

# بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی تک لایه و دولایه زیرکونیایی در محیط کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات

احمد کیوانی، مسعود کریمی لنجی، مهدی احمدپور

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

میلاد بهامیریان

پژوهشکده‌ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۱۹ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۹/۲۴)

## چکیده

بهبود مقاومت به محیط کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات (CMAS: CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) یکی از اهداف نوین و اصلی در صنایع توربینی و به‌ویژه در پوشش‌های سد حرارتی است. هدف از این تحقیق بهبود کیفیت و کارایی پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا (YSZ) در محیط کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات از طریق اعمال پوشش‌های دولایه با استفاده از زیرکونیای پایدار شده با سریا (CSZ) است. برای این منظور، پوشش‌های تک لایه YSZ و دولایه YSZ/CSZ دارای لایه میانی CoNiCrAlY بر روی زیرلایه‌هایی از جنس IN738LC توسط روش پاشش پلاسماای اتمسفری اعمال شدند. رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها در محیط CMAS به روش کوره‌ای و در دمای ۱۱۵۰°C، با سیکل‌های ۴ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های ریزساختاری و فازی پوشش‌ها به‌وسیله‌ی آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS) و پراش پرتو ایکس (XRD) قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ نشان دهنده‌ی عملکرد بهتر پوشش دولایه YSZ/CSZ در جلوگیری از نفوذ ذرات مخرب CMAS در مقایسه با پوشش تک لایه YSZ است. همچنین تخریب پوشش‌های سد حرارتی در محیط CMAS ناشی از نفوذ سیلیکات‌های مذاب از طریق تخلخل‌ها و میکروتوک‌های لایه سرامیکی به پوشش و سپس خروج پایدار کننده زیرکونیا و در نهایت انجام استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک است.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های سد حرارتی، پاشش پلاسماای اتمسفری، خوردگی داغ، کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات.

## Investigation of Hot Corrosion Behavior of Single and Dual Layered Zirconia Thermal Barrier Coatings in Calcium Magnesium Aluminosilicate Environment

Ahmad Keyvani, Masoud Karimi Lenji, Mehdi Ahmadpour

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Technology and Engineering, Shahrekord University, P.O. Box 115, Shahrekord, Iran

Milad Bahamirian

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

(Received 10 March 2019, accepted 15 December 2019)

### Abstract

Improvement of hot corrosion resistance in calcium magnesium aluminosilicate environments is one of the new main goals in development of turbine industries especially thermal barrier coatings (TBCs). The purpose of this research is to improve the quality and efficiency of YSZ thermal barrier coating in calcium magnesium aluminosilicate environments through replacing YSZ/CSZ composite layer. For this purpose, single layer YSZ and dual layer YSZ/CSZ TBCs deposited with atmospheric plasma spray (APS) technique on Ni-based superalloy (IN738LC) substrates as a top coat with a CoNiCrAlY bond coat. Hot corrosion resistance of the samples was investigated in a cyclic mode in which after each 4 h exposure to calcium magnesium aluminosilicate salts at 1150°C. The results of microstructural and phase studies of coatings by FESEM/EDS and XRD analysis before and after hot corrosion tests showed better resistance to dual layer YSZ/CSZ than single layer YSZ coatings and could act as barrier for the corrosive calcium magnesium aluminosilicate salts penetration into the TBC. Also, destruction of TBCs in calcium magnesium aluminosilicate environments due to infiltration of molten salts into the TBCs during hot corrosion process and cause the transformation of tetragonal zirconia to monoclinic phase during cooling.

**Keywords:** Thermal barrier coatings, Atmospheric plasma spray, Hot corrosion, Calcium magnesium aluminosilicate.

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

## مقدمه

بحران ابرهای خاکستری<sup>۱</sup> را می‌توان یکی از معضلات اساسی خطوط هوایی اروپا در سال ۲۰۱۰ میلادی دانست که به لغو تعداد زیادی از پروازها و سرگردانی هزاران مسافر منجر شد. با فوران یکی از فعال‌ترین آتشفشان‌های ایسلند به نام Eyjafjallajökull، کشورهای اروپایی تصمیم به بستن خطوط هوایی خود گرفتند. عمده‌ترین دلیل این اقدام را باید تخریب موتورهای هواپیما در نتیجه تأثیر ذرات ریز (کمتر از ۲ میلی‌متر) موجود در خاکستر آتشفشان دانست [۱-۳].

هم‌زمان با فعالیت موتور هواپیما، حجم زیادی از هوا به درون آن مکیده می‌شود. در صورتیکه هوا حاوی ذرات خاکستر خصوصاً انواع غنی از سیلیکات‌های شیشه‌ای باشد، در محدوده دمایی ۱۵۰۰-۱۱۰۰°C، این ذرات ذوب و روی پره‌های توربین جاری می‌شوند. این پدیده سبب بهم خوردن تعادل پره‌های بسیار منظم توربین شده و موتور را از حرکت وامی‌دارد [۴ و ۵].

امروزه قسمت‌های فلزی موتورهای هواپیما را با استفاده از یک پوشش سد حرارتی<sup>۲</sup> در مقابل گرمای ناشی از فرایندهای احتراق عایق می‌کنند. در صورتی‌که ذرات خاکستر بلعیده شده روی این پوشش ذوب شوند، به داخل آن نفوذ کرده و در حین سرد شدن لایه‌ای شیشه‌ای و شکننده را تشکیل می‌دهند که سبب تخریب پوشش می‌شوند [۵ و ۶].

پوشش‌های سد حرارتی مرسوم معمولاً از یک لایه‌ی میانی<sup>۳</sup> با ترکیب MCrAlY می‌تواند نیکل، کبالت یا ترکیبی از این عناصر باشد) و یک لایه‌ی بالایی<sup>۴</sup> از جنس زیرکونیای پایدار شده با ایتریا<sup>۵</sup> که توسط روش‌های

پاشش پلاسمایی از جمله پاشش پلاسمای اتمسفری<sup>۶</sup>

اعمال می‌شوند، تشکیل شده‌اند [۷ و ۸].

