

# بررسی اثر افزودن NiTi بر مقاومت به خوردگی داغ پوشش سد حرارتی

## زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا

نوشین منصوری نژاد، محمد فرویزی، محمدرضا رحیمی پور، منصور رضوی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

میلاذ بهامیریان

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، ایران

کوروش شیروانی

پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۲/۰۶ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۶/۰۲)

### چکیده

هدف از این تحقیق بهبود کیفیت و کارایی پوشش های سد حرارتی زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا (YSZ) در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  از طریق افزودن پودر NiTi به ترکیب پوشش است. برای این منظور، پوشش های YSZ، با و بدون افزودن ۵ درصد وزنی پودر NiTi و دارای لایه میانی CoNiCrAlY بر روی زیرلایه هایی از جنس IN738LC توسط روش پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) اعمال شدند. رفتار خوردگی داغ پوشش ها در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-55wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$  به روش کوره ای و در دمای  $950^\circ\text{C}$ ، با سیکل های ۴ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، بیانگر تخریب پوشش های سد حرارتی به دلیل نفوذ نمک مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-55wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$  از طریق تخلخل ها و میکروتکرک های لایه سرامیکی به پوشش و سپس خروج پایدار کننده YSZ و گسترش ترک های پوشش به دلیل تغییرات حجمی ایجاد شده ناشی از انجام استحاله فازی زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک در سیکل های سرمایش است. بررسی های ریزساختاری و فازی پوشش ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ نشان دهنده عملکرد بهتر پوشش کامپوزیتی NiTi-YSZ در مقایسه با پوشش YSZ از نظر تاخیر در انجام استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک و در نتیجه کاهش گسترش ترک های لایه سرامیکی و در نهایت بهبود مقاومت به خوردگی داغ است.

واژه های کلیدی: پوشش های سد حرارتی، پاشش پلاسمای اتمسفری، NiTi-YSZ، خوردگی داغ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$

## Effect of NiTi Addition on the Hot Corrosion Resistance of YSZ TBC

Noushin Mansourinejad, Mohammad Farvizi, Mohammad Reza Rahimpour, Mansour Razavi

Ceramic Division, Materials and Energy Research Center, Karaj, P.O. Box 31787-316, Iran

Milad Bahamirian

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, 89195-741, Iran

Kourosh Shirvani

Iranian Research Organization for Science and Technology

(Received 25 February 2020, accepted 23 August 2020)

### Abstract

The purpose of this research is to improve the quality and efficiency of Ytria-stabilised zirconia (YSZ) thermal barrier coating (TBC) in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  environments through the addition of NiTi powder. For this purpose, YSZ coatings with and without 5 Wt.% NiTi powder were deposited by atmospheric plasma spray (APS) technique on a Ni-based superalloy (IN738LC) substrate as a top coat with a CoNiCrAlY bond coat. The hot corrosion resistance of the samples was investigated in a furnace by cyclic mode in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-55 wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$  salts. Each cycle consists of 4 h heating at  $950^\circ\text{C}$ . The results indicated that the molten salts at the working temperature can react with Ytria, the stabilizing compound of YSZ, and cause the transformation of tetragonal zirconia to monoclinic phase during cooling. This transformation results in a volumetric expansion which can lead to cracking and spallation of the surface layers of the thermal barrier coatings. Microstructural and phase studies of coatings before and after hot corrosion tests confirmed the better hot corrosion resistance of YSZ-5Wt.%NiTi composite coating compared to YSZ due to delay in crack propagation and the tetragonal phase transformation to the monoclinic.

**Keywords:** Thermal barrier coating; Atmospheric plasma spray; NiTi-YSZ; Hot corrosion;  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ .

E-mail of Corresponding author: mmfarvizi@yahoo.com.

## مقدمه

یکی از دلایل توسعه فراوان پوشش‌های سرامیکی در ۵۰ سال اخیر، نیاز به عملکرد بهتر و راندمان انرژی بیشتر در سیستم‌های تولید نیرو است [۱، ۲]. برای قطعاتی که در سیستم‌های دما بالا مانند بویلرها، توربین‌های هوایی، توربین‌های گازی صنعتی و موتورهای دیزل کار می‌کنند، پوشش‌های سرامیکی مشهور به پوشش‌های سد حرارتی<sup>۱</sup> نقش مهمی ایفا می‌کنند [۳]. از شرایط لازم برای اینکه پوشش سد حرارتی از کارایی مناسبی برخوردار باشد این است که دارای پایداری فازی در دمای کاربرد و سیکل‌های حرارتی اعمالی باشد تا دچار تخریب زودهنگام ناشی از انجام استحاله‌های فازی و تغییرات آلوتروپی کریستالوگرافی نشود [۴].

عمده‌ترین ترکیب‌هایی که به این منظور بکار می‌روند اکسیدهای Zr، Cr، Ca، Ti، Mg و Si هستند که از میان آن‌ها اکسید زیرکونیم مشهورترین ترکیب است [۲، ۵، ۶]. زیرکونیا دارای سه آلوتروپی منوکلینیک (m)، تتراگونال (t) و مکعبی (c) است. تبدیل فازی منوکلینیک به تتراگونال برگشت‌پذیر بوده به طوری که در هنگام گرم کردن در نزدیک دمای ۱۱۷۰°C تبدیل به تتراگونال شده اما در سرد کردن، در دمای تقریبی ۹۵۰°C مجدداً به منوکلینیک تبدیل می‌شود [۴].

این تبدیل فازی به دلیل ایجاد تغییرات ابعادی به میزان ۳-۵ درصد حجمی، برای زیرکونیای خالص سبب ایجاد ریزترک‌ها در تمام قطعه شده و قطعه دچار تخریب می‌شود. برای جلوگیری از این پدیده، از مواد تثبیت‌کننده (تبدیل زیرکونیای خالص به زیرکونیای پایدار شده) نظیر  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و ... استفاده می‌شود. یکی از ترکیب‌های مناسب و پایدار به صورت  $\text{ZrO}_2$ -8wt.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) است [۷].

