

بررسی رفتار خوردگی پوشش سد حرارتی زیرکونیا - سریا - ایتریا - آلومینا - کاربید سیلیسیم در محیط سولفات سدیم - پنتا اکسید وانادیم (در معرض رسوب نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ در دمای 950°C)

مجید رحیمی، احمد کیوانی

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

میلاذ بهامیریان

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

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۶/۱۲ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸)

چکیده

خوردگی داغ در محیط $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ یکی از چالش‌های مهم در تخریب پوشش‌های سد حرارتی است. در این پژوهش پوشش خوردگی داغ در محیط $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ با هدف ارتقای مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی بر پایه زیرکونیا از طریق جایگزینی $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ با CoNiCrAlY/CSZ ، به روش پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) روی نمونه‌هایی از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل (IN738LC) اعمال شد. رفتار خوردگی داغ پوشش‌های اعمالی به روش سیکلی (با سیکل‌های ۲ ساعته) با اعمال مخلوط نمک‌های $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 55 wt.% روی نمونه‌ها و در دمای 950°C درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که پوشش $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ مقاومت به خوردگی داغ بهتری نسبت به پوشش CoNiCrAlY/CSZ دارد. بهبود مقاومت به خوردگی داغ حاصل شده بر حسب تفاوت در ریزساختار و تغییرات ریزساختاری صورت پذیرفته در مدت زمان آزمایش خوردگی داغ است. انجام استحاله زیرکونیا تترائگونال به مونوکلینیک و تشکیل کریستال‌های YVO_4 و CeVO_4 به عنوان محصولات خوردگی منجر به تخریب پوشش‌های سد حرارتی مورد بررسی شد.

کلمات کلیدی: پوشش سد حرارتی، پاشش پلاسمای اتمسفری، خوردگی داغ، CSZ ، Al_2O_3 ، SiC .

Investigation of corrosion behavior of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ thermal barrier coating in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ environment at 950°C

M. Rahimi, A. Keyvani

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

M. Bahamirian

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

Abstract

Hot corrosion in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ environment has been regarded as a major challenge in the destruction of thermal barrier coatings (TBCs). The present study introduces a $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ TBC with enhanced resistance to hot corrosion compared to the CSZ . $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ and CoNiCrAlY/CSZ were applied on CoNiCrAlY , as a bond coat to nickel-based superalloy (IN738LC) using the atmospheric plasma spray (APS) technique. Hot corrosion behavior of TBCs was investigated in a cyclic approach (2 hours for each cycle) using $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-55 wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ salts at 950°C . The findings showed the higher hot corrosion resistance of $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3\text{+SiC}$ TBC compared to CoNiCrAlY/CSZ coating system. The transformation of tetragonal zirconia to monoclinic ZrO_2 and formation of YVO_4 and CeVO_4 crystals as hot corrosion products led to the degradation of the mentioned TBCs.

Keywords: Thermal barrier coating, Atmospheric plasma spray, Hot corrosion, CSZ , Al_2O_3 , SiC .

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

مقدمه

از آنجایی که صنعت برق هر کشور به عنوان یکی از پایه‌های توسعه اقتصادی آن کشور محسوب می‌شود و این صنعت نقش موثر و تعیین کننده‌ای در سایر صنایع دارد، ارتقاء سطح تکنولوژی و استفاده از تکنولوژی‌های نوپهور و مواد نوین اثرات قابل توجهی در افزایش بهره‌وری و بهبود عملکرد کل اقتصاد یک کشور خواهد داشت. سال‌ها است که از توربین گازی به عنوان دستگاهی استراتژیک برای تولید انرژی در بسیاری از کشورهای دنیا استفاده می‌شود. این دستگاه قادر است متناسب با اندازه و وزن خود مقدار زیادی انرژی تولید کند که این انرژی ناشی از تبدیل انرژی سوخت‌های فسیلی به انرژی مکانیکی است. توربین گازی همانند هر دستگاه دیگر در معرض مشکلات گوناگونی است. در طی سال‌های اخیر تحقیقات گسترده و مطالعات فراوانی روی علل کاهش بازدهی (یا ارتقاء عملکرد) در توربین‌های گازی انجام شده است. نتیجه این تحقیقات نشان داده است که شناخت مشکلات و چالش‌های قطعات مسیر داغ توربین‌های نیروگاهی و تلاش برای برطرف کردن این مشکلات با استفاده از تکنولوژی‌ها و مواد نوین می‌تواند به طور ویژه به افزایش راندمان نیروگاه‌های تولید انرژی و همچنین کاهش هدر رفت هزینه‌های تخریب و بازسازی این قطعات کمک کند [۱-۳].

یکی از مهمترین بخش‌های توربین‌های گازی، قطعات مسیر داغ آن‌ها است که در شرایط حاد دمایی، مکانیکی و خوردگی قرار دارند. این قطعات در معرض انواع آسیب‌ها نظیر اکسیداسیون و خوردگی داغ قرار می‌گیرند و لذا از نقطه نظر نگهداری و عیب‌یابی حساس‌ترین و بحرانی‌ترین شرایط را دارا هستند [۳]. انواع عیوب ایجاد شده در قطعات توربین و در نتیجه عمر آن‌ها به عوامل متعددی بستگی دارد که از آن جمله می‌توان به شرایط بهره‌برداری و بارگیری توربین، نوع سوخت، سیکل‌های روشن و خاموش شدن، شرایط

محیطی و ... اشاره کرد. یکی از راه کارهای در نظر گرفته شده برای کاهش آسیب‌های مذکور استفاده از پوشش‌های سد حرارتی است [۲, ۴].

