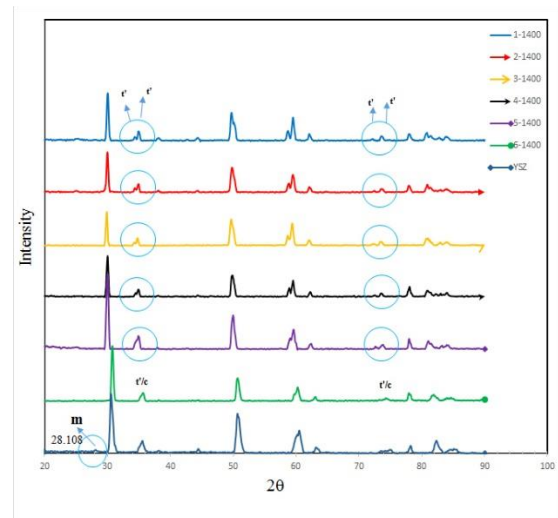
شکل ۲. تصویر FE-SEM از نانو پودر 4.78ScCeSZ کلسینه شده در 700°C . الف: آگلومره‌های نانو پودر کلسینه شده، ب: زینتر اولیه ذرات پودر نانو ساختار 4.78ScCeSZ و اندازه ذرات آن.

حقیقت اضافه کردن پایدارکننده CeO_2 به زیرکونیا یک اثر اعوجاجی ایجاد کرده و افزایش پارامترهای شبکه فازهای تتراگونال و مکعبی را به همراه دارد. این افزایش باعث می‌شود مکان پیکهای آن‌ها در مقایسه با فازهای تتراگونال و مکعبی در زیرکونیای معمولی به زاویه‌های کوچک انتقال پیدا کند. این انتقال در شکل (۴-الف) به وضوح قابل مشاهده است [۳۱]. به لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین فاز برای ZrO_2 در دمای اتاق فاز منوکلینیک است؛ با این حال در ZrO_2 خالص اندازه کوچک بلورها منجر به پایداری حرارتی فاز تتراگونال در دمای اتاق می‌شود. گاروی^{۱۱} در پژوهش‌های خود این عامل را ناشی از تفاوت در انرژی سطحی بین فاز تتراگونال و منوکلینیک برای بلورهای بسیار کوچک فاز تتراگونال می‌داند که می‌تواند باعث پایداری ساختار ترمودینامیکی آن شود. طبق محاسبات گاروی چنانچه اندازه بلور زیرکونیای خالص کمتر از یک مقدار بحرانی باشد فاز تتراگونال در دمای اتاق پایدار خواهد بود. این مقدار بحرانی برای زیرکونیای خالص ۳۰ nm پیشنهاد داده شده و برای زیرکونیا پایدار شده با ایتریا ۳۷ nm و برای زیرکونیا آلیسید با منیزیا اندازه بحرانی ۲۰۰ nm محاسبه شده است [۳۲-۳۴].

بررسی اثر Sc_2O_3 بر پایداری حرارتی و تتراگونالیت

همانطور که در جدول (۲) گزارش شده است در نمونه‌های با درصد‌های مختلف از Sc_2O_3 ، فاز منوکلینیک مشاهده نشده است. در تحلیل این پدیده باید گفت که مکانیزم پایداری t' در برابر استحاله، حضور جاهای خالی اکسیژنی هستند که فازهای دما بالا را پایدار کرده و ازدحام اکسیژن به وجود آمده از کرنش شبکه کاتیونی و کاهش حجم سلول واحد را از بین خواهند برد. در پایدارسازی زیرکونیا بوسیله اکسید فلز، جاهای خالی اکسیژنی توسط کاتیون‌هایی که بار الکتریکی پایین‌تر از

معمولی در دمای بالای $1200^\circ C$ استحاله فاز t' به فاز t رخ خواهد داد که با سرد کردن تا دمای اتاق فاز t به فاز m (منوکلینیک) تبدیل می‌شود [۳۰ و ۱۱].



شکل ۳. نمودار XRD برای ترکیب‌های سنتز شده و عملیات حرارتی شده در $1400^\circ C$.



