



اعمال پوشش سد حرارتی زیر کونیای پایدار شده با ایتریا بر روی سوپرآلیاژ پایه آهن- نیکل به روش رسوبدهی الکتروفوریتیک

مجتبی احمدی^۱، حسین آقاجانی^۲

^۱. گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران (دانشجوی کارشناسی ارشد)

^۲. گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران (استادیار)

چکیده

زیر کونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) رایج ترین ماده برای تولید پوشش های سد حرارتی است. در این پژوهش به بررسی شرایط اعمال پوشش YSZ بر روی سوپرآلیاژ پایه آهن- نیکل با استفاده از روش رسوبدهی الکتروفوریتیک (EPD) پرداخته شده است. در این روش، تهیه سوسپانسیون پایدار برای به دست آوردن پوشش مناسب ضروری است. بنابراین ابتدا پایداری سوسپانسیون نانوذرات YSZ در استون بدون پراکنده ساز و در حضور مقادیر مختلف پراکنده ساز ید بررسی شد. نتایج حاصل از اندازه گیری توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتا نشان داد که سوسپانسیون نانوذرات YSZ در استون در حضور ۱۲ درصد وزنی ید دارای ریزترین توزیع اندازه ذرات و بیشترین مقدار پتانسیل زتا است که برابر ۵۰/۲ میلی ولت می باشد. در ادامه فرآیند پوشش دهی از این سوسپانسیون در ولتاژها و زمان های مختلف انجام گرفت و به بررسی تأثیر پارامترهای ولتاژ اعمالی و زمان رسوبدهی بر کیفیت پوشش پرداخته شد. بر اساس نتایج به دست آمده پوشش ایجاد شده در ولتاژ ۶ ولت و زمان رسوبدهی ۲ دقیقه به عنوان پوشش بهینه انتخاب شد. تصویر SEM این نمونه نشان می دهد که دارای سطح یکنواخت و آرایش متراکم ذرات است.

واژه های کلیدی: رسوبدهی الکتروفوریتیک؛ نانوذرات YSZ؛ استون؛ ید؛ پایداری؛ پوشش.

مقدمه

در دهه‌های اخیر پوشش‌های سد حرارتی سرامیکی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این پوشش‌ها نسبت به زمینه فلزی پایداری حرارتی بیش‌تر و هدایت حرارتی کم‌تری دارند. زیر کونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) به دلیل عملکرد مناسب در کاربردهای دمابالا از قبیل موتورهای دیزل و موتورهای توربین گازی رایج‌ترین ماده برای تولید پوشش‌های سد حرارتی است [۱ و ۲]. مهم‌ترین نقش پوشش‌های سد حرارتی کاهش دمای زمینه است. در مواردی که اختلاف ضریب انبساط حرارتی زمینه و پوشش زیاد باشد، معمولاً از یک لایه میانی نیز استفاده می‌شود. لایه میانی باعث افزایش چسبندگی زمینه و پوشش و تعدیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زمینه فلزی و پوشش سرامیکی می‌شود [۳-۶]. شکل (۱) طرح‌واره‌ای از پره توربین پوشش داده شده با لایه میانی و پوشش سد حرارتی را نشان می‌دهد.

روش‌های مختلفی برای اعمال پوشش‌های سد حرارتی به کار می‌رود که از جمله آن‌ها می‌توان به روش پاشش پلاسما [۷]، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار [۸]، رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار [۹] و رسوب‌دهی الکتروفوریتیک [۱۰] اشاره کرد.

روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک (EPD) یکی از روش‌های کلونیدی است که در آن ذرات پودر باردار که در یک محیط مایع پایدار یا معلق شده‌اند، با اعمال میدان الکتریکی DC بر روی یک زمینه رسانا با بار الکتریکی مخالف رسوب داده می‌شوند. بسته به این که رسوب‌گذاری بر روی کدام یک از الکترودها انجام شود، دو نوع رسوب‌دهی الکتروفوریتیک می‌تواند وجود داشته باشد. زمانی که ذرات دارای بار مثبت باشند، رسوب‌دهی بر روی کاتد انجام می‌شود و فرآیند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک کاتدی نامیده می‌شود. رسوب‌دهی ذرات دارای بار منفی بر روی الکتروود مثبت (آند) رسوب‌دهی الکتروفوریتیک آندی نامیده می‌شود [۱۱]. شکل (۲) طرح-واره‌ای از فرآیند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک کاتدی را نشان می‌دهد.