محققین گزارش کرده‌اند که در قسمت داغ توربین هواپیما ترکیبی شامل کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات (CMAS) تشکیل می‌شود. در دمای بالا نفوذ مذاب CMAS به داخل تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در لایه سرامیکی YSZ و پر کردن آن‌ها از یک طرف منجر به تغییر ضریب انبساط حرارتی لایه بالایی و عدم انطباق آن با لایه میانی شده و از طرف دیگر با ایجاد لایه‌ای متراکم، فضای مناسبی که تخلخل‌های لایه بالایی در هنگام سیکل‌های حرارتی برای تحمل تغییرات حجم را داشتند از بین برده و در نهایت منجر به تخریب پوشش سد حرارتی می‌شود [۹-۱۲].

بررسی‌های شیمیایی نشان می‌دهد که اگر برهم‌کنش ذرات CMAS با ترکیب‌های زیرکونیایی سبب تشکیل لایه‌ای با فرمول کلی  $A_4^I A_6^{II} (SiO_4)_6 O_x$  به نام آپاتایت در سطح شود، تخریب پوشش سد حرارتی با تاخیر انجام خواهد شد [۴، ۱۳]. این ترکیب به دلیل ماهیت میکروساختاری غیرقابل نفوذ خود، راه نفوذ بیشتر ذرات CMAS به داخل پوشش را می‌بندد. در نتیجه، حفره‌های زیرین موجود در ساختار پوشش می‌توانند همچنان نقش فراهم کردن فضای مناسب برای تغییر حجم پوشش در دماهای مختلف را ایفا و از تخریب زود هنگام پوشش جلوگیری کنند [۴، ۱۰، ۱۱ و ۱۴].

نیاز به پوشش‌های سد حرارتی با دوام بیشتر یکی از دلایل مهم برای معرفی ترکیب‌های جدید در این زمینه است. تحقیقات برای جایگزینی ترکیب‌های مرسوم سد حرارتی (از جمله YSZ) بر اساس سه نکته (۱) جایگزینی مواد بر پایه زیرکونیا، (۲) استفاده از پایدار کننده‌های با ویژگی‌های بهتر از  $Y_2O_3$  مانند  $CeO_2$  و (۳) استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی در حال انجام است [۸ و ۱۵-۱۸].

بر اساس نتایج سایر محققین در استفاده از کاتیون‌های دیگر بجز  $Y^{3+}$  برای پایداری زیرکونیا و مقایسه اثر آن‌ها

1- Ash cloud crisis

2- Thermal barrier coating

3- Bond coat

4- Top coat

5- Yttria stabilized zirconia (YSZ:  $ZrO_2 - 8wt.\% Y_2O_3$ )

6- Atmospheric plasma spray (APS)

$A^{II}$  کوچکتر است اما وجود مقادیر کم (حدود ۸ درصد وزنی) از کاتیون‌های ایتريوم در ترکیب YSZ تشکیل Y-apatites را با تاخیر زیاد مواجه کرده و عملاً توانایی تشکیل چنین ترکیب غیر قابل نفوذی در YSZ وجود ندارد. بنابراین انتخاب اپتیم مقدار عناصر پایدار کننده در ترکیب پوشش‌های سد حرارتی برای جلوگیری از نفوذ ذرات CMAS از اهمیت بالایی برخوردار است.

بر اساس نتایج سایر محققین [۷] استفاده از پایدار کننده سریا<sup>۷</sup> در کنار ایتريا، منجر به ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله هدایت حرارتی کمتر، ضریب انبساط حرارتی بیشتر، مقاومت به خوردگی داغ بهتر، پایداری فاز بیشتر و همچنین مقاومت به شوک حرارتی بهتر برای پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی خواهد شد.

بنظر می‌رسد علی‌رغم اینکه اندازه کاتیون سریم (pm) ۱۱۱ بزرگتر از سایت‌های  $A^I$  و  $A^{II}$  است اما به دلیل اینکه در ترکیب CSZ حدود ۲۵ درصد وزنی سریا وجود دارد بنابراین سرعت تشکیل آپاتیت نسبت به ترکیب YSZ (دارای ۸ درصد وزنی ایتريا) به مراتب بیشتر خواهد بود و بنابراین مقاومت به محیط CMAS را بهبود خواهد داد.

اگرچه ترکیب CSZ دارای مزایایی نسبت به ترکیب YSZ است اما به دلیل سرعت بالای زینترینگ، کاهش سختی و همچنین تبخیر  $CeO_2$  حین پوشش‌دهی به روش پاشش پلاسما و در نتیجه بهم خوردن ترکیب شیمیایی پوشش می‌تواند آثار مخربی داشته باشد [۷].

بنظر می‌رسد استفاده از پوشش‌های دولایه شامل ترکیب - های CSZ و YSZ بتواند راهکاری برای بهره‌گیری از مزایای هر دو ترکیب و همچنین برطرف کردن نقاط ضعف آن‌ها باشد.

به همین دلیل هدف از انجام پژوهش حاضر این است که با ایجاد پوشش دو لایه‌ی سد حرارتی YSZ/CSZ

در افزایش مقاومت به نفوذ ذرات CMAS در پوشش‌های زیرکونیایی می‌توان بیان کرد که اندازه کاتیون پایدار کننده می‌تواند در مقاومت پوشش به حملات ذرات CMAS و تشکیل ترکیبات آپاتیت مؤثر باشد [۴].

