

سنتز پودر هگزا آلومینات لانتانیم منیزیم ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) به منظور پوشش دهی به روش پلاسما اسپری بر روی سوپرآلیاژ پایه نیکل به عنوان پوشش سد حرارتی

محمد مهدی خرمی راد*^۱، محمد رضا رحیمی پور^۲، سید محمد مهدی هادوی^۳، کوروش شیروانی جوزدانی^۴

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

۲- استاد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

۳- دانشیار، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۴- دانشیار، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

*عهده دار مکاتبات: mm.khorramirad@merc.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۰۸)

چکیده: هگزا آلومینات لانتانیم ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) به عنوان یک پوشش سد حرارتی جدید به دلیل خواص و ویژگی های برتر، جایگزین مناسبی برای زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) می باشد. در این پژوهش ابتدا به سنتز پودر به روش حالت جامد و سپس به بررسی و فرآوری آن جهت انجام پوشش دهی پلاسما اسپری پرداخته شد. جهت ارزیابی خواص پودر سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی، الگوی پراش اشعه ایکس و آنالیز حرارتی استفاده شد. برای سنتز هگزا آلومینات لانتانیم، ابتدا از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان مواد اولیه استفاده شد که نتایج نشان دهنده عدم تشکیل فاز مورد نظر بود. سپس از پودر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده شد که در نتیجه آن ترکیبی به صورت تکفاز با مورفولوژی صفحه ای تشکیل شد و همچنین دمای سنتز این ترکیب 1330°C تعیین گردید. در محدوده دمای 1100°C - 850°C ترکیبات LaAlO_3 ، MgAl_2O_3 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل گردیدند که استحاله فاز نهایی ناشی از واکنش این سه ترکیب می باشد. از نتایج آنالیز فازی می توان نتیجه گرفت که نقش اصلی فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، کاهش دمای سنتز فاز اسپینل MgAl_2O_4 در دمایی کمتر از 1100°C می باشد. آنالیز فازی و شیمیایی پودرهای گرانول شده و پوشش اعمالی به روش پلاسما اسپری تحت پارامترهای بهینه سازی شده، حاکی از وجود یک سیستم تکفاز و عدم تجزیه ترکیب می باشد.

واژه های کلیدی:

هگزا آلومینات لانتانیم، پوشش سد حرارتی، سنتز حالت جامد، پلاسما اسپری.

۱- مقدمه

می گردد [۱]. با وجود استفاده جهانی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) به عنوان پوشش سد حرارتی، محدودیت کارکردی در دمای بالا دارد. در بالای 1200°C پایداری فازی

به منظور کاهش اثرات ناشی از دمای بالا بر روی قطعاتی مانند اجزای موتور هواپیما و توربین های گازی که در شرایط بحرانی دما بالا کار می کنند، از پوشش سد حرارتی (TBC) استفاده

با ساختار magnetoplumbite (MP) [۱۹]، می باشد که دارای پایداری ترمومکانیکی و ساختاری تا دمای 1400°C می باشد [۲]، [۱۱]، و حتی پایداری تا دمای 1800°C نیز گزارش شده است [۲۰]. در مطالعات گوناگون به بررسی دپ شدن عناصر مختلف و جانشینی آن ها بجای کاتیون های A و B پرداخته شده است. این ساختار پیچیده بدلیل هدایت حرارتی پایین و تقارن بالا، در دمای بالا پایداری خوبی از خود نشان می دهد و همچنین برخلاف زیرکونیا، هدایت یونی خیلی کمی در دمای بالا از خود نشان می دهد. بنابراین دارای دمای ذوب بالا می باشند [۲۱]. یکی از مهمترین کاندیدا در این مورد هگزاآلومینات لانتانیم می باشد. این ماده بر مشکلات YSZ غلبه نموده و باعث پایداری حرارتی تا 1600°C می شود و از نظر عایق حرارتی نیز با YSZ قابل مقایسه می باشد [۴]، [۲۱-۲۲].

هگزا آلومینات لانتانیم به طور وسیعی در مواد مورد استفاده در صنایع لیزر و لومینسانس، پایه های کاتالیست، کاتالیست های دما بالا در محفظه های احتراق کاتالیستی و همچنین برای تثبیت و عدم تحرک زیاله های هسته ای استفاده می شود و از کاندیدای مهم برای مواد مورد استفاده در پوشش های سد حرارتی می باشد [۷].

ترکیب اولیه $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ بدلیل ساختار آن، دارای کاتیون های آلومینیوم (تقریباً ۸ درصد) و جاهای خالی آنیون اکسیژن (تقریباً ۵ درصد) می باشد که اجازه نفوذ اتم ها در ساختار را می دهد. با دپ شدن MgO جاهای خالی کاهش یافته و این بدان معنی است که در ترکیب $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LaMA) همه جا های خالی توسط منیزیم و اکسیژن پر شده و بنابراین اشغال همه مکان های خالی شبکه منجر به پایداری زیاد در دمای بالای 1100°C می شود [۸].

ترکیب LaMA اخیراً به عنوان یک کاندیدا برای پوشش های سد حرارتی جدید به دلیل پایداری حرارتی عالی در دمای بالا، مقاومت به زینترینگ خیلی خوب، تافنس شکست بالا، عمر سیکل حرارتی طولانی این ترکیب و مدول یانگ پایین توسعه داده شده است [۲۳-۲۴]، که این خواص اساساً به ساختار صفحه

کاهش یافته و زینترینگ به شدت رخ می دهد [۲-۸]. بدلیل درخواست برای دمای عملکردی بیشتر در داخل توربین، تحقیقات زیادی برای یافتن موادی که دارای دمای کارکردی بالاتری می باشند، انجام شد. مواد مختلفی وجود دارند که می توانند به عنوان پوشش سرامیکی مورد استفاده قرار گیرند. بطور کلی این مواد ممکن است سبب بهبود YSZ شوند اما محدودیت هایی وجود دارد. این سبب می شود که یک تعداد سیستم دولایه با ویژگی های مناسب از دو سرامیک در یک پوشش استفاده کردند. در این مورد YSZ در میان لایه پوشش باندی و پوشش با هدایت حرارتی پایین قرار می گیرد [۹].