زیرکونیای تتراگونال در دو صورت (۱) سرمایش سریع از دمای بالا تا دمای اتاق یا (۲) استفاده از دوپنت‌های پایدار

کننده تا حدود ۱۰ درصد مولی، تغییر کرده و به فازی مشهور به زیرکونیای تتراگونال غیر استحاله‌پذیر<sup>۲</sup> (T-پرایم) تبدیل می‌شود [۸]. این فاز از نظر کریستالوگرافی مشابه تتراگونال بوده با این تفاوت که با درصد اکسید پایدار کننده (مثلاً ایتریا) بیشتر است یا اینکه نسبت c/a کمتری دارد [۹].

از جمله ویژگی‌های چنین ساختاری عدم انجام تبدیل فازی زیرکونیای تتراگونال به منوکلینیک در طی سیکل‌های حرارتی است. به همین دلیل تمایل به تشکیل فاز T-پرایم در پوشش‌های سد حرارتی از اهمیت بالایی برخوردار است [۹-۱۱].

سوخت‌های با کیفیت پایین معمولاً دارای ناخالصی‌هایی مانند وانادیم و سدیم بوده که باعث تشکیل نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  بر روی سطح پره‌های توربین گازی و هوایی می‌شود. نمک‌های گداخته شده می‌تواند با ایتریا (ترکیب پایدار کننده YSZ) واکنش داده و باعث استحاله زیرکونیای مکعبی یا تتراگونال به فاز منوکلینیک در حین سرمایش شود. این استحاله منجر به انبساط حجمی شده که ترک خوردن و جدا شدن لایه‌های سطحی<sup>۳</sup> پوشش سد حرارتی را در پی خواهد داشت [۱۲].

تحقیقات برای بهبود مقاومت به خوردگی داغ زیرکونیا با سه رویکرد جایگزینی پوشش‌های بر پایه زیرکونیا، یافتن تثبیت‌کننده‌های بهتر و همچنین استفاده از موادی که منجر به تاخیر در انجام استحاله تتراگونال به منوکلینیک زیرکونیا شود، صورت می‌پذیرد [۱۳، ۱۴].

یکی از دلایل عمده برای تخریب پوشش‌های سد حرارتی نفوذ نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  از طریق ترک‌ها، تخلخل‌ها و میکروتُرک‌های موجود در سطح پوشش‌های پلازما اسپری شده است. به نظر می‌رسد که جلوگیری از گسترش ترک‌های لایه سرامیکی زیرکونیایی منجر به کاهش نفوذ نمک‌های خورنده و در نتیجه تاخیر در انجام

<sup>2</sup> - Non-transformable tetragonal phase (T')

<sup>3</sup> - Spallation

<sup>1</sup> - Thermal barrier coating

به روش کوره‌ای و در دمای  $950^{\circ}\text{C}$ ، با سیکل‌های ۴ ساعته مورد بررسی قرار گرفت.

#### روش تحقیق

سوپر آلیاژ پایه‌ی نیکل IN738LC<sup>۴</sup> به‌عنوان زیرلایه برای ایجاد پوشش‌های پلاسما اسپری انتخاب شد.

نمونه‌ها به صورت دیسکی‌شکل و به قطر ۲۵ mm و با 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 (8YSZ) و Nitinol (Ti-56 wt.% Ni) انتخاب شدند. پوشش‌دهی توسط سیستم پاشش پلاسما‌ی اتمسفری<sup>۵</sup> 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  $90^{\circ}\text{C}$ -۶۰ پیش‌گرم شدند.

درنهایت بر روی نمونه‌ها پوشش‌های CoNiCrAlY/8YSZ و CoNiCrAlY/8YSZ+5wt.%NiTi به ضخامت تقریبی ۱۵۰ میکرون برای لایه‌ی میانی و ۳۵۰ میکرون برای لایه‌ی بالایی (مطابق طرح واره شکل ۱) با استفاده از پارامترهای گزارش شده در جدول ۱ که توسط سایر محققین نیز استفاده شده است، اعمال شدند [۵، ۱۲، ۱۴-۱۶]. 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.

استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک زیرکونیا شده و در نهایت سبب بهبود مقاومت به خوردگی داغ سیستم شود [۱۵]. همچنین، پیش‌بینی می‌شود که افزایش تافنس شکست لایه سرامیکی زیرکونیایی بتواند رویکردی قابل اعتماد در کاهش گسترش ترک‌های سیستم سد حرارتی در سیکل‌های گرمایش و سرمایش باشد. بنابراین افزودن مواد با تافنس شکست بالاتر نسبت به YSZ احتمالاً می‌تواند به طور موفقیت آمیزی به افزایش تافنس شکست سیستم منجر شود. ترکیب NiTi دارای ویژگی‌های منحصربفردی همچون ضریب انبساط حرارتی نزدیک به  $(\alpha_{NiTi} = 11 \times 10^{-6} 1/K)$  و اکسیداسیون بالا و همچنین تافنس شکستی برابر با  $(\alpha_{YSZ} = 10 - 11 \times 10^{-6} 1/K)$  که بسیار بیشتر از تافنس شکست YSZ ( $3/2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) است [۴، ۱۴]. بنابراین به‌نظر می‌رسد استفاده از NiTi در کنار YSZ منجر به بهبود عملکرد سیستم سد حرارتی و به‌ویژه کاهش رشد ترک‌های سطحی در پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی داغ آن‌ها در اثر کاهش راه‌های نفوذ (ترک‌های لایه سرامیکی) نمک‌های خورنده شود. در یک پژوهش [۱۴] استفاده از ۵ درصد وزنی NiTi در کنار YSZ به طور موفقیت آمیزی منجر به بهبود خواص سایشی این پوشش شده است.