بر اساس نتایج سایر محققین [۴ و ۱۴] در صورتی که اندازه کاتیون پایدار کننده کوچکتر از سایت‌های  $A^I$  و  $A^{II}$  باشد سایت‌های  $A^{II}$  توسط آن‌ها پر شده و  $Ca^{2+}$  به‌تنهایی در سایت‌های  $A^I$  قرار می‌گیرد (تشکیل ترکیب  $(Ca_4^IA_6^{II}(SiO_4)_6O_x)$ . این در حالی است که اگر کاتیون پایدار کننده بزرگتر از سایت‌های  $A^I$  و  $A^{II}$  باشد، کاتیون پایدار کننده می‌تواند علاوه بر سایت  $A^{II}$ ، سایت  $A^I$  را نیز اشغال کند و در نتیجه نیمی از سایت‌های  $A^I$  توسط کاتیون پایدار کننده و نیم دیگر توسط  $Ca^{2+}$  پر می‌شوند. بنابراین ترکیب حاصل به صورت  $(Ca_2^IA_2^I)A_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  بازنویسی می‌شود.

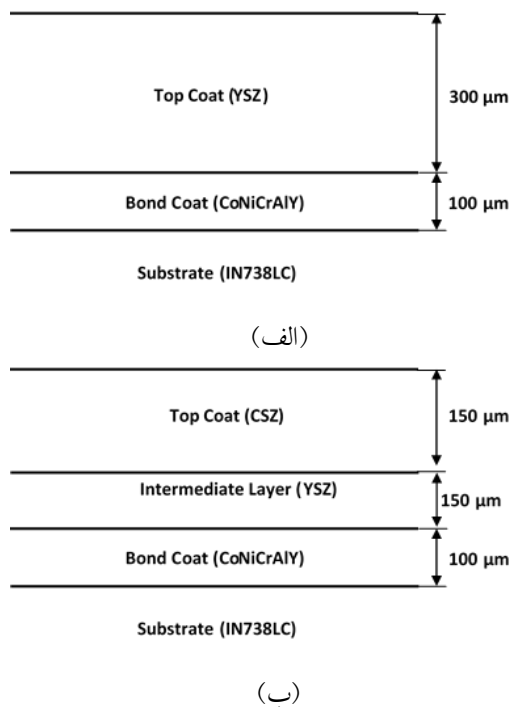
از مقایسه دو ترکیب  $Ca_4^IA_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  و  $(Ca_2^IA_2^I)A_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  می‌توان بیان کرد که تشکیل یک واحد ترکیب  $(Ca_2^IA_2^I)A_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  نیاز به ۸ کاتیون پایدار کننده دارد درحالی‌که تشکیل یک واحد ترکیب  $A_4^IA_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  نیاز به ۶ کاتیون پایدار کننده دارد. بنابراین در پوشش‌هایی که اندازه کاتیون پایدار کننده بزرگتر از سایت‌های  $A^I$  و  $A^{II}$  باشد CMAS نفوذ بیشتری خواهد کرد.

از طرفی مطالعات سایر محققین [۴] در این زمینه بیان می‌کند که تمایل و سرعت تشکیل آپاتیت در مواجه شدن با ذرات CMAS با کاهش اندازه کاتیون پایدار کننده کاهش می‌یابد و تشکیل آن با تاخیر بیشتری همراه است. بنابراین کاتیون پایدار کننده باید از طرفی به اندازه کافی بزرگ، برای عدم تاخیر در تشکیل آپاتیت، و از طرفی به اندازه کافی کوچک، برای عدم تشکیل آپاتیت از نوع  $(Ca_2^IA_2^I)A_6^{II}(SiO_4)_6O_x$  باشد.

بررسی‌های پژوهشگران [۴ و ۱۹] نشان می‌دهد که اگرچه اندازه کاتیون ایتريوم (۱۰۸ pm) نسبت به سایت‌های  $A^I$  و

<sup>7</sup> - Ceria stabilized zirconia (CSZ:  $ZrO_2$  - 25wt.%  $CeO_2$  - 2.5wt.%  $Y_2O_3$ )

استفاده از پارامترهای گزارش شده در جدول ۲ که توسط سایر محققین نیز استفاده شده است، اعمال شدند [۸، ۱۳ و ۱۴]. لازم به توضیح است که ضخامت لایه‌های میانی و بالایی به صورت تجربی و با کنترل زمان و تعداد پاس‌های اعمالی در روش پوشش‌دهی پلاسما اسپری تحقق یافته است.



شکل ۱. تصویر طرح واره پوشش سد حرارتی: (الف) تک لایه YSZ و (ب) دولایه YSZ/CSZ

با توجه به این که محیط خوردگی ترکیب CMAS در نظر گرفته شده است، به چگونگی آماده‌سازی این ترکیب پرداخته می‌شود. برای این منظور با توجه به جدول ۳ نسبت مناسب (بر اساس نتایج سایر محققین [۱۱]) از پودرهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$  برای ایجاد ترکیب CMAS انتخاب شد.

به عنوان لایه رویی) بتوان از طرفی خواص پوشش تک لایه YSZ را در محیط CMAS ارتقا داده و از طرف دیگر بر نقاط ضعف ترکیب CSZ غلبه کرد.

### روش تحقیق

سوپر آلیاژ پایه نیکل IN738LC به عنوان زیرلایه برای ایجاد پوشش‌های پلاسما اسپری انتخاب شد که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات سوپرآلیاژ پایه نیکل 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 با ضخامت ۱۰ mm آماده شدند. پودرهای مورد استفاده برای لایه میانی و بالایی به ترتیب پودرهای میکرونی با کد تجارتي (CoNiCrAlY) Amdry 9951، Metco 204NS-(YSZ) و Metco 205NS-(CSZ) انتخاب شدند. پوشش‌دهی توسط سیستم پاشش پلاسما ای اتمسفری مجهز به تفنگ Metco F4 انجام شد. سطح نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی توسط ذرات آلومینا با دانه بندی ۵۰-۸۰ 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 تری-کلر اتیلن انجام و پس از شستشو در دمای ۶۰-۹۰°C پیش‌گرم شدند. در نهایت بر روی نمونه‌ها پوشش‌های CoNiCrAlY/YSZ و CoNiCrAlY/YSZ/CSZ به ضخامت تقریبی ۱۰۰ میکرون برای لایه میانی و ۳۰۰ میکرون برای لایه بالایی (مطابق طرح واره شکل ۱) با