دپ کردن بیشتر YSZ سبب تشکیل پوشش هایی با عیوب خوشه ای می شود که دپینگ ها شامل اکسیدهای نادر خاکی می باشند. محققان در این مورد، بر این باور می باشند که خوشه های کاتیونی در مقیاس نانو سبب افزایش اثر پراکندگی فونون ها خواهند شد [۲]، [۵]، [۱۰].

همچنین بر روی اکسید های pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) [۲-۳]، [۶]، [۱۰-۱۸]، به ویژه زیرکونات های دپ شده با دیگر اکسیدهای نادر خاکی، مطالعاتی انجام شده است. دپ کردن همزمان عناصر نادر خاکی در مکان A، هدایت حرارتی را در الگویی مشابه با پوشش های YSZ که دارای عیوب خوشه ای می باشند، کاهش می دهد. مشکل این مواد ناسازگاری آن ها با لایه اکسیدی رشد یافته بصورت گرمایی (TGO^3) شکل گرفته در طی کار می باشد. این مشکل باعث می شود که این پوشش ها بصورت دولایه با یک لایه استنادارد YSZ بین پوشش باندی و Pyrochlore استفاده می شوند [۹].

اکسید های magnetoplumbite نیز همچنین به عنوان پوشش سد حرارتی دما بالا مد نظر می باشند. این خانواده از اکسیدها، ساختارهایی به صورت صفحات کوچک در کریستالیزاسیون از خود نشان می دهند که سبب تولید تخلخل در پوشش می شوند. بعلاوه این اکسید ها بدلیل نرخ کم نفوذ یونی، مقاومت به زینترینگ زیادی دارند [۹].

اساس ترکیبات هگزاآلومینات ها به صورت ترکیب $\text{ABAl}_{11}\text{O}_{19}$

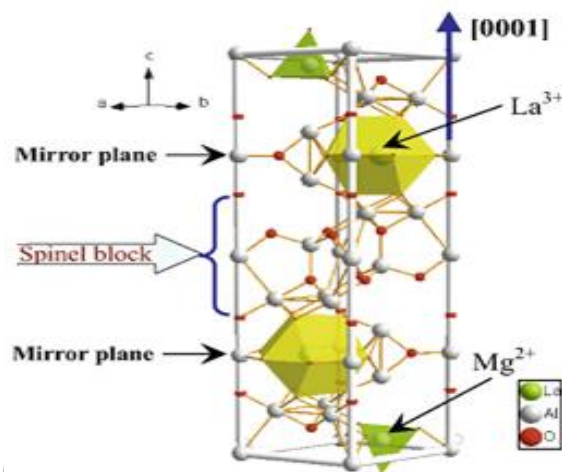
در این پژوهش، پودر LaMA به روش حالت جامد سنتز می شود و جهت ایجاد قابلیت پاشش توسط دستگاه پاشش پلاسما اسپری (APS^۵)، گرانول سازی پودر مورد بررسی قرار می گیرد. در پایان پارامترهای پوشش دهی این ترکیب توسط APS جهت ایجاد پوشش سد حرارتی تعیین می گردد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل La₂O₃ (MERCK 101095) و α-Al₂O₃ می باشند. در این پژوهش پودر هگزا آلومینات لانتانیم به روش حالت جامد سنتز شده است. برای سنتز پودر، پودرهای اولیه با توجه به نسبت های استوکیومتری ترکیب مورد نظر با استفاده از ترازوی دیجیتالی وزن شده و با یکدیگر در دستگاه آسیاب سیاره ای با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شدند. پس از خشک شدن پودر در آون، پودر ایجاد شده در کوره الکتریکی به مدت ۶ ساعت کلسیناسیون شد.

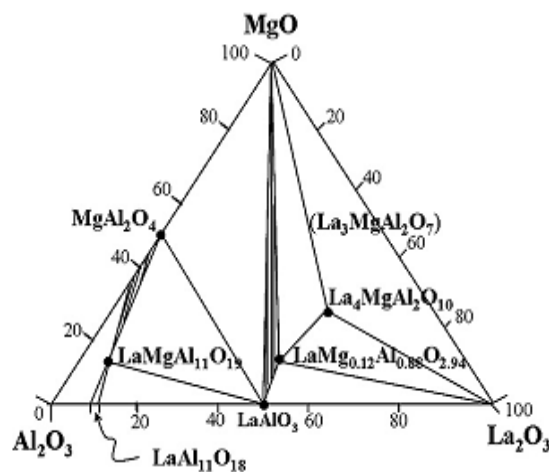
برای عملیات پوشش دهی پلاسما اسپری، پودر مورد نظر باید از جریان یابی خوبی برخوردار باشد که در اینجا از دوروش استفاده شد. در روش محلول PVA که از محلول PVA در آب مقطر و ایجاد دوغاب استفاده می شود، پس از ایجاد دوغاب، از دستگاه همزن گرمایشی، جهت همگن شدن در حین اختلاط و خروج آب افزوده شده، استفاده شد. سپس جهت اطمینان از خروج رطوبت جذب شده توسط پودر، پودر را در آون قرار داده و پس از عملیات خشک کردن، پودرهایی با مش ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ برای فرآیند پلاسما اسپری جمع آوری گردید. در روش دیگر با استفاده از دستگاه پاشش پلاسما اسپری (APS) با تفنگ Metco 3MB، پاشش پلاسمایی در آب و گرانول سازی انجام شد. آنالیز فازی با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD^۶) مدل SIMENS D500 با استفاده از Cu(Kα) با طول موج ۱/۵۴۲۶Å، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش ۸۰-۱۰ درجه انجام شد. برای بررسی میکروساختاری و مورفولوژی پودر سنتز شده و

های کوچک^۴ نامنظم که یک محصول با میکرو تخلخل ها و هدایت حرارتی کم تولید می کنند، نسبت داده می شود [۲۰]. ترکیب LaMA دارای ساختار MP، هگزاگونال و از گروه فضایی P6₃/mmc می باشند (شکل ۱) [۱۹].