پوشش‌های سد حرارتی معمولاً از دو لایه شامل (۱) لایه میانی فلزی با ترکیب $MCrAlY$ ($M=Ni, Co$) با هدف افزایش مقاومت به محیط و (۲) لایه بالایی سرامیکی با هدف کاهش هدایت حرارتی با استفاده از روش‌های پاشش حرارتی (مانند پاشش پلاسمای آتمسفری) روی قطعات داغ اعمال می‌شوند و قطعه را در مقابل حملات محیطی از جمله اکسیداسیون و خوردگی داغ محافظت کرده و به‌عنوان سد حرارت موجب کاهش دمای سطح قطعات، افزایش راندمان کاری موتور و کاهش مصرف سوخت می‌شوند [۴, ۵]. طی دهه گذشته تلاش‌های تحقیقاتی به تولید و گسترش پوشش‌های سد حرارتی سرامیکی روی بخش‌های داغ توربین‌های گازی اختصاص یافته است [۳]. از ابتدای بکارگیری پوشش‌های سد حرارتی تاکنون ترکیب‌های متعددی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها ترکیب‌های زیرکونیایی با دارا بودن خواص مطلوب از قبیل ضریب هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی نسبتاً هماهنگ با زیرلایه، مقاومت مناسب نسبت به اکسیداسیون و خوردگی دما بالا و همچنین مقاومت به شوک حرارتی مناسب، به‌عنوان انتخاب درجه اول مطرح هستند [۴]. زیرکونیا دارای سه آلوتروپی منوکلینیک، تتراگونال و مکعبی است. تبدیل فازی منوکلینیک به تتراگونال برگشت‌پذیر بوده به طوری که در سیکل‌های گرمایش در حدود دمای ۱۱۷۰ درجه سانتیگراد تبدیل به فاز تتراگونال شده اما در سیکل‌های سرمایش، در دمای تقریبی ۹۵۰ درجه سانتیگراد مجدداً به منوکلینیک تبدیل می‌شود. این تبدیل فازی به دلیل ایجاد تغییرات حجم (۳-۵ درصد)، سبب ایجاد ترک‌هایی در قطعه شده و قطعه دچار تخریب می‌شود [۴, ۶]. برای جلوگیری از تبدیل زیرکونیای تتراگونال به منوکلینیک در سیکل‌های سرمایش، از اکسیدهای تثبیت‌کننده مانند

خوردگی داغ بهتر از پوشش YSZ است. این نتیجه می‌تواند با توجه به اینکه CeO_2 مقاومت بیشتری در برابر حمله‌های شیمیایی نمک‌هایی چون سولفات‌ها و وانادات‌ها دارد، تأیید شود. با توجه به خواص مطرح شده، به نظر می‌رسد پوشش CYSZ خواص ترمومکانیکی بهتری نیز نسبت به پوشش YSZ داشته باشد [۹].

نیاز به عملکرد و دوام بهتر و در نتیجه افزایش دمای کاری در تجهیزات توربین‌های نسل جدید و پیشرفته، محققین را به سمت استفاده از ترکیب‌های جدید با هدف کاهش مکان‌های سریع نفوذ (تخلخل‌ها و میکروتکرک‌های موجود در پوشش سرامیکی) و بهبود عملکرد پوشش‌های سد حرارتی سوق داده است [۲]. وجود تخلخل‌ها در لایه سرامیکی پوشش‌های سد حرارتی از دو دیدگاه قابل بررسی است. از یک طرف منجر به کاهش هدایت حرارتی شده و از طرف دیگر به عنوان مکان‌های آسان نفوذ اکسیژن و نمک‌های خورنده منجر به تسریع در تخریب سیستم می‌شوند [۱۱].

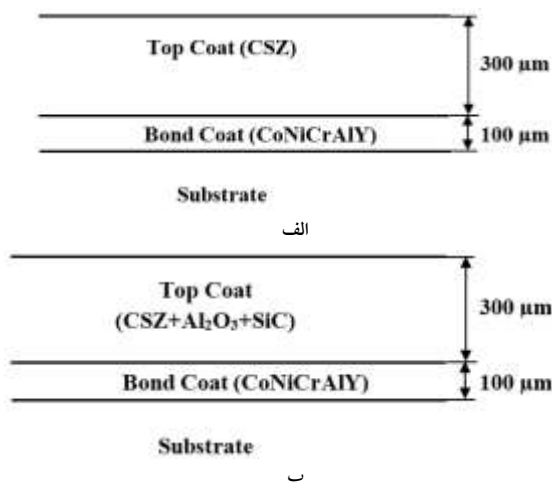
اخیراً استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی زیرکونی-آلومینا [۹، ۱۰] به عنوان پوشش‌های سد حرارتی مطرح شده است. در این نوع پوشش‌ها به دلیل وجود ذرات Al_2O_3 از نفوذ اکسیژن و عناصر مخرب جلوگیری شده و در نتیجه خواص مکانیکی و حرارتی پوشش‌های سد حرارتی بهبود پیدا می‌کند و منجر به افزایش عمر این پوشش‌ها می‌شود. اگرچه برخی موفقیت‌ها در زمینه استفاده از ذرات Al_2O_3 در زمینه پوشش‌های زیرکونیایی و کاهش مشکلات ناشی از وجود تخلخل‌های لایه سرامیکی بالایی در پوشش‌های سد حرارتی حاصل شده است اما همچنان به عنوان یک راه حل نهایی در این زمینه ارائه و نهایی نشده است.

یکی از پیشنهاد‌های جدید در این زمینه، ساخت پوشش‌های سد حرارتی توسط ذراتی مانند SiC ، $MoSi_2$ و... است [۱۲، ۱۳]. در این پوشش‌ها به واسطه تشکیل SiO_2 در دمای بالا، علاوه بر پر شدن برخی از تخلخل‌ها و ترک‌های مخرب (مسیرهای نفوذ اکسیژن)، رشد ترک‌های

ایتریا، سریا، منیزیا و ... استفاده می‌شود. یکی از ترکیب‌های مشهور و پرکاربرد مورد استفاده در پوشش‌های سد حرارتی، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا ($8YSZ: ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$) است [۴].