نتایج به دست آمده در این پژوهش نیز استحاله‌های فازی رخ داده در YSZ معمولی و ذکر شده در منابع را تایید می‌کند. ناپایداری فاز تتراگونال زیرکونیا ریشه در اندازه کوچک Zr^{4+} دارد که برای عدد همسایگی ۸ از اکسیژن که معمولاً برای ساختار فلوریتی مورد نیاز است، مطلوب نیست بنابراین شبکه کاتیونی تحت کرنش قرار گرفته و تجمع بیش از حد اکسیژن‌ها در فاز تتراگونال وجود دارد. دوپانت‌های چهار ظرفیتی مانند سریا، فازهای تتراگونال یا مکعبی زیرکونیا را پایدار می‌کند. در شبکه کاتیونی یون Ce^{4+} بدون آنکه جای خالی اکسیژنی ایجاد کند جانشین Zr^{4+} می‌شود، چرا که هر دو یون، چهار ظرفیتی هستند. تصور می‌شود که پایدارسازی به علت انبساط و بزرگ شدن شبکه کاتیونی است که بوسیله یون‌های بزرگ‌تر Ce^{4+} انجام شده است. این عامل می‌تواند تتراگونالیت را کاهش داده و عدد همسایگی را به ۸ افزایش دهد و به این ترتیب انرژی کرنش شبکه کاتیونی را کاهش دهد و فاز تتراگونال را در دمای اتاق پایدار کند [۳۱ و ۱۲]. در

¹¹ Garvie

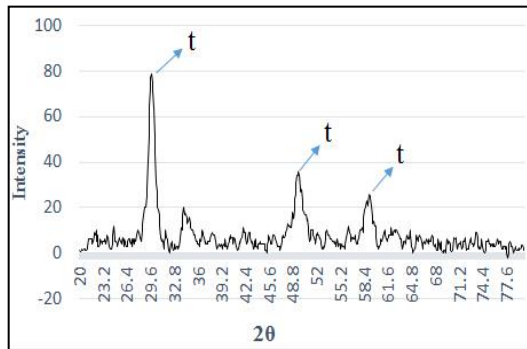
جدول ۲. ترکیب نمونه‌های آماده‌شده برای بررسی ساختار فازی پس از عملیات حرارتی.

مقدار فاز منوکلیک	تراگونالیت	اندازه بلور nm	CeO ₂ % mol	Sc ₂ O ₃ % mol	
۱/۱۶۸٪	۱/۰۰۸۱	۱۵±۲	۲۰٪	-	S1
-	۱/۰۰۶۵	۲۰±۵	۲۰٪	۳/۶٪	S2
-	۱/۰۰۶۴	۱۸±۲	۲۰٪	۴/۸٪	S3
-	۱/۰۰۵۶	۲۴±۶	۲۰٪	۵/۶۳٪	S4
-	۱/۰۰۵۴	۲۵±۷	۲۰٪	۶/۳۱٪	S5
-	۱/۰۰۵۰	۲۱±۵	۲۰٪	۸٪	S6
۴/۸۴٪	-	-	-	-	YSZ

شکل (۴) برای محدوده زاویه 20 برابر ۷۲-۷۵ درجه و با توجه به فرمول (۴) مقدار تراگونالیت برای ترکیب‌های حاوی مقادیر مختلف پایدارکننده Sc₂O₃، در جدول (۲) گزارش شده است. عدد گزارش شده برای همه نمونه‌ها در بازه زاویه‌ای فوق، مربوط به فاز تراگونال غیرقابل استحاله است. مقادیر محاسبه شده در جدول (۲) کاهش تراگونالیت را با افزایش مقدار Sc₂O₃ دوپ شده در شبکه زیرکونیا نشان می‌دهد. این کاهش در تراگونالیت در تحلیل نقش Sc₂O₃ در رابطه با تراگونالیت سیستم، باید توجه داشت که پارامتر شبکه در محلول جامد زیرکونیایی مکعبی و تراگونال عموماً رابطه خوبی با شعاع یونی و ظرفیت کاتیون‌های پایدارکننده دارد، برای مثال در سیستم Sc₂O₃-ZrO₂ پارامتر شبکه کاهش پیدا می‌کند حال آنکه در

