

الله أكبر
محمد وآله



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

رشته‌ی مهندسی مواد و متالورژی گرایش سرامیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص پوشش چندلایه سد محیطی روی زیرلایه کاربید سیلیسیم

(SiC)

نگارنده: علی عابدی نیایی

استاد راهنما:

دکتر مجید محمدی

استاد مشاور:

دکتر مریم شجاعی بهاء آباد

شهریور ماه ۱۳۹۷

شماره: ۹۷۱۴۵
تاریخ: ۹۷/۷/۲۴

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای علی عابدی نیایی با شماره دانشجویی ۹۴۱۱۶۹۴ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان بررسی خواص پوشش چندلایه سد محیطی روی زیرلایه کاربرد سلیسیم (SiC) که در تاریخ ۹۷/۰۶/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: <input checked="" type="checkbox"/> حسن) <input type="checkbox"/> متوسط <input type="checkbox"/> مردود
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر مهید محمدی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
	استادیار	دکتر مریم شجاعی نهای آباد	۳- استاد مشاور
		دکتر اسماعیل سلیمی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر مجتبی قطعی	۵- استاد سمتین اول
	استادیار	دکتر منصور بزرگ	۶- استاد سمتین دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

۹۷/۷/۲۴

توجه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم؛
به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی و پدرم راه تمام
زندگیست پدرم دلخوشی همیشگیست.
تقدیم به مادرم؛
به مقدس ترین واژه ها در لغت نامه دلم، مادر مهربانم که زندگی را مدیون مهر و عطوفت آن
می دانم.
تقدیم به برادرم؛
که همواره در طول زندگی همچون البرز کوه تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات بود و وجودش
مایه دلگرمی من است.

سپاسگزاری

استاد گرامی جناب دکتر محمدی

با سلام

دلسوزی، تلاش و کوشش حضرتعالی در تعلیم و تربیت و انتقال معلومات و تجربیات ارزشمند در کنار برقراری رابطه صمیمی و دوستانه با بنده و ایجاد فضائی دلنشین برای کسب علم و دانش و درک شرایط اینجانب حقیقتاً قابل ستایش است. اینجانب بر خود وظیفه میدانم در کسوت شاگردی از زحمات و خدمات ارزشمند شما استاد گرانقدر تقدیر و تشکر نمایم.

از خداوند متعال برایتان سلامتی، موفقیت و همواره یاد دادن را مسئلت دارم.

دانش آموز دیروز، امروز و فردا

ارادتمند شما علی عابدی

همچنین لازم می‌دانم از سرکار خانم دکتر مریم شجاعی به علت نصایح خردمندانه و راهگشای

ایشان در اجرای این پروژه کمال تشکر را به جای بیاورم.

تعهدنامه

اینجانب **علی عابدی نیایی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته سرامیک دانشکده مهندسی مواد و شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع **بررسی خواص پوشش چندلایه سد محیطی اعمال شده روی زیرلایه کاربید سیلیسیم (SiC)** تحت راهنمایی دکتر مجید محمدی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام **دانشگاه صنعتی شاهرود** و یا **Shahrood University of Technology** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ :

امضاء دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی (CMC ها) به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی عالی در دمای بالا، مقاومت به شوک حرارتی و اکسیداسیون و پایداری شیمیایی جزء موادی هستند که در توربین‌های گازی جایگزین سوپرآلیاژها در اجزاء داغ شده‌اند. به دلیل واکنش با اکسیژن در دمای بالا، لایه محافظ SiO_2 می‌تواند روی سطح این مواد تشکیل شود. اما این لایه محافظ در محفظه احتراق توربین با بخار آب واکنش داده و باعث خورده شدن و کاهش وزن ماده می‌شود. در نتیجه این واکنش پایداری محیطی قطعه سرامیکی کاهش می‌یابد. به منظور برطرف کردن مشکل پایداری محیطی CMC ها، پوشش سد محیطی (EBC) به عنوان راه‌حل پیشنهاد شده است. محافظت از CMC ها در برابر رکود ناشی از بخار آب و خوردگی داغ امری ضروری است که با استفاده از پوشش EBC محقق می‌شود. این نوع پوشش ترکیب از چندلایه محافظ است که هر یک از آن‌ها وظیفه‌ای را بر عهده دارند.

در این تحقیق پوشش دولایه سد محیطی (EBC) روی زیرلایه SiC/C_f اعمال شد. زیرلایه از جنس SiC/C_f با استفاده از روش SPS ساخته شد و سپس پودرهای مورد نیاز برای لایه‌های مختلف پوشش - دهی سنتز شدند. سپس پوشش به وسیله روش APS روی زیرلایه SiC/C_f اعمال شد. ریزساختار پوشش دولایه، با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون نانو فروروندگی جهت بررسی سختی و مدول الاستیک پوشش و زیرلایه سرامیکی استفاده شد. بعد از فرایند خشک‌کن پاششی پودر تهیه شده دارای مورفولوژی کروی و جریان پذیری خوب با متوسط اندازه ذرات بین $20-80 \mu\text{m}$ حاصل شد. پوشش ایجاد شده دارای ضخامتی بین $100-150 \mu\text{m}$ است سختی لایه اول پوشش $22/9 \text{ GPa}$ و سختی لایه دوم $5/6 \text{ GPa}$ به دست آمد. میزان خوردگی داغ نیز در دمای 1300°C در چهار بازه زمانی ۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت بررسی شد. تنها در نمونه ۴۰ ساعت، خوردگی داغ مشاهده گردید و ضخامت لایه اکسیدی حاصل به صورت متوسط $60 \mu\text{m}$ بود.

کلمات کلیدی: پوشش سد محیطی (EBC)، SiC/C_f ، مونوسیلیکات ایتربییم، خوردگی، سنتز و

خشک‌کن پاششی

فهرست مطالب

ح	فهرست شکل‌ها.....
ک	فهرست جداول.....
۱	فصل اول: مقدمه و مروری بر منابع.....
۱-۱	۱-۱- کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی.....
۲	۲-۱- خصوصیات و مزیت CMC ها.....
۶	۳-۱- پوشش سد محیطی (EBC).....
۷	۴-۱- سیر تکاملی EBC.....
۱۰	۱-۴-۱- پوشش مولایت.....
۱۱	۲-۴-۱- نسل اول پوشش‌های سد محیطی.....
۱۲	۳-۴-۱- نسل دوم پوشش‌های سد محیطی.....
۱۶	۴-۴-۱- نسل جدید و پیشرفته پوشش‌های سد محیطی.....
۱۹	۵-۱- مونوسیلیکات ایتربیم.....
۲۲	۶-۱- روش تولید زیرلایه سرامیکی.....
۲۳	۷-۱- خوردگی داغ.....
۲۵	۸-۱- روش پاشش حرارتی پلاسما (APS).....
۲۶	۹-۱- فرایند خشک‌کن پاششی.....
۲۸	۱۰-۱- ضرورت انجام تحقیق.....
۳۰	۲- فصل دوم: روش انجام آزمایش.....
۳۱	

- ۳۲-۱-۲- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده برای اعمال پوشش ۳۲
- ۳۲-۱-۱- مواد مورد استفاده در این تحقیق ۳۲
- ۳۲-۱-۲- تجهیزات مورد استفاده در این آزمایش ۳۲
- ۳۳-۲- ساخت زیرلایه ۳۳
- ۳۳-۳- سنتز پودر مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) به عنوان لایه اول پوشش ۳۳
- ۳۴-۴- سنتز پودر مونوسیکات ایتربیم (Yb_2SiO_5) به عنوان لایه دوم پوشش ۳۴
- ۳۵-۵- روش انجام فرایند خشک کن پاششی ۳۵
- ۳۶-۶- آماده سازی قطعه به منظور اعمال پوشش ۳۶
- ۳۷-۷- انجام پوشش دهی به روش APS ۳۷
- ۳۸-۸- ارزیابی خواص پوشش ۳۸
- ۳۸-۱-۸-۱- متالوگرافی نمونه ها ۳۸
- ۳۸-۲-۸-۲- آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۸
- ۳۹-۳-۸-۳- آنالیز با پراش اشعه ایکس (XRD) ۳۹
- ۳۹-۹-۲- آزمون خوردگی داغ ۳۹
- ۴۰-۱۰-۲- آزمون نانو فروروندگی ۴۰
- ۴۱-۳- فصل سوم: نتایج و بحث ۴۱
- ۴۲-۱-۳- کامپوزیت کاربید سیلیسیم تقویت شده با فیبر کربن (SiC/C_f) ۴۲
- ۴۵-۲-۳- سنتز مولایت به عنوان لایه اول پوشش ۴۵
- ۴۵-۱-۲-۳- سنتز پودر ۴۵

۴۸ فرایند خشک کن پاششی ۲-۲-۳
۵۰ سنتز مونوسیلیکات ایتربیم به عنوان لایه دوم پوشش ۳-۳
۵۰ سنتز پودر ۱-۳-۳
۵۲ فرایند خشک کن پاششی Yb_2SiO_5 ۲-۳-۳
۵۵ پوشش دهی به روش APS ۴-۳
۵۹ نتایج آزمون نانو فروروندگی ۱-۴-۳
۶۰ بررسی خوردگی داغ پوشش EBC ۵-۳
۷۰ بررسی الگو XRD نمونه ها پس از خوردگی ۶-۳
۷۳ فصل چهارم: نتیجه گیری ۴-۳
۷۴ ۱-۴ خلاصه نتایج ۴-۳
۷۵ ۲-۴ پیشنهادات ۴-۳
۷۶ منابع ۴-۳

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- نرخ رکود CMC بر اساس تابعی از زمان [۱۳] ۷
- شکل ۲-۱- تصویر شماتیک از الزامات کلیدی پوشش EBC [۷] ۹
- شکل ۳-۱- مقایسه ضریب انبساط حرارتی (CTE) اکسیدها و سیلیکات‌ها با CMC ها [۱۸] ۱۰
- شکل ۴-۱- تبخیر محاسبه شده نسبت به زمان برای SiC، مولایت و BSAS [۷] ۱۰
- شکل ۵-۱- پوشش مولایت بدون استفاده از پوشش پیوندی در دهه ۸۰-۱۹۷۰ میلادی [۱۹].. ۱۲
- شکل ۶-۱- نتایج آزمایش مشعل پرفشار. الف) نمودار کاهش وزن به زمان، ب) آلومینا تشکیل شده بر اثر تبخیر انتخابی سیلیکا [۲۰] ۱۳
- شکل ۷-۱- مولایت به عنوان پوشش پیوندی و BSAS به عنوان پوشش فوقانی [۲۲] ۱۵
- شکل ۸-۱- استفاده از ترکیب ۲۰٪ وزنی BSAS + مولایت به عنوان پوشش میانی [۲۱] ۱۵
- شکل ۹-۱- وجود ترک در پوشش EBC ۱۸
- شکل ۱۰-۱- میزان کاهش وزن برخی از سیلیکات‌های نادر خاکی. الف) $Yb_2Si_2O_7$ ، BSAS و $Sc_2Si_2O_7$ (ب) Y_2SiO_5 ، Lu_2SiO_5 و Yb_2SiO_5 [۲۱] ۱۸
- شکل ۱۱-۱- پوشش Yb_2SiO_5 / مولایت / Si [۲۵] ۱۹
- شکل ۱۲-۱- تصویر شماتیک دستگاه SPS ۲۵
- شکل ۱۳-۱- تصویر شماتیک دستگاه APS [۴۲] ۲۸
- شکل ۱۴-۱- تصویر شماتیک از دستگاه خشک‌کن پاششی [۴۳] ۳۰
- شکل ۱-۲- الف) پروب اولتراسونیک ب) آون دما بالا ۳۶
- شکل ۲-۲- دستگاه خشک‌کن پاششی به منظور گرانوله کردن پودرها ۳۶
- شکل ۳-۲- نمونه مانت شده ۳۸
- شکل ۴-۲- دستگاه نانو فروروندگی ۴۰
- شکل ۱-۳- تصویر سطح SiC/Cf با استفاده از میکروسکوپ نوری ۴۲

- شکل ۳-۲- مورفولوژی سطح زیرلایه SiC/C_f در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰۰ برابر، (ب) ۵۰۰ برابر، (ج) ۸۰۰ برابر (د) ۲۰۰۰ برابر ۴۳
- شکل ۳-۳- آنالیز EDS زیرلایه SiC/C_f تولید شده به روش SPS ۴۵
- شکل ۳-۴- الگو پراش XRD مولایت. (الف) پودر سنتز شده در این تحقیق (ب) مرجع [۵۰] ۴۶
- شکل ۳-۵- نمودار توزیع اندازه ذرات پودر مولایت خشک‌کن پاششی شده ۴۹
- شکل ۳-۶- تصویر SEM از پودر مولایت. (الف) قبل از خشک‌کن پاششی، (ب) پس از خشک‌کن پاششی ۴۹
- شکل ۳-۷- نتایج آنالیز EDS پودر مولایت پس از خشک‌کن پاششی ۵۰
- شکل ۳-۸- پیک XRD مربوط به مونوسیلیکات ایتربیم. (الف) نمونه سنتز شده در این تحقیق (ب) نمونه مرجع [۳۵] ۵۲
- شکل ۳-۹- نمودار توزیع اندازه ذرات پودر Yb_2SiO_5 خشک‌کن پاششی شده ۵۳
- شکل ۳-۱۰- تصویر ذرات پودر Yb_2SiO_5 (الف) قبل از خشک‌کن پاششی، (ب) پس از خشک‌کن پاششی ۵۳
- شکل ۳-۱۱- نتایج آنالیز EDS پودر Yb_2SiO_5 پس از خشک‌کن پاششی ۵۴
- شکل ۳-۱۲- سیستم EBC (الف) نمونه پوشش داده شده در این تحقیق، (ب) ضخامت پوشش ۵۶
- شکل ۳-۱۳- توزیع سطحی پوشش EBC ۵۷
- شکل ۳-۱۴- توزیع سطحی یک به یک عناصر موجود در شکل ۳-۱۳ ۵۷
- شکل ۳-۱۵- نتایج آنالیز EDS پوشش EBC (الف) مناطق مشخص شده در تصویر SEM، (ب) نتایج منطقه A و (ج) منطقه B ۵۸
- شکل ۳-۱۶- نمودار تست نانو فروروندگی. (الف) نمودار مربوط به پوشش مولایت و (ب) نمودار مربوط به پوشش مونوسیلیکات ایتربیم ۵۹
- شکل ۳-۱۷- نمونه خوردگی در ۴ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰

برابر ۶۱

شکل ۳-۱۸- آنالیز EDS نمونه ۴ ساعت در معرض خوردگی ۶۲

شکل ۳-۱۹- نمونه خوردگی در ۱۲ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج)

۵۰۰ برابر ۶۳

شکل ۳-۲۰- آنالیز EDS نمونه ۱۲ ساعت در معرض خوردگی ۶۴

شکل ۳-۲۱- نمونه خوردگی در ۲۰ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج)

۵۰۰ برابر ۶۵

شکل ۳-۲۲- آنالیز EDS نمونه ۲۰ ساعت در معرض خوردگی ۶۶

شکل ۳-۲۳- نمونه خوردگی در ۴۰ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج)

۵۰۰ برابر ۶۷

شکل ۳-۲۴- آنالیز EDS نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی. (الف) لایه اکسیدی و (ب) فصل

مشترک لایه اکسیدی و Yb_2SiO_5 ۶۸

شکل ۳-۲۵- (الف) ضخامت پوسته نفوذی تشکیل شده برای نمونه‌ای به مدت ۴۰ ساعت در دمای

$1300^\circ C$ در معرض CMAS قرار داشته است. (ب) توزیع سطحی عناصر در پوسته نفوذی خوردگی

..... ۶۹

شکل ۳-۲۶- الگو XRD نمونه‌ها پس از خوردگی داغ در دمای $1300^\circ C$ ۷۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- مواد مورد استفاده برای تف جوشی زیرلایه SiC/C_f با استفاده از فرایند SPS..... ۳۳
- جدول ۲-۲- پارامترهای دستگاه SPS جهت تف جوشی زیرلایه SiC/C_f..... ۳۳
- جدول ۳-۲- پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش دهی پودر مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم با استفاده از تکنیک APS..... ۳۷
- جدول ۱-۳- مقادیر وزن به دست آمده در روش ارشمیدسی..... ۴۴
- جدول ۲-۳- مقایسه نمونه SiC/C_f تولید شده در این پژوهش با منابع..... ۴۴
- جدول ۳-۳- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS زیرلایه SiC/C_f..... ۴۵
- جدول ۴-۳- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS پودر مولایت پس از خشک کن پاششی..... ۵۰
- جدول ۵-۳- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS پودر Yb₂SiO₅ پس از خشک کن پاششی..... ۵۵
- جدول ۶-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS شکل ۱۴-۳ قسمت (ب)..... ۵۸
- جدول ۷-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS شکل ۱۴-۳ قسمت (ج)..... ۵۸
- جدول ۸-۳- نتایج آزمون نانوفروردگی روی پوشش دو لایه..... ۶۰
- جدول ۹-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۴ ساعت در معرض خوردگی..... ۶۲
- جدول ۱۰-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۱۲ ساعت در معرض خوردگی... ۶۴
- جدول ۱۱-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۲۰ ساعت در معرض خوردگی... ۶۶
- جدول ۱۲-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی... ۶۸
- جدول ۱۳-۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS فصل مشترک و لایه اکسیدی نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی..... ۶۹

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

۱-۱- کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی

تا چند دهه قبل از سوپر آلیاژهای پایه نیکل برای ساخت اجزای داغ توربین‌های گازی استفاده می‌شد، ولی نیاز به دمای کاری و راندمان بالاتر، کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای (CO_2 و NO_x) و همچنین نیاز به اعمال بار محوری بیشتر، باعث شد که دیگر خواص این گروه از سوپر آلیاژها پاسخگوی نیازهای جدید نباشد. در واقع این مواد به بیشترین بازده حرارتی خود در دمای بالا رسیده بودند ولی نسل جدید توربین‌های گازی نیاز به دمای کاری بیشتر از توان سوپر آلیاژها داشت [۱].

کاربرد سیلیسیم از واکنش بین سیلیسیم و کربن در دماهای زیر نقطه ذوب سیلیسیم ایجاد می‌شود. SiC تنها ترکیب سیلیسیم و کربن است که در حالت فشرده به دست می‌آید. همه ساختارهای موجود بر پایه یک واحد اصلی (یک لایه تتراهدرال) شکل می‌گیرند که در آن هر اتم سیلیسیم با چهار اتم کربن پیوند می‌دهد و متعاقباً هر اتم کربن با چهار اتم سیلیسیم پیوند برقرار می‌کند. تفاوت بین انواع SiC موجود، در مقدار انباشت این لایه‌های تتراهدرال^۱ می‌باشد. کاربرد سیلیسیم در دمای بالای 1650°C مقاومت به اکسیداسیون عالی از خود نشان می‌دهد. مقاومت به اکسیداسیون به میزان زیادی به میزان تخلخل و اندازه ذرات موجود در پوشش یا توده SiC بستگی دارد، که این پارامترها میزان سطح در معرض اکسیژن را مشخص می‌کند به عبارتی مساحت سطح بالا باعث افزایش سرعت اکسیداسیون می‌شود. SiC تا دمای 900°C در اتمسفر محیط پایدار می‌باشد در محدوده دمایی 1000°C تا 1150°C یک فیلم نازک از SiO_2 روی آن شکل می‌گیرد. در دماهای بالاتر از 1150°C فیلم نازک SiO_2 ضخیم و چگال می‌شود که نفوذ اکسیژن را کاهش می‌دهد. فاکتور تأثیرگذار بر ثبات و یکپارچگی فیلم SiO_2 حضور ناخالصی‌هایی می‌باشد که ویسکوزیته فیلم را کاهش می‌دهد. در دماهای بالای 1650°C واکنش SiO_2 با SiC (زمینه) در فصل مشترک باعث شکل‌گیری گونه فرار SiO و گونه گازی CO می‌شود این گونه‌های گازی باعث گسیختگی فیلم محافظ (SiO_2) از طریق ایجاد کانال‌های باز در سطح این پوشش می‌شود که سرعت نفوذ اکسیژن را افزایش می‌دهد. وجود بخار آب در اتمسفر

^۱ Tetrahedral

اکسیدکننده باعث متخلخل شدن لایه محافظ و در نتیجه افزایش سرعت اکسیداسیون SiC می‌شود. بطور کلی سرعت اکسیداسیون SiC در هوای خشک آهسته است و در حضور گازهای H_2O ، CO_2 و O_2 افزایش می‌یابد [۲].

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی^۲ (CMCها) (مانند SiC/C_f) کاربردهای گسترده‌ای در صنعت هوافضا به عنوان بخش اولیه و ثانویه دارند. از این مواد در رادوم‌ها، قطعات موتور راکت‌ها، آنتن‌ها، ناسل موتور، استبلایزرهای عمودی و افقی، جعبه‌های بال مرکزی، بال‌های هواپیما، مخازن تحت فشار، درهای فرود، اتاقک موتور، تیرهای کف، مخروط‌های بلند، پنل‌های ضربه‌گیر و غیره استفاده می‌شود [۳].

دلیل استفاده از این مواد سرامیکی در صنعت هوافضا، قابلیت استفاده از این مواد در دماهای بسیار بالا است. از مزایای عمده‌ای مواد می‌توان به وزن سبک آن‌ها اشاره کرد. سبکی وزن آن‌ها باعث این می‌شود که مصرف سوخت کمتر شده، سرعت افزایش یابد و نشر گازهای گلخانه‌ای نیز کمتر شود. بر اساس بررسی‌های انجام شده، در صورت استفاده از قطعات سرامیکی به جای فلزات ۳۰ درصد از وزن کل سازه هوایی کاسته می‌شود که عدد چشمگیری است [۳].

دیگر ویژگی کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی استحکام الاستیک بالای آن‌ها است. برخی از بخش‌های سازه فضایی، به عنوان مثال بال‌ها، باید در برابر نیروهای اضافی مقاومت بالایی داشته باشند. به عنوان مثال در بال‌ها به دلیل نیروی برشی باد و سایر نیروهای عبوری از آن، سازه باید استحکام الاستیک بالایی از خود نشان دهد تا بتواند این نیروها را تحمل کند. بهترین گزینه برای استفاده در این موارد، کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی (SiC و Si_3N_4) هستند [۳].

یکی دیگر از مزیت‌های مهم کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی، مقاومت آن‌ها در برابر امواج الکترومغناطیس است. مقاومت زیاد در برابر خستگی از دیگر خصوصیات سرامیک‌هایی است که در صنعت هوافضا استفاده می‌شوند. عمر قطعات مورد استفاده در صنعت هوافضا وابستگی شدیدی به خواص خستگی آن‌ها دارد. هر چه مقاومت به خستگی بیشتر باشد، مدت زمان استفاده از قطعات بیشتر می‌شود، دفعات تعمیر و

^۲ Ceramic matrix composites

نگهداری و همچنین هزینه‌ها کاهش می‌یابد و علاوه بر اینها ضریب ایمنی بیشتر می‌شود [۳].

از دیگر مزیت‌های کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی نسبت به فلزات، چقرمگی شکست پایین آن‌ها است. به دلیل چقرمگی شکست پایین سرامیک‌ها، ترک‌های ایجادشده به راحتی توانایی اشاعه یافتن و گسترده شدن را نخواهند داشت. در نتیجه سازه در برابر شکست ناگهانی مصون می‌ماند. یکی دیگر از مزایای مهم سرامیک‌های مورد استفاده در صنعت هوافضا، جذب انرژی ضربه بالای آن‌ها می‌باشد که آن‌ها را در برابر ضربات ناگهانی (برخورد پرندگان، اشیاء خارجی و ...) مصون می‌کند [۳].

از دیگر مزیت سرامیک‌ها چند منظوره بودن آن‌ها است. این ویژگی مهم‌ترین خصوصیت کامپوزیت‌هایی است که در صنعت هوافضا استفاده می‌شوند. این مواد سرامیکی باید قادر باشند در بازه گسترده دمایی، پایداری ابعادی خود را به بهترین صورت حفظ کنند، در برابر رعد و برق، تگرگ و محیط‌های خورنده مقاوم باشند و همچنین عملکرد مناسبی در برابر آتش، دود، و مواد سمی ارائه دهند [۳].

کنترل سلامت ساختاری^۲ (SHM) نیز یکی دیگر از خصوصیات مهم مواد سرامیکی است که در صنعت هوافضا استفاده می‌شوند. این ویژگی برای کنترل آنلاین خرابی‌ها و خسارات در سازه هوایی به منظور بررسی هر چه بهتر ضروری است. موادی که این خصوصیات را دارند باعث کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری می‌شوند و ایمنی سازه هوایی را افزایش می‌دهند [۳].

امروزه بیشتر سرامیک‌های پیشرفته می‌توانند خصوصیات بیان شده در بالا را برآورده کنند. علاوه بر این ساخت قطعات سرامیکی باعث می‌شود که در مقایسه با مواد فلزی، سازه احتیاج کمتری به اتصالاتی از قبیل جوش، پرچ، پیچ و مهره و غیره داشته باشد. در نتیجه ضریب ایمنی کل سازه افزایش می‌یابد، مکان خوردگی کاهش خواهد یافت و مقاومت به رشد ترک کل سازه بیشتر می‌شود. با این حال استفاده از مواد سرامیکی علاوه بر تمامی مزایایی که ذکر شد، معایبی نیز به همراه دارد. یکی از عیوب عمده، عدم وجود اطلاعات کافی در مورد رفتار سرامیک در شرایط مختلف هوایی است. به دلیل تجربه پایین استفاده از سرامیک‌ها نسبت به فلزات، اطلاعات کمی در این زمینه وجود دارد و تاکنون به صورت حوزه

^۲ Structural health monitoring

ناشناخته باقی مانده است. یکی دیگر از معایب سرامیک‌ها، ساختارهای پیچیده آن‌ها است که باعث می‌شود شناسایی عیوب در این مواد کار دشواری باشد. این مشکل در مورد خصوصیت مقاومت به ضربه نمود بیشتر دارد. یکی دیگر از مشکلات استفاده از مواد سرامیکی این است که در مقایسه با فلزات، تعمیر سازه با دشواری‌های خاص خود همراه است. دلیل این موضوع این است که تجربه چندان‌ی در زمینه تعمیر و نگهداری مواد سرامیکی وجود ندارد [۳].

در ساخت پوشش انتخاب یک زیرلایه مناسب مهم است. خواص ساختاری و کریستالی زمینه می‌بایست نزدیک به پوششی که اعمال می‌شود، باشد تا از ترک خوردن و ورقه ورقه شدن پوشش در حین عملیات حرارتی جلوگیری شود [۴]. برای سرامیک‌ها انبساط حرارتی به نوع و استحکام پیوندها بستگی دارد (برای مثال پیوند یونی باشد یا کووالانسی). با افزایش درصد پیوندهای کووالانسی و استحکام پیوند، انبساط حرارتی کاهش می‌یابد از آنجایی که SiC کاملاً با پیوندهای کووالانسی ساخته شده دارای ضریب انبساط حرارتی پایین‌تری نسبت به بقیه سرامیک‌ها است. مواد با ساختار مکعبی دارای انبساط حرارتی یکسان در سه جهت می‌باشد. رابطه جالبی که برای بیشتر فلزات و ساختارهای سرامیکی مشاهده شده، وابستگی خطی ضریب انبساط خطی و نقطه ذوب به ساختار کریستالی می‌باشد. دلیل این امر این است که نقطه ذوب این مواد خود تابعی از نوع و استحکام پیوند می‌باشد. برای SiC بیان این مسئله مشکل است زیرا این سرامیک تحت فشار محیط ذوب نمی‌شود. پیرامون ساخت و بررسی خواص کاربرد سیلیسیم مطالعات زیادی انجام شده است [۴-۶].