علی‌رغم ویژگی‌های مناسب NiTi تاکنون گزارش قابل توجهی در زمینه اثر افزودن این ترکیب به پوشش‌های سد حرارتی و بررسی مقاومت به خوردگی داغ آن در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}55\text{wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$  منتشر نشده است. به همین دلیل در پژوهش حاضر پوشش‌های YSZ، با و بدون افزودن ۵ درصد وزنی پودر NiTi و دارای لایه میانی CoNiCrAlY بر روی زیرلایه‌هایی از جنس IN738LC توسط روش پاشش پلاسما اتمسفری (APS) اعمال شدند. رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}55\text{wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$

<sup>۴</sup> - 15.5 wt.%Cr-8.5 wt.%Co-3.5 wt.%Al-3.5 wt.%Ti-2.6 wt.%W-1.8 wt.%Mo-1.6 wt.%Ta, balanced Ni

<sup>۵</sup> - Atmospheric plasma spray

آزمایش سریع بوده است که در مطالعات سایر پژوهشگران نیز در نظر گرفته شده است [۱۲، ۱۳، ۱۵] و [۱۷].

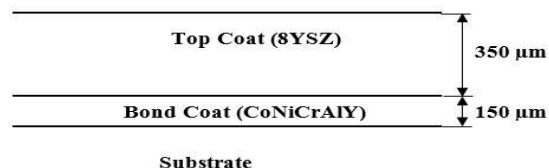
جدول ۱. پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی لایه‌های میانی و بالایی

Parameter	CoNiCrAlY	YSZ	YSZ+5Wt.%NiTi
Current (A)	۶۰۰	۶۵۰	۶۵۰
Voltage (V)	۶۰	۷۰	۷۰
Primary gas, Ar (l/min)	۵۵	۳۵	۳۵
Secondary gas, H <sub>2</sub> (l/min)	۹/۵	۱۰	۱۰
Carrier gas, Ar (l/min)	۴/۲	۳/۵	۳/۵
Spray distance (mm)	۱۴۰	۱۲۰	۱۲۰
Powder feed rate (g/min)	۵۰	۲۰	۲۰
Wheel rotation speed (rpm)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
Traverse speed (rpm)	۱	۱	۱

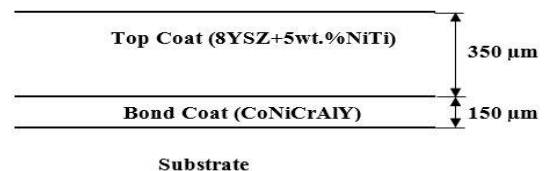
برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS, MIRA3TESCAN) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XMU) (XRD, Philips) Cu K $\alpha$ , 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02 $^{\circ}$  استفاده شد.

### نتایج و بحث

شکل ۲ (الف-د) 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 YSZ+5wt.%NiTi با ساختاری لایه‌ای و متخلخل تشکیل شده‌اند که از ویژگی‌های پوشش‌های پلازما اسپری است و دیگر محققین نیز به آن اشاره کرده‌اند [۱۷].



الف



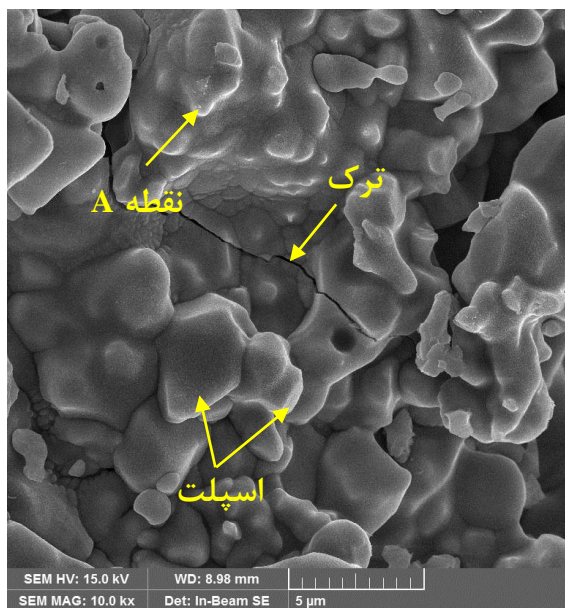
ب

شکل ۱. تصویر طرح وار پوشش سد حرارتی: (الف) YSZ و (ب) YSZ+5Wt.%NiTi

ترکیب‌های خورنده اصلی در فرآیند خوردگی داغ شامل  $V_2O_5$  و  $Na_2SO_4$  هستند، لذا مواد مذکور از نوع خلوص بالا و به صورت پودری با نسبت وزنی ۵۵ درصد وزنی  $V_2O_5$  و ۴۵ درصد  $Na_2SO_4$  مخلوط شده و به مقدار  $30 \text{ mg/cm}^2$  [۱۵] بر روی سطح نمونه‌ها پخش شد 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  $950^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. یادآوری می‌شود گرم شدن نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای  $950^{\circ}\text{C}$  در داخل کوره انجام شد و بعد از هر ۴ ساعت کوره خاموش و نمونه‌ها بعد از سرد شدن بیرون آورده شده و شرایط ظاهری آن‌ها بررسی شد. لازم به ذکر است روش انتخابی برای بررسی رفتار خوردگی داغ نمونه‌ها به صورت کوره‌ای سیکلی با اعمال نمک خورنده است که در مطالعات سایر پژوهشگران نیز به آن اشاره شده است [۱۲، ۱۳، ۱۵، ۱۷]. بعد از اینکه ترک یا جدایش در لبه پوشش رخ داد ادامه آزمایش در مورد نمونه مربوط متوقف و مدت زمان آزمایش ثبت شد. قابل ذکر است که انتخاب دمای آزمایش و غلظت مواد خورنده به ترتیب بر اساس شرایط دمایی دگرگونی فازی زیرکونیا و انجام یک

اسپلتی تشکیل می‌شوند و مستقل از مکان اسپلت‌های زیرین است [۱۸]. از بررسی شکل ۲ می‌توان به وجود این ترک‌ها پی برد. به نظر می‌رسد که وجود چنین ترک‌هایی می‌تواند منجر به کاهش کیفیت و عملکرد پوشش در مقابل حملات اکسیژن و نمک‌های مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در  $\text{V}_2\text{O}_5$  در دماهای عملکرد توربین ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) شود.