جدول ۲. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی لایه‌های

میانی و بالایی

Parameter	CoNiCrAlY	YSZ	CSZ
Current (A)	۶۰۰	۶۵۰	۶۰۰
Voltage (V)	۶۰	۷۰	۶۰
Primary gas, Ar (l/min)	۵۵	۳۵	۵۵
Secondary gas, H <sub>2</sub> (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

آن‌ها بررسی شد. بعد از اینکه ترک یا جدایش در پوشش رخ داد ادامه آزمایش در مورد نمونه مربوط متوقف شد. قابل ذکر است که دمای انتخاب شده و مقدار ترکیب CMAS اعمالی با توجه به ماکزیمم دمای ذوب و اطمینان از تشکیل مذاب شیشه بر اساس نتایج سایر محققین انتخاب شده است [۶].

برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS, ) و آنالیز پراش پرتو ایکس X-ray diffraction (XRD, Philips) Cu K $\alpha$ , 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02 $^{\circ}$  استفاده شد.

### نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سطح و سطح مقطع از ریزساختار لایه‌های پوشش‌های TBC را نشان می‌دهد. براین اساس پوشش‌های TBC از لایه‌ی میانی CoNiCrAlY و پوشش‌های سرامیکی YSZ و CSZ با ساختاری لایه‌ای و متخلخل تشکیل شده‌اند که از ویژگی‌های پوشش‌های پلازما اسپری است و دیگر محققین نیز به آن اشاره کرده‌اند [۲۰].

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری به صورت مطلوب انجام شده است. در شکل آخرین لایه منجمد شده در فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری برای لایه بالایی ارائه شده که بیانگر وجود اسپلت‌هایی با درجه پهن‌شدگی متفاوت، بر روی سطح است.

برای فهم چگونگی تشکیل ریز ساختار این پوشش‌ها، باید اتفاقات متوالی را دنبال کرد که طی آن یک قطره مذاب روی زیر لایه رسوب کرده و سپس منجمد می‌شود. بر اساس اصول فرآیند پاشش پلازما، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلازما برای ذوب و پرتاب مواد

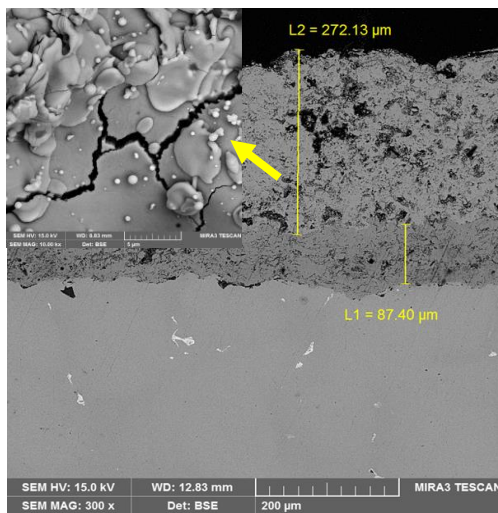
جدول ۳. مشخصات ترکیب ذرات CMAS

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ماده
۱	۱	۱	۴	۵	۳۸	۵۰	Wt. %

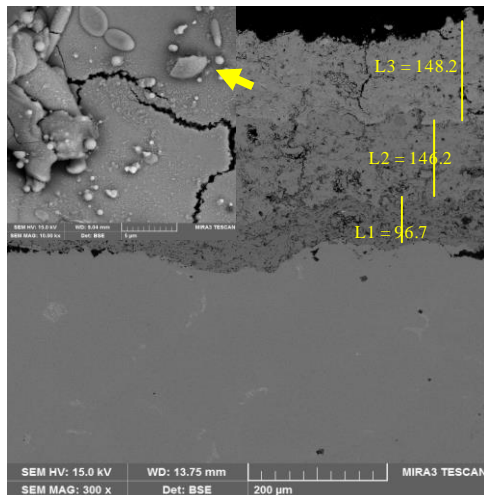
مواد در یک بوته آلومینایی و در دمای ۱۴۰۰ $^{\circ}$ C برای ۳ ساعت در محیط اتمسفر هوا قرار داده شد. مذاب تشکیل شده در آب کوئنچ شد. در نهایت محصول ایجادشده خرد، و از الک مش ۵۰۰ عبور داده شد.

پودر CMAS به مقدار ۳۰ mg/cm<sup>2</sup> بر روی سطح نمونه‌های ثابت شده بر روی یک صفحه سرامیکی آلومینایی پخش شده تا فیلم یکنواختی از ماده خورنده بر سطح پوشش تشکیل شود. در حین پخش کردن پودر سعی شد که فاصله مواد خورنده از لبه پوشش حدود ۳ mm باشد تا از اثرات خوردگی لبه جلوگیری شود. سپس نمونه‌ها در یک کوره الکتریکی با دمای ۱۱۵۰ $^{\circ}$ C قرار داده شد. یادآوری می‌شود گرم شدن نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۱۱۵۰ $^{\circ}$ C در داخل کوره به مدت ۲ ساعت انجام، و بعد از هر ۴ ساعت قرارگیری در دمای ۱۱۵۰ $^{\circ}$ C کوره خاموش و نمونه‌ها بعد از سرد شدن (درون کوره) بیرون آورده شده و مورد بازرسی قرار گرفته و شرایط ظاهری

بنابراین، ریزساختار پوشش سرامیکی پاشش پلاسمایی شده، شامل اسپلت‌های روی هم قرارگرفته تقریباً موازی سطح زیرلایه، همراه با ترک‌های بین اسپلتی، ریزترک‌های درون اسپلتی تولید شده در اثر سرپایش سریع اسپلت و حفرات کروی است. چنین ریز ساختاری، از ویژگی‌های اصلی پوشش‌های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده است که سایر محققان دیگر نیز به آن اشاره کرده‌اند [۲۱ و ۲۸-۳۱].