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی^۴ (CMCها) این توانایی را دارند که چرخه‌های حرارتی با دمای بسیار بالا را بدون هرگونه آسیب‌دیدگی یا اعوجاج فیزیکی تحمل کنند. از این‌رو، CMCها (SiC و Si₃N₄) گزینه‌های مناسبی به منظور جایگزین سوپر آلیاژها در کاربردهای دما بالا هستند، به‌خصوص در موتور توربین‌های گازی. هدف از استفاده CMCها در توربین‌های گازی، انجام عملیات در دمای بالاتر همراه با جریان هوای خنک‌کننده کمتر است، در نتیجه راندمان عملیات بیشتر خواهد بود و همچنین از انتشار

^۴ Ceramic matrix composites

گازهای مضر کاسته خواهد شد [۷]. از ۲۰-۳۰ سال قبل شرکت‌ها و سازمان‌های تحقیقاتی مختلف، عموماً در آمریکا، اروپا و چین علاقه زیادی به این مواد نشان داده‌اند و روش‌ها و نوآوری متنوعی را برای تولید کاربیدها و اکسیدهای سرامیکی با هدف استفاده از آن‌ها در توربین‌های گازی ابداع کرده‌اند [۷]. بر اساس مطالعات لی و همکاران [۸]، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی SiC/SiC به دلیل خواص ساختاری و دمایی عالی، مناسب‌ترین گزینه برای برآورده کردن نیازهای نسل جدید توربین‌های گازی هستند. خصوصیتی همچون کاهش مصرف سوخت ویژه (SFC)^۵، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، کاهش نیاز به جریان هوای سرد و کاهش سر و صدا، از مزایای استفاده از CMC‌ها در توربین‌های گازی می‌باشد.

۱-۲- خصوصیات و مزیت CMC ها

سرامیک‌های زمینه سرامیکی SiC به دلیل چقرمگی شکست پایین [۹]، تراکم کم، استحکام زیاد و همچنین مقاومت به خوردگی در دمای بالا و محیط اکساینده، بهترین گزینه برای استفاده در توربین‌های گازی هستند [۱۱]. یکی از مزایای مهم SiC مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا است [۱۰]. از دیگر خواص SiC می‌توان به خواص مکانیکی عالی آن‌ها در دمای بالا، مقاومت به شوک حرارتی و تحمل شکست بیشتر اشاره نمود [۱۱].

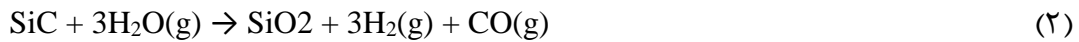
باوجود تمامی این مزایا، مشکل عمده‌ای که در استفاده از CMC‌ها در توربین‌های گازی وجود دارد، رکود^۶ سطحی به دلیل واکنش سیلیکا و بخار آب در محفظه احتراق است. رکود عبارت است از تلفات و تجزیه شدن سرامیک به علت اکسیداسیون مداوم و تبخیر شدید در حضور بخار آب. در واکنش (۱) فرایند اکسید شدن SiC نشان داده شده است [۷]:



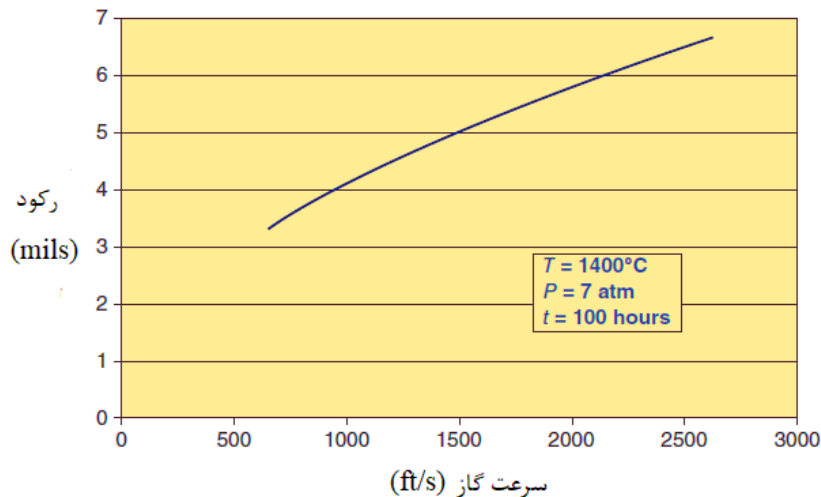
در محیطی که آب و اکسیژن وجود دارد، SiC بر اساس واکنش‌های (۱) و (۲) اکسید خواهد شد [۱۲]:

^۵ Specific fuel consumption

^۶ Recession



شکل ۱-۱ نمودار رکود سطحی CMC ها را بر اساس تابعی از سرعت گاز نشان می‌دهد که در آن نمونه به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای 1400°C و فشار ۷ اتمسفر قرار گرفت. رکود نشان داده شده باعث مصرف سریع CMC در یک سیکل ۱۰۰ ساعته شده است. با افزایش دما و فشار، نرخ رکود به شدت افزایش خواهد یافت [۱۳]. در دهه ۱۹۹۰، شرکت سولار توربین برای اولین بار در جهان از آستر SiC در توربین‌های گازی استفاده کرد، ولی تنها پس از ۵۰۰۰ ساعت کار در دمای تقریباً 1250°C ، بیش از ۸۰٪ از ضخامت آستر سرامیکی در اثر رکود سطحی از بین رفت [۷]. این نتایج نشان داد که استفاده از CMC ها در توربین‌های گازی بدون از بین بردن رکود سطحی عملی نیست. بخار آب حاصل از واکنش احتراق، با پوسته‌ی سیلیسی محافظ که روی کامپوزیت سرامیکی شکل گرفته، وارد واکنش می‌شود و حاصل آن تشکیل گازهای واکنشی نظیر $\text{Si}(\text{OH})_4$ است. در فشار و سرعت بالای گاز و محیط احتراق، این واکنش منجر به رکود سریع CMC ها می‌شود. همچنین کامپوزیت‌های سرامیکی در اثر خوردگی داغ در نمک مذاب به شدت آسیب می‌بینند [۱۴].



شکل ۱-۱- نرخ رکود CMC بر اساس تابعی از زمان [۱۳].

۱-۳- پوشش سد محیطی (EBC)

افزایش دمای کاری توربین‌ها باعث شد تا نیاز باشد اجزاء درونی توربین‌ها در برابر خوردگی و سایر

عوامل مخرب تقویت شوند. از سیستم‌های پوشش دهی سد حرارتی (TBC^۷) به منظور محافظت سوپر آلیاژهای پایه نیکل در برابر خوردگی و اکسیداسیون استفاده می‌شود. این استراتژی به بیشتری حد خود رسیده است، زیرا تف جوشی پوشش منجر به کاهش پایداری و افزایش رسانایی حرارتی می‌شود. نرخ اکسیداسیون پوشش پیوندی (و همچنین خطر لایه لایه شدن) به شدت با افزایش دما افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، این پوشش‌ها مقاومت به خوردگی مناسبی در برابر کلسیم-منیزیم-آلومینم-سیلیکات (CMAS^۸) ندارند. حتی در صورتی که موانع بیان شده بر طرف شوند، بازهم TBCها توسط ذرات ریز موجود در هوا (گرد و غبار) فرسایش می‌یابند یا توسط آسیب جسم خارجی (FOD^۹) خورده می‌شوند [۱۵].

همان‌طور که در بخش ۱-۱ گفته شد، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بهترین جایگزین برای سوپر آلیاژها در توربین‌های گازی هستند. با این حال دامنه کاربرد این مواد به علت پایداری محیطی پایینشان بسیار محدود است. مکانیزم تجزیه شیمیایی دیگری که عموماً در مواد سرامیکی مشاهده می‌شود خوردگی داغ است. خوردگی داغ شامل تشکیل حفرات و ترک‌ها در این مواد به علت تشکیل سیلیکات مایع در حضور نمک‌های قلیایی در محیط احتراق می‌باشد [۱۶]. زمانی که CMCها در معرض محیط اکسیدکننده قرار می‌گیرند، یک لایه سیلیکا محافظ روی آن‌ها تشکیل می‌شود که سینتیک اکسیداسیون سهمی شکلی را نشان می‌دهد [۱۵]. متأسفانه این لایه محافظ با بخار آب واکنش داده و هیدروکسید سیلیکون در فاز گاز ایجاد می‌کند. دما، فشار، جریان موضعی و فلاکس بخار آب پارامترهای مؤثر بر سینتیک تجزیه CMCها می‌باشند. آپیلا و همکاران [۱۷]، نرخ رکود را در دامنه °C ۱۳۵۰-۱۳۰۰ بسیار بیشتر از ۱ μm/h گزارش دادند.

پوشش سد محیطی، که به عنوان EBC^{۱۰} شناخته می‌شود، به منظور محافظت از CMCها در برابر رکود

^۷ Thermal barrier coating

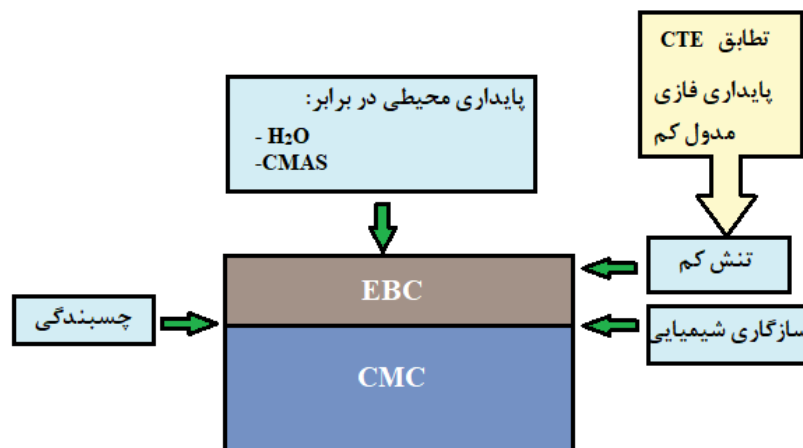
^۸ 5CaO-2MgO-Al₂O₃-7SiO₂

^۹ Foreign object damage - اصطلاحی است در ایمنی پرواز که عبارت است از آسیب‌ها و خسارات وارده بر موتور هواپیما در اثر ورود اشیاء خارجی مانند سنگ‌ریزه‌ها، کاغذ و سایر اشیائی که وارد موتور هواپیما می‌شوند و باعث به وجود آمدن خسارت در آن می‌شوند.

^{۱۰} Environmental barrier coatings

ناشی از بخار آب و خوردگی داغ لازم است. الزامات کلیدی برای اعمال پوشش EBC موفق عبارتند از: پایداری حرارتی، چسبندگی، سازگاری شیمیایی و تنش کم [۷].

در شکل ۱-۲، الزامات کلیدی پوشش EBC به صورت شماتیک نشان داده شده‌اند. همچنین مطلوب است به منظور خنک شدن اجزای موتور، پوشش EBC رسانایی حرارتی پایینی داشته باشد تا باعث افزایش کارایی گردد [۷].



شکل ۱-۲- تصویر شماتیک از الزامات کلیدی پوشش EBC [۷]

انبساط حرارتی از مهم‌ترین عوامل در پوشش EBC به حساب می‌آید. برای اینکه عمر مفید پوشش در محیط‌های چرخه حرارتی افزایش یابد، ضریب انبساط حرارتی (CTE^{11}) باید اولین معیار برای انتخاب نوع پوشش باشد [۷]. در شکل ۱-۳، انبساط حرارتی اکسیدهای نسوز و سیلیکات‌ها، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. با توجه به شکل ۱-۳، در می‌یابیم سیلیکات‌های نسوز همچون مولایت، $BSAS^{12}$ ($BSAS: 1-xBaO \cdot xSrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2, 0 \leq x \leq 1$) و سیلیکات‌های نادر خاکی^{۱۳}، CTE تقریباً مشابه با SiC و Si_3N_4 دارند. از این‌رو بیشتر تحقیقات با هدف پوشش دهی محافظ CMCها روی این دسته از سیلیکات‌های دما بالا متمرکز شدند [۱۸].

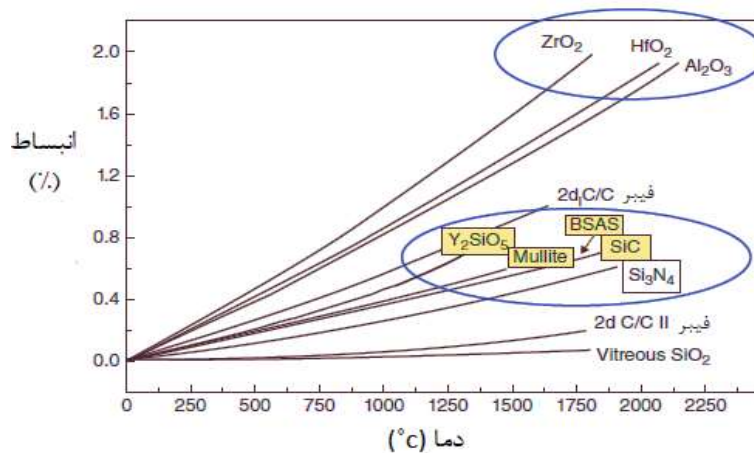
معیار کلیدی بعدی برای انتخاب نوع پوشش، پایداری در برابر بخار آب است. شکل ۱-۴ نمودار تبخیر

¹¹ Coefficient of thermal expansion

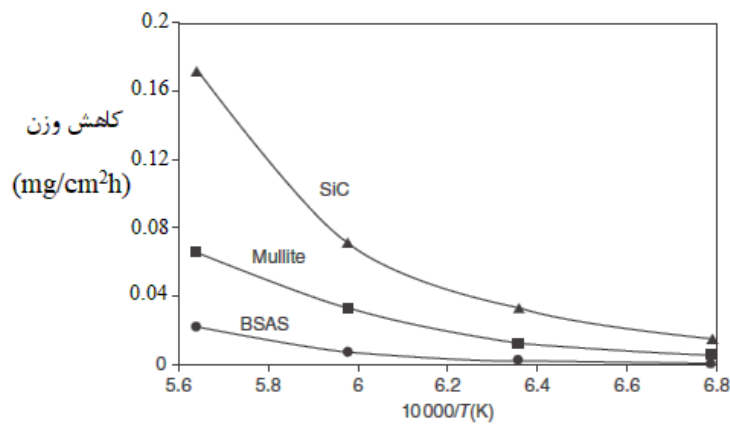
¹² Barium strontium aluminosilicate

¹³ Rare earth silicates

نسبت به دما را برای SiC، مولایت و BSAS در دمای 1500°C ، فشار آب 0.5 اتمسفر ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$)، فشار کل 1 اتمسفر ($P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$) و $v = 4.4 \text{ cm/s}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، SiC تبخیر بیشتری نسبت به مولایت و BSAS دارد. این نمودار با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی رسم شده است [۷].



شکل ۴-۱- مقایسه ضریب انبساط حرارتی (CTE) اکسیدها و سیلیکات‌ها با CMC ها [۱۸]



شکل ۴-۱- تبخیر محاسبه شده نسبت به زمان برای SiC، مولایت و BSAS [۷]

۴-۱- سیر تکاملی EBC

هیچ ماده‌ای به تنهایی نمی‌تواند تمامی الزامات کلیدی مورد نیاز برای EBC را بر طرف کند. از این‌رو، پوشش EBC امروزه به صورت لایه لایه اعمال می‌شود [۱، ۹، ۱۶]. پوشش EBC در کمترین حالت

خود، حداقل شامل یک لایه پوشش پیوندی و یک لایه پوشش فوقانی است. پوشش‌های سیلیکاتی و اکسیدی نسوز به منظور چسبندگی بهتر روی زیرلایه سرامیکی (عموماً SiC و Si_3N_4) نیاز به یک لایه پوشش پیوندی دارند. در واقع پوشش پیوندی سبب افزایش چسبندگی EBC شده و پوشش فوقانی لایه محافظی در برابر بخار آب ایجاد می‌کند. همچنین پوشش فوقانی به عنوان عایق حرارتی نیز استفاده می‌شود. می‌توان از لایه‌های دیگری در بین پوشش پیوندی و پوشش فوقانی یا روی پوشش فوقانی استفاده کرد. ممکن است لایه‌های دیگر با هدف افزایش خصوصیات هم‌چون بهبود سازگاری شیمیایی، افزایش مقاومت در برابر سایر عوامل خوردنده محیطی، کاهش رسانایی حرارتی و غیره بکار روند [۷]. از دهه ۸۰-۱۹۷۰ میلادی تاکنون مواد گوناگونی به منظور استفاده در EBC مورد بررسی قرار گرفته‌اند. دانشمندان بر اساس الزامات ضروری برای اعمال موفق پوشش دریافتند که بهترین ماده برای پوشش فوقانی، عناصر نادر خاکی هستند. در ادامه سیر تکاملی پوشش EBC به همراه نسل‌های مختلف آن بیان می‌شود.

۱-۴-۱- پوشش مولایت

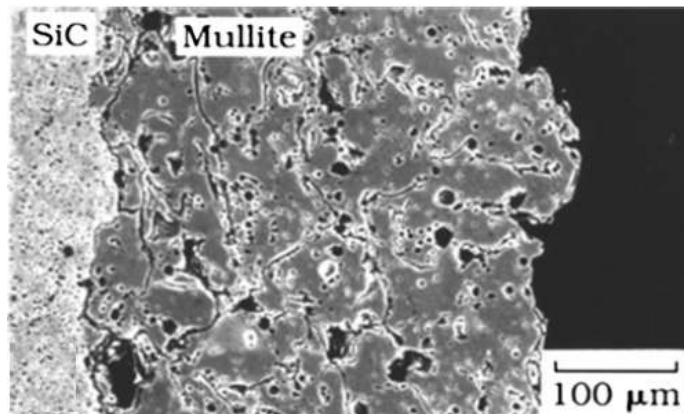
تحقیقات اولیه برای پوشش دهی روی SiC و Si_3N_4 در اواخر دهه ۷۰ و اواسط دهه ۸۰ در شرکت توربین موتور گرت^{۱۴}، آزمایشگاه اوک ریج^{۱۵} و سولار توربین^{۱۶} صورت گرفت تا از این سرامیک‌ها (SiC و Si_3N_4) در برابر آسیب‌های ناشی از تنش و خوردگی نمک‌های مذاب، محافظت شود. از مولایت به دلیل ضریب انبساط حرارتی (CTE) مناسب و سازگاری شیمیایی با سرامیک‌های SiC و Si_3N_4 ، استفاده شد [۷]. موفقیت اصلی این نوع پوشش در دهه ۹۰ در ناسا حاصل شد؛ جایکه لی و همکاران [۱۹] بلوری شدن مولایت آمورف و انقباض موجود در ریشه مولایتی را که به روش پلاسما اسپری، بدون سیکل حرارتی پوشش داده شده شناسایی کردند. انقباض ریشه منجر به پایداری ضعیف سیکل حرارتی در این

^{۱۴} Garrett Turbine Engine Company

^{۱۵} Oak Ridge National Laboratories

^{۱۶} Solar Turbines

روش پوشش دهی می‌شد. شکل ۵-۱ پوشش مولایت را نشان می‌دهد که بدون استفاده از پوشش پیوندی به عنوان پوشش فوقانی روی نمونه SiC اعمال شده است. این نمونه به مدت ۴۸ ساعت تحت سیکل حرارتی در 1000°C قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۵-۱ مشخص است، این لایه پوشش تحت تنش به شدت دچار ترک خوردگی شده و ورقه ورقه گردیده است. همچنین به



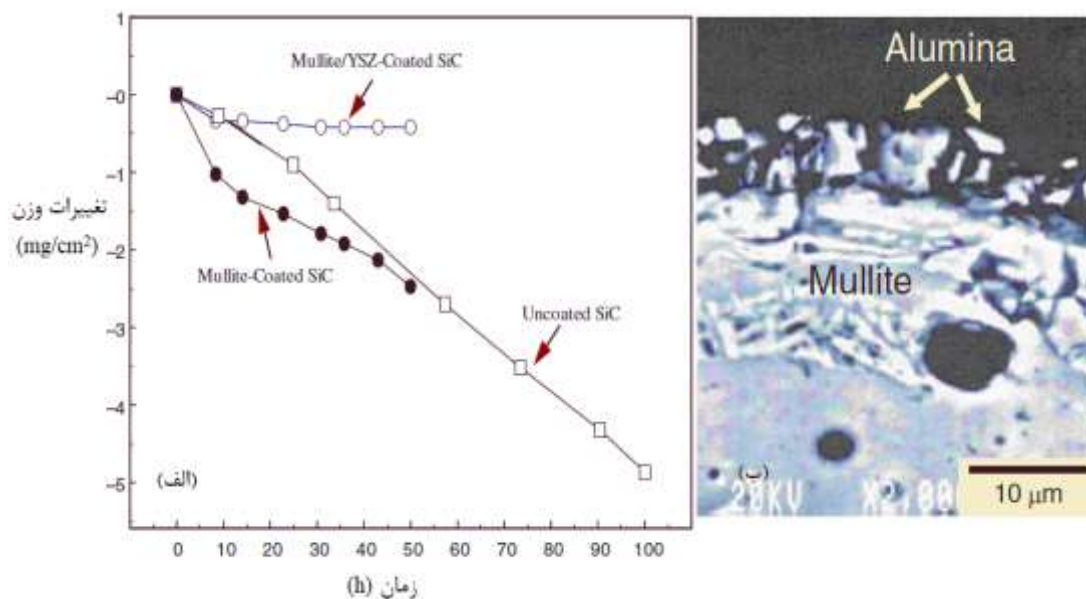
شکل ۵-۱- پوشش مولایت بدون استفاده از پوشش پیوندی در دهه ۸۰-۱۹۷۰ میلادی [۱۹]

دلیل عدم استفاده از پوشش پیوندی، بین مولایت و SiC فضای خالی مشاهده می‌شود و پوشش از چسبندگی کافی برخوردار نیست؛ علاوه بر این مولایت پایداری کافی در برابر بخار آب ندارد [۱۹]. اکتیویته نسبتاً بالای سیلیکا در مولایت (۰٫۳-۰٫۴) باعث تبخیر انتخابی سیلیکا و رکود مولایت در محیط احتراق با سرعت بالا می‌شود. ژینبو و همکاران [۲۰]، نشان دادند پوشش مولایت در ۵۰ ساعت تست مشعل پرفشار در دمای 1230°C ، فشار کل ۶ اتمسفر و فشار گاز $0/6$ اتمسفر به شدت خورده می‌شود. نتایج آن‌ها در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. آن‌ها دریافتند که به علت تبخیر شدن انتخابی سیلیکا، یک لایه آلومینا به ضخامت $6-7\ \mu\text{m}$ روی سطح باقی مانده است. این لایه متخلخل آلومینایی به راحتی خرد شد و فرو ریخت.

۱-۴-۲- نسل اول پوشش‌های سد محیطی

پس از کشف اثر بخار آب بر رکود مواد سرامیکی، محققان ناسا بر آن شدند تا لایه محافظ جدیدی برای

مراقبت از CMC ها در برابر محیط احتراق با فشار و سرعت بالا طراحی نمایند. ژینبو و همکاران [۲۰]، سپس آن‌ها ترکیبی از مولایت و $YSZ^{۱۷}$ را روی نمونه SiC پوشش دادند و پس از انجام آزمایش مشاهده کردند به علت مقاومت به رکود بالای YSZ ، پوشش چندان دچار تغییر نشد. با این حال ترک‌های عمودی متعدد در پوشش رؤیت شد که استحکام کلی پوشش را کم می‌کرد [۲۰].

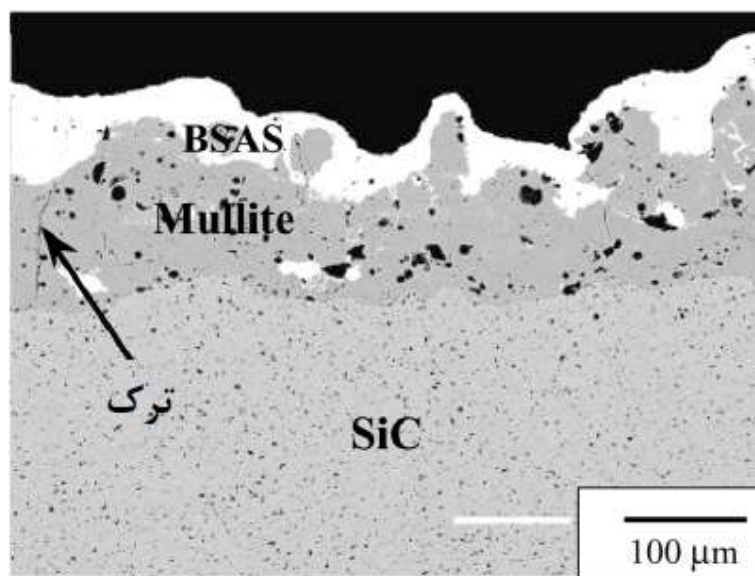


شکل ۱-۶- نتایج آزمایش مشعل پرفشار. الف) نمودار کاهش وزن به زمان، ب) آلومینا تشکیل شده بر اثر تبخیر انتخابی سیلیکا [۲۰]

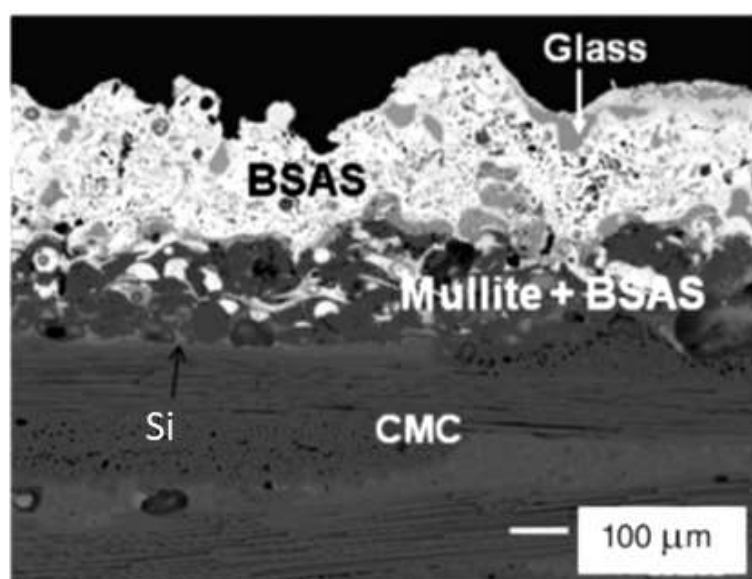
انجام تحقیقات بیشتر به منظور یافتن گزینه‌های مناسب EBC، منجر به شناسایی باریوم-استرانسیوم-آلومینوسیلیکات شد [۷، ۹، ۲۱، ۲۲]. BSAS دارای خواص مثبتی برای استفاده در EBC بود از جمله: اکتیویته پایین سیلیکا (تقریباً ۰/۱)، تطابق CTE با SiC (شکل ۱-۳) و مدول کم (تقریباً ۱۰۰ GPa) برای BSAS کاملاً متراکم). هر چه اکتیویته سیلیکا کمتر باشد، بدان معناست که پایداری در برابر بخار آب آن ماده بیشتر است؛ از طرفی CTE پایین و مدول کم به صورت تنش کمتر پوشش در چرخه حرارتی تفسیر می‌شود که باعث ترک خوردگی کمتر می‌گردد [۹]. با این وجود، BSAS در تعامل با CMC ها فاز شیشه‌ای ایجاد می‌کند. به منظور از بین بردن مشکل ناسازگاری شیمیایی BSAS، از

^{۱۷} Ytria-stabilized zirconia

مولایت به عنوان پوشش پیوندی استفاده شد، اما پوشش پیوندی از جنس مولایت دوام طولانی مدتی در برابر چرخه بخار آب نداشت و همان‌طور که در شکل ۱-۷ نشان داده شده، ترک‌های عمودی در آن ایجاد گردیده است [۲۲]. برای حل این مشکل، پوشش میانی بکار گرفته شد، بدین‌صورت که ترکیب ۲۰٪ وزنی BSAS + مولایت به عنوان پوشش میانی اعمال شد و روی این لایه پوشش پیوندی، BSAS به عنوان پوشش فوقانی قرار گرفت. با افزودن BSAS به مولایت و استفاده از آن در پوشش میانی، پایداری حرارتی پوشش به شدت افزایش یافت. همچنین همان‌طور که در شکل ۱-۸ نشان داده شده، از Si به عنوان پوشش پیوندی استفاده شده است. با اعمال این روش هیچ اکسیداسیون یا تخریبی مشاهده نشد. بهبود پایداری سیکل حرارتی به کرنش کاهش یافته در پوشش میانی نسبت داده شد، زیرا مدول BSAS به عنوان فاز دوم در پوشش میانی بسیار کمتر است. اما هنوز هم فاز شیشه‌ای در این نوع پوشش ایجاد می‌شد، البته ایجاد فاز شیشه‌ای در پوشش فوقانی برای انطباق سیستم پوشش بهتر بود ولی پایداری در برابر بخار آب را به شدت پایین می‌آورد [۲۱]. با افزایش دما فاز شیشه‌ای استحکام خود را از دست می‌دهد و در نهایت منجر به از بین رفتن EBC و ایجاد ترک می‌شود. زمانی که دمای نمونه به 1400°C رسید، پوشش EBC همچنان چسبندگی خود را حفظ کرده بود اما بخشی از آن به فاز شیشه‌ای تبدیل شده بود، دلیل آن واکنش یوتکتیک BSAS با SiO_2 بود. از این‌رو در می‌یابیم استفاده از ترکیب مولایت و BSAS خوب است به شرطی که شرایط عملیاتی بالای دمای یوتکتیک BSAS (1300°C) نباشد [۲۱].



