

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب

تولید پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روش رسوبدهی  
پلاسمای الکترولیتی کاتدی و بررسی رفتار مکانیکی و خوردگی داغ آن

نگارنده: نعیمه گرشاسبی

استاد راهنما:

دکتر مجید محمدی

استاد مشاور:

دکتر منصور بزرگ

بهمن ۹۸

تقدیرم به

پدر ، مادر

احسان و امینه عزیزم

ارزشمندترین هدیه‌های خداوند

## اول سخن

سپاس و ستایش ابتدا و انتهای وجود را، مهربان پروردگاری که نامهایش پاک، نعمتهایش سرشار و احسانش وافر است.

اینک که تدوین پایان نامه به پایان رسیده بر خود لازم می دانم، مراتب سپاسگزاری از استاد راهنمای گرامی، جناب آقای دکتر محمدی را اعلام نمایم، چراکه بدون راهنمایی های ایشان تأمین این پایان نامه بسیار مشکل می نمود. همچنین از جناب آقای دکتر بزرگ به دلیل مشاوره های ارزشمندشان متشکرم.

از اساتید محترم داور، جناب آقای دکتر حاجیان و جناب آقای دکتر کریمی که زحمت مطالعه و تصحیح این پایان نامه را به عهده داشتند، سپاسگزارم.

در نهایت قدردان تمامی دوستانی که با حضور همیشگی و کلام شیرینشان مایه دلگرمی من بوده اند، خواهم بود.

## تعهدنامه

این جانب **نعیمه گرشاسبی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد مرکب دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه « تولید پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی و بررسی رفتار مکانیکی و خوردگی داغ آن » تحت راهنمایی جناب آقای دکتر مجید محمدی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط این‌جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 بانام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته‌شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

## چکیده

با گسترش جمعیت و افزایش تقاضا برای مصرف انرژی، نیاز به سیستم‌هایی با مصرف انرژی پایین‌تر و بازدهی بالاتر، بیشتر از گذشته احساس می‌شود. توربین‌های گازی و موتورهای احتراق یکی از این سیستم‌ها به شمار می‌رود. اعمال پوشش‌های سد حرارتی روی اجزای احتراقی سبب افزایش بازدهی و کاهش مصرف سوخت و انرژی می‌شود، زیرا با افت دما در این پوشش‌ها می‌توان دمای احتراق را افزایش داد. این پوشش‌ها با خاصیت هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا، خواص حرارتی و شوک پذیری مناسب از تخریب اجزا در دمای بالای کاری محافظت کرده و افزایش طول عمر آن‌ها را سبب می‌شوند. مسئله‌ی مهم یافتن بهینه‌ترین حالت پوشش از لحاظ برآیند خواص است. هدف از انجام این پژوهش بهبود برخی خواص پوشش‌های سد حرارتی بوده است. به این منظور پوشش لانتانیم سرات کامپوزیت شده با نانو ذرات آلومینا به روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی روی زیرلایه فولاد زنگ نزن سری 316L ایجاد شد. پوشش لانتانیم سرات در ۳ درصد وزنی مختلف از نانوذرات آلومینا (۵، ۱۰ و ۱۵) تولید شدند. آزمون خوردگی داغ نمونه‌های پوشش داده‌شده در حضور نمک مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  و در دمای ۷۵۰ درجه به صورت کیفی انجام شد. ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی (FE-SEM) و ترکیبات فازی آن‌ها پیش و پس از خوردگی داغ با آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد و نتایج آن مورد بحث و بررسی قرار گرفت. سختی سطوح با آزمون میکرو سختی سنجی نانو فرورونده (Nano-Indatation) تعیین شد و تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی نتایج به دست آمده از آزمون‌ها نشان داد که پوشش‌های تولیدشده به روش CPED از ساختار مناسبی برای کاربرد پوشش‌های سد حرارتی برخوردارند. با این روش پوشش‌هایی با تخلخل و چسبندگی بسیار مناسب ایجاد شد. همچنین با افزایش مقادیر نانوذرات آلومینا در پوشش کامپوزیتی، همان‌طور که انتظار می‌رفت سختی پوشش‌ها کاهش و چقرمگی آن افزایش یافت. اما مقاومت به خوردگی داغ این پوشش‌ها به دلیل انتخاب نامناسب زیرلایه در حد انتظار نبود.

**واژه‌های کلیدی:** توربین گازی، پوشش سد حرارتی، هدایت حرارتی، انبساط حرارتی، لانتانیم سرات،

آلومینا، پلاسمای الکترولیتی کاتدی، چقرمگی.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول : مقدمه .....
۱-۱	۱-۱- پیشگفتار.....
۲	۱-۲- بیان مساله.....
۳	۱-۳- اهداف پایان نامه.....
۳	۱-۴- پیوستگی تحقیق با مطالعات پیشین.....
۵	فصل دوم : مروری بر اطلاعات پایه و تحقیقات پیشین.....
۶	۲-۱- مقدمه.....
۶	۲-۲- پوشش‌های سد حرارتی.....
۶	۲-۲-۱- ضرورت تولید پوشش‌های سد حرارتی.....
۶	۲-۲-۲- تاریخچه‌ی استفاده‌ی TBCs.....
۷	۲-۲-۳- ساختمان کلی و مکانیزم حفاظتی TBCs.....
۸	۲-۲-۴- انتخاب پوشش سد حرارتی مناسب.....
۸	۲-۲-۴-۱- ویژگی‌های مطلوب پوشش سد حرارتی.....
۹	۲-۲-۴-۲- مواد کاربردی در تولید TBCs.....
۱۱	۲-۲-۵- فرایندهای تولید پوشش‌های سد حرارتی.....
۱۲	۲-۲-۶- پوشش‌های سد حرارتی پیشرفته.....
۱۳	۲-۳- رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی.....
۱۵	۲-۳-۱- تجهیزات فرایند CPED.....
۱۶	۲-۳-۲- مراحل فرایند CPED.....
۲۰	۲-۴- مروری بر پیشینه‌ی پژوهش.....
۴۹	فصل سوم: مواد اولیه، مراحل فرایند و آنالیزها.....
۵۰	۳-۱- مقدمه.....
۵۰	۳-۲- مواد اولیه و کمیت‌های هریک.....
۵۰	۳-۲-۱- نمونه‌ها و آماده‌سازی آن.....
۵۱	۳-۲-۲- نام‌گذاری نمونه‌ها.....
۵۱	۳-۲-۳- ترکیبات محلول الکترولیت و ساخت آن.....
۵۲	۳-۲-۴- مواد اولیه.....
۵۳	۳-۳- تجهیزات فرایند.....
۵۴	۳-۴- مراحل پوشش دهی.....
۵۶	۳-۵- بررسی خواص پوشش‌ها.....
۵۶	۳-۵-۱- آماده‌سازی جهت آنالیز.....
۵۷	۳-۵-۲- آزمون پراش اشعه ایکس (XRD).....
۵۷	۳-۵-۳- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی (FE-SEM).....

۵۸	.....(Nano-Indatation) آزمون مکانیکی میکروسختی سنجی نانوفروورونده
۵۸	.....آزمون خوردگی داغ (Hot-Corrosion) به صورت کیفی
۵۸	.....تهیه محلول خوردگی داغ
۵۸	.....مراحل آزمون خوردگی داغ
۶۱	..... فصل چهارم : نتایج آزمون‌ها و بحث پیرامون آن
۶۲	.....۴-۱- مقدمه
۶۲	.....۴-۲- بررسی پارامترهای فرایند
۶۵	.....۴-۳- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تحلیل آن
۶۵	.....۴-۳-۱- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها قبل از خوردگی داغ
۶۷	.....۴-۳-۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها پس از خوردگی داغ
۶۹	.....۴-۴- بررسی نتایج آزمون (FE-SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی
۷۰	.....۴-۴-۱- مورفولوژی پوشش‌ها قبل از خوردگی داغ
۸۷	.....۴-۴-۲- مورفولوژی پوشش‌ها پس از خوردگی داغ
۹۸	.....۴-۵- بررسی خواص مکانیکی حاصل از نتایج آنالیز(Nano-Indatation)
۱۰۰	.....۴-۶- بررسی نتایج آزمون خوردگی داغ
۱۰۳	..... فصل پنجم : نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۰۴	.....۵-۱- نتیجه‌گیری
۱۰۵	.....۵-۲- پیشنهادات
۱۰۷	.....مراجع
۱۱۴	..... Abstract



## فهرست اشکال

- شکل ۲-۱) ساختمان کلی پوشش های سد حرارتی [۵]. ۷
- شکل ۲-۲) شماتیک تجهیزات فرایند CPED [۷]. ۱۶
- شکل ۲-۳) نمودار جریان - ولتاژ فرایند CPED [۷]. ۱۷
- شکل ۲-۴) تصاویر SEM از ریزساختار سطوح پوشش در pH های متفاوت الکترولیت [۲۳]. ۲۲
- شکل ۲-۵) دستگاه CPED به کاررفته برای تولید پوشش سد حرارتی  $La_2Zr_2O_7$  با ذرات پلاتین [۹]. ۲۶
- شکل ۲-۶) تصاویر SEM از سطوح پوشش ها  $La_2Zr_2O_7/Pt$  در غلظت های مختلف [۹]. ۲۸
- شکل ۲-۷) تصاویر SEM از مقاطع عرضی پوشش ها  $La_2Zr_2O_7/Pt$  در غلظت های مختلف [۹]. ۲۹
- شکل ۲-۸) تصاویر SEM از سطوح پوشش ها  $La_2Zr_2O_7/Pt$  پس از اکسیداسیون سیکلی [۹]. ۳۰
- شکل ۲-۹) تصاویر SEM از سطوح آزاد و مقاطع عرضی پوشش ها  $La_2Zr_2O_7/Pt$  پس از اکسیداسیون سیکلی [۹]. ۳۱
- شکل ۲-۱۰) مورفولوژی سطح پوشش ها پس از خوردگی داغ [۱۰]. ۳۷
- شکل ۲-۱۱) مورفولوژی پوشش ها پس از تولید [۱۰]. ۳۸
- شکل ۲-۱۲) مکانیزم های چقرمه سازی با تقویت کننده های CNT و  $ZrO_2$  [۳۲]. ۴۱
- شکل ۲-۱۳) مراحل مختلف فرایند پوشش دهی CPED روی کاتد [۲۵]. ۴۳
- شکل ۲-۱۴) نمودار تغییرات ولتاژ و دانسیته جریان با زمان [۲۵]. ۴۴
- شکل ۳-۱) سطح آماده شده ی نمونه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L جهت پوشش دهی. ۵۰
- شکل ۳-۲) تجهیزات فرایند CPED در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۵۳
- شکل ۳-۳) تصویر پلاسمای آبی رنگ تشکیل شده در فرایند CPED. ۵۵
- شکل ۳-۴) نمونه ی آماده سازی شده جهت انجام آنالیز FE-SEM. ۵۶
- شکل ۳-۵) تجهیزات به کاررفته در آزمون خوردگی داغ. ۵۹
- شکل ۴-۱) نمونه ی آزمایشی با پوشش ناقص در حالت نامطلوب نگهدارنده ها. ۶۳
- شکل ۴-۲) نمونه ی آزمایشی با پوشش کامل و یکنواخت در حالت مطلوب نگهدارنده ها. ۶۳
- شکل ۴-۳) نتایج آزمون XRD نمونه های پوشش داده شده پیش از خوردگی داغ. ۶۷

- شکل ۴-۴) نتایج آزمون XRD نمونه‌های پوشش داده‌شده پس از خوردگی داغ. ۶۹
- شکل ۴-۵) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها پیش از خوردگی داغ. ۷۱
- شکل ۴-۶ الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش A. ۷۳
- شکل ۴-۶ ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش B. ۷۴
- شکل ۴-۶ پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش C. ۷۵
- شکل ۴-۶ ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش D. ۷۶
- شکل ۴-۷) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی مقاطع عرضی پوشش‌های کامپوزیتی پیش از خوردگی داغ. ۷۷
- شکل ۴-۸ الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش A. ۸۰
- شکل ۴-۸ ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش B. ۸۲
- شکل ۴-۸ پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش C. ۸۴
- شکل ۴-۸ ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش D. ۸۶
- شکل ۴-۹) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها پس از خوردگی داغ. ۸۸
- شکل ۴-۱۰ الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش a. ۹۱
- شکل ۴-۱۰ ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش b. ۹۳
- شکل ۴-۱۰ پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش c. ۹۵
- شکل ۴-۱۰ ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش d. ۹۷
- شکل ۴-۱۵) نمودار نیرو-جابجایی پوشش‌ها در آزمون Nano-Indentation. ۹۹
- شکل ۴-۱۲) تصویر پوشش کنده‌شده در اثر خوردگی داغ. ۱۰۰