الف



ب

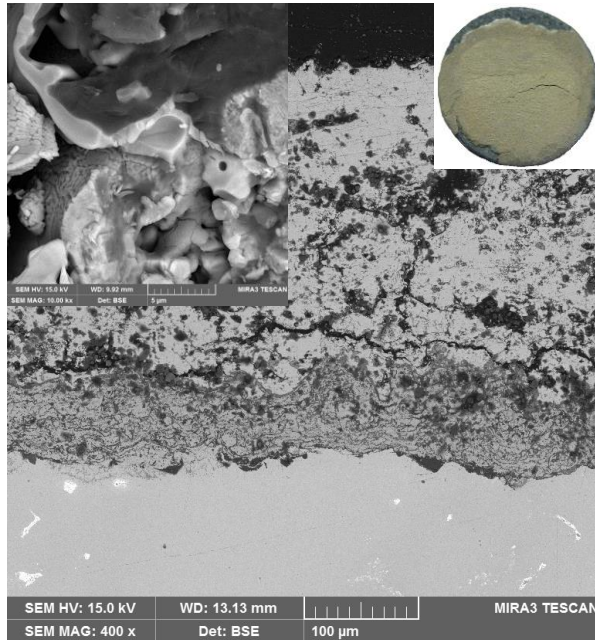
شکل ۲. ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش سد حرارتی: (الف) تک لایه YSZ و (ب) دولایه YSZ/CSZ.

با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری زیرکونیای تزریق شده به داخل پلاسما، در طی گذر از میان آن، ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند [۲۱-۲۳]. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن فوق‌العاده زیاد (K/S ۱۰۷-۱۰۶)، منجمد می‌شوند [۲۱ و ۲۴]. این نرخ سرپایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیر لایه است [۲۲].

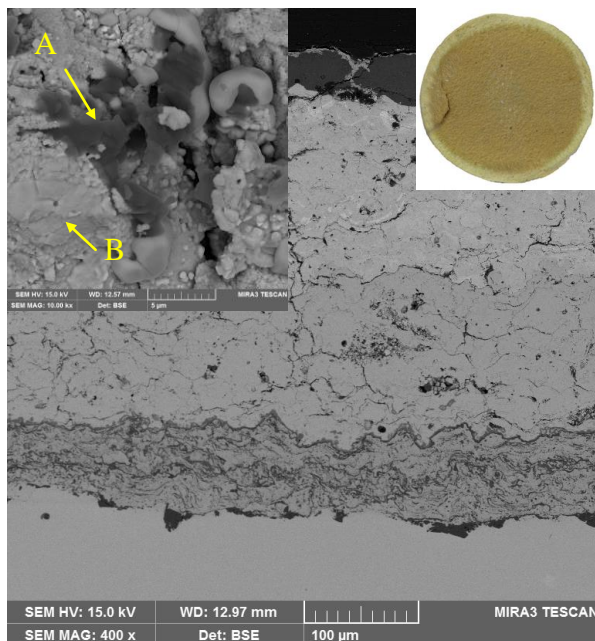
مطالعات نشان می‌دهد ساختار اسپلت‌ها به صورت ستونی و ستون‌های به هم چسبیده داخل اسپلت است. ساختار ستونی داخل اسپلت، در اثر انجماد جهت‌دار با سرعت سرد شدن بسیار بالا همراه با حضور ترک‌هایی در ساختار اسپلت که به ترک‌های درون اسپلتی معروف هستند، شکل می‌گیرد [۲۱ و ۲۵]. تشکیل این ترک‌ها به تنش‌های پسماند ایجاد شده در طی فرآیند رسوب‌دهی نسبت داده می‌شود. ذرات رسوب کرده تنش پسماند بالایی دارند. انقباض ذراتی که از حالت مذاب به حالت اسپلت‌های جامد در دمای اتاق کوئچ شده‌اند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی پوشش سرامیکی زیرکونیایی با زیرلایه فلزی، دو منبع تولید تنش هستند. به‌منظور آزاد کردن این تنش‌های بالا، ترک‌هایی در اسپلت‌های ترد زیرکونیایی به وجود می‌آید [۲۱ و ۲۶]. این ترک‌ها معمولاً عمود بر مرزهای بین اسپلتی تشکیل می‌شوند و مستقل از مکان اسپلت‌های زیرین است [۲۱]. از بررسی شکل ۲ می‌توان به وجود این ترک‌ها پی برد. بنظر می‌رسد که وجود چنین ترک‌هایی می‌تواند منجر به کاهش کیفیت و عملکرد پوشش در مقابل حملات اکسیژن و ذرات CMAS در دماهای عملکرد توربین شود.

حفرات بین اسپلتی به دلیل رسوب تصادفی تشکیل می‌شوند [۲۶]. در طی فرآیند رسوب‌دهی، آخرین اسپلت به اسپلت قبلی برخورد کرده و دچار کرنش مومسان می‌شود و از آنجایی که هر اسپلت با اسپلت مجاور، همپوشانی کامل ندارد، در بین اسپلت‌ها حفره تشکیل می‌شود [۲۷].

ذرات CMAS به میزان کمتری در تخلخل‌ها و میکروتراک‌های پوشش نفوذ کرده است.



الف

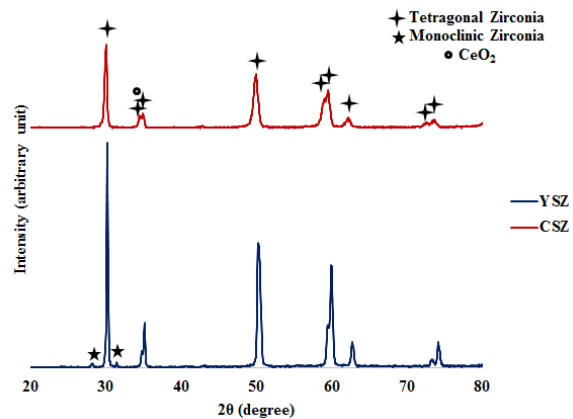


ب

شکل ۴. شکل ظاهری، ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش سد حرارتی: (الف) تک لایه YSZ و (ب) دولایه YSZ/CSZ بعد از قرارگیری در محیط CMAS به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۵۰°C.

