

بهبود رفتار دما بالای پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی مرسوم به کمک

پایدار کننده‌ی اکسید سریم

احمد کیوانی، علی زارعی نژاد

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

میلاد بهامیریان

پژوهشکده‌ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

ضیاء والفی

مرکز آموزشی تحقیقاتی مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۹/۲۵ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۷/۱۴)

چکیده

پوشش‌های سد حرارتی به‌عنوان یکی از پوشش‌های دما بالا، به‌طور گسترده‌ای به‌منظور بهبود عملکرد پره‌ی موتورهای توربینی و به‌ویژه توربین‌های گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از این پژوهش بررسی خواص ترمومکانیکی، مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون دما بالای پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی مرسوم و بهبود عملکرد آن‌ها با استفاده از افزودن پایدار کننده‌ی سریم به ترکیب است. برای این‌منظور، پوشش‌های CoNiCrAlY/YSZ و CoNiCrAlY/CYSZ بر روی زیرلایه‌هایی از جنس IN738LC توسط روش پاشش پلاسمای اتمسفری اعمال شدند. رفتار ترمومکانیکی پوشش‌ها توسط اندازه‌گیری انبساط حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون پوشش‌ها به روش کوره‌ای، در دماهای 1050°C و 1100°C با سیکل‌های ۴ ساعته، با و بدون اعمال مخلوط نمک خورنده‌ی $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که پوشش CYSZ دارای ضریب انبساط حرارتی بالاتری نسبت به پوشش YSZ است. همچنین بررسی‌های ریزساختاری و فازی پوشش‌ها به‌وسیله‌ی آنالیزهای SEM/EDS و XRD قبل و بعد از آزمون‌های خوردگی داغ و اکسیداسیون نشان دهنده‌ی مقاومت بهتر پوشش CYSZ در مقایسه با پوشش YSZ است. واژه‌های کلیدی: پوشش‌های سد حرارتی، پاشش پلاسمای اتمسفری، خوردگی داغ، اکسیداسیون دما بالا، انبساط حرارتی.

Improvement of High Temperature Behavior of Conventional Zirconia Thermal Barrier Coatings by Cerium Oxide Stabilizer

Ahmad Keyvani, Ali Zareinejad

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

Milad Bahamirian

Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Zia Valefi

Research Center Metallic Materials, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

(Received 16 December 2017, accepted 6 October 2018)

Abstract

Thermal barrier coatings (TBCs) as one of the high temperature coatings are widely used to improve the performance of the blades of turbine engines and in particular gas turbines. The purpose of this study was to investigate the thermo-mechanical properties, hot corrosion resistance and high temperature oxidation of conventional zirconia TBC coatings and improve their performance by adding cerium oxide stabilizer to the compound. For this purpose, CoNiCrAlY/YSZ and CoNiCrAlY/CYSZ coatings were applied to substrates of IN738LC by atmospheric plasma spraying. Thermomechanical behavior of the coatings was investigated by measuring the thermal expansion of the coatings. Hot corrosion behavior and oxidation of the coatings by furnace method were investigated at 1050°C and 1100°C with 4-hour cycles, with and without the applied of a mixture of corrosive salts ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$). The results showed that CYSZ coating has a higher thermal expansion coefficient than YSZ coating. Microstructural and phase studies of coatings by SEM/EDS and XRD analysis before and after hot corrosion and oxidation tests showed better resistance to CYSZ coating than YSZ coatings.

Keywords: Thermal barrier coatings, Atmospheric plasma spray, Hot corrosion, High temperature oxidation, Thermal expansion.

E-mail of Corresponding author: akeyvani@ut.ac.ir.

مقدمه

پوشش‌های سد حرارتی^۱ مواد پیشرفته‌ای هستند که معمولاً در پره‌ی توربین‌های گازی برای جلوگیری از اثرات مخرب حرارت به زیرلایه‌ی فلزی و همچنین جلوگیری از افزایش دمای زیرلایه در اثر افزایش دمای محفظه‌ی احتراق با هدف افزایش راندمان موتور، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۴]. خواص مکانیکی مناسب و همچنین مقاومت شیمیایی در دمای بالا دو چالش مهم برای طراحی پره‌های موتورهای توربینی به‌ویژه توربین‌های گازی تولید الکتریسیته هستند [۵، ۶]. ایجاد همزمان این دو خاصیت در یک ماده مقدر نبوده و استفاده از سوپرآلیاژهای پایه نیکل به‌ویژه IN738LC با هدف ایجاد خواص مکانیکی و پوشش‌های سد حرارتی با هدف افزایش مقاومت شیمیایی در دمای کاری راه حل پیشنهادی در این زمینه است [۶]. پوشش‌های سد حرارتی معمولاً از یک لایه‌ی میانی^۲ با ترکیب $MCrAlY$ (M) می‌تواند نیکل، کبالت یا ترکیبی از این عناصر باشد) و یک لایه‌ی بالایی^۳ از جنس زیرکونیای پایدار شده با ایتریا^۴ که توسط روش‌های پاشش پلاسمایی از جمله پاشش پلاسمای اتمسفری^۵ اعمال می‌شوند، تشکیل شده‌اند [۷]. ساختار تشکیل شده در اثر روش پاشش پلاسمای اتمسفری برای لایه‌ی سرامیکی بالایی، ساختاری متخلخل همراه با ترک‌ها و حفره‌های زیاد است. در حین کار و در اثر نفوذ اکسیژن از لایه‌ی سرامیکی به لایه‌ی میانی از یک طرف و از طرف دیگر نفوذ عنصر آلومینیوم از لایه‌ی میانی، لایه‌ای به نام TGO^۶ و از جنس آلفا-آلومینا بر روی لایه‌ی میانی (مابین دو لایه میانی و بالایی) تشکیل می‌شود [۸، ۹]. این لایه از یک طرف موجب

افزایش مقاومت به اکسیداسیون زیرلایه در اثر تشکیل آلفا-آلومینا (با چسبندگی مناسب به لایه‌ی زیرین) شده و از طرفی با رشد آن سبب اعمال تنش به لایه‌ی بالایی و تخریب پوشش خواهد شد. بنابراین ضخامت کنترل شده‌ی این لایه می‌تواند در افزایش عمر پوشش‌های سد حرارتی مؤثر باشد [۸، ۱۰-۱۲]. زیرکونیای خالص دارای سه آلوتروپی منوکلینیک، تتراگونال و مکعبی و همچنین دو استحاله‌ی فازی است که باید به آن توجه کرد [۷]. استحاله‌ی تتراگونال به منوکلینیک در اثر سرد کردن با تغییرات حجمی ۳-۵ درصد همراه بوده که توأم با تخریب است. با اضافه نمودن ترکیباتی نظیر MgO ، CaO و Y_2O_3 به ZrO_2 ساختار کریستالی تتراگونال در تمام درجه حرارت‌ها پایدار بوده و هیچ‌گونه تغییر فازی رخ نمی‌دهد و به زیرکونیای پایدار شده معروف است [۷، ۱۳، ۱۴]. تاکنون ترکیبات متعددی به‌عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها YSZ ، به دلیل داشتن خواص مطلوب‌تر از قبیل هدایت حرارتی کم (در حدود $0.7-2.4$ W/mK)، ضریب انبساط حرارتی بالا (در حدود $10^{-6} K^{-1} \times 10/5-7/5$) و مقاومت به شوک حرارتی مطلوب به‌عنوان بهترین گزینه مطرح بوده است [۷]. در محیط‌های خورنده حاوی اکسیدهای وانادیم و سولفات سدیم (ناشی از واکنش نمک‌ها و رسوب‌های باقی‌مانده سوخت موتور بر روی پره‌های توربین)، YSZ به دلیل واکنش وانادیم با Y_2O_3 به سرعت تخریب می‌شود [۱۵]. افزودن پایدار کننده‌های اسیدی‌تر مانند سریا (CeO_2) به‌منظور مقاومت بیشتر در مقابل واکنش‌های شیمیایی باعث پایداری بیشتر پوشش زیرکونیا خواهد شد. استفاده از سریا به عنوان پایدار کننده، باعث ایجاد ضریب انبساط حرارتی بالاتر و هدایت حرارتی کمتری نسبت به YSZ شده و گمان می‌رود افزودن CeO_2 به ترکیب پوشش YSZ در بهبود عمر سیکل حرارتی مؤثر باشد [۱۴، ۱۶-۲۰]. در زمینه‌ی بهبود ترکیب شیمیایی نیز ملاحظه شده است که پوشش زیرکونیای پایدار شده با