در محیط‌های خورنده حاوی اکسیدهای وانادیم و سولفات سدیم (ناشی از واکنش نمک‌های سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم و رسوب‌های باقی مانده سوخت محفظه احتراق روی پره‌های توربین)، به دلیل واکنش وانادیم با پایدارکننده (Y_2O_3) زیرکونیا (ZrO_2)، YSZ به سرعت تخریب می‌شود [۴، ۷، ۸]. افزودن پایدارکننده‌های اسیدی‌تر مانند سریا (CeO_2) باعث مقاومت بیشتر در مقابل واکنش‌های شیمیایی و پایداری بیشتر پوشش زیرکونیا خواهد شد. استفاده از سریا به عنوان پایدارکننده، 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 [۹، ۱۰]. در زمینه‌ی بهبود ترکیب شیمیایی نیز ملاحظه شده است که پوشش زیرکونیای پایدار شده با سریا ($CYSZ- ZrO_2-25wt.\% CeO_2-2.5wt.\% Y_2O_3$) از نظر پایداری در دمای بالا، مقاومت به تنش‌های مکانیکی و از نظر خواص عایق حرارتی در شرایط بهتری نسبت به پوشش YSZ قرار دارد [۴]. تحقیقات نشان داده است [۹، ۱۰] که پوشش CYSZ در 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 اکسیداسیون) در داخل لایه‌ی زیرکونیا، ترک‌های قابل مشاهده تشکیل نمی‌شود. به نظر می‌رسد که به دلیل اسیدیته قوی و مقدار بالای CeO_2 (۲۵ درصد وزنی)، پوشش CYSZ، می‌تواند یک پایداری قوی در فاز تترآگونال ایجاد کند که نتیجه آن مقاومت به

دانه $45-60 \mu\text{m}$ نیز استفاده شده است. پوشش دهی توسط سیستم پاشش پلاسمای اتمسفری مجهز به تفنگ Metco F4 انجام شد. سطح نمونه ها قبل از پوشش دهی توسط ذرات آلومینای آلفا با دانه بندی 80-50 mesh و تحت فشار 40-50 psi تحت عملیات سند-بلاست قرار گرفته و اکسیدهای سطحی زدوده شد. در نهایت روی زیرلایه ها پوشش های CoNiCrAlY/CSZ و $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ به ضخامت تقریبی ۱۰۰ میکرون برای لایه میانی و ۳۰۰ میکرون برای لایه بالایی (مطابق طرح واره شکل ۱) با استفاده از پارامترهای گزارش شده در جدول ۲ اعمال شدند.



شکل ۱: تصویر طرح وار از پوشش سد حرارتی (الف)

CoNiCrAlY/CSZ و (ب)
 $\text{CoNiCrAlY/CSZ+Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$

جدول ۲: پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی

لایه های میانی و بالایی

Parameter	Bond coat	Top coat
Current (A)	۶۰۰	۶۰۰
Voltage (V)	۶۰	۶۰
Primary gas, Ar (l/min)	۵۵	۵۵
Secondary gas, H ₂ (l/min)	۹/۵	۱۱

بی رویه لایه سرامیکی زیرکونیایی ناشی از تنش های حرارتی اعمالی حین سیکل های سرمایش و گرمایش نیز متوقف شده و در نهایت به نظر می رسد عمر پوشش سد حرارتی افزایش یابد [۱۳].

علی رغم وجود گزارش هایی مبنی بر نتایج امیدوار کننده در مورد پوشش های سد حرارتی حاوی ذرات تقویت کننده، مطالعه عمیقی روی آن ها انجام نشده است. به همین منظور هدف از پژوهش حاضر بکارگیری همزمان ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم در کنار زیرکونیای پایدار شده با سریا و تولید یک پوشش سد حرارتی برای کاربرد در بخش داغ توربین های گازی و در محیط های خورنده شامل سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم است.

۲- روش تحقیق

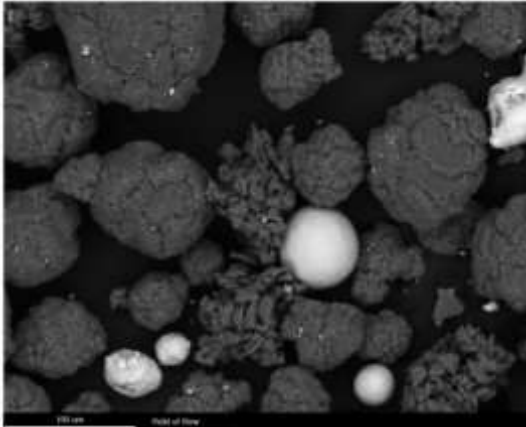
در پژوهش حاضر از سوپر آلیاژ پایه نیکل (IN738LC) به شکل دیسک هایی با ضخامت ۱۰ میلی متر و قطر ۲۵ میلی متر با ترکیب ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیرلایه استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات سوپر آلیاژ 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

علت تهیه نمونه ها به شکل دیسک، کاهش تمرکز تنش در لبه های آن ها است.

پودرهای مورد استفاده برای لایه میانی و بالایی به ترتیب پودرهای میکرونی با کد تجارتي Amdry 9951 (CoNiCrAlY) و (CSZ) Metco 205NS انتخاب شدند. همچنین از مخلوط پودرهای آلومینا (38wt.% Al_2O_3) با اندازه دانه $60 \mu\text{m}$ و کاربید سیلیسیوم (6wt.% SiC) با اندازه