حفره‌های بین اسپلتی به دلیل رسوب تصادفی تشکیل می‌شوند [۲۳]. 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 [۲۴]. 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 سرمایش سریع اسپلت و حفرات کروی است. چنین ریزساختاری، از ویژگی‌های اصلی پوشش‌های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده است که سایر محققان دیگر نیز به آن اشاره کرده‌اند [۱۸، ۲۵-۲۸].

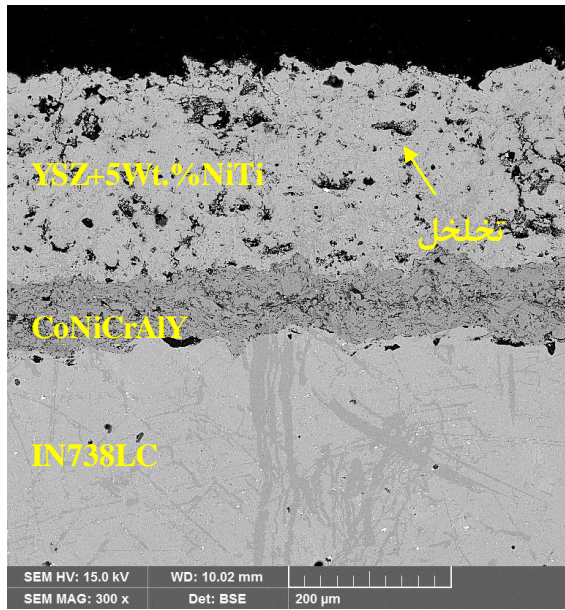


الف

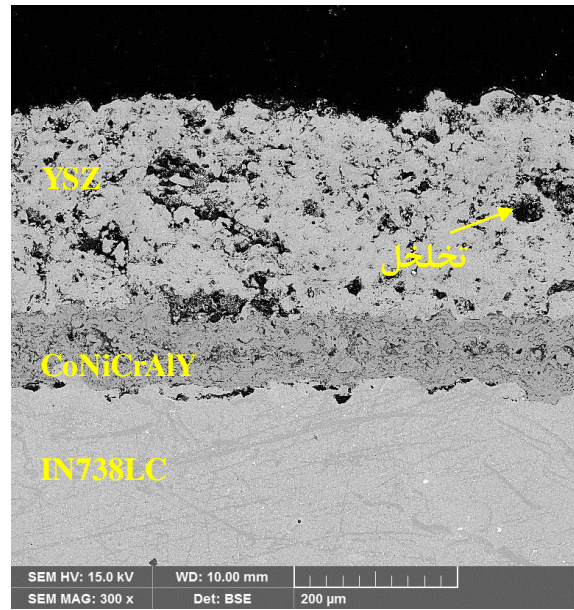
همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری به صورت مطلوب انجام شده است. در این شکل آخرین لایه منجمد شده در فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری برای لایه بالایی ارائه شده که بیانگر وجود اسپلت‌هایی با درجه پهن‌شدگی متفاوت، بر روی سطح است.

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 پلاسمای، در این فرآیند از انرژی حرارتی یک جت پلاسمای برای ذوب و پرتاب مواد با سرعت بالا روی زیرلایه استفاده می‌شود. ذرات پودری زیرکونیایی تزریق شده به داخل پلاسمای، در طی گذر از میان آن، ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند [۱۸-۲۰]. این ذرات به وسیله نیروی ضربه‌ای، پهن شده و به شکل اسپلت، با سرعت سرد شدن فوق‌العاده زیاد ( $106-107$ ) K/S، منجمد می‌شوند [۱۸، ۲۱]. این نرخ سرمایش بالا به دلیل اختلاف بسیار زیاد دمای ذرات و زیرلایه است [۱۹].

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 [۱۸، ۲۲]. 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 کوئنچ 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 [۱۸، ۲۳]. این ترک‌ها معمولاً عمود بر مرزهای بین



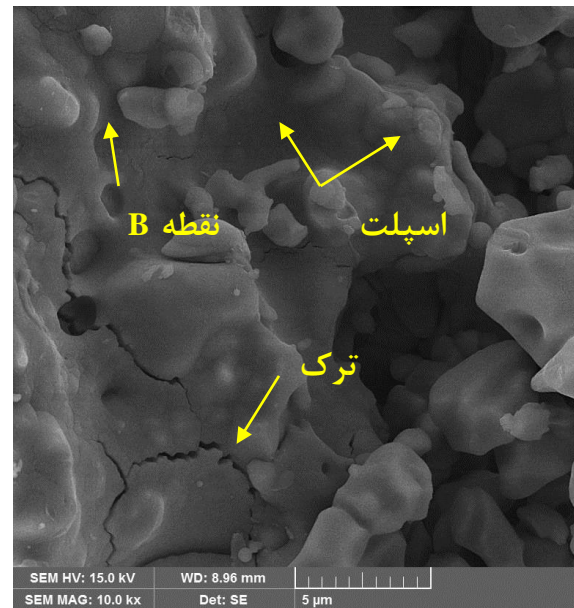
د



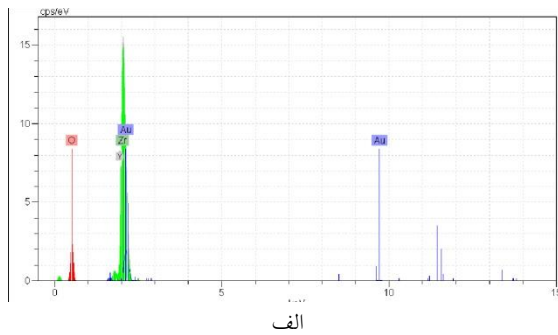
ب

شکل ۲. ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش سد حرارتی: (الف و ب) YSZ و (ج و د) YSZ+5wt.%NiTi.

