



## بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی CSZ و کامپوزیت لایه‌ای CSZ/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش پاشش پلاسمایی

مهرداد نجاتی، محمدرضا رحیمی پور\* و ایمان مباشرپور

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۴/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۶/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۷/۳۰

### چکیده

در مطالعه حاضر، رفتار خوردگی داغ دو نوع پوشش سد حرارتی (Thermal Barrier Coatings: TBC)، الف) زیرکونیا پایدار شده با سریا (CSZ) و ب) کامپوزیت لایه‌ای زیرکونیای پایدار شده با سریا/نانوآلومینا (CSZ/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون خوردگی داغ در سطح پوشش‌ها با استفاده از نمک‌های مذاب سولفات و وانادات در دمای ۱۰۵۰ °C به مدت ۴۰ ساعت انجام شد. پوشش CSZ دچار تخریب گردید در حالی که هیچگونه تخریب و محصولات خوردگی داغ در پوشش (CSZ/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) یافت نشد. ریزساختار و نوع فازهای پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد تشکیل زیرکونیای مونوکلینیک، کریستال‌های میله‌ای شکل CeVO<sub>4</sub>، YVO<sub>4</sub> و کریستال‌های شبه مکعبی CeO<sub>2</sub> به عنوان محصولات خوردگی داغ باعث تخریب پوشش CSZ شد و پوشش متراکم آلومینا به عنوان لایه بیرونی در پوشش CSZ/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش اصلی را کاهش داده و منجر به مقاومت بیشتر در برابر خوردگی داغ شده است.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش سد حرارتی، خوردگی داغ، پوشش نانو ساختار، پاشش پلاسمایی.

### ۱- مقدمه

امروزه TBCها معمولاً توسط روش‌هایی مانند پاشش پلاسمایی در اتمسفر (Air Plasma Spraying: APS) یا رسوب فیزیکی از فاز بخار با پرتوی الکترونی EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) تولید می‌شوند [۲-۴]. اگر چه بدلیل شرایط رسوب‌دهی نسبتاً مقرون به صرفه و راندمان رسوب‌دهی بالا، فرآیند پاشش پلاسمایی بطور گسترده‌ای تاکنون مورد پذیرش قرار گرفته است [۵،۶]. تلاش‌های مختلفی به منظور بهبود خواص پوشش‌های سد حرارتی صورت گرفته است. یکی از

پوشش‌های سد حرارتی بطور گسترده‌ای در توربین‌های گازی به منظور افزایش دمای کاری و راندمان توربین استفاده می‌شوند. این پوشش‌ها معمولاً شامل یک لایه میانی فلزی از جنس MCrAlY (نیکل یا کبالت: M) به عنوان لایه مقاوم به اکسیداسیون و یک لایه رویی از جنس زیرکونیای پایدار شده به منظور ایجاد عایق حرارتی هستند [۱].

\* عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا رحیمی پور

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، پست الکترونیکی: m-rahimi@merc.ac.ir

[۱،۱۵]. آلومینا در طول پاشش حرارتی بدلیل سرعت سرد شدن زیاد، دچار تغییرات ساختمانی کریستالی می‌شود. استحاله‌های شبه پایدار خواص مکانیکی پوشش نظیر چقرمگی شکست و کاربردهای تریبولوژیکی را کاهش می‌دهد [۱۹] و این فازهای ناپایدار در طی سیکل‌های حرارتی به فاز پایدار آلفا ( $\alpha$ ) - آلومینا تبدیل می‌شوند [۲۰]. در چند سال اخیر، پوشش‌های نانوساختار (Nanostructured Coatings) تولید شده به روش پاشش پلاسمایی نظر محققان را بدلیل برخی از ویژگی‌های برتر این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های متداول، به خود جلب کرده است [۲۱-۲۴]. اگر چه مقالات کمی در مورد TBCهای نانوساختار ایجاد شده به روش پاشش پلاسمای منتشر شده است. گزارش شده که پوشش‌های نانوساختار تولید شده به روش پاشش پلاسمایی دارای مقاومت به سایش، فرسایش و خوردگی بالاتر و خواص مکانیکی بهتری در مقایسه با پوشش‌های متداول هستند [۲۵]. بنابراین هدف اصلی از این تحقیق بررسی و ایجاد یک پوشش آلومینای نانوساختار متراکم به عنوان لایه سوم روی پوشش سد حرارتی معمولی دولایه (CSZ) به منظور بهبود مقاومت به خوردگی داغ TBC معمولی می‌باشد. به همین منظور دو نوع TBC با روش پاشش پلاسمای تولید شد: TBC معمولی (CSZ) دولایه و TBC کامپوزیت لایه‌ای (CSZ/Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

سوپرآلیاژ اینکونل ۷۳۸-کم کربن با ابعاد  $10 \times 17 \times 25$  میلی‌متر به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. از پودرهای با کد تجاری Amdry962 برای ایجاد لایه میانی فلزی، Metco205NS برای ایجاد لایه CSZ و US3008 برای ایجاد لایه آلومینای نانوساختار استفاده شد.

### ۲-۲- گرانول‌سازی پودر نانوالومینا

پودر نانوالومینای خریداری شده بدلیل عدم برخورداری از روانروی کافی قابلیت پاشش توسط فرآیند پاشش پلاسمایی را نداشت، به همین دلیل تحت عملیات

مهمترین رویکردها، جایگزینی ایتریا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) با عناصر پایدار کننده اسیدی‌تر مانند: سریا ( $\text{CeO}_2$ )، اسکاندیا ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )،  $\text{YTao}_4$  و ایندیا ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) می‌باشد [۹-۷]. از میان این سیستم‌های TBC، زیرکونیای پایدار شده با سریا (CSZ) بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. تعدادی از محققین گزارش کرده‌اند که پوشش‌های CSZ علاوه بر پایداری دما بالا، مقاومت به خوردگی داغ خوب و چقرمگی شکست بالا، همچنین دارای هدایت حرارتی پایین‌تر و ضریب انبساط حرارتی بالاتر در مقایسه با پوشش‌های زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) هستند [۱۰-۱۳]. خوردگی داغ یکی از مهمترین عوامل مخرب در پوشش‌های سد حرارتی است که ناشی از اثر نمک‌های مذاب بر فصل مشترک پوشش-گاز می‌باشد. سوخت‌های با کیفیت پایین شامل ناخالصی‌هایی مانند سدیم و وانادیم هستند که این ناخالصی‌ها می‌توانند باعث تشکیل نمک‌های اکسید وانادیوم ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) و سولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) روی سطح پره‌های توربین شوند. این نمک‌های مذاب می‌توانند با پایدار کننده‌های زیرکونیا واکنش داده و باعث استحاله زیرکونیا از فاز تتراگونال (t) یا مکعبی (c) به فاز مونوکلینیک (m) شوند. این استحاله همراه با ۳-۵٪ افزایش حجم می‌باشد که باعث ترک خوردگی و ورقه ورقه شدن (Spallation) پوشش می‌شود [۱۴]. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی روی بهبود مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌های سد حرارتی انجام گرفته است که یکی از امیدوارکننده‌ترین رویکردها، کاهش نفوذ نمک‌های خورنده به داخل ساختار TBC از طریق لایه‌نشانی یک لایه متراکم روی پوشش زیرکونیای پایدار شده می‌باشد [۱۷-۱۱]. با توجه به اینکه آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) دمای ذوب بالایی دارد و در محیط‌های شیمیایی دارای پایداری بیشتری نسبت به زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) است و به عنوان یک ساختار سد اکسیژنی مطرح می‌باشد و همچنین حلالیتی در زیرکونیا ندارد [۱۴، ۱۷، ۱۸]، به نظر می‌رسد که لایه‌نشانی یک لایه متراکم از آلومینا روی پوشش زیرکونیای پایدار شده در پوشش‌های سد حرارتی تولید شده به روش پاشش پلاسمای می‌تواند بطور قابل توجهی نفوذ نمک‌های مذاب به داخل ساختار TBC را کاهش داده و باعث افزایش مقاومت به خوردگی داغ TBC شود