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲) مشخصات فرایند پوشش دهی آلومینا روی IN718 به روش CPED [۷] ..... ۲۱
- جدول ۲-۲) پارامترهای تولید پوشش کامپوزیتی سد حرارتی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  به روش CPED [۹] ..... ۲۷
- جدول ۳-۲) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای تولید لایه میانی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$  به روش CPED [۳] ..... ۳۳
- جدول ۴-۲) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای تولید  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Pt}$  به روش CPED [۳] ..... ۳۳
- جدول ۵-۲) پارامترهای فرایند تولید پوشش‌های دولایه به روش CPED [۳۱] ..... ۳۶
- جدول ۶-۲) مشخصات فرایند پوشش دهی کامپوزیت  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  روی  $\text{Al-12Si}$  به روش CPED [۲۴] ..... ۳۹
- جدول ۷-۲) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای فرایند CPED [۲۵] ..... ۴۲
- جدول ۸-۲) مروری بر پژوهش‌ها و مطالعات پیشین ..... ۴۶
- جدول ۱-۳) ترکیبات شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L ..... ۵۱
- جدول ۲-۳) ترکیبات الکترولیت جهت تولید پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  به روش CPED ..... ۵۲
- جدول ۳-۳) مشخصات مواد اولیه‌ی فرایند CPED ..... ۵۲
- جدول ۱-۴) مقادیر جریان و ولتاژ پوشش دهی CPED برای ترکیبات مختلف الکترولیت. .... ۶۴
- جدول ۲-۴) نتایج آزمون Nano-Indatation پوشش‌های تولیدشده به روش CPED ..... ۹۸

فصل اول : مقدمه

## ۱-۱- پیشگفتار

این پایان‌نامه دارای پنج فصل است. در فصل پیش رو به توضیح مختصری از چیستی، چرایی و چگونگی انجام مطالعه پرداخته می‌شود. در فصل دوم اصول پایه و مفاهیم اولیه‌ی مرتبط با موضوع که دانستن آن لازم است، ارائه و در ادامه‌ی فصل نتایج مطالعات محققان راستای موضوع پایان‌نامه، بررسی می‌شود. مواد، روش تحقیق و آنالیزهای سنجش در فصل سوم و نتایج حاصل از آزمون‌ها در فصل چهارم توضیح داده خواهد شد. در فصل پنجم و پایانی نتیجه‌گیری و پیشنهادات ارائه می‌گردد.

## ۱-۲- بیان مساله

امروزه به دلیل افزایش تقاضای مصرف انرژی، محققان علوم مختلف به دنبال تولید محصولاتی با مصرف انرژی کمتر و بازدهی بیشتر هستند. توربین‌های گازی و موتورهای جت که در صنایع مختلف مانند صنایع تولید انرژی کاربرد گسترده‌ای دارند، از جمله مهم‌ترین این موارد به شمار می‌روند. برای افزایش بازدهی حرارتی موتور توربین‌های گازی صنعتی و هواپیماها، به شدت موردنیاز است که دمای احتراق موتور افزایش یابد. اجزای اصلی موتورهای احتراق عمدتاً از سوپرآلیاژهای فلزی ساخته شده‌اند، زیرا این مواد از خواص مکانیکی بسیار مناسبی جهت این امر بهره برده‌اند، اما از لحاظ حرارتی خواص قابل قبولی ندارند. انجماد جهت‌دار، تک کریستالی ساختن آلیاژ و به‌کارگیری سیستم خنک کاری راهکارهای اصولی و پایه‌ای است که جهت افزایش کارایی این اجزا در دمای بالا به کار گرفته شده است. تکمیل‌کننده‌ترین راهکار، استفاده از پوشش مناسب سرامیکی به نام پوشش‌های سد حرارتی<sup>۱</sup> بوده است. در چند دهه‌ی اخیر رویکردهای مختلفی برای بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های سرامیکی گزارش شده است. یکی از این روش‌ها تولید ساختارهای جدید کامپوزیتی بوده است، که بتواند بهترین خواص حرارتی و مکانیکی را در دماهای بالا از خود نشان دهد. این تحقیق جهت گسترش اطلاعات در این قسمت گام برداشته است.

---

۱. Thermal Barrier Coatings : TBCs

### ۳-۱- اهداف پایان نامه

در این مطالعه سعی بر آن بوده است که با به کارگیری روش نوین CPED (رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی) پوشش نانوکامپوزیتی سرامیکی لانتانیم با نانوذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا تولید گردد. هدف از انجام این تحقیق توسعه‌ی روش‌های ساخت پوشش‌های سد حرارتی و به کارگیری مواد جدید با کمترین امکانات و هزینه و دریافت بهترین نتایج و کارکرد بوده است.

### ۴-۱- پیوستگی تحقیق با مطالعات پیشین

تاکنون روش‌ها و مواد متنوعی برای تولید پوشش‌های سد حرارتی به کار گرفته شده است که هر یک دارای نقاط مثبت و منفی هستند. مطالعات و مقالات مستخرج زیادی را نیز در زمینه‌ی پوشش‌های سد حرارتی می‌توان یافت. یکی از روش‌های تولید پوشش‌های سد حرارتی که در چندین سال اخیر توسعه یافته، روش CPED است. محققان با به کارگیری این روش به نتایج مطلوبی دست یافتند که در ادامه به طور مختصر بیان می‌شود.

به دلیل دمای بالا و میکرو زبری که در این روش بر روی سطح به وجود می‌آید، چسبندگی پوشش بسیار زیاد می‌باشد. در این روش انواع پوشش‌های اکسیدی، نیتریدی، کربونیتریدی و کامپوزیتی را به دلیل گستردگی انتخاب محلول الکترولیت می‌توان تولید نمود. پوشش دهی به این روش از سرعت رسوب‌دهی بالایی برخوردار است. این روش دوستار طبیعت است و نیازی به محلول‌های الکترولیت خطرناک نیست. در مقایسه با روش‌های معمول، استفاده از آن برای تولید پوشش‌های حرارتی دارای مزایای متعددی از قبیل: پایداری حرارتی- مکانیکی خوب پوشش، یکنواختی پوشش در هندسه‌های پیچیده و داشتن صرفه‌ی اقتصادی است. با توجه به خواص خوب پوشش‌های تولید شده به روش الکترولیتیک این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم پوشش دهی باشد. این مطالعه نیز در ادامه‌ی مطالعات قبلی جهت

حصول اطلاعات پایه در زمینه‌ی به‌کارگیری روش CPED بوده است، زیرا با توجه به جدید بودن روش، مطالعات گسترده‌ای در این زمینه تاکنون صورت نگرفته و کاستی‌های بسیاری در این زمینه دیده می‌شود.

## فصل دوم : مروری بر اطلاعات پایه و تحقیقات پیشین



## ۱-۲- مقدمه

مطالب این فصل از پایان نامه در دو بخش کلی توضیح داده می شود. در بخش ابتدایی برخی اطلاعات پایه، به منظور آشنایی بیشتر ارائه می گردد و در بخش انتهایی مطالعات محققان پیشین که به عنوان منبع مورد استفاده قرار گرفته است، شرح داده می شود.

## ۲-۲- پوشش های سد حرارتی<sup>۱</sup>

### ۱-۲-۲- ضرورت تولید پوشش های سد حرارتی

هرگونه توسعه در جهت بهینه سازی محصولات که منجر به کاهش مصرف سوخت شود و بازدهی را افزایش دهد، موجب صرفه جویی در اقتصاد خواهد شد [۱]. امروزه به دلیل گسترش جمعیت و در نتیجه افزایش تقاضای مصرف انرژی، محققان علوم مختلف به تولید و بهبود محصولاتی با مصرف سوخت و انرژی کمتر و در عین حال طول عمر و بازدهی بیشتر که مقرون به صرفه تر است، تمایل پیدا کرده اند. توربین های گازی و موتورهای جت که در صنایع مختلف مانند صنایع تولید انرژی کاربرد گسترده ای دارند، از جمله مهم ترین این موارد به شمار می روند [۲]. برای افزایش بازدهی حرارتی موتور توربین های گازی صنعتی و هواپیماها، نیاز است که دمای احتراق موتور تا حد امکان افزایش یابد [۳]. با این حال، در حین کار به طور جدی اکسیداسیون در دمای بالا رخ می دهد و موجب کاهش قابل توجهی در خواص مکانیکی سوپراآلیاژها می شود [۳]. یکی از مهم ترین عوامل افزایش راندمان کاری توربین های گازی، موتورهای جت و خودروهای دیزلی، استفاده از پوشش های سد حرارتی است [۱].

### ۲-۲-۲- تاریخچه ی استفاده ی TBCs

---

۱. Thermal Barrier Coatings :TBCs

آغاز به کارگیری طرح استفاده از سرامیک‌های مختلف به عنوان پوشش‌های سد حرارتی به اوایل سال ۱۹۶۰ میلادی برمی‌گردد که در ناسا و مرکز تحقیقات نیروی هوایی آمریکا صورت گرفت. از جمله موادی که در این زمینه به کار رفتند، می‌توان  $ZrTiO_4$ ،  $ZrSiO_4$ ،  $MgAl_2O_3$ ،  $CaTiO_3$ ،  $Ca_2SiO_4$  و مولایت را نام برد که همگی به سرعت با مواد جدید جایگزین شدند [۴].

### ۲-۲-۳- ساختمان کلی و مکانیزم حفاظتی TBCs

پوشش‌های سد حرارتی پوشش‌هایی هستند که با کاهش انتقال گرما از گاز داغ به سطح فلز زیر لایه، عمر زیرلایه را افزایش می‌دهند [۲] و در داغ‌ترین قسمت‌های توربین‌های گازی، استفاده می‌شوند. در چنین شرایطی، آنچه موجب کاهش دما در عبور از پوشش می‌شود، هدایت حرارتی پایین پوشش است. این پوشش‌ها، دمای زیرلایه را کاهش داده و با کاهش مصرف سوخت، افزایش قدرت موتور و پایداری اجزا، بازدهی در هر بخش سیستم موتورهای احتراق را افزایش می‌دهد. از این رو، همراه با سیستم خنک کاری داخلی زیرلایه ی سوپراآلیاژی، بهره‌گیری از پوشش‌های سد حرارتی نیز موجب کاهش چشم‌گیر دمای سطحی اجزای سوپراآلیاژی می‌شود [۳]. پوشش‌های سد حرارتی موجب کاهش دمای زیرلایه تا ۱۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌شود [۵].

TBCs عمدتاً از جنس سرامیک و در برابر حرارت مقاوم هستند و از زیرلایه ی فلزی در دماهای بسیار بالا محافظت می‌کنند. این پوشش‌ها با ضخامت حدود ۱۰۰-۵۰۰ میکرومتر اعمال می‌گردند که نسبتاً ضخیم به شمار می‌آیند [۶].

لایه‌ی رویی سرامیکی
لایه‌ی میانی فلزی
زیرلایه فلزی

شکل ۲-۱) ساختمان کلی پوشش‌های سد حرارتی [۵].

ساختمان کلی پوشش‌های سد حرارتی همان‌طور که در شکل ۲-۱ ارائه شده است، شامل چندلایه است. لایه‌ی رویی<sup>۱</sup> از جنس سرامیک و لایه‌ی زیرین<sup>۲</sup> فلز زمینه است. یک پوشش میانی<sup>۳</sup> فلزی (MCrAlY) نیز بین این دو لایه قرار می‌گیرد [۵]. عملکرد لایه میانی عمدتاً افزایش چسبندگی بین لایه‌ی سرامیکی و زیرلایه (سوپرآلیاژ پایه نیکل) است. لایه‌ی میانی از اکسیداسیون زیرلایه جلوگیری کرده و ضریب هدایت حرارتی زیرلایه و لایه‌ی سرامیکی را بهبود می‌بخشد [۷]. در هر حال در دماهای کاری بالا اکسیژن در لایه‌ی بالایی نفوذ کرده و ناخواسته در فصل مشترک لایه‌ی بالایی و میانی، لایه‌ی نازک اکسید گسترش‌یافته با حرارت<sup>۴</sup> شکل می‌گیرد. ضریب نفوذ اکسیژن در TGO پایین است و از اکسیداسیون بیشتر لایه‌ی میانی جلوگیری می‌کند. TGO عامل مهمی برای شکست پوسته‌ای پوشش‌های سد حرارتی است. اولاً رشد این لایه با افزایش حجم همراه است که منجر به تنش‌های فشاری (کمتر از یک گیگاپاسکال) می‌شود. ثانیاً در دمای بالای کاری عدم انطباق انبساط حرارتی TGO و لایه‌ی میانی، در TGO تنش‌های حرارتی ایجاد می‌کند. وقتی تنش حرارتی از حد بحرانی که تنش لازم برای گسترش ترک در TGO است، تجاوز کند در لایه‌ی TGO ترک ایجاد شده و پوسته‌پوسته می‌گردد. بنابراین، کلید افزایش عمر مفید TBC های فعلی، کاهش سرعت رشد TGO و بهبود خواص مکانیکی آن است [۳].