در فرآیند EPD تهیه سوسپانسیون پایدار برای به دست آوردن پوشش مناسب ضروری است [۱۳ و ۱۴]. در صورتی که ذرات در داخل سوسپانسیون به خوبی پایدار نشوند، ذرات آگلومره شده بر روی زمینه رسوب کرده و ساختاری با پیوند ضعیف، چگالی خام کم و رفتار بد سینترینگ را تشکیل خواهند داد [۱۵ و ۱۶]. به طور کلی سه روش برای پایدارسازی سوسپانسیون‌ها وجود دارد که عبارتند از: (۱) پایدارسازی الکترواستاتیک (Electrostatic Stabilization)، (۲) پایدارسازی استریک (Steric Stabilization) و (۳) پایدارسازی الکترواستریک (Electrosteric Stabilization). در روش اول بار سطحی ذرات و نیروی دافعه حاصل از آن و در روش دوم جذب پلیمر بدون بار بر روی سطح ذرات عامل پایداری هستند. در روش سوم نیز که ترکیبی از دو روش قبلی است، جذب پلیمر باردار (پلی‌الکترولیت) باعث پایداری سوسپانسیون می‌شود [۱۷]. ویژگی‌های حلال مورد استفاده از قبیل ثابت دی‌الکتریک، هدایت الکتریکی و ویسکوزیته نیز بر روی فرآیند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک مؤثر است. به طور کلی ویژگی‌های مطلوب برای حلال ویسکوزیته پایین، ثابت دی‌الکتریک بالا و هدایت الکتریکی کم هستند [۱۱].

در این پژوهش به بررسی پایداری نانوذرات YSZ در استون و در حضور مقادیر مختلف ید به عنوان پراکنده‌ساز پرداخته شده است. همچنین تأثیر پارامترهای ولتاژ و زمان رسوب‌دهی بر روی وزن رسوب و کیفیت پوشش حاصل بررسی شده است.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از نانوذرات YSZ (3 mol% Y_2O_3) با میانگین اندازه ذرات کم‌تر از ۵۰ نانومتر و خلوص ۹۹ درصد (Neutrino Co. Ltd.)، ید با خلوص ۹۹/۸ درصد (Carlo Erba) و حلال استون با خلوص ۹۹ درصد استفاده شده است. به منظور بررسی پایداری نانوذرات YSZ در استون، سوسپانسیون‌هایی با غلظت پودر ۱۰ g/L و در حضور مقادیر ۰، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ درصد وزنی پودر خشک، پراکنده‌ساز ید تهیه شدند. برای تهیه سوسپانسیون‌ها، ابتدا نانوذرات YSZ و ید در مقادیر مشخص به حلال اضافه شده و به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. سپس سوسپانسیون‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در داخل حمام التراسونیک قرار گرفتند. به منظور بررسی پایداری سوسپانسیون‌ها و انتخاب سوسپانسیون بهینه، توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتای سوسپانسیون‌ها توسط دستگاه زتامتر (Microtrac, Nanotrac Wave, USA) اندازه‌گیری شد.

در فرآیند پوشش‌دهی، از قطعات سوپرآلیاژ پایه آهن-نیکل (اینکولوی ۸۲۵) با ابعاد $۱۰ \times ۱۰ \times ۳$ میلی‌متر که قبلاً توسط دستگاه وایرکات برش داده شده بود، به عنوان زمینه و از ورق فولاد زنگ‌نزن با ابعاد $۳۰ \times ۲۰ \times ۱$ میلی‌متر به عنوان الکترود با بار مخالف استفاده شد. زمینه به صورت موازی و به فاصله ۱ سانتی‌متر در بین دو الکترود فولاد زنگ‌نزن قرار گرفت. پوشش‌دهی از سوسپانسیون بهینه در ولتاژهای ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ولت و زمان‌های رسوب‌دهی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ دقیقه انجام گرفت. نمونه‌های پوشش داده شده به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه خشک شدند و سپس کیفیت آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پوشش بهینه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, Mira3 Tescan) بررسی شد.