زیرلایه‌ها توسط استون تمیز گردیدند و با تفنگ پلاسما پیش‌گرم شدند. در این تحقیق دو نوع پوشش برای لایه‌نشانی و ارزیابی خواص انتخاب شدند که مشخصات این پوشش‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: انواع پوشش‌ها و ضخامت آنها.

نوع پوشش	NiCrAlY	CSZ	Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	مخفف
معمولی	۱۵۰	۳۵۰	-	(CSZ)
کامپوزیت لایه‌ای	۱۵۰	۲۵۰	۱۰۰	(CSZ/Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

#### ۲-۴- آنالیز ریزساختاری و شیمیایی

ریزساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون خوردگی داغ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA//TESCAN-XMU مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) ساخت کشور روسیه با ولتاژ ۱۵ kV مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز فازی در سطح پوشش‌ها نیز به منظور شناسایی محصولات خوردگی داغ و تغییرات فازی رخ داده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل UnisantisMD300 ساخت کشور آلمان با تابش CuK $\alpha$  با ولتاژ ۴۵ kV و جریان ۱ میلی‌آمپر انجام گرفت.

#### ۲-۵- آزمون خوردگی داغ

به منظور اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی داغ پوشش‌ها در این پژوهش، مخلوط نمک‌های ۵۵ درصد وزنی V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و ۴۵ درصد وزنی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به میزان ۳۰ mg/cm<sup>2</sup> بر روی سطح نمونه‌ها پخش شد تا فیلم یکنواختی از مواد خورنده روی سطح پوشش تشکیل شود و در طی پخش کردن پودر سعی شد که فاصله مواد خورنده از لبه‌های پوشش حدود ۳ میلی‌متر باشد تا از اثرات خوردگی لبه جلوگیری شود. مشخصات فیزیکی نمک‌های خورنده در جدول ۳ آمده است. سپس نمونه‌ها در یک کوره الکتریکی با اتمسفر هوا در دمای ۱۰۵۰ °C با سرعت گرمایش ۵ °C/min به مدت ۴۰ ساعت قرار گرفتند و به صورت سیکلی هر ۴

گرانول‌سازی قرار گرفت. ابتدا محلول دو درصد وزنی پلی‌وینیل الکل (Polivinil Alcohol: PVA) در آب مقطر تهیه شد و سپس از این محلول، به مقدار بیست درصد وزنی به پودر نانوالومینا افزوده شد و برای اطمینان از همگن شدن، مخلوط حاصل در بشر ریخته شد و آب مقطر به اندازه‌ای که یک دوغاب از پودر نانوالومینا و محلول دو درصد PVA بدست آید به بشر اضافه گردید، سپس دوغاب بدست آمده روی دستگاه همزن گرمایشی قرار گرفت تا علاوه بر همگن شدن در حین اختلاط، آب افزوده شده تبخیر گردد. پس از تبخیر اولیه آب، پودر به مدت ۴ ساعت درون آون قرار داده شد تا آب افزوده شده و رطوبت جذب شده توسط پودر، کاملاً تبخیر گردد. سپس پودر از الک‌هایی با مش ۲۰۰، ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ عبور داده شد و نهایتاً پودرهای روی الک‌های با مش ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ برای فرآیند پاشش پلاسمایی جمع‌آوری شد.

#### ۲-۳- روش ایجاد و معرفی پوشش‌ها

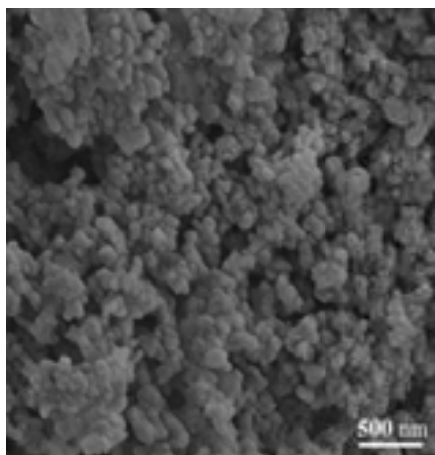
در این پژوهش برای ایجاد پوشش‌ها از دستگاه پاشش پلاسما در اتمسفر هوا با تفنگ Metco3MB استفاده شد. از گاز آرگون به عنوان گاز اولیه پلاسما و گاز حامل پودر و از هیدروژن به عنوان گاز ثانویه استفاده شد. پارامترهای پاشش پلاسما بر اساس داده‌هایی که توسط شرکت‌های تولید کننده پودرها (سولزر متکو) تدوین شده بود، تنظیم شدند. پارامترهای مورد استفاده برای پوشش‌دهی نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: پارامترهای فرآیند پاشش پلاسما.

نوع پوشش	جریان (A)	نسبت Ar/H <sub>2</sub>	نرخ تغذیه (g/min)	فاصله پاشش (mm)
NiCrAlY	۴۵۰	۸۵/۱۵	۱۵	۱۵۰
CSZ	۵۰۰	۸۵/۱۵	۲۰	۱۰۰
Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵۰۰	۸۵/۱۵	۲۰	۸۰

به منظور افزایش زبری سطح و چسبندگی پوشش، زیرلایه‌ها تحت فرآیند گریت بلاست توسط ذرات آلومینا قرار گرفتند. همچنین قبل از فرآیند پاشش پلاسما سطح

(ادامه)



(ج)

شکل ۱: مورفولوژی پودر نانوالومینا بعد از فرآیند گرانول‌سازی در بزرگنمایی‌های، الف)  $\times 200$ ، ب)  $\times 1200$  و ج)  $\times 50000$ .

همانطوریکه در شکل‌های ۱-ب و ۱-ج مشاهده می‌شود یک ذره گرانول شده که به عنوان پودر دارای قابلیت پاشش پلاسما در فرآیند APS محسوب می‌شود، از تعداد زیادی ذرات پودر نانوالومینا تشکیل شده است. ذرات نانوالومینا بعد از فرآیند گرانول‌سازی دارای قطری حدود ۸۰-۶۵ میکرومتر می‌باشند و در مقایسه با پودر نانوالومینای اولیه دارای روانروی بهتر بدلیل افزایش وزن ذرات مجزا هستند.