¹ Thermal Barrier Coatings (TBCs)

² Bond Coat (BC)

³ Top Coat (TC)

⁴ Yttria Stabilized Zirconia (YSZ - ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3)

⁵ Atmospheric Plasma Spray (APS)

⁶ Thermally Grown Oxide (TGO)

جدول ۱. مشخصات سوپرآلیاژ اینکونل (IN738LC).

| Wt% | ترکیب | Wt% | ترکیب |
|-------|-------|------|-------|
| ۰/۸ | Ti | ۷۴ | Ni |
| ۰/۰۵ | C | ۱۴/۵ | Cr |
| ۰/۰۱۲ | B | ۴/۲ | Mo |
| ۰/۱ | Zr | ۶/۳ | Al |

نمونه‌ها به صورت دیسکی شکل و به قطر ۲۵ mm و به ضخامت ۱۰ mm آماده شدند. پودرهای مورد استفاده برای لایه‌ی میانی و بالایی به ترتیب پودرهای میکرونی با کد تجارتي Amdry 9951 (CoNiCrAlY)، Metco 204NS-G (YSZ) و Metco 205NS (CYSZ) انتخاب شدند که در شکل ۱ تصویر SEM آن‌ها ارائه شده است. پوشش‌دهی توسط سیستم پاشش پلاسمایی APS مجهز به تفنگ Metco F4 انجام شد. سطح نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی توسط ذرات آلومینا با دانه‌بندی ۸۰-۵۰ mesh و تحت فشار ۴۰-۵۰ psi تحت عملیات سندبلاست قرار گرفته و اکسیدهای سطحی زدوده شده سپس سطح نمونه‌ها توسط ماده‌ی تمیزکننده متیل اتیل کتان تمیز شده و چربی‌گیری توسط بخار تری‌کلر اتیلن انجام و پس از شستشو در دمای °F ۱۵۰-۲۰۰ پیش‌گرم شدند و درنهایت بر روی نمونه‌ها پوشش‌های CoNiCrAlY/YSZ و CoNiCrAlY/CYSZ به ضخامت تقریبی ۱۰۰ میکرون برای لایه‌ی میانی و ۳۵۰ میکرون برای لایه‌ی بالایی با استفاده از پارامترهای گزارش شده در جدول ۲ اعمال شدند که توسط سایر محققین نیز ارائه شده است [۸، ۱۳ و ۱۴].

سریاً از نظر پایداری در دمای بالا، مقاومت به تنش‌های مکانیکی و از نظر خواص عایق حرارتی در شرایط بالاتری نسبت به پوشش YSZ قرار دارد [۱۳]. تحقیقات نشان داده است که پوشش CYSZ جهت محیط خوردگی داغ مقاومت بهتری نسبت به پوشش YSZ دارد. در صورت استفاده از پوشش CYSZ، استحاله‌ی منوکلینیک لایه‌ی زیرکونیا و آسیب دیدن سطح تا حد زیادی کند شده و به تأخیر می‌افتد، در نتیجه بعد از آزمایش‌های ترکیبی (آزمایش‌های خوردگی داغ ترکیب شده با شوک حرارتی) در داخل لایه‌ی زیرکونیا، ترک‌های قابل مشاهده تشکیل نمی‌شود. به نظر می‌رسد که به دلیل اسیدپایه قوی و مقدار بالای CeO_2 (۲۵ درصد وزنی)، پوشش CYSZ می‌تواند یک پایداری قوی در فاز تتراگونال ایجاد کند که نتیجه‌ی آن مقاومت به خوردگی داغ بهتر از پوشش YSZ می‌باشد. این نتیجه می‌تواند با توجه به اینکه CeO_2 مقاومت بیشتری در برابر حمله‌های شیمیایی نمک‌هایی چون سولفات‌ها و وانادات‌ها دارد، تأیید شود [۸، ۱۳، ۱۴، ۱۷]. با توجه به خواص مطرح شده، به نظر می‌رسد پوشش CYSZ خواص ترمومکانیکی بهتری نیز نسبت به پوشش YSZ داشته باشد.

هدف از انجام پژوهش این است که با تغییر دادن ترکیب و استفاده از CYSZ به جای YSZ بتوان باعث افزایش مقاومت به خوردگی داغ، اکسیداسیون و همچنین بهبود خواص ترمومکانیکی پوشش‌های TBC مرسوم شد.

روش تحقیق

سوپر آلیاژ پایه‌ی نیکل (IN-738LC) به‌عنوان زیرلایه برای ایجاد پوشش‌های پلازما اسپری انتخاب شد که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

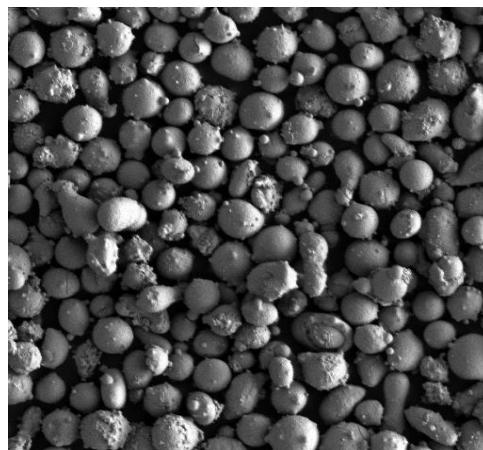
⁷ Ceria Stabilized Zirconia (CYSZ- ZrO_2 -25wt. % CeO_2 -2.5wt. % Y_2O_3)

جدول ۲. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی لایه‌های میانی و بالایی.

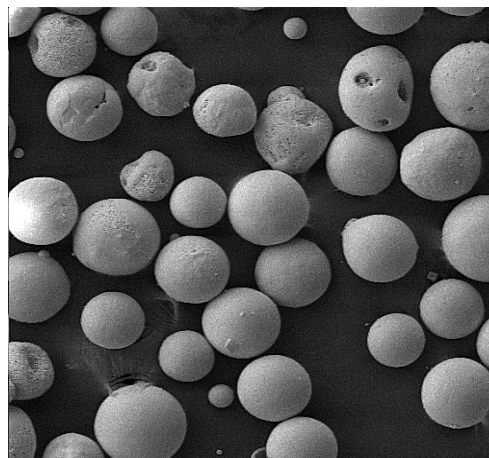
| Parameter | CoNiCrAl Y | YSZ | CYSZ |
|---------------------------------------|---------------|-----|------|
| Current (A) | ۶۰۰ | ۶۵۰ | ۶۰۰ |
| Voltage (V) | ۶۰ | ۷۰ | ۶۰ |
| Primary gas, Ar (l/min) | ۵۵ | ۳۵ | ۵۵ |
| Secondary gas, H ₂ (l/min) | ۹/۵ | ۱۰ | ۱۱ |
| Carrier gas, Ar (l/min) | ۴/۲ | ۳/۵ | ۴/۲ |
| Spray distance (mm) | ۱۴۰ | ۱۲۰ | ۱۴۰ |
| Powder feed rate (g/min) | ۵۰ | ۲۰ | ۵۰ |
| Wheel rotation speed (rpm) | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ |
| Traverse speed (rpm) | ۱ | ۱ | ۱ |

پس از آماده شدن نمونه‌ها، این پوشش‌ها مورد آزمایش اکسیداسیون و خوردگی داغ قرار گرفتند. به این منظور نمونه‌های مورد نظر در یک کوره الکتریکی با اتمسفر هوا قرار دادند سپس کوره روشن شده و بر روی دمای ۱۱۰۰ °C تنظیم شد. نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای مذکور نگهداری شدند سپس کوره خاموش شده و نمونه‌ها در داخل آن سرد شدند. قابل ذکر است که از خارج کردن نمونه‌ها قبل از سرد شدن کامل کوره اجتناب شد تا اثرات شوک حرارتی ایجاد نشود. مدت زمان نگهداری پوشش‌های ایجاد شده در دمای ۱۱۰۰ °C (پس از نشان اولین ترک یا جدایش در لبه‌ی پوشش) یادداشت شده و ریزساختار و ضخامت لایه TGO مورد ارزیابی قرار گرفت.