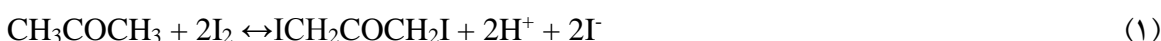
نتایج و بحث

تهیه سوسپانسیون پایدار

با توجه به این که پایداری سوسپانسیون تأثیر بسزایی در کیفیت پوشش ایجاد شده به روش EPD دارد، ابتدا پایداری سوسپانسیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳) نمودار توزیع اندازه ذرات پودر YSZ در استون و در حضور مقادیر مختلف پراکنده‌ساز ید را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودارها مشخص است که با افزایش مقدار پراکنده‌ساز تا ۱۲ درصد وزنی، اندازه ذرات سوسپانسیون به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است و سوسپانسیون حاوی ۱۲ درصد وزنی ید دارای ریزترین اندازه ذرات است. اما با افزایش مقدار پراکنده‌ساز به مقادیر بالاتر از ۱۲ درصد وزنی، اندازه ذرات سوسپانسیون افزایش یافته و نمودار توزیع اندازه ذرات به سمت مقادیر بزرگ‌تر کشیده شده است.

علاوه بر اندازه ذرات، مقدار پتانسیل زتا هم در پایداری سوسپانسیون‌ها نقش اساسی دارد. به عبارت دیگر رسیدن به اندازه ذرات کوچک‌تر و مقدار پتانسیل زتای بیش‌تر دو شرط اساسی در روش EPD است. جدول (۱) مقادیر پتانسیل زتا بر حسب مقدار ید را برای نانوذرات YSZ در استون نشان می‌دهد.

طبق این جدول با افزایش مقدار ید تا ۱۲ درصد وزنی، مقدار پتانسیل زتا افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش در بار سطحی ذرات است. همچنین در مقادیر بالاتر از ۱۲ درصد وزنی، مقدار پتانسیل زتا و در نتیجه میزان بار سطحی ذرات کاهش می‌یابد. دلیل این رفتار به تجمع یون‌های H^+ در سطح ذرات برمی‌گردد. در اثر افزودن ید به سوسپانسیون با حلال استون، یون‌های H^+ طبق واکنش (۱) تولید می‌شوند.



معمولاً سطح ذرات YSZ دارای گروه‌های هیدروکسیل است که از رطوبت هوا جذب شده است. این گروه‌های هیدروکسیل، یون‌های H^+ را جذب می‌کنند و این امر باعث ایجاد بار مثبت در سطح ذرات YSZ می‌شود. با افزایش مقدار ید تعداد یون‌های H^+ تولید شده افزایش یافته و در نتیجه بار ایجاد شده در سطح ذرات YSZ افزایش می‌یابد. بنابراین افزایش مقدار ید باعث کاهش آگلومره شدن و اندازه متوسط ذرات و افزایش بار سطحی و پتانسیل زتا می‌شود. اما وقتی تعداد این یون‌ها بیش از حد افزایش یابد، به دلیل به هم فشردگی لایه مضاعف الکتریکی، ذرات آگلومره شده و پتانسیل زتا کاهش می‌یابد [۱۸].

فرآیند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک

سوسپانسیون حاصل از نانوذرات YSZ در استون و در حضور ۱۲ درصد وزنی ید، به عنوان سوسپانسیون بهینه انتخاب شد و پوشش مورد نظر توسط این سوسپانسیون در ولتاژها و زمان‌های مختلف بر روی زمینه اعمال و وزن رسوب برای نمونه‌ها محاسبه شد.