لازم به ذکر است که میزان تخلخل در پوشش‌های CoNiCrAlY، YSZ و CSZ به ترتیب برابر با ۶-۴ درصد، ۱۲-۱۵ درصد و ۱۰-۱۲ درصد توسط نرم-افزار Image Analysis اندازه‌گیری شد. لازم به توضیح است که نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده توسط سایر محققین انطباق دارد [۸].

در شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های YSZ و CSZ ارائه شده است. براین اساس پوشش YSZ فقط دارای فاز زیرکونیای تتراگونال (JCPDS: # 01-082-) و درصد کمی از فاز منوکلینیک (JCPDS: # 01-1245) می‌باشد. این درحالی است که پوشش CSZ نیز دارای فاز زیرکونیای تتراگونال و ترکیب  $CeO_2$  (JCPDS: # 00-34-0394) با ساختار مکعبی است.



شکل ۳. آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های YSZ و YSZ/CSZ.

به منظور درک اثر ذرات CMAS بر رفتار پوشش تک لایه YSZ و YSZ/CSZ در شکل ۴ (الف و ب) تصویر FESEM از مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش YSZ و YSZ/CSZ بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در دمای ۱۱۵۰°C در محیط CMAS ارائه شده است.

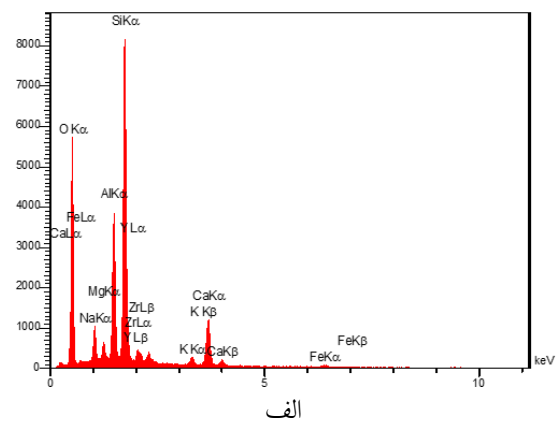
از مقایسه شکل‌های ۴ الف و ۴ ب بنظر می‌رسد که نفوذ ذرات CMAS در پوشش تک لایه YSZ به شدت رخ داده است، این درحالی است که از بررسی سطح مقطع پوشش دولایه YSZ/CSZ (شکل ۴ ب) می‌توان نتیجه گرفت که

دلیل ایجاد سیالیت کافی برای مذاب CMAS، نفوذ مذاب شیشه در تخلخل و میکروتکرک‌های پوشش YSZ به راحتی انجام شده است. در هر سیکل کاری، مذاب بیشتری به داخل حفرات و ترک‌هایی که در ساختار پوشش‌های سد حرارتی موجود هستند، نفوذ می‌کنند. (۲) کوارتز موجود در مذاب CMAS می‌تواند موجب خروج پایدارکننده زیرکونیا ( $Y_2O_3$ ) شود بنابراین بخشی از ذرات YSZ در مذاب CMAS حل شده و مجدداً به صورت ذرات  $ZrO_2$  و عاری از ایتریا رسوب می‌کنند (شکل ۶)، به همین دلیل در هنگام سرمایش پتانسیل انجام استحاله تترائونال به مونوکلینیک وجود دارد. (۳) مینرال‌های پایه کلسیم نیز با حمله به مرزهای دانه می‌توانند با نفوذ کلسیم به دانه‌ها موجب رشد دانه شوند. البته کلسیم جذب شده می‌تواند تا حدودی جایگزین پایدارکننده زیرکونیا ( $Y_2O_3$ ) در پوشش شود. بنابراین می‌توان بیان کرد که شیشه مذاب (CMAS) به مرزهای دانه YSZ نفوذ کرده و در نتیجه انرژی لازم برای تخریب و پوسته شدن پوشش فراهم شده است. این مکانیزم تخریب در تحقیقات سایر محققین نیز اشاره شده است [۵، ۶ و ۱۱].

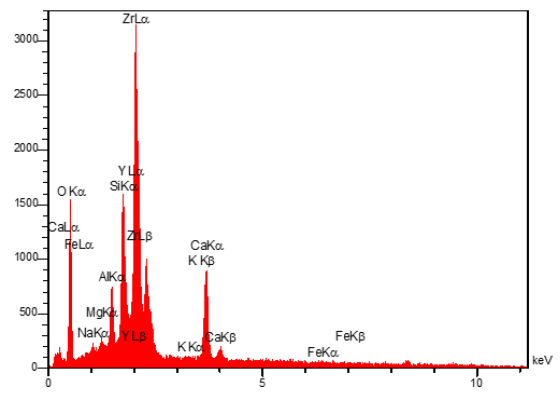
بنظر می‌رسد که مقدار بهینه‌ای از حفره‌های ایجاد شده در پوشش‌های YSZ ناشی از روش پوشش‌دهی پلاسما اسپری، به افزایش مقاومت در برابر فشار ناشی از انقباض و انقباض پوشش به هنگام افزایش یا کاهش دمای موتور کمک می‌کند. هنگامی که تمامی این فضاهای خالی با مذاب شیشه پر شوند، امکان تطابق پوشش با شرایط گوناگون دمایی از بین رفته و پوشش می‌شکند. در مقابل در پوشش دو لایه YSZ/CSZ، مذاب شیشه فقط حفره‌های نزدیک سطح را اشغال می‌کند. در نتیجه، حفره‌های زیرین موجود در ساختار پوشش می‌توانند همچنان نقش فراهم کردن فضای مناسب برای تغییر حجم پوشش در دماهای مختلف را ایفا کنند.