#### ۴-۲-۲- انتخاب پوشش سد حرارتی مناسب

#### ۴-۲-۴-۱- ویژگی‌های مطلوب پوشش سد حرارتی

عامل تعیین‌کننده در انتخاب یک پوشش مناسب، میزان حفاظت پوشش از زیرلایه در شرایط کاری محیطی است و اینکه تا چه حد از تخریب آن می‌تواند جلوگیری نماید. تخریب پوشش‌ها تحت تأثیر یکی

- 
۱. Top Coat
  ۲. Substrate
  ۳. Bond Coat
  ۴. Thermally Grown Oxide : TGO

از عوامل خوردگی داغ، شوک حرارتی، خزش، خستگی مکانیکی در حرارت بالا و سیکل‌های کم، خستگی در سیکل‌های زیاد و اکسیداسیون در دمای بالا رخ می‌دهد [۸]. در دمای بالا، تنش‌های حرارتی ناشی از عدم تطابق انبساط حرارتی یک عامل مهم در تخریب پوشش‌های سد حرارتی به شمار می‌رود [۹]. TBC ها معمولاً برای توربین‌هایی به کار گرفته می‌شوند که با سوخت کیفیت پایین و محیط‌های خورنده روبه‌رو هستند. سوخت‌های با کیفیت کم عمدتاً شامل وانادیم و گوگرد و سدیم هستند که می‌توانند نمک‌های خورنده  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  را شکل دهند [۱۰].

خواص مناسب برای کاربرد پوشش‌های سد حرارتی به صورت زیر است:

- ضریب انبساط حرارتی بالا (مطابقت با زیرلایه)،
- هدایت حرارتی پایین،
- نقطه‌ی ذوب بالا،
- سرعت تفجوشی<sup>۱</sup> پایین،
- مدول یانگ کم،
- پایداری فازی مناسب در دمای بالا [۱۱].

## ۲-۴-۲- مواد کاربردی در تولید TBCs

ناسا در ۱۹۶۰ میلادی زیرکونیا<sup>۱</sup>ی پایدارشده با ایتریا<sup>۲</sup> که در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین ضریب انبساط حرارتی<sup>۳</sup> ( $11 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) را در بین سرامیک‌های اکسیدی معمول (به جز MgO) دارد، پیشنهاد داد. این ضریب با متوسط ضریب انبساط حرارتی سوپر آلیاژهای پایه‌ی نیکل ( $17 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) که عمدتاً به‌عنوان زیرلایه‌ی پوشش‌های سد حرارتی استفاده می‌شود، بیشترین مطابقت را دارد. زیرکونیا پایدارشده با ایتریا<sup>۴</sup> یکی از رایج‌ترین مواد برای پوشش‌های سد حرارتی است که به‌عنوان عایق حرارتی در پوشش‌های فوقانی سرامیکی به‌منظور افزایش بازدهی توربین‌های گازی و موتورهای جت استفاده می‌شود [۱۲]. زیرکونیا در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ناپایدار است و دچار تغییرات فازی انبساطی شده و حفره و ترک‌هایی در پوشش ایجاد می‌نماید و درنهایت سبب پوسته‌ای<sup>۵</sup> شدن پوشش می‌شود [۱۳]. در نتیجه، خواص عایق حرارتی و مکانیکی آن افت پیدا می‌کند [۹]. برای حل این مسئله، پایدارسازی با  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  و  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{MgO}$  صورت می‌گیرد که در این میان YSZ بهترین کارایی را دارد. اما در برابر نمک‌های خورنده در دمای بالا مقاومت کمی دارد. بنابراین باید مواد جدیدتر را جایگزین نمود. ترکیب‌های جایگزین که یک یا دو خاصیت بهتر داشته باشند، در دسترس هستند اما ماده‌ی جدیدی که در حالت کلی قابل‌مقایسه با خواص YSZ باشد، کمیاب است [۱۳].

همچنین پوشش‌های MCrAlY به‌عنوان لایه میانی کاربرد دارند که از خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالای زیرلایه جلوگیری می‌کند و سبب افزایش چسبندگی لایه‌ی سرامیکی به زیرلایه می‌شود [۷]. (M) در این ترکیبات عناصری مانند نیکل، آهن و کبالت یا ترکیبی از آن‌ها است. آلومینیم (Al) و کروم (Cr) نیز با تشکیل یک‌لایه‌ی اکسیدی مقاوم و بسیار چسبنده مانع اکسید و خورده شدن بیشتر پوشش

---

۱.  $\text{ZrO}_2$

۲.  $\text{Y}_2\text{O}_3$

۳. Coefficient of thermal expansion : CTE

۴. Yttria Stabilized Zirconia : YSZ

۵. Spallation

می‌شوند. ایتريم (Y) نیز در این ترکیبات سبب چسبندگی بیشتر پوشش اکسیدی به سطح می‌شود [۱۲]. اخیراً مواد جدیدی مانند  $La_2Ce_2O_7$ ،  $La_2Zr_2O_7$  و  $LaTi_2Al_9O_{19}$  در ساخت TBCs به کار می‌روند [۳]. لانتانیم سرات ( $La_2Ce_2O_7$ ) با داشتن ضریب هدایت حرارتی بسیار پایین ( $0.52 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )، پایداری فازی خوب در دمای بالا و ضریب انبساط حرارتی خطی مناسب انتخاب خوبی برای پوشش‌های سد حرارتی است [۱۴].

### ۵-۲-۲- فرایندهای تولید پوشش‌های سد حرارتی

برای تولید پوشش‌هایی سد حرارتی روی مواد فلزی روش‌های متعددی مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. به این منظور باید از روش‌هایی بهره جست که در آن امکان اعمال انرژی مورد نیاز برای ذوب یا تبخیر ماده‌ی اولیه باشد. رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار<sup>۱</sup>، رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار با استفاده از پرتو الکترونی<sup>۲</sup>، سل-ژل، پاشش احتراقی سوخت اکسیژن با سرعت بالا<sup>۳</sup> و پاشش پلاسما در اتمسفر هوا<sup>۴</sup> از جمله روش‌های تولید پوشش سد حرارتی هستند. همگی این فرایندها قابلیت تولید انرژی بالا را دارا می‌باشند [۱۵]. CVD فرایند پرهزینه‌ای است و دمای بالای آن خواص نمونه‌ی مورد آزمایش را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷]. پوشش‌هایی که در روش EB-PVD تولید می‌شوند، نسبت به پوشش‌های تولیدشده به روش پاشش پلاسما در برابر خوردگی و اکسیداسیون مقاوم‌ترند و طول عمر بیشتری دارند [۱۲].

دو فرایند APS و EB-PVD بیشترین کاربرد را در صنعت دارند. ساختار پوشش‌ها در روش APS هم‌محور و لایه‌لایه و در EB-PVD ستونی است. پوشش‌های ستونی در برابر شوک حرارتی مقاوم‌تر عمل می‌کنند. در این پوشش‌ها ستون‌ها در برابر تنش‌های کششی شدید، از یکدیگر باز شده و کرنش‌های شدید

- 
۱. Chemical Vapor Deposition : CVD
  ۲. Electron Beam Physical Vapor Deposition : EB-PVD
  ۳. High Velocity Oxygen Fuel Coating : HVOF
  ۴. Atmospheric Plasma Spray : APS

را تحمل و از پوسته‌ای شدن پوشش سرامیکی جلوگیری می‌کنند [۱۶]. در روش پاشش پلاسما تقریباً امکان استفاده از هر ماده‌ای وجود دارد و نسبت به سایر روش‌ها مقرون به صرفه تر است. مواد اولیه که به شکل پودر هستند در یک سیستم تغذیه قرار گرفته و به کمک یک گاز حامل با سرعت زیاد به داخل شعله با دمای بسیار بالا تزریق می‌گردد. در یک زمان بسیار کوتاه، پودر ماده‌ی اولیه ذوب شده و به سمت زیرلایه با شتاب حرکت می‌کند [۱۷]. در روش پاشش پلاسما مقادیری از ماده‌ی اولیه به صورت جامد یا نیمه ذوب شده پوشش را تشکیل می‌دهند که می‌توان با تغییر برخی کمیت‌ها آن را به حداقل رساند [۱۸]. مواد ذوب شده در اثر انرژی جنبشی زیاد هنگام برخورد، روی زیرلایه پهن شده و با انتقال حرارت به اطراف و زیرلایه سریعاً سرد می‌شوند. به این ذرات پهن شده اسپلت<sup>۱</sup> می‌گویند که تعیین کننده‌ی خواص پوشش هستند [۱۹].

#### ۶-۲-۲- پوشش‌های سد حرارتی پیشرفته

پوشش‌های سد حرارتی جدید یا پیشرفته نسل جدیدی از پوشش‌های سد حرارتی هستند که با کارکرد در دماهای بالاتر و به تأخیر انداختن تخریب پوشش، سبب افزایش طول عمر پوشش می‌شوند. از سه طریق می‌توان به آن دست یافت:

- با استفاده از مواد جدید،
- تولید پوشش با ساختار جدید،
- تولید پوشش با ساختار نانو [۲۰].

---

۱. Splat

در چند دهه‌ی اخیر رویکردهای مختلفی برای بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های سرامیکی گزارش شده است. یکی از این راه‌ها تولید ساختارهای جدید کامپوزیتی بوده است [۹]. با کامپوزیت سازی مواد سرامیکی و ترکیب مزایای اجزا با یکدیگر می‌توان چقرمگی شکست و دوام مواد را افزایش داد [۳]. گزارش‌های اخیر نشان داده‌اند که با افزودن ذرات فلزی نجیب<sup>۱</sup> به پوشش‌های سرامیکی چقرمگی شکست بهبود یافته است، که منجر به بهبود پایداری در دمای بالا و خواص مکانیکی می‌شود [۹]. در حال حاضر رایج‌ترین ماده‌ی سرامیکی که به‌عنوان پوشش سد حرارتی کاربرد دارد، YSZ با هدایت حرارتی پایین و ضریب انبساط حرارتی بالا است [۹]. مواد با ساختار پیروکلر یا هگزا آلومینیت، خواص حرارتی بسیار خوبی دارد که مناسب پوشش‌های سد حرارتی و جایگزین مناسبی برای YSZ می‌باشند [۹، ۱۱]. پوشش‌های سد حرارتی جدید عمدتاً از پوشش‌های چندگانه به‌عنوان پوشش میانی ساخته شده‌اند که این امر سبب انطباق بهتر خواص حرارتی زیرلایه و لایه‌ی رویی می‌شود. این پوشش میانی مخلوطی از پوشش سرامیکی و پوشش میانی با شیب غلظتی خاص است که در این موارد با ایجاد حداقل ترک و جدایش بین لایه‌ها ناشی از کاهش تنش‌های حرارتی، استحکام و شوک پذیری حرارتی بهبود یافته است [۲۱]. کاهش اندازه‌ی ذرات نیز موجب بهبود برخی خواص مکانیکی می‌گردد. پوشش‌هایی دارای ساختار نانو هستند که اندازه‌ی ذرات آن‌ها حداقل در یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد [۲۲].