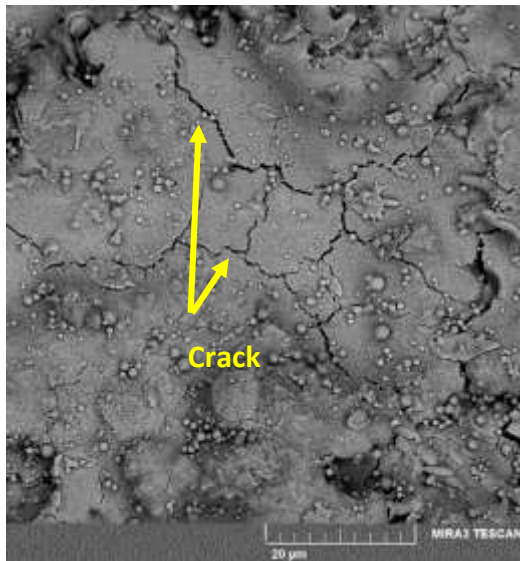


شکل ۲: تصویر FESEM از پودر CSZ+Al₂O₃+SiC پس از فرایند خشک کن پاششی

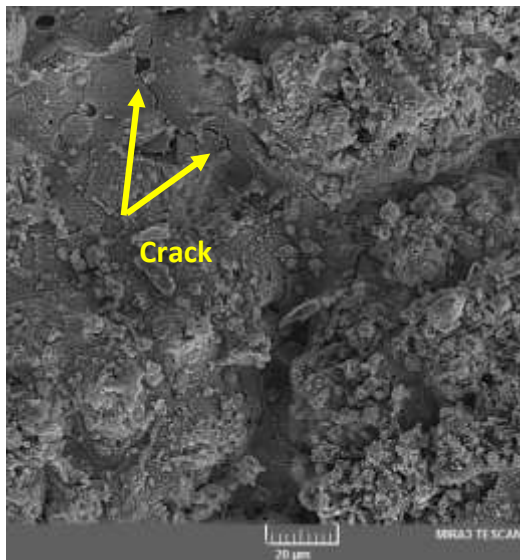
برای بررسی و مقایسه دو گروه پوشش آزمون خوردگی داغ در نظر گرفته شد. نمک‌های مورد استفاده در فرایند خوردگی داغ V₂O₅ و Na₂SO₄ هستند. لذا مواد مذکور از نوع خلوص بالا و به صورت پودری با نسبت وزنی ۵۵ درصد V₂O₅ و ۴۵ درصد Na₂SO₄ مخلوط شده و به مقدار ۳۰ mg/cm² روی سطح نمونه‌ها پخش شدند تا فیلم یکنواختی از ماده‌ی خورنده بر سطح پوشش تشکیل شود. در طی پخش کردن 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 ۹۵۰ °C قرار داده شدند (گرم شدن نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۹۵۰ °C در داخل کوره انجام شد) و بعد از هر ۲ 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 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.

Carrier gas, Ar (l/min)	۴/۲	۴/۲
Spray distance (mm)	۱۴۰	۱۴۰
Powder feed rate (g/min)	۵۰	۵۰
Wheel rotation speed (rpm)	۱۰۰	۱۰۰
Traverse speed (rpm)	۱	۱

به منظور مخلوط کردن پودرهای سرامیکی برای کاربرد به- عنوان لایه بالایی، ۳۸ درصد وزنی Al₂O₃، ۶ درصد وزنی SiC به همراه CSZ درون یک کاپ آلومینا با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه آسیاب شدند. برای ایجاد قابلیت پاشش در پودر نهایی آسیاب شده از خشک کن پاششی (اسپری درایر) استفاده شد. برای این منظور سوسپانسیون مناسب با نسبت ۲۰٪ وزنی ماده خشک به آب مقطر و ۰/۷٪ بایندر از پلیمر PVA تهیه شد. برای انجام گرانول سازی پودر آسیاب شده در خشک کن پاششی مطابق تحقیقات سایر محققین [۱۴] از نرخ جریان ورودی هوا و سوسپانسیون و همچنین سرعت چرخش اتمایزر به ترتیب ۱۴۰ درجه سانتیگراد، ۴/۵ لیتر بر ساعت، ۱ کیلوگرم بر ساعت و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. در شکل ۲ مورفولوژی نهایی ترکیب CSZ+Al₂O₃+SiC برای بکارگیری در روش پاشش پلاسمای اتمسفری ارائه شده است.



الف



ب

شکل ۳: تصویر FESEM از لایه بالایی پوشش (الف)

CoNiCrAlY/CSZ و (ب)

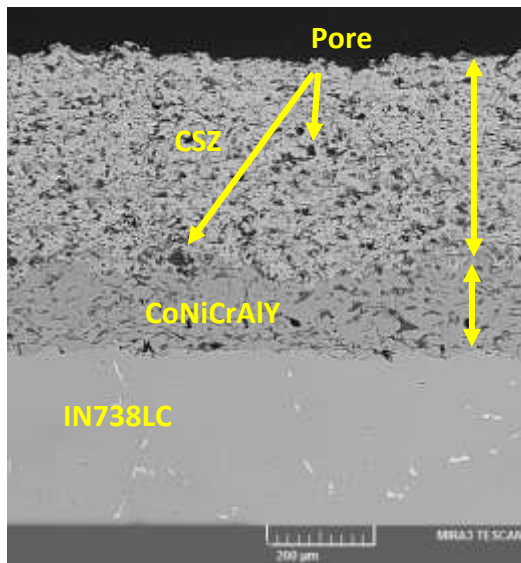
CoNiCrAlY/CSZ+Al₂O₃+SiC

به‌طور کلی در فرایند پاشش پلاسمای اتمسفری از انرژی حرارتی پلاسمای تشکیل شده برای ذوب و پرتاب ذرات به سمت زیر لایه استفاده می‌شود. به واسطه نیروی ضربه‌ای وارد شده، ذرات معمولاً به صورت اسپلت-مانند و به‌طور

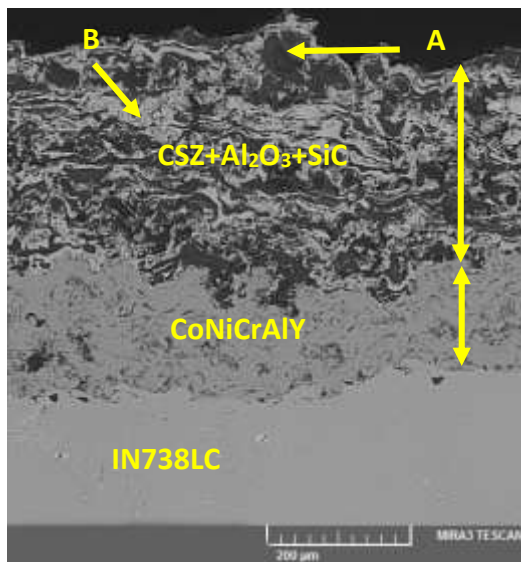
برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS) و آنالیز پراش پرتو ایکس X-ray diffraction (XRD, Philips) Cu K α , 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02 $^{\circ}$ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۳ تصویر FESEM از سطح دو گروه از پوشش‌های سد حرارتی مورد بررسی در پژوهش حاضر ارائه شده است. از بررسی شکل ۳ (الف و ب)، به ترتیب آخرین لایه اعمال شده در فرایند پاشش پلاسمای اتمسفری برای پوشش‌های CoNiCrAlY/CSZ و CoNiCrAlY/CSZ+Al₂O₃+SiC دیده می‌شود. ساختار این لایه برای هر دو پوشش تقریباً یکسان و متشکل از مورفولوژی اسپلت-مانند با ذرات کاملاً ذوب شده، نیمه ذوب و ذوب نشده است. وجود ترک‌های میکرونی به همراه تخلخل‌ها و حفره‌های موجود در ساختار هر دو پوشش به دلیل آزاد شدن تنش‌های حرارتی ناشی از فرایند اعمال پاشش پلاسمای اتمسفری اجتناب‌ناپذیر است. تشکیل ترک و حفرات موجود از جمله ویژگی‌های مشترک پوشش‌های سد حرارتی تولید شده به روش پاشش حرارتی هستند [۷، ۱۲] که به‌عنوان مسیرهای آسان برای نفوذ اکسیژن و نمک‌های مذاب موجود عمل می‌کنند.