شکل ۷-۱- مولایت به عنوان پوشش پیوندی و BSAS به عنوان پوشش فوقانی [۲۲]



شکل ۸-۱ استفاده از ترکیب ۲۰٪ وزنی BSAS + مولایت به عنوان پوشش میانی [۲۱]

یکی دیگر از گزینه‌های بررسی شده برای پوشش فوقانی EBC، استفاده از YSZ بود [۲۲]. از YSZ به عنوان پوشش TBC در توربین‌های گازی استفاده می‌شود [۲۳]. مشکل اصلی که از YSZ در EBC استفاده نمی‌گردد، میزان CTE بالای آن و تف جوشی شدن در دمای بیشتر از 1200°C است. بدون استفاده از پوشش پیوندی، YSZ در چرخه‌های حرارتی چسبندگی ندارد زیرا مقدار CTE آن با CMCها

تفاوت بسیاری دارد [۷]. با این حال همان‌طور که در شکل ۱-۶ نشان داده شده YSZ پایداری عالی در برابر بخار آب دارد و کاهش وزنی ناچیزی را نمایش می‌دهد؛ اما تنش کششی صفحه‌ای بزرگ به دلیل CTE متفاوت و همچنین تف جوشی شدن باعث ایجاد ترک‌های عمودی در YSZ حین چرخه‌های حرارتی می‌شوند. ترک‌های عمودی مسیر آسانی برای حرکت بخار آب ایجاد می‌کنند و در نتیجه باعث اکسیداسیون سریع فصل مشترک پوشش و CMCها می‌شوند. همچنین ترک‌های عمودی در سیکل‌های حرارتی با گرادیان دمایی به صورت افقی نیز گسترش خواهند یافت که باعث از بین رفتن پوشش می‌شود [۷، ۱۷، ۲۰، ۲۲]. اصلاح سازی‌هایی با هدف کاهش کرنش به دلیل عدم تطابق CTE و تف جوشی شدن در YSZ ضروری است. تنها در این صورت TBCهای مبتنی بر زیرکونیا یا هافنیا قابل استفاده در EBC می‌شوند که به آن T/EBC می‌گویند [۷].

۱-۴-۳- نسل دوم پوشش‌های سد محیطی

در سال ۱۹۹۹، برنامه‌ای تحت عنوان تکنولوژی موتور با راندمان بسیار بالا آغاز شد. هدف این برنامه ایجاد توربین‌هایی بود که دمای کاریشان به بیش از 2700°F (1482°C) می‌رسید. بر اساس داده‌های به دست آمده از نسل اول EBCها بدیهی بود که پوشش مولایت و BSAS برای این نوع کاربردها مناسب نبود. پس از تحقیقات و غربالگری‌های بسیار در زمینه انتخاب ماده، سیلیکات‌های نادر خاکی به عنوان مناسب‌ترین گزینه انتخاب شدند [۷، ۱۶، ۲۱، ۲۲].

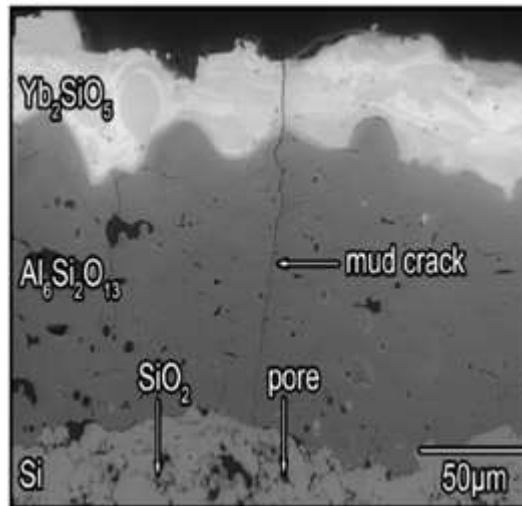
از ویژگی‌های اصلی سیلیکات‌های نادر خاکی می‌توان به پایداری عالی آن‌ها در برابر بخار آب، نقطه ذوب بالا و CTE مطابق با CMCها اشاره کرد [۷]. سیلیکات‌های نادر خاکی به دو دسته تقسیم می‌شوند: مونوسیلیکات (با فرمول RE_2SiO_5) و دی‌سیلیکات (با فرمول $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)، که در آن RE نشان‌دهنده عناصر نادر خاکی است. مزیت مونوسیلیکات‌ها پایداری بیشتر در برابر بخار آب و نقطه ذوب بالاتر در برابر دی‌سیلیکات‌ها می‌باشد [۸]. تنها مزیت دی‌سیلیکات‌ها مطابقت بهتر CTE آن‌ها با CMCها است. بر اساس داده‌های به دست آمده توسط لی و همکاران [۲۱]، در مورد تبخیر مواد در برابر آب در شکل

۱-۱۰، کاهش وزن مونوسیلیکات‌های نادر خاکی به مراتب کمتر از BSAS می‌باشد در حالی که کاهش وزن دی‌سیلیکات‌ها تقریباً مشابه با BSAS می‌باشد.

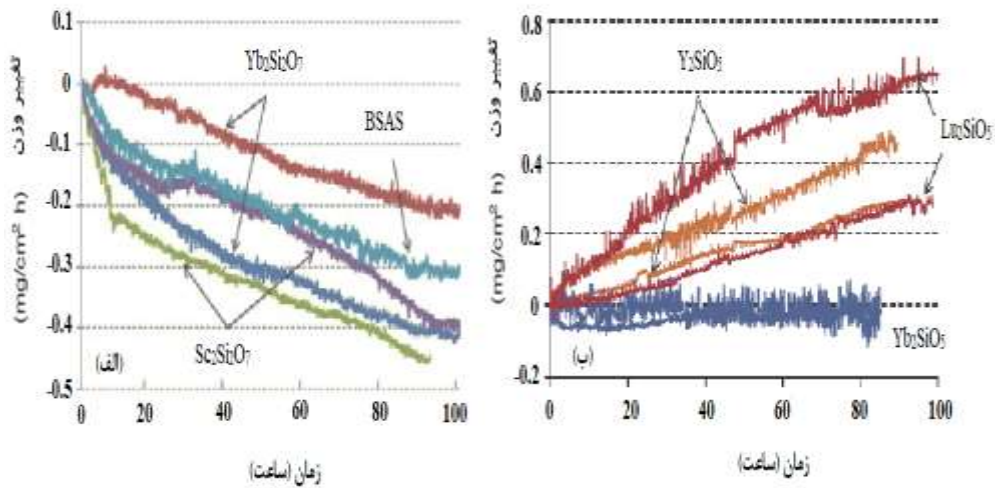
در نسل دوم EBC، دی‌سیلیکات‌های نادر خاکی با استفاده از فرایندهای دوغابی روی سرامیک‌های Si_3N_4 پوشش داده شدند و سپس فرایند تف جوشی روی آن‌ها انجام شد [۲۴]. این پوشش زمانی که در دمای نسبتاً پایینی بررسی شد، نتایج امیدوار کننده‌ای را نشان داد. مشابه با YSZ، RE_2SiO_5 ‌ها نیز بدون پوشش پیوندی از چسبندگی بالایی در سیکل حرارتی برخوردار نبودند. دلیل این امر تطابق کمتر CTE آن‌ها با CMC‌ها است.

شکل ۱-۱۱، سطح مقطعی از پوشش Yb_2SiO_5 / مولایت / Si روی زیرلایه CMC با اعمال سیکل حرارتی ۱ ساعته در دمای $1380^\circ C$ و فشار کل ۱ اتمسفر را نشان می‌دهد. چسبندگی EBC بسیار بالا است و مقاومت به ترک نمونه عالی می‌باشد. بر خلاف شکل ۱-۷ و شکل ۱-۸، که پوشش به صورت BSAS / مولایت + BSAS 20wt.% / Si اعمال شده بود، هیچ‌گونه ترک و فاز شیشه‌ای در لایه پوشش فوقانی مشاهده نمی‌شود [۲۵]. یک تیغه توربین سرامیکی با استفاده از Yb_2SiO_5 / مولایت / Si پوشش داده شد و تست مشعل را در دمای $1400^\circ C$ (سیکل ۱۰۰ ساعته) فشار ۶ اتمسفر و $v_{gas} = 24 m/s$ با موفقیت پشت سر گذاشت [۲۵]. پایداری بالا در سیکل حرارتی همراه با تأیید شدن این پوشش در شبیه‌سازی محیط موتور توربین، نشان داد که پوشش EBC با استفاده از مونوسیلیکات‌های نادر خاکی، مناسب‌ترین گزینه با هدف حفاظت از موتور توربین‌های گازی می‌باشند.

بر اساس نتایج بردلی و ریچاردز [۱۵]، وجود ترک به دلیل عدم مطابقت CTE مونوسیلیکات ایترییم و مولایت ایجاد شده است. بر اساس محاسبات آن‌ها در یک محدوده ۲۵ mm از پوشش ترک‌های عمودی حجمی در حدود $280 \mu m$ اشغال کرده‌اند. پوشش EBC اعمال شده توسط آن‌ها در شکل ۱-۹ نشان داده شده است.

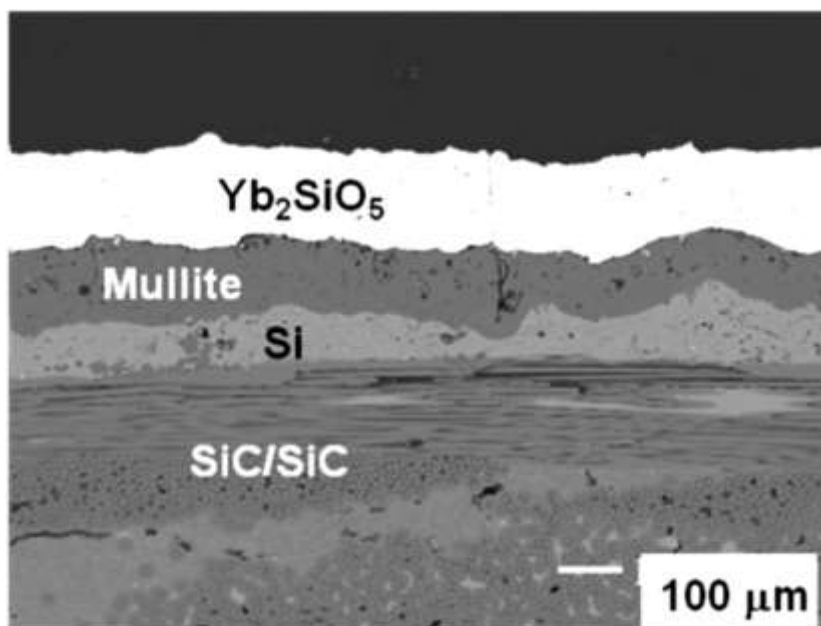


شکل ۹-۱- وجود ترک در پوشش EBC



شکل ۱۰-۱- میزان کاهش وزن برخی از سیلیکات‌های نادر خاکی. الف) Yb_2SiO_5 ، BSAS و Sc_2SiO_7 ب) Y_2SiO_5 .

Yb_2SiO_5 و Lu_2SiO_5 [۲۱]



شکل ۱-۱۱- پوشش Yb_2SiO_5 / مولایت / Si [۲۵]

۱-۴-۴- نسل جدید و پیشرفته پوشش‌های محیطی

با توجه به اینکه CMC های پوشش داده شده به روش EBC در ابتدای کار خود قرار دارند، هنوز هم تحقیقات گسترده‌ای با هدف یافتن مواد مناسب‌تر در حال انجام است. عموم این تحقیقات به مؤسسات تحقیقاتی در آمریکا و ناسا بازمی‌گردد که پیشرو در زمینه EBC هستند. تمرکز اکثر تحقیقات انجام شده بر بهینه‌سازی تکنولوژی EBC بر اساس نسل‌های قبلی، کاهش هزینه‌های مواد اولیه و افزایش هر چه بیشتر استحکام مواد در پوشش فوقانی قرار گرفته است. دانشمندان در تلاش اند تا موادی بیابند که آستانه تحمل دمایی پوشش EBC برای لایه فوقانی به بیشتر از $1650^{\circ}C$ ($3000^{\circ}F$) و برای پوشش پیوندی به بیش از $1482^{\circ}C$ ($2700^{\circ}F$) برسد [۷].

ایتیریم هفنات ($Y_2Hf_2O_7$) یکی از موادی که اخیراً به عنوان EBC برای پوشش دهی مواد سرامیکی استفاده شده است [۲۶]. در واقع سیستم‌های $A_2B_2O_7$ (A عناصر نادر خاکی و B فلزات واسطه مانند Ti, Si, Zr و Hf) جزء کمپلکس‌های اکسیدی هستند که به دلیل نقطه ذوب نسبتاً بالا، رسانایی حرارتی کم، پایداری شیمیایی بالا، پایداری فازی زیاد و خواص مغناطیسی و نوری مناسب، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. از طرفی هافنیا (Hf) دمای استحاله بسیار بالایی دارد و تغییر

حجمش در هنگام استحاله بسیار کم است. از این رو، انتظار می‌رود هافنیا به دلیل خواص عالی، مخصوصاً خواص ترمومکانیکی، گزینه مناسبی برای نسل جدید پوشش‌های سد محیطی باشد [۲۶].

توسر و همکاران [۲۷]، با هدف یافتن جایگزین مناسب‌تر برای EBC به بررسی $\gamma\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ و YAlO_3 پرداختند. آن‌ها واکنش این دو ماده با CMAS را در دمای 1500°C آزمایش کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که هر دو ماده به راحتی توسط CMAS دچار خوردگی شدند. با این حال در حالت YAlO_3 مناطق خوردگی نسبت به Yb_2SiO_5 کوچک‌تر بود. ولی بیشتر ضخامت $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ در اثر حضور CMAS از بین رفته بود. تحلیل آن‌ها از علت این خوردگی شدید، وجود عنصر ایتیریم (Y) در ترکیب به صورت آزاد است [۲۷].

یکی دیگر از موادی که به عنوان جایگزین پوشش فوقانی در EBC مورد بررسی قرار گرفت، $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ بود. همان‌طور که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده، میزان کاهش وزن $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ از $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (شکل ۱-۱۰ الف) نمودار آبی رنگ) و BSAS به مراتب کمتر است (شکل ۱-۱۰ الف) نمودار سبز رنگ) [۲۱]. در تحقیقی دیگر تورسر و همکاران [۲۸]، به بررسی واکنش‌های دما بالای دو ترکیب $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ و $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ در حضور عامل خورنده CMAS پرداختند. بر اساس نتایج آن‌ها در 1500°C هیچ‌گونه واکنشی مشاهده نشده است و تنها مقدار ناچیزی محلول جامد Yb-Ca-Si به عنوان محصول واکنش با CMAS در این دما برای پوشش $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ تولید گردیده است. با این حال CMAS به صورت فاز شیشه‌ای در داخل مرزدانه‌های هر دو EBC نفوذ کرد و باعث ایجاد ترک‌هایی به صورت «بلیستر» در پوشش EBC شد. آن‌ها این موضوع را به گرادیان انبساطی ضخامت پوشش نسبت دادند که باعث نفوذ مرزدانه CMAS به صورت فاز شیشه‌ای شد. آن‌ها موفق شدند با استفاده از فرایندهای مختلف حرارتی میزان این فاز شیشه‌ای را به حداقل مقدار برسانند اما هزینه‌های اقتصادی اعمال چنین روش‌هایی بسیار بالا و گران محاسبه شد [۲۸].

ترکیب کامپوزیتی مولایت + مونوسیلیکات ایتیریمی، گزینه دیگری است که با هدف استفاده در لایه فوقانی پوشش EBC مورد بررسی قرار گرفت. فنگ و همکاران [۲۹]، خواص فیزیکی و مکانیکی افزودن

مونوسیلیکات ایتربیم به مولایت را مورد بررسی و آزمایش قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که افزودن ۱۲ wt.% مونوسیلیکات ایتربیم به مولایت خواص مکانیکی لازم برای جایگزینی این ترکیب در EBC را ایجاد می‌کند، زیرا این کامپوزیت خواص پلاستیک بسیار مناسبی دارد، ریزساختارش بسیار چگال است و همچنین ضریب انبساط حرارتی خوبی برای استفاده در EBC دارد [۲۹].

یکی از جالب‌ترین گزینه‌هایی که به عنوان جایگزین در EBC معرفی شد، استفاده از پوشش‌های سرامیکی سد حرارتی مبتنی بر پلیمر بود. از فیلرهای اکتیو و پسیو پلیمری در این روش استفاده شده که ویژگی عمده آن‌ها پردازش و کاربرد آسان در دمای بالا است. این مواد را روی فولاد کربن دار پوشش دادند. نتایج نشان داد که این مواد تا بیش از دمای 850°C کاملاً بدون ایجاد خوردگی و ترک عمل می‌کنند، با این حال ایرادی که بر این مواد پلیمری وارد است دمای کاری کم آن‌ها نسبت به سایر پوشش‌های سرامیکی است [۳۰]. البته در اینجا باید ذکر شود که استفاده از پلیمرهای سرامیکی در ابتدای راه خود قرار دارد و با توجه به پیشرفت‌های اخیر در این زمینه می‌توان انتظار افزایش بازه دمایی از این مواد را انتظار داشت.

هوناروتو و همکاران [۳۱]، پلیمری‌هایی با پایه SiC ابداع کردند و از آن در پوشش سد حرارتی استفاده نمودند. آن‌ها پوشش فوق‌العاده آگریزی ایجاد کردند و بیان نمودند که از این خاصیت می‌توان برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی استفاده کرد. با این حال همچون سایر پوشش‌های پلیمری، بازه دمایی این ماده نیز در محدوده 800°C قرار داشت. این روش مانند سایر EBC‌ها به پوشش پیوندی نیاز دارد و معمولاً به عنوان پوشش سرامیکی برای محافظت از فلزات بکار گرفته می‌شود [۳۱].

تاناکا و همکاران [۳۲]، به بررسی عضو دیگری از خانواده سیستم‌های $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ پرداختند. آن‌ها پوشش EBC به صورت لایه لایه از آلومینا (Al_2O_3) و $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (YT) روی زیرلایه سرامیکی SiC اعمال کردند و سپس سیکل حرارتی را روی آن بررسی نمودند. بر اساس نتایج آن‌ها پایداری ساختاری هم در YT و هم در YT دوپ شده توسط آلومینیوم (AYT) در دمای بالا افزایش یافته است [۳۲].

۱-۵- مونوسیلیکات ایتربیم

بر اساس نتایج کائو و همکاران [۳۳]، سیلیکات‌های نادر خاکی ترکیبی از خواص عالی در محیط احتراق توربین را نشان می‌دهند. سیلیکات‌های نادر خاکی، مخصوصاً مونوسیلیکات ایتربیم (Yb_2SiO_5) به دلیل پایداری دمایی بسیار بالا، پایداری فوق‌العاده در برابر بخار آب و سازگاری مکانیکی و شیمیایی مطلوب در کنار ضریب انبساط حرارتی نزدیک به زیرلایه‌های سرامیکی، بهترین گزینه برای استفاده در EBC هستند [۳۳]. به منظور بررسی خواص مختلف و نحوه رفتار این سیلیکات‌ها در شرایط متفاوت تحقیقات بسیاری صورت گرفته است [۳، ۲۹، ۳۴، ۳۵].

در بین انواع مختلف عناصر نادر خاکی ایتربیم (Yb)، دیسپورزیوم (Dy)، اسکاندیوم (Sc) و تولیم (Tm) تنها عناصری هستند که فقط یک پلی مورف دارند. سایر عناصر به دلیل داشتن دو یا چند پلی مورف دارای تراکم‌های متفاوتی در دماهای مختلف هستند. موادی با چند پلی مورف برای روش‌های پوشش دهی مناسب نیستند، زیرا در دماهای بالا استحاله فازی رخ می‌دهد و ممکن است حجم آن‌ها تغییر کند. نتیجه این تغییر حجم در عناصر ترک‌های عمودی در پوشش می‌باشد و در نتیجه باعث آسیب شدید به نمونه می‌شود [۳۶]. از طرفی دیگر، همان‌طور که می‌دانیم با افزایش شعاع اتمی نقطه ذوب مواد افزایش پیدا می‌کند. از این‌رو مونوسیلیکات ایتربیم نقطه ذوب بیشتری نیز نسبت به سایر سیلیکات‌های نادر خاکی دارد، زیرا شعاع اتمی آن از بقیه بیشتر است [۲۹].

ترکیب دی‌سیلیکات ایتربیم نیز وجود دارد که گهگاه در سیستم EBC به عنوان لایه فوقانی استفاده می‌شود [۳۷]. مشکل این ترکیب داشتن چند پلی مورف دیگر است که در شرایط دمایی بالا به یکدیگر استحاله می‌کنند. در نتیجه این استحاله پوشش منبسط یا منقبض می‌شود و در نهایت با ایجاد ترک‌هایی در آن سیستم EBC دچار شکست می‌شود. از طرفی دیگر، ضریب انبساط حرارتی (CTE) مونوسیلیکات ایتربیم به زیرلایه سرامیکی نزدیک است، در حالی که CTE دی‌سیلیکات‌ها مشابهت چندانی به زیرلایه سرامیکی ندارد. در نتیجه شرایط دمایی مختلف آثار سوء کمتری بر سیستم EBC اعمال شده با استفاده از مونوسیلیکات ایتربیم دارد. همچنین دیگر مزیت مونوسیلیکات ایتربیم به دی‌سیلیکات آن، نقطه

ذوب به مراتب بالاتر است [۳۳].

واکنش حالت جامد و سنتز به روش سل-ژل، دو روش اصلی برای آماده‌سازی سیلیکات‌های نادر خاکی مانند مونوسیلیکات ایتربیم هستند. محصولات این دو روش معمولاً به صورت ذراتی با اندازه‌های بزرگ می‌باشند. همچنین توزیع اندازه آن‌ها هم بسیار گسترده است. توزیع اندازه گسترده ذرات باعث می‌شود تا تخلخل و حفرات کمتری بین ذرات باقی بماند و پوشش نهایی تراکم مناسبی از خود نشان دهد [۳۸]. به منظور اصلاح سازی سطحی به کمک سیستم پوشش دهی EBC، روش‌های اسپری حرارتی پلاسما، مخصوصاً در توربین‌های گازی در شرایط دما بالا، بسیار مناسب هستند. با این حال پاشش حرارتی پلاسما برای ایجاد پوششی متراکم و یکنواخت نیاز به پودری با ویژگی‌های خاص دارد. به عبارتی دیگر نیاز به پودری با جریان پذیری مناسب و مورفولوژی کروی ذرات پودر هست. با توجه به دلایل بیان شده و با در نظر گرفتن اهمیت تکنولوژیکی مونوسیلیکات ایتربیم در پوشش دهی توربین‌ها، بهترین گزینه برای سنتز پودر روش حالت جامد است. با استفاده از واکنش حالت جامد ساختاری یکنواخت توأم با توزیع ذرات مناسب به دست می‌آید [۳۳].

۱-۶- روش تولید زیرلایه سرامیکی

SiC/C_f سرامیکی با خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی خوب همچون نقطه ذوب بالا، سختی زیاد مقاومت به خوردگی مناسب و مدول یانگ بالا است. از این‌رو برای دستیابی به چنین سرامیکی معمولاً روش‌های تف جوشی معمول مانند تف جوشی بدون فشار^{۱۸}، پرس گرم (HP^{۱۹})، پرس ایزو استاتیک داغ (HIP^{۲۰}) برای سنتز SiC/C_f مونولیتیک استفاده می‌شود. با این حال در روش‌های بیان شده دمای تف جوشی بسیار بالا است، زمان تف جوشی و زمان خنک‌سازی نسبتاً طولانی است، در نتیجه سرامیک SiC/C_f حاصل از این روش‌ها ریزساختاری دانه درشت خواهد داشت. در نتیجه استحکام و چقرمگی

^{۱۸} Pressureless sintering

^{۱۹} Hot press

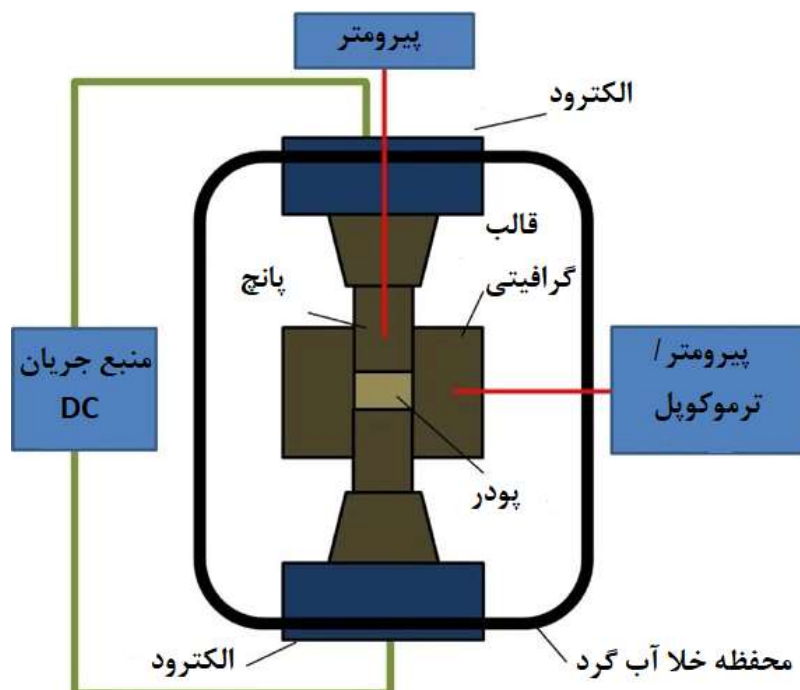
^{۲۰} Hot isostatic pressing

سرامیک سنتز شده با این روش‌ها بسیار پایین بود و کاربرد آن‌ها به دلیل استحکام کم و چقرمگی پایین به شدت محدود می‌شد [۶].

روش تف جوشی توسط جرقه پلاسما ($SPS^{۲۱}$) فناوری نوینی می‌باشد و قادر است نمونه‌های پودر را به صورت قطعات کاملاً متراکم در دمایی نسبتاً کم و زمان بسیار کوتاه ایجاد کند. در حین فرایند SPS جریان با پالس الکتریکی بسیار زیاد به الکترودها اعمال می‌شود و سپس تخلیه الکتریکی میکروسکوپی در حفرات بین ذرات پودر پلاسما ایجاد می‌کند که در نتیجه این عمل تف جوشی اتفاق می‌افتد. علاوه بر این اثر تخلیه جرقه می‌تواند به سادگی بر فیلم اکسیدی سطح ذرات تف جوشی شده رسوخ کند و ظرفیت نفوذ در مرز دانه‌های ماده تف جوشی شده را افزایش می‌دهد. بنابراین از رشد دانه جلوگیری می‌شود و در اثر حرارت دهی به سرعت متراکم می‌شود. از این‌رو، سرامیکی کاملاً متراکم با عملکردی عالی را می‌توان از طریق تکنیک SPS در دمای تف جوشی پایین‌تر از روش‌های متداول تولید SiC/C_f به دست آورد [۶]. در شکل ۱-۱۲ تصویر شماتیک دستگاه SPS به نمایش درآمده است.