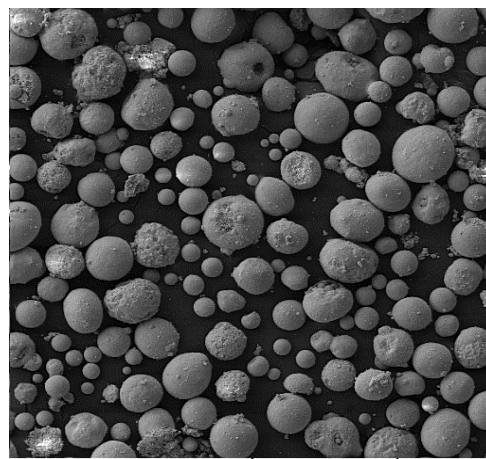
ترکیبات اصلی در فرآیند خوردگی داغ V_2O_5 و Na_2SO_4 هستند. لذا مواد مذکور از نوع خلوص بالا و به صورت پودری با نسبت وزنی ۵۵ درصد V_2O_5 و ۴۵ درصد Na_2SO_4 مخلوط شده و به مقدار 30 mg/cm^2 بر روی سطح نمونه‌ها پخش شدند تا فیلم یکنواختی از ماده‌ی خورنده بر سطح پوشش تشکیل شود. در طی پخش کردن



الف



ب



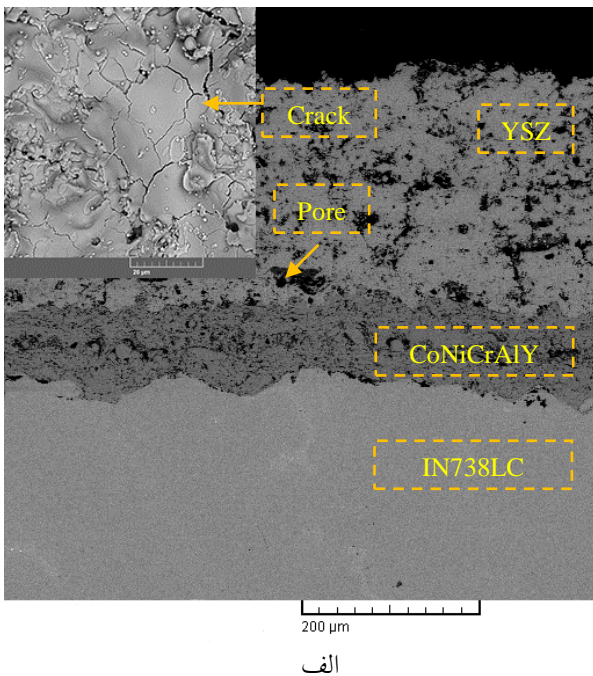
ج

شکل ۱. تصویر SEM از پودر: الف- CoNiCrAlY - ب- YSZ و ج- CYSZ.

انجام هر آزمایش دستگاه توسط نمونه استاندارد کوارتز کالیبره شده و سپس مورد استفاده قرار گرفت. جهت انجام آزمایش از هر نوع پوشش، سه نمونه آزمایش شد. برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS)^۸ و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)^۹ استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار لایه‌های پوشش‌های TBC را نشان می‌دهد. براین اساس پوشش‌های TBC از لایه‌ی میانی CoNiCrAlY و پوشش سرامیکی YSZ و CYSZ با ساختاری لایه‌ای و متخلخل تشکیل شده‌اند که از ویژگی‌های پوشش‌های پلاسما اسپری است و دیگر محققین نیز به آن اشاره کرده‌اند [۲۱].



الف

پودر سعی شد که فاصله‌ی مواد خورنده از لبه‌ی پوشش حدود ۳ mm باشد تا از اثرات خوردگی لبه جلوگیری شود. سپس نمونه‌ها در کوره‌ی الکتریکی با دمای °C ۱۰۵۰ قرار داده شدند (گرم شدن نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای °C ۱۰۵۰ در داخل کوره انجام شد) و بعد از هر ۴ ساعت کوره خاموش و نمونه‌ها بعد از سرد شدن بیرون آورده شده و مورد بازرسی قرار گرفتند و شرایط ظاهری آن‌ها مشاهده شد. بعد از اینکه ترک یا جدایش در لبه‌ی پوشش رخ داد ادامه‌ی آزمایش در مورد نمونه‌ی مربوط متوقف و مدت زمان آزمایش ثبت شد. قابل ذکر است که انتخاب دمای آزمایش و غلظت مواد خورنده به ترتیب براساس شرایط دگرگونی فازی زیرکونیا و انجام یک آزمایش سریع است.

رفتار ترمومکانیکی پوشش‌ها توسط اندازه‌گیری انبساط حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. قبل از آزمایش انبساط حرارتی، نمونه‌ها تحت عملیات پایدارسازی و تنش‌گیری قرار گرفتند، به این صورت که تمامی نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در داخل کوره تحت خلاء 10^{-6} mmHg تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. دستگاه مورد استفاده جهت بررسی انبساط حرارتی نمونه‌ها، دیلاتومتر BÄHR-Dilatometer DIL80X ساخت GmbH آلمان از نوع نسبی و از نوع افقی با دقت $10^{-6} K^{-1} (\pm 0.1)$ بود. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نمونه‌ها و واکنش‌های دیگر، محیط نگهدارنده نمونه‌ها به میزان 10^{-6} mmHg تحت خلاء قرار گرفته و سپس بر اساس استاندارد ASTM E228، هر نمونه درون دیلاتومتر با سرعت $10^\circ C/min$ از دمای محیط تا دمای °C ۱۱۰۰ تحت حرارت قرار گرفت. سپس نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای مذکور نگهداری شده و با سرعت $5^\circ C/min$ در درون دستگاه سرد شد. تغییرات طولی هر نمونه نسبت به نمونه‌ی مرجع که از جنس کوارتز بود در سیکل گرم و سرد شدن اندازه‌گیری شده و منحنی ازدیاد طول و انبساط حرارتی بر حسب دما توسط دستگاه ترسیم شد. قبل از

^۸ Scanning electron microscopy (SEM, Oxford CAMSCAN-MV2300, UK)

^۹ X-ray diffraction (XRD, Philips X'pert) Cu K α , 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02 °

نتایج آزمایش‌های اکسیداسیون و خوردگی داغ در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود پوشش CYSZ بیشترین و پوشش YSZ کمترین مقاومت را در برابر اکسیداسیون و خوردگی داغ داشته‌اند. مقاومت کم پوشش YSZ می‌تواند ناشی از میکروترک‌های با توزیع غیریکنواخت و تخلخل‌های بیشتر لایه YSZ باشد. لازم به ذکر است میزان تخلخل در پوشش‌های CoNiCrAlY، YSZ و CYSZ به ترتیب برابر با ۴-۶ درصد، ۱۲-۱۵ درصد و ۱۰-۱۲ درصد توسط نرم‌افزار Image Analysis اندازه‌گیری شد.