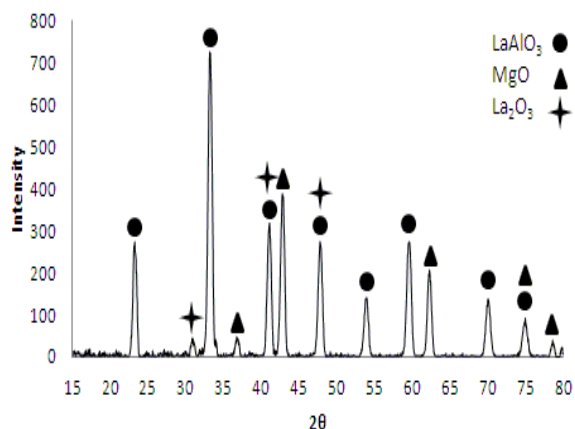


شکل (۱): ساختار کریستالی LaMgAl₁₁O₁₉ [۲۶]

به طور کلی مواد عایق حرارتی مورد نظر به صورت فرمول $La_2O_3-xMgO-yAl_2O_3$ ، $0.2 \leq x \leq 3.3$ و $10 \leq y \leq 13$ می باشد. ترکیب ایده آل به صورت LaMgAl₁₁O₁₉ می باشد و همان طور که در دیاگرام سه تایی ترکیب در شکل ۲ قابل مشاهده است، ترکیب به صورت ۷/۱ درصد مولی La₂O₃، ۱۴/۳ درصد مولی MgO و ۷۸/۶ درصد مولی Al₂O₃ می باشد [۸].

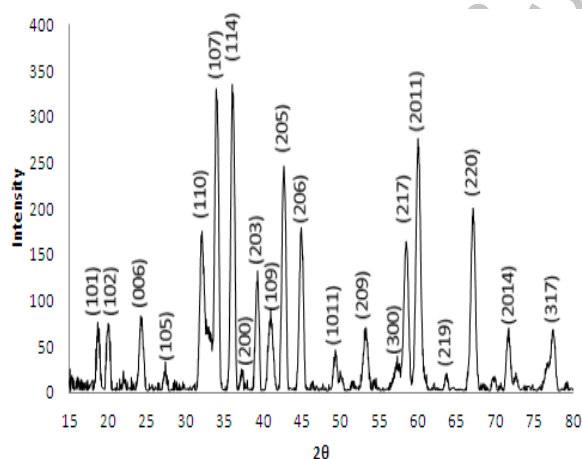


شکل (۲): دیاگرام فازی سه تایی سیستم MgO-Al₂O₃-La₂O₃ [۶، ۲۴]



شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده از مخلوط پودر حاوی آلفا آلومینا با دمای کلسیناسیون 1600°C

به علت عدم تشکیل فاز هگزا آلومینات لانتانیم، در سنتز بعدی از پودر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. آنالیز فازی پودر سفید رنگ حاصله مطابق شکل ۴ بیانگر تشکیل فاز LaMA به صورت تکفاز است.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده بدست آمده از مخلوط پودر حاوی گاما آلومینا با دمای کلسیناسیون 1600°C

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، پودر سنتز شده بصورت صفحات کوچکی با نسبت طول و عرض زیاد و ضخامت نانومتری هستند که تطابق خوبی با مطالعات محققان دارند. جهت [۰۰۱] کریستال LaMA دارای کمترین رشد بوده و سبب رشد

پوشش اعمالی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^v) مدل VEGA-TESCAN استفاده شد. دو ترکیب $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ و $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ به ترتیب دارای JCPDS کارت هایی به شماره های ۷۸-۱۸۴۵ و ۳۳-۰۶۹۹، دارای ترکیب شیمیایی و گروه فضایی مشابه می باشند. تفکیک این دو ترکیب تنها توسط نتایج XRD مشکل بوده و بنابراین آنالیز شیمیایی جداگانه ای باید انجام شود. ترکیب LaMA شامل عناصر آلومینیوم، لانتانیم، منیزیم و اکسیژن می باشد که با یک ارزیابی کمی توسط طیف نگار پاشندگی انرژی اشعه ایکس (EDS[^]) به همراه الگوی پراش اشعه ایکس می توان این دو فاز را بطور کامل از هم تشخیص داد [۸]. آنالیز حرارتی همزمان (STA[^]) شامل جرم سنجی حرارتی (TG^{''}) و آنالیز حرارتی مقایسه ای (DTA^{''}) بوسیله دستگاه NETZSCH STA 409 PC/PG با نرخ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا و با استفاده از بوته آلومینایی انجام گرفت. برای اطمینان از عدم تجزیه شدن هگزا آلومینات لانتانیم در حین پوشش دهی، پودر فرآوری شده بر روی پایه گرافیتی توسط پلاسما اسپری (جدول ۱)، پوشش داده شد سپس مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول (۱): پارامترهای پاشش به روش پلاسما اسپری