زیرکونیا دارند، تشکیل می‌شود. بنابراین غلظت بالاتر جاهای خالی اکسیژنی در فاز t' باعث می‌شود که این فاز در برابر استحاله تراگونال به منوکلیک تحت تنش‌های مکانیکی پایدارتر باشد. با افزایش غلظت اکسیدهای پایدارکننده، مقدار فاز t استحاله‌پذیر بطور یکنواخت کاهش پیدا می‌کند [۳۴]. تراگونالیت فاکتور مهمی در پایداری فاز تراگونال است و در سیستم‌های ترکیبی مانند M₂O₃-ZrO₂ که M برابر با Y و یا عناصر خاکی کمیاب است، تراگونالیت مستقل از نوع دوپانت بوده و به غلظت آن وابسته است. اما در مواردی که M برابر با Sc باشد این قاعده کمی فرق می‌کند و با افزایش غلظت Sc، کاهش تراگونالیت بیشتری نسبت به مقدار غلظت مشابه در Y و دیگر عناصر خاکی کمیاب مشاهده می‌شود [۳۵]. فاز تراگونال استحاله ناپذیر t' و فاز تراگونال استحاله پذیر t بوسیله تراگونالیت از یکدیگر متمایز می‌شوند، تراگونالیت از ۱/۰۰۰ تا ۱/۰۱۲ معرف فاز t' و از ۱/۰۱۲ تا ۱/۰۲۵ معرف فاز t است [۳۰] مقاومت فاز t' در برابر استحاله به سمت m به مقدار تراگونالیت کوچک‌تر آن نسبت داده می‌شود [۱۲]. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس در شکل (۴) برای محدوده زاویه 20 برابر ۷۲-۷۵ درجه و با توجه به فرمول (۴) مقدار تراگونالیت برای ترکیب‌های حاوی مقادیر مختلف پایدارکننده Sc₂O₃، در جدول (۲) گزارش شده است. عدد گزارش شده برای همه نمونه‌ها در بازه زاویه‌ای فوق، مربوط به فاز تراگونال غیرقابل استحاله است. مقادیر محاسبه شده در جدول (۲) کاهش تراگونالیت را با افزایش مقدار Sc₂O₃ دوپ شده در شبکه زیرکونیا نشان می‌دهد. این کاهش در تراگونالیت نشان از افزایش جای خالی اکسیژنی در ترکیب‌های ScCeSZ دارد. در دمای ثابت اتاق، تراگونالیت بوسیله ایجاد جاهای خالی اکسیژنی کاهش می‌یابد و در نتیجه افزایش غلظت دوپانت‌ها با کاتیون‌های سه ظرفیتی، می‌تواند منجر به کاهش این پارامتر شود [۱۲].

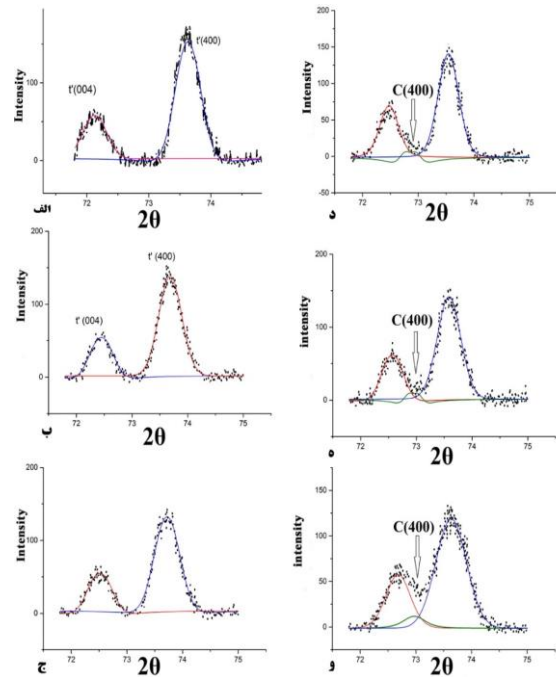
زیرکونیای کاملاً پایدارسازی شده و نه زیرکونیای جزئی پایدار شده در پوشش‌های سد حرارتی بدست خواهد آمد. با توجه به اینکه غلظت مولی اسکاندیا و سریا در این تحقیق به ترتیب کمتر از ۱۰٪ و ۵۰٪ است، در هیچ کدام از ترکیب‌ها، فاز مکعبی، کاملاً پایدار نخواهد بود و لذا می‌توان فازهای t' و c را در کنار همدیگر داشت. از نتایج به دست آمده در شکل (۴) مطالب گفته شده قابل تایید است. نکته مهم دیگر برای انتخاب بهترین ترکیب، عملکرد ترکیب‌ها در سیکل‌های حرارتی است، هر چند که پوشش‌های کاملاً پایدار شده پایداری حرارتی را بهبود می‌دهند اما در آزمایش مقاومت به سیکل‌های حرارتی عملکرد ضعیفی دارند [۱۲]. ترکیب‌هایی که در جدول (۲) با علایم S4، S5، S6 و در شکل (۴) با حروف (د، ه، و) مشخص شده است، تتراگونالیته کوچک‌تر و مقاومت بیشتری نسبت به استحاله مارتنزیتی به فاز



شکل ۵. الگوی XRD از نانو پودر سنتز شده در مقیاس بالا.