هوی ژانگ و همکارانش [۶]، ریزساختار و خواص مکانیکی SiC سنتز شده به این روش را بررسی کردند. بر اساس نتایج آن‌ها میزان سختی نمونه برابر $28/5 \text{ GPa}$ ، استحکام خمشی 395 MPa ، چقرمگی شکست $4/5 \text{ MPa m}^{1/2}$ و چگالی نسبی $98/5 \%$ می‌باشد.

^{۲۱} Spark plasma sintering



شکل ۱-۱۲- تصویر شماتیک دستگاه SPS

۷-۱- خوردگی داغ

زمانی که آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا در معرض گازهای داغ ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی قرار گیرند، دچار نوعی از خوردگی، ناشی از شکل‌گیری رسوب نمک روی سطح آلیاژ و یا سطح لایه اکسیدی می‌شوند. این رسوبات که عمدتاً از نوع سولفات می‌باشند، تأثیر زیادی بر روی مکانیزم حل شدن لایه اکسید محافظ و تخریب زود هنگام قطعات مورد استفاده در این دما می‌گذارند. شرایط تشدید شده اکسیداسیون سطحی در اثر وجود این رسوبات تحت عنوان خوردگی داغ شناخته می‌شود. شدت این نوع خوردگی به فاکتورهایی چون، ترکیب شیمیایی رسوب و گاز، تغییرات دمایی، ترکیب و ریزساختار آلیاژ بستگی دارد. تأثیر رسوبات تشکیل شده بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ بستگی به مواردی چون، چسبندگی رسوب بر روی سطح، قدرت تر کنندگی رسوب و شرایط تعادل بین سطح مشترک رسوب/ فلز دارد. به طور کلی برای وقوع خوردگی داغ در فلزات و آلیاژها، وجود رسوب مذاب بر روی سطح الزامی می‌باشد، هرچند در مواردی رسوبات متراکم و جامد نیز باعث وقوع این نوع خوردگی می‌شوند [۳۹، ۴۰].

به طور کلی تحقیق بر عوامل مخرب EBC بر رفتار خوردگی و مقاومت آن به بخار آب دما بالا و اکسیژن محدود می‌شود. با این حال از سال ۲۰۱۰، زمانی که کوهی در ایسلند فوران کرد و سبب خسارات فراوانی شد، محققان دریافتند که عوامل مخربی از جمله شن و خاکستر آتشفشانی و سایر مواد سیلیسی می‌تواند پایداری سیستم EBC را تهدید می‌کنند. شن و خاکستر آتشفشانی می‌توانند همچون آسیب جسم خارجی (FOD) بر سیستم EBC اثر منفی داشته باشند. ذره‌ای که با سرعت ۶۰۰ متر بر ثانیه وارد محفظه احتراق می‌شود باعث ایجاد ترک شعاعی و شکست پوشش EBC می‌گردد، در نتیجه می‌تواند به سیستم پوشش در حین عملیات آسیب برساند [۴۱].

در گزارشی دیگر برای اولین بار به بررسی چسبیدن خاکستر آتشفشانی به موتور هواپیما پرداخته شد، و نشان داده شد که در برابر آسیب‌های مکانیکی، این مواد آسیب‌های به شدت جدی‌تری بر EBC وارد می‌کنند. بررسی‌ها بر رفتار خوردگی TBC ها و شن‌های به دست آمده از خاورمیانه مشخص کرد که ترکیب اصلی این مواد CMAS می‌باشد [۴۱].

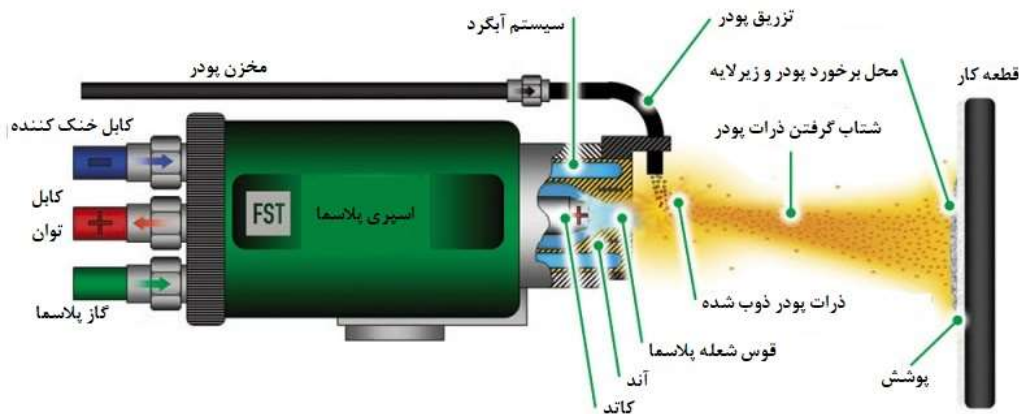
ترکیب اصلی شن و خاکستر آتشفشانی به صورت CMAS تعریف می‌شود و تهیه و آنالیز آن در شرایط آزمایشگاهی تقریباً ساده است. در بسیاری از تحقیق‌ها، CMAS از خاکستر آتشفشانی و شن طبیعی به دست می‌آید تا به عنوان عامل خورنده EBC استفاده شود. با این حال دانشمندان از خاکستر آتشفشانی واقعی برای خورده شدن TBC استفاده کردند و نشان دادند که آهن، سدیم و منگنز، عناصری که در CMAS قرار ندارند، نیز در ساختار نفوذ می‌کنند. مونوسیلیکات ایتربیم به عنوان یکی از گزینه‌های مناسب برای EBC مقاومت عالی در محفظه احتراق توربین دارد. با این حال باید مقاومت Yb_2SiO_5 در برابر CMAS بررسی شود [۴۱].

۸-۱- روش پاشش حرارتی پلاسما (APS^{22})

مواد اولیه مورد استفاده در فرایندهای پاشش حرارتی، به شکل پودر، سیم یا میله می‌باشد. منابع انرژی مواد اولیه را به صورت ذوب شده یا خمیری درآورده و در مرحله بعد، ذرات ماده پوششی توسط یک

^{۲۲} air plasma spray

گاز خنثی (آرگون، هلیوم، ازت و یا مخلوطی از این گازها) سرعت داده شده و با شتاب، به سطح آماده شده قطعه، پرتاب می‌شوند. در اثر شتاب زیاد، در هنگام برخورد ذرات به سطح قطعه، بین ذرات و سطح، یک پیوند مکانیکی قوی به وجود می‌آید. ذرات، در اثر برخورد به سطح قطعه، تغییر شکل داده و یک ساختار لایه‌ای تشکیل می‌دهند. لازم است ذکر شود که در جریان این عملیات، انجماد ذرات، با سرعت بسیار زیاد، در حدود 10^6 K/s (برای فلزات)، صورت می‌گیرد. استفاده از تکنولوژی پاشش حرارتی دارای امتیازات متعددی نسبت به روش‌های دیگر پوشش دهی می‌باشد. یکی از مزایای اصلی فرایند پاشش حرارتی، در مقایسه با روش‌های دیگر پوشش دهی سطح قطعات، امکان ایجاد طیف گسترده‌ای از پوشش‌های مواد مختلف روی بستر قطعه مورد نظر است. در حقیقت، تمام موادی را که بدون تجزیه شدن، قابل ذوب باشند، می‌توان برای ایجاد پوشش به روش پاشش حرارتی، مورد استفاده قرار داد. مزیت دیگر پوشش دهی به روش پاشش حرارتی، آن است که در جریان عملیات پاشش حرارتی، قطعه عملاً زیاد گرم نمی‌شود، لذا اثرات مخرب گرمایی ناشی از گرم شدن قطعه، وجود ندارد. ایجاد تنش‌های حرارتی در قطعه، در جریان استفاده از روش‌های دیگر پوشش دهی، که در آن‌ها گرم کردن سطح قطعه انجام می‌گیرد، می‌تواند علاوه بر تنش‌های حرارتی اثرات ساختاری نامطلوبی را نیز به بار آورد. عدم گرم شدن قطعه و در نتیجه، عدم بروز تنش‌های حرارتی، مزیت اصلی استفاده از تکنولوژی پاشش حرارتی می‌باشد. با این ویژگی اخیر، امکان ایجاد پوشش‌هایی با نقطه ذوب بالا، روی قطعه، به روش پاشش حرارتی وجود دارد، بدون آنکه حرارت ورودی، باعث تغییر در خصوصیات ساختاری قطعه یا پیچیدگی و تاب برداشتن آن گردد [۴۲]. همچنین، امکان بازسازی پوشش‌های آسیب‌دیده، بدون تغییر در ساختار میکروسکوپی یا در ابعاد قطعه، از مزایای دیگر روش پاشش حرارتی می‌باشد. یکی از محدودیت‌های این فرایند، آن است که نقاطی از سطح قابل پوشش دادن هستند که توسط نوک مشعل قابل دیدن باشند؛ ولی این محدودیت نیز با بهبود شکل و طراحی‌های جدید تجهیزات پاشش حرارتی و نیز با به‌کارگیری سیستم‌های پیشرفته رباتیک، تا حد زیادی برطرف شده است. در شکل ۱-۱۳، تصویر شماتیکی از دستگاه APS نشان داده شده است [۴۲].



شکل ۱-۱۳- تصویر شماتیک دستگاه APS [۴۲]

۹-۱- فرایند خشک کن پاششی

به منظور گرانوله کردن ذرات و همچنین کروی کردن پودرهایی که ذرات آن‌ها به شکل سوزنی یا نامنظم هستند، از خشک کن پاششی استفاده می‌شود. این فرایند متداول‌ترین روش برای خشک کردن دوغاب‌های سرامیکی به حساب می‌آید. پودرهای حاصل از خشک کن پاششی جریان پذیری خوبی دارند، توزیع ذرات آن‌ها در محدوده کمی قرار می‌گیرد و مورفولوژی آن‌ها را به راحتی می‌توان کنترل کرد. مورفولوژی ذرات پودر تاثیر به سزایی بر نحوه استفاده و مصرف آن دارد [۴۳]. توانایی به دست آوردن پودر با خواص مورد نظر یکی از مراحل حیاتی در فرایند تولید پودر می‌باشد. خواص پودر با استفاده از مورفولوژی و ترکیبات گرانوله شده پودر محاسبه می‌شود. از این‌رو فرایند خشک کن پاششی ابداع شد، که متداول‌ترین روش برای ایجاد پودرهایی با توزیع اندازه محدود و مورفولوژی کنترل شده می‌باشد [۴۴].

این فرایند را می‌توان بر امولسیون‌ها، سوسپانسیون‌ها و محلول‌ها اعمال کرد. همچنین می‌توان از آن برای گرانوله کردن مواد آلی و غیر آلی نیز سود برد. پودرهای حاصل از این روش در صنایع مختلفی اعم از تولید قطعات سرامیکی، داروسازی، مواد غذایی و غیره بکار گرفته می‌شوند [۴۳]. اولین بار بیش از یک قرن پیش بود که از خشک کن پاششی در صنعت استفاده شد. اولین گزارش در مورد استفاده از

این تکنیک در سال ۱۸۷۲ ثبت گردید [۴۵].

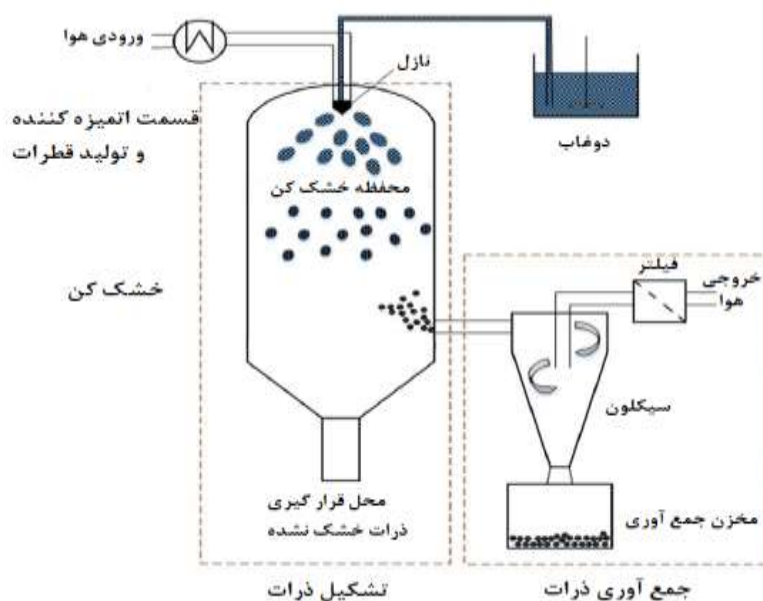
مراحل فرایند خشک‌کن پاششی را می‌توان به صورت زیر شرح داد [۴۳]:

۱- مرحله تولید قطره. در این مرحله محلول به واسطه مکش پمپ وارد نازل می‌شود. از سمت دیگر جریان هوای داغ با سرعت وارد نازل می‌گردد. در داخل نازل، محلول و هوای داغ به هم برخورد می‌کنند و در نتیجه قطرات با سرعت زیاد از نوک نازل خارج می‌شوند.

۲- مرحله خشک‌کن. قطرات خارج شده از نوک نازل وارد محفظه خشک‌کن می‌شوند. دمای این محفظه می‌تواند تا 200°C برسد. برخی قطرات خشک شده به دیواره محفظه می‌چسبند و بیشتر آن‌ها از محفظه تعبیه شده وارد سیکلون می‌شوند. در انتهای محفظه خشک‌کن ظرفی قرار دارد که مخصوص قطرات خشک نشده است. برخی قطرات به علت ریز بودن و سرعت زیاد هوای داغ فرصت خشک شدن نمی‌یابند و با سرعت از محفظه خشک‌کن خارج می‌شوند. تعداد این قطرات بسیار محدود است.

۳- مرحله جمع‌آوری ذرات. ذرات خشک شده به واسطه مکش هوایی که انجام می‌شود از داخل خشک‌کن جمع‌آوری شده و وارد سیکلون می‌گردند. در داخل سیکلون ذرات به صورت ماریپج حرکت می‌کنند و در نهایت در مخزن جمع‌آوری قرار می‌گیرند. در بالای سیکلون فیلتری تعبیه شده تا مکش باعث نشود ذرات وارد پمپ مکنده شوند.

فرایند خشک‌کن پاششی و گرانوله کردن وابسته به عوامل متعددی است. عواملی همچون میزان رطوبت محلول، واکنش‌پذیری ذرات با یکدیگر، سرعت ورود محلول به نازل، سرعت ورود هوا داغ، دمای خشک‌کن، دمای محلول، میزان مکش و غیره بر توزیع اندازه و راندمان دستگاه تأثیر می‌گذارد. دو فاکتور اصلی وجود دارد که بر خواص ذرات تأثیر دارند: اندازه ذرات اسپری شده و واکنش ذرات جامد با یکدیگر در محلول [۴۳-۴۵]. به منظور درک بهتر فرایند خشک‌کن پاششی، شماتیک دستگاه در شکل ۱-۱۴ به نمایش درآمده است.



شکل ۱-۱۴- تصویر شماتیک از دستگاه خشک کن پاششی [۴۳]

۱-۱۰- ضرورت انجام تحقیق

هدف از انجام این تحقیق توسعه پوشش‌های چندلایه سد محیطی روی زیرلایه سرامیکی SiC/C_f می‌باشد. به این منظور ابتدا زیرلایه سرامیکی به روش SPS تولید شد، سپس مواد لازم برای اعمال پوشش سنتز شدند. پودر Yb_2SiO_5 با استفاده از واکنش حالت جامد و پودر مولایت توسط فرایند آسیاکاری گلوله‌ای پر انرژی سنتز گردیدند. در مرحله بعدی، پودرهای سنتز شده با کمک تکنیک خشک‌کن پاششی به صورت گرانوله‌های کروی در آمدند تا مناسب استفاده در تکنیک APS باشند. در نهایت پوشش دولایه از جنس مونوسیلیکات ایتربیم (Yb_2SiO_5) و مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) با استفاده از روش APS اعمال گردید. ضخامت پوشش و سطح مقطع شکست مورد بررسی قرار گرفت و نمایش داده شد. سپس رفتار خوردگی پوشش حاصل در بازه‌های زمانی مختلف توسط عامل خورنده CMAS مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر و نتایج حاصل گزارش گردید.

فصل دوم

روش انجام آزمایش

این فصل به طور کلی شامل معرفی کلیه مواد و تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق، اعم از تهیه پودر مواد اولیه، سنتز پودرهای ترکیبی، گرانوله کردن پودرها، پارامترهای پوشش دهی، روش انجام آزمایش-ها، آنالیز و شناسایی خواص پوشش‌ها قبل و بعد از آزمایش‌ها می‌باشد. بنابراین ابتدا مواد مورد استفاده به منظور ساخت نمونه‌های آزمایش معرفی می‌گردد. در ادامه روش اعمال پوشش‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد و در پایان بعد از توضیح کلی در مورد روش انجام پوشش‌های بررسی و شناسایی خواص پوشش‌ها معرفی می‌گردند.

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده برای اعمال پوشش

۲-۱-۱- مواد مورد استفاده در این تحقیق

به منظور انجام این تحقیق از پودر آلومینا، نانو اکسید سیلیسیم، اکسید ایتربیم، کاربید سیلیسیم و فیبر کربن استفاده شد. تمامی این پودرها با درصد خلوص بالا (۹۹/۹۹) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۱-۲- تجهیزات مورد استفاده در این آزمایش

- کوره دما بالا و تجهیزات آزمایشگاهی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.
- دستگاه پرس هیدرولیک، واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.
- دستگاه آسیاکاری شرکت امین آسیا فناور مدل NARYA-MPM- 2×250H، واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.
- آون دما بالا به منظور خشک کردن نمونه‌ها، ساخت شرکت MEMMERT آلمان، واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.
- پروب اولتراسونیک، سیناپتک فرانسه مدل: Lab750، واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.
- خشک‌کن پاششی، شرکت بوش سوئیس، واقع در سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران.

- دستگاه پاشش دهی APS شرکت Sulzer metco سوئیس واقع در دانشگاه مالک اشتر.
- دستگاه SPS واقع در دانشگاه اصفهان.
- کوره اکسیداسیون سیکلی شرکت آذر کوره واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۲- ساخت زیرلایه

با توجه به بحث صورت گرفته در فصل ۱ بخش ۱-۵، روش SPS برای سنتز زیرلایه انتخاب شد. روش ساخت بدین صورت است:

پودر SiC با محدوده اندازه ذرات $1-5 \mu\text{m}$ با استفاده از پلی وینیل الکل (PVA) و صافی توری گرانوله شد. الیاف کربنی چاپت شده با قطر الیاف $100 \mu\text{m}$ و طول 3 mm به عنوان تقویت کننده و سایر مواد فلزی به عنوان کمک تف جوشی با درصد مشخص که در جدول ۱-۲ آمده است، به پودر SiC اضافه شد. همچنین پارامترهای تف جوشی با استفاده از دستگاه SPS در جدول ۲-۲ ارائه شده است.

جدول ۱-۲- مواد مورد استفاده برای تف جوشی زیرلایه SiC/Cf با استفاده از فرایند SPS

نام عناصر	Cf	Si	graphit	Ca	Mg	Fe	Al	SiC
میزان (درصد)	۳	۰/۲	۰/۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۹۹/۴

جدول ۲-۲- پارامترهای دستگاه SPS جهت تف جوشی زیرلایه SiC/Cf

قطر قالب	میزان خلأ	فشار اعمالی	نرخ حرارت دهی	دمای کاری
۲۵ mm	۱ Pa	۱-۵۰ MPa	۱۵۰ °C/min	۱۸۶۰ °C

۲-۳- سنتز پودر مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) به عنوان لایه اول پوشش

با توجه به عدم دسترسی به مولایت با کیفیت مناسب جهت استفاده در فرایند پاشش پلاسما و خلوص

بالای مورد نیاز و همچنین قیمت بالای آن و نیز سادگی فرایند سنتز مولایت، این پودر در آزمایشگاه سنتز گردید. بدین منظور با توجه به فرمول شیمیایی مولایت پودر آلومینا و سیلیکا به نسبت ۳:۲ با یکدیگر مخلوط شدند. برای مخلوط سازی از آسیاکاری سیاره‌ای استفاده شد. ظرف آسیاکاری از جنس پلی‌اتیلن و گلوله‌های آلومینایی با نسبت ۱:۴۰ با پودر قرار داده شدند. مدت انجام آسیاکاری ۱۲ ساعت بود. روش تولید مولایت به صورت نفوذی بود؛ بدین معنا که هر چه زمان آسیاکاری بیشتر می‌شد میزان نفوذ SiO_2 در Al_2O_3 بیشتر می‌شود. به منظور تسهیل در تخلیه پودر از ظرف آسیاکاری، مقدار بسیار پایینی اتانول به آن اضافه شد. دوغاب حاصل سپس به مدت ۲ ساعت در آن در دمای 100°C قرار داده شد. سپس مخلوط خشک شده با استفاده از هاون کوبیده شد و کاملاً پودر گردید. در نهایت پودر بدست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای 1450°C قرار داده شد تا فرایند تف جوشی تکمیل شود. پس از آسیاکاری و خشک شدن پودر در آن، نمونه از سرند مخصوص عبور داده شد.

۲-۴- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم (Yb_2SiO_5) به عنوان لایه دوم پوشش

به دلیل عدم وجود مونوسیلیکات ایتربیم در بازار و نیز نیاز وافر به آن برای استفاده در لایه دوم پوشش دهی، این ماده به صورت واکنش حالت جامد سنتز گردید. بدین منظور اکسید ایتربیم (Yb_2O_3)، خلوص 99.99٪ و پودر سیلیکا نانو (SiO_2)، خلوص 99.99٪ و اندازه ۱۰-۲۰ نانومتر) از شرکت مرک، آلمان به عنوان مواد اولیه خریداری شد. این پودر با نسبت مولی ۱:۱ در ظرف پلی‌اتیلنی و گلوله‌های Al_2O_3 مخلوط شد. نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ بود. مدت زمان آسیاکاری پر انرژی ۸ ساعت با ۵ دقیقه زمان استراحت پس از هر ۲۰ آسیاکاری انتخاب گردید. سرعت فرایند آسیاکاری سیاره‌ای روی 250 rpm تنظیم شد. اتانول به عنوان عاملی برای مخلوط کردن بهتر استفاده شد. پس از آسیاکاری، دوغاب حاصل به مدت ۱ ساعت در آن تا دمای 100°C حرارت داده شد. سپس مخلوط پودر به مدت ۸ ساعت در دمای 1450°C کلسینه شد. واکنش تشکیل مونوسیلیکات ایتربیم در معادله (۱) نشان داده شده است:



۲-۵- روش انجام فرایند خشک‌کن پاششی

به منظور گرانوله کردن پودرهای مونوسیلیکات ایتربییم و مولایت برای استفاده در APS نیاز به این بود که ابتدا فرایند خشک‌کن پاششی روی پودرها صورت گیرد. بدین منظور باید آماده‌سازی لازم جهت خشک‌کن پاششی انجام شود. مراحل آماده‌سازی به شرح زیر است:

- ۱- ۱۵ گرم از هریک از پودرها در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد.
- ۲- پس از انحلال کامل ۱۰ درصد وزنی PVA به محلول اضافه شد تا ذرات به یکدیگر بچسبند.
- ۳- ۵ درصد وزنی بنزوئیک اسید با هدف پایدارسازی به محلول اضافه شد.
- ۴- سپس به مدت ۳۰ دقیقه از پروب اولتراسونیک به منظور پایدارسازی هر چه بیشتر محلول استفاده شد. استفاده از اولتراسونیک باعث توزیع یکنواخت ذرات در کل محلول شد.

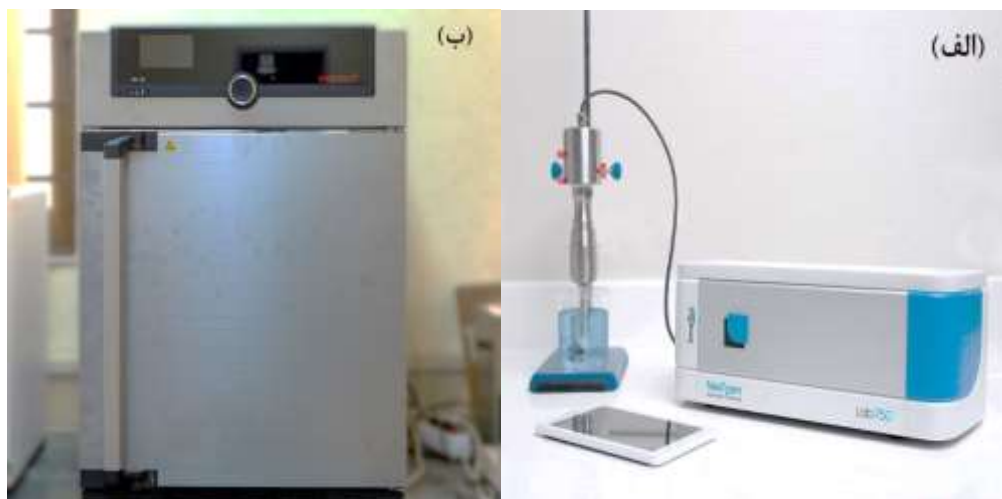
پس از طی مراحل آماده‌سازی، دوغاب حاصل تحت فرایند خشک‌کن پاششی قرار گرفت. پارامترهای خشک‌کن پاششی بدین شرح بودند:

✓ دمای کاری: ۱۹۰ °C

✓ مکش هوا: ۶۰ درصد

✓ سرعت پمپ ورودی: ۵ ml/min

پس از خشک‌کن پاششی ذرات پودر در کلاسیفایر اتوماتیک قرار گرفتند تا دانه‌بندی شوند. میزان توزیع اندازه مناسب برای اعمال پوشش در بازه ۲۰-۸۰ میکرومتر قرار داشت. تصویر پروب اولتراسونیک و آون استفاده شده در این فرایند در شکل ۲-۱ ارائه شده است. دستگاه خشک‌کن پاششی استفاده شده در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- الف) پروب اولتراسونیک ب) آون دما بالا



شکل ۲-۲- دستگاه خشک کن پاششی به منظور گرانوله کردن پودرها

۲-۶- آماده سازی قطعه به منظور اعمال پوشش

۱- آماده سازی سطح نمونه: شرایط سطحی نمونه‌ها از قبیل زبری، اکسیدها، آلودگی‌ها و لبه‌های تیز از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار روی پوشش می‌باشند. به این منظور قبل از اعمال پوشش سطوح توسط ذرات آلومینا سند بلاست شده و با کاغذهای سمباده گرید ۱۲۰ (به صورت خشک) آماده گردید.

۲- اندازه‌گیری ابعاد به منظور محاسبه سطح کلی نمونه با تلورانس حداکثر $\pm 0.2 \text{ mm}$

۳- شستشوی نمونه‌ها توسط استون، اتر و یا سایر پاک‌کننده‌های غیر خورنده، به منظور عملیات

چربی زدایی

۴- توزین نمونه‌ها بعد از عملیات چربی زدایی با ترازوی دیجیتالی و با دقت 0.1 mg .