الف



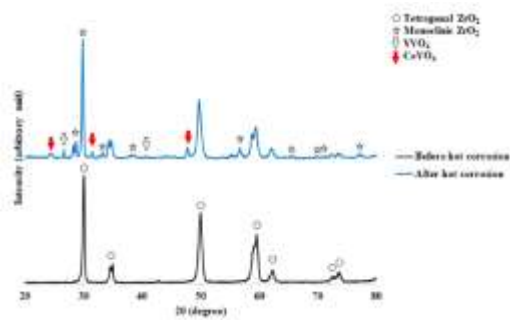
ب

شکل ۴: تصویر FESEM از سطح مقطع پوشش (الف) CoNiCrAlY/CSZ و (ب) CoNiCrAlY/CSZ+Al₂O₃+SiC

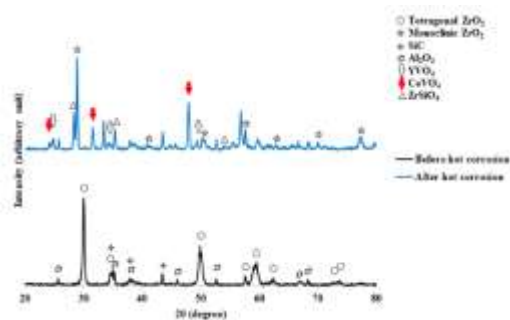
در شکل ۵ آنالیز EDS از نقاط مشخص شده در شکل ۴ (ب) مربوط به پوشش CoNiCrAlY/CSZ+Al₂O₃+SiC ارائه شده است. آنالیز EDS حضور عناصر Si و Zr را به عنوان عناصر اصلی در این پوشش تایید می کند. نقطه A

راندوم و اتفاقی روی یکدیگر قرار گرفته و در نهایت ساختاری متخلخل از پوشش روی زیرلایه تشکیل می شود. با توجه به نرخ سرمایش بالا و اختلاف دمای ذرات ذوب شده و زیرلایه تشکیل تنش های حرارتی اجتناب ناپذیر است. به همین دلیل و با توجه به مستعد بودن ساختارهای سرامیکی به رشد ترک (تافنس شکست کم) [۴]، میکروتُرک هایی در ریزساختار لایه بالایی ایجاد می شود. در شکل ۴ تصویر FESEM از سطح مقطع دو گروه از پوشش های سد حرارتی مورد بررسی در پژوهش حاضر ارائه شده است.

همانطور که از شکل ۴ مشخص است دو گروه پوشش شامل زیرلایه، لایه میانی (با ضخامت تقریبی ۱۰۰ میکرومتر) و لایه بالایی (با ضخامت تقریبی ۳۰۰ میکرومتر) هستند. به نظر می رسد که در دو گروه پوشش سد حرارتی لایه های میانی و بالایی با کیفیت ساختاری مناسب ایجاد شده اند. پوشش سرامیکی لایه بالایی در دو گروه دارای ساختاری لایه ای متشکل از حفره ها و ترک های بین اسپلتی است. گرچه این حفرات و ترک ها در پوشش سد حرارتی CoNiCrAlY/CSZ بیشتر به نظر می رسد. در طی فرآیند پاشش پلاسمای اتمسفری، آخرین اسپلت به اسپلت قبلی برخورد کرده و دچار کرنش مومسان شده است. از آن جایی که هر اسپلت با اسپلت مجاور، همپوشانی کامل ندارد، بین اسپلت ها حفره های میکرونی تشکیل شده است. چنین ریز ساختاری، از ویژگی های اصلی پوشش های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده است که سایر محققان دیگر نیز به آن اشاره کرده اند [۷، ۱۱، ۱۵]. میزان تخلخل لایه های مختلف توسط آنالیز تصویری به طور تقریبی اندازه گیری شد که بر این اساس لایه CoNiCrAlY دارای ۳-۵ درصد، لایه CSZ+Al₂O₃+SiC دارای ۱۷-۱۵ درصد و لایه تخلخل دارای ۷-۵ درصد تخلخل دارند. به نظر می رسد که تخلخل کمتر در لایه CSZ+Al₂O₃+SiC نسبت به لایه CSZ ناشی از وجود ذرات Al₂O₃+SiC باشد.