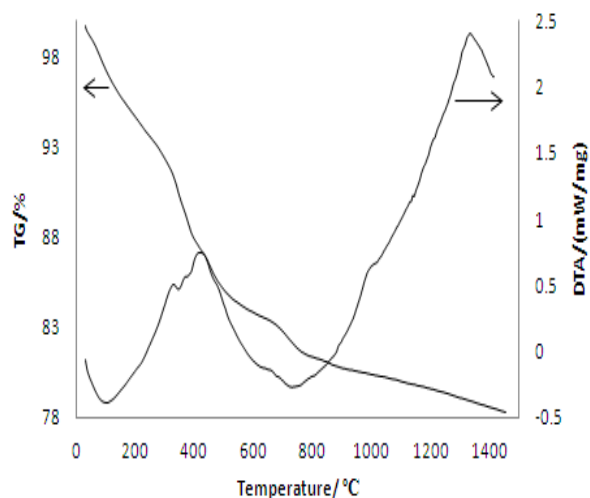
نوع تفنگ	3MB Metco
نرخ جریان گاز آرگون (SCFH)	۸۰
نرخ جریان گاز هیدروژن (SCFH)	۱۵
جریان (A)	۵۰۰
ولتاژ (V)	۵۵
نرخ تغذیه پودر (Lbs./Hr.)	۲۵
فاصله پاشش (cm)	۸

۳- نتایج و بحث

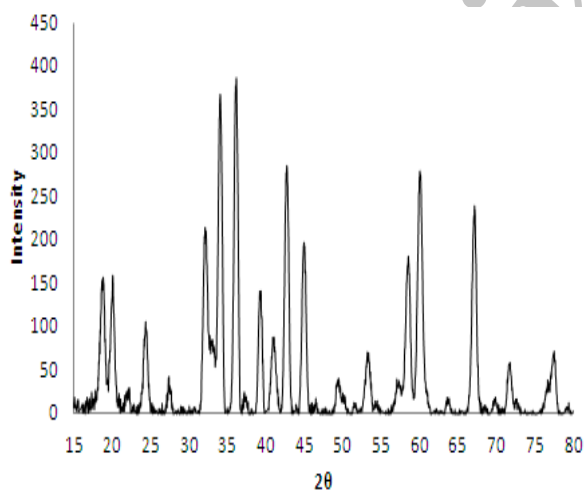
برای سنتز هگزا آلومینات لانتانیم، ابتدا از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان ماده اولیه استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده که در دمای 1600°C کلسینه شد، در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می شود که پودر مذکور حاوی سه فاز LaAlO_3 ، MgO ، و La_2O_3 می باشد. رنگ قهوه ای مشاهده شده مربوط به تشکیل فاز LaAlO_3 می باشد.

مرحله ای ابتدا به LaOOH و سپس به La₂O₃ تبدیل می گردد [۲۹].

برای مشخص کردن واکنش انجام شده در دمای ۱۳۳۰ °C، پودر اولیه را در دمای ۱۳۵۰ °C کلسینه نموده و آنالیز فازی XRD انجام شد (شکل ۷).



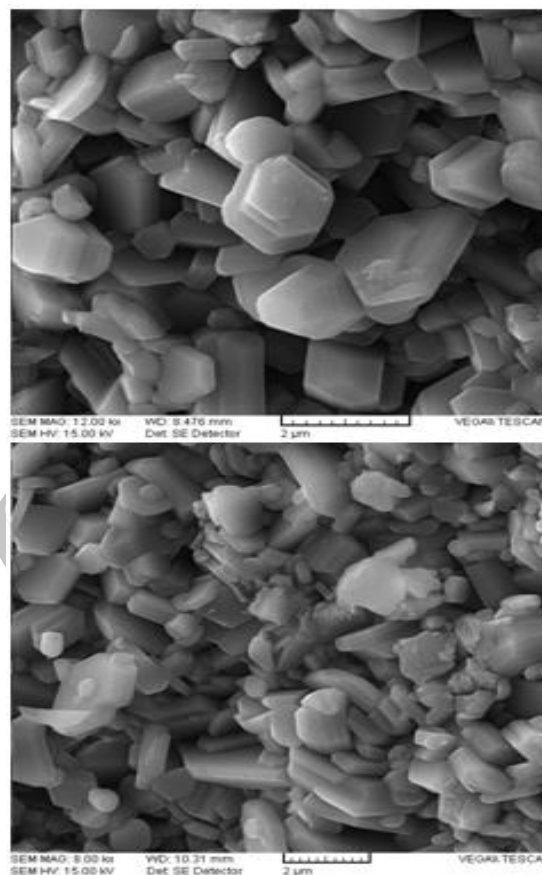
شکل (۶): منحنی DSC-TG پودر اولیه بعد از عملیات آسیاب.



شکل (۷): الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده بدست آمده از مخلوط پودر حاوی گاما آلومینا با دمای کلسیناسیون ۱۳۵۰ °C

همچنین نتایج آنالیز حرارتی نشان می دهند که پیک گرمازا در دمای ۱۳۳۰ °C دمای سنتز هگزا آلومینات لانتانیم در این پژوهش می باشد. کاهش دمای سنتز مشاهده شده نسبت به نتایج مطالعات

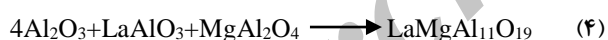
صفحه ای این ذرات می گردد [۱۹]. ضخامت صفحات ترکیبات هگزا آلومیناتی نسبت عکس با شعاع یونی عناصر نادر خاکی دارند [۲۷].