۲-۷- انجام پوشش دهی به روش APS

به منظور اعمال پوشش و چسبندگی بهتر، ابتدا نمونه‌های SiC/C_f با استفاده از پودر آلومینا سندبلاست شدند. پوشش پیوندی مولایت با استفاده از سیستم APS در دمای محیط روی زیر لایه اعمال شد. این کار با استفاده از تورچ Sulzer Metco 9MB F4 در فاصله ۱۰۰ میلی‌متری صورت گرفت. لایه بعدی پوشش (مونوسیلیکات ایتربیم) در 1200°C در یک کوره باکسی نشانده شد. فاصله تورچ برای پوشش این لایه ۸۰ میلی‌متر بود. بر اساس سیستم تغذیه‌کننده شارژ، برآورد شد که نرخ شارژ مونوسیلیکات ایتربیم ۲۷ گرم بر دقیقه و نرخ شارژ مولایت حدوداً ۱۳ گرم بر دقیقه است. ریزدانه بودن پودر مولایت منجر به دشوار شدن آزمایش شد. گاز تشکیل دهنده پلاسما مخلوط ۲ به ۱ از آرگون و نیتروژن با نرخ جریان ۴۵ و ۱۰ l/min بود. شعله پلاسما، با استفاده از روبات منیپولیشن شش محور، سه بار از روی هر نمونه‌ها با سرعت ۱۲۵۰ میلی‌متر بر ثانیه عبور کرد. به منظور پوشش دهی مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم زیرلایه تا 1200°C در یک کوره باکسی حرارت دید. این کوره جعبه‌ای حاوی روزنه‌های کوچکی بود تا پوشش APS انجام شود. پارامترهای فرایند پوشش دهی توسط دستگاه APS در جدول ۲-۳ ارائه شده است.

جدول ۲-۳- پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش دهی پودر مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم با استفاده از تکنیک APS

فشار گاز	فشار	فاصله	نرخ	گاز ثانویه	گاز اولیه	جریان
اولیه و ثانویه	محفظه	پاشش	تغذیه پودر	(نیتروژن)	(آرگون)	
$6 \times 10^5 \text{ Pa}$	۲۰ Mbar	۸۰ mm	۲۰ g/min	۱۰ l/min	۴۵ l/min	۴۵۰ A

۸-۲- ارزیابی خواص پوشش

به منظور ارزیابی و آنالیز پوشش‌ها از تکنیک‌های پراش اشعه XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنج پراکندگی انرژی EDS استفاده شد. در ادامه روش آماده‌سازی نمونه‌ها به همراه تکنیک‌های آنالیز استفاده شده در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۸-۲-۱- متالوگرافی نمونه‌ها

پس از پوشش دهی به منظور بررسی سطح مقطع شکست، نمونه‌ها با استفاده از کاتر مخصوص سرامیک CBN با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه برش داده شدند تا کمترین آسیب به پوشش‌ها وارد شود. سپس نمونه‌های برش شده با ارتفاع زیاد مانع سرد شدند. در ادامه با کاغذ سمباده ۲۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صیقل کاری انجام شد. در نهایت به منظور از بین بردن خراش‌های ناشی از سمباده زنی نمونه با استفاده از نمد پولیش و خمیر الماس پولیش شد. مزیت مانع کردن این است که رزین حاصل باعث محافظت از پوشش در برابر نیروهای مکانیک می‌شود و تنها می‌توان سطح مقطع را در آن مشاهده نمود که با محیط بیرون در تماس است.



شکل ۲-۳- نمونه مانع شده

۸-۲- آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی و تحلیل دقیق ریزساختار، تغییرات فازی، تعیین ضخامت لایه‌های پوشش داده شده و مورفولوژی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA\\TESCAN واقع در پژوهشگاه

متالورژی رازی (ساخت کشور جمهوری چک) با وضوح و بزرگنمایی بالا استفاده گردید، این میکروسکوپ با آشکارساز الکترون‌های برگشتی و مجهز به سیستم آنالیزی EDS مناسب برای بررسی‌های سطح مقطع و آنالیز فازی در بزرگنمایی‌های بالا می‌باشد.

۲-۸-۳- آنالیز با پراش اشعه ایکس (XRD)

آنالیز فازی با استفاده از دستگاه XRD مدل D8-Advanced, Bruker واقع در دانشگاه دامغان انجام شد. آزمون با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ، با طیف ثبت شده از ۲۰ تا ۷۵ درجه انجام شد. فازهای بلورین با استفاده از نرم‌افزار Xpert High Score Plus با استفاده از ICDD (استاندارد بین‌المللی داده‌های مخصوص پراش اشعه ایکس) تعیین شدند.

۲-۹- آزمون خوردگی داغ

جهت انجام این آزمون از پودر CMAS با استفاده از فرایند آلیاژسازی مکانیکی آماده شد. اکسیدهای کلسیم، منیزیم، آلومینیوم (با ابعاد ۳۵-۶۰ میکرومتر) و سیلیسیم (۱۰-۲۰ نانومتر) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. این پودرها با نسبت مولی ۵:۲:۱:۷ در محفظه آسیاکاری پلی اتیلنی و گلوله‌های آلومینایی با یکدیگر مخلوط شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۴۰ بود. فرایند آسیاکاری پر انرژی به مدت ۸ ساعت و سرعت ۲۵۰ rpm انجام شد. از اتانول به منظور ایجاد سوسپانسیون و تسریع مخلوط سازی استفاده گردید. پس از فرایند آسیاکاری، سوسپانسیون بدست آمده به مدت ۴ ساعت در آن در دمای 80°C قرار داده شد. سپس با استفاده از هاون کوبیده شد تا به شکل پودر در بیاید. در نهایت، پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای 1220°C تف جوشی شد.

به منظور انجام تست خوردگی ۴ نمونه انتخاب شدند و روی هر یک از آن‌ها ۴۰ میلی گرم پودر CMAS قرار داده شد. سپس در چهار بازه زمانی ۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت تست خوردگی داغ در دمای 1300°C انجام شد. سیکل خوردگی بدین صورت بود که کوره پس از هر ۴ ساعت خوردگی خاموش می‌شد. سپس پس از رسیدن به دمای محیط دوباره به دمای 1300°C می‌رسید و ۴ ساعت در این دما قرار

می گرفت و دوباره خاموش می شد. در فواصل زمانی مشخص شده (۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت) نمونه‌ها از کوره خارج می شدند.

۲-۱۰- آزمون نانو فروروندگی

به منظور اندازه گیری مدول یانگ و نانو سختی لایه‌های پوشش داده شده و زیرلایه SiC/C_f آزمون نانو فروروندگی انجام شد. ابتدا نمونه مورد نظر به منظور انجام آزمون نانو فروروندگی مانت سرد شد، سپس سطح آن با درجات مختلف سمباده، هموار گردید و سپس با استفاده از خمیر الماس صیقل داده شد. به منظور دستیابی به دقت بالاتر در نتایج بدست آمده و بررسی پراکندگی داده‌ها، در نقاط مختلفی از سطح نمونه این آزمون انجام شد. از بار 20 mN برای اندازه گیری سختی و مدول الاستیک زیرلایه و پوشش استفاده شد. در شکل ۲-۴ تصویر دستگاه نانو فروروندگی نشان داده شده است.



شکل ۲-۴- دستگاه نانو فروروندگی

فصل سوم

نتایج و بحث

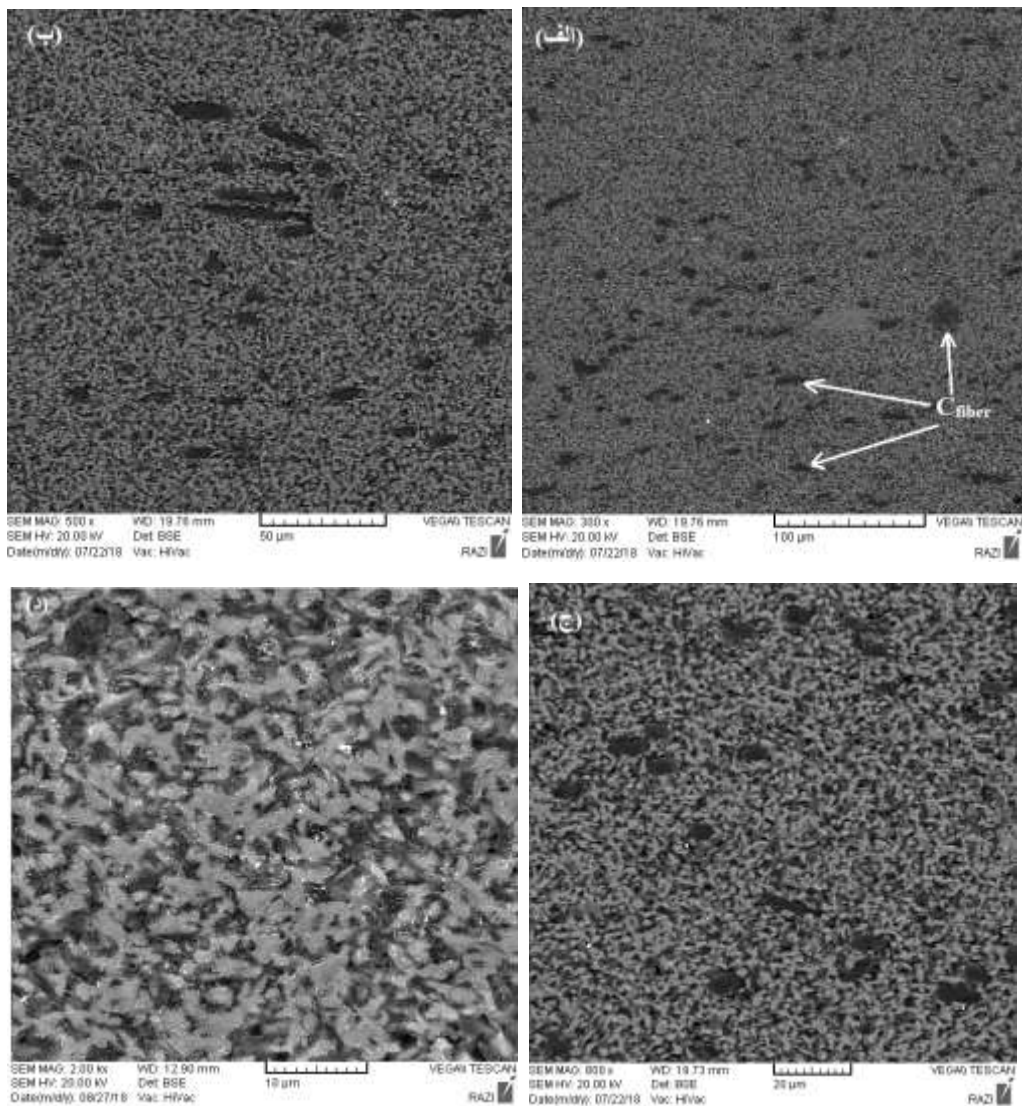
در این فصل نتایج به ترتیب فعالیت‌های ذکر شده در فصل ۲ به تفصیل مورد بحث، بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. بدین صورت که ابتدا نتایج به دست آمده در مورد تولید زیرلایه، مولایت و مونوسیلیکات بیان می‌شود. سپس نتایج خشک‌کن پاششی پودرها ارائه می‌گردد و در انتها نتایج اعمال پوشش دولایه مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم و خوردگی داغ آن‌ها بیان می‌شوند.

۳-۱- کامپوزیت کاربید سیلیسیم تقویت شده با فیبر کربن (SiC/C_f)

روش‌های مختلفی برای تولید زیرلایه از جنس SiC در بخش ۱-۵ بیان شدند. با این حال، روش‌های گفته شده نیاز به کوره تحت اتمسفر و دما بالا داشتند. در این پروژه از کامپوزیت کاربید سیلیسیم تقویت شده با فیبر کربن (SiC/C_f) به عنوان زیرلایه استفاده شده است. استوانه حاصل به کمک تیغه CBN به ۲۰ قسمت تقسیم شد. در شکل ۳-۱ تصویر زیرلایه SiC/C_f در میکروسکوپ نوری نشان داده شده است. همان‌طور که از تصویر مشخص است ذرات فیبر کربن با توزیع کاملاً یکنواخت در سطح SiC پخش شده‌اند. در شکل ۳-۲ مورفولوژی سطحی زیرلایه SiC/C_f در بزرگنمایی‌های ۳۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۲۰۰۰ برابر به نمایش درآمده است. با توجه به شکل ۳-۲، مشخص است که ذرات فیبر کربن توزیع کاملاً یکنواختی در زمینه SiC داشته‌اند.



شکل ۳-۱- تصویر سطح SiC/C_f با استفاده از میکروسکوپ نوری



شکل ۳-۲- مورفولوژی سطح زیرلایه SiC/Cf در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰۰ برابر، (ب) ۵۰۰ برابر، (ج) ۸۰۰ برابر (د) ۲۰۰۰ برابر

چگالی نمونه با استفاده از روش ارشمیدسی و با استفاده از معادله (۳-۱) زیر حساب شد:

$$\rho = \frac{W}{W - W'} \quad \text{معادله (۳-۱)}$$

که در آن ρ برابر با چگالی نمونه، W وزن نمونه و W' وزن نمونه در حالت شناور است. مقادیر به دست آمده به صورت متوسط ۳ بار اندازه گیری می باشند که در جدول ۳-۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۳-۱- مقادیر وزن به دست آمده در روش ارشمیدسی

مقادیر	W	W'
میزان (g)	۷/۲۳۲	۴/۹۰۹

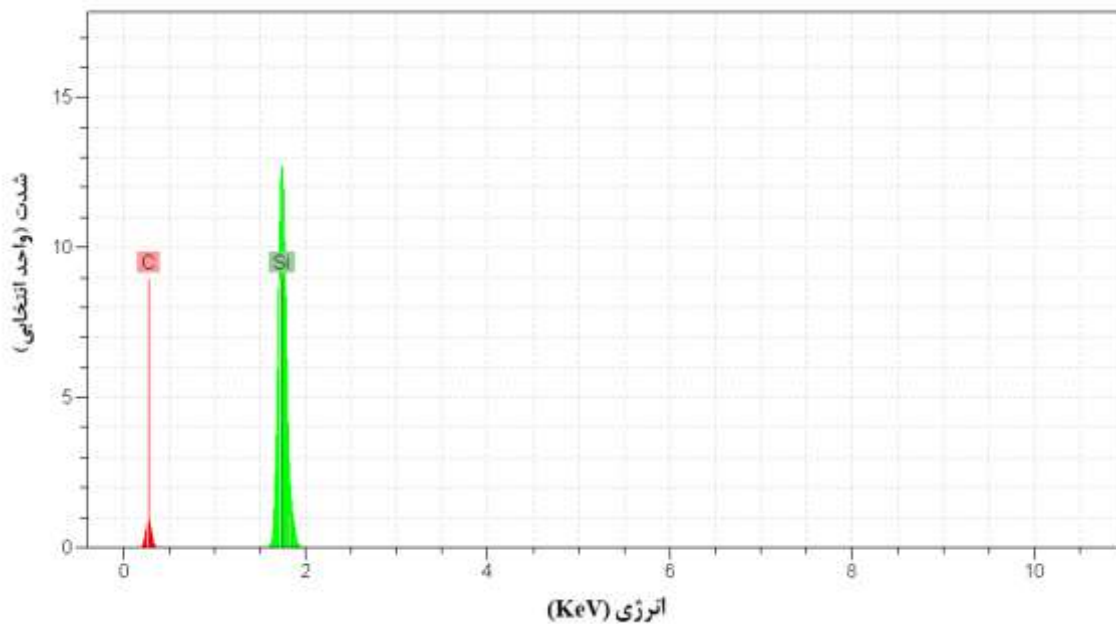
با استفاده از مقادیر به دست آمده، میزان چگالی برابر با $3/1137 \text{ g/cm}^3$ است، که تطابق خوبی با منابع دارد ($3/2 \text{ g/cm}^3$) [۷, ۴۶, ۴۷].

ژانگ و همکاران [۶]، با استفاده از روش SPS اقدام به ساخت SiC نسوز ریزدانه کردند. در جدول ۳-۲ نتایج به دست از آمده از زیرلایه ساخته شده در این پژوهش با نتایج سایر منابع مقایسه شده است. با توجه در جدول ۳-۲ مشخص می‌شود سختی و تراکم نسبی به دست آمده در این تحقیق به علت استفاده از فیبر کربن در زیرلایه کمی کاهش یافته، حال آنکه مدول الاستیک زیرلایه به میزان قابل توجهی افزایش داشته است ($\sim 34 \text{ GPa}$).

جدول ۳-۲- مقایسه نمونه SiC/C_f تولید شده در این پژوهش با منابع

عنوان	استحکام خمشی (MPa)	رسانایی حرارتی (W/(m.k))	مدول یانگ (GPa)	تراکم نسبی (RD) (%)	سختی (GPa)	CTE (k^{-1})
نمونه سنتز شده	-	-	۱۷۶/۳۸	۹۷	۲۶/۵۱۵	-
منابع	۳۸۵ [۶]	۶۷ [۴۹]	۱۴۲/۸ [۴۸]	۹۸/۵ [۶]	۲۸/۵ [۶]	۳/۱-۳/۰ [۴۷]

در شکل ۳-۳ نتایج EDS زیرلایه SiC/C_f نشان داده شده است. با توجه به وجود پیک Si و کربن و نیز درصد بالای کربن می‌توان دریافت که کامپوزیت SiC و کربن تشکیل شده است. در جدول ۳-۳ میزان درصد اتمی و درصد وزنی عناصر موجود در زیرلایه SiC/C_f ارائه گردیده است.



شکل ۳-۳- آنالیز EDS زیرلایه SiC/Cr تولید شده به روش SPS

جدول ۳-۳- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS زیرلایه SiC/Cr

عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
C	۴۹/۳۸	۶۹/۵۲
Si	۵۰/۶۲	۳۰/۴۸

۳-۲- سنتز مولایت به عنوان لایه اول پوشش

۳-۲-۱- سنتز پودر

به منظور بررسی تشکیل فاز مولایت پس از سنتز از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. تصویر پراش اشعه ایکس در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. در شکل ۳-۴ (الف) پیک حاصل از سنتز مولایت در این تحقیق و در شکل ۳-۴ (ب) پیک مولایت به دست آمده از مراجع نشان ارائه شده است. ساختار اصلی پودر سنتز شده، مولایت ارتورومبیک با گروه فضایی P b a m شماره ۵۵ است. مقادیر محاسبه شده ابعادی سلول واحد از تفرق اشعه ایکس و پس از کالیبراسیون θ بدین صورت هستند: $a = 7.5790$ و $b = 7.6820$ ، و $c = 2.8860$ (این مقادیر بر حسب آنگستروم می باشند) همچنین چگالی سلول واحد

آسیاکاری مولایت در این تحقیق ارتورومبیک است. رشد ناهمسانگرد دانه‌ها را می‌توان با تعیین تراکم نیز تعیین کرد. بدین‌صورت که دانه‌های ناهمسانگردی که در طول فرایند تف جوشی پخش می‌گردند، زیاد می‌شوند در حالی که ذرات با شکل بی‌قاعده حرکت چندانی ندارند و در موقعیت خود متراکم می‌شوند در نتیجه تراکم بیشتری از نمونه با ذرات ناهمسانگرد خواهند داشت.

تفاوت دیگر در شکل ۳-۴ قسمت (الف) و (ب)، مربوط به صفحات (۱۲۰) و (۲۱۰) است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شکل ۳-۴ (الف) شدت پیک (۱۲۰) بیشتر از (۲۱۰) است. این نشان از ناهمسانگردی اندازه دانه در دو نمونه است. در نمونه‌ای که آمورف است (نمونه مرجع [۵۰]) پودر رشد دانه نرمالی را تجربه می‌کند، در حالی که رشد دانه در نمونه مولایت سنتز شده در این روش رشد ناهمسانگرد دارد. به دلیل ساختار خاصی که مولایت دارد، اگر رشد در یک محیط نامحدود اتفاق بیافتد، آنگاه دانه‌های مولایت به شدت تمایل به رشد ناهمسانگرد دارند. مولایت آسیاکاری شده اندازه ذره بسیار ریزی دارد و اکتیویته آن برای رشد بسیار بالا است. از این‌رو رشد دانه مولایت آسیاکاری شده در دمای کمتری (1200°C) اتفاق می‌افتد. در این دما تراکم دانه‌ها چندان قابل توجه نیست. در نتیجه رشد ناهمسانگرد دانه‌ها قبل از متراکم شدن اتفاق می‌افتد. زمانی که رشد ناهمسانگرد دانه در حال اتفاق افتادن است، متراکم شدن به دلیل حضور جاهای خالی و حفرات متوقف می‌شود. با توجه به توضیحات بیان شده، قاعده‌ای که بیان می‌دارد نمونه‌ها با رشد دانه ناهمسانگرد همواره تراکم کمتری نسبت به نمونه‌های معمولی دارند، تأیید می‌شوند. با این حال مشخص نیست که رشد ناهمسانگرد به دلیل ریزدانه شدن در اثر آسیاکاری پر انرژی است یا در اثر تغییر فاز آمورف به کریستال. با این حال بر اساس یافته‌های اشموکر [۵۱] پهن شدن پیک‌ها در اثر آمورف شدن پودر می‌باشد نه تأثیر کاهش اندازه دانه یا کرنش شبکه. به منظور بررسی رشد اثر ریزدانه شدن ذرات و اثر ساختار آمورف نیاز به استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری است، که در محدوده هدف این تحقیق نمی‌گنجد اما می‌تواند موضوع تحقیقات آینده باشد. اندازه متوسط کریستالیت پودر مولایت با استفاده از فرمول شرر روی شدیدترین

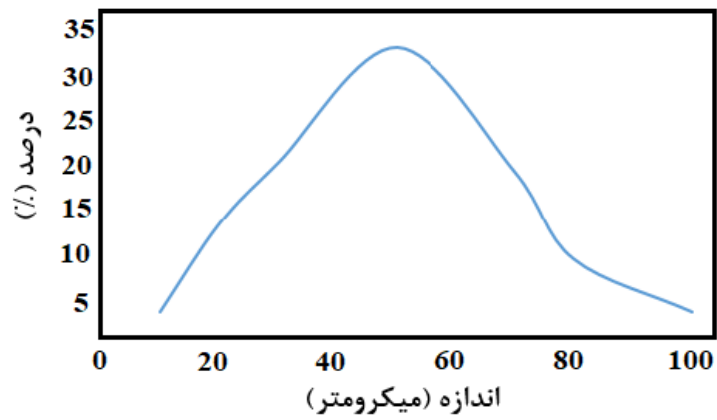
پیک (۱۱۱) در $\theta=35/0.216$ محاسبه شد. اندازه کریستالیت برابر با ۲۸ نانومتر به دست آمد.

۳-۲-۲- فرایند خشک کن پاششی

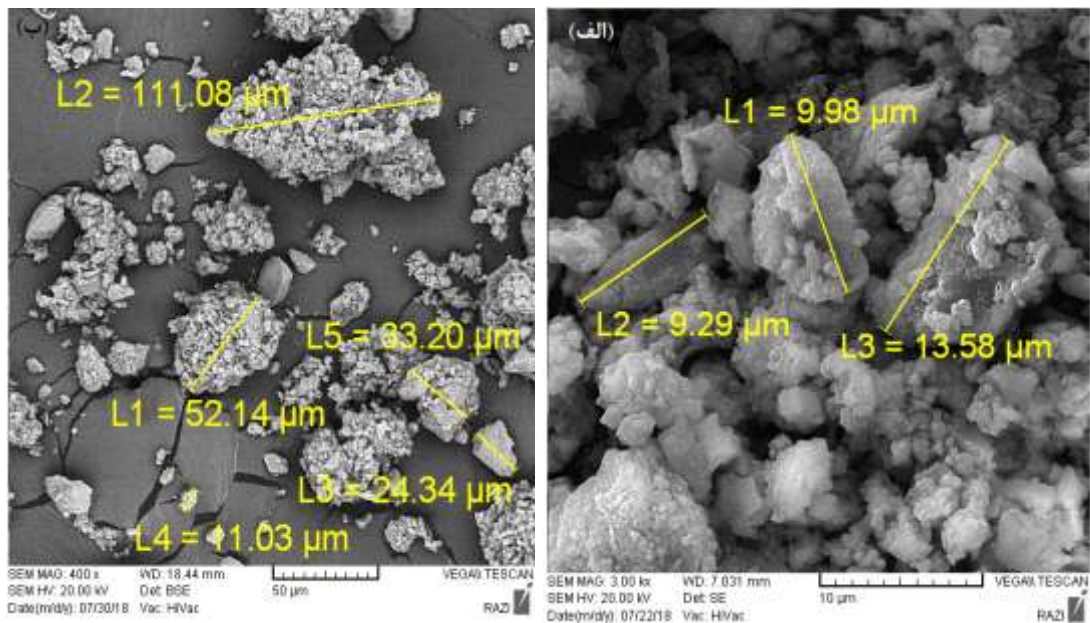
همان طور که در فصل ۱ ذکر شد، یکی از الزاماتی که پودر مورد استفاده در APS باید داشته باشد، کروی شکل بودن اندازه پودر است. بدین منظور پودر مولایت سنتز شده تحت فرایند خشک کن پاششی قرار گرفت. در مراجع مختلف، ابتدا SiO_2 و Al_2O_3 خشک کن پاششی می شدند و پس از مخلوط شدن با یکدیگر وارد دستگاه APS می گشتند. مشکل این روش این بود که ترکیب مولایت با درصدهای مختلفی از کرونوم در پوشش ایجاد می شد و از زبری و سختی پوشش می کاست. از این رو در این تحقیق ابتدا مولایت سنتز شد و سپس تحت فرایند خشک کن پاششی قرار گرفت تا دانه های آن کروی شکل شوند. در شکل ۳-۵ نمودار توزیع اندازه ذرات پودر خشک کن پاششی شده مولایت نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود توزیع اندازه ذرات در بازه مناسب پاشش به وسیله APS قرار دارد.

در شکل ۳-۶ تصویر SEM پودر مولایت قبل و بعد از فرایند خشک کن پاششی به نمایش درآمده است. با دقت در شکل ۳-۶ (الف) مشخص می شود که ابتدا مولایت به صورت دانه های ریز چسبیده بهم بود. اگر پودر به همین صورت وارد دستگاه APS می شد، جریان پذیری خوبی نداشت و قادر به حرکت در تفنگ پلاسما نبود. در نتیجه پوششی اعمال نمی شد. اما برخلاف این حالت در شکل ۳-۶ (ب) مشخص است که ذرات علاوه بر گرد شدن به یکدیگر چسبیده اند و گرانوله هایی را ایجاد کرده اند تا فرایند پوشش دهی به بهترین شکل انجام شود. نتایج به دست آمده از آنالیز EDS به همراه درصد عناصر تشکیل دهنده پودر مولایت پس از فرایند خشک کن پاششی در شکل ۳-۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۳-۷، پودر حاصل شامل فاز غنی از اکسیدهای آلومینیوم و سیلیسیم (مولایت) می باشد. مقایسه این نتایج با آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۳-۴) نیز تأیید کننده تشکیل فاز مولایت در اثر واکنش Al_2O_3 و SiO_2 می باشد. در جدول ۳-۴ درصد اتمی و درصد وزنی عناصر موجود در پودر

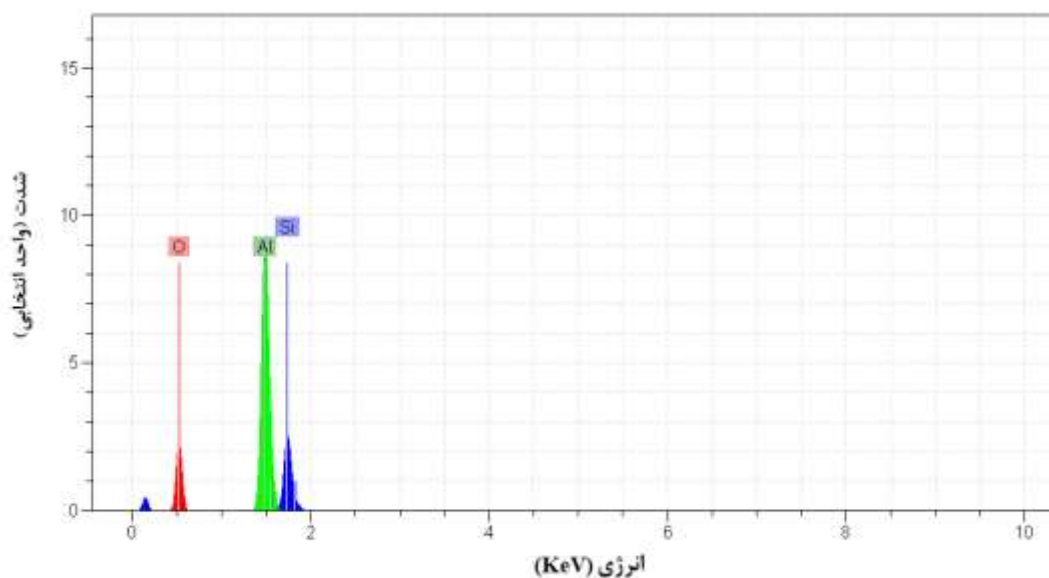
مولایت پس از فرایند خشک کن پاششی ارائه گردیده است.