### ۳-۲- بررسی خواص پوشش‌های ایجاد شده

شکل ۲-الف، تصویر سطح مقطع پوشش معمولی (CSZ) را نشان می‌دهد که متشکل از یک لایه میانی فلزی (NiCrAlY) و یک لایه زیرکونیای پایدار شده با سریا (CSZ) با ساختار لایه‌ای و متخلخل که از ویژگی‌های پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی می‌باشد، است [۱۴]. شکل ۲-ب نیز تصویر سطح مقطع پوشش کامپوزیت لایه‌ای (CSZ/Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) را نشان می‌دهد که در این تصویر، حضور یک لایه NiCrAlY، یک لایه سرامیکی CSZ و یک لایه رویی متراکم از جنس آلومینا کاملاً مشهود است. شکل ۲-ج، نشان می‌دهد که پوشش آلومینا بعد از فرآیند پاشش پلاسمایی دارای ریزساختار دونمایی (Bimodal) شامل گرانول‌های کاملاً ذوب شده و نیمه ذوب شده می‌باشد یا به عبارتی نشان دهنده

ساعت ۱ بار کوره خاموش شد و نمونه‌ها مورد بازرسی چشمی قرار گرفتند و هر گونه ترک یا جدایش ثبت شد. قابل ذکر است که سرد شدن نمونه‌ها از دمای  $1050^\circ\text{C}$  تا دمای محیط در داخل کوره انجام شد.

جدول ۳: مشخصات فیزیکی نمک‌های

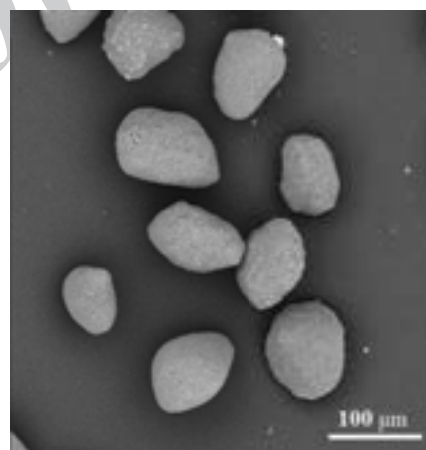
خورنده در آزمون خوردگی داغ.

فرمول شیمیایی نمک	کد تجاری	دمای ذوب ( $^\circ\text{C}$ )	چگالی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Merck-106647	۸۸۸	۲/۷۰
$\text{V}_2\text{O}_5$	Merck-100824	۶۹۰	۳/۳۰

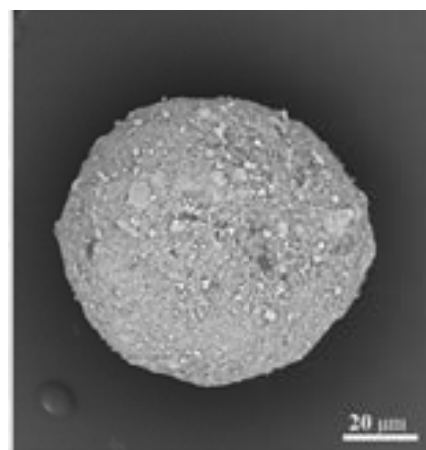
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ریزساختار پودر نانوالومینای گرانول شده

شکل ۱-الف، مورفولوژی پودر نانوالومینا بعد از فرآیند گرانول‌سازی را نشان می‌دهد.

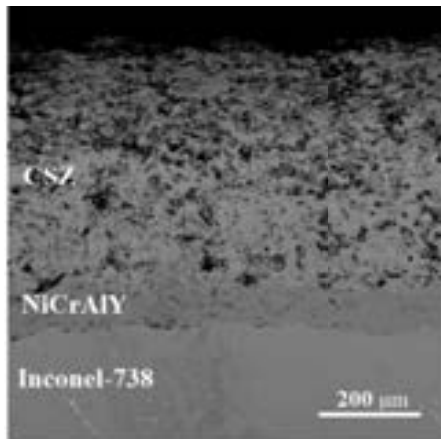


(الف)

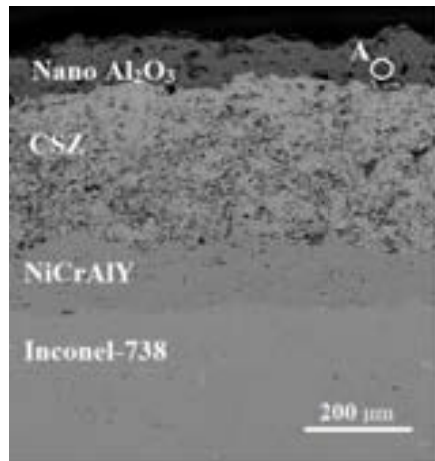


(ب)

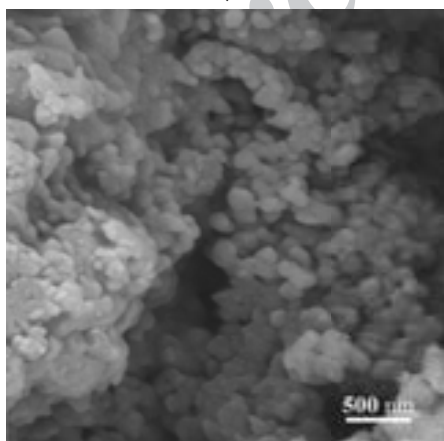
کامپوزیت لایه‌ای (شکل ۴-ب) نشان داد که مقداری از فاز  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  موجود در پودر آلومینای اولیه در اثر فرآیند پاشش پلاسما به فاز گاما ( $\gamma$ )-آلومینا تبدیل شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲: تصویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های ایجاد شده، (الف) پوشش معمولی (CSZ)، (ب) پوشش کامپوزیت لایه‌ای (CSZ/Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) و (ج) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه A.

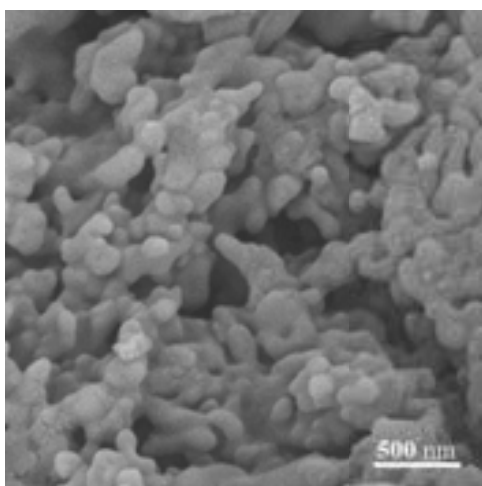
نانوساختار بودن پوشش آلومینا بعد از فرآیند پاشش پلاسما می‌باشد. جدول ۴ نتایج درصد تخلخل در لایه‌های مختلف را نشان می‌دهد. درصد تخلخل در لایه‌های CSZ، NiCrAlY و نانوآلومینا توسط نرم‌افزار ImageJ مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. درصد تخلخل محاسبه شده برای هر لایه میانگین ۱۰ اندازه‌گیری از آن لایه با انحراف معیار حدود ۳ درصد می‌باشد. شکل ۳-الف و ۳-ب، به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح خارجی پوشش معمولی و پوشش کامپوزیت لایه‌ای را نشان می‌دهند. سطح رویی هر دو نوع پوشش بدلیل رسوب اسپلت‌ها با پارامترهای پهن‌شوندگی (Flattening Parameter) مختلف روی سطح بسیار زبر می‌باشند. حضور ریزترک‌ها، تخلخل و ذرات نیمه ذوب شده به صورت اتفاقی در سطح پوشش‌ها کاملاً مشهود می‌باشند. این عیوب از ویژگی‌های متداول در پوشش‌های سد حرارتی تولید شده به روش پاشش پلاسما می‌باشند [۱۰] که نقش مهمی را به عنوان مسیرهای نفوذ نمک‌های مذاب در تعیین رفتار خوردگی داغ سیستم‌های TBC اجرا می‌کنند. شکل ۳-ج بزرگنمایی بالا از سطح لایه آلومینا در سطح رویی پوشش کامپوزیت لایه‌ای می‌باشد که حضور گرانول‌های اولیه در برخی نواحی به صورت نیمه ذوب شده در داخل ریزساختار پوشش را نشان می‌دهد.