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر سنتز شده LaMA

آنالیز حرارتی (DTA-TG) پودر حاوی گاما آلومینا قبل از فرآیند کلسیناسیون انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۶ چهار پیک گرمازا در دماهای ۳۲۸ °C، ۴۱۸ °C، ۱۰۰۰ °C و ۱۳۳۰ °C و یک پیک گرماگیر نیز در دمای ۱۰۰ °C مشاهده می شود. پیک گرماگیر در دمای ۱۰۰ °C مربوط به خروج آب موجود در سیستم می باشد. پیک گرمازا در دمای ۳۲۸ °C مربوط به تبدیل Mg(OH)₂ به MgO می باشد [۲۸]. در دمای ۴۱۸ °C لانتانیم از حالت هیدروکسیدی به La₂O₃ تبدیل می گردد. قابل ذکر است که La(OH)₃ به صورت دو

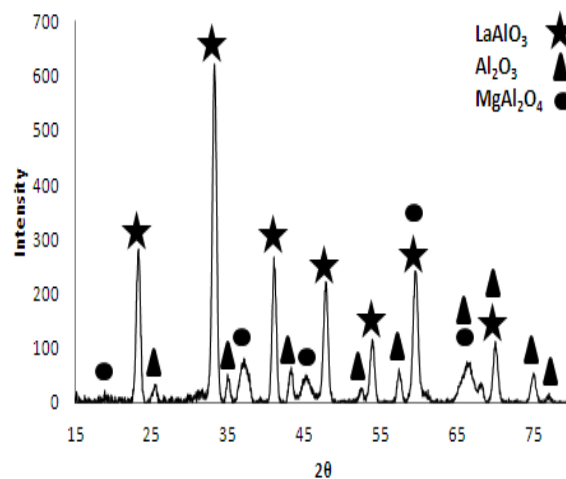
γ - Al_2O_3 دارای سطح ویژه بالایی و خواص سطحی بی نظیری می باشد که با افزایش دما و تغییرات آلوتروپی، کاهش شدیدی در سطح ویژه پودرهای سنتز شده، مشاهده می شود [۳۱-۳۳]. گزارش شده است که وجود بعضی از عناصر از قبیل (Ba, Ce, La, Sr, Sm و ...) کاهش سطح ویژه را به تاخیر می اندازند [۳۱]. لذا در اینجا می توان سطح ویژه بالای فازهای انتقالی بخصوص γ - Al_2O_3 ، ساختار اسپینلی آن [۳۴] و وجود عنصر لانتانیم در ترکیب را عامل تشکیل اسپینل (MgAl_2O_4) در دماهای پایین تر برای واکنش حالت جامد بیان نمود، که در نهایت منجر به تشکیل LaMA در دمای 1330°C گردیده است. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پودر کلسینه شده در دمای 850°C نشانگر وجود ترکیبات اکسیدی لانتانیم، آلومینیوم و منیزیم می باشد. می توان نتیجه گرفت که در محدوده دمایی 1100 - 850°C واکنش های شیمیایی زیر رخ داده است.



شریفی و همکارانش نیز دگرگونی فازی γ - Al_2O_3 به α - Al_2O_3 را در این محدوده دمایی گزارش نمودند [۳۵]. برای گرانول سازی پودر سنتز شده، علاوه بر روش استفاده از چسب PVA، از روش پاشش پلاسمایی در داخل آب نیز استفاده شد که الگوی پراش اشعه ایکس آن در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود تغییرات خاصی در الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده در قبل و بعد از گرانول سازی رخ نداده است. همچنین گرانوله شدن ذرات پودر در شکل ۱۰ بوضوح قابل مشاهده می باشد.

توسط محققین دیگر را می توان به نحوه آماده سازی پودر اولیه نسبت داد. در پژوهش های انجام شده توسط محققین [۱۲، ۲۷، ۳۰] دمای سنتز در روش حالت جامد بین 1650 - 1500°C ذکر شده است، که در اینجا کاهش در حدود 320 - 170°C دیده شده است.

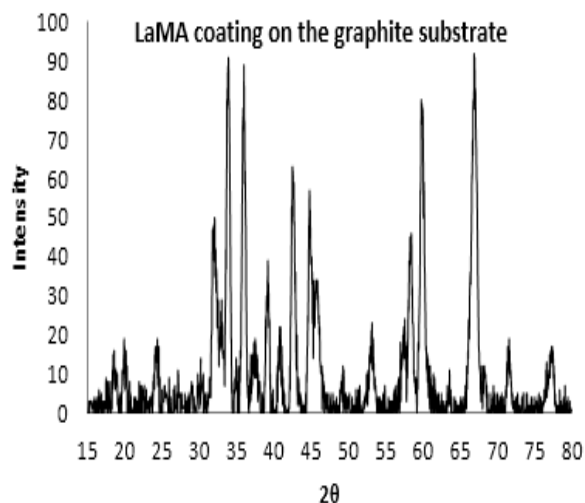
جهت مشخص نمودن واکنش های انجام شده که سبب پیک گرمازا در محدوده 1000°C در آنالیز حرارتی (شکل ۶) شده اند، مخلوط پودر اولیه بعد از آسیاب در دمای 1100°C کلسیناسیون گردید. الگوی پراش اشعه ایکس پودر کلسینه شده (شکل ۸) نشانگر وجود فازهایی شامل ترکیبات LaAlO_3 ، Al_2O_3 و اسپینل MgAl_2O_4 می باشد. در مقایسه با الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۳ مشاهده می گردد که در حضور فاز α - Al_2O_3 حتی در دمای 1600°C فاز اسپینل تشکیل نشده است.



شکل (۸): الگوی پراش اشعه ایکس پودر کلسینه شده در دمای 1100°C

MgO و Al_2O_3 تحت واکنش حالت جامد توسط نفوذ Al^{3+} به سمت MgO و Mg^{2+} به سمت Al_2O_3 منجر به تشکیل اسپینل (MgAl_2O_4) می شوند [۳۱]. این واکنش در دمای پایین تر از 1200°C به سختی انجام می شود و در دمای 1700 - 1500°C به چندین روز زمان نیاز دارد [۳۱-۳۲]. در صورتی که نتایج بیانگر تشکیل اسپینل در دمای کمتر از 1100°C می باشد که تنها می توان به وجود فاز γ - Al_2O_3 مرتبط نمود.