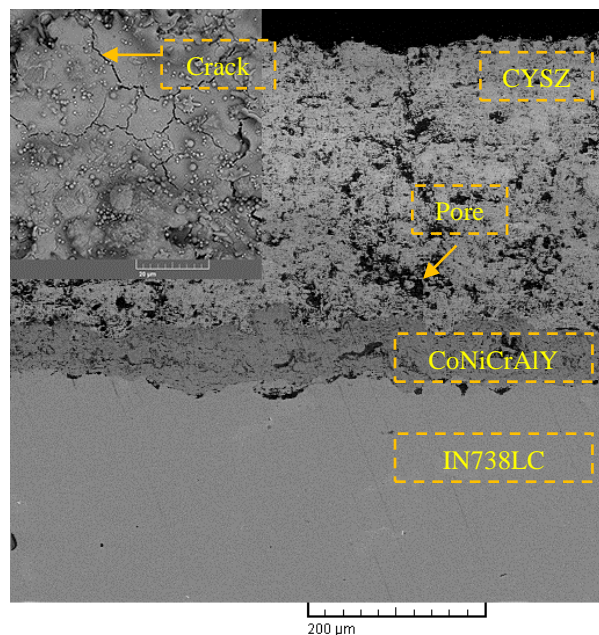
جدول ۳. نتایج آزمایش اکسیداسیون در دمای ۱۱۰۰ °C.

| پوشش CYSZ | پوشش YSZ |
|-------------|-------------|
| ۵۹ ± ۳ سیکل | ۴۸ ± ۳ سیکل |

جدول ۴. نتایج آزمایش خوردگی داغ در دمای ۱۰۵۰ °C.

| پوشش CYSZ | پوشش YSZ |
|-----------|----------|
| ۷-۸ سیکل | ۳-۴ سیکل |

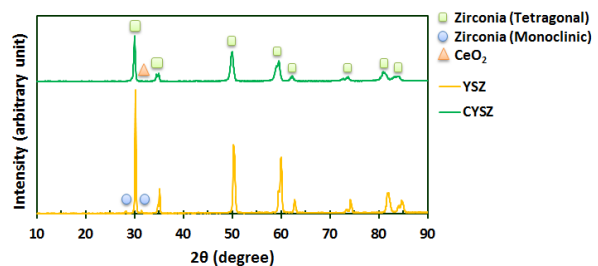
پوشش YSZ پس از ۱۴۴ ساعت اکسیداسیون ترک خورده و پوشش CYSZ پس از ۲۳۶ ساعت اکسیداسیون ترک خورده و از روی نمونه جدا شده است. همچنین پوشش YSZ پس از ۱۶ ساعت خوردگی داغ ترک خورده ولی CYSZ تحمل ۳۲ ساعت خوردگی داغ را داشته است. شکل ۴ ریزساختار مقطع لایه‌های پوشش‌های TBC، را بعد از اکسیداسیون و شکل ۵ ریزساختار مقطع لایه‌های پوشش‌های TBC، را بعد از خوردگی داغ نشان می‌دهد.



ب

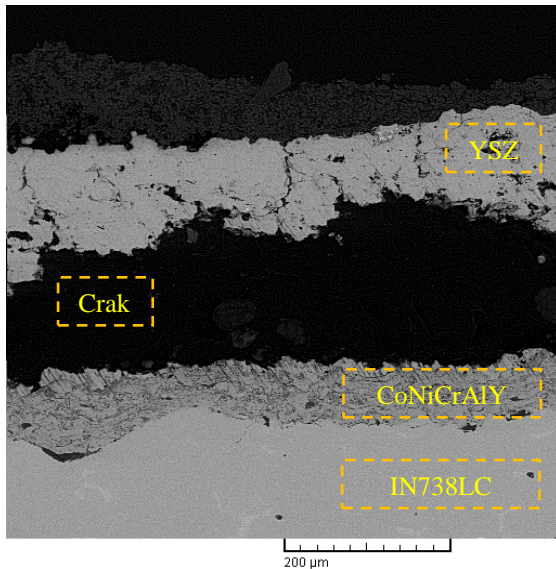
شکل ۲. ریزساختار سطح و مقطع TBC: الف- پوشش YSZ ب- پوشش CYSZ.

در شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های YSZ و CYSZ ارائه شده است. براین اساس پوشش YSZ فقط دارای فاز زیرکونیای تتراگونال و درصد کمی از فاز منوکلینیک می‌باشد. این درحالی است که پوشش CYSZ نیز دارای فاز زیرکونیای تتراگونال و ترکیب CeO_2 با ساختار مکعبی است. مقادیری شیف در پیک الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها ناشی از تنش ایجاد شده در حین فرآیند پلاسما اسپری و همچنین اندازه متفاوت عناصر اکسیدی پایدار کننده نسبت به Zr است که توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۲۲].

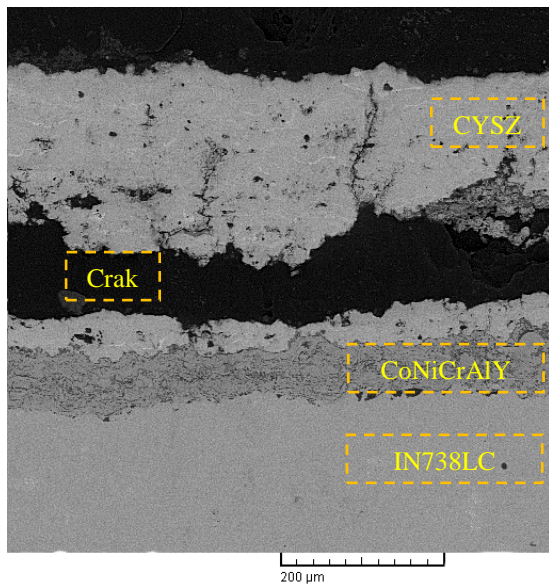


شکل ۳. آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های YSZ و CYSZ.

اکسیداسیون و ایجاد ترک یا میکروتورک در پوشش
سرامیکی، لایه‌ی اکسیدی TGO در فصل مشترک لایه‌ی
میانی فلزی با لایه‌ی سرامیکی تشکیل خواهد شد و ایجاد
ترک در فصل مشترک می‌کند. میزان نواحی اکسید شده
لایه‌ی میانی در پوشش YSZ بیشتر از پوشش CYSZ
است (شکل ۶).

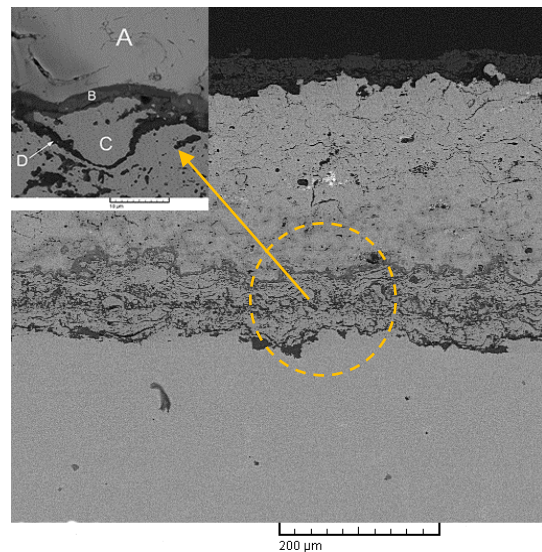


الف

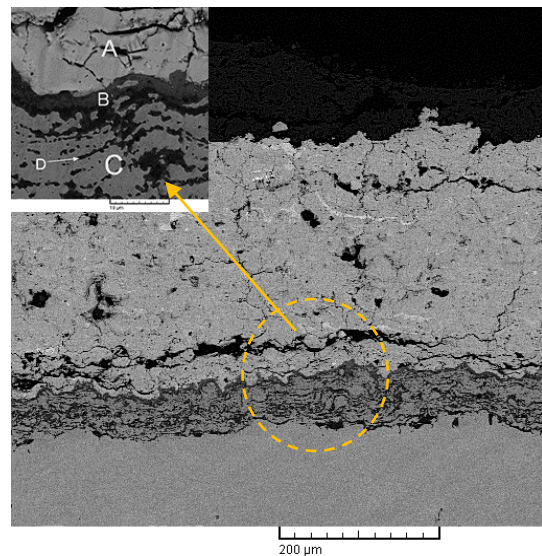


ب

شکل ۵: ریزساختار مقطع TBC در پوشش الف) YSZ و
ب) CYSZ بعد از خوردگی داغ.