شکل (۴) نمودار تغییرات وزن رسوب بر حسب ولتاژ در زمان رسوب‌دهی ۲ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، در ولتاژهای پایین تغییرات وزن رسوب بر حسب ولتاژ خطی است. اما با افزایش مقدار ولتاژ اعمالی به مقادیر بیش‌تر از ۶ ولت، روند تغییرات از حالت خطی منحرف می‌شود. در ولتاژ ۳ ولت پوشش مناسبی تشکیل نشد که علت آن نرخ پایین رسوب‌گذاری است. در این ولتاژ حتی در زمان‌های طولانی نیز سطح زمینه به طور کامل پوشش داده نشد. به علاوه در ولتاژهای بالاتر از ۶ ولت نیز حرکت سریع ذرات مانع آرایش منظم و متراکم ذرات برای تولید پوشش یکنواخت و با سطح صاف می‌شود. بنابراین ولتاژ ۶ ولت به عنوان ولتاژ بهینه انتخاب شد. شکل (۵) تصویر نمونه‌های پوشش داده شده در ولتاژهای مختلف و زمان رسوب‌دهی ۲ دقیقه را نشان می‌دهد.

تغییرات وزن رسوب بر حسب زمان رسوب‌دهی در ولتاژ ۶ ولت در شکل (۶) نشان داده شده است. در زمان‌های اولیه، وزن رسوب تشکیل شده در ولتاژ ۶ ولت به صورت خطی با افزایش زمان رسوب‌دهی، افزایش می‌یابد. اما با افزایش زمان رسوب‌دهی به بیش از ۳ دقیقه، آهنگ افزایش وزن رسوب کاهش می‌یابد و نمودار از حالت

خطی منحرف می‌شود. به طور کلی در رسوب‌دهی الکتروفورتیک، در ولتاژ ثابت با افزایش زمان رسوب‌دهی، تمایل به تشکیل رسوب کاهش می‌یابد که علت آن تشکیل لایه عایق بر روی زمینه رسانا می‌باشد [۱۸]. همچنین، در زمان رسوب‌دهی کم، ضخامت پوشش پایین خواهد بود. بنابراین، علاوه بر ولتاژ اعمالی، زمان رسوب‌دهی هم باید بهینه‌سازی شود. در بین پوشش‌های ایجاد شده در ولتاژ ۶ ولت، پوشش تشکیل شده در زمان رسوب‌دهی ۱ دقیقه دارای ضخامت کافی برای پوشاندن زمینه نبود. اما پوشش تشکیل شده در زمان ۲ دقیقه دارای ضخامت و کیفیت مناسبی بود. پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های بیش‌تر از ۲ دقیقه نیز دارای سطح ناصافی بودند که به دلیل نیروی جاذبه ضعیف در لایه‌های سطحی ناشی از کاهش رسانایی زمینه می‌باشد. بنابراین پوشش اعمال شده با ولتاژ ۶ ولت و زمان ۲ دقیقه به عنوان پوشش بهینه انتخاب شد. شکل (۷) تصویر SEM از سطح این نمونه را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر مشخص است که پوشش تشکیل شده فاقد ترک‌های سطحی است و از نظر تراکم و آرایش ذرات نیز دارای وضعیت مطلوبی است.

نتیجه‌گیری

رسوب‌دهی الکتروفورتیک یکی از روش‌های مناسب برای اعمال پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی بر روی زمینه‌های فلزی است. در این پژوهش ابتدا پایداری نانوذرات YSZ در استون بدون پراکنده‌ساز و در حضور مقادیر مختلف ید بررسی شد و سپس پوشش‌دهی بر روی زمینه فلزی در ولتاژها و زمان‌های مختلف انجام شد که نتایج حاصل از آن به شرح زیر است:

(۱) افزودن ید به سوسپانسیون نانوذرات YSZ در استون تا ۱۲ درصد وزنی باعث کاهش اندازه ذرات و افزایش پتانسیل زتا می‌شود ولی افزودن بیش‌تر از ۱۲ درصد وزنی باعث بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات و کم شدن مقدار پتانسیل زتا می‌شود. بنابراین سوسپانسیون حاوی ۱۲ درصد وزنی ید به عنوان سوسپانسیون بهینه انتخاب شد.