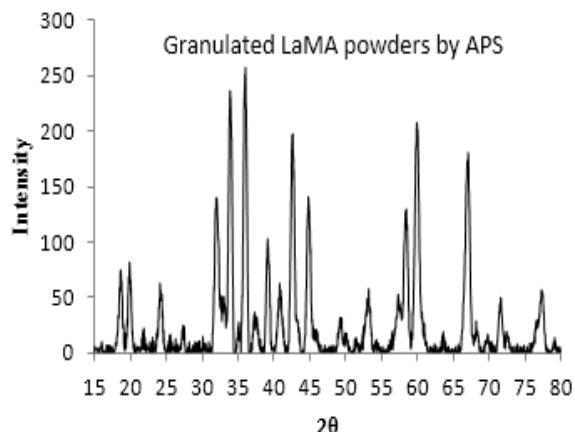
شده و عدم ایجاد فاز ثانویه است. همچنین کاهش شدت پیک ها و پهن شدن آن ها حاکی از تشکیل فاز آمورف در پوشش می باشد.



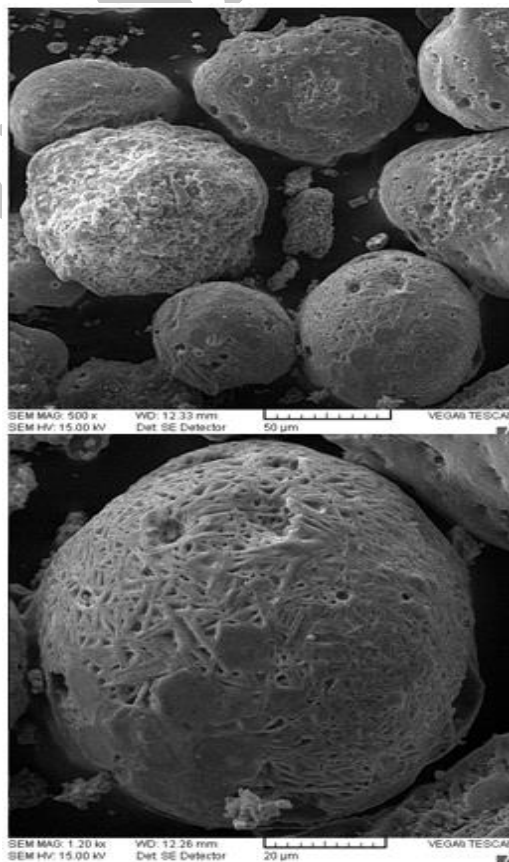
شکل (۱۱): الگوی پراش اشعه ایکس پوشش پلاسما اسپری بر روی پایه گرافیتی

شکل ۱۲ مورفولوژی سطح پوشش را نشان می دهد، می توان ذرات پودر پلاسما اسپری شده ذوب شده را مشاهده نمود و همچنین ذرات ذوب نشده و نیمه ذوب مشاهده نمی گردد. در شکل ۱۳ آنالیز EDS از سطح پوشش اعمالی مشاهده می شود. این شکل همانند آنالیز پودر اولیه عنصر منیزیم مشاهده می شود، بنابراین می توان نتیجه گرفت که منیزیم در دمای بالای پلاسما از سیستم خارج نشده است.

با سنتز پودر LaMA و فرآوری پودر جهت پوشش پلاسما اسپری و به دنبال آن بهینه سازی پارامترهای پوشش دهی، در مرحله بعد، این پودر به عنوان پوشش سد حرارتی بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل (اینکونل ۷۳۸)، به روش پلاسما اسپری پوشش داده خواهد شد.



شکل (۹): الگوی پراش اشعه ایکس پودر هگزا آلومینات لانتانیم منیزیم گرانول شده توسط پلاسما اسپری



شکل (۱۰): تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر سنتز شده که در آب پلاسما اسپری شده است

الگوی پراش پوشش LaMA بر روی پایه گرافیتی که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، نیز نشانگر عدم تجزیه ترکیب پودر سنتز

و برای سنتز این ترکیب از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده شد که در نتیجه آن ترکیبی به صورت تکفاز و مورفولوژی صفحه ای تشکیل گردید. فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، عامل تشکیل اسپینل (MgAl_2O_4) در دمای کمتر از 1100°C در واکنش حالت جامد می باشد.

در محدوده دمای $850\text{--}1100^\circ\text{C}$ ترکیبات MgAl_2O_3 ، LaAlO_3 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شدند و در نتیجه آن، استحاله فاز نهایی، ناشی از واکنش بین این سه ترکیب می باشد.

دمای سنتز ترکیب LaMA به روش حالت جامد 1330°C تعیین شد که کاهش خوبی را نسبت به پژوهش های دیگر محققان از خود نشان داد.

پارامترهای بهینه استفاده شده در پاشش پلاسما اسپری، سبب ایجاد یک ترکیب تکفاز و عدم تجزیه ترکیب شده است.

۵- مراجع

[۱] س. ع. صادقی فدکی، ض. والفی و ک. زنگنه مدار، "ارزیابی میکروساختاری پوشش های YSZ پاشش پلاسمایی"، فصلنامه علمی و پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره اول، ۱۳۹۴.

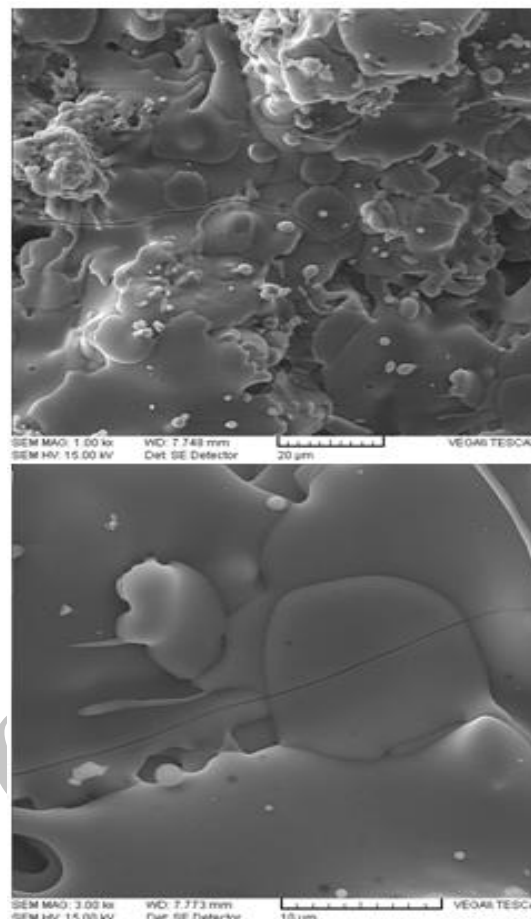
[2] X. Q. Cao, R. Vassen & D. Stoeber, "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 1–10, 2004.