الف



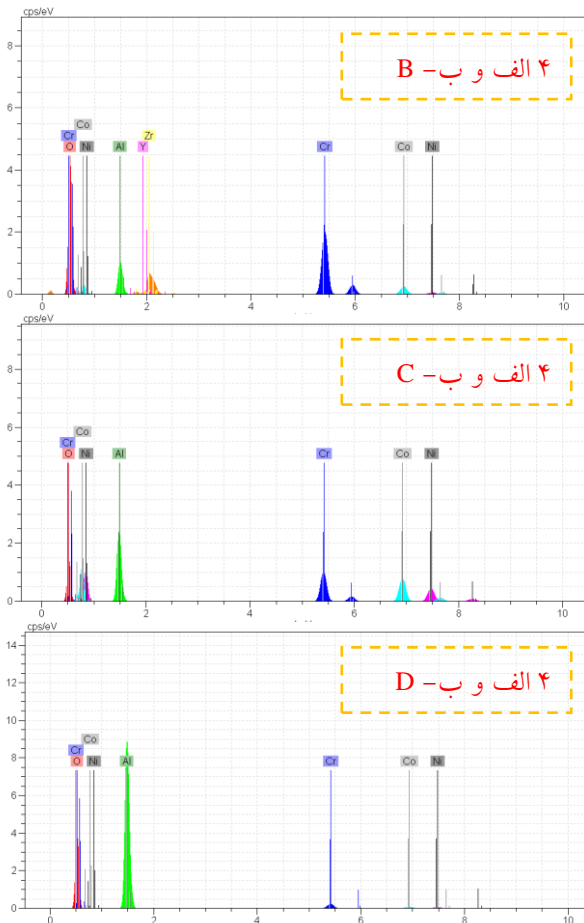
ب

شکل ۴. ریزساختار مقطع TBC شامل لایه‌ی TGO در پوشش

الف) YSZ و ب) CYSZ بعد از اکسیداسیون.

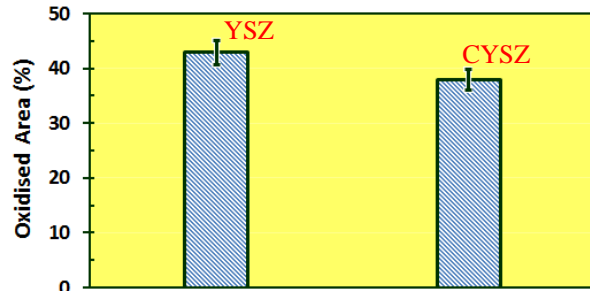
همانطور که در تصاویر مذکور مشاهده می‌شود لایه
اکسیدی TGO بر روی لایه‌ی میانی CoNiCrAlY تشکیل
شده که می‌تواند ناشی از نفوذ اکسیژن به درون لایه‌ی
پوشش سرامیکی زیرکونیا باشد. علاوه بر این در داخل
لایه‌ی میانی به مقدار قابل ملاحظه‌ای لایه‌های اکسیدی
تشکیل شده است که ناشی از نفوذ اکسیژن از طریق
تخلخل‌های باز و مرتبط باهم^{۱۰} است [۲۳, ۲۴]. پس از

¹⁰ Interconnected Porosities



شکل ۷. آنالیز نقطه‌ای از لایه‌ی TGO در شکل ۳- الف و ب.

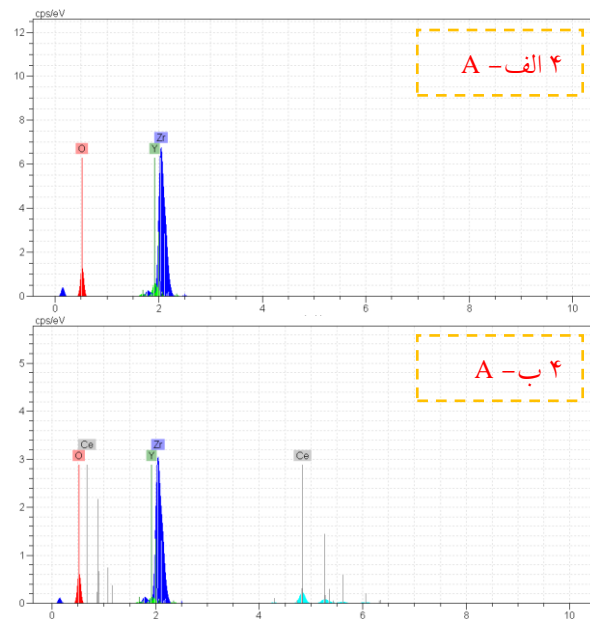
همان‌طور که قبلاً اشاره شد لایه‌ی TGO منشاء تنش‌هایی است که منجر به ایجاد ترک و تخریب پوشش سرامیکی می‌شود و مکانیزم‌های مختلفی برای اثرات تخریبی آن ذکر شده است. با توجه به اینکه در فصل مشترک TGO/YSZ معمولاً ناهمواری‌هایی وجود دارد و قله‌ی این ناهمواری‌ها محل تمرکز تنش بوده، لذا شروع ترک و جدایش لایه سرامیکی از TGO معمولاً در این قله‌ها صورت می‌گیرد [۸، ۱۳]. همچنین گزارش شده است که در هنگام سرد شدن پوشش تا دمای محیط به علت تفاوت ضریب انبساط حرارتی لایه TGO با زیرلایه آن (لایه واسطه CoNiCrAlY)، تنش‌های پسماند فشاری در لایه TGO ایجاد می‌شود [۲۵] و در طی سیکل‌های حرارتی بعدی، آزاد شدن تنش‌های مذکور به صورت تنش‌های کششی موازی با فصل مشترک TGO/TBC رخ می‌دهد



شکل ۶. میزان نواحی اکسید شده‌ی لایه‌ی میانی CYSZ و YSZ بعد از خوردگی داغ.

همچنین اکسیداسیون داخلی لایه‌ی میانی در پوشش CYSZ کمتر از پوشش YSZ بوده و به نظر می‌رسد لایه CYSZ به میزان مؤثری از نفوذ اکسیژن به سمت لایه CoNiCrAlY جلوگیری کرده است. این موضوع باعث کاهش ایجاد ترک یا میکروترک در فصل مشترک TGO/CYSZ، رشد کمتر لایه‌ی اکسیدی TGO و کاهش تنش‌های مربوطه در فصل مشترک می‌شود.

آنالیز شیمیایی لایه‌ی TGO توسط EDS در شکل ۷ نمایش داده شده‌است و همان‌طور که پیداست عناصر اصلی این لایه Al و O (Al_2O_3) به همراه مقادیر کمتری از عناصر Ni و Cr (اکسیدهای کروم و نیکل) است.

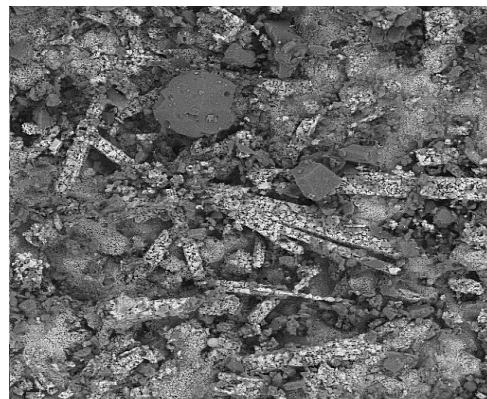


با توجه به شکل ۵ و ۸ لایه‌ی سرامیکی در نزدیکی لایه‌ی میانی CoNiCrAlY دچار ترک و جدایش شده است. آنچه در شکل ۸ مشاهده می‌شود ذرات زیرکونیا و کریستال‌های سوزنی با طول ۵۰ میکرون هستند که در جهات مختلف و به سمت خارج سطح رشد کرده‌اند و به‌عنوان محصولات خوردگی در نظر گرفته می‌شوند. آنچه در شکل ۸-ب (ترکیب CYSZ) مشاهده می‌شود زمینه‌ی زیرکونیایی و کریستال‌های سوزنی کوچک‌تر با طول حدود ۵۰ میکرون و به تعداد کمتر هستند [۱۴]. همانطور که مشاهده می‌شود ترک و جدایش کمتری در پوشش CYSZ و یا در فصل مشترک آن با لایه میانی وجود دارد. بنابراین می‌توان گفت پوشش CYSZ در مقایسه با پوشش دیگر از مقاومت بالاتری در برابر خوردگی داغ برخوردار می‌باشد و ترکیب آن نقش مؤثری در کاهش نفوذ مواد مذاب و خورنده به درون لایه زیرکونیا ایفا نموده است.