شکل ۴، الگوی پراش اشعه ایکس از سطح خارجی پوشش‌های ایجاد شده قبل از آزمون خوردگی داغ را نشان می‌دهد. با توجه با این الگوها، در نمونه پوشش معمولی، زیرکونیا کاملاً با فاز تتراگونال غیرقابل تغییر ( $t'$ ) پایدار می‌باشد و در نمونه TBC کامپوزیت لایه‌ای، آلومینا با فازهای رمبوهدرال ( $\alpha$ ) و مکعبی (c) حضور دارد. فاز  $t'$  یکی از فازهای غیرتعادلی زیرکونیا است که دارای c و c/a کمتر در مقایسه با فاز تتراگونال (t) می‌باشد (a و c پارامترهای شبکه کریستالی می‌باشند) و بر اثر یک استحاله غیرنفوذی در سرعت‌های بالای سرد شدن ( $10^6$  K/s) از فاز مکعبی بوجود می‌آید. بنابراین حضور زیرکونیا با فاز  $t'$  بعد از فرآیند پاشش پلاسما یک امر عادی است [۲۶، ۲۷]. با توجه به اینکه پودر نانوآلومینای استفاده شده برای فرآیند پاشش پلاسما دارای ۱۰۰٪ فاز آلفا ( $\alpha$ ) می‌باشد، الگوی پراش اشعه ایکس از سطح پوشش

جدول ۴: نتایج درصد تخلخل در لایه‌های مختلف.

پوشش	CSZ	CSZ/Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
تخلخل (%)	۱۰/۶	۴/۴

(ادامه)



(ج)

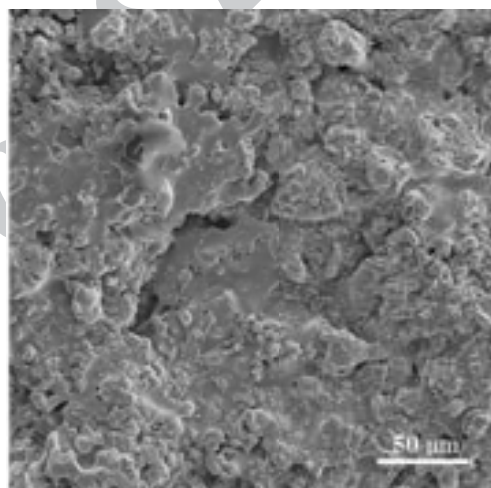
شکل ۳: تصویر SEM از سطح رویی پوشش‌های ایجاد شده، الف) پوشش معمولی، ب) پوشش کامپوزیت لایه‌ای و ج) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه A.

مطالعات روی پوشش‌های نانوساختار ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی نشان داده که بهترین حالت، کنترل پارامترهای پاشش به منظور جلوگیری از ذوب کامل گرانول‌های نانوساختار در جت پلاسما و حفظ و تعبیه قسمتی از گرانول‌های نانوساختار در ریزساختار پوشش است.

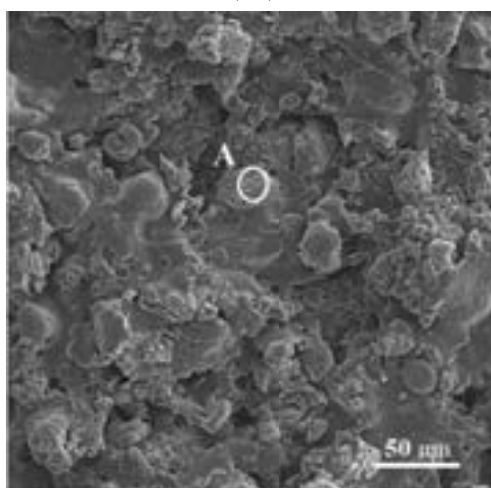
با کنترل مقدار ذرات ذوب شده و نیمه ذوب شده در ریزساختار پوشش، امکان تغییر قابل ملاحظه خواص پوشش وجود می‌آید. بنابراین ریزساختار دونه‌مایی (ناشی از وجود همزمان ذرات کاملاً مذاب و نیمه مذاب) بر رفتار پوشش تاثیرگذار است ولی چنانچه همه ذرات در جت پاشش پلاسما بطور کامل ذوب شوند، خاصیت نانوساختار بودن از بین می‌رود و پوشش هیچگونه ویژگی نانوساختاری در مقایسه با پوشش متداول را ارائه نمی‌دهد [۳۱].

بنابراین می‌توان گفت که دستیابی به پوشش‌های نانوساختار از پودرهای نانو مستلزم فرآیند گرانول‌سازی برای تولید گرانول‌های میکرونی و متخلخل که باعث تعبیه ذرات ذوب نشده و نیمه ذوب شده طی فرآیند پاشش پلاسما در ساختار پوشش می‌شوند، می‌باشد.

سرعت بالای سرد شدن ذرات مذاب ( $10^6$  K/s) که به اندازه کافی برای جلوگیری از استحاله گاما به آلفا-آلومینا، سریع است و همچنین جوانه‌زنی آسان‌تر فاز گاما-آلومینا نسبت به فاز آلفا-آلومینا از مذاب به علت کمتر بودن انرژی سطحی بین مذاب و کریستال برای فاز گاما-آلومینا، دلایل تشکیل فاز گاما-آلومینا در اثر فرآیند پاشش پلاسما می‌باشند. تصور می‌شود ذراتی که بطور کامل ذوب نشده‌اند از طریق جوانه‌های موجود از قبل به صورت فاز آلفا-آلومینا متبلور می‌شوند [۲۸-۳۰].



(الف)



(ب)

(شکل ۷-الف)، زیرکونیا فقط با فاز مونوکلینیک (m) حضور دارد به این معنی که همه زیرکونیای تتراگونال موجود در لایه CSZ لایه‌نشانی شده، در اثر فرآیند خوردگی داغ تبدیل به فاز مونوکلینیک شده است. الگوی پراش اشعه ایکس از سطح نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای (شکل ۷-ب)، نشان داد که لایه رویی آلومینا با نمک‌های خورنده دچار هیچگونه واکنشی نشده است و آلومینا فقط با فاز آلفا پایدار است.