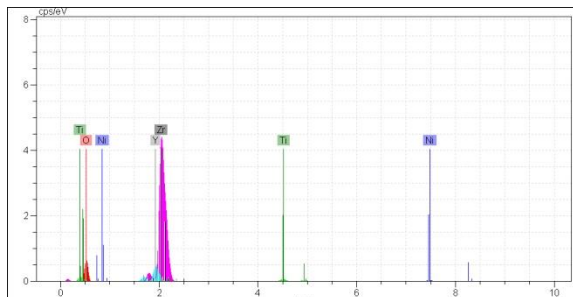
در شکل ۳ آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج موجود بیانگر وجود عناصر Ni و Ti به همراه Zr، Y و O در پوشش‌های YSZ و YSZ+5wt.%NiTi است.



ج



الف

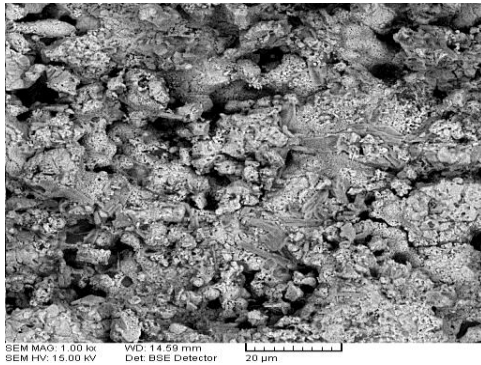


ب

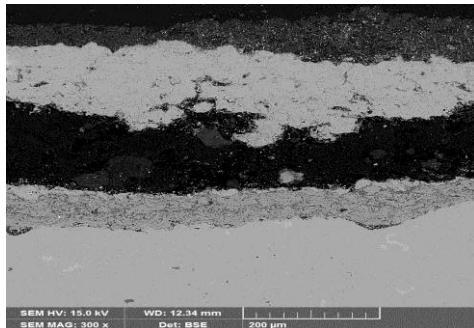
شکل ۳. آنالیز EDS از: (الف) نقطه A و (ب) نقطه B در شکل ۲.



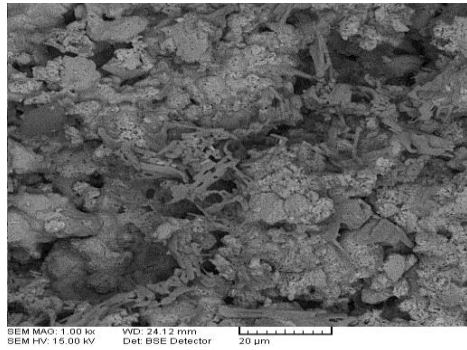
ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۵۰°C در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  55wt.% ارائه شده است.



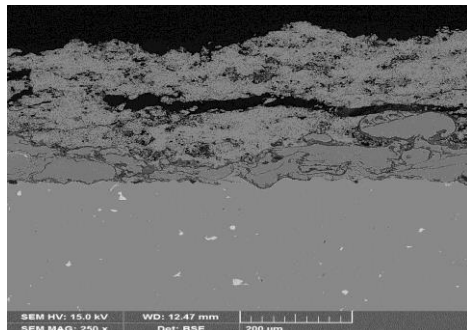
الف



ب



ج

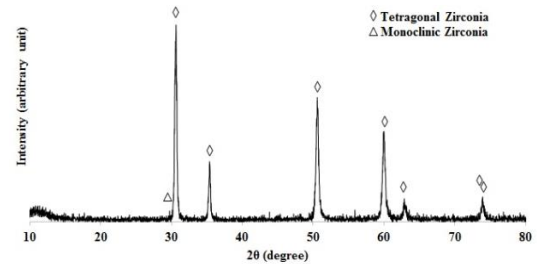


د

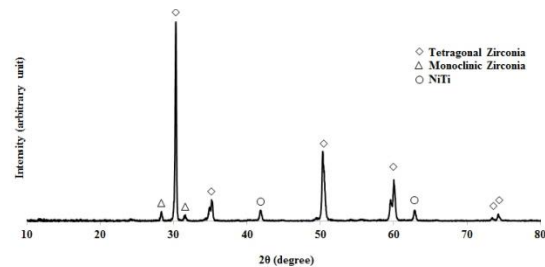
شکل ۵. ریزساختار سطح و سطح مقطع پوشش سد حرارتی: (الف و ب) YSZ و (ج و د)  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  بعد از قرارگیری در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۵۰°C

لازم به ذکر است که میزان تخلخل در پوشش‌های  $\text{YSZ}$ ،  $\text{CoNiCrAlY}$  و  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  به ترتیب برابر با ۴-۶ درصد، ۱۲-۱۵ درصد و ۱۱-۱۵ درصد توسط نرم‌افزار Image Analysis اندازه‌گیری شد. لازم به توضیح است که نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده توسط سایر محققین انطباق دارد [۸].