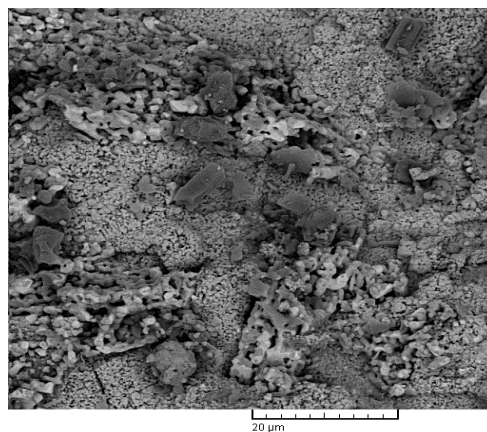
آنالیز EDS از کریستال‌های سوزنی نشان داده شده در شکل ۸ نیز در شکل ۹ ارائه شده است. همانطور که از شکل ۹ پیداست کریستال‌های مذکور از عناصر Y ، Ce ، V و O تشکیل شده‌اند. به‌نظر می‌رسد عنصر Y و Ce در طی واکنش خوردگی داغ از پوشش زیرکونیایی خارج و در ترکیب کریستال‌های نشان داده شده که به‌عنوان محصولات خوردگی داغ مطرح هستند قرار گرفته است. شکل ۱۰ فازهای موجود در سطح پوشش‌های TBC بعد از خوردگی داغ در دمای 1050°C را نشان می‌دهد.

که توأم با ترک و جدایش^{۱۱} در فصل مشترک خواهد بود [۲۶]. بدیهی است افزایش ضخامت لایه TGO می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های بزرگتری شود.

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی مورفولوژی سطح خارجی پوشش‌ها، را بعد از آزمایش خوردگی داغ در دمای 1050°C نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود زمینه‌ی زیرکونیایی کاملاً متخلخل شده و کریستال‌های سوزنی‌شکل با طول حدود ۵۰-۱۰۰ میکرون از درون زمینه زیرکونیایی به سمت خارج رشد کرده‌اند.



الف



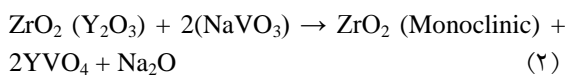
ب

شکل ۸. مورفولوژی سطح خارجی پوشش: الف- YSZ ب- CYSZ ، بعد از خوردگی داغ.

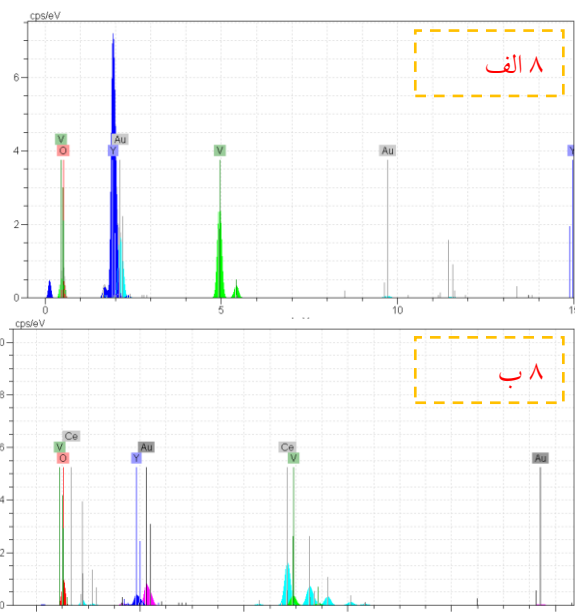
¹¹ Spallation

پوشش CYSZ مقادیر بالاتری از مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ را در مقایسه با پوشش YSZ از خود نشان می‌دهد. به‌طور کلی در مواد سرامیکی تغییرات شبکه‌ای، نفوذپذیری را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین نفوذپذیری هنگامی که مواد بکار رفته شده شامل عناصر سنگین یا عناصری با شعاع یونی زیاد باشد، کم خواهد شد. در مواد مرکب نیز هرچه اختلاف وزنی اتم‌ها بیشتر باشد، نفوذپذیری کاهش می‌یابد [۲۷]. بنابراین بالاتر بودن قابلیت جلوگیری از نفوذ اکسیژن و مواد خورنده در پوشش‌های CYSZ نسبت به پوشش‌های YSZ تا حدودی مربوط به شعاع اتمی آن‌ها است. مطالعات ریزساختاری نیز نشان داده که پوشش‌های CYSZ نسبت به پوشش‌های YSZ دارای ساختاری ریزدانه‌تر و متراکم‌تر هستند. بنابراین دلیل دیگر افزایش قابلیت مقاومت به خوردگی داغ در پوشش CYSZ بیشتر بودن مرز دانه و جلوگیری از نفوذ عناصر مخرب است. بنابراین پوشش CYSZ می‌تواند مقاومت به خوردگی داغ را افزایش داده و یک انتخاب مناسب برای TBCها باشد.

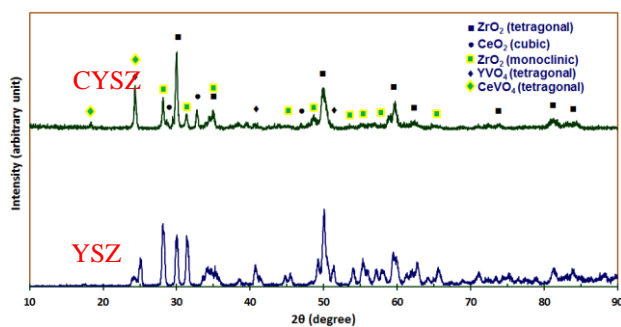
همانطور که قبلاً ذکر شد، زیرکونیای منوکلینیک ناپایدار بوده به‌طوری که در دمای حدود 1000°C به فاز تتراگونال و در طی سرد شدن مجدداً به منوکلینیک تبدیل می‌شود که با ۳-۵ درصد تغییرات حجمی همراه است [۱۵] و سبب تخریب پوشش در طی سیکل‌های حرارتی می‌شود. مکانیزم تشکیل زیرکونیای منوکلینیک در طی فرآیند خوردگی داغ مبتنی بر واکنش‌های زیر است [۱۴]:



در ابتدا طبق معادله‌ی (۱) بعد از واکنش نمک‌های اولیه $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5)$ سدیم وانادات (NaVO_3) تشکیل می‌شود، سپس طبق معادله‌ی (۲)، NaVO_3 با جزء پایدار کننده‌ی زیرکونیا $(\text{Y}_2\text{O}_3$ یا $\text{CeO}_2)$ واکنش نموده و ZrO_2



شکل ۹. آنالیز نقطه‌ای EDS از کریستال‌های سوزنی در شکل ۸- الف و ب.



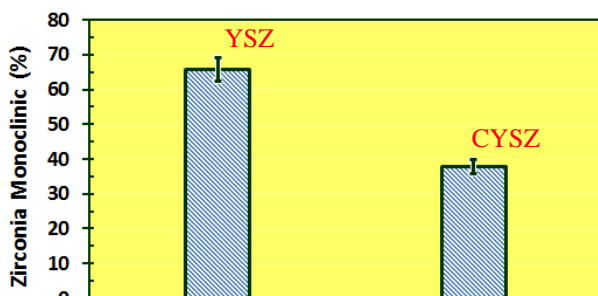
شکل ۱۰. آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های CYSZ و YSZ بعد از خوردگی داغ.