منوکلنیک دارند بنابراین نیاز به پایداری حرارتی را کاملاً مرتفع می‌کنند. با این حال از آنجایی که الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها، پیک مربوط به فاز مکعبی را نشان می‌دهد و حضور این فاز باعث ضعف در مقاومت به شوک حرارتی آن‌ها می‌شود، لذا ترکیب S3 با ۴/۷۸ درصد مولی Sc_2O_3 و تتراگونالیته برابر ۱/۰۰۶۴ بدون دارا بودن فاز مکعبی، بعنوان جایگزینی مناسب برای YSZ

سیستم ترکیبی مانند $In_2O_3-ZrO_2$ این پارامتر ثابت می‌ماند [۳۵]. در شکل (۴) پیک مربوط به فاز



شکل ۴. نمودار XRD با سرعت پایین برای نمونه‌های عملیات

حرارتی شده $1400^\circ C$ در محدوده زاویه $72^\circ - 75^\circ$ الف: CSZ،

ب: 3.6ScCeSZ، ج: 4.78ScCeSZ، د: 5.63ScCeSZ،

ه: 6.31ScCeSZ، و: 8ScCeSZ.

مکعبی در حال ظاهر شدن بوده و به تبع آن در جدول (۲) تتراگونالیته در نمونه‌های ۴، ۵ و ۶ در حال کاهش است، چراکه موقعیت پیک‌ها، تابعی از غلظت یون پایدارکننده است که با تغییر پارامتر شبکه، سبب تغییر موقعیت پیک‌ها و مقدار تتراگونالیته می‌شود. بر اساس نمودارهای فازی استاندارد، با اضافه کردن ۱۸ درصد مولی ایتریا، یا بیش از ۱۰ درصد مولی اسکاندیا و یا بالای ۵۰ درصد مولی سریا، می‌توان زیرکونیا را در فاز مکعبی پایدار کرد و پارامتر تتراگونالیته را از بین برد [۳۵]؛ که در این صورت

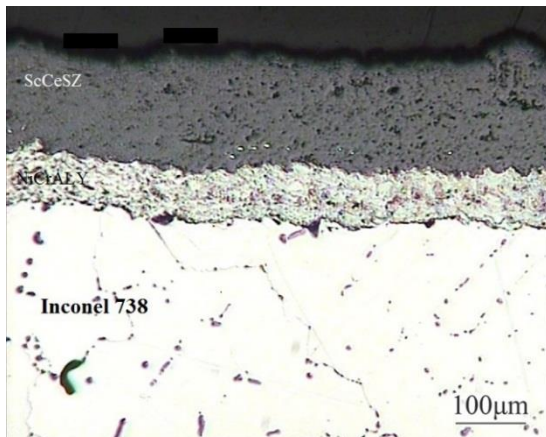
معمولی انتخاب و معرفی می‌شود.

میکرو ساختار پوشش‌های نانو ساختار اعمالی با پلاسما

اسپری

در شکل (۷) تصویر پوشش اعمال شده سد حرارتی نانو ساختار 4.78ScCeSZ به همراه یک پوشش واسطه فلزی NiCrAlY روی زیر لایه‌ای از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود پوشش 4.78ScCeSZ اتصال خوبی به پوشش واسطه فلزی داشته و پیوند مناسبی بین لایه‌ها ایجاد شده است.

در شکل‌های FE-SEM به دست آمده از سطح مقطع پوشش، دانه‌های ذوب نشده نانو ساختار و همچنین برخی میکرو و نانو دانه‌های هم‌محور در مرز بین اسپلت‌ها قابل مشاهده است؛ ساختار مرزی اسپلت‌ها بیشتر توسط



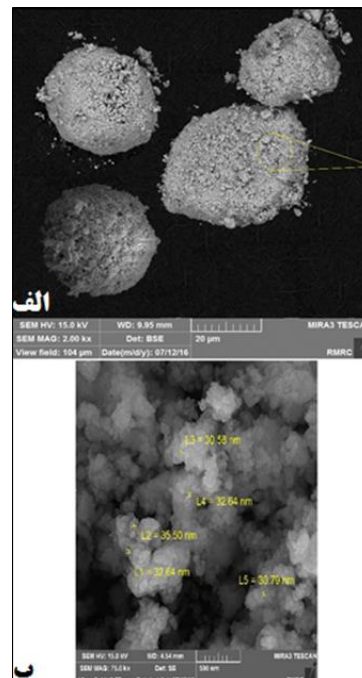
شکل ۷. تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش سد حرارتی نانو ساختار 4.78ScCeSZ.