[3] Z. Hong Song, C. Xiao Ge, L. Gang, W. Xin Li & D. Xu Dan, "Influence of Gd_2O_3 Addition on Thermophysical Properties of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Ceramics for Thermal Barrier Coatings", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32, pp. 3693–3700, 2012.

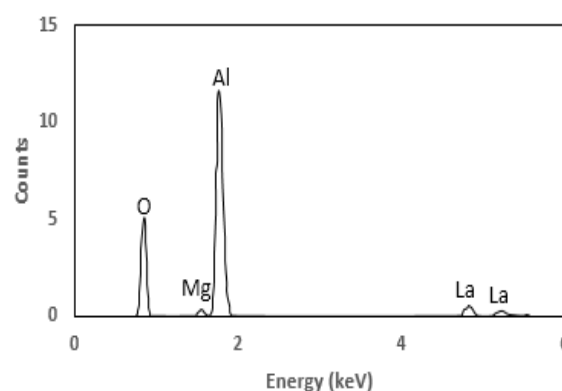
[4] C. J. Friedrich, R. Gadow & M. H. Lischka. "Lanthanum Hezaaluminate Thermal Barrier Coatings", 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, B, 2001.

[5] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Lei Wan, A. Chernatynskiy & Z. Qu, "Low Thermal Conductivity Oxides", MRS Bulletin, Vol. 37, pp. 917-922, 2012.

[6] R. Vassen, A. Stuke & D. Stoeber, "Recent Developments in the Field of Thermal Barrier



شکل (۱۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش پلاسما اسپری بر روی پایه گرافیتی



شکل (۱۳): آنالیز EDS پوشش پلاسما اسپری ترکیب LaMA بر روی پایه گرافیتی

۴- نتیجه گیری

برای سنتز ترکیب LaMA، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مناسب تشخیص داده نشد

- Damage Degree of the Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coating of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ and 8YSZ: Eu”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, pp. 2207–2213, 2013.
- [17] H. Dai, X. Zhong, J. Li, J. Meng & X. Cao, “Neodymium–Cerium Oxide as New Thermal Barrier Coating Material”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 2527–2533, 2006.
- [18] X. Cao, “Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines”, 2004.
- [19] X. Chen, Y. Zhao, X. Fan, Y. Liu, B. Zou, Y. Wang, H. Ma & X. Cao, “Thermal Cycling Failure of New LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ Double Ceramic Top Coat Thermal Barrier Coating Systems”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 3293–3300, 2011.
- [20] S. M. Naga, “Ceramic Matrix Composite Thermal Barrier Coatings for Turbine Parts”, pp. 524–536, 2014.
- [21] G. Pracht, R. Vden & D. Stover, “Lanthanum-Lithium Hexaaluminate - a New Material for Thermal Barrier Coatings in Magnetoplumbite Structure- Material and Process Development”, *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces*, pp. 87–99, 2007.
- [22] N. P. B. A. D. Zhu, “Thermal Properties of Oxides with Magnetoplumbite Structure for Advanced Thermal Barrier Coating”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 2698–2703, 2008.
- [23] X. Chen, L. Gu, B. Zou, Y. Wang & X. Cao, “New Functionally Graded Thermal Barrier Coating System Based on LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ Prepared by Air Plasma Spraying”, *Surface & Coatings Technology* Vol. 206, pp. 2265–2274, 2012.
- [24] X. Chen, B. Zou, Y. Wang, H. Ma & X. Cao, “Microstructure and Thermal Cycling Behavior of Air Plasma-Sprayed YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ Composite Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 20, pp. 1328–1338, 2011.
- [25] G. W. S. A. R. Gadov, “Lanthane Aluminate Thermal Barrier Coating Ceramic”, *Engineering and Science Proceedings*, pp. 291–297, 1999.
- [26] X. Chen, Y. Zhang, X. Zhong, Z. Xu, J. F. Zhang, Y. Cheng, Y. Zhao, Y. Liu, X. Fan, Y. Wang, H. Ma & X. Cao, “Thermal Cycling Behaviors of the Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 18, pp. 181–186, 2009.
- [7] X. Chen, Y. Z. Wenzhi Huang, H. Ma, B. Zou, Ying Wang & X. Cao, “Thermal Aging Behavior of Plasma Sprayed LaMgAl₁₁O₁₉ Thermal Barrier Coating”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 2285–2294, 2011.
- [8] A. L. & G. E., “Thermal Insulating Material and Method of Producing Same”, 2006.
- [9] N. Curry, “Design of Thermal Barrier Coatings”, University Wes, 2014.
- [10] G. Mauer, M. Ophelia Jarligo, D. Emil Mack & R. Vaßen, “Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues and Solutions”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 22, pp. 646–65, 2013.
- [11] R. Vaßen, M. Ophelia Jarligo, T. Steinke, D. Emil Mack & D. Stöver, “Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 938–942, 2010.
- [12] D. Stöver, G. P., H. Lehmann, M. Dietrich, J. E. Döring & R. Vaßen, “New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 13, pp. 76–83, 2004.
- [13] A. Joulia, M. Vardelle & S. Rossignol, “Synthesis and Thermal Stability of Re₂Zr₂O₇, (Re=La,Gd) and La₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O_{7-δ} Compounds under Reducing and Oxidant Atmospheres for Thermal Barrier Coatings”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, pp. 2633–2644, 2013.
- [14] X. Q. Cao, R. Vassen, F. Tietzb & D. Stoever, “New Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coatings Based on Zirconia–Rare Earth Composite Oxides”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 247–251, 2006.
- [15] S. Zhao, L. G., Y. Zhao, W. Huang, L. Zhu, X. Fan, B. Zou & X. Cao, “Thermal Cycling Behavior and Failure Mechanism of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇/ Eu³⁺-Doped 8YSZ Thermal Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, pp. 101–107, 2013.
- [16] S. Zhao, Y. Z., Ling Zhu, L. Gu, W. Huang, X. Fan, B. Zou, Y. Wang & X. Cao, “A Simple Non-Destructive Method to Indicate the Spallation and