در شکل ۴ آنالیز پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های  $\text{YSZ}$  و  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  ارائه شده است. براین اساس پوشش  $\text{YSZ}$  فقط دارای فاز زیرکونیای تتراگونال (JCPDS: # 01-082-1245) و درصد کمی از فاز مونوکلینیک (JCPDS: # 01-078-0047) است. این درحالی است که پوشش  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  نیز علاوه بر فازهای زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک دارای ترکیب  $\text{NiTi}$  (JCPDS: 18-0899) با ساختار آستنیتی ( $\text{B2-NiTi}$ ) است.



الف



ب

شکل ۴: آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های (الف)  $\text{YSZ}$  و (ب)  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$

به منظور درک اثر نمک‌های مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  بر رفتار پوشش  $\text{YSZ}$  و  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  در شکل ۵ (الف-د) تصویر FESEM از مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش  $\text{YSZ}$  و  $\text{YSZ}+5\text{wt.}\% \text{NiTi}$  بعد از ۱۲

لازم به ذکر است که ماکزیمم تعداد سیکل‌های تحمل شده در پوشش‌های YSZ و YSZ+5wt.%NiTi به ترتیب برابر با ۳ و ۵ سیکل ۴ ساعته بود.

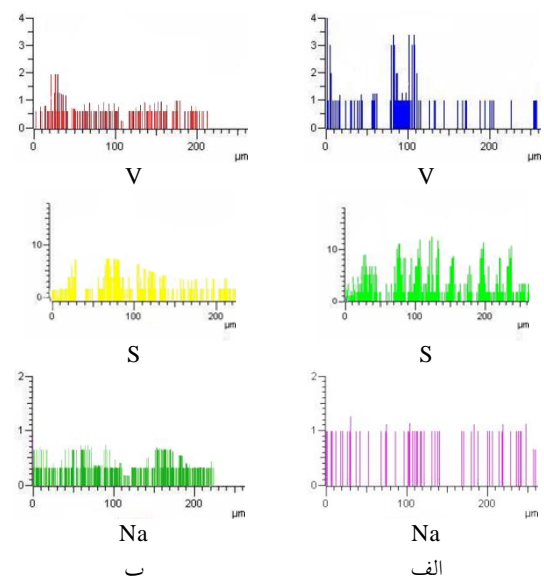
به‌طورکلی در بحث خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی ریزساختار پوشش عاملی مهم در تاخیر یا انجام سریع‌تر تخریب پوشش است. از بررسی شکل‌های سطح و سطح مقطع (شکل ۵) پوشش YSZ، حملات مذاب ذرات Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> را می‌توان شامل چهار مرحله در نظر گرفت:

- ۱- نفوذ نمک بین تخلخل‌های باز و میکروتترک‌ها.
- ۲- واکنش نمک مذاب با پایدارکننده زیرکونیا (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- ۳- انجام استحالۀ فازی زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک که با انبساط حجمی پوشش همراه است.
- ۴- تشکیل کریستال‌های YVO<sub>4</sub> با شکل میله‌ای که باعث تنش اضافی در پوشش شده است.

نفوذ نمک به داخل تمام ضخامت لایه پوشش رویی زیرکونیا از میان مرزهای معیوب<sup>۶</sup> و دیگرعیوب پوشش مثل میکروتخلخل‌ها و تخلخل‌های باز است. در مرحله بعد واکنش نمک‌های نفوذ کرده با پایدارکننده تتراگونال در زیرکونیا است. زیرا هر عیب<sup>۷</sup> موجود در پوشش زیرکونیا توسط نمک‌ها (در تمام سطح لایه پوشش زیرکونیا) احاطه شده است. تحلیل پایدارکننده‌ها در زیرکونیا و در پی آن استحالۀ فازی تتراگونال به مونوکلینیک، می‌تواند در یک روش مؤثر و خیلی سریع انجام شود که این مورد همراه با انبساط حجمی با انجام استحالۀ فازی مونوکلینیک همراه است. مرحله نهایی آسیب در مقیاس بزرگتر شامل کنترل نفوذ و حمله نمک به داخل پوشش است. اگر زمان قرارگیری در محیط‌های خوردگی داغ افزایش یابد، منطقه آسیب دیده از سطح پوشش TBC به تدریج انبساط یافته و زیرکونیای مونوکلینیک به طور کامل تشکیل خواهد شد (شکل ۷). به نظر می‌رسد مناطق

از مقایسه شکل‌های ۵ ب و ۵ د به نظر می‌رسد که نفوذ نمک‌های مذاب Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در پوشش YSZ به شدت رخ داده است، این درحالی است که از بررسی سطح مقطع پوشش YSZ+5wt.%NiTi (شکل ۵ د) (به دلیل وجود گپ یا شکست کوچک‌تر نسبت به شکل ۵ ب) می‌توان نتیجه گرفت که نمک‌های مذاب Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به میزان کمتری در تخلخل‌ها و میکروتترک‌های پوشش نفوذ کرده است.

همچنین در شکل ۶ الف و ب آنالیز خطی از عناصر Na، S و V در سطح مقطع دو گروه پوشش مورد بررسی، ارائه شده است. همانطور که از مقایسه آن‌ها مشخص است نفوذ عناصر خورنده در پوشش حاوی NiTi (شکل ۶ ب) کمتر انجام شده است. بنابراین به نظر می‌رسد که ذرات NiTi در جلوگیری از ایجاد و گسترش مکان‌های مستعد (ترک‌ها و میکروتترک‌ها) نفوذ نمک‌های خورنده موثر بوده اند.