همانطور که قبل‌تر توضیح داده شد، مقداری از فاز آلفا-آلومینای موجود در پودر آلومینای اولیه در اثر فرآیند پاشش پلاسما به فاز گاما-آلومینا تبدیل شده ولی در ادامه در اثر آزمون خوردگی داغ، تمامی فاز گامای بوجود آمده در اثر فرآیند پاشش پلاسمایی، مجدداً به فاز آلفا آلومینا تبدیل شده است.

شکل ۸ نتایج آنالیزهای عنصری (EDS) از نقاط B, C, D, E و F در شکل ۶ را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نواحی متخلخل با ذرات ریز B شامل عناصر زیرکونیوم، سریم، ایتریوم و اکسیژن، کریستال‌های میله‌ای شکل C شامل عناصر ایتریوم، سریم و اکسیژن، کریستال‌های شبه مکعبی D شامل عناصر سریم و اکسیژن و مناطق E و F شامل عناصر آلومینیوم و اکسیژن هستند.



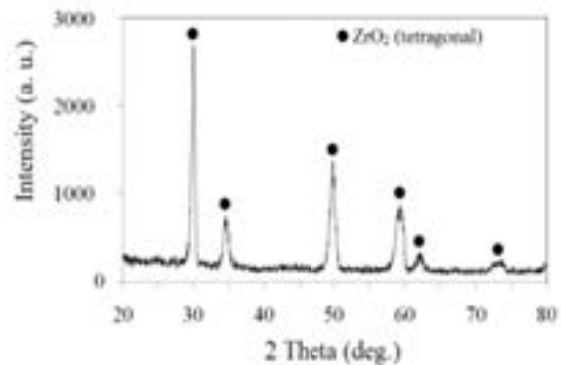
(الف)



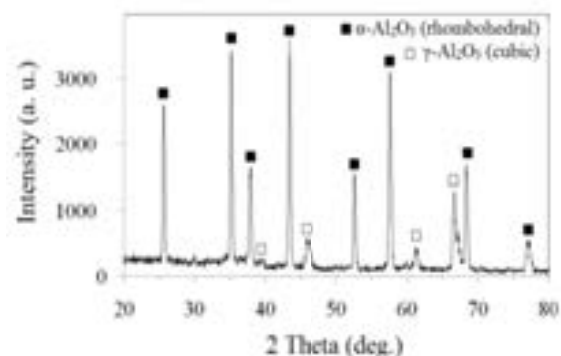
(ب)

شکل ۵: تصاویر ماکروسکوپی سطح نمونه‌ها حین آزمون خوردگی داغ، پوشش معمولی و ب) پوشش کامپوزیت لایه‌ای.

بنابراین با توجه به تصاویر SEM، الگوهای XRD و آنالیزهای EDS در سطح نمونه‌ها بعد از آزمون خوردگی



(الف)



(ب)

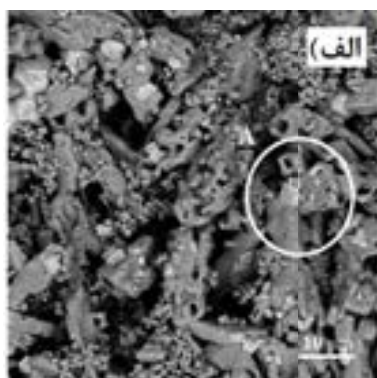
شکل ۴: الگوی XRD بلافاصله بعد از لایه‌نشانی از سطح رویی TBCهای ایجاد شده، پوشش معمولی و ب) پوشش کامپوزیت لایه‌ای.

### ۳-۳- بررسی خواص پوشش‌ها بعد از آزمون خوردگی داغ

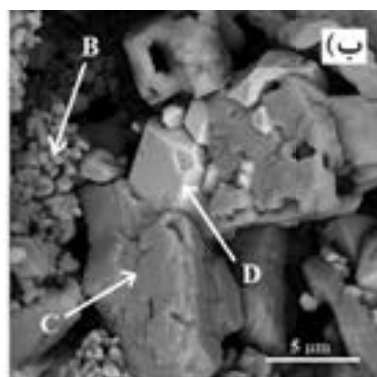
شکل ۵ تصویر ماکروسکوپی از نمونه‌ها در طول آزمون خوردگی داغ را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود، لایه CSZ در سطح رویی پوشش معمولی پس از گذشت ۴۰ ساعت از آزمون خوردگی داغ دچار تخریب گردید در حالی که هیچگونه تخریبی در نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای مشاهده نشد.

شکل ۶ تصویر SEM از سطح رویی نمونه‌ها پس از ۴۰ ساعت آزمون خوردگی داغ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود، در سطح نمونه پوشش معمولی کریستال‌هایی با اشکال میله‌ای شکل و شبه مکعبی در اثر خوردگی داغ رسوب کرده‌اند در حالیکه در نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای (شکل ۶-ج) این کریستال‌ها مشاهده نمی‌شوند.

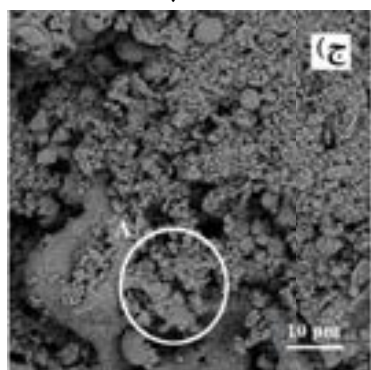
شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس پس از ۴۰ ساعت آزمون خوردگی داغ را نشان می‌دهد. در نمونه پوشش معمولی



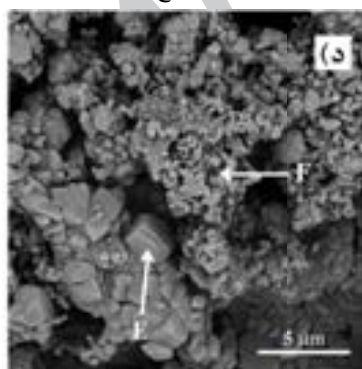
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۶: تصویر SEM پس از آزمون خوردگی داغ، الف) از سطح نمونه پوشش معمولی، ب) بزرگنمایی ۷۰۰۰ برابر از ناحیه A، ج) سطح نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای و د) بزرگنمایی ۷۰۰۰ برابر از ناحیه A در شکل ۶-ج.