۶- پی نوشت

- [1] Thermal Barrier Coating
- [2] Yttria stabilized zirconia
- [3] Thermally Grown Oxide
- [4] Platelet
- [5] Atmospheric Plasma Spraying
- [6] X-Ray Diffraction
- [7] Scanning Electron Microscope
- [8] Energy Dispersive Spectroscopy
- [9] Simultaneous Thermal Analysis
- [10] Thermo-Gravimetric
- [11] Differential Thermal Analysis

Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings of Hexaluminates with Magnetoplumbite Structure”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 1649–1657, 2010.

- [27] J. F. Zhang, X. Zhong, Y. Cheng, Y. Wang, Z. Xu, X. Chen, H. Ma, Y. Zhao & X. Cao, “Thermal-Shock Resistance of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) with Magnetoplumbite Structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, pp. 376–381, 2009.
- [28] T. R. Hull, L. A. H., “The Thermal Decomposition of Huntite and Hydromagnesite - A Review”, *Thermochimica Acta*, Vol. 509, pp. 1-11, 2010.
- [29] A. Neumann, D. W., “The Thermal Transformation from Lanthanum Hydroxide to Lanthanum Hydroxide Oxide”, *Thermochimica Acta*, Vol. 445, pp. 200-204, 2006.
- [30] R. X. Zhu, Z. Guoliu, J. Huouyangn & Yuzhou, “Preparation and Characterization of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln=La, Nd,Gd) Ceramic Powders”, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 8841–8846, 2013.
- [31] I. Gómez, M. H., Juan A. & M. Hinojosab, “Comparative Study of Microwave and Conventional Processing of MgAl_2O_4 -Based Materials”, *Ceramics International*, Vol. 30, No. 6, pp. 893–900, 2004.
- [32] R. Xu, W. P. A. Q. H., “Modern Inorganic Synthetic Chemistry”, Elsevier, 2011.
- [33] P. Alphonse, B. F., “Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 196, pp. 191-198, 2014.
- [34] Brandon, I. L. A. D., “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, No. 8, pp. 1995-2012, 1998.

[۳۵] ل. شریفی، ت. عبادزاده و س.ح. میرحسینی، "مقایسه خواص نانو پودر اکسید آلومینیوم سنتز شده در کوره و ماکروویو"، فصلنامه علمی و پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال چهارم، شماره اول،

۱۳۸۹.

Synthesis of the lanthanum magnesium hexaaluminate (LaMgAl₁₁O₁₉) powder in order to plasma spray coating on the nickel super alloy as a thermal barrier coating

Mohammad Mehdi Khorramirad^{1*}, Mohammad Reza Rahimpour², Seyed Mohammad Mahdi Hadavi³, Kouros Shirvani Jozdani⁴

1- Ph.D. Student, Materials and Energy Research Center, Karaj, Alborz, Iran

2- Professor, Materials and Energy Research Center, Karaj, Alborz, Iran

3- Associate Professor, Tarbiat Modares University, Department of Materials Engineering, Tehran, Iran

4- Associate Professor, Department of Advanced Materials and New Energies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

*Corresponding author: mm.khorramirad@merc.ac.ir

Abstract

Lanthanum hexaaluminate (LaMgAl₁₁O₁₉) as a new thermal barrier coating due to the properties and superior features is selected as a preferred composition instead of yttria -stabilized zirconia (YSZ) Composition. In this paper, synthesis of this composition by solid state reaction method was investigated then it was prepared to coat by atmospheric plasma spraying (APS) method. Scanning electron microscope with X-ray microanalysis (SEM-EDS), differential thermal analysis (TGA/DTA), X-ray diffraction (XRD) were used to characterize of the synthesized powder, granules and free standing as-sprayed LaMgAl₁₁O₁₉ coating. In this research first, α -Al₂O₃ powder was used as a raw material. The results showed that this material was not suitable for the synthesis of this compound. Therefore, γ -Al₂O₃ powder was used. As a result of that, a single phase compound with plate-like morphology was formed and the synthesis temperature was 1330 °C. Also α -Al₂O₃, LaAlO₃ and MgAl₂O₃ compounds were formed at 850-1100 °C that the final phase transformation was occurred due to reaction between these three compounds. From the phase analysis results, it can be concluded that the main role of γ -Al₂O₃ phase in structure is to reduce the synthesis temperature of MgAl₂O₄ spinel phase to a temperature of less than 1100 °C. Also chemical analysis results of granules and APS coating with optimal parameters indicated the existence of single phase structure and the second phase was not found.

Keywords: Lanthanum Hexaaluminate, Thermal Brier coating, Solid State Reaction, Plasma Spray.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammad Mehdi Khorramirad, Mohammad Reza Rahimpour, Seyed Mohammad Mahdi Hadavi, Kouros Shirvani Jozdani, Synthesis of the lanthanum magnesium hexaaluminate (LaMgAl₁₁O₁₉) powder in order to plasma spray coating on the nickel super alloy as a thermal barrier coating, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(3), 173-183.