نواحی نانومقیاس پودر، قطع شده است. وجود نانو ساختارها در ریزساختار پوشش سبب کاهش میکرو حفرات و میکرو ترک‌ها در مقایسه با پوشش‌های معمولی می‌شود. نواحی نانومقیاس شامل کسر حجمی بزرگی از تخلخل‌های نانومقیاس در محدوده اندازه چند ده تا چند صد نانومتر هستند. این ساختار متخلخل می‌تواند ظرفیت عایق حرارتی را نسبت به پوشش‌های معمولی افزایش دهد [۳۷]. علاوه بر این همانطور که در شکل (۸) نشان

سنتز و گرانول سازی نانو پودر 4.78ScCeSZ

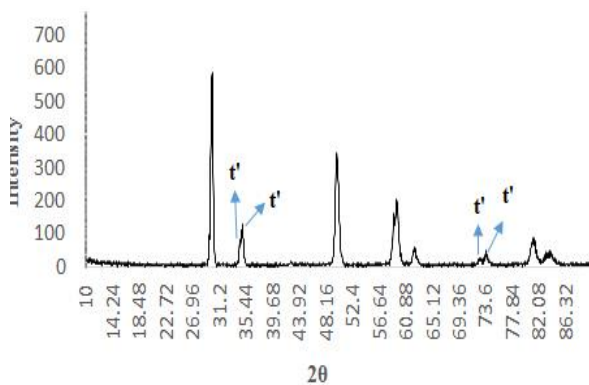
نتایج آزمایش XRD از نانو پودر سنتز شده و سپس کلسینه شده با مشخصات مذکور در شکل (۵) نشان داده شده است. همانند سنتز در مقیاس آزمایشگاهی، فاز تتراگونال برای نانو کریستال‌های ScCeSZ به دست آمده و هیچ تجزیه فازی در آن رخ نداده و اندازه بلور نیز با حالت آزمایشگاهی تفاوت چندانی نداشته است.

شکل (۶) تصویر گرانول‌های کروی و نیمه کروی را بعد از فرآیند خشک‌کن پاششی نشان می‌دهد. بر اساس اندازه گیری‌های انجام گرفته میانگین اندازه ذرات گرانول شده برابر $75 \mu\text{m}$ ، چگالی ظاهری برابر $1/1 \text{ g/cm}^3$ و جریان پذیری برابر 0.4 g/s به دست آمد که بر طبق داده‌های مورد نیاز برای اعمال پوشش‌های سد حرارتی به روش پلاسما اسپری (APS) مقادیر مناسبی است [۳۶].



شکل ۶. تصویر FE-SEM از ذرات کروی و نیمه کروی حاصل از فرآیند خشک‌کن پاششی بعد از کلسیناسیون. الف: بزرگنمایی ۲ k، ب: بزرگنمایی ۷۵ k.

زمانی که قطرات مذاب، در حین پرواز تا سطح زیرلایه، تحت نیروی سرد شدن در هوا قرار می‌گیرند، سریع سرد شده و مقدار زیادی از جاهای خالی اکسیژنی در دمای بالا، داخل آن‌ها شکل گرفته که تمایل دارند در دمای اتاق باقی بمانند و استحاله فازی تتراگونال به منوکلنیک را سرکوب کنند. با اینحال اگر سرد شدن در نرخ پایین، صورت بگیرد میزان جاهای خالی اکسیژنی کاهش یافته و احتمال استحاله فازی تتراگونال به منوکلنیک افزایش می‌یابد [۳۹] که باعث ترویج تنش‌های فشاری در حین ساخت پوشش می‌شود. با مراجعه به نتایج بدست آمده از الگوی XRD در شکل (۹) به نظر می‌رسد فرآیند ساخت پوشش از این پدیده مخرب مصون بوده و تنها فاز t' در ساختار شکل گرفته است.



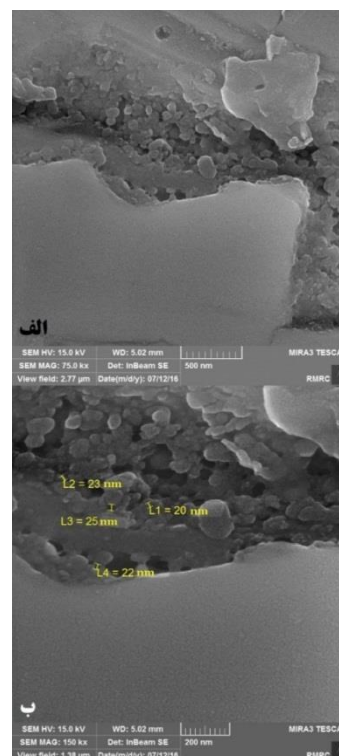
شکل ۹. آزمون XRD از سطح فوقانی پوشش 4.78ScCeSZ بعد از فرآیند پاشش حرارتی در هوا.