### ۳-۲- رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی

یکی دیگر از روش‌های تولید پوشش‌های سد حرارتی که در چندین سال اخیر توسعه یافته، روش الکترولیتیک پلاسمای<sup>۲</sup> است که اساس آن استفاده از انرژی ناشی از تخلیه الکتریکی<sup>۳</sup> می‌باشد [۷]. روش الکترولیتیک پلاسمای به‌منظور بهبود خواص سطحی برای فلزات نرم به کار می‌رود که در آن دمای محلول

---

۱. Noble

۲. Plasma Electrolytic Deposition : PED / Electrolytic Plasma Processing : EPP

۳. Discharge



پایین است. پوشش‌های سرامیکی با خاصیت دی‌الکتریک، مقاومت در برابر خوردگی و سایش خوب را می‌توان به کمک این روش با چسبندگی بالا روی زیرلایه‌های آلیاژی پایه‌ی Fe, Mg, Ti و Al تولید کرد. در روش الکترولیتیک پلاسما به دلیل دمای بالا و میکرو زبری که بر روی سطح به وجود می‌آید، چسبندگی پوشش بسیار زیاد می‌باشد [۲۳]. تحقیقات نشان داده است که پوشش‌های سرامیکی آلومینایی تولیدشده به روش PED، سختی و مقاومت سایشی بالاتری نسبت به پوشش‌های ساخته‌شده با استفاده از فرایندهای معمول مانند پاشش پلاسما و CVD دارد [۷]. در این روش انواع پوشش‌های اکسیدی، نیتریدی، کربونیتریدی و کامپوزیتی را به دلیل گستردگی انتخاب محلول الکترولیت می‌توان تولید نمود [۲۳]. پوشش‌های EPP در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم پوشش دهی در الکترولیت از سرعت رسوب‌دهی بالایی برخوردارند. ضخامت پوشش‌های تولیدی به این روش در محدوده‌ی نانومتر تا میکرومتر است. این روش دوستار طبیعت است و نیازی به محلول‌های الکترولیت خطرناک نیست [۲۳]. در مقایسه با روش‌های معمول، استفاده از PED برای تولید پوشش‌های حرارتی دارای مزایای متعددی از قبیل: پایداری حرارتی- مکانیکی خوب پوشش، یکنواختی پوشش در هندسه‌های پیچیده و داشتن صرفه‌ی اقتصادی است [۷]. با توجه به خواص خوب پوشش‌های تولیدشده به روش الکترولیتیک این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم پوشش دهی باشد [۲۳]. رسوب‌دهی به روش EPP، روش اصلاح الکتروشیمیایی سطح با پلاسما به صورت ترکیبی از الکترولیز و پلاسمای اتمسفری است [۲۴]. در این فرایند واکنش‌های مختلف شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی و حرارتی روی سطح فلز در یک سیستم الکترولیتی فلز- پلاسما رخ می‌دهد که خواص مختلفی برای سطح به ارمغان می‌آورد [۷، ۲۴]. این روش به دو صورت زیر انجام می‌گیرد

۱- آندی<sup>۱</sup>: اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی

---

۱. Plasma Electrolytic Oxidation : PEO

## ۲- کاتدی<sup>۱</sup>: رسوبدهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی

تاکنون اکثر مطالعات در زمینه رسوبدهی اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) صورت گرفته است [۲۴]، اما روش CPED در دهه‌ی اخیر توسعه یافته است که ترکیبی از روش الکترولیز کاتدی معمول و روش پلاسمای است [۹]. در مقایسه با روش‌های معمول رسوبدهی الکترولیتیک، ولتاژ بالاتری در این روش اعمال می‌گردد [۹]. در نتیجه روش رسوبدهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی (CPED) نیز روشی مؤثر در تولید پوشش‌های سرامیکی است [۲۴]. نکات ایمنی زیادی در این فرایند وجود ندارد. علاوه بر این، استفاده از این فرآیند اجازه می‌دهد تا پوشش‌هایی با ضخامت یکنواخت بر روی اجزایی با هندسه پیچیده سطح تولید گردد [۷]. این روش به دلیل سادگی تجهیزات، پایین بودن هزینه‌های عملیاتی و سرعت رسوبدهی بالا مقرون به صرفه است [۷، ۹]. روش CPED با انواع مواد به عنوان زیرلایه از جمله مواد فلزی، سیلیکون و کربنی سازگاری دارد. در مقایسه با سایر روش‌های معمول خصوصاً پاشش حرارتی<sup>۲</sup> می‌توان پوشش را روی نمونه با اشکال پیچیده نیز ایجاد نمود، زیرا کل سطح نمونه با الکترولیت احاطه شده است. همه‌ی این‌ها توجهات ویژه‌ای را نسبت به این روش در سال‌های اخیر جلب نموده است [۹].

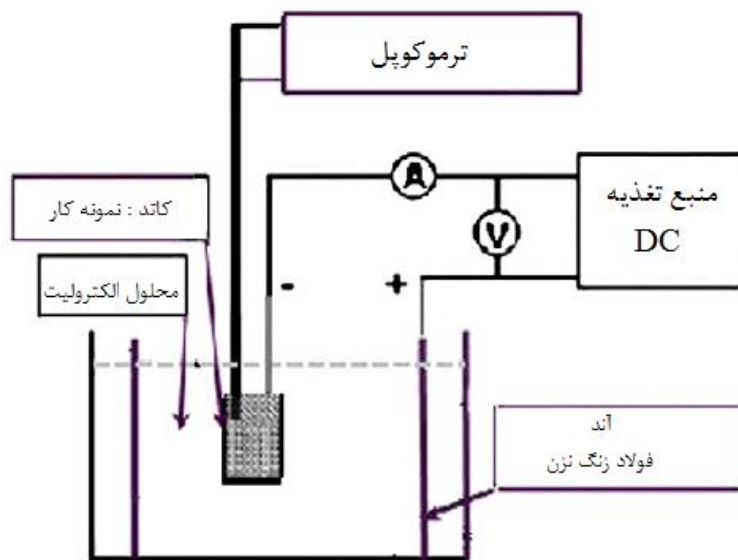
### ۱-۳-۲- تجهیزات فرایند CPED

تجهیزات فرایند رسوبدهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. نمونه‌ها به عنوان کاتد به خروجی منفی یک منبع تغذیه DC و الکتروود دیگر که معمولاً یک صفحه از فولاد زنگ نزن غوطه‌ور در محلول است و سطح بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌ها دارد، به عنوان آنود به خروجی مثبت متصل می‌شود. حین فرایند اندازه‌گیری دمای نمونه با استفاده از یک ترموکوپل متصل به سطح نمونه صورت می‌گیرد [۷].

---

۱. Cathodic Plasma Electrolytic Deposition : CPED

۲. Thermal Spray



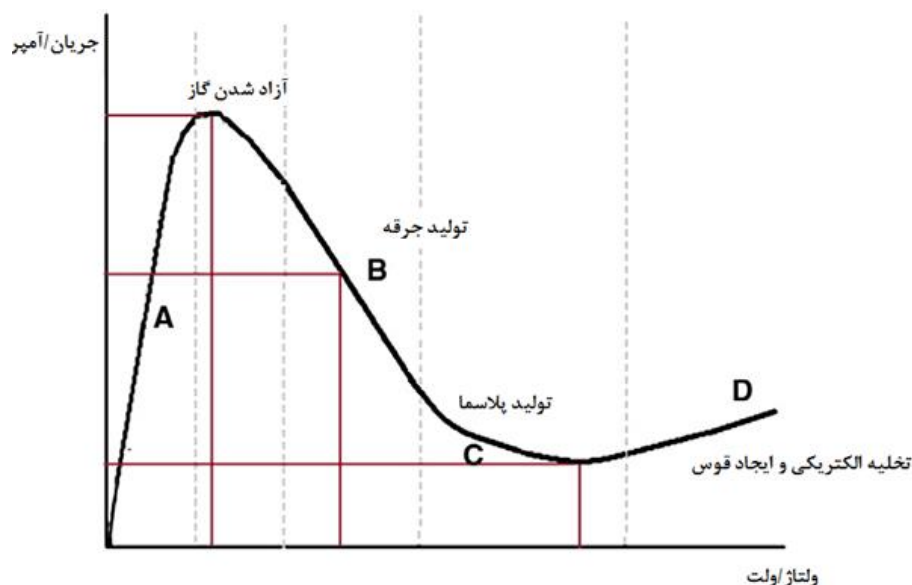
شکل ۲-۲) شماتیک تجهیزات فرایند CPED [۷].

## ۲-۳-۲- مراحل فرایند CPED

در روش کاتدی، نمونه در محل کاتد قرار می‌گیرد. پدیده‌ی رسوب‌دهی به روش CPED در نتیجه‌ی اختلاف پتانسیل زیاد، الکترولیز شدن الکترولیت و تولید دمای موضعی فوق‌العاده بالا در نزدیکی سطح الکتروود، روی می‌دهد. معمولاً فولاد زنگ نزن به‌عنوان آند انتخاب می‌شود [۲۳]. اساس فرایند CPED به شرح زیر است:

- فوق‌اشباع شدن سطح نمونه از ذرات یونیزه شده‌ی داخل محلول
- نفوذ ذرات روی سطح فلز و سطوح زیرین [۲۳].

این فرایند با واکنش‌های پیچیده فیزیکی و شیمیایی همانند ترموشیمی، الکتروشیمیایی و تغییر فاز همراه است [۲۴].



شکل ۲-۳) نمودار جریان - ولتاژ فرایند CPED [۷].

نمودار جریان-ولتاژ فرایند CPED در شکل ۲-۳ آورده شده است. در روش CPED در مرحله‌ی اول با افزایش ولتاژ، جریان نیز به‌طور خطی افزایش یافته است [۹]. یک سری از واکنش‌های پیچیده مثل واکنش هیدروژن بر روی سطح کاتد دیده می‌شود و دسته‌های حباب را می‌توان به‌وضوح در نزدیکی کاتد مشاهده کرد. در این مرحله  $H_2$  و  $OH^-$  تولید و منجر به آکالیزه شدن الکترولیت در نزدیکی کاتد می‌شود [۲۴]. به‌علاوه، دو واکنش احیای اکسیژن و هیدرولیز یون‌های با بار منفی حاصل از نمک مانند  $NO_3^-$ ، هر دو می‌تواند  $OH^-$  تولید کند. با افزایش ولتاژ، میدان الکتریکی قوی که بین آند و کاتد ایجاد شده به‌تدریج، منجر به حرکت جهت‌دار ذرات باردار در الکترولیت می‌شود [۲۴]. به دلیل جابجایی آسان حباب‌ها از اطراف کاتد به درون الکترولیت، غشای مملو از حباب‌ها در اطراف کاتد تنها در جریان بالاتر تولید شده است [۹]. قبل از عملیات تخلیه‌ی الکتریکی پلاسما، لایه‌ای از حباب‌های هیدروکسید روی کاتد تشکیل می‌شود که نتیجه‌ی آن افزایش مقاومت الکتریکی کاتد و کاهش شدید ولتاژ در طول سطح کاتد می‌باشد [۲۳]. حباب‌ها در اطراف کاتد به‌عنوان حامل انتقال ذرات در الکترولیت و رساندن آن‌ها به منطقه‌ی پلاسما عمل می‌کنند

(شکل ۲-۳، مرحله‌ی A<sup>۱</sup>) [۷, ۲۴]. با شکل‌گیری غشای مملو از حباب‌های گازی هدایت الکتریکی کاهش یافته و جریان هم کم شده است. نیروی میدان الکتریکی موجود ناشی از اختلاف پتانسیل اعمالی برای یونیزه کردن غشای حبابی در مناطقی مانند لبه‌ها با سطوح کوچک کافی بوده است [۹]. با افزایش ولتاژ، احتراق جرقه‌ای آغاز شده و محلول الکترولیت در اطراف کاتد تبخیر می‌گردد [۷] و دوباره شدت جریان به‌طور ناگهانی کاهش می‌یابد و نور درخشانی از گاز به دلیل تبخیر الکترولیت در نزدیکی الکترودها دیده می‌شود (شکل ۲-۳، مرحله‌ی B<sup>۲</sup>) [۲۳]. در نتیجه، بازهم مقاومت الکتریکی کاتد افزایش یافته و سبب افت ولتاژ شدید در کاتد می‌شود [۷] و با افزایش ولتاژ نیروی میدان الکتریکی افزایش یافته و یونیزاسیون در سطح بیشتری از غشای حباب‌ها رخ داده است و تخلیه‌ی الکتریکی پلاسما اتفاق افتاده [۳, ۹] و نمونه‌ی کاتد با پلاسمای گازی متراکم و پیوسته‌ای احاطه می‌شود (شکل ۲-۳، مرحله‌ی C<sup>۳</sup>) [۲۳]. همان‌طور که جریان تا پایین‌ترین حد که جریان بحرانی است کاهش می‌یابد، با اعمال بیشتر ولتاژ، جریان هم رفته‌رفته افزایش می‌یابد تا زمانی که تخلیه‌ی بار به‌طور کامل از طریق پلاسما در طول کاتد اتفاق بیفتد (D<sup>۴</sup>) [۷, ۲۳]. همراه با تشعشعات نورانی این تخلیه‌ی الکتریکی باعث حرکت بیشتر ذرات به سمت سطح فلز می‌شود. کاتیون‌هایی که پوشش را شکل می‌دهند، روی حباب‌های OH<sup>-</sup> در الکترولیت سوار شده و تحت میدان قوی به سمت کاتد حرکت کرده و با آن واکنش داده و در نزدیکی سطح الکتروود حباب تخلیه‌شده و پوشش رسوب داده می‌شود [۲۳, ۲۴]. دمای بالای زیرلایه ناشی از محیط پلاسمایی اطراف است که منجر به تشکیل فاز می‌شود [۷]. طی تخلیه‌ی الکتریکی پلاسما، رسوبات روی سطح کاتد از طریق تفجوشی یا پیرولیز پوشش اکسیدی را شکل می‌دهند [۳, ۹].