نتایج پژوهش حاضر بیان می‌کند که در ترکیب CSZ به دلیل وجود درصد بالاتری از عناصر پایدار کننده نسبت به

همچنین در شکل ۵ (الف و ب) آنالیز EDS از نقاط مشخص شده سطح پوشش YSZ/CSZ و YSZ بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در دمای  $1150^\circ C$  در محیط CMAS ارائه شده است. از بررسی شکل ۵ می‌توان به وجود عناصر کلسیم، منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم ناشی از لعاب CMAS در نقاط تیره رنگ و همچنین عنصر زیرکونیوم ناشی از پوشش زیرکونیایی در نقاط خاکستری رنگ اشاره کرد.



الف



ب

شکل ۵. آنالیز EDS از: (الف) نقطه A و (ب) نقطه B در شکل ۴.

به‌طور کلی در بحث خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی ریزساختار پوشش عاملی مهم در تاخیر یا انجام سریع‌تر تخریب پوشش است. از بررسی شکل‌های سطح و سطح مقطع (شکل ۴) پوشش YSZ، حملات ذرات CMAS که محتوی کوارتز و ترکیبات کلسیم‌دار هستند را می‌توان شامل سه مرحله در نظر گرفت: (۱) در دمای  $1150^\circ C$  به



از بررسی شکل ۶ می‌توان به تشکیل فازهای سریم-آپاتیت [۳۲]، کلسیم سیلیکات (JCPDS: # 00-27-)، کلسیم زیرکونیوم اکسید (JCPDS: # 00-026-) (0088)، کلسیم اکسید (JCPDS: # 00-37-1497) (0341)، زیرکونیای تتراگونال (JCPDS: # 01-082-1245) و زیرکونیای منوکلینیک (JCPDS: # 01-078-0047) اشاره کرد. عدم شناسایی فاز ایتیریم-آپاتیت تأیید کننده نفوذ بیشتر مذاب CMAS در پوشش YSZ و در نتیجه تخریب بیشتر این پوشش است.

از آنجا که درصد تشکیل فاز زیرکونیای منوکلینیک بعد از فرآیند خوردگی اهمیت زیادی دارد و افزایش میزان تشکیل این فاز بیان کننده ضعیف بودن مقاومت پوشش سد حرارتی در محیط خورنده است، از رابطه‌ی (۱) برای محاسبه کسر حجمی فاز منوکلینیک (M%) استفاده شد [۳۳]:

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

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 صفحه - (111) در نمودارهای XRD بعد از خوردگی داغ می-باشد. براین اساس مقدار فاز منوکلینیک در پوشش‌های سد حرارتی (YSZ و YSZ/CSZ) به ترتیب در حدود ۲۸ و ۱۵ درصد محاسبه شد.

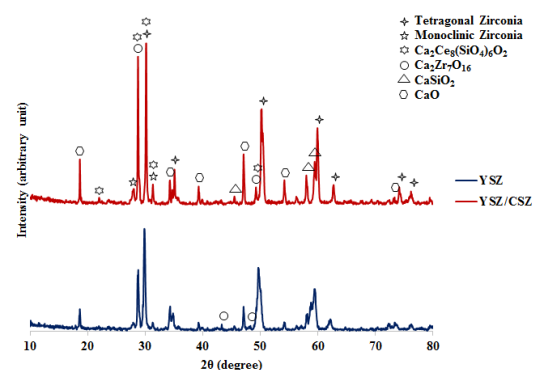
### نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از اعمال پوشش‌های تک لایه YSZ و دولایه YSZ/CSZ بر روی IN738LC/CoNiCrAlY به بررسی مقاومت به خوردگی داغ آن‌ها در محیط CMAS پرداخته شد. نتایج نشان از بهبود خواص دما بالای پوشش دولایه YSZ/CSZ دارد. استفاده از ترکیب CSZ به عنوان یک لایه بر روی لایه YSZ در مواجه شدن با ذرات CMAS، به دلیل اینکه دارای مقادیر بیشتری از پایدار

YSZ تشکیل لایه‌ای غیرقابل نفوذ متشکل از ترکیبات Ce-apatites سریع‌تر انجام شده و تا حدودی از نفوذ بیشتر مذاب CMAS به لایه‌های درونی پوشش لایه بالایی جلوگیری کرده و در نتیجه به عمر بیشتر این پوشش کمک کرده است. این در حالی است که به دلیل وجود مقادیر کمتری از تثبیت کننده در پوشش YSZ نسبت به ترکیب CSZ، ترکیبات Y-apatites در پوشش YSZ با تاخیر بیشتر و با حجم بسیار کمتری تشکیل شده و در نتیجه منجر به تخریب بیشتر این نمونه شده است.

با توجه به نتایج پژوهش حاضر و سایر پژوهش‌های مرتبط، به طور خلاصه می‌توان بیان کرد که وجود درصد بالایی از عناصر پایدار کننده می‌تواند به تشکیل سریع ترکیبات غیر قابل نفوذی همچون Y-apatites و Ce-apatites کمک کرده و در نتیجه منجر به افزایش مقاومت به محیط CMAS شود. همچنین به نظر می‌رسد که میزان تخلخل کمتر در پوشش CSZ نسبت به پوشش YSZ می-تواند منجر به نفوذ کمتر مذاب CMAS در پوشش دولایه YSZ/CSZ نسبت به پوشش تک لایه YSZ شود.

در شکل ۶ آنالیز پراش پرتو ایکس از پوشش‌های تک لایه YSZ و دو لایه YSZ/CSZ بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در محیط CMAS در دمای ۱۱۵۰°C ارائه شده است.



شکل ۶. آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های تک لایه YSZ و دو لایه YSZ/CSZ بعد از قرارگیری در محیط CMAS به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۵۰°C.

nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CSZ}$  composite TBCs, *Surface Engineering*, (2017) 1-11.