الف

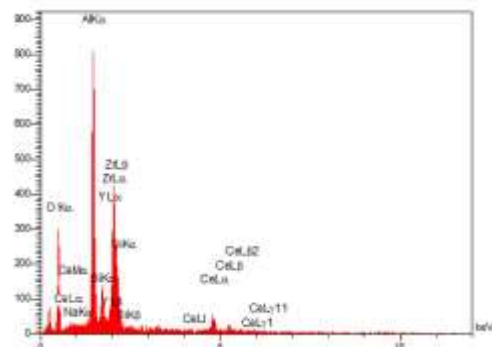


ب

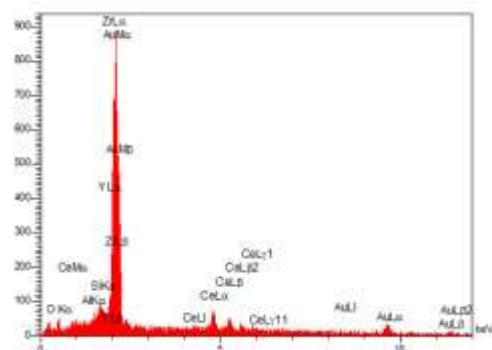
شکل ۶: مقایسه آنالیز پراش پرتو ایکس از پوشش‌های CSZ (الف) و CSZ+Al₂O₃+SiC (ب) قبل و بعد از ۳۰ ساعت خوردگی داغ در محیط سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد

فاز زیرکونیای تتراگونال غیز استحاله پذیر به‌عنوان تک فاز اصلی در لایه بالایی پوشش سد حرارتی با ترکیب CSZ قابل مشاهده است. این در حالی است که در لایه CSZ+Al₂O₃+SiC علاوه بر زیرکونیای غیراستحاله پذیر، آلومینای آلفا و رمبوهدرال به همراه فاز سیلیکون-کارباید قابل تشخیص هستند. با توجه به اینکه پودر اولیه آلومینای مصرفی به صورت آلفا انتخاب شده بود، تشکیل فاز آلومینای رمبوهدرال بعد از فرآیند پلاسما اسپری به علت شرایط غیرتعادلی انجماد ناشی از سرعت بالای سرد شدن است. در این شرایط استحاله فازی از دی‌گرام‌های فاز که مبین شرایط تعادلی است تبعیت نمی‌کند بلکه به‌نظر می‌رسد فازی ایجاد می‌شود که کمترین سد انرژی را برای جوانه‌زنی داشته باشد. رمبوهدرال-آلومینا دارای دانسیته متفاوتی از آلفا-آلومینا است [۹] لذا دگرگونی آلومینای

بیانگر وجود عناصر Al و Si و نقطه B مربوط به Zr است. از مقایسه شکل ۴ و شکل ۵ به‌نظر می‌رسد که ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم به خوبی حفرات موجود در ریزساختار لایه CSZ را پر کرده‌اند.



الف



ب

شکل ۵: آنالیز EDS از نقاط A و B در شکل ۴ (ب)

مربوط به لایه بالایی پوشش
CoNiCrAlY/CSZ+Al₂O₃+SiC

برای بررسی انواع فازهای تشکیل شده در دو گروه پوشش سد حرارتی از آنالیز پراش پرتو ایکس (قبل و بعد از خوردگی داغ) استفاده شد (شکل ۶).

دیگری آشکار است. تشکیل فازهای YVO_4 و $CeVO_4$ در آنالیز پراش پرتو ایکس دو گروه پوشش سد حرارتی CSZ و $CSZ+Al_2O_3+SiC$ و بر اساس نتایج سایر محققین [۹] تشکیل کریستال‌های YVO_4 و $CeVO_4$ به-عنوان یکی از مهمترین عوامل تخریب پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی (CSZ) مطرح است. رشد کریستال‌های YVO_4 و $CeVO_4$ معمولاً با حل شدن پایدار کننده زیرکونیا توسط نمک‌های خورنده، به سمت خارج و به صورت افراطی انجام می‌شود. انجام این مکانیزم از دو دیدگاه منجر به تخریب پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی می‌شود. از یک طرف به دلیل حل شدن پایدار کننده زیرکونیا در نمک-های مذاب سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم، پایداری زیرکونیا کاهش یافته و در نتیجه در سیکل‌های سرمایش استحاله زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک به راحتی انجام می‌شود. از طرف دیگر نوع مورفولوژی رشد کریستال‌های YVO_4 و $CeVO_4$ (شکل ۷) منجر به ایجاد تنش در لایه سرامیکی پوشش سد حرارتی شده و در نتیجه تخریب سیستم صورت می‌پذیرد.

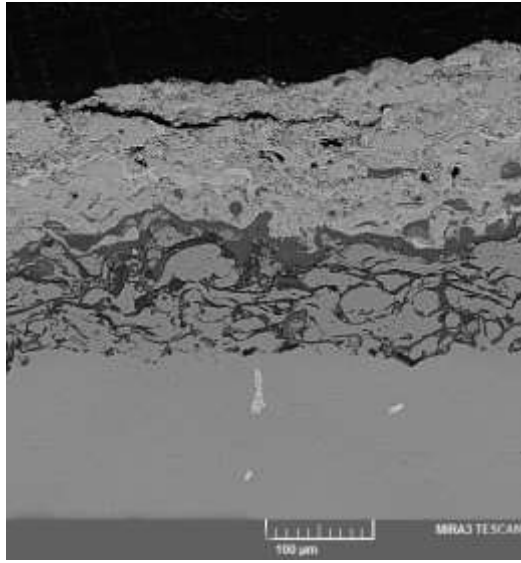
نتایج آنالیز کمی از محاسبات درصد فازی کریستال‌های YVO_4 و $CeVO_4$ تشکیل شده پس از ۳۰ ساعت خوردگی داغ در محیط سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد بیانگر مقدار کمتر برای پوشش سد حرارتی با ترکیب $CoNiCrAlY/CSZ+Al_2O_3+SiC$ است. این مقادیر به ترتیب برای پوشش سد حرارتی CSZ و $CSZ+Al_2O_3+SiC$ برابر با ۱۷ و ۵ درصد وزنی توسط روش ریتولد محاسبه شد. علاوه بر این، مقایسه تصاویر سطح بعد از خوردگی داغ (شکل ۷) دو گروه پوشش $CoNiCrAlY/CSZ+Al_2O_3+SiC$ و $CoNiCrAlY/CSZ$ بیانگر رشد ظاهری بیشتر کریستال‌های سوزنی در پوشش $CoNiCrAlY/CSZ$ است.