نکاتی که در رابطه با فرایند CPED باید به آن توجه داشت :

- 
۱. Gas Liberation
  ۲. Spark ignition
  ۳. Continuous plasma envelope
  ۴. Arcing region

خواص حفاظت حرارتی پوشش‌های CPED دقیقاً به فازها و ریزساختار پوشش مرتبط است. یکنواختی، ریزی و بسته بودن حباب‌های تخلیه می‌تواند به‌طور مؤثری هدایت حرارتی پوشش‌ها را کاهش دهد. ریزدانه‌های کریستالی و فازهای غیر بلوری می‌توانند به‌طور کارآمدی باعث کاهش مسیر آزاد میانگین فونون‌ها و بهبود اثر عایق حرارتی شوند. CPED شکل‌گیری پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۴].

به دلیل جابه‌جایی آسان حباب‌های گازی از سطح کاتد به الکترولیت، تشکیل یک غشای پیوسته از حباب‌ها مشکل است. تشکیل این غشای بزرگ تنها در اعمال جریان با دانسیته ی بالا امکان‌پذیر است. به همین دلیل کاربرد روش CPED برای نمونه‌هایی با سطوح بالا، مشکل کلیدی است که با افزودن گلوله‌های سرامیکی به الکترولیت تا حدود زیادی رفع می‌گردد [۹].

در مراحل اولیه نخستین لایه‌های رسوب داده‌شده توسط الکترولیت اطراف، به‌سرعت در حال سرد شدن هستند. با افزایش ضخامت پوشش، اتلاف حرارت در راستای ضخامت آن کاهش می‌یابد [۷].

در روش CPED چگالی جریان بالا در لبه‌های پوشش اثر زیادی می‌گذارد. اخیراً محققان دریافته‌اند که چگالی جریان CPED با اضافه کردن پلیمر محلول در آب و اصلاح الکترولیت، به میزان قابل‌توجهی کاهش می‌یابد [۲۵].

از آنجایی که در این فرایند هر تخلیه به‌صورت جدا در مدت‌زمان کوتاهی همراه با آزادسازی گاز ( حدود ده الی صد میکروثانیه) اتفاق می‌افتد، تجزیه و تحلیل تخلیه‌ی الکتریکی آن دشوار است. درک ماهیت تخلیه‌ی الکتریکی راحت نیست و چندین مدل مکانیزم برای آن مطرح شده است.

- نوع A: تخلیه‌ی الکتریکی غشای گازی در فصل مشترک اکسید-الکترولیت (در نزدیکی سطح)

- نوع B: ناشی از شکست دی‌الکتریک لایه اکسیدی<sup>۱</sup> در فصل مشترک اکسید - فلز است. طبق اثر بهمن یا تونل الکترونی<sup>۲</sup> زمانی که در یک میدان الکتریکی قوی، ولتاژ یک عایق از حد قابل تحمل آن بیشتر شود، عایق در مدت زمان کوتاهی به رسانا تبدیل شده، جریان زیادی از آن می‌گذرد و تخلیه‌ی الکتریکی رخ داده که به این پدیده شکست دی‌الکتریک می‌گویند.
- نوع C: تخلیه‌ی الکتریکی عمیق گازهای پراکنده شده در منافذ و حفرات که اعتقاد بر این است با یک شکست دی‌الکتریک اولیه در کف حفرات رخ می‌دهد [۲۶].

#### ۴-۲- مروری بر پیشینه‌ی پژوهش

\* بهادری و همکاران [۲۷, ۲۳, ۷] در مطالعاتی که از سال ۲۰۱۲ بر سوپرآلیاژهای پایه‌ی نیکل آغاز نمودند، نتیجه گرفتند که CPED روشی مناسب برای تولید پوشش با چسبندگی مناسب است. آن‌ها در این تحقیق با استفاده از روش CPED پوشش آلومینایی<sup>۳</sup> در pH های مختلف الکترولیت را روی IN718<sup>۴</sup> تولید نمودند. با افزودن مقادیر مختلف KOH<sup>۵</sup> به محلول pH آن را در سه حالت تنظیم نمودند. ابتدا لایه‌ی میانی MCrAlY با ضخامت ۲۰۰ میکرون به روش پاشش احتراقی اکسیژنی با سرعت بالا<sup>۶</sup> روی زیرلایه IN718 و سپس Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به‌عنوان یک پوشش سرامیکی بر روی سطح MCrAlY (لایه میانی) روی زیرلایه‌ی سوپرآلیاژ پایه نیکل به روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی CPED ایجاد شد. لایه‌ها از لحاظ ضریب انبساط حرارتی مطابقت داشتند. در این پژوهش سوپر آلیاژ پایه نیکل به‌عنوان کاتد انتخاب شد. همچنین از فولاد زنگ نزن آستنیتی با ابعاد ۱۵mm× ۸mm×۲ mm به‌عنوان آند و ترموکوپل نوع K نیز

---

۱. Oxide Film Dielectric Breakdown  
 ۲. electron avalanche or electronic tunneling effect  
 ۳. Aluminum oxide / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 ۴. Inconel : super alloy of nickel  
 ۵. Potassium hydroxide  
 ۶. HVOF

که روی نمونه فیکس شده بود، برای اندازه‌گیری دما استفاده شد. پوشش آلومینایی به ضخامت ۶۰ میکرون در مدت ۱۰ - ۱۲ دقیقه تولید شد. سایر اطلاعات آزمایش در جدول ۱-۲ آورده شده است. در نهایت پوشش‌ها و تأثیرات ترکیبات شیمیایی آن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

جدول ۱-۲) مشخصات فرایند پوشش دهی آلومینا روی IN718 به روش CPED [۷]

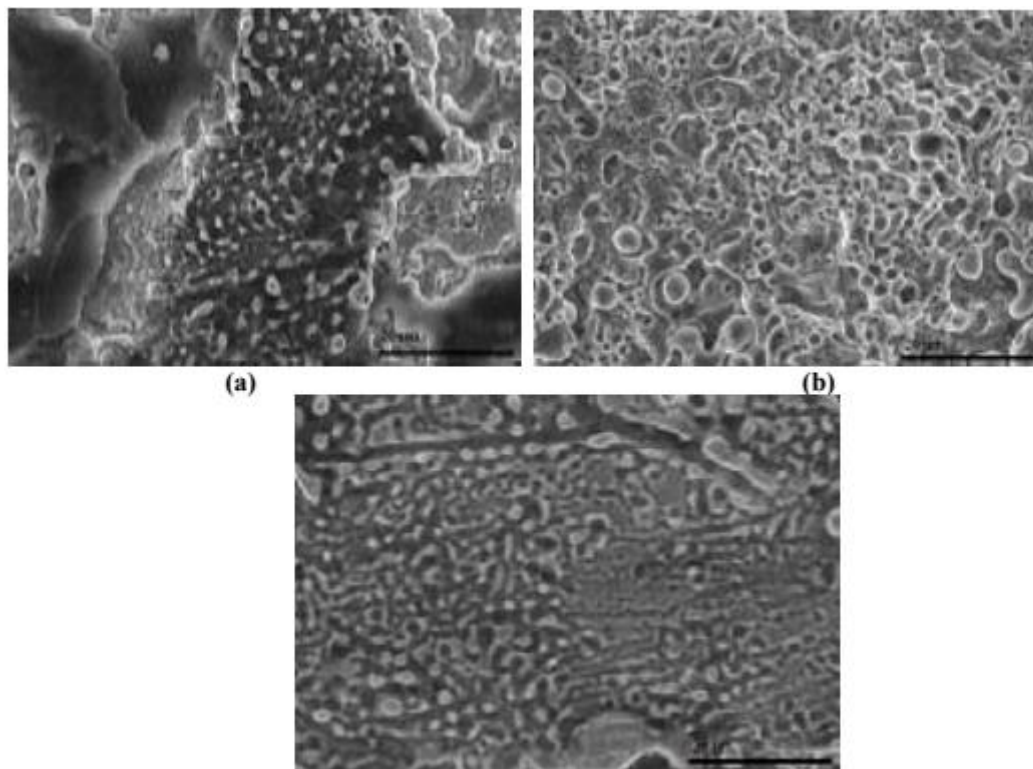
نوع منبع	ترکیبات الکترولیت	pH محلول	دانسیته جریان
	اتانول	۲/۷ : اسیدی	۱ آمپر بر دسی متر مربع
	+	۷ : خنثی	( پس از افت جریان این مقدار
DC	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (18g/l)	۱۱ : بازی	ثابت در نظر گرفته شد. )
	+		
	KCL(16g/l)		

بررسی نتایج آنالیز XRD در نمونه‌های بدون لایه‌ی میانی نشان داد که پوشش‌های حاصله عمدتاً متشکل از فازهای  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بوده است. با مقایسه پیک‌های مربوط به ترکیب بین فلزی Ni<sub>3</sub>Al در پراش اشعه ایکس با نتایج EDX، ترکیب Ni<sub>3</sub>Al از تأثیر آلیاژ زمینه پایه‌ی نیکل و ترکیب شدن آن با آلومینیوم موجود در ترکیب محلول، حاصل شده است. ابتدا این ترکیب بین فلزی روی سطح سوپر آلیاژ تشکیل، سپس به دلایل شرایط موجود در محلول و دمای بالای آن پوشش اکسیدی آلومینا روی آن تشکیل شده است. نسبت بالای عناصر Al و O در EDX نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به صورت عمده در بیرونی‌ترین قسمت پوشش بوده است. همچنین در بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده‌شده که در شکل ۲-۴ آورده شده است، مشاهده شد که با افزایش pH (قلیایی شدن) محلول الکترولیت، اسفروئید<sup>۱</sup>ها در سطح نمونه پیوسته‌تر شده و پوششی با پیوستگی بیشتر ایجاد می‌گردد. به عبارت دیگر، مورفولوژی سطح و پوشش‌های یکنواخت‌تر با زبری سطح کمتری حاصل شد. همچنین مشخص شد که

۱. spheroid



pH تأثیر چندانی بر روی ترکیب شیمیایی و فاز حاصله در پوشش نداشته و تنها مستقیماً بر روی ریزساختار پوشش تأثیر گذاشته است [۷, ۲۳, ۲۷].



شکل ۲-۴) تصاویر SEM از ریزساختار سطوح پوشش در pH های متفاوت الکترولیت [۲۳].