(۲) پوشش ایجاد شده با استفاده از سوسپانسیون بهینه با اعمال ولتاژ ۶ ولت و زمان رسوب‌دهی ۲ دقیقه دارای کیفیت مطلوبی است.

(۳) در ولتاژهای کم‌تر از ۶ ولت به دلیل نرخ پایین رسوب‌گذاری و در ولتاژهای بیش‌تر از ۶ ولت به دلیل حرکت سریع ذرات پوشش یکنواختی حاصل نشد.

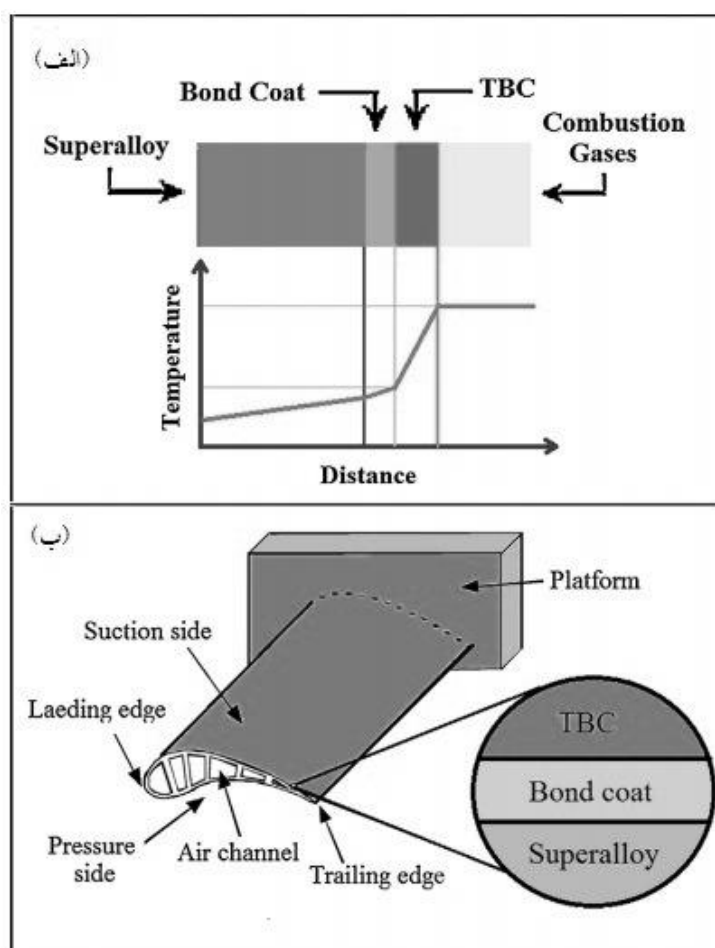
(۴) در ولتاژ ثابت با افزایش زمان رسوب‌دهی، نرخ افزایش وزن رسوب کاهش می‌یابد که علت آن تشکیل لایه عایق بر روی زمینه رسانا است.