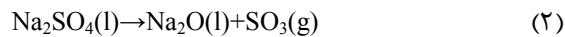
داغ می‌توان گفت که نواحی متخلخل با ذرات ریز B زیرکونیای پایدار شده با سریا، کریستال‌های میله‌ای شکل C مخلوطی از  $YVO_4$  و  $CeVO_4$ ، کریستال‌های شبه مکعبی D سریا و مناطق E و F آلومینا می‌باشند. در خوردگی داغ پوشش‌های YSZ، زیرکونیای مونوکلینیک و کریستال‌های  $YVO_4$  محصولات خوردگی داغ می‌باشند که باعث تخریب پوشش می‌شوند ولی در پوشش‌های CSZ با توجه به ترکیب شیمیایی پوشش  $(ZrO_2-24\%CeO_2-2.5\%Y_2O_3)$  عمده‌ترین محصولات خوردگی را می‌توان زیرکونیای مونوکلینیک، کریستال‌های میله‌ای شکل  $YVO_4$  و  $CeVO_4$  و کریستال‌های شبه مکعبی  $CeO_2$  دانست [۱۰، ۲۸]. از آنجایی که محصولات خوردگی داغ دلیل تخریب پوشش طی فرآیند خوردگی داغ می‌باشند، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار محصولات خوردگی داغ تا حدی می‌توانند نشان دهنده میزان پیشرفت فرآیند خوردگی داغ باشند، از اینرو می‌توان از مقدار تشکیل محصولات خوردگی داغ به عنوان معیاری برای مقایسه میزان ناپایداری پوشش‌ها در آزمون خوردگی داغ استفاده کرد. در نمونه TBC معمولی، زیرکونیای مونوکلینیک، کریستال‌های میله‌ای شکل  $YVO_4$ ،  $CeVO_4$  و کریستال‌های شبه مکعبی  $CeO_2$  در اثر آزمون خوردگی داغ در سطح پوشش تشکیل شدند. کسر حجمی زیرکونیای مونوکلینیک (m%) در نمونه TBC معمولی بعد از آزمون خوردگی داغ توسط معادله زیر مورد محاسبه قرار گرفت [۱۴، ۱۶، ۲۸]:

$$m\% = \frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2 + T} \times 100 \quad (1)$$

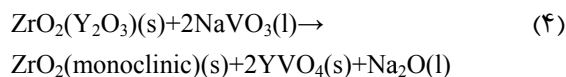
در جایگاه  $M_1$  و  $M_2$ ، به ترتیب شدت پیک‌های زیرکونیای مونوکلینیک (111) و  $(\bar{1}11)$  و T شدت پیک (101) از زیرکونیای تتراگونال در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش معمولی (شکل ۷-الف) بعد از آزمون خوردگی داغ می‌باشند.

نتایج حاصل از رابطه ۱، کسر حجمی زیرکونیای مونوکلینیک (m%) در این نمونه را ۱۰۰٪ گزارش کرد به این معنی که تمام زیرکونیای تتراگونال در نمونه پوشش معمولی در اثر خوردگی داغ به زیرکونیای مونوکلینیک دما



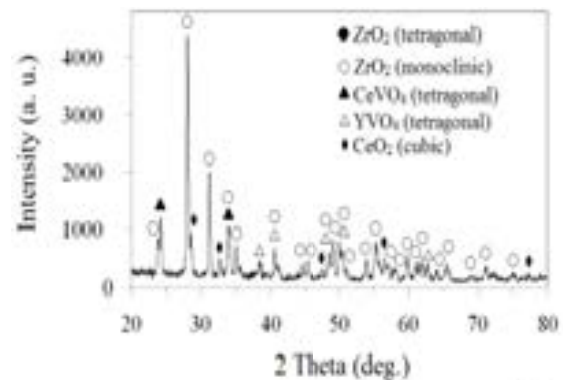


سپس  $\text{NaVO}_3$  با پایدار کننده‌های زیرکونیا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) برای تشکیل زیرکونیای مونوکلینیک،  $\text{YVO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  واکنش می‌دهد [۳۳]:

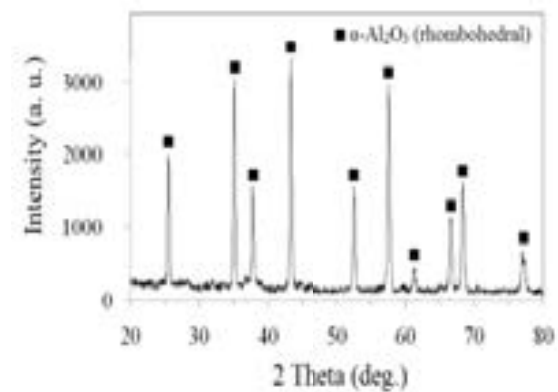


در آنالیزهای عنصری انجام شده در نقاط مختلف از سطح پوشش، Na مشاهده نشد. به نظر می‌رسد که  $\text{Na}_2\text{O}$  بدلیل دمای بالا در طول آزمون خوردگی داغ تبخیر شده است با توجه به اینکه این نتیجه توسط سایر محققین تایید شده است [۱۴، ۲۷]. آزمون‌های آزمایشگاهی تایید کردند که  $\text{CeO}_2$  (احتمالاً بدلیل اسیدیته بیشتر بر اساس لوئیس) نسبت به  $\text{Y}_2\text{O}_3$  در برابر واکنش با  $\text{NaVO}_3$  مقاوم‌تر است [۳۴] یا تحقیقات دیگر نشان دادند که  $\text{CeO}_2$  از لحاظ شیمیایی با نمک  $\text{NaVO}_3$  واکنش نمی‌دهد [۳۵]. اگر چه پارک و همکارانش [۱۰] نشان دادند که هم  $\text{CeO}_2$  آزاد (رسوب کرده) و هم  $\text{CeO}_2$  باقیمانده در زیرکونیا به عنوان پایدارکننده، برای تشکیل  $\text{CeVO}_4$  با مذاب  $\text{NaVO}_3$  واکنش دادند. همچنین گزارش شده که ناپایداری پوشش CSZ توسط مذاب خالص  $\text{NaVO}_3$  توسط فرآیندی به نام مینرال‌ه شدن (Mineralization) رخ می‌دهد و محصول این فرآیند  $\text{CeO}_2$  آزاد می‌باشد و در مقابل زمانیکه پوشش CSZ توسط  $\text{V}_2\text{O}_5$  یا مخلوط  $\text{NaVO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  ناپایدار می‌شود، فرآیند ناپایداری در این مورد توسط یک واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد و محصول واکنش  $\text{CeVO}_4$  می‌باشد [۳۲]. در این پژوهش با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس، هیچ محصول واکنش شیمیایی بین  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و پوشش CSZ یافت نشد. ژانگ و همکارانش [۱۷] نیز عدم واکنش شیمیایی بین  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و YSZ را در دمای  $1000^\circ\text{C}$  تایید کردند. تحقیق چن و همکارانش [۳۶] روی خوردگی داغ پوشش زیرکونیایی با لایه‌روی آلومینا در مخلوط نمک‌های مذاب (۹۵ درصد وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و ۵ درصد وزنی  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) نشان داد

پایین تبدیل شده است و پوشش CSZ بطور کامل ناپایدار شده است. بنابراین عدم تشکیل محصولات خوردگی داغ در سطح نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای بعد از ۴۰ ساعت خوردگی داغ با توجه به تصاویر SEM (شکل ۶-ب) و الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۷-ب)، می‌تواند نشان دهنده مقاومت بیشتر این نمونه در مقایسه با نمونه پوشش معمولی در برابر خوردگی داغ باشد.