(a) نمونه‌ی اینکونل پوشش داده‌شده در محلول اسیدی با pH : ۲/۷ ، (b) نمونه‌ی اینکونل پوشش داده‌شده در محلول خنثی با pH : ۷ ، (c) نمونه‌ی اینکونل پوشش داده‌شده در محلول بازی با pH : ۱۱

\* اشمیت و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۱۳ پوشش‌های سد حرارتی چندلایه را با به کارگیری YSZ تقویت شده با عناصر نادرخاکی و پیروکلرهای این عناصر اعمال نمودند. در این پژوهش مشاهده شد که هدایت حرارتی پوشش لایه ای ۴۵ درصد نسبت به YSZ کاهش یافته است. در این قسمت ناپایداری حرارتی پوشش لایه‌ای مورد بررسی قرار گرفت و پیشنهاد شد که ضخامت لایه بهینه‌سازی گردد. یک سیستم معمول TBC زیرکونیای پایدار شده با ۷ درصد ایتریا (7YSZ) بوده که به‌عنوان لایه‌ی سرامیکی متخلخل عایق روی لایه‌ی میانی سوپراآلیاژ نیکل پوشش داده‌شده است. 7YSZ به علت هدایت حرارتی نسبتاً پایین،

ضریب انبساط حرارتی و مقاومت سایشی بالا انتخاب شد. با توجه به این که این ماده هادی اکسیژن می باشد، به همین علت در سیستم TBC، لایه میانی به کار برده شد که خود لایه و یا TGO حاصل از آن پایدار باشد، به آرامی رشد کند و از لحاظ مکانیکی مانند آلومینای آلفا مقاوم باشد. این لایه ی TGO از اکسیداسیون شدید زیر لایه و تولید ناخواسته ی محصولات اسپینلی<sup>۱</sup>  $AB_2O_4$  و سایر اکسیدهای ضعیف جلوگیری کرده و چسبندگی پوشش سد حرارتی را افزایش می دهد. در این مقاله محققان امکان جایگزینی 7YSZ را با YSZ تقویت شده با عناصر نادر خاکی دیگر<sup>۲</sup> و پیروکلر عناصر نادر خاکی<sup>۳</sup> بررسی نمودند. 7YSZ تقویت شده با عناصر نادر خاکی سرعت تفجوشی و هدایت حرارتی پایین تری نسبت به 7YSZ دارند. این امر وابسته به شکل گیری عیوبی است که به طور قابل ملاحظه ای در انتشار و پراکندگی فنون ها مؤثر بوده و به شدت مانع انتشار آن گردیده است. دسته ی دوم پوشش های جایگزین، زیرکونات عناصر نادر خاکی  $RE_2Zr_2O_7$  با ساختار پیروکلر است. این مواد در محدوده ی دمایی ۲۰۰۰-۱۵۰۰ درجه ی سانتی گراد فاز پایداری داشته و هدایت حرارتی و سرعت تفجوشی پایین تری از خود نشان داده اند. اما چقرمگی پایین در عملکرد سایشی آن ها در مقایسه با 7YSZ محدودیت ایجاد کرده است. این پوشش ها به مانعی برای جلوگیری از واکنش با TGO نیاز دارند. از آنجایی که  $Gd_2Zr_2O_7$  سرعت سایش بالایی دارد، طراحی یک پوشش چند لایه منحصر به فرد می تواند منجر به کاهش سرعت سایش با حفظ هدایت حرارتی بهتر از 7YSZ شود. برای انجام این تحقیق یک زیر لایه ی آلومینایی  $25/4 \text{ mm} \times 25/4 \text{ mm}$  دارای پوشش میانی  $(Pt, Ni)Al$  به روش (EB-PVD) در ترکیبات و ضخامت های مختلف پوشش داده شد. از آنجاکه عناصر نادر خاکی تأثیر بسیار واضحی بر خواص حرارتی داشتند، جالب است که اثر چندانی بر سایش نگذاشته اند. البته به این دلیل که Gd و Yb شعاع کریستالی نزدیک به هم داشته و نسبتاً اثر مشابهی بر شبکه ی کریستالی می گذارند. مشاهده

---

۱. Spinel

۲. YSZ ( $ZrO_2 + 2 \text{ mol\% } Y_2O_3 + 1 \text{ mol\% } Yb_2O_3 + 1 \text{ mol\% } Gd_2O_3$ )

۳.  $Gd_2Zr_2O_7$

شد که با افزایش تخلخل پوشش از هدایت حرارتی آن کاسته شد. هرچه لایه‌ها از لحاظ خواص مکانیکی شبیه‌تر بودند، میزان ترک و تغییر شکل پلاستیک آن‌ها نیز شبیه‌تر بوده است [۲۸].

\* کریمی و همکاران در ۲۰۱۵ [۲۹] توانستند پوشش  $ZrO_2$  را به روش CPED روی زیر لایه‌ی فولاد زنگ نزن اعمال کنند. ایشان در این تحقیق از منبع تغذیه DC با حداکثر توان خروجی ۱۰۰۰ کیلووات (ولتاژ ۲۰۰ ولت)، صفحه با جنس فولاد زنگ نزن به‌عنوان آند و زیر لایه با جنس مشابه در ابعاد  $2\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  به‌عنوان کاتد استفاده نمودند. پس از اعمال پوشش خواص تریبولوژیکی<sup>۱</sup> از جمله، زبری<sup>۲</sup>، سختی<sup>۳</sup>، ضریب اصطکاک<sup>۴</sup> (خواص سایشی) و خوردگی<sup>۵</sup> سطح آن را بررسی نمودند. پوشش  $ZrO_2$  در صنعت و پزشکی کاربرد دارد. محلول استفاده‌شده در مطالعه‌ی فوق‌الذکر ترکیبی از پتاسیم هگزاfluorozirconate<sup>۶</sup> با غلظت ۸ گرم بر لیتر، گلیسرول به‌عنوان پایدارکننده، KCl برای اصلاح هدایت الکتریکی الکترولیت و حلال آب مقطر بوده است. شروع جرقه‌های الکتریکی در ولتاژ ۷۰ ولت و جریان ۱۵ آمپر صورت گرفت. فرایند با دانسیته‌ی جریان ۳-۲/۵ آمپر بر دسی‌متر مربع در مدت ۱۲ دقیقه و تا ولتاژ ۱۵۰ ولت ادامه یافت. ولتاژ فرایند نسبت به ولتاژ تولید پوشش مشابه به روش PEO کمتر بوده است. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف نشان داد که خواص خوردگی و تریبولوژیکی زیرلایه به‌طور قابل توجهی بهبود یافت. تولید پوشش منجر به کاهش ضریب اصطکاک تا ۲/۵ برابر و بهبود خواص سایشی سطح شده است. سختی سطح نیز با اعمال پوشش از ۲۱۲ به ۸۲۴ ویکرز تغییر یافت [۲۹].

\* سال ۲۰۱۵ لیو و همکاران [۳۰] با بهره‌گیری از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی پوشش پایدار  $La_2Zr_2O_7$  را طی یک ساعت روی آلیاژ TC4 تولید نمودند. در این روش که تک‌مرحله‌ای است، پوشش

---

۱. Tribological properties

۲. Roughness

۳. Hardness

۴. Friction Coefficient

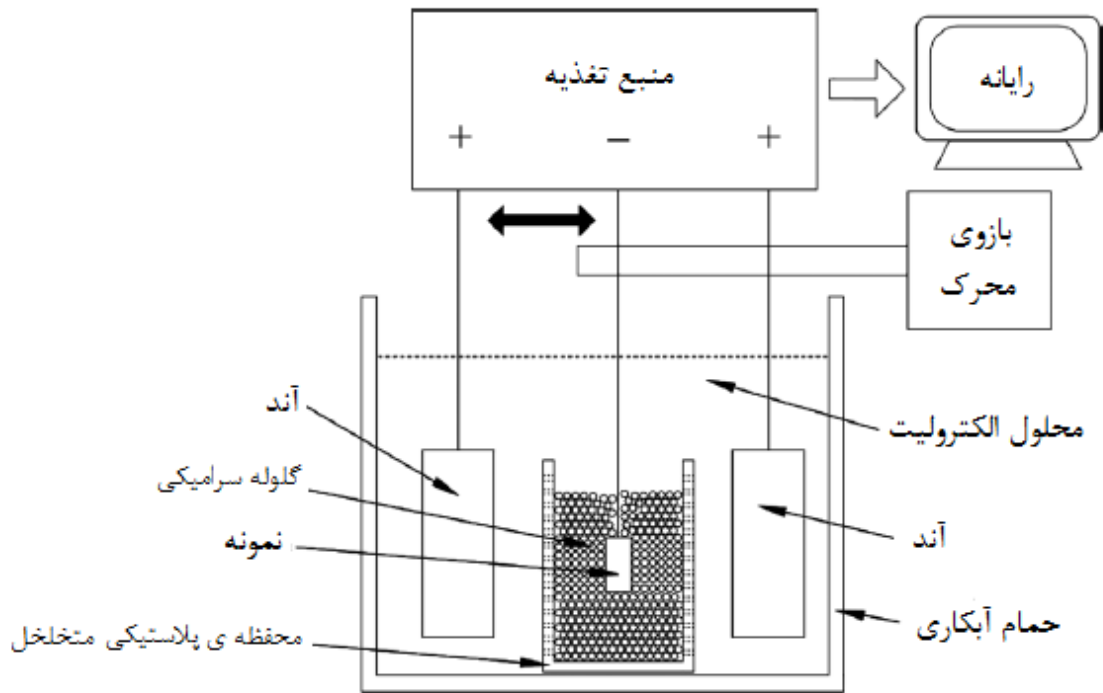
۵. Corrosion

۶. Potassium hexafluorozirconate :  $K_2ZrF_6$

ایجاد شده نیاز به عملیات حرارتی ندارد و آگلومره شدن مواد به آسانی اتفاق نمی‌افتد. آند پلاتینی در ابعاد  $12\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ ، آلیاژ تیتانیومی TC4 در ابعاد  $2\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  به عنوان کاتد و منبع تغذیه پالسی چرخه‌ی کار ۶۰٪ و فرکانس ۵۰۰ هرتز مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آبی الکترولیت از ترکیب  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با نسبت مولی ۱ به ۱ در سه غلظت ۰/۵۴، ۰/۹۴ و ۱/۳۴ مول بر لیتر تهیه شد. نتایج تحقیق نشان داد که توزیع و پایداری مواد در پوشش نسبت به سایر روش‌های تولید بهبود یافته و ذرات آگلومره کمتر دیده شده‌اند. پوشش  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  اعمال شده به دلیل بلورینگی و سطح ویژه‌ی بالا قابلیت فتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داد [۳۰].

\* در سال ۲۰۱۵ شون جی دنگ و همکاران [۳، ۹] توانستند پوشش سد حرارتی کامپوزیتی با زمینه  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  و ذرات پلاتین را به روش CPED تولید نمایند. پوشش‌های سد حرارتی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  با ضخامت ۱۰۰ میکرون و سطحی بدون ترک با ساختار پیروکلر روی زیرلایه اعمال شد. نتایج آنالیز اکسیداسیون سیکی، خراش و ظرفیت عایق حرارتی نشان داد که این پوشش نه تنها مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون و پوسته‌ای شدن داشته بلکه یک عایق حرارت خوب نیز بوده است. خواص عایق حرارتی خوبی تحت تأثیر هدایت حرارتی پایین، مقاومت اکسیداسیون در دمای بالا و سرعت نفوذ پایین اکسیژن ایجاد شد. ساختار پیروکلر پوشش، ساختاری ایده آل برای نفوذ اکسیژن ارائه شده است. از سوی دیگر خواص مکانیکی نظیر مقاومت در برابر پوسته‌شدن پوشش‌های کامپوزیتی در دمای بالا با اثر چقرمه سازی ذرات پلاتین به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  به دلیل پایداری فازی عالی در دمای بالا، تمایل کم به تفجوشی، هدایت حرارتی پایین و سرعت کم نفوذ اکسیژن جایگزین مناسبی برای YSZ است، اما ضریب انبساط حرارتی نسبتاً پایین ( $10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) سبب محدودیت در کاربرد آن شده است. گستردگی در کاربرد پوشش LZ با بهبود خواص مکانیکی (انبساط حرارتی) آن حاصل خواهد شد. در این مطالعه با افزودن حدود ۲ درصد وزنی پلاتین ضریب انبساط حرارتی پوشش به سختی تغییر کرده است [۳، ۹].

در مطالعه‌ای که شون جی دنگ و همکاران [۹] انجام دادند، مشاهده نمودند که پوشش‌های اکسیدی را روی نمونه‌های کاند با سطوح بزرگ با افزودن گلوله‌های سرامیکی در منطقه‌ی کاتد می‌توان ایجاد نمود. در این تحقیق پوشش‌های سد حرارتی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  با ذرات پلاتین به روش CPED با استفاده از گلوله‌های سرامیکی کوچک اطراف سطح کاند تولید شد. نمودارهای دانسیته‌ی جریان - ولتاژ برای بررسی تأثیر گلوله‌های سرامیکی بر سینتیک فرایند، جمع‌آوری شدند. خواص مکانیکی، مقاومت در برابر پوسته‌ای شدن، اکسیداسیون در دمای بالا، اثر سد حرارتی پوشش‌ها و مکانیزم این اثرات مورد بحث و بررسی قرار گرفتند [۹].