مراجع

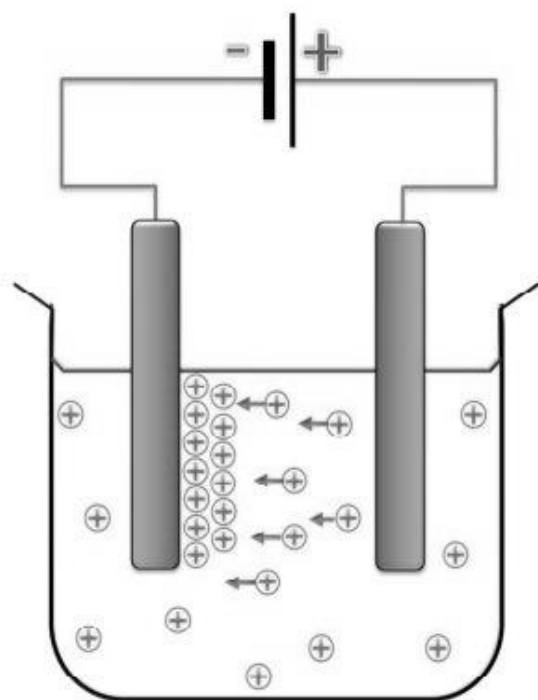
1. A.P. Mouritz, Introduction to Aerospace Materials, 2012, Woodhead Publishing, USA.
2. X.Q. Cao, R. Vassen and D. Stoeber, "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 1-10.
3. S.M. Meier, D.K. Gupta and K.D. Sheffler, "Ceramic Thermal Barrier Coatings for Commercial Gas Turbine Engines", *Journal of Management*, 43, 1991, 50-53.
4. R.A. Miller, "Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions", *Journal of Thermal Spray Technology*, 6, 1997, 35-42.
5. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters and B. Saruhan-Brings, "Some Recent Trend in Research and Technology of Advance of Thermal Barrier Coating", *Aerospace Science and Technology*, 7, 2003, 73-80.
6. H. Maleki-Ghaleh, M. Rekabeslami, M.S. Shakeri, M.H. Siadati, M. Javidi, S.H. Talebian and H. Aghajani, "Nano-structured Ytria-stabilized Zirconia Coating by Electrophoretic Deposition", *Applied Surface Science*, 280, 2013, 666-672.
7. H. Chen, Y. Zeng and C. Ding, "Microstructural Characterization of Plasma-sprayed Nanostructured Zirconia Powders and Coatings", *Journal of the Europe Ceramic Society*, 23, 2003, 491-497.
8. G.Z. Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. De Vries and A.J. Burggraaf, "Pore Narrowing and Formation of Ultrathin Ytria-stabilized Zirconia Layers in Ceramic Membranes by Chemical Vapor/Electrochemical Vapor deposition", *Journal of American Ceramic Society*, 76, 1993, 2201-2208.
9. O. Unal, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, "Microstructures of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ Electron Beam Physical Vapor Deposition Coating on Ni-base Superalloys", *Journal of American Ceramic Society*, 77, 1994, 984-992.
10. J.V. Tassel and C.A. Randall, "Electrophoretic Deposition and Sintering of Thin/Thick PZT Films", *Journal of European Ceramic Society*, 19, 1999, 955-958.
11. L. Bersa and L. Meilin, "A review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)", *progress in materials science*, 52[1], 2007, 1-61.
12. K.K. Chew, S.H. Sharif Zein and A.L. Ahmad, "The Corrosion Scenario in Human Body: Stainless Steel 316L Orthopaedic Implants", *Natural Science*, 4[3], 2012, 184-188.
13. F. Bouyer and A. Foissy, "Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Society*, 82, 1999, 2001-2010.
14. T. Ishihara, K. Sato and Y. Takita, "Electrophoretic Deposition of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of American Ceramic Society*, 79, 1996, 913-919.
15. P. Duran, M. Villegas, F. Capel, P. Recio and C. Moure, "Low-temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP Powders", *Journal of European Ceramic Society*, 16, 1996, 945-952.
16. D. Liu, "Densification of Zirconia from Submicron-sized to Nano-sized Powder Particles", *Journal of Materials Science Letter*, 17, 1998, 467-469.
17. M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, 2003, Marcell Dekker Inc, New York.
18. D. Das and N. Basu, "Suspension Chemistry and Electrophoretic Deposition of Zirconia Electrolyte on Conducting and Non-conducting Substrates", *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 3254-3261.

جدول ۱: مقادیر پتانسیل زتا برای سوسپانسیون‌های YSZ در استون بر حسب مقادیر مختلف پراکنده‌ساز ید.