شکل ۳-۵- نمودار توزیع اندازه ذرات پودر مولایت خشک کن پاششی شده



شکل ۳-۶- تصویر SEM از پودر مولایت. (الف) قبل از خشک کن پاششی، (ب) پس از خشک کن پاششی



شکل ۳-۷- نتایج آنالیز EDS پودر مولایت پس از خشک کن پاششی

جدول ۳-۴- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS پودر مولایت پس از خشک کن پاششی

عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
O	۵۹/۵۱	۷۱/۴۶
Al	۳۰/۲۶	۲۱/۵۴
Si	۱۰/۲۳	۶/۹۹

۳-۳- سنتز مونوسیلیکات ایتربیم به عنوان لایه دوم پوشش

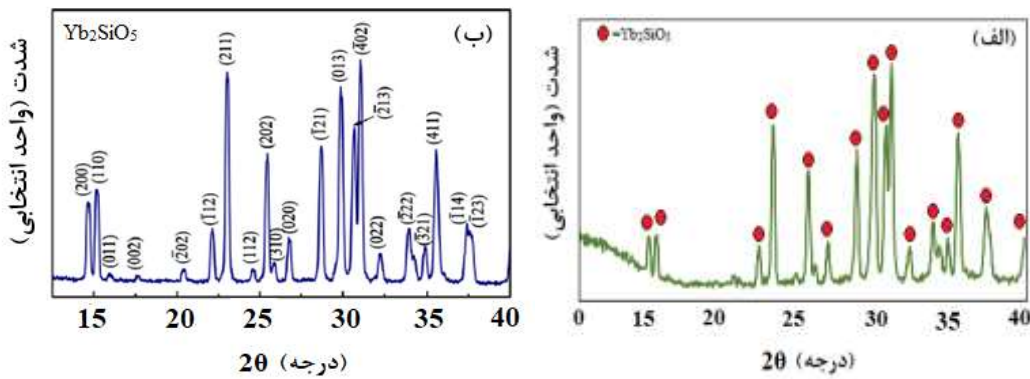
۳-۳-۱- سنتز پودر

پودر سنتز شده از ترکیب نانو ذره SiO_2 و Yb_2O_3 در دمای 1350°C ، فاز خالص Yb_2SiO_5 می باشد و هیچ گونه ناخالصی در فرایند سنتز ایجاد نشده است. این موضوع توسط پراش اشعه ایکس تأیید شده است. در شکل ۳-۸ قسمت (الف) پیک XRD مربوط به مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شده در این مقاله ارائه گردیده است. در شکل ۳-۸ قسمت (ب) پیک XRD مربوط به مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شده در مراجع آورده شده است [۳۵]. همان طور که از شکل ۳-۸ مشخص است، تمامی پیک های حاصل وجود مونوسیلیکات ایتربیم را تأیید می کنند و بر سنتز موفقیت آمیز این پودر تأکید دارند. بر اساس

معادله (۱) بخش ۲-۴، تمامی محصول از جنس Yb_2SiO_5 می‌باشد. ساختار اصلی پودر سنتز شده، Yb_2SiO_5 مونوکلینیک با گروه فضایی I2/a شماره ۱۵ است. مقادیر محاسبه شده ابعادی سلول واحد از تفرق اشعه ایکس و پس از کالیبراسیون θ بدین صورت هستند: $b = 6.6730$, $a = 12.389$ و $c = 10.2649$ (این مقادیر بر حسب آنگستروم می‌باشند).

اندازه متوسط کریستالیت پودر Yb_2SiO_5 با استفاده از فرمول شرر روی شدیدترین پیک (40°) در $\theta = 31.027^\circ$ محاسبه شد. اندازه کریستالیت برابر با ۳۴ نانومتر به دست آمد. تراکم سلولی محاسبه شده با کمک پارامترهای سلولی به دست آمده در حدود $7/277 \text{ g/cm}^3$ بود. تراکم سلولی محاسبه شده مطابقت خوبی با مقدار استاندارد $7/279 \text{ g/cm}^3$ داشت. (مقدار استاندارد از کارت PDF شماره ۳۸۶-۴۰ به دست آمده است). اختلاف در اندازه کریستالیت به دست آمده از رابطه شرر ممکن است به دلیل تغییر مکان پیک به سمت راست باشد. علاوه بر این ماهیت شیمیایی و شعاع یونی Yb^{3+} نیز از عواملی هستند که باعث ایجاد چنین اختلاف جزئی می‌شوند. این مقدار خطای به دست آمده را می‌توان تقریباً نادیده گرفت. با این وجود باید یادآور شد که کوچک بودن کریستالیت منجر به افزایش میزان مرز دانه خواهد شد که در نتیجه تفرق فونون‌ها در آن افزایش خواهد داشت. افزایش تفرق فونون‌ها نیز بر رسانایی حرارتی ماده تأثیر می‌گذارد [۵۲].

در زاویه 2θ برابر ۳۲ درجه شدت پیک در هر دو نمودار از بیشترین مقدار برخوردار است. همچنین تمامی پیک‌ها انطباق مناسبی با پیک مرجع نشان می‌دهند. از آن می‌توان نتیجه گرفت که فرایند سنتز و واکنش حالت جامد به بهترین حالت ممکن انجام شده است. در زاویه 2θ بیش از 40° درجه پیک‌های ضعیفی مشاهده شده‌اند، در نتیجه این پیک‌ها در مرجع حذف گردیده‌اند [۳۵].

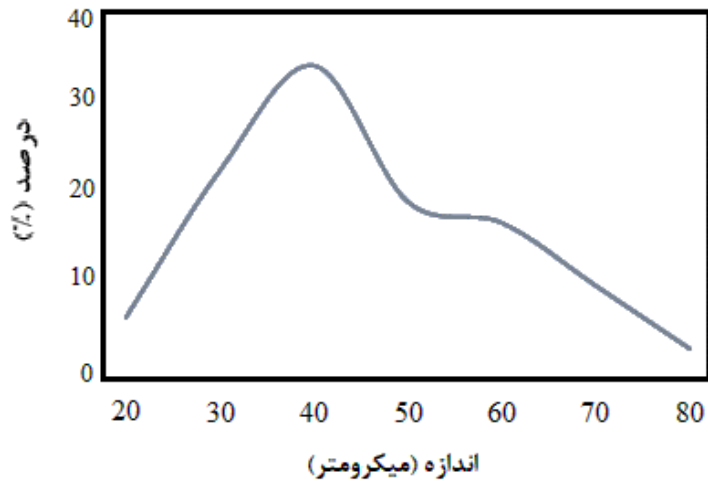


شکل ۳-۸- پیک XRD مربوط به مونوسیلیکات ایتربیم. الف) نمونه سنتز شده در این تحقیق ب) نمونه مرجع [۳۵]

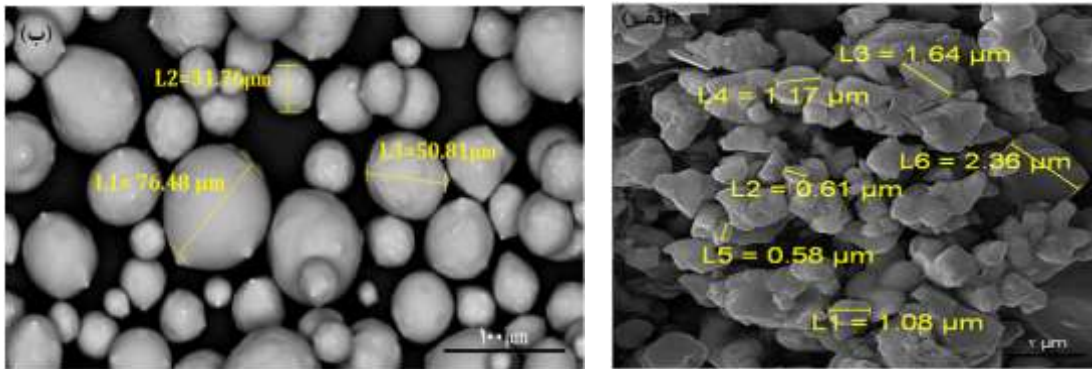
۳-۳-۲- فرایند خشک کن پاششی Yb₂SiO₅

با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون پژوهشی در مورد نحوه خشک کن پاششی مونوسیلیکات ایتربیم Yb₂SiO₅ صورت نگرفته است. از این رو، در این تحقیق برای اولین بار نحوه فرایند خشک کن پاششی این ترکیب بیان می شود. همان طور که در فصل ۲ بیان شد، با استفاده از پلی وینیل الکل (PVA) و بنزوئیک اسید، دوغاب Yb₂SiO₅ و آب با کمک پروب اولتراسونیک پایدار شد. در نتیجه این پایدار سازی محلول همگن و یکنواخت به وجود آمد. در اثر وجود بنزوئیک اسید مقداری کف در روی محلول ایجاد شد. کف حاصل مانعی برای فرایند خشک کن پاششی بود و روند کار را بسیار کند می کرد. از این رو حتماً این کف باید جمع آوری شود. برای دستیابی به پارامترها از روش سعی و خطا استفاده شد تا بتوانیم پارامتر بهینه دستگاه را به منظور تولید پودر یکنواخت و منظم به دست آوریم.

پس از انجام فرایند، نمونه پودر از کلاسیفایر عبور داده شد و اندازه دانه ذرات به دست آمد. در شکل ۳-۹ نمودار توزیع اندازه ذرات پودر خشک کن پاششی شده Yb₂SiO₅ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، توزیع اندازه ذرات در بازه مناسب پاشش به وسیله APS قرار دارد.



شکل ۳-۹- نمودار توزیع اندازه ذرات پودر Yb_2SiO_5 خشک کن پاششی شده

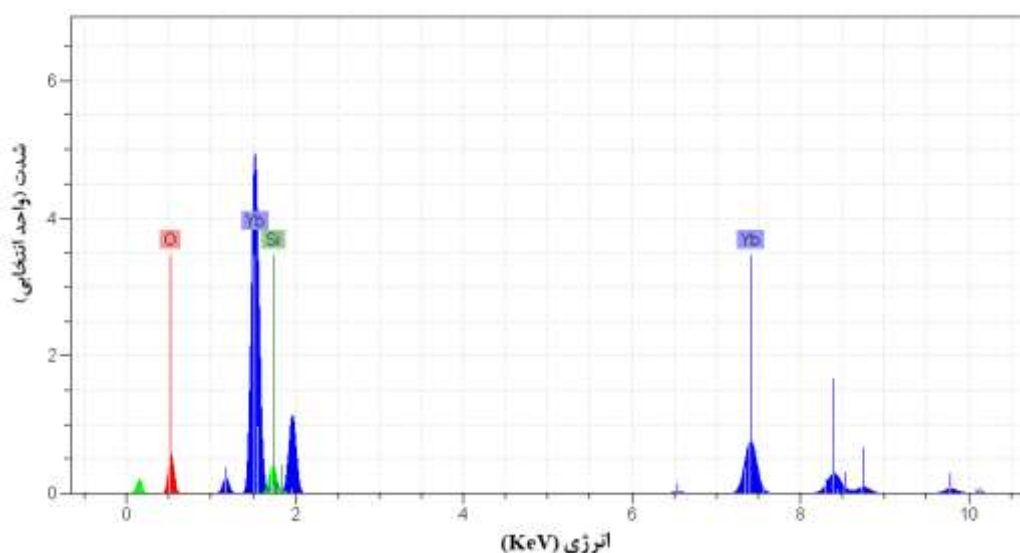


شکل ۳-۱۰- تصویر ذرات پودر Yb_2SiO_5 (الف) قبل از خشک کن پاششی، (ب) پس از خشک کن پاششی

در شکل ۳-۱۰ مورفولوژی سطحی پودر حاصل از واکنش حالت جامد (شکل ۳-۱۰ الف)) و پودر خشک کن پاششی شده مونوسیلیکات ایتربیم (شکل ۳-۱۰ ب)) نشان داده شده است. با توجه به اندازه دانه‌های نشان داده شده در شکل ۳-۱۰ الف))، به سادگی می‌توان دریافت که پودر سنتز شده به دلیل ریز بودن بیش از حد و نداشتن جریان پذیری مناسب، قابلیت استفاده در تکنیک APS را ندارد [۴۲]. از این رو نیاز وافری به فرایند خشک کن پاششی وجود دارد تا دانه‌ها به صورت کروی و قابل استفاده در تکنیک APS دربیایند. مورفولوژی پودر سنتز شده پیچیده‌تر است و دارای اشکال بی‌قاعده مختلف در جهات متفاوت می‌باشد. همچنین پودرها به صورت چندلایه روی هم تجمع کرده‌اند. ذرات یا همان توده‌ها بهم فشرده است و بازه اندازه ذرات بسیار کم است و در محدوده ساب میکرون

قرار دارد. از طرفی، همان‌طور که در شکل ۳-۱۰ (ب) مشخص است ذرات به صورت تقریباً کروی درآمده و به یکدیگر چسبیده‌اند (گرانوله شده‌اند). ذرات مونوسیلیکات کروی نشان داده شده در شکل ۳-۱۰ (ب) نه تنها در بازه توزیع اندازه مناسب تکنیک APS قرار دارند، بلکه از جریان پذیری خوبی نیز برخوردار هستند و برای استفاده در سیستم‌های EBC/TBC مناسب می‌باشند. بازه اندازه ذرات پودر خشک‌کن پاششی شده در محدوده ۸۰-۲۰ میکرومتر قرار دارد. همان‌طور که در فصل ۱، بخش ۱-۸ بیان شد، فرایند خشک‌کن پاششی به پارامترهای متعددی وابسته است. از این‌رو اختلاف اندازه ذرات خشک‌کن پاششی شده می‌تواند به دلیل دما و میزان رسوب در برج خشک‌کن باشد.

نتایج به دست آمده از آنالیز EDS و درصد اتمی و وزنی عناصر تشکیل دهنده پودر Yb_2SiO_5 پس از فرایند خشک‌کن پاششی به ترتیب در شکل ۳-۱۱ و جدول ۳-۵ ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۳-۱۱، پودر حاصل شامل فاز غنی از اکسیدهای ایتربییم و سیلیسیم (مونوسیلیکات ایتربییم) می‌باشد. مقایسه این نتایج با آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۳-۸) نیز تأیید کننده تشکیل فاز مولایت در اثر واکنش Yb_2O_3 و SiO_2 است.



شکل ۳-۱۱- نتایج آنالیز EDS پودر Yb_2SiO_5 پس از خشک‌کن پاششی

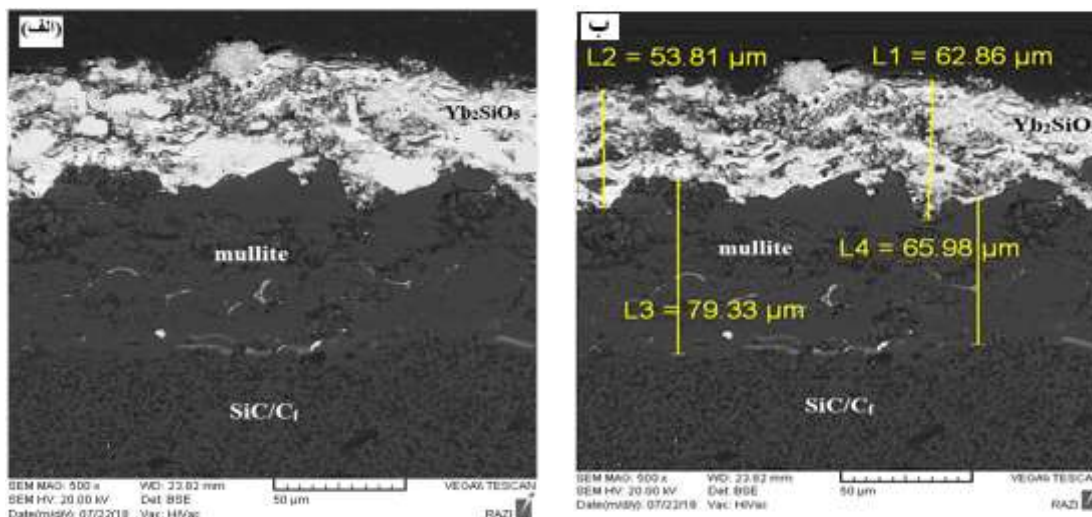
جدول ۳-۵- درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS پودر Yb_2SiO_5 پس از خشک‌کن پاششی

عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
O	۳۱/۴۱	۷۸/۹۹
Si	۴/۲۲	۶/۰۵
Yb	۶۴/۳۷	۱۴/۹۷

۳-۴- پوشش دهی به روش APS

پودرهای سنتز شده در این تحقیق، بخش‌های ۲-۳ و ۳-۳، با استفاده از تکنیک APS بر زیرلایه سرامیکی SiC/C_f پوشش داده شدند. سیستم EBC دولایه، متشکل از مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم، در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۳-۱۲ مشخص است، پوشش دهی به صورت یکنواخت و با ضخامت تقریبی $130 \mu m$ روی زیرلایه سرامیکی SiC/C_f اعمال شده است (ضخامت لایه مولایت پوشش داده شده تقریباً برابر با $72 \mu m$ و ضخامت لایه مونوسیلیکات به صورت میانگین برابر با $58 \mu m$). یکی از مزیت‌های پوشش اعمال شده عدم حضور ترک‌های عمودی پس از اعمال تکنیک APS است، در حالی که در بیشتر منابع بررسی شده، پس از پوشش دهی ترک‌های عمودی از سطح به زیرلایه مشاهده می‌شود. ترک‌های عمودی، همان‌طور که در فصل ۱ بیان شد، مسیر رسیدن اکسیژن از لایه فوقانی به زیرلایه هستند. در نتیجه رسیدن اکسیژن به زیرلایه نیز اکسیداسیون در دمای بالا رخ می‌دهد که نامطلوب است. همچنین عدم حضور ترک‌های عمودی نشان از تطابق CTE مناسب لایه‌ها با یکدیگر دارد که پس از اعمال قوس پلازما در دمای بالا و سپس سرد شدن سریع ایجاد می‌شود. برخلاف شکل ۱-۹ (پوشش EBC اعمال شده توسط ریچاردز و همکاران [۱۵])، در پوشش اعمال شده به این روش ترکی مشاهده نشده است. دلیل مشاهده تخلخل در پوشش اعمال شده عدم پیرسازی و عملیات آنیل کردن پس از اعمال پوشش است. همچنین ضخامت سیستم پوشش EBC در این تحقیق در شکل ۳-۱۲ (ب) نشان داده شده است. ضخامت به دست آمده در این تحقیق مطابقت مناسبی با

ضخامت‌های گزارش شده در منابع دارد [۷, ۸, ۱۵].

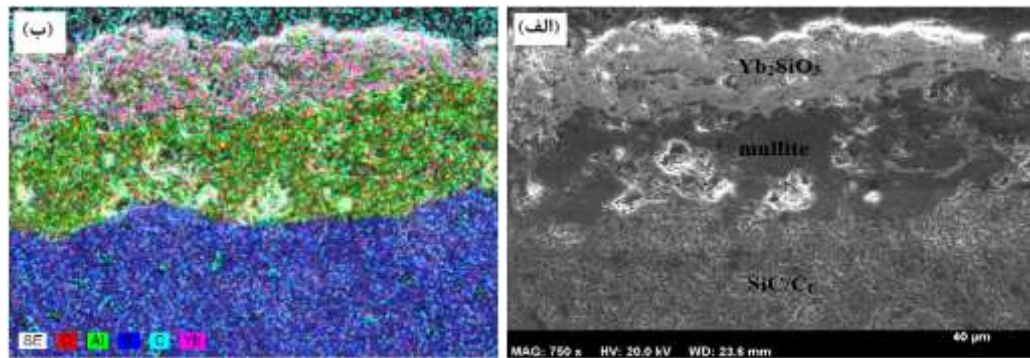


شکل ۳-۱۲- سیستم EBC (الف) نمونه پوشش داده شده در این تحقیق، (ب) ضخامت پوشش

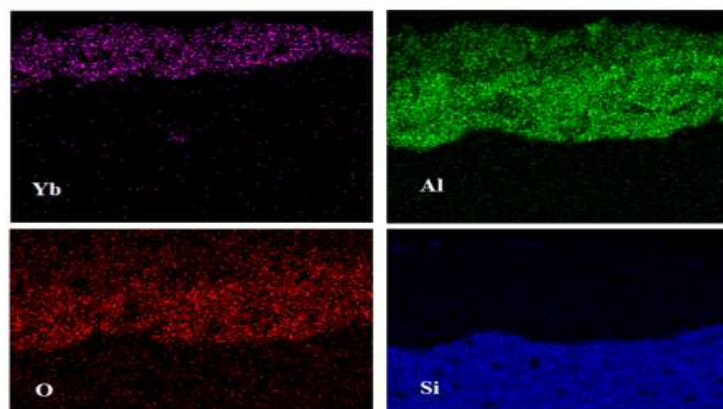
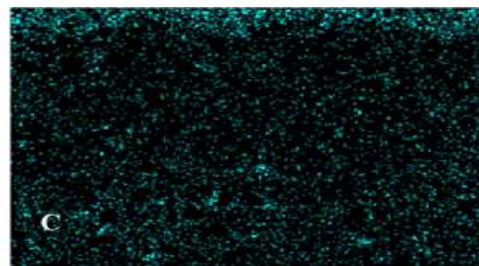
ذرات مولایت و Yb_2SiO_5 به خوبی در اسپری پلاسما ذوب شده بودند تا به صورت مناسبی روی زیرلایه قرار گیرند و پوشش پیوسته‌ای ایجاد کنند. پوشش ایجاد شده در هر دو لایه کاملاً متراکم است. با این حال مقدار کمی نوسان و پراکندگی در پوشش دیده می‌شود که در پوشش APS رایج است. برخی از این نوسانات می‌تواند به علت عدم سند بلاست مناسب و غیریکنواخت سطح زیرلایه در مرحله آماده‌سازی به منظور پوشش دهی باشد [۵۲]. به دلیل پدیده قفل مکانیکی می‌توان دید که پوشش چسبندگی مناسبی در لایه‌های مختلف از خود نشان می‌دهد. به صورت کلی می‌توان گفت که، پوشش متراکم به نظر می‌رسد و چسبندگی پودر به صورت بالک روی همدیگر و روی زیرلایه به اندازه کافی مستحکم است. حضور چنین عیوبی (هرچند که معمولاً در پوشش‌های اسپری پلاسما یافت می‌شود) ممکن است به عوامل مختلفی همچون سطح زیرلایه و عدم وجود یکنواختی در میزان رسوب پودر نسبت داده شود [۱۵]. علاوه بر این فاکتورهایی همچون ذرات نیمه ذوب شده، زاویه تر شوندگی پایین قطرات، زمان اتصال کم به زیرلایه، که به علت نرخ سرد شدن بالا می‌باشد، و احتمال حضور گازهای جذب شده یا گیر افتاده نیز می‌توانند در ایجاد عیوب حین پوشش مؤثر باشند [۸].

در شکل ۳-۱۳ توزیع سطحی عناصر پوشش ارائه شده است. قسمت‌های مختلف این شکل بر ایجاد پوشش دولایه تأکید دارند. برخی از ذرات در سایر لایه‌ها نفوذ کرده‌اند که می‌تواند به علت به ریز بودن

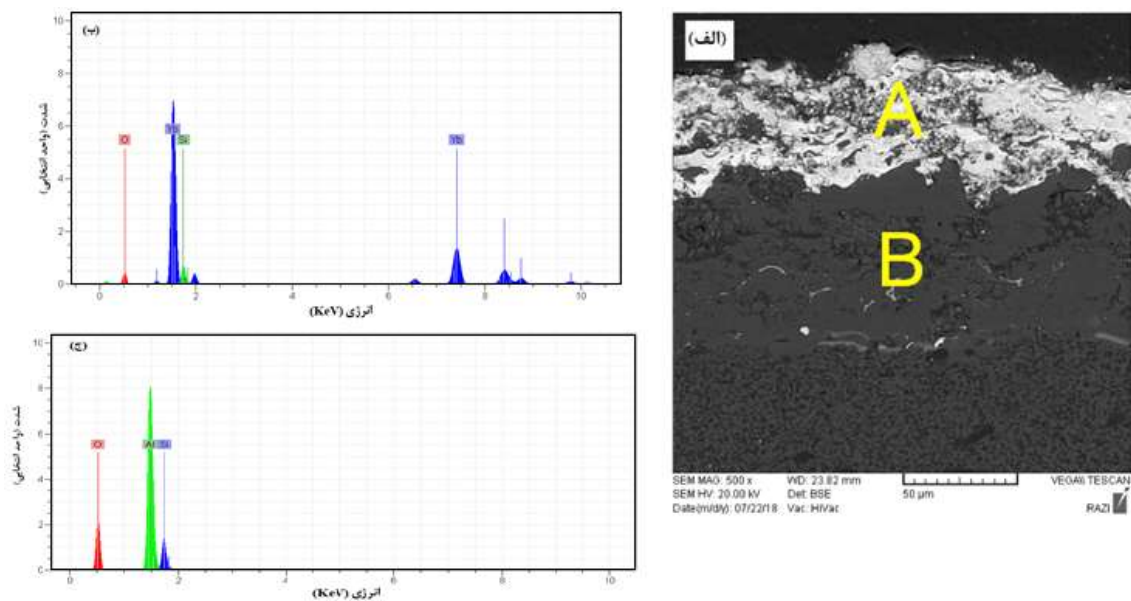
ذرات و یا نیمه ذوب شدن آن‌ها بستگی داشته باشد. وجود این عناصر در نتایج آنالیز EDS پوشش در شکل ۱۵-۳ نیز مشاهده شده است. همچنین در شکل ۱۴-۳ توزیع یک به یک عناصر موجود در تصویر SEM مربوط به ارائه شده است. در جدول ۶-۳ و جدول ۷-۳ درصد وزنی و اتمی عناصر مربوط به آنالیز EDS لایه های اول و دوم پوشش مشخص شده در شکل ۱۵-۳ ارائه گردیده است.



شکل ۳-۱۳- توزیع سطحی پوشش EBC



شکل ۳-۱۴- توزیع سطحی یک به یک عناصر موجود در شکل ۳-۱۳



شکل ۳-۱۵- نتایج آنالیز EDS پوشش EBC (الف) مناطق مشخص شده در تصویر SEM، (ب) نتایج منطقه A و (ج) منطقه B

جدول ۳-۶- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS شکل ۳-۱۵ قسمت (ب)

عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
O	۱۳/۴۲	۵۶/۹۴
Si	۴/۴۸	۱۰/۸۴
Yb	۸۲/۱۰	۳۲/۲۲

جدول ۳-۷- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS شکل ۳-۱۵ قسمت (ج)

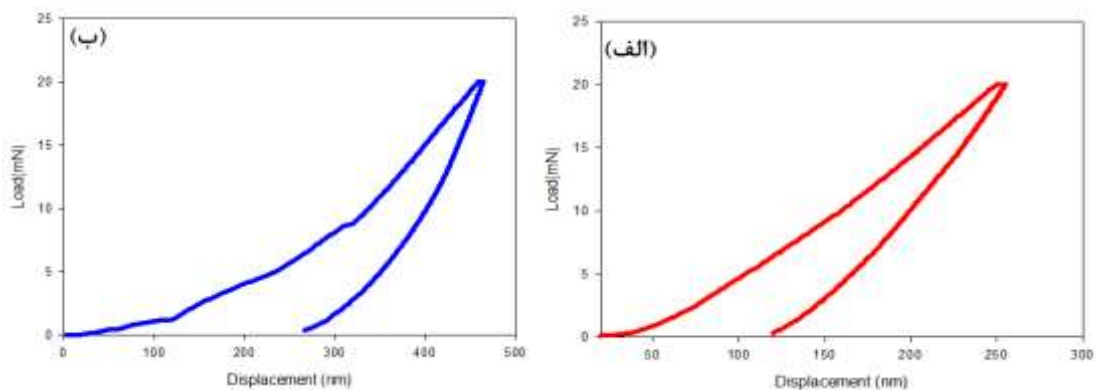
عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
O	۵۵/۲۵	۶۷/۷۳
Al	۳۵/۹۶	۲۶/۱۴
Si	۸/۷۸	۶/۱۳

با توجه به نتایج آنالیز EDS در لایه اول بنا به مشاهده پیک‌های عناصر O و Si، Yb و همچنین با توجه به توزیع سطحی عناصر می‌توان نتیجه گرفت که مونوسیلیکات ایتربیم تشکیل شده است. در لایه دوم

با توجه به حضور اکسیژن و آلومینا می‌توان به این نتیجه رسید که مولایت تشکیل شده است.