تصویر نمونه‌ها پس از آزمایش شوک حرارتی در شکل (۱۰) نشان داده شده است. ابتدا شروع ترک و تخریب پوشش از لبه‌های نمونه اتفاق افتاده، بعد از آن به سمت نواحی مجاور انتشار پیدا می‌کند و بعد از ۱۲۲ سیکل حرارتی حدود ۱۰ درصد از سطح پوشش از بین می‌رود. شروع ترک و تخریب از لبه‌ها به علت تمرکز حرارتی و شرایط گرم و سرد شدن شدیدی است که لبه‌ها با آن مواجه بوده و سبب می‌شود که تنش‌های حرارتی شدیدی در لبه‌ها بوجود آید [۳۷]. پایدار باقی ماندن فاز t'

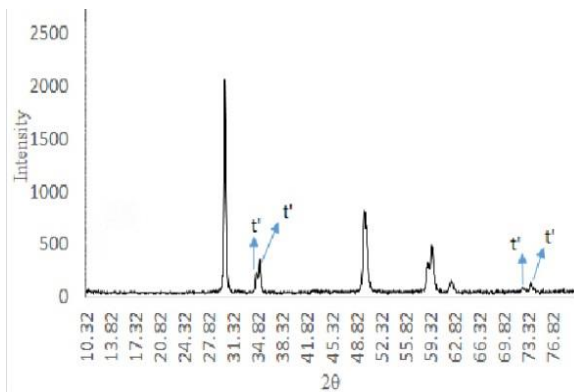
داده شده، در پوشش‌های نانوساختار، ساختار مرزی اسپلت‌ها بیشتر توسط نواحی نانومقیاس پودر، قطع شده است؛ بنابراین انتشار ترک‌ها از طریق مرز اسپلت‌ها متوقف شده و یا بعد از مواجه شدن با نواحی نانومقیاس منحرف می‌شوند [۳۸].

بررسی پایداری حرارتی پس از آزمایش شوک حرارتی پوشش سد حرارتی نانوساختار 4.78ScCeSZ

شکل (۹) الگوی XRD از سطح فوقانی پوشش 4.78ScCeSZ بعد از فرآیند پاشش حرارتی در هوا را نشان می‌دهد. بر طبق نتایج حاصل شده از XRD تنها فاز t' در پوشش اسپری شده قابل مشاهده است و هیچ اثری از فازهای سریا و اسکاندیا دیده نمی‌شود که نشان دهنده پایداری پوشش 4.78ScCeSZ بعد از فرآیند پاشش حرارتی در هوا است.



شکل ۸. سطح مقطع پوشش نانو ساختار 4.78ScCeSZ اعمال شده با پلاسما اسپری. الف: بزرگنمایی ۷۵ k؛ ب: بزرگنمایی ۱۵۰ k.