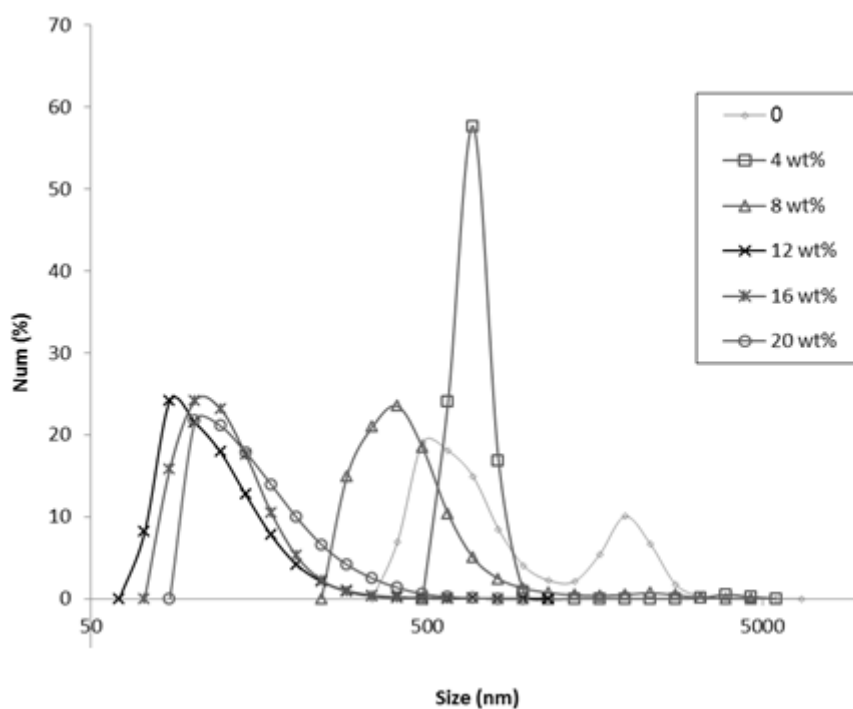
مقدار ید (wt%)	پتانسیل زتا (mV)
۰	۲/۴
۴	۱۶/۴
۸	۳۰
۱۲	۵۰/۲
۱۶	۳۰/۶
۲۰	۲۲/۱



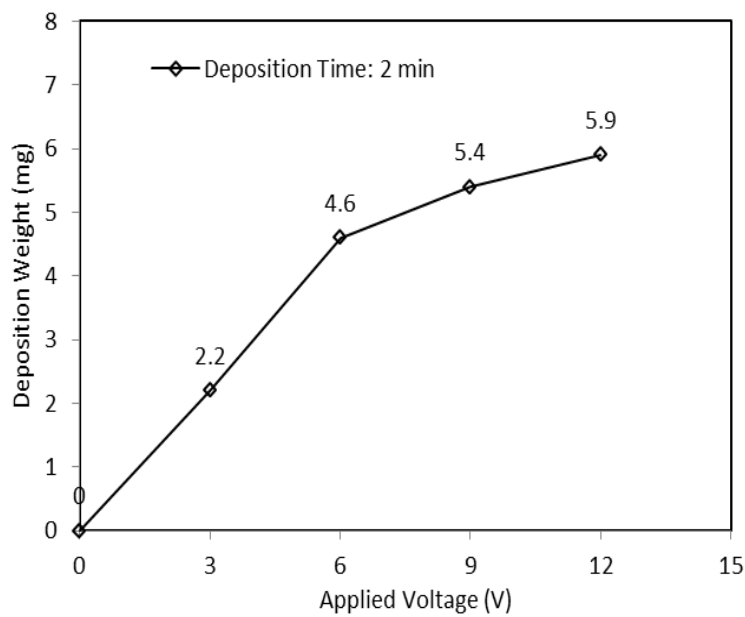
شکل ۱: الف) طرح‌واره‌ای از عملکرد پوشش سد حرارتی در کاهش دمای زمینه فلزی و ب) طرح‌واره‌ای از پره توربین همراه با لایه میانی و پوشش سد حرارتی [۶].



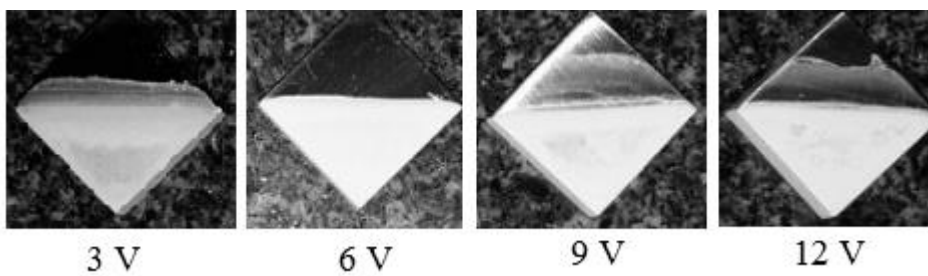
شکل ۲: طرح‌واره‌ای از سیستم رسوب‌دهی الکتروفوریتیک کاتدی [۱۲].