۳-۴-۱- نتایج آزمون نانو فروروندگی

نمودار حاصل از آزمون نانو فروروندگی برای لایه‌های پوشش داده شده در شکل ۳-۱۶ ارائه شده اند. همچنین نتایج آزمون‌های نانو فروروندگی دولایه پوشش اعمال شده نیز در جدول ۳-۸ ارائه گردیده است. سختی مولایت میزان بسیار بالایی را نشان می‌دهد و دقیقاً مطلوب لایه میانی است. همان‌طور که در فصل ۱ بیان شد، هدف پوشش میانی بالا بردن استحکام پوشش و افزایش مقاومت به شوک حرارتی است. مدول الاستیک مولایت نیز عدد مناسب ۲۱۸ GPa را نشان می‌دهد که تطابق خوبی با مراجع دارد [۷]. سختی مونوسیلیکات ایتربییم نیز میزان بالایی را نشان می‌دهد که مطابق مقدار گزارش شده در مراجع است [۳۳]. هدف لایه فوقانی در پوشش EBC مقاومت به خوردگی بالا است (این موضوع در بخش بعدی به طور کامل توضیح داده خواهد شد) و میزان سختی در اولویت بعدی قرار دارد. با این حال مقدار سختی به دست آمده برای Yb_2SiO_5 مطابقت مناسبی با مراجع دارد (۶ GPa) [۲۹].



شکل ۳-۱۶- نمودار تست نانو فروروندگی. الف) نمودار مربوط به پوشش مولایت و ب) نمودار مربوط به پوشش مونوسیلیکات ایتربییم

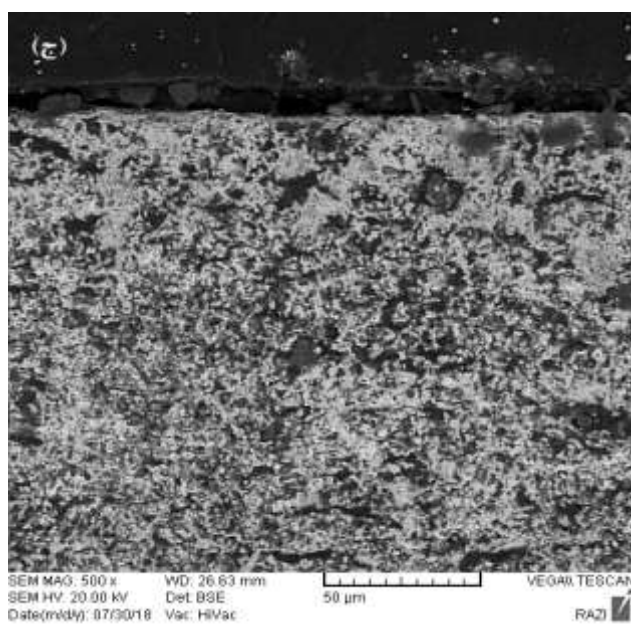
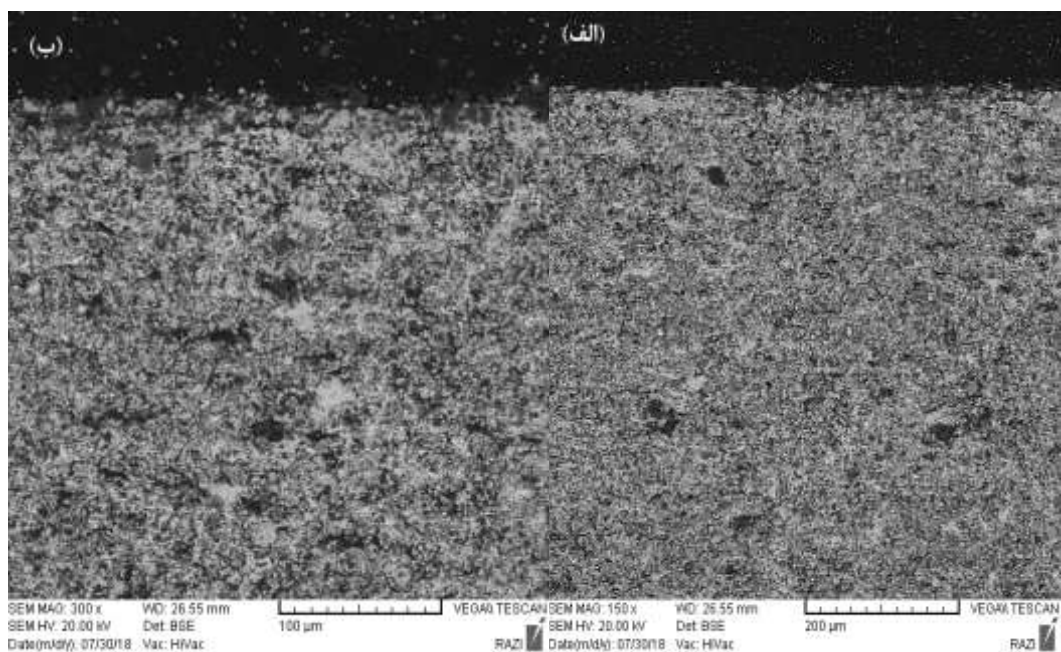
جدول ۳-۸- نتایج آزمون نانوفورندگی روی پوشش دو لایه

مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	پارامتر لایه پوشش
۲۱۸/۸	۲۲/۹	مولایت
۱۰۱/۸	۵/۶	مونوسیلیکات ایتربیوم

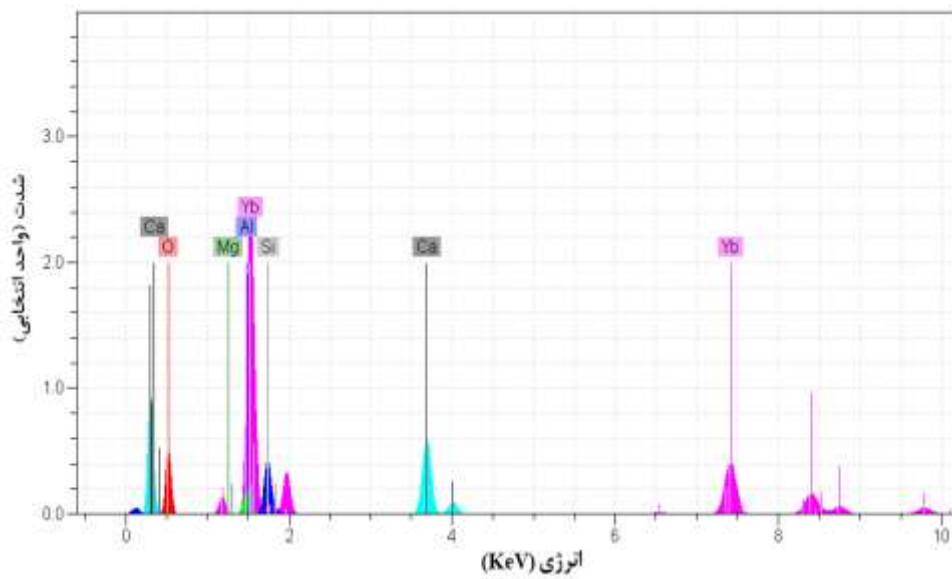
۳-۵- بررسی خوردگی داغ پوشش EBC

در این بخش باید توضیح دهیم که به علت عدم وجود شرایط مساعد برای پوشش دهی به میزان زیاد روی نمونه‌های SiC/C_f به دلیل هزینه بالای فرایند پوشش دهی و عدم همکاری شرکت پوشش دهنده، مجبور شدیم از مونوسیلیکات باقی مانده نمونه‌های بالک ایجاد کنیم و آزمون خوردگی داغ را روی آن‌ها انجام دهیم. نمونه‌های بالک با کمک پرس هیدرولیک به صورت قرص در آمده و تحت آزمون خوردگی داغ قرار گرفتند.

نمونه‌های ایجاد شده به مدت ۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت تحت خوردگی داغ در حضور عامل خورنده CMAS و در دمای °C ۱۳۰۰ قرار گرفتند. همانطور که از شکل ۳-۱۷ مشخص است، هیچگونه لایه اکسیدی ناشی از واکنش مونوسیلیکات ایتربیوم با CMAS در سیکل ۴ ساعت و دمای °C ۱۳۰۰ مشاهده نشده است. نمونه کاملاً ساختار خود را حفظ کرده و تنها مقداری CMAS روی آن باقی مانده است. نتایج ارائه شده از آنالیز EDS در شکل ۳-۱۸ میزان درصد اتمی و وزنی برای این نمونه که در جدول ۳-۹ ارائه شده‌اند نیز گواه این موضوع هستند.



شکل ۳-۱۷- نمونه خوردگی در ۴ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰ برابر

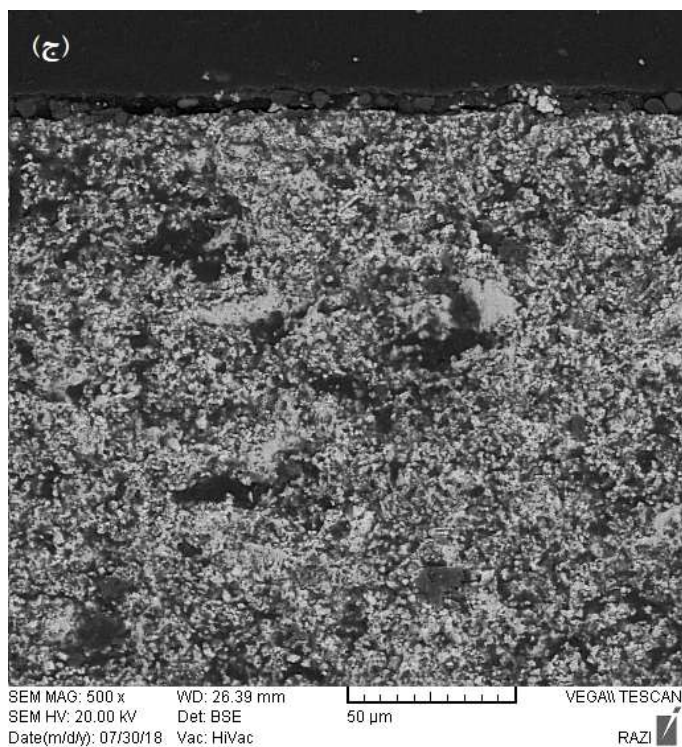
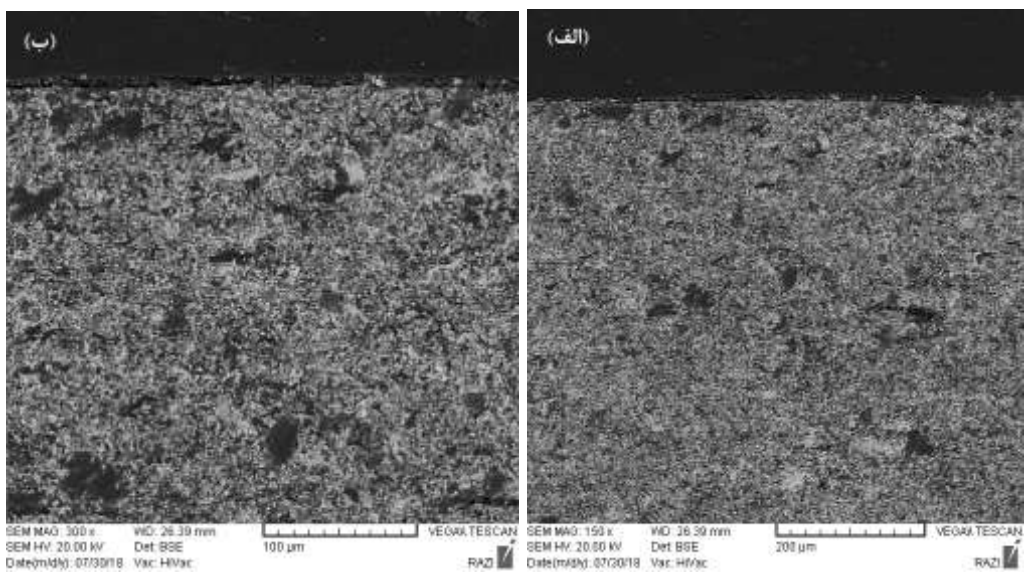


شکل ۳-۱۸- آنالیز EDS نمونه ۴ ساعت در معرض خوردگی

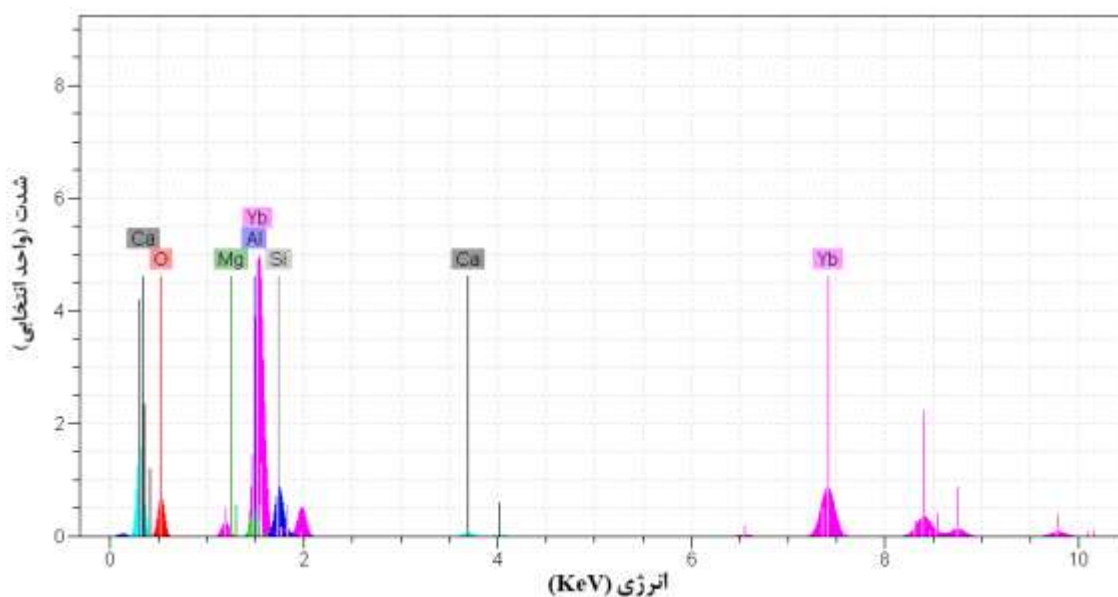
جدول ۳-۹- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۴ ساعت در معرض خوردگی

درصد اتمی (At.%)	درصد وزنی (Wt.%)	عنصر
۸۱/۶۸	۴۵/۸۲	O
۰/۰۰	۰/۰۰	Mg
۱/۶۱	۱/۵۳	Al
۴/۵۵	۴/۴۸	Si
۵/۴۸	۷/۷۰	Ca
۶/۶۷	۴۰/۴۷	Yb

همانطور که از شکل ۳-۱۹ مشخص است، لایه اکسیدی ناشی از واکنش مونوسیلیکات ایتربیوم با CMAS در سیکل ۱۲ ساعت و دمای 1300°C ایجاد نشده است. مورفولوژی سطح نمونه به صورت اولیه است و تغییری در آن در اثر واکنش با CMAS به وجود نیامده است. نتایج آنالیز EDS در شکل ۳-۲۰ و میزان درصد اتمی و وزنی برای این نمونه در جدول ۳-۱۰ ارائه شده‌اند. این نتایج بیانگر عدم خوردگی هستند.



شکل ۳-۱۹- نمونه خوردگی در ۱۲ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰ برابر

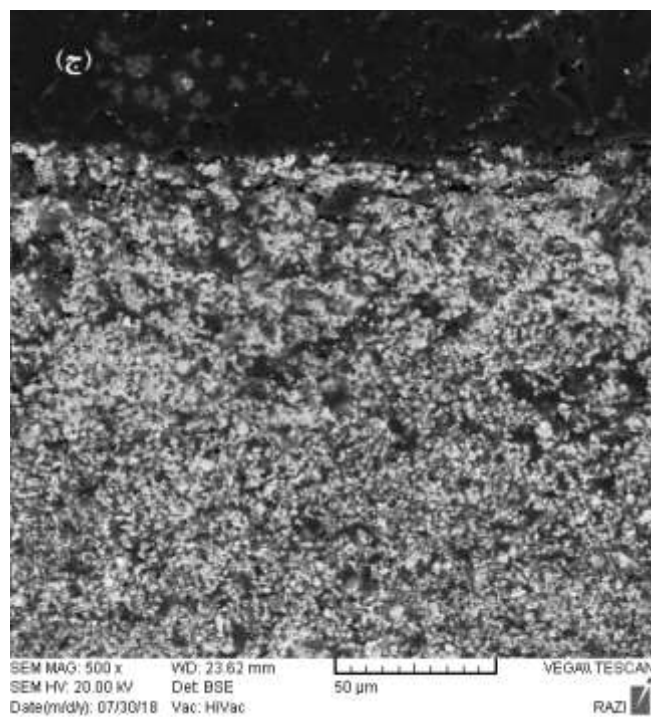
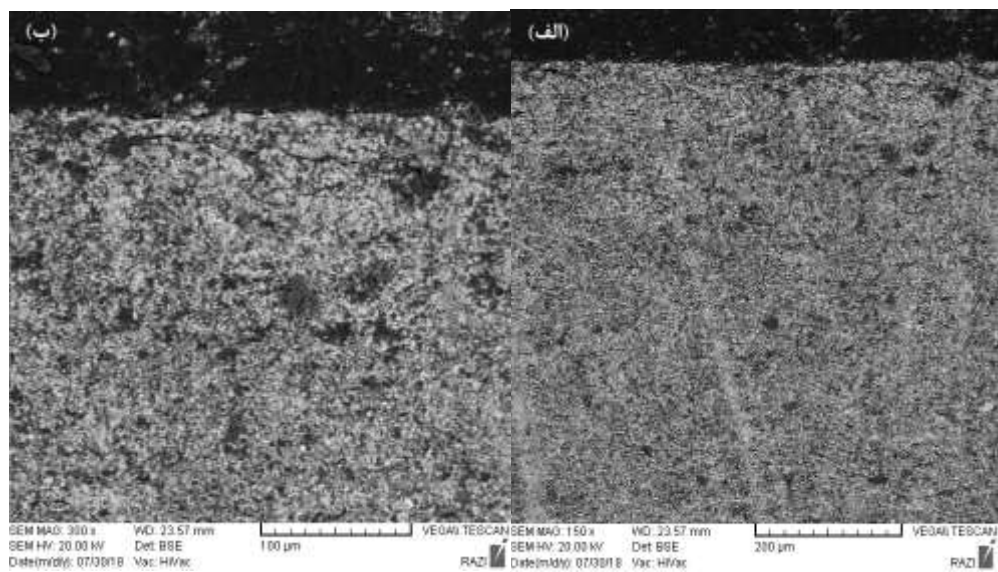


شکل ۳-۲۰- آنالیز EDS نمونه ۱۲ ساعت در معرض خوردگی

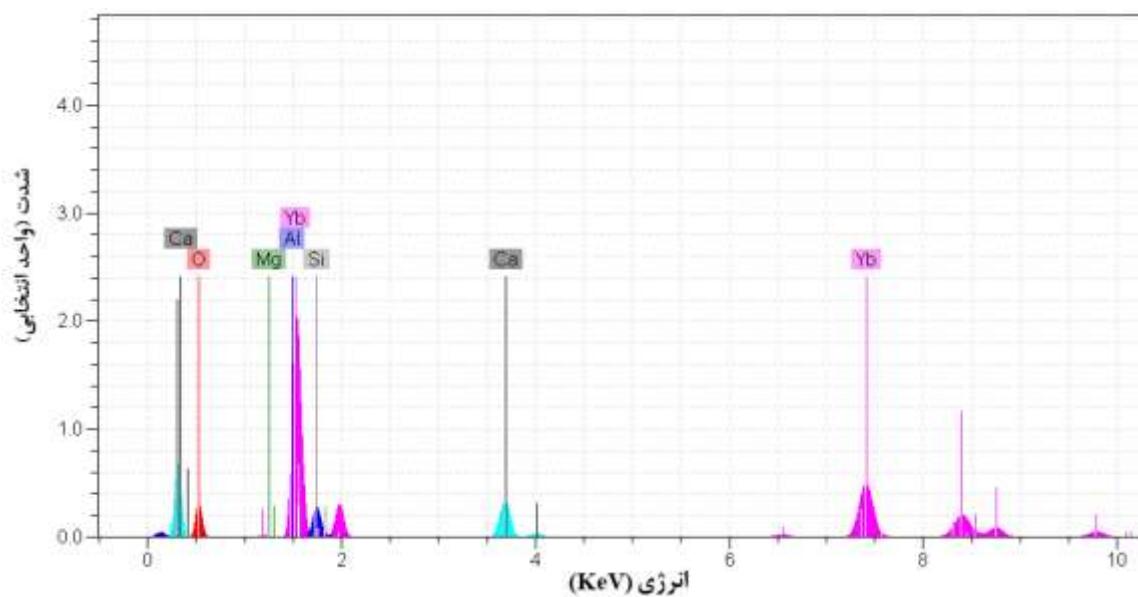
جدول ۳-۱۰- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۱۲ ساعت در معرض خوردگی

درصد اتمی (At.%)	درصد وزنی (Wt.%)	عنصر
۷۶/۷۸	۳۳/۹۶	O
۰/۰۰	۰/۰۰	Mg
۲/۷۳	۲/۰۴	Al
۷/۹۰	۶/۱۴	Si
۰/۶۴	۰/۷۱	Ca
۱۱/۹۵	۵۷/۱۵	Yb

همانطور که از شکل ۳-۲۱ مشخص است، هیچگونه لایه اکسیدی ناشی از واکنش مونوسیلیکات ایتربیوم با CMAS در سیکل ۲۰ ساعت و دمای 1300°C تشکیل نشده است. مقداری CMAS روی نمونه باقی مانده و نمونه کاملاً ساختار خود را حفظ کرده است. نتایج آنالیز EDS نمونه ۲۰ ساعت در شکل ۳-۲۲ و میزان درصد اتمی و وزنی برای این نمونه جدول ۳-۱۱ ارائه گردیده است.



شکل ۳-۲۱- نمونه خوردگی در ۲۰ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰ برابر



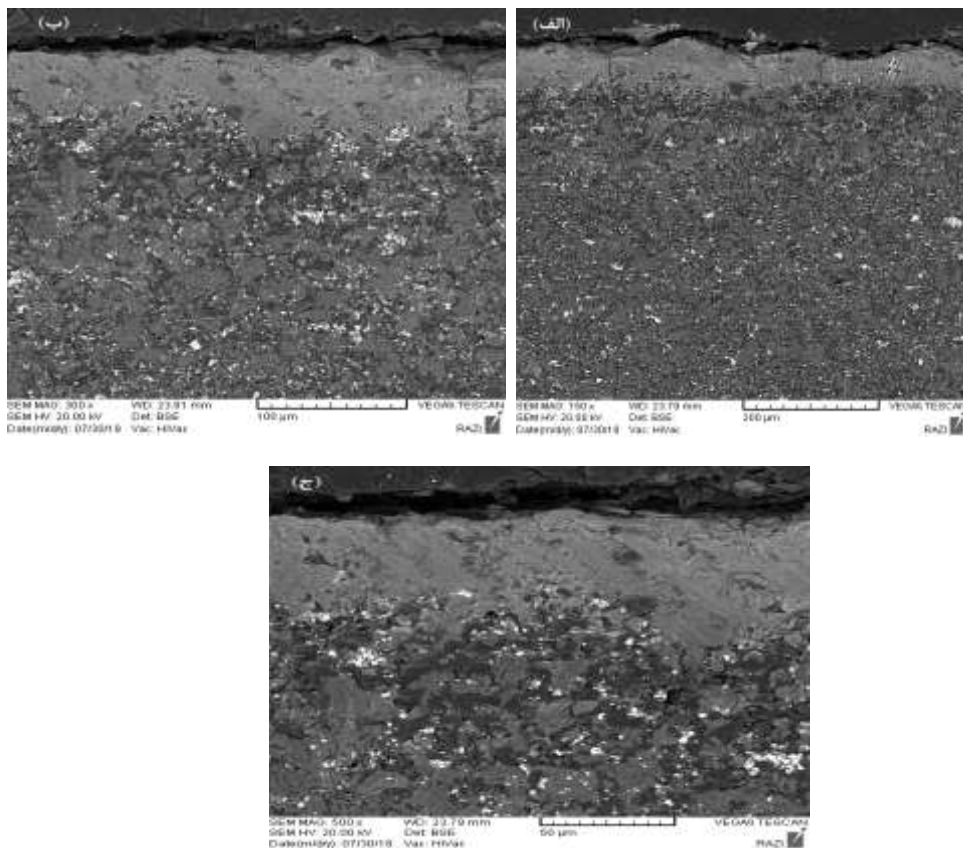
شکل ۳-۲۲- آنالیز EDS نمونه ۲۰ ساعت در معرض خوردگی

جدول ۳-۱۱- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۲۰ ساعت در معرض خوردگی

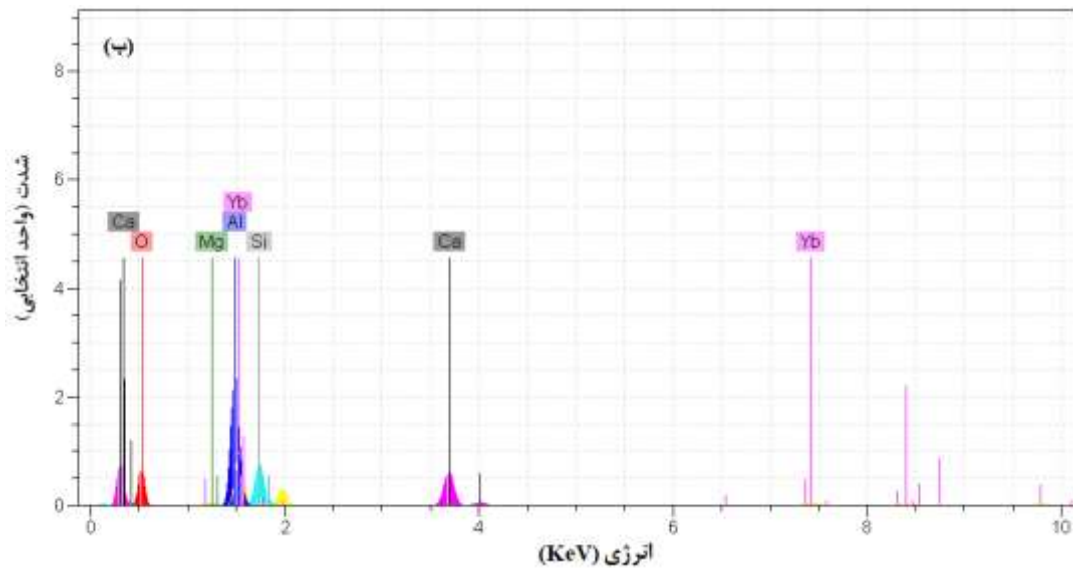
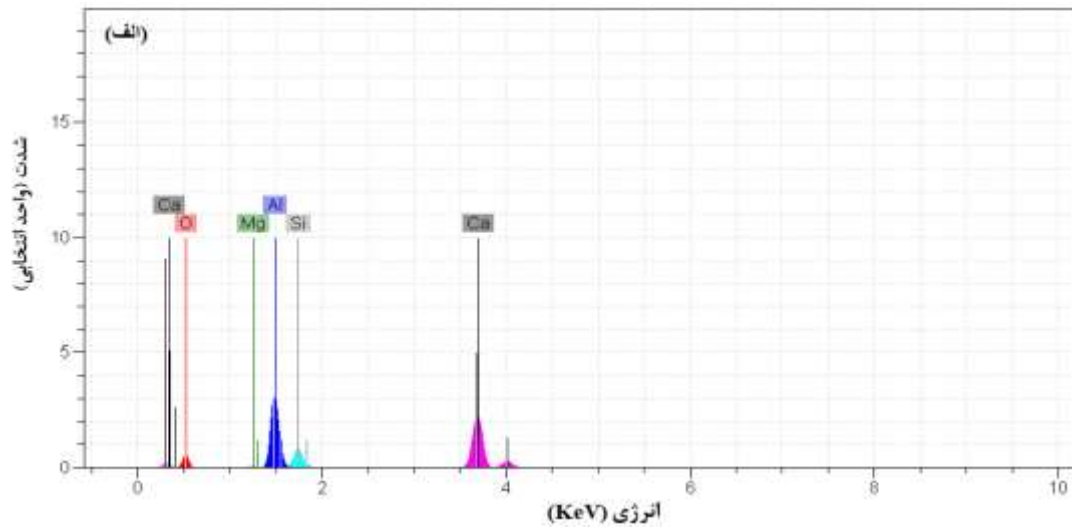
درصد اتمی (At.%)	درصد وزنی (Wt.%)	عنصر
۷۲/۱۸	۲۷/۶۸	O
۰/۰۱	۰/۰۰	Mg
۰/۰۰	۰/۰۰	Al
۷/۰۴	۴/۷۴	Si
۵/۷۹	۵/۵۵	Ca
۱۴/۹۸	۶۲/۰۵	Yb

با توجه به شکل ۳-۲۳ در می‌یابیم که خوردگی تنها در ۴۰ ساعت رخ داده است و در باقی نمونه‌ها در زمان‌های کمتر خوردگی مشاهده نمی‌شود. زمانی خوردگی صورت می‌گیرد که پوسته نفوذی خوردگی تشکیل شود. با توجه به شکل ۳-۱۷، شکل ۳-۱۹ و شکل ۳-۲۱ مشخص می‌شود که خوردگی در نمونه‌های ۴، ۱۲ و ۲۰ ساعت صورت نگرفته است زیرا درصد بسیار پایینی از ترکیب CMAS در سطح وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۳-۲۳ مشخص است، در نمونه‌ای که ۴۰ ساعت در معرض خوردگی

قرار داشته، پوسته نفوذی خوردگی تشکیل شده است. با مشاهده نتایج به وضوح مشخص می‌شود که درصد ترکیبات CMAS در ۴۰ ساعت افزایش داشته است. این امر نمایانگر این است که با گذشت زمان خوردگی، لایه اکسیدی ایجاد شده در حال رشد است. با هدف بررسی بهتر خوردگی در ۴۰ ساعت، یکبار آنالیز EDS در لایه اکسیدی تشکیل شده (شکل ۳-۲۴ (الف)) و بار دیگر روی فصل مشترک پوشش و لایه اکسیدی (شکل ۳-۲۴ (ب)) صورت گرفت. درصد اتمی و وزنی حاصل از خوردگی داغ نمونه در ۴۰ ساعت برای لایه اکسیدی و فصل مشترک به ترتیب در جدول ۳-۱۲ و جدول ۳-۱۳ ارائه شده است. با توجه به جدول مشخص می‌شود که تنها Ca, Mg, Al, Si و O در لایه اکسیدی شناسایی شدند و اثری از Yb نیست. همان‌طور که از جدول عناصر موجود برای این دو ناحیه مشخص است، در فصل مشترک درصد عناصر کاهش یافته ولی با توجه به ضخامت لایه اکسیدی همچنان پوشش مونوسیلیکات ایتربییم وجود دارد.