شکل ۶. آنالیز خطی از عناصر Na، S و V در سطح مقطع پوشش سد حرارتی: (الف) YSZ و (ب) YSZ+5wt.%NiTi بعد از قرارگیری در محیط Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۵۰°C

<sup>6</sup> - Splat Boundaries

<sup>7</sup> - Splat



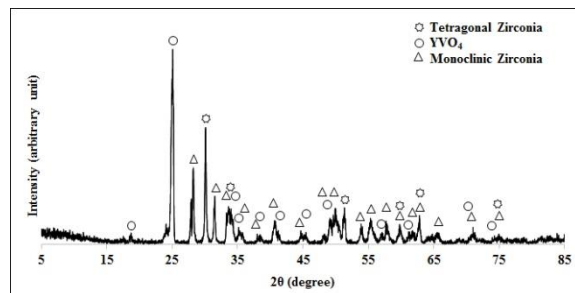
سد حرارتی در محیط خورنده است، از رابطه‌ی (۱) برای محاسبه کسر حجمی فاز منوکلینیک (M%) استفاده شد [۲۹]:

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

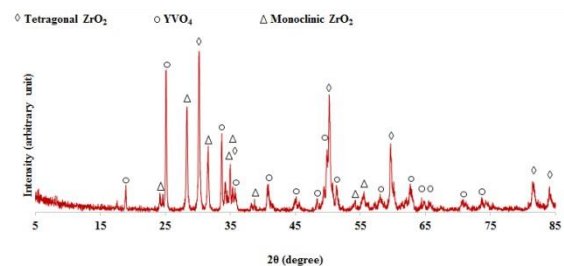
به طوری که  $T$  شدت پیک زیرکونیای تتراگونال از صفحه‌ی (101)،  $M_1$  شدت پیک زیرکونیای منوکلینیک از صفحه‌ی (111) و  $M_2$  شدت پیک زیرکونیای منوکلینیک از صفحه‌ی (111) در نمودارهای XRD بعد از خوردگی داغ می‌باشد. براین اساس مقدار فاز منوکلینیک در پوشش‌های YSZ و YSZ+5Wt.%NiTi بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در دمای  $950^\circ\text{C}$  به ترتیب در حدود ۷۴ و ۵۳ درصد محاسبه شد.

از بررسی نتایج پژوهش حاضر، بنظر می‌رسد که با پراکنده سازی ذرات NiTi در داخل زمینه‌ی پوشش سرامیکی YSZ، گسترش ترک‌های ناشی از سیکل‌های گرمایش و سرمایش که به عنوان مراکز مهم نفوذ نمک‌های خورنده در پوشش‌های سد حرارتی مطرح هستند کاهش یافته است. برای درک این موضوع تصویر طرح‌وار از این مکانیزم در شکل ۸ ارائه شده است. همانطور که در بخش مقدمه اشاره شده است، ضریب انبساط حرارتی ترکیب NiTi بسیار نزدیک به ترکیب YSZ است، بنابراین در سیکل‌های گرمایش و سرمایش، آثار مخربی از نظر عدم هماهنگی انبساط و انقباض ذرات YSZ و NiTi ایجاد نخواهد شد. از طرف دیگر به دلیل تافنس شکست بالای ترکیب NiTi نسبت به ترکیب YSZ، این ذرات به عنوان موانعی در مقابل حرکت و رشد ترک در پوشش سرامیکی سد حرارتی عمل کرده و در نهایت منجر به کاهش گسترش ترک‌های پوشش به- عنوان مراکز مستعد نفوذ ذرات نمک مذاب به داخل پوشش شده است.

آسیب دیده به وسیله نفوذ وانادیم در طول مرزهای دانه زیرکونیا بوجود آمده که منجر به تشکیل زیرکونیای منوکلینیک به طور کامل خواهد شد و زیرکونیای معیوب به آرامی شکسته شده و به ذرات کوچک تبدیل می‌شود (شکل ۵). تخریب در این مرحله خیلی سریع در پوشش YSZ اتفاق می‌افتد و منجر به انجام استحاله زیرکونیای تتراگونال به منوکلینیک به طور کامل می‌شود. در شکل ۷ آنالیز پراش پرتو ایکس از پوشش‌های YSZ و YSZ+5Wt.%NiTi بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در دمای  $950^\circ\text{C}$  ارائه شده است.



الف



ب

شکل ۷: آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌های (الف) YSZ و (ب) YSZ+5Wt.%NiTi بعد از ۱۲ ساعت خوردگی داغ در دمای  $950^\circ\text{C}$

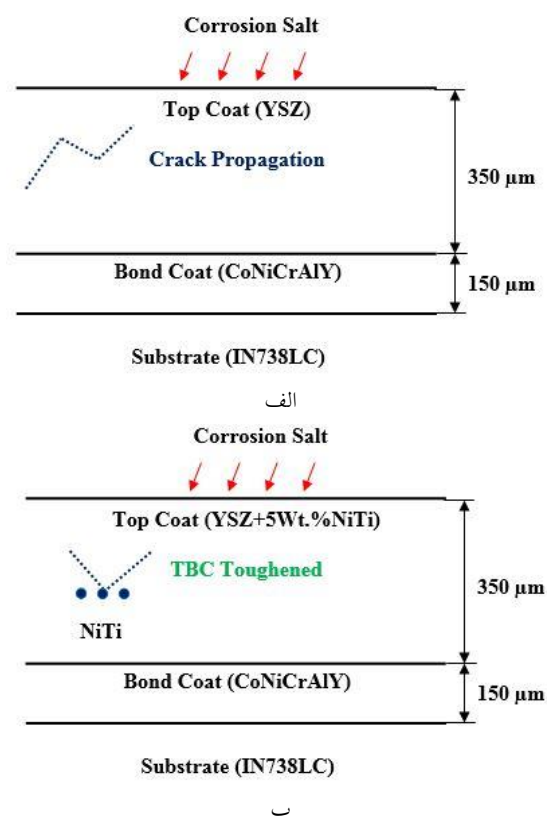
از بررسی شکل ۷ (الف و ب) می‌توان به تشکیل فازهای زیرکونیای منوکلینیک (JCPDS: # 01-078-1807)، زیرکونیای تتراگونال (JCPDS: # 01-082-1245) و  $\text{YVO}_4$  (JCPDS: # 01-074-1172) اشاره کرد.