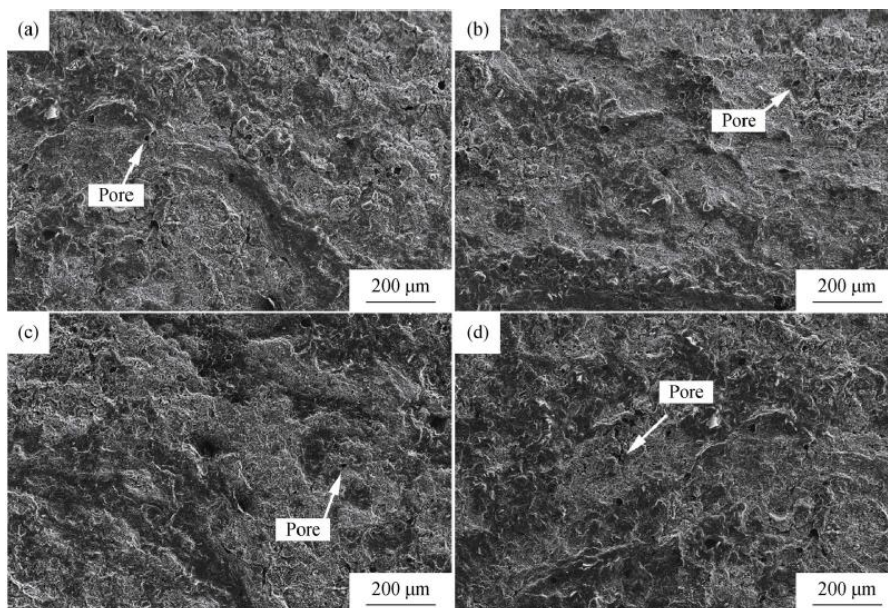
شکل ۲-۵) دستگاه CPED به‌کاررفته برای تولید پوشش سد حرارتی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  با ذرات پلاتین [۹].

شماتیک کلی دستگاه و نحوه‌ی چینش اجزا در این پژوهش در شکل ۲-۵ آورده شده است. ابتدا سوپر آلیاژ پایه نیکل IC10 به‌عنوان زیر لایه در ابعاد  $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$  با کاغذ سنباده‌ی SiC در مش ۶۰۰ صیقل داده‌شده و سپس با استفاده از التراسونیک در استون و متعاقباً آب دیونیزه شده چربی زدایی و تمیز شدند. سپس به روش APS یک‌لایه‌ی میانی فلزی کبالت- نیکل به ضخامت ۱۲۰ میکرون روی زیرلایه پوشش داده شد. اطراف کاتد از گلوله‌های سرامیکی با جنس YSZ با شعاع حدود ۲mm پر شد و همچنین یک بازوی محرک برای جابه‌جایی کاتد مورد استفاده قرار گرفت [۹].

جدول ۲-۲) پارامترهای تولید پوشش کامپوزیتی سد حرارتی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  به روش CPED [۹]

ابعاد آند پلاتینی	نوع منبع	ولتاژ	چرخه کار	محلول آبی الکترولیت
$120\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$	پالسی با فرکانس ۵۰۰Hz	۲۰۰ ولت	٪۶۰	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ (۰/۱) mol/L + $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (۰/۱) mol/L

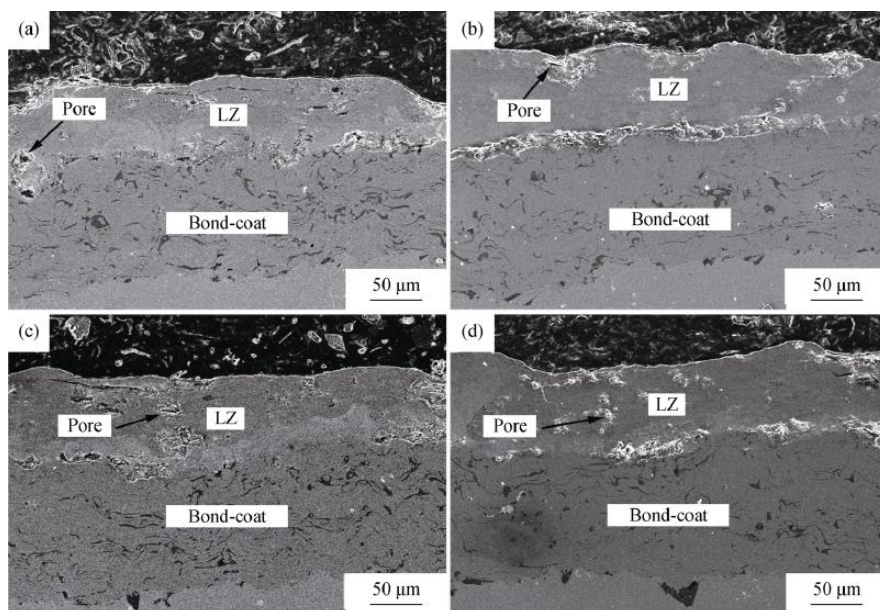
ترکیبات الکترولیت و پارامترهای فرایند در جدول ۲-۲ ارائه شده است. در این پژوهش ۴ نمونه بانام‌های A، B، C، D در ترکیبات مختلف الکترولیت به ترتیب در غلظت‌های ۰، ۰/۸، ۰/۱۶، ۰/۲۴ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  پوشش داده شده‌اند. آزمون اکسیداسیون سیکلی داغ در کوره در دمای  $1100^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰۰ ساعت (۲۰ سیکل ۱۰ ساعته) انجام و تغییرات وزن آن در هر سیکل ثبت گردید. نتایج این آزمون افزایش وزن و پوسته‌ای شدن زیاد در پوشش با لایه‌ی میانی فلزی را نشان داد که علت آن به اکسیداسیون شدید لایه‌ی میانی و ایجاد تنش‌های داخلی زیاد بین لایه‌ی میانی و اکسید ربط داده شده است. زمان پوشش دهی در این مطالعه ۲۰ دقیقه به طول انجامید [۹].



شکل ۲-۶) تصاویر SEM از سطوح پوشش‌ها  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  در غلظت‌های مختلف [۹].

(a) : نمونه A با غلظت ۰ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (b) : نمونه B با غلظت ۰/۰۸ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (c) : نمونه C با غلظت ۰/۱۶ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (d) : نمونه D با غلظت ۰/۲۴ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

مورفولوژی سطوح پوشش داده‌شده در ۴ غلظت مختلف، در شکل ۲-۶ آورده شده است. با توجه به شکل ۲-۶ همه‌ی پوشش‌ها از صافی سطح برخوردار بوده و حفره‌های کمی در سطوح آن‌ها دیده‌شده است. همچنین ترکی در پوشش‌ها مشاهده نشد. اندازه‌ی ذرات پلاتین نیز با FE-SEM حدود ۲۰۰ نانومتر به دست آمد. همچنین نشان داده شد که با افزایش مقدار پلاتین خواص اکسیداسیون و پوسته‌ای شدن بهبود یافته است. در این میان نمونه‌ی D بهترین خاصیت اکسیداسیون سیکلی و پوسته‌ای شدن در دمای بالا را از خود نشان داد [۹].



شکل ۷-۲ ( تصاویر SEM از مقاطع عرضی پوشش‌ها  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  در غلظت‌های مختلف [۹].

(a) : نمونه A با غلظت ۰ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (b) : نمونه B با غلظت ۰/۰۸ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (c) : نمونه C با غلظت ۰/۱۶ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (d) : نمونه D با غلظت ۰/۲۴ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

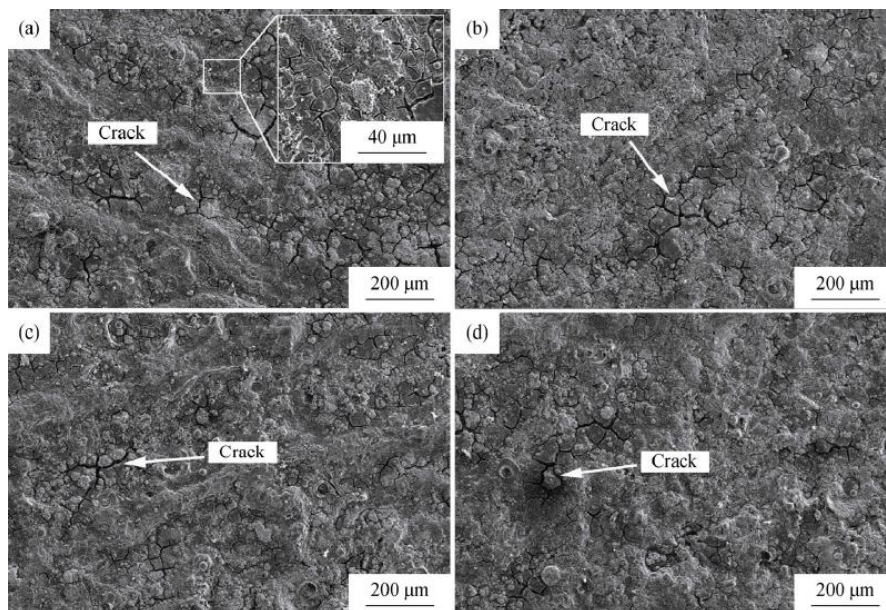
از مورفولوژی پوشش‌ها در ۴ غلظت  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  که در تصاویر SEM سطح مقطع عرضی نمونه‌ها در

شکل ۷-۲ آورده شده است، چسبندگی خوب با لایه میانی و مقادیر کم حفره در ضخامت حدود ۱۰۰

میکرون پوشش‌ها نتیجه گرفته شده و هیچ اثری از ترک و کنده شدن لایه بین پوشش و لایه میانی

مشاهده نشده است [۹].

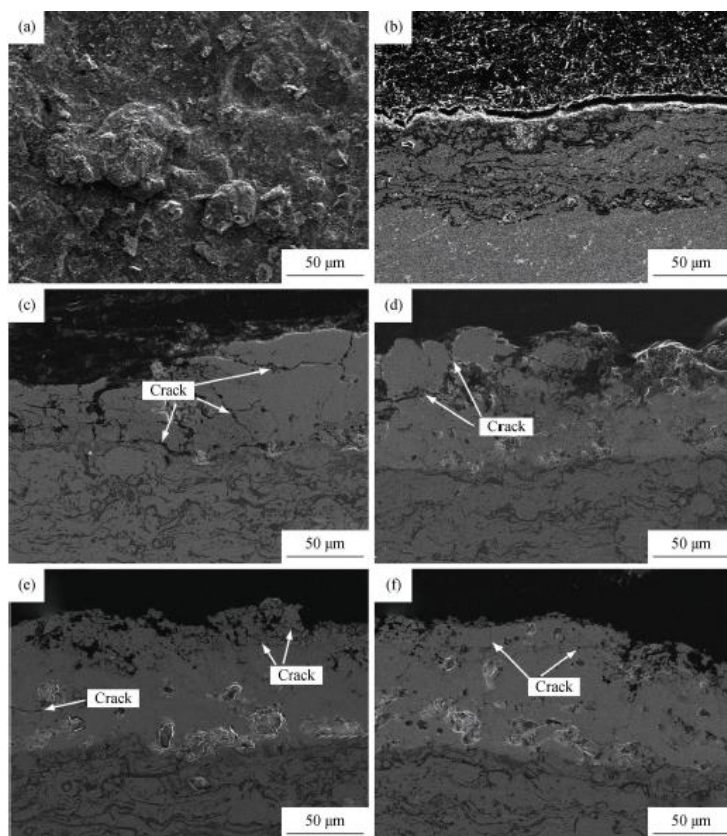




شکل ۸-۲) تصاویر SEM از سطوح پوشش‌ها  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  پس از اکسیداسیون سیکلی [۹].

(a) : نمونه A با غلظت ۰ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (b) : نمونه B با غلظت ۰/۰۸ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (c) : نمونه C با غلظت ۰/۱۶ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (d) : نمونه D با غلظت ۰/۲۴ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

مورفولوژی پوشش‌ها در سطوح آزاد و مقاطع عرضی پس از آزمون اکسیداسیون سیکلی در شکل ۲-۲-۸ و ۲-۹ آورده شده است. با توجه به شکل ۲-۸ پس از اکسیداسیون سیکلی مقادیر کمی از ترک روی سطوح قابل مشاهده بوده و با افزودن پلاتین ترک‌های ریزتری مشاهده شدند، زیرا وجود پلاتین از گسترش ترک‌ها جلوگیری کرده است. ترک‌های اولیه از عدم انطباق انبساط حرارتی ایجاد شدند. حین گسترش ترک، از آنجایی که ذرات پلاتین انعطاف‌پذیرند، قسمتی از انرژی شکست جذب شده و رأس ترک از طریق تغییر شکل پلاستیک ذرات پلاتین کند شده است. گسترش ترک بهبود یافته و طول آن کاهش یافته است [۹].



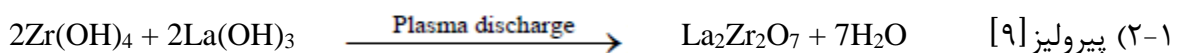
شکل ۲-۹) تصاویر SEM از سطوح آزاد و مقاطع عرضی پوشش‌ها  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Pt}$  پس از اکسیداسیون سیکلی [۹].