در پوشش YSZ علاوه بر زیرکونیای تتراگونال به‌عنوان فاز اصلی، فازهای جدید زیرکونیای منوکلینیک و ترکیب YVO_4 با ساختار تتراگونال تشکیل شده‌اند که می‌توان از آن‌ها به‌عنوان محصولات خوردگی داغ نام برد. آنالیز فازی پوشش CYSZ بعد از خوردگی داغ نیز مشابه ترکیب YSZ بوده و علاوه بر فازهای ذکر شده قبلی فاز CeVO_4 نیز به‌عنوان محصول خوردگی داغ تشکیل شده است. ولی با توجه به کاهش شدت پیک‌های مربوطه به‌نظر می‌رسد از غلظت محصولات خوردگی در مقایسه با پوشش YSZ کاسته شده باشد.

از آنجا که درصد تشکیل فاز ناپایدار زیرکونیای منوکلینیک بعد از فرآیند خوردگی داغ اهمیت زیادی دارد، از رابطه‌ی (۱) برای تعیین کسر حجمی فاز منوکلینیک (M%) استفاده شد [۱۵]:

$$M \% = \frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2 + T} \quad (1)$$

به طوری که T شدت پیک زیرکونیای تتراگونال از صفحه‌ی (101)، M_1 شدت پیک زیرکونیای منوکلینیک از صفحه‌ی (111) و M_2 شدت پیک زیرکونیای منوکلینیک از صفحه‌ی (111) در نمودارهای XRD بعد از خوردگی داغ می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی (۱)، درصد فاز زیرکونیای منوکلینیک محاسبه و در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. براین اساس مقدار آن در پوشش‌های TBC (YSZ و CYSZ) به ترتیب در حدود ۶۶ و ۳۸ درصد محاسبه شد.



شکل ۱۱. درصد تقریبی زیرکونیای منوکلینیک در پوشش‌های ذکر شده بعد از خوردگی داغ در دمای 1050°C .

به طور کلی قدرت اسیدیته بیشتر CeO_2 باعث پایداری بیشتر پوشش CYSZ در فاز تتراگونال می‌باشد که این امر باعث افزایش مقاومت به خوردگی داغ آن می‌شود. CeO_2 (بدلیل اسیدیته بالاتر) مقاومت بیشتری در مقابل واکنش شیمیایی با Na_2SO_4 و V_2O_5 نسبت به Y_2O_3 دارد [۲۹].

در شکل ۱۲ منحنی‌های ضریب انبساط حرارتی بر حسب دما برای دو ترکیب YSZ و CYSZ ارائه شده است. ضریب انبساط حرارتی پوشش YSZ تقریباً بین 10^{-6} ×

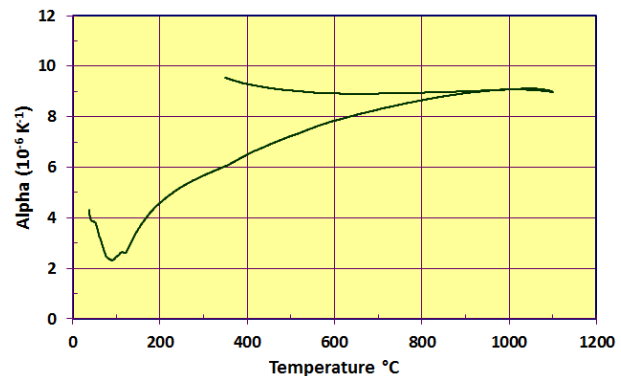
منوکلینیک، YVO_4 ، CeVO_4 و Na_2O ایجاد می‌شود. تشکیل زیرکونیای منوکلینیک با استفاده از پایدار کننده‌های اسیدی‌تر مانند CeO_2 به تعویق می‌افتد [۲۸]. در آنالیز XRD که بعد از خوردگی داغ از سطح پوشش‌ها انجام گرفت، ترکیبات مربوط به سدیم شناسایی نشد، لذا احتمال داده می‌شود Na_2O در معادله (۲) در طی آزمایش‌های خوردگی داغ تصعید شده باشد.

بر طبق تحقیقات انجام شده، پس از آزمایش خوردگی داغ بر روی CYSZ بدلیل مکانیزم تبدیل به حالت معدنی شدن، سریای آزاد بر روی سطح ایجاد شده است ولی با افزایش زمان آزمایش، کریستال‌های CeVO_4 ایجاد می‌شود [۲۹]. نتایج نشان می‌دهد که CeO_2 به عنوان پایدار کننده در CYSZ بر طبق مکانیزم معدنی شدن در واکنش خوردگی داغ تمایل دارد که به صورت سریم آزاد تبدیل شود تا اینکه از طریق واکنش شیمیایی با NaVO_3 تولید کریستال‌های CeVO_4 کند (در اوایل آزمایش خوردگی داغ). در ادامه آزمایش خوردگی داغ CeO_2 آزاد و CeO_2 به عنوان پایدار کننده، هر دو با نمک NaVO_3 واکنش داده و تولید کریستال‌های CeVO_4 می‌کنند. نتایج حاکی از این است که تهی شدن CYSZ از CeO_2 به دو صورت اتفاق می‌افتد: ابتدا فرآیند تبدیل به حالت معدنی شدن و ایجاد CeO_2 آزاد و سپس واکنش شیمیایی با نمک NaVO_3 و تشکیل کریستال‌های CeVO_4 در مرزها و دیگر عیوب شبکه مانند حفرات و ترک‌های ریز [۱۴، ۲۸]. اکسید سریم تنها دارای یک فاز مکعبی بوده که تا دماهای بالا پایدار می‌باشد. همچنین بدلیل اسیدیته بیشتر نسبت به Y_2O_3 واکنش‌پذیری بسیار کمتری نسبت به Y_2O_3 دارد. تشکیل کریستال‌های CeVO_4 نسبت به YVO_4 نیازمند زمان بیشتری می‌باشد. در آزمایش خوردگی داغ بر روی CYSZ با وجود اینکه نمک‌های مذاب و وانادیم به درون این پوشش هم نفوذ کرده است ولی تغییر فاز تتراگونال به منوکلینیک به طور مؤثری به تعویق افتاده است و ترک‌های کمتری دیده می‌شود.

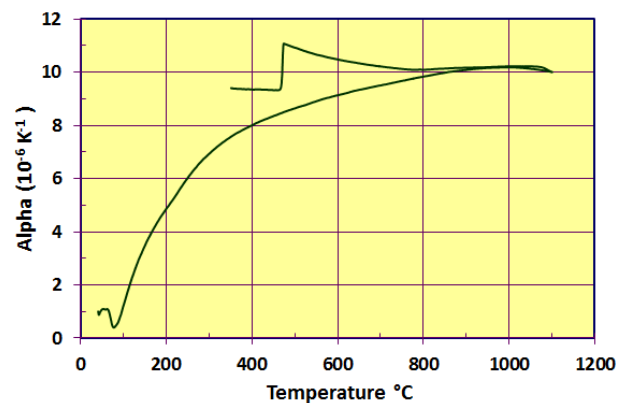
(۷/۲۱-۹/۱) و پوشش CYSZ بین $10^{-6} \times (9/3-10/2)$ اندازه‌گیری شد.

در این صورت نیز تغییرات حجمی کم است. وجود تخلخل بالا [۸] در این پوشش‌ها به کاهش بیشتر انبساط حرارتی پوشش کمک می‌کند. مقدار تغییر طول این نمونه‌ها همچنان که انتظار می‌رود بدلیل ماهیت سرامیکی پوشش و همچنین وجود معایبی از جمله تخلخل بالا، کمترین مقدار است. با توجه به شکل ۱۲ دیده می‌شود که برای پوشش YSZ تا دمای حدود 300°C ، ضریب انبساط حرارتی کمی کاهش داشته سپس به حالت معمولی بر می‌گردد که بدلیل وجود جاهای خالی است. در مورد پوشش CYSZ می‌توان گفت وجود CeO_2 باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی پوشش شده است. همانطور که دیده می‌شود پوشش CYSZ در موقع گرم و سرد شدن تغییرات کمتری نسبت به پوشش YSZ دارد.