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

به مونوکلینیک در سیکل‌های سرمایش و در محیط خورنده  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -55Wt.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  با تاخیر بیشتری همراه شده و در نهایت منجر به بهبود مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی شده است.

#### مراجع

1. P. A. Dearnley, *Surface engineering for gas turbine engines (GTEs)*, Introduction to surface engineering. Cambridge: Cambridge University Press, (2017) 423–448.
2. N. P. Padture, *Advanced structural ceramics in aerospace propulsion*. Nature materials. 15 (2016) 804-809.
3. B. Gleeson, *Thermal barrier coatings for aeroengine applications*, Propulsion and Power, 22 (2006) 375-383.
4. X. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1-10.
5. A. Keyvani, M. Bahamirian, 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.
6. H. Xu, H. Guo, *Thermal barrier coatings*, Woodhead Publishing Limited, (2011) 193-197.
7. H. Steffens and R. Kaczmarek, *Thermal barrier coatings for heat engines*, Weld. World, 28 (1990) 224-230.
8. D. Wang, *Design of novel thermal barrier coatings with reduced thermal conduction and thermal radiation*: Doctoral dissertation, Carleton University, (2006) 15-60.
9. M. Hajizadeh-Oghaz, R. S. Razavi, and M. R. Loghman-Estarki, *Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini method for thermal barrier coatings (TBCs) applications*, Journal of



شکل ۸. تصویر طرح وار از مکانیزم بهبود مقاومت به خوردگی داغ پوشش YSZ به کمک ذرات NiTi

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از اعمال پوشش‌های YSZ و  $\text{YSZ}+5\text{Wt.}\% \text{NiTi}$  به روش پاشش پلاسمای اتمسفری بر روی  $\text{IN738LC}/\text{CoNiCrAlY}$ ، به بررسی مقاومت به خوردگی داغ آن‌ها در دمای  $950^\circ\text{C}$  به روش کوره‌ای و با سیکل‌های ۴ ساعته در محیط  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -55Wt.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  پرداخته شد. نتایج بیانگر بهبود خواص مقاومت به خوردگی دما بالای پوشش  $\text{YSZ}+5\text{Wt.}\% \text{NiTi}$  نسبت به پوشش YSZ است. استفاده از ذرات NiTi با داشتن تافنس شکست بیشتر نسبت به YSZ (۱۶/۵ ~ برابر) سبب جلوگیری از گسترش ترک‌ها به عنوان مراکز مستعد نفوذ ذرات خورنده در حین سیکل‌های گرمایش و سرمایش شده و از نفوذ بیشتر ذرات مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -55Wt.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  به داخل پوشش جلوگیری می‌کند. به‌همین دلیل انجام استحاله مخرب زیرکونیای تراگونال

NiCrAlY به عنوان لایه میانی بر رفتار خوردگی

داغ پوشش سد حرارتی زیرکونیایی، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۹ (۱۳۹۲) ۹۱-۱۰۱.

18. S. Bose, *Chapter 7-Thermal barrier coatings (TBCs), High Temperature Coatings, High temperature coatings, (2007) 155-232.*
  19. F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, and T. Wenz, *Modern surface technology*, John Wiley & Sons, (2006) 43-80.
  20. 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.
  21. 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.
  22. 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.
  23. 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.
  24. 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.
  25. 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.
  26. A. Cipitria, I. Golosnoy, and T. Clyne, *A sintering model for plasma-sprayed sol-gel science and technology*, 70 (2014) 6-13.
  10. C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, *Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route*, *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008) 377-383.
  11. Q.-L. Li, X.-Z. Cui, S.-Q. Li, W.-H. Yang, C. Wang, and Q. Cao, *Synthesis and phase stability of scandia, gadolinia, and ytterbia co-doped zirconia for thermal barrier coating application*, *Journal of Thermal Spray Technology*, 24 (2015) 136-143.
  12. A. Keyvani and M. Bahamirian, *Hot corrosion and mechanical properties of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CSZ composite TBCs*, *Surface Engineering*, 33 (2017) 433-443.
  13. M. Habibi, L. Wang, and S. Guo, *Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + YSZ composite thermal barrier coatings in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 1050°C*, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 1635-1642.
  14. N. Mansourinejad, M. Farvizi, K. Shirvani, M. R. Rahimipour, and M. Razavi, *Effect of NiTi addition on the wear resistance of YSZ coatings*, *Advanced Ceramics Progress*, 3 (2017) 32-37.
  15. M. Bahamirian, S. Hadavi, M. Farvizi, M. Rahimipour, and A. Keyvani, *Enhancement of hot corrosion resistance of thermal barrier coatings by using nanostructured Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coating*, *Surface and Coatings Technology*, 360 (2019) 1-12.
  16. M. Bahamirian, S. Hadavi, M. Farvizi, A. Keyvani, and M. Rahimipour, *Thermal durability of YSZ/Nanostructured Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> TBC undergoing thermal cycling*, *Oxidation of Metals*, 92 (2019) 401-421.
۱۷. میلاد بهامیریان، شاهین خامنه اصل و کوروش جعفرزاده، بررسی تغییر در روش اعمال

*zirconia TBCs. Part I: Free-standing coatings, Acta Materialia, 57 (2009) 980-992.*

27. O. Racek and C. Berndt, *Mechanical property variations within thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 362-369.*

28. 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.*

29. M. Bahamirian and Sh. Khameneh Asl, *An investigation on effect of bond coat replacement on hot corrosion properties of thermal barrier coatings, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 10 (2013) 1-12.*