9. M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, *Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 86(1996)116-126.

10. S. Krämer, J. Yang, and C. G. Levi, *Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts*, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2008)576-583.

11. A. Aygun, "Novel Thermal Barrier Coatings (TBCs) that are resistant to high temperature attack by  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) glassy deposits", The Ohio State University, (2008).

12. A. Aygun, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, and X. Ma, *Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits*, *Acta Materialia*, 55(2007) 6734-6745.

13. J. Felsche, *The crystal chemistry of the rare-earth silicates*: Springer, (1973).

14. J. M. Drexler, C.-H. Chen, A. D. Gledhill, K. Shinoda, S. Sampath, and N. P. Padture, *Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca-Mg-Al-silicate glass*, *Surface and Coatings Technology*, 206(2012)3911-3916.

15. M. Habibi, L. Wang, and S. Guo, *Evolution of hot corrosion resistance of YSZ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{+YSZ}$  composite thermal barrier coatings in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{+V}_2\text{O}_5$  at  $1050^\circ\text{C}$* , *Journal of the European Ceramic Society*, 32(2012) 1635-1642.

16. M. Bahamirian, S. Hadavi, M. Farvizi, M. Rahimpour, and A. Keyvani, *Enhancement of Hot Corrosion Resistance of Thermal Barrier Coatings by using Nanostructured  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Coating*, *Surface and Coatings Technology*, 360(2019) 1-12.

17. M. Bahamirian, S. Hadavi, M. Rahimpour, M. Farvizi, and A. Keyvani, *Synthesis and Characterization of Ytria-Stabilized Zirconia Nanoparticles Doped with Ytterbium and Gadolinium:  $\text{ZrO}_2$  9.5 $\text{Y}_2\text{O}_3$  5.6 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  5.2 $\text{Gd}_2\text{O}_3$* , *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(2018)2523-2532.

18. H. Wang, A. Bakal, X. Zhang, E. Tarwater, Z. Sheng, and J. W. Fergus, *CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*

کننده (۲۵ درصد وزنی سریا در ترکیب CSZ در مقابل ۸ درصد وزنی ایتريم در ترکیب YSZ) است منجر به تشکیل سریع‌تر ترکیب‌های غیرقابل نفوذ آباتایت شده و از نفوذ بیشتر ذرات CMAS به داخل پوشش جلوگیری می‌کند.

#### مراجع

1. K.-I. Lee, *Volcanic Ash Degradation on Thermal Barrier Coatings and Preliminary Fabrication of Protective Coatings*, The University of Manchester (United Kingdom), (2015).
2. S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D. Clarke, C. Levi, J. Hutchinson, et al., *Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration*, *Materials Science and Engineering: A*, 490(2008)26-35.
3. H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, and S. Gong, *Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits*, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22, (2012)461-467.
4. J. M. Drexler, A. L. Ortiz, and N. P. Padture, *Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca-Mg-Al-silicate (CMAS) glass*, *Acta Materialia*, 60(2012) 5437-5447.
5. J. M. Drexler, A. D. Gledhill, K. Shinoda, A. L. Vasiliev, K. M. Reddy, S. Sampath, et al., *Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage*, *Advanced Materials*, 23(2011) 2419-2424.
6. A. D. Gledhill, K. M. Reddy, J. M. Drexler, K. Shinoda, S. Sampath, and N. P. Padture, *Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings*, *Materials Science and Engineering: A*, 528(2011) 7214-7221.
7. X. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*, *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2004)1-10.
8. A. Keyvani and M. Bahamirian, *Hot corrosion and mechanical properties of*

29. A. Cipitria, I. Golosnoy, and T. Clyne, *A sintering model for plasma-sprayed zirconia TBCs. Part I: Free-standing coatings*, Acta Materialia, 57(2009)980-992.
30. O. Racek and C. Berndt, *Mechanical property variations within thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, 202(2007)362-369.
31. R. Lima, A. Kucuk, and C. Berndt, *Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing*, Materials Science and Engineering: A, 313(2001)75-82.
32. Skakle, J. M. S., C. L. Dickson, and F. P. Glasser. *The crystal structures of CeSiO<sub>4</sub> and Ca<sub>2</sub>Ce<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>*. Powder diffraction, 15(2000) 234-238.
33. 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) 12-21.
- SiO<sub>2</sub> (CMAS) Corrosion of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Journal of The Electrochemical Society, 163(2016)C643-C648.
19. A. R. Krause, H. F. Garces, G. Dwivedi, A. L. Ortiz, S. Sampath, and N. P. Padture, *Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings*, Acta Materialia, 105(2016) 355-366.
۲۰. 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.
21. S. Bose, *Chapter 7-Thermal barrier coatings (TBCs)*, High Temperature Coatings, (2007)155-232.
22. F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, and T. Wenz, *Modern surface technology*: John Wiley & Sons, (2006).
23. A. Kucuk, C. Berndt, U. Senturk, R. Lima, and C. Lima, *Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test*, Materials Science and Engineering: A, 284(2000) 29-40.
24. J. Ilavsky and J. K. Stalick, *Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ*, Surface and Coatings Technology, 127(2000) 120-129.
25. H. Grünling and W. Mannsmann, *"Plasma sprayed thermal barrier coatings for industrial gas turbines: morphology, processing and properties,"* Le Journal de Physique IV, 3(1993) C7-903-C7-912.
26. L. Wang, Y. Wang, X. Sun, J. He, Z. Pan, Y. Zhou, et al., *Influence of pores on the thermal insulation behavior of thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray*, Materials & Design, 32(2011) 36-47.
27. I. Golosnoy, A. Cipitria, and T. Clyne, *Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: a review of recent work*, Journal of thermal spray technology, 18(2009)809-821.
28. S. Paul, A. Cipitria, S. Tsipas, and T. Clyne, *Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers*, Surface and coatings Technology, 203(2009) 1069-1074.