به نظر می‌رسد کاهش مکان‌های آسان نفوذ نمک‌های خوردگی (میکروتخلخل‌ها) به واسطه وجود ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم منجر به کاهش نفوذ مذاب نمک‌های

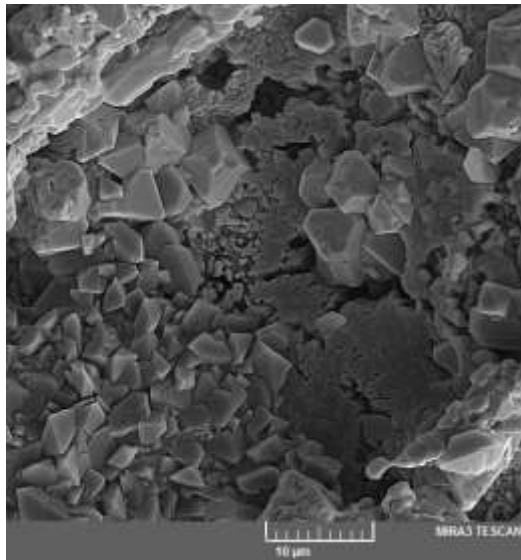
رمبوهدرال به آلفا و برعکس با تغییرات حجم همراه بوده و با توجه به اینکه ساختار پوشش‌های پلاسما اسپری دارای تخلخل و میکروتراک است، لذا به نظر می‌رسد که تنش‌های ناشی از این انقباض در زمان‌های کوتاه ناشی از فرایند پاشش پلاسمای اتمسفری مخرب نخواهد بود.

در شکل ۶ آنالیز پراش پرتو ایکس از سطح دو پوشش $CoNiCrAlY/CSZ$ و $CoNiCrAlY/CSZ+Al_2O_3+SiC$ پس از ۳۰ ساعت خوردگی داغ در محیط سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد نیز ارائه شده است.

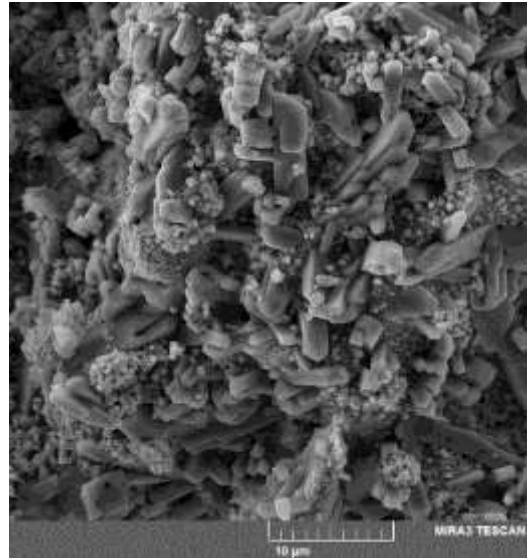
مقایسه آنالیز پراش پرتو ایکس برای دو پوشش CSZ و $CSZ+Al_2O_3+SiC$ (قبل و بعد از خوردگی داغ) بیانگر تشکیل زیرکونیای مونوکلینیک بعد از خوردگی داغ است. مقایسه نتایج شکل ۶ و بیانگر آن است که تبدیل زیرکونیای تتراگونال (فاز اصلی قبل از خوردگی داغ) به زیرکونیای مونوکلینیک (فاز اصلی بعد از خوردگی داغ) به عنوان اصلی‌ترین تغییر در مدت زمان خوردگی داغ است. مطابق نتایج مربوط به پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی ارائه شده توسط سایر محققین [۹، ۱۰]، این تبدیل فازی به دلیل تغییرات حجم ایجاد کرده (۵-۳ درصد) به عنوان اصلی‌ترین معیار تخریب سیستم در نظر گرفته می‌شود. بنابراین مقایسه مقدار فاز مونوکلینیک باقی مانده پس از انجام آزمون خوردگی داغ می‌تواند به عنوان معیاری برای مقایسه برتری پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی در نظر گرفته شود. بر این اساس هرچه مقدار فاز زیرکونیای مونوکلینیک کمتر باشد عملکرد پوشش در برابر نمک‌های خورنده سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم بهتر خواهد بود. بر اساس آنالیز کمی انجام شده توسط روش ریتولد و به کمک نرم افزار MAUD (Material Analysis Using Diffraction)، مقدار فاز زیرکونیای مونوکلینیک به ترتیب در پوشش‌های سد حرارتی CSZ و $CSZ+Al_2O_3+SiC$ برابر با ۸۰ و ۶۰ درصد وزنی محاسبه شد. علاوه بر این، با مقایسه نتایج پراش پرتو ایکس قبل و بعد از خوردگی داغ (شکل ۶) تفاوت مهم



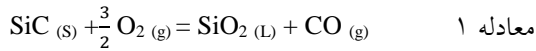
الف



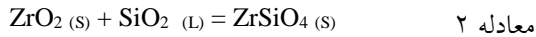
خورنده شده است. وجود ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم منجر به پر شدن تخلخل‌ها و حفرات موجود در پوشش سد حرارتی CSZ شده است. همانطور که قبلاً اشاره شد لایه CSZ دارای ۱۷-۱۵ درصد تخلخل و لایه $CSZ+Al_2O_3+SiC$ دارای ۷-۵ درصد تخلخل است. در شکل ۷ تصاویر FESEM از سطح و سطح مقطع دو پوشش‌های $CoNiCrAlY/CSZ$ و $CoNiCrAlY/CSZ+Al_2O_3+SiC$ پس از ۳۰ ساعت خوردگی داغ در محیط سولفات سدیم-پنتا اکسید وانادیوم در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است. مقایسه ظاهری تصاویر سطح مقطع دو گروه پوشش $CoNiCrAlY/CSZ$ و $CoNiCrAlY/CSZ+Al_2O_3+SiC$ بیانگر اکسیداسیون بیشتر (تشکیل رگه‌های سیاه رنگ TGO در لایه میانی) در پوشش $CoNiCrAlY/CSZ$ است.



سد کردن نفوذ مذاب نمک‌های خوردنده نقشی موثر ایفا می‌کند.



مطابق معادله ۲، انجام واکنش مابین سیلیس مذاب و زیرکونیا منجر به تشکیل ترکیب ZrSiO_4 شده است (شکل ۷).