با توجه به نتایج چن و همکارانش [۳۰]، در مورد ضریب انبساط حرارتی پوشش زیرکونیا، می‌توان این رفتار را به پدیده کاهش اکسیژن^{۱۲} در پوشش‌های سرامیکی پلاسماسپری نسبت داد. علاوه بر آن وقتی که پوشش زیرکونیا در اتمسفر معمولی گرم می‌شود، اتم‌های اکسیژن به جاهای خالی^{۱۳} پوشش اضافه می‌شوند [۳۰]. البته در دماهای بالاتر انبساط حرارتی با افزایش دما به صورت خطی افزایش می‌یابد.



الف



ب

شکل ۱۲. منحنی تغییرات انبساط حرارتی برای الف) YSZ و ب) CYSZ بر حسب دما.

نتایج

در این پژوهش پس از اعمال پوشش‌های CoNiCrAlY/YSZ و CoNiCrAlY/CYSZ بر روی سوپراآلیاژ IN738LC به بررسی خواص اکسیداسیون دما بالا، خوردگی داغ و همچنین خواص ترمومکانیکی آن‌ها پرداخته شد. نتایج نشان از بهبود خواص دما بالای پوشش YSZ در نتیجهی افزودن اکسید سریم به آن دارد. استفاده از پایدار کننده‌های اسیدی‌تر نسبت به ایتریا به کاهش انجام واکنش نمک‌های وانادات و ترکیب‌های پایدار شده

منحنی انبساط حرارتی این نمونه‌ها در طی چرخه‌های گرم و سرد شدن تقریباً رفتار خطی از خود نشان می‌دهند بنابراین تغییر فازی در این نمونه‌ها در طی سیکل‌های گرم و سرد شدن ایجاد نمی‌شود. همانطور که آنالیز فازی این نوع پوشش نشان داد، این پوشش‌ها شامل فاز زیرکونیای تتراگونال است که در دمای بالا نیز تغییری در نوع فاز تتراگونال ایجاد نمی‌شود، بنابراین تغییرات حجمی بسیار کمی در پوشش ایجاد شده و در نتیجه تغییر عمده‌ای در رفتار انبساط حرارتی پوشش ایجاد نمی‌کند. ممکن است در دمای بالا و مدت زمان طولانی فاز تتراگونال نیمه پایدار به دو فاز تتراگونال و مکعبی نیز تبدیل شود ولی

¹² The oxygen Loss Phenomenon

¹³ Vacancies

oxidation and hot corrosion tests, Journal of Alloys and Compounds, 600(2014) 151-158.

11. M. Abbas, H. Guo, and M. R. Shahid, *Comparative study on effect of oxide thickness on stress distribution of traditional and nanostructured zirconia coating systems*, Ceramics International, 39(2013) 475-481, 2013.

12. A. Keyvani, M. Saremi, and M. H. Sohi, *An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings*, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 208-216.

13. A. Keyvani, M. Bahamirian, and A. Kobayashi, *Effect of sintering rate on the porous microstructural, mechanical and thermomechanical properties of YSZ and CSZ TBC coatings undergoing thermal cycling*, Journal of Alloys and Compounds, 727(2017)1057-1066.

14. A. Keyvani and M. Bahamirian, *Hot corrosion and mechanical properties of nanostructured Al₂O₃/CSZ composite TBCs*, Surface Engineering, (2017)1-11.

15. M. Bahamirian and S. K. Asl, *An investigation on effect of replacement on hot corrosion properties of thermal barrier coatings*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 10(2013).

16. A. Rahman and R. Jayaganthan, *Study of Nanostructured CeO₂ Coatings on Superalloy*, Surface Engineering, (2016)1-8.

17. M. Nejati, M. Rahimipour, and I. Mobasherpour, *Evaluation of hot corrosion behavior of CSZ, CSZ/micro Al₂O₃ and CSZ/nano Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings*, Ceramics International, 40(2014)4579-4590.

18. Z. Han, B. Xu, H. Wang, and S. Zhou, *A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ graded thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, 201(2007) 5253-5256.

19. D. Lee and C. Lee, *High-temperature oxidation of NiCrAlY/(ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃) composite coatings*, Surface and Coatings Technology, 193(2005)239-242.

20. S. Sodeoka, M. Suzuki, T. Inoue, K. Ueno, and S. Oki, *Thermal and mechanical properties of plasma sprayed ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ coatings plasma*, Thermal spray: Practical

زیرکونیایی منجر شده و در نتیجه موجب بهبود مقاومت

به خوردگی داغ پوشش‌های مرسوم سد حرارتی شده

است. همچنین ضرایب انبساط حرارتی پوشش‌های YSZ

و CYSZ به ترتیب $10^{-6} \times (9/1-7/21)$ و $10^{-6} \times$

(۹/۳-۱۰/۲) اندازه‌گیری شد.

مراجع

1. R. Rajendran, *Gas turbine coatings—An overview*, Engineering Failure Analysis, 26(2012) 355-369.

2. H. Xu and H. Guo, *Thermal barrier coatings*: Elsevier, (2011).

3. S. Bose, *High temperature coatings*: Butterworth-Heinemann, (2011).

4. R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, *Overview on advanced thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, 205(2010) 938-942.

5. T. Beck, R. Herzog, O. Trunova, M. Offermann, R. W. Steinbrech, and L. Singheiser, *Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines—Part II: Modeling*, Surface and coatings technology, 202(2008) 5901-5908.

6. Y. Tang, *Failure analysis of thermal barrier coatings*, Ph.D. Thesis, Tulane University, Tulane, U.S.A, (2007).

7. X. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 24(2004) 1-10.

8. A. Keyvani and M. Bahamirian, *Oxidation resistance of Al₂O₃-nanostructured/CSZ composite compared to conventional CSZ and YSZ thermal barrier coatings*, Materials Research Express., 3(2016) 1-12.

9. K. Ogawa, *High temperature oxidation behavior of thermal barrier coatings, chapter 4 from the book gas turbines - materials, modeling and performance*, 103-125(2015).

10. A. Keyvani, M. Saremi, M. H. Sohi, Z. Valefi, M. Yeganeh, and A. Kobayashi, *Microstructural stability of nanostructured YSZ-alumina composite TBC compared to conventional YSZ coatings by means of*

solutions for engineering problems, (1996) 295-302.

۲۱. میلاد بهامیریان، شاهین خامنه‌اصل، کوروش جعفرزاده، بررسی تغییر در روش اعمال *NiCrAlY* به عنوان لایه میانی بر رفتار خوردگی داغ پوشش سد حرارتی زیرکونیایی، نشریه علوم و مهندسی سطح، ص ۱۰۱-۹۱، شماره ۹، ۱۳۹۲.

22. D. Wang, *Design of Novel Thermal Barrier Coatings with Reduced Thermal Conduction and Thermal Radiation*, Carleton University Ottawa, (2006).

23. V. Kumar and K. Balasubramanian, *Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review*, Progress in Organic Coatings, 90(2016) 54-82.

24. A. C. Karaoglanli, A. Turk, I. Ozdemir, and F. Ustel, *Comparison of Oxidation and Thermal Shock Performance of Thermal Barrier Coatings*, Materials and Manufacturing Processes, 30(2015) 717-723.

25. A. G. Evans, D. Mumm, J. Hutchinson, G. Meier, and F. Pettit, *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*, Progress in materials science, 46(2001) 505-553.

26. A. N. Khan and J. Lu, "*Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling*, Surface and Coatings Technology, 166(2003) 37-43.

27. W. Gong, C. Sha, D. Sun, and W. Wang, *Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings*, Surface and Coatings Technology, 201(2006) 3109-3115.

28. M. Saremi and M. Habibi, *An Investigation on Hot Corrosion Resistance of Plasma Sprayed YSZ-Ceria TBC in $Na_2SO_4 + V_2O_5$ at $1050^\circ C$* , Supplemental Proceedings: Materials Processing and Energy Materials, 1(2011) 429-437.

29. R. L. Jones, *Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 6(1997)77-84.

30. H. Chen, X. Zhou, and C. Ding, *Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating*, Journal of the European Ceramic Society, 23(2003) 1449-1455.