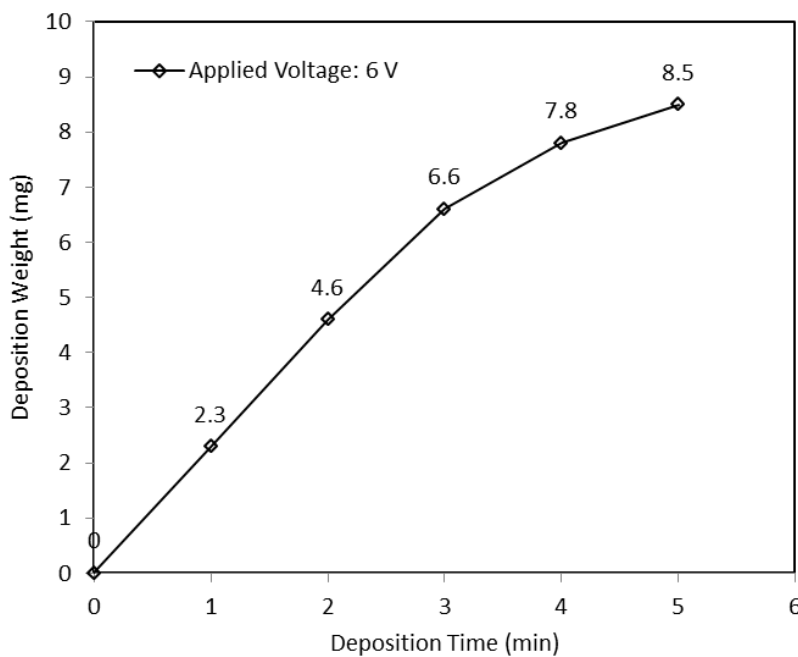
شکل ۳: نمودار توزیع اندازه ذرات پودر YSZ در استون و در حضور مقادیر مختلف ید.



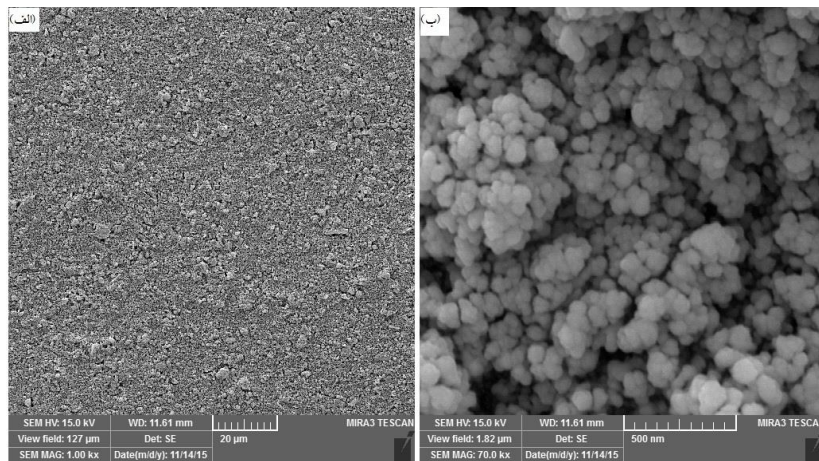
شکل ۴: نمودار تغییرات وزن رسوب بر حسب ولتاژ در زمان رسوب دهی ۲ دقیقه.



شکل ۵: تصویر نمونه‌های پوشش داده شده در ولتاژهای مختلف در زمان رسوب دهی ۲ دقیقه.



شکل ۶: نمودار تغییرات وزن رسوب بر حسب زمان در ولتاژ ثابت ۶ ولت.



شکل ۷: تصویر SEM پوشش تشکیل شده در ولتاژ ۶ ولت و زمان رسوب دهی ۲ دقیقه، الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر و ب) بزرگنمایی ۷۰۰۰۰ برابر.