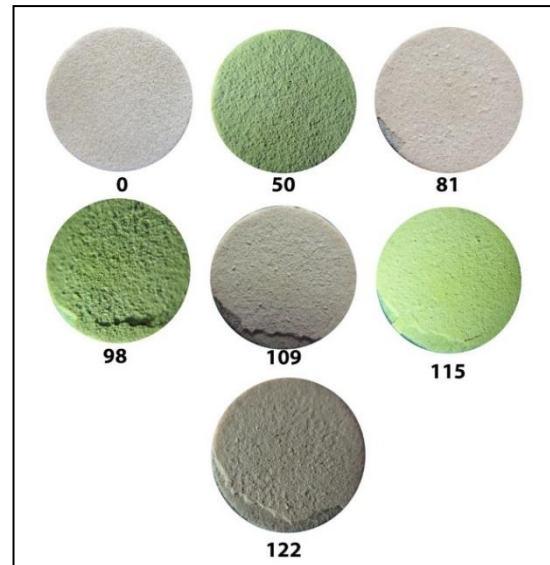


شکل ۱۱. آزمون تفرق اشعه ایکس از ناحیه جدا شده از پوشش 4.78ScCeSZ

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ترکیبات نانو ساختار ScCeSZ حاوی ۲۰ درصد مولی CeO_2 و بین ۳/۶ تا ۸ درصد مولی Sc_2O_3 در دمای $1400^\circ C$ برای ۲۵ ساعت عملیات حرارتی شده و پایداری فازی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. وجود فاز تتراگونال استحاله ناپذیر در هر ۶ ترکیب به اثبات رسید. مقدار فاز منوکلینیک برای YSZ نانو ساختار ۴/۸ درصد، برای CSZ ۱/۶ درصد و برای ترکیبات ScCeSZ چیزی مشاهده نشد. CeO_2 با کاهش اندازه بلور، استحاله تتراگونال به منوکلینیک را به تعویق می‌اندازد. Sc_2O_3 با افزایش جاهای خالی اکسیژنی مقدار تتراگونالیت را کاهش داده و پایداری حرارتی را افزایش می‌دهد. نتایج نشان داد که مقادیر بالایی از Sc_2O_3 دوپ شده در شبکه زیرکونیا، منجر به تشویق فاز مکعبی در ساختار شده که می‌تواند عملکرد حرارتی آن را تضعیف کند. نتایج آنالیز ریزساختاری پوشش‌های ترکیب فوق نیز نشان داد که این پوشش‌ها از پایداری مناسبی برخوردار بوده و حتی پس از ۱۲۲ سیکل حرارتی در دمای $1000^\circ C$ ردپایی از فاز استحاله یافته در آنها مشاهده نمی‌شود. بنابراین ترکیب با ۴/۷۸ درصد مولی Sc_2O_3 با تتراگونالیت ۱/۰۰۶۴ بدون حضور فاز مکعبی بعنوان ترکیب بهینه به لحاظ عملکرد حرارتی بوده و دارای پتانسیل مناسبی جهت جایگزینی با YSZ معمولی می‌تواند معرفی شود.

در حین فرآیند پوشش‌دهی پلاسما اسپری، نشان می‌دهد که ساختار فازی پوشش 4.78ScCeSZ بسیار پایدار است؛ اما بعد از مدت طولانی اعمال سیکل حرارتی، ممکن است فاز t' فرا پایدار بوسیله نفوذ



شکل ۱۰. تصاویر با دوربین دیجیتال از مراحل رشد ترک در سطح نمونه تحت شوک حرارتی قرار گرفته در $1000^\circ C$.

تتراگونال t تبدیل شود و در ادامه احتمال تبدیل فاز t به فاز m (منوکلینیک) وجود دارد، که تغییرات حجمی ۴ تا ۵ درصد این استحاله سبب ایجاد تنش و تخریب پوشش می‌شود [۳۷ و ۴۰]؛ اما نتیجه آزمایش XRD در شکل (۱۱) که از ناحیه جدا شده پوشش گرفته شده، نشان می‌دهد که 4.78ScCeSZ فقط شامل فاز t' است و هیچ‌گونه استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک رخ نداده است. بنابراین در این پژوهش تنش‌های حاصل از استحاله فازی هیچ سهمی در تخریب پوشش سد حرارتی ندارند.

مراجع

13. G. D. Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, L. Tapfer, *Structure and thermal properties of heat treated plasma sprayed ceria–yttria co-stabilized zirconia coatings*. *Ceramics International* 36(2010)961-968.
14. R. L. Jones and D. Mess, *Improved tetragonal phase stability at 1400 °C with scandia, yttria-stabilized zirconia*, *Surface and coatings technology*, 86(1996)94-101.
15. R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala and V.A. Patel, *The System Zirconia-Scandia*. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(1977)399-403.
16. T.S. Sheu, J. Xu and T.Y. Tien, *Phase Relationships in the $ZrO_2Sc_2O_3$ and $ZrO_2In_2O_3$ Systems*, *Journal of the American Ceramic Society* 76(1993)2027-2032.
17. M. Leoni, R. L. Jones and P. Scardi, *Phase stability of scandia–yttria-stabilized zirconia TBCs*, *Surface and coatings technology*, 108(1998)107-113.
18. H. Liu, S. Li, Q. Li and Y. Li, *Investigation on the phase stability, sintering and thermal conductivity of Sc_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 for thermal barrier coating application*, *Materials and Design*, 31.6(2010)2972-2977.
19. M. R. Loghman-Estarki, R. Shoja-Razavi, H. Edris, M. Pourbafrany, H. Jamali and R. Ghasemi, *Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment*, *Ceramics International*, 40(2014)1405-1414.
20. C.H. Lee, H.K. Kim, H.S. Choi and H.S. Ahn, *Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating*, *Surface and Coatings Technology*, 124(2000)1–12.
21. H. P. Dasari, J. S. Ahn, K. Ahn, S. Y. Park, J. Hong and H. Kim, *Synthesis, sintering and conductivity behavior of ceria-doped Scandia-stabilized zirconia*, *Solid State Ionics*, 263(2014)103–109.
22. C. N. S. Kumar and R. Bauri, *Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(2014)642-650.
23. G.H Stout and L.H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, *New York*, John Wiley and Sons, 2nd edition, 1989.
24. J. R. Brandon and R. Taylor, *Phase stability of zirconia-based thermal barrier*
1. L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons Ltd, Ed 2, (2008).
2. Y. Wang, G. Sayre, *Commercial thermal barrier coatings with a double-layer bond coat on turbine vanes and the process repeatability*, *Surface & Coatings Technology*, 203 (2009) 2186–2192.
3. X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*, *Journal of European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10.
4. M. Loghman-Estarki, R. Shoja-Razavi, H. Edris, *Synthesis and Thermal Stability of Nontransformable Tetragonal $(ZrO_2)_{0.96}(REO_{1.5})_{0.04}$ ($RE=Sc^{3+}, Y^{3+}$) Nanocrystals*, *Defect and Diffusion Forum*, 334-335 (2013) 60-64.
5. D. Zhu, R. Miller, *Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings*, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (2004) 86-94.
6. H. Fang, T. Wan, W. Shi and M. Zhang, *Design and synthesis of large-pore p6mm mesoporous zirconia thin films templated by a novel block copolymer*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2007)1657–1661.
7. A. Bennett, *Properties of thermal barrier coatings*. *Materials Science and Technology*, 2(1986)257–261.
8. J. Wilden and A. Wank. *Application study on ceria based thermal barrier coatings*, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32(2001)654-659.
9. J. R. Brandon and R. Taylor, *Phase-stability of zirconia-based thermal barrier coatings. 2. Zirconia ceria alloys*. *Surface and Coatings Technology* 46(1991)91–101.
10. F.M. Pitek and C.G. Levi, *Opportunities for TBCs in the ZrO_2 – $YO_{1.5}$ – $TaO_{2.5}$ system*, *Surface and Coatings Technology*, 201(2007)6044–50.
11. R.L. Jones, F.R. Richard and M. Derek, *Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 82(1996)70-76.
12. S.A. Tsipas, *Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings*, *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2010)61-72.