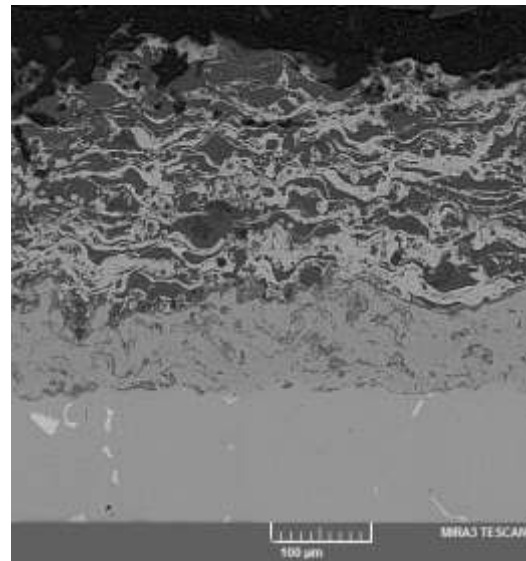
به نظر می‌رسد که مکانیزم بیان شده تایید کننده تشکیل ترک و جدا شدگی کمتر در سطح مقطع پوشش سد حرارتی $\text{CSZ}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ بعد از ۳۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد نسبت به پوشش CSZ است (شکل ۷ - مقایسه تصاویر سطح مقطع).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از اعمال پوشش‌های سد حرارتی $\text{CoNiCrAlY/CSZ}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ و CoNiCrAlY/CSZ به روش پاشش پلاسمای اتمسفری روی سوپراآلیاژ IN738LC به بررسی خوردگی داغ آن‌ها در محیط سولفات سدیم-پتتا اکسید وانادیوم پرداخته شد. نتایج نشان از بهبود خواص دما بالای پوشش CSZ در نتیجه‌ی افزودن ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم به آن دارد. وجود ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیوم در ساختار پوشش CSZ منجر به بسته شدن مکان‌های آسان نفوذ (تخلخل‌ها) و در نتیجه کاهش نفوذ نمک‌های مذاب خوردنده در حین سیکل‌های حرارتی و آزمون خوردگی داغ شد. تشکیل سیلیس مذاب در سیکل‌های حرارتی ناشی از ذرات کاربید سیلیسیوم منجر به تسریع بسته شدن تخلخل‌ها در ساختار پوشش CSZ و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی داغ شد.

۵- مراجع

- [1] G. Mehboob, M.-J. Liu, T. Xu, S. Hussain, G. Mehboob, and A. Tahir., A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their



ب

شکل ۷: تصویر FESEM از سطح و سطح مقطع

پوشش (الف) CoNiCrAlY/CSZ و (ب)

$\text{CoNiCrAlY/CSZ}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ پس از ۳۰ ساعت

خوردگی داغ در محیط سولفات سدیم-پتتا اکسید

وانادیوم در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد

این مقایسه تایید کننده نفوذ بیشتر اکسیژن در پوشش CoNiCrAlY/CSZ نسبت به پوشش $\text{CoNiCrAlY/CSZ}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ و رشد بیشتر لایه‌های اکسیدی در فصل مشترک لایه میانی و بالایی پوشش CoNiCrAlY/CSZ است.

ذرات کاربید سیلیسیوم علاوه بر نقش پرکنندگی تخلخل-های لایه سرامیکی و جلوگیری از نفوذ اکسیژن و نمک‌های مذاب خوردنده در پوشش سد حرارتی زیرکونیایی نقشی دیگر را نیز در طول مدت زمان خوردگی داغ در پوشش سد حرارتی $\text{CoNiCrAlY/CSZ}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}$ بازی می‌کند. بر اساس معادله ۱، ذرات کاربید سیلیسیوم در محدوده دمایی ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد به SiO_2 تبدیل می‌شوند [۱۳]. سیلیس مذاب براحتی در تخلخل‌ها و میکرو ترک-های موجود در لایه سرامیکی CSZ وارد شده و در نتیجه در

- [13] T. Ouyang et al., "Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology* 286, (2016) 365-375.
- [14] Z. Pan, Y. Wang, and X. Sun, "Fabrication and characterization of spray dried Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 powders treated by calcining and plasma," *Powder technology* 212, no. 2 (2011) 316-326.
- [15] E. Bakan and R. Vaßen, "Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties," *Journal of Thermal Spray Technology* 26, no. 6 (2017) 992-1010.
- [2] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology* 205, no. 4 (2010) 938-942.
- [3] R. Vassen, A. Stuke, and D. Stöver, "Recent developments in the field of thermal barrier coatings," *Journal of thermal spray technology* 18, no. 2 (2009) 181-186.
- [4] X. Cao, R. Vassen, and D. Stöver, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society* 24, no. 1 (2004) 1-10.
- [5] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," *Science* 296, no. 5566 (2002) 280-284.
- [6] J. D. Cawley, "Overview of zirconia with respect to gas turbine applications," (No. NASA-TP-2286). 1984.
- [7] J. de la Roche, J. M. Alvarado-Orozco, P. A. Gómez, I. G. Cano, S. Dosta, and A. Toro, "Hot corrosion behavior of dense CYSZ/YSZ bilayer coatings deposited by atmospheric plasma spray in Na_2SO_4 + V_2O_5 molten salts," *Surface and Coatings Technology* 432, (2022) 128066
- [8] L. Chen, "Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings—a review," *Surface Review and Letters* 18, no. 05 (2006) 535-544.
- [9] A. Keyvani and M. Bahamirian, "Hot corrosion and mechanical properties of nanostructured Al_2O_3 /CSZ composite TBCs," *Surface engineering* 33, no. 6 (2017) 433-443.
- [10] A. Keyvani and M. Bahamirian, "Oxidation resistance of Al_2O_3 -nanostructured/CSZ composite compared to conventional CSZ and YSZ thermal barrier coatings," *Materials Research Express* 3, no. 10 (2016) 105047.
- [11] 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.
- [12] P. Soltani, A. Keyvani, and M. Bahamirian, "Evolution of hot corrosion resistance of conventional CSZ and MoSi_2 self-healing thermal barrier coatings in Na_2SO_4 + V_2O_5 at 950° C," *Ceramics International* 48, no. 7 (2022) 9038-9050.