(الف)

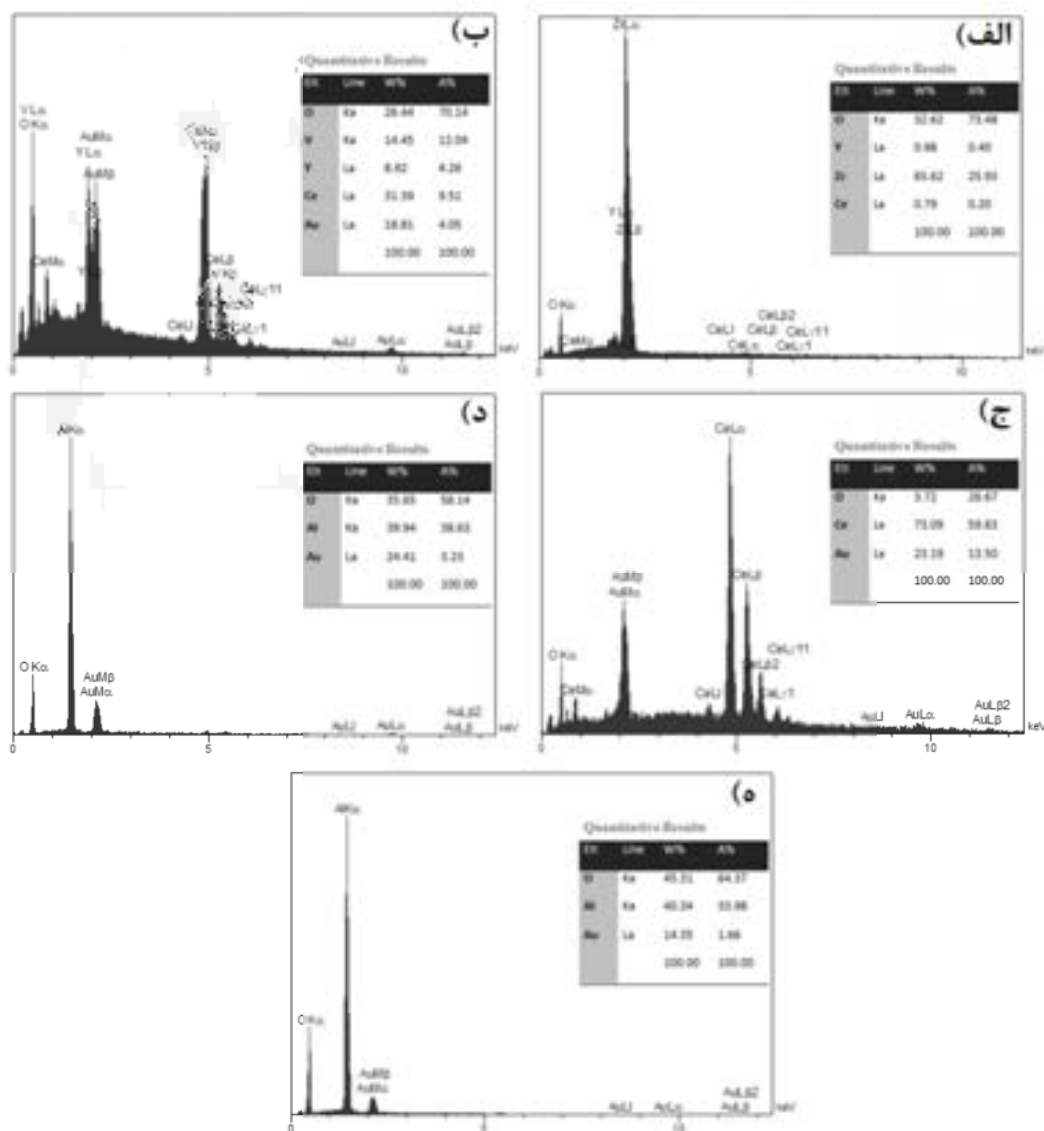


(ب)

شکل ۷: الگوی XRD بعد از آزمون خوردگی داغ از سطح، (الف) پوشش معمولی و (ب) پوشش کامپوزیت لایه‌ای.

### ۳-۴- بررسی واکنش‌های ممکن

به منظور تشریح بهتر مکانیزم خوردگی داغ پوشش‌های CSZ در حضور نمک‌های مذاب سولفات-انادات، باید ترتیب و توالی واکنش‌های منجر به تولید کریستال‌های ذکر شده و تخریب پوشش را پیگیری نمود. بنابراین در ادامه به بررسی واکنش‌های ممکن پرداخته خواهد شد. در ابتدا، در اثر واکنش اولیه بین نمک‌های خورنده (مخلوط سولفات سدیم و اکسید وانادیوم) در دمای بالا طبق واکنش‌های زیر،  $\text{NaVO}_3$  تشکیل می‌شود [۳۲]:



شکل ۸: نتایج آنالیز عنصری از نقاط، الف (B، C، D، E و F در شکل ۶.

داغ لایه  $Al_2O_3$  توسط ترکیب  $NaAlO_2$  محافظت شده است.

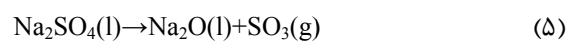
### ۳-۵- مکانیزم خوردگی داغ پوشش‌های CSZ

رفتار خوردگی داغ و مکانیزم تخریب پوشش CSZ در تحقیق حاضر شامل مراحل زیر است که با تحقیقات قبلی نیز سازگار می‌باشد [۳۲]:

- نفوذ نمک‌های مذاب از طریق عیوب پوشش (ریزترک‌ها، تخلخل‌های باز و حفرات بین اسپلت‌ها).

- واکنش نمک‌های مذاب با پایدارکننده‌های زیرکونیا

که  $NaAlO_2$  می‌تواند به عنوان لایه محافظ در برابر خوردگی داغ روی سطح ذرات آلومینا از طریق واکنش‌های زیر تشکیل شود:



در تحقیق حاضر،  $NaAlO_2$  توسط آنالیز پراش اشعه ایکس آشکار نشد، بنابراین نمی‌توان گفت که در طول خوردگی

پوشش معمولی محصولات خوردگی داغ مشاهده شد و پوشش CSZ دچار تخریب گردید.

- در آزمون خوردگی داغ، واکنش نمک‌های مذاب با پایدار کننده‌های زیرکونیا ( $\text{CeO}_2$  و  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) که همراه با تشکیل زیرکونیای مونوکلینیک، کریستال‌های شبه مکعبی  $\text{CeO}_2$  و کریستال‌های میله‌ای شکل  $\text{YVO}_4$ ،  $\text{CeVO}_4$  به عنوان محصولات خوردگی داغ بود، باعث تخریب پوشش CSZ در نمونه پوشش معمولی شد.

- در نمونه TBC کامپوزیت لایه‌ای، وجود یک لایه متراکم آلومینای نانوساختار روی پوشش CSZ، نفوذ نمک‌های مذاب به داخل ساختار پوشش را کاهش داده و تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر افزایش مقاومت به خوردگی داغ این نمونه در مقایسه با نمونه پوشش معمولی داشت.