36. M. R. Loghman-Estarki, H. Edris, R. Shoja-Razavi, H. Jamali, R. Ghasemi, M. Pourbafrany, M. Erfanmanesh and M. Ramezani, *Spray drying of nanometric SYSZ powders to obtain plasma sprayable nanostructured granules*, *Ceramics International*, 39(2013)9447–9457.
37. M. R. Loghman-Estarki, R. Shoja-Razavi, H. Edris, M. Pourbafrany, H. Jamali and R. Ghasemi, *Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment*, *Ceramics International*, 40(2014)1405–1414.
38. K. Kokini, J. DeJonge, S. Rangaraj and B. Beardsley, *Thermal shock of functionally graded thermal barrier coatings with similar thermal resistance*, *Surface and Coatings Technology*, 154(2002)223–231.
39. G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta and M. Schioppa, *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*, *Ceramics International*, 36(2010)2273–2280.
40. M. Nejati, M.R. Rahimipour, I. Mobasherpour and A.H. Pakseresht, *Microstructural analysis and thermal shock behavior of plasma sprayed ceria-stabilized zirconia thermal barrier coatings with micro and Nano Al_2O_3 as a third layer*, *Surface and Coatings Technology*, 282(2015)129-138.
- coatings Part I. Zirconia—yttria alloys*, *Surface and Coatings Technology*, 46(1991)75-90.
25. M.R Loghman-Estarki, M. Hajzadeh-Oghaz, H. Edris and R. Shoja Razavi, *Comparative studies on synthesis of nano crystalline Sc_2O_3 - Y_2O_3 doped zirconia (SYDZ) and YSZ solid solution via modified and classic Pechini method*, *CrystEngComm*, 15(2013)5898-5909.
26. ASTM B0212-99, *Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall flowmeter funnel*; 2004.
27. ASTM B213–03, *Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders*, 2004.
28. A. Cahit, K. Ogawa, A. Turk and I. Ozdemir, *Thermal shock and cycling behavior of thermal barrier coatings (TBCs) used in gas turbines*. *Progress in Gas Turbine Performance*, Scitus Academics LLC, 2013, 237-260.
29. G.C.C. Costa and R. Muccillo, *Comparative studies on properties of scandia-stabilized zirconia synthesized by the polymeric precursor and the polyacrylamide techniques*, *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2010)474–479.
30. C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart and A. Barnab, *Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route*, *Journal of Alloys and Compounds*, 452(2008)377–383.
31. P. Li, I.W. Chen and J. E. Penner-Hahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants*, *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1994)1281-88.
32. R.C. Garvie, *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*, *Journal of Physical Chemistry*, 82(1978)218-224.
33. K. Haberko, R. Pampuch, *Influence of Ytria Content on Phase Composition and Mechanical Properties of Y-PSZ*, *Ceramics International*, 11(1985)151.
34. R. Pampuch, *Proceed. 1st Yougoslav Symposium on Ceramics*, Beograd, Srpsko Kemijsko Druzstvo, (1981) 3.
35. T.S Sheu, T.Y. Tien and I.W. Chen, *Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems*, *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1992)1108-1116.