شکل ۳-۲۳- نمونه خوردگی در ۴۰ ساعت با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰ برابر، (ب) ۳۰۰ برابر و (ج) ۵۰۰ برابر



شکل ۳-۲۴- آنالیز EDS نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی. (الف) لایه اکسیدی و (ب) فصل مشترک لایه اکسیدی



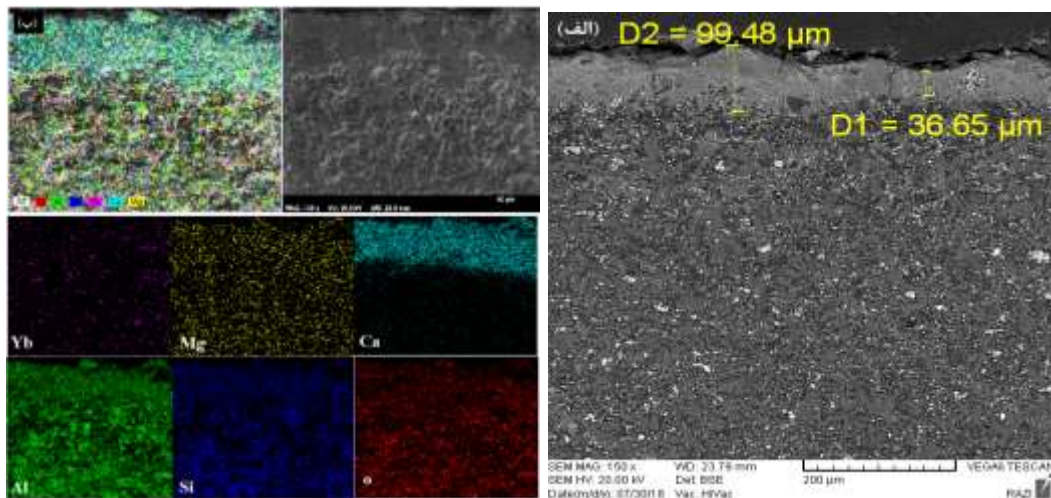
جدول ۳-۱۲- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی

درصد اتمی (At.%)	درصد وزنی (Wt.%)	عنصر
۶۲/۰۲	۴۵/۴۶	O
۰/۵۸	۰/۶۴	Mg
۱۹/۳۹	۲۳/۹۷	Al
۵/۷۱	۷/۳۵	Si
۱۲/۳۰	۲۲/۵۹	Ca

جدول ۳-۱۳- درصد وزنی و اتمی مربوط به آنالیز EDS فصل مشترک و لایه اکسیدی نمونه ۴۰ ساعت در معرض خوردگی

عنصر	درصد وزنی (Wt.%)	درصد اتمی (At.%)
O	۶۱/۸۳	۷۶/۸۴
Mg	۰/۲۲	۰/۱۸
Al	۱۸/۸۷	۱۳/۹۱
Si	۷/۴۵	۵/۲۸
Ca	۶/۴۳	۳/۱۹
Yb	۵/۱۹	۰/۶۰

ضخامت پوسته نفوذی در شکل ۳-۲۵ (الف) نشان داده شده است. در شکل ۳-۲۵ (ب) توزیع سطحی عناصر در این نمونه ارائه گردیده است.



شکل ۳-۲۵- (الف) ضخامت پوسته نفوذی تشکیل شده برای نمونه‌ای به مدت ۴۰ ساعت در دمای 1300°C در معرض CMAS قرار داشته است. (ب) توزیع سطحی عناصر در پوسته نفوذی خوردگی

پوسته‌شدن لایه اکسیدی در اثر تنش‌های حرارتی و یا تنش‌های ناشی از رشد لایه اکسیدی یکی از دلایل تخریب پوشش‌های سد محیطی می‌باشد. تخلیه مونوسیلیکات ایتربییم موجود در لایه فوقانی

یکی دیگر از عوامل شکست سیستم EBC است. برخلاف ژانگ و همکاران [۴۱]، که گزارش خوردگی در برابر CMAS را در ۲، ۱۲ و ۴۸ ساعت دادند، در این پژوهش تنها در ۴۰ ساعت پس از قرار گرفتن در معرض CMAS خوردگی اتفاق افتاد. علت این امر می تواند وجود مکان‌های مستعد خوردگی کم (حفرات، جاهای خالی و ...) در این تحقیق باشد. هرچند با گذر زمان و افزایش مدت قرار گیری در معرض CMAS و طولانی شدن چرخه خوردگی، این مکان‌ها به مرور ایجاد شده و سرانجام در ۴۰ ساعت نمونه دچار خوردگی می‌شود. با این وجود پیشبینی می‌شود که اگر قادر به انجام آزمون خوردگی داغ بر نمونه پوشش داده شده بودیم، میزان خوردگی به مراتب کمتر می‌شد و نیاز به مدت زمان بیشتری برای خورده شدن نمونه بود (حداقل ۱۰۰ ساعت).

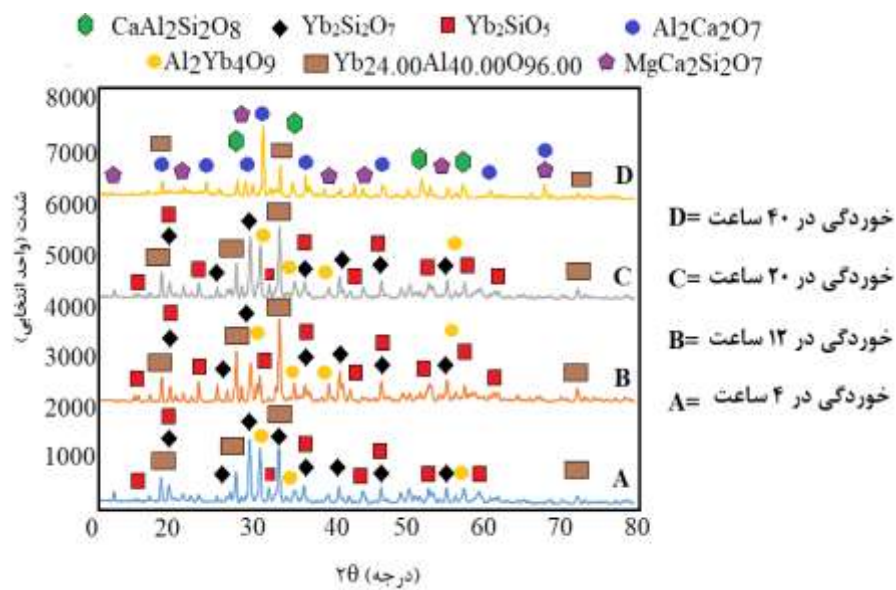
بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز EDS ساختارهای آپاتیتی رایج توسط Al، Ca، Yb و O به صورت اشباع ایجاد شده‌اند. همچنین هیچ لایه اکسیدی نفوذی بین پوشش EBC و زیرلایه ایجاد نشده است. در نتیجه می‌توان بیان کرد که پوشش EBC اعمال شده در این تحقیق توانسته با موفقیت مانع از خورده شدن زیرلایه سرامیکی SiC/C_f شود.

۳-۶- بررسی الگو XRD نمونه ها پس از خوردگی

در شکل ۳-۲۶ الگو XRD نمونه های ۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت پس از خوردگی داغ در دمای ۱۳۰۰ °C ارائه شده است. با توجه به شکل در می یابیم در الگو های A-C محصولات خوردگی چندانی مشاهده نمی شوند؛ پیک‌های مونوسیلیکات و دی سیلیکات ایتربیم شناسایی می شوند. همچنین پیک اصلی مربوط به ترکیب Yb-Al-O است. همانطور که در آنالیز EDS نشان داده شد، پیک Mg و ترکیبات آن در الگوهای A-C وجود ندارد. حضور پیک‌های مونوسیلیکات و دی سیلیکات ایتربیم موید نتایج آنالیز EDS است و نشان از عدم ایجاد ترکیبات خوردگی در سطح نمونه دارد.

برخلاف پیک‌های A-C، الگوی مربوط به نمونه ۴۰ ساعت خوردگی (پیک D) ترکیبات Al-Mg-Ca-Si را نشان می‌دهد. در این الگو پیک‌های مونوسیلیکات و دی سیلیکات ایتربیم مشاهده نمی شود، بلکه ترکیب $Al_2Ca_2O_7$ جایگزین ترکیب $Al_2Yb_4O_9$ شده است. از الگو D می توان دریافت که شدت

پیک مربوط به ترکیب Yb-Al-O کاهش یافته و در عوض شدت پیک $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7$ بیشتر شده است. در آنالیز EDS نیز نشان داده شد که پس از ۴۰ ساعت خوردگی هیچ ترکیبی از ایتربییم وجود ندارد. مقدار و شدت پیک $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7$ نشان از میزان بیشتر این ماده در ناحیه اکسیدی دارد؛ در آنالیز EDS (جدول ۱۲-۳) نیز نشان داده شده که مقدار Ca و Al به نسبت دیگر نمونه‌ها افزایش قابل توجهی پیدا کرده است و نشانگر ایجاد لایه اکسیدی حاصل از خوردگی داغ می باشد.



شکل ۳-۲۶- الگو XRD نمونه‌ها پس از خوردگی داغ در دمای 1300°C

فصل چهارم

نتیجه گیری

۱-۴ خلاصه نتایج

با هدف جلوگیری از خوردگی CMC ها در این تحقیق از پوشش سد محیطی (EBC) استفاده شد. به منظور ایجاد سیستم EBC ابتدا نیاز به زیرلایه سرامیکی بود. از این رو، زیرلایه سرامیکی SiC/C_f با استفاده از روش SPS ساخته شد. سپس پودرهای مورد نیاز برای استفاده در این پژوهش سنتز شدند. برای اینکه پودرهای سنتز شده قابل استفاده در تکنیک APS باشند تحت فرایند خشک کن پاششی قرار گرفتند تا اندازه ذراتشان به صورت کروی در بیاید و نیز در محدوده مورد نیاز APS قرار بگیرند. سپس سیستم پوشش سد محیطی به صورت دو لایه روی زیرلایه سرامیکی SiC/C_f اعمال گردید. رفتار خوردگی و خواص مکانیکی پوشش حاصل بررسی شد. در ادامه نتایج مهم این پژوهش به صورت خلاصه بیان می‌شوند:

- ۱- ساخت کامپوزیت SiC تقویت شده با فیبر کربن به منظور استفاده در زیرلایه پوشش. کامپوزیت سرامیکی حاصل دارای سختی $26/515 \text{ GPa}$ و مدول یانگ $176/38 \text{ GPa}$ بود.
- ۲- سنتز پودر مولایت. پودر مولایت سنتز شده بدون محصولات جانبی به دست آمد. پودر سنتز شده در این روش در دمای کمتر 1450°C تولید شد که نسبت به سایر منابع کمتر می‌باشد.
- ۳- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم. به عنوان لایه فوقانی در سیستم پوشش دهی سد حرارتی از Yb_2SiO_5 استفاده شد. این پودر با استفاده از واکنش حالت جامد سنتز گردید. به علت استفاده از نانو SiO_2 دمای سنتز 1350°C بود (50°C کمتر از مقادیر گزارش شده در منابع).
- ۴- پوشش دهی پودرهای سنتز شده توسط محقق با روش APS به عنوان پوشش EBC. پودرهای سنتز شده توسط فرایند APS به صورت دو لایه روی زیر لایه سرامیکی SiC/C_f پوشش داده شدند. در سطح پوشش هیچ گونه ترک عمودی مشاهده نشد. ضخامت لایه‌های پوشش داده شده نیز با منابع مطابقت خوبی داشت. سختی به دست آمده برای لایه اول پوشش (مولایت) برابر با $22/9 \text{ GPa}$ و مدول الاستیک آن برابر با $218/8 \text{ GPa}$ بود. همچنین سختی به دست آمده برای لایه دوم پوشش (مونوسیلیکات ایتربیم (Yb_2SiO_5)) برابر با $5/6 \text{ GPa}$ و مدول

الاستیک آن برابر با $101/8$ GPa بود.

۵- خوردگی داغ نمونه‌ها با اعمال عامل خورنده CMAS بررسی شد. در ۴ نمونه مورد بررسی ۴، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ ساعت، تنها نمونه‌ای که به مدت ۴۰ ساعت در دمای 1300°C در معرض عامل خورنده قرار گرفت، خوردگی مشاهده شد. میزان رشد لایه اکسیدی به گونه‌ای بود که خوردگی از لایه اول تجاوز نکرد و وارد لایه بعدی و زیرلایه کامپوزیتی نشد.

۲-۴ پیشنهادها

- ۱- استفاده از مواد کامپوزیتی با سختی بیشتر و خواص مشابه Yb_2SiO_5 به عنوان لایه فوقانی در سیستم EBC، موادی همچون کامپوزیت $\text{YSZ}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ با درصدهای مختلفی از YSZ .
- ۲- بررسی رسانایی حرارتی پوشش و نحوه انتقال حرارت کل سیستم.
- ۳- استفاده از روش‌های متداول‌تر و کم‌هزینه‌تر برای اعمال پوشش EBC.
- ۴- بررسی ثابت دی‌الکتریک پوشش با هدف کاربردهای نظامی.

- [1] N. L. Ahlborg and D. Zhu, "Calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 237, pp. 79-87, 2013.
- [2] J. Pourasad and N. Ehsani, "In-situ synthesis of SiC nanofibers for improving the oxidation resistance of graphite," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 14730-14737, 2016.
- [3] S. Rana and R. Figueiro, "Advanced composites in aerospace engineering," in *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, ed: Elsevier, 2016, pp. 1-15.
- [4] A. Mahmood, S. Muhl, L. E. Sansores, and E. Andrade, "Preparation of reactive magnetron sputtered SiC films by RF-RMS technique," *Superficies y vacío*, 1999.
- [5] V. Raman, O. Bahl, and U. Dhawan, "Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors," *Journal of materials science*, vol. 30, pp. 2686-2693, 1995.
- [6] Z.-H. Zhang, F.-C. Wang, J. Luo, S.-K. Lee, and L. Wang, "Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 2099-2103, 2010.
- [7] N. P. Bansal and J. Lamon, *Ceramic matrix composites: Materials, modeling and technology*: John Wiley & Sons, 2014.
- [8] K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal, *et al.*, "Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1299-1306, 2003.
- [9] Y. Chen, Y. Lu, Q. Ye, and Y. Wang, "A self-healing environmental barrier coating: TiSi₂-doped Y₂Si₂O₇/barium strontium aluminosilicate coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, pp. 436-440, 2016.
- [10] M. Appleby, D. Zhu, and G. Morscher, "Mechanical properties and real-time damage evaluations of environmental barrier coated SiC/SiC CMCs subjected to tensile loading under thermal gradients," *Surface and Coatings Technology*, vol. 284, pp. 318-326, 2015.
- [11] S. Ramasamy, S. N. Tewari, K. N. Lee, R. T. Bhatt, and D. S. Fox, "Mullite–gadolinium silicate environmental barrier coatings for melt infiltrated SiC/SiC composites," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 3578-3581, 2011.
- [12] F. Hengzhi, "Challenge and development trends to future aero-engine materials," *Journal of aeronautical materials*, vol. 18, pp. 52-61, 1998.
- [13] P. L. Berneburg and V. J. Krukonic, "Processing of carbon/carbon composites using supercritical fluid technology," ed: Google Patents, 1991.
- [14] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, pp. 3-28, 1993.
- [15] B. T. Richards and H. N. Wadley, "Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3069-3083, 2014.
- [16] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, P. Wan, J. Li, and J. Wang, "Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 189-202, 2016.
- [17] E. J. Opila, "Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1238-1.۲۰۰۳, ۲۴۸

- [18] P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, "Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide," *Carbon*, vol. 24, pp. 495-499, 1986.
- [19] K. N. Lee, R. A. Miller, and N. S. Jacobson, "New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 705-710, 1995.
- [20] X. Xinbo, L. Hejun, H. Jianfeng, L. Kezhi, B. Ruicheng, and S. Guolin, "Bioactive hydroxyapatite coating on carbon/carbon composite prepared by sonoelectrodeposition and alkaline-heat treatment," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 34, p. 1489, 2005.
- [21] K. N. Lee, D. S. Fox, and N. P. Bansal, "Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1705-1715, 2005.
- [22] K. N. Lee, "Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133, pp. 1-7, 2000.
- [23] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*: ASM international, 2004.
- [24] T. Ohji, "Environmental barrier coating on silicon nitride; challenges and critical issues," in *Proceedings of the 28th Int. Conf. & Exp. On Adv. Ceram. & Composites*, 2004.
- [25] D.-M. Zhu, R. S. Choi, R. C. Robinson, K. N. Lee, R. T. Bhatt, and R. A. Miller, "Advanced Environmental Barrier Coatings Development for Si-Based Ceramics," 2005.
- [26] S. Gu, S. Zhang, F. Liu, Y. Liang, and W. Li, "Microstructure and thermal shock performance of Y₂O₃/HfO₂ coating deposited on SiC coated C/C composite," *Applied Surface Science*, 2018.
- [27] L. R. Turcer, A. R. Krause, H. F. Garces, L. Zhang, and N. P. Padture, "Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, YAlO₃ and γ-Y₂Si₂O₇," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 3905-3913, 2018.
- [28] L. R. Turcer, A. R. Krause, H. F. Garces, L. Zhang, and N. P. Padture, "Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β-Yb₂Si₂O₇ and β-Sc₂Si₂O₇," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 3914-3924, 2018.
- [29] F.-J. Feng, B.-K. Jang, J. Y. Park, and K. S. Lee, "Effect of Yb₂Si₂O₅ addition on the physical and mechanical properties of sintered mullite ceramic as an environmental barrier coating material," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 15203-15208, 2016.
- [30] M. D. Nguyen, J. W. Bang, A. S. Bin, S.-R. Kim, Y. Kim, K. H. Hwang, *et al*., "Novel polymer-derived ceramic environmental barrier coating system for carbon steel in oxidizing environments," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 2001-2010, 2017.
- [31] P. Hernández-Rodríguez and E. López-Honorato, "Polymer derived SiC environmental barrier coatings with superwetting properties," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 11289-11295, 2017.
- [32] M. Tanaka, S. Kitaoka, M. Yoshida, O. Sakurada, M. Hasegawa, K. Nishioka, *et al.*, "Structural stabilization of EBC with thermal energy reflection at high temperatures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 4155-4161, 2017.
- [33] Z. S. Khan, B. Zou, W. Huang, X. Fan, L. Gu, X. Chen, *et al.*, "Synthesis and characterization of Yb and Er based monosilicate powders and durability of plasma sprayed Yb₂Si₂O₅ coatings on C/C-SiC composites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 177, pp. 184-189, 2012.
- [34] X. Hu, F. Xu, K. Li, G. Jin, Y. Xu, and X. Zhao, "Water vapor corrosion behavior and failure mechanism of plasma sprayed mullite/Lu₂Si₂O₇-Lu₂Si₂O₅ coatings," *Ceramics International*, 2018.

- [35] M. H. Lu, H. M. Xiang, Z. H. Feng, X. Y. Wang, and Y. C. Zhou, "Mechanical and Thermal Properties of Yb₂SiO₅: A Promising Material for T/EBC s Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 1404-1411, 2016.
- [36] Y. Xu, X. Hu, F. Xu, and K. Li, "Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 5847-5855, 2017.
- [37] S. B. Wang, Y. R. Lu, and Y. X. Chen, "Synthesis of Single-Phase β -Yb₂Si₂O₇ and Properties of Its Sintered Bulk," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12, pp. 1140-1147, 2015.
- [38] H. Wen, S. Dong, P. He, Z. Wang, H. Zhou, and X. Zhang, "Sol-gel synthesis and characterization of ytterbium silicate powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 4043-4046, 2007.
- [39] N. Eliaz, G. Shemesh, and R. Latanision, "Hot corrosion in gas turbine components," *Engineering failure analysis*, vol. 9, pp. 3.2.0.2, 43-1
- [40] T. Sidhu, S. Prakash, and R. Agrawal, "Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed NiCrBSi coatings on Ni-and Fe-based superalloys in Na₂SO₄-60% V₂O₅ environment at 900° C," *Acta materialia*, vol. 54, pp. 773-784, 2006.
- [41] B.-K. Jang, F.-J. Feng, K. Suzuta, H. Tanaka, Y. Matsushita, K.-S. Lee, *et al.*, "Corrosion behavior of volcanic ash and calcium magnesium aluminosilicate on Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 125, pp. 326-332, 2017.
- [42] N. Melendez and A. McDonald, "Thermal spray coatings in environmental barrier coatings," in *Future Development of Thermal Spray Coatings*, ed: Elsevier, 2015, pp. 231-240.
- [43] A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, and L. Berzina-Cimdina, "Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying—a review," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 11543-11551, 2017.
- [44] V. Francia, L. Martin, A. E. Bayly, and M. J. Simmons, "Agglomeration during spray drying: Airborne clusters or breakage at the walls?," *Chemical Engineering Science*, vol. 162, pp. 284-299, 2017.
- [45] K. Cal and K. Sollohub, "Spray drying technique. I: Hardware and process parameters," *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 99, pp. 575-586, 2010.
- [46] K. Jian, Z.-H. Chen, Q.-S. Ma, H.-F. Hu, and W.-W. Zheng, "Processing and properties of 2D-Cf/SiC composites incorporating SiC fillers," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 408, pp. 330-335, 2005.
- [47] J.-C. Bae, K.-Y. Cho, D.-H. Yoon, S.-S. Baek, J.-K. Park, J.-I. Kim, *et al.*, "Highly efficient densification of carbon fiber-reinforced SiC-matrix composites by melting infiltration and pyrolysis using polycarbosilane," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 5623-5629, 2013.
- [48] W. Krenkel, "Carbon fibre reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC)," in *Handbook of ceramic composites*, ed: Springer, 2005, pp. 117-148.
- [49] K. Jian, Z.-H. Chen, Q.-S. Ma, and W.-W. Zheng, "Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of Cf/SiC composites using polycarbosilane," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 390, pp. 154-158, 2005.
- [50] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Y. C. Boey, "Anisotropic Grain Growth in Mullite Powders as a Result of High-energy Ball Milling," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 4055-4058, 2007.
- [51] M. Schmücker, H. Schneider, and K. MacKenzie, "Mechanical amorphization of mullite and thermal recrystallization," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 226, pp. 99-104, 1998.
- [52] K. N. Lee, "Protective coatings for gas turbines," vol. 4, ed: Section, 2006.

Abstract

Ceramic matrix composites (CMCs) are promising candidates for use as hot sections of gas turbine engines owing to their superior high-temperature mechanical properties, excellent oxidation/thermal shock resistances and high chemical compatibility. A protective silica layer can form on the surface of these materials by reacting with oxygen at high temperatures. However, in combustion environments, the silica layer on the surface reacts with water vapor and causes corrosion and weight loss. As a result of this reaction environmental sustainability of ceramic decreases. To solve this problem, an environmental barrier coating (EBC) is suggested to protect the CMC. CMC protection against recession caused by water vapor and hot corrosion is essential that achieved using EBC coating. This type of coating is composed of multi-protective layer, each of which is responsible for a special task.

In this study, two layer environmental barrier coating (EBC) applied on SiC/C_f substrate. Initially, according to the available facilities in Iran, a sample of SiC/C_f was made using the SPS method, and then the required powders for different coating layers was synthesized by the researcher. Finally, the coating was applied by the APS technique. The results of the synthesized powders used in coating were presented. The microstructure of the two-layer coating was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. Some mechanical properties of the coating, including hardness and Young's modulus, were investigated. By applying CMAS as a corrosive agent, rate of corrosion at 1300 °C was investigated for different times. The values of hardness are found to be 22.9 and 5.6 GPa for first and second layer of coating, respectively.

Key-words: Environmental barrier coatings (EBC), SiC/C_f, Ytterbium Monosilicate, Corrosion, Synthesis and Spray Dry.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemical and Materials Engineering
M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

**Investigation of the multilayer functional environmental
barrier coating properties on silicon carbide substrate (SiC)**

By: Ali Abedi Niaie

Supervisor:

Dr. Majid Mohammadi

Advisor:

Dr. Maryam Shojaie Baha Abad

September 2018