## مراجع

- [1] A. Afrasiabi, A. Kobayashi, *Vacuum*, **88**, 2013, 103.
- [2] J. Fenech, C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabe, *Ceramics International*, **35**, 2009, 3427.
- [3] S. Guo, Y. Kagawa, *Ceramics International*, **32**, 2006, 263.
- [4] R. Steinbrech, V. Postolenco, J. Monch, J. Malzbender, L. Singheiser, *Ceramics International*, **37**, 2011, 363.
- [5] X. Chen, Y. Zhao, X. Fan, Y. Liu, B. Zou, Y. Wang, H. Ma, X. Cao, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 2011, 3293.
- [6] Y. Bai, Z. Han, H. Li, C. Xu, Y. Xu, Z. Wang, C. Ding, J. Yang, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 7210.
- [7] S. Raghavan, M.J. Mayo, *Surface and Coatings Technology*, **160**, 2002, 196.
- [8] B. Nagaraj, D. Wortman, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **112**, 1990, 536.
- [9] R.L. Jones, D. Mess, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 1992, 1818.
- [10] S. Park, J. Kim, M. Kim, H. Song, C. Park, *Surface and Coatings Technology*, **190**, 2005, 357.
- [11] C. Lee, H. Kim, H. Choi, H. Ahn, *Surface and Coatings Technology*, **124**, 2000, 1.
- [12] H. Choi, H. Kim, C. Lee, *Journal of Materials Science Letters*, **21**, 2002, 1359.
- [13] P. Huang, J. Swab, P. Patel, W. Chu, "Evaluation of CeSZ Thermal Barrier Coatings for Diesels", *1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference (ITSC 2000)*, Montrea, Canada, 2000.
- [14] A. Afrasiabi, M. Saremi, A. Kobayashi, *Materials Science and Engineering: A*, **478**, 2008, 264.
- [15] Z. Chen, N. Wu, J. Singh, S. Mao, *Thin Solid Films*, **443**, 2003, 46.
- [16] X. Chen, Y. Zhao, L. Gu, B. Zou, Y. Wang, X. Cao, *Corrosion Science*, **53**, 2011, 2335.
- [17] X. Zhong, Y. Wang, Z. Xu, Y. Zhang, J. Zhang, X. Cao, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 1401.
- [18] A. Afrasiabi, A. Kobayashi, *Transactions of JWRI*, **37**, 2008, 57.
- [19] S.T. Aruna, N. Balaji, J. Shedthi, V.K. William Grips, *Surface and Coatings Technology*, **208**, 2012, 92.
- [20] H. Xu, H. Guo, "Thermal Barrier Coatings", Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [21] H. Chen, C. Ding, *Surface and Coatings Technology*, **150**, 2002, 31.

الف) واکنش شیمیایی  $\text{V}_2\text{O}_5$  یا مخلوط  $\text{NaVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  با پایدار کننده‌ها برای تشکیل کریستال‌های میله‌ای شکل  $\text{YVO}_4$  و  $\text{CeVO}_4$

ب) مینرالیزه شدن  $\text{CeO}_2$  به صورت کریستال‌های شبه مکعبی توسط مذاب خالص  $\text{NaVO}_3$

- استحاله فازی زیرکونیا از فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک بدلیل تهی شدن زیرکونیا از پایدار کننده‌ها که همراه با یک انبساط حجمی زیاد و تخریب کننده در پوشش می‌باشد.

- تشکیل و رشد کریستال‌های شبه مکعبی  $\text{CeO}_2$  و کریستال‌های میله‌ای شکل  $\text{CeVO}_4$  و  $\text{YVO}_4$  به ترتیب تا میانگین طول ۵ و ۳۰ میکرومتر و همچنین تشکیل زیرکونیای مونوکلینیک به عنوان محصولات خوردگی داغ در پوشش معمولی که باعث ایجاد تنش اضافی و ترک در پوشش می‌شوند.

در پوشش‌های ایجاد شده به روش پاشش پلاسما، وجود مقداری تخلخل به منظور ایجاد عایق حرارتی و مقاومت در برابر شوک‌های حرارتی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. این تخلخل‌ها امکان نفوذ نمک‌های مذاب خورنده به داخل ساختار پوشش را فراهم می‌کنند و سپس این نمک‌های خورنده با پایدار کننده‌های پوشش زیرکونیایی بطور جزئی پایدار شده، واکنش داده و باعث ناپایداری و تخریب پوشش می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت که تخلخل‌ها نقش مهمی در رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها دارند. در این تحقیق، لایه‌ای از آلومینای نانوساختار با درصد تخلخل ۴/۴٪ بر روی پوشش CSZ با درصد تخلخل ۱۰/۶٪ توسط روش پاشش پلاسما ایجاد شد. این لایه آلومینای متراکم و به لحاظ شیمیایی خنثی، باعث کاهش نفوذ نمک‌های خورنده به داخل پوشش CSZ شد و در نتیجه خروج پایدار کننده‌ها ( $\text{CeO}_2$  و  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) از این پوشش را کاهش داد و باعث بهبود مقاومت به خوردگی داغ پوشش معمولی شد.

## ۴- نتیجه‌گیری

- بعد از ۴۰ ساعت آزمون خوردگی داغ، هیچگونه تخریب و تشکیل محصولات خوردگی داغ در نمونه پوشش کامپوزیت لایه‌ای مشاهده نشد، در حالی که در نمونه

- [28] Y. Zeng, S. Lee, *Materials Letters*, **57**, 2002, 495.
- [29] L. Marcinauskas, *Mater. Sci.*, **16**, 2010, 47.
- [30] Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 1143.
- [31] R.S. Lima, B.R. Marple, *Journal of Thermal Spray Technology*, **16**, 2007, 40.
- [32] R.L. Jones, *Journal of Thermal Spray Technology*, **6**, 1997, 77.
- [33] C. Batista, A. Portinha, R. Ribeiro, V. Teixeira, C. Oliveira, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2006, 6783.
- [34] R. Jones, C. Williams, A. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1986, 1242.
- [35] Z. Xu, L. He, R. Mu, S. He, G. Huang, X. Cao, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 2010, 3652.
- [36] H. Chen, Z. Liu, *Thin Solid Films*, **223**, 1993, 56.
- [22] H. Chen, C. Ding, P. Zhang, P. La, S.W. Lee, *Surface and Coatings Technology*, **173**, 2003, 144.
- [23] E.H. Jordan, M. Gell, Y. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, S. Jiang, M. Wang, T. Xiao, Y. Wang, P. Strutt, *Materials Science and Engineering: A*, **301**, 2001, 80.
- [24] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja Razavi, R. Ahmadi-Pidani, M.R. Loghman-Estarki, *Current Nanoscience*, **8**, 2012, 402.
- [25] V. Chawla, S. Prakash, D. Puri, B. Singh, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **8**, 2009, 693.
- [26] L. Wang, Y. Wang, X. Sun, J. He, Z. Pan, C. Wang, *Ceramics International*, **38**, 2012, 3595.
- [27] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, *Ceramics International*, **38**, 2012, 6613.

Archive of SID