(a) : سطح آزاد نمونه با پوشش لایه‌ی میانی، (b) : سطح مقطع عرضی نمونه با پوشش لایه‌ی میانی، (c) : نمونه A با غلظت ۰/۱۶ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (d) : نمونه B با غلظت ۰/۰۸ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (e) : نمونه C با غلظت ۰/۱۶ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ، (f) : نمونه D با غلظت ۰/۲۴ گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

در شکل ۲-۹ در نمونه‌ی (a) یک لایه‌ی ناهموار، زبر و سست اکسیدی شکل گرفته است، که منجر به اکسیداسیون داخلی شدید شده است. در نمونه‌ی A ترک‌های افقی و طولی خیلی کمی در فصل مشترک پوشش و لایه‌ی میانی مشاهده شده است. در سایر نمونه‌ها در فصل مشترک پوشش و لایه‌ی میانی ترکی مشاهده نشده است. با افزایش پلاتین اندازه‌ی ترک‌ها نیز کاهش یافته است که چنین تأثیری تعداد کانال‌های نفوذ اکسیژن را نیز کاهش داده و از اکسیداسیون داغ لایه میانی جلوگیری کرده است [۹].

از مقایسه نمودارهای دانسیته‌ی جریان-ولتاژ در حالت‌های وجود و عدم حضور گلوله‌های سرامیکی نتیجه گرفتند که گلوله‌های سرامیکی اطراف کاتد منجر به کاهش دانسیته‌ی جریان در کل فرایند شده

است. با افزودن گلوله‌های سرامیکی مناطق نقل و انتقال حباب‌های گازی در اطراف کاتد کاهش یافته، حرکت حباب‌های گازی محدود و با مشکل روبه‌رو شده است. در نتیجه، مقادیری از حباب‌ها روی کاتد باقی مانده و کسر حجمی گازها به سرعت افزایش یافته است. با وجود گلوله‌ها مقاومت الکتریکی الکترولیت اطراف کاتد به‌طور چشم‌گیری افزایش یافته، هدایت مؤثر به سرعت کم شده و دانسیته ی جریان نیز کاهش پیدا کرده است. با محدود کردن حرکت حباب‌ها توسط گلوله‌های سرامیکی غشای گازی پیوسته در دانسیته ی جریان پایین‌تر تشکیل شد. همچنین دانسیته ی جریان مورد نیاز جرقه زدن نیز کاهش یافته است. در نهایت نتیجه گرفته شد که روش CPED با استفاده از گلوله‌های سرامیکی را می‌توان برای نمونه‌ها با سطوح بزرگ‌تر به کار برد. واکنش تشکیل پوشش سرامیکی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  در رابطه‌ی ۱-۲ آمده است [۹].



\* در ادامه‌ی مطالعات در زمینه پوشش دهی به روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی، دنگ و همکاران سال ۲۰۱۶ [۳] ابتدا لایه‌ی میانی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$  با ضخامت ۶ تا ۸ میکرون با زبری سطح بالا و متخلخل را تولید نموده که چسبندگی خوبی با زیرلایه داشت، سپس لایه‌ی بالایی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Pt}$  با ضخامت ۱۲۰ میکرون و با ساختار  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  پیروکلر را ایجاد کردند. هر دو لایه به روش CPED ایجاد شد. به دلیل واکنش شیمیایی بین  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  و مخلوط مذاب  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5$  (نمک‌های خورنده) چنین پوشش‌های سد حرارتی در برابر خوردگی داغ مقاومت کمی از خود نشان دادند. اما در برابر اکسیداسیون و پوسته‌پوسته شدن مقاومت و خاصیت عایق حرارتی کاملاً مناسبی داشته‌اند. این خواص مطلوب به دلیل سرعت پایین نفوذ اکسیژن  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بوده، در نتیجه مانع اکسیداسیون پوشش در دمای بالا شده است. هدایت حرارتی پایین لایه‌ی رویی  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Pt}$  و وجود ذرات پلاتین به ترتیب موجب بهبود خواص عایق حرارتی و افزایش چقرمگی پوشش شده است. همچنین  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  سرعت رشد

TGO را کاهش داده است. در این تحقیق جنس الکترودها، ابعاد هر یک، آماده‌سازی نمونه‌ها و نوع منبع تغذیه مشابه پژوهش قبلی و حفاصل بین آند و کاتد ۲۰ mm در نظر گرفته شد [۳].

جدول ۳-۲) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای تولید لایه میانی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt به روش CPED [۳]

کد نمونه	غلظت H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	الکترولیت	ولتاژ	زمان
a	۰ mol/L			
b	۰/۰۰۲ mol/L	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (۰/۵) mol/L	۱۲۰ ولت	۱۵ دقیقه
c	۰/۰۰۴ mol/L			
d	۰/۰۰۶ mol/L			

ترکیبات الکترولیت و پارامترهای فرایند جهت تولید Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt و La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Pt به ترتیب در جدول ۳-۲ و ۴-۲ ارائه شده است.

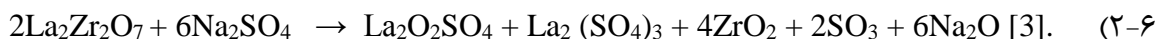
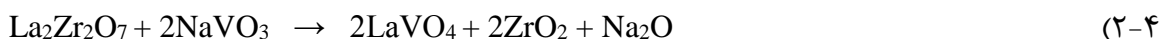
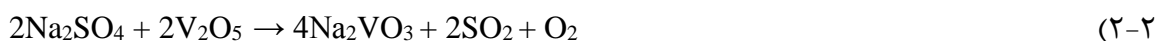
جدول ۴-۲) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای تولید La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Pt به روش CPED [۳]

کد پوشش	زیرلایه	الکترولیت	غلظت H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ولتاژ	زمان
A	a	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (۰/۱) mol/L + La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (۰/۱) mol/L	۰/۰۰۶ mol/L	۱۸۰ ولت	۲۰ دقیقه
B	b		۰/۰۰۶ mol/L		
C	c		۰/۰۰۶ mol/L		
D	d		۰/۰۰۶ mol/L		

در آزمون XRD به خاطر مقدار کم ذرات پلاتین پیک ویژه‌ی این ماده مشاهده نشده است. با سنجش Nanoindentation سختی و مدول الاستیک و از رابطه‌ی K<sub>IC</sub> چقرمگی شکست پوشش‌ها محاسبه شد و نتایج نشان داد با افزایش مقدار H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> در الکترولیت تخلخل‌ها در پوشش کاهش و مدول الاستیک و چقرمگی افزایش یافته است. ساختار فاز پوشش و مورفولوژی سطح مقطع نمونه‌ها با XRD و EDS شناسایی و تحلیل شد. اندازه‌ی ذرات پلاتین پراکنده شده در لایه‌ی میانی کمتر از ۱ میکرون به دست آمد و

مورفولوژی سطح نمونه‌ها نشان داد که پوشش  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$  سطحی زبر، ناهموار و حفره‌ای داشته و فضای خالی کمی در آن مشاهده شد. لایه بالایی سطحی زبر و مذاب مانند داشته و در آن تخلخل و ترک آشکاری به وجود نیامد. همچنین هیچ جدایش لایه‌ای<sup>۱</sup> و ترکی در فصل مشترک لایه‌ها مشاهده نشد. آزمون اکسیداسیون سیکلی با شرایط (دما، زمان و ...) تحقیق قبلی انجام شد. در آزمون اکسیداسیون دمای بالا، هرچه چسبندگی بین لایه‌ها بهتر باشد، مکانیزم تخریب از جدایش لایه‌ها به سمت ترک و حتی میکروتُرک در فصل مشترک لایه‌ها پیش می‌رود [۳].

آزمون خوردگی داغ در حضور مخلوط نمک‌های وانادیم پنتا اکسید ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ۴۰٪ وزنی و سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ۶۰٪ وزنی انجام گرفت که مخلوط حاصل در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع روی نمونه‌ها اعمال و سپس نمونه‌ها در کوره به مدت ۱۰۰ ساعت در ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه) نگهداری شد. محصولات خوردگی داغ هم به‌صورت تیغه‌ای و هم به‌صورت دانه‌ای مشاهده شدند. واکنش‌هایی که در خوردگی داغ رخ داده، به‌صورت زیر است:



پوشش LZ-Pt مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان نداد. زمانی که ترک‌های ناشی از تنش‌های حرارتی ناشی از عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی لایه‌ها به ذرات پلاتین می‌رسد، مقداری از انرژی شکست

در رأس ترک توسط پلاتین و با تغییر شکل پلاستیک جذب شده و از رشد آن جلوگیری می کند این موضوع منجر به کاهش طول ترک و بهبود چقرمگی شکست پوشش با حضور پلاتین می شود [۳].

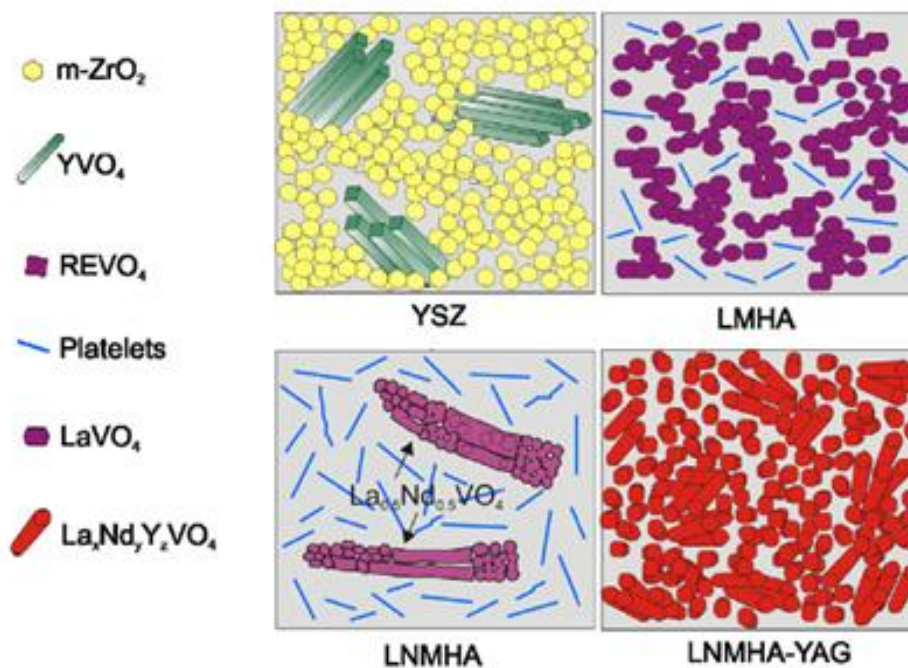
\* سال ۲۰۱۶ در مطالعاتی مشابه وانگ و همکاران [۳۱] رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون پوشش های اعمال شده روی آلیاژ نیکل به روش CPED را بررسی نمودند. در این مطالعه پوشش دولایه ی  $YSZ/Al_2O_3$  در دو سری تولید شد. سری اول پوشش دهی بدون حضور ذرات پلاتین و سری دوم با حضور ذرات پلاتین در هر دولایه انجام گرفت. منبع تغذیه ی پالسی (فرکانس  $500\text{ Hz}$  - چرخه ی کار  $60\%$ )، آند پلاتینی و آلیاژ نیکلی به عنوان کاتد به ترتیب با ابعاد ( $120\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ) و ( $10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ) در آزمایش به کار گرفته شدند. آزمون اکسیداسیون سیکلی دمای بالا و خوردگی داغ در حضور مخلوط نمک خورنده با غلظت  $3$  میلی گرم بر سانتی متر مربع ( $55\% V_2O_5$  وزنی +  $45\% Na_2SO_4$ ) و به ترتیب در دماهای  $1100^\circ$  و  $900^\circ$  درجه ی سانتی گراد ( $200$  - ساعت -  $10$  سیکل  $20$  ساعته) صورت گرفت. ابتدا لایه ی میانی  $MCrAlY$  به روش پاشش پلاسما بر هر دو زیر لایه اعمال شد. جزییات فرایند در جدول ۲-۵ آورده شده است. در بررسی ها پوشش دولایه  $YSZ-Pt/Al_2O_3-Pt$  نسبت به  $YSZ/Al_2O_3$  خواص مقاومتی بهتری در برابر اکسیداسیون دمای بالا و خوردگی داغ نمک های مذاب از خود نشان داد. زیرا چقرمگی شکست پوشش کامپوزیتی با اثر چقرمه سازی ذرات پلاتین بهبود یافت. در هر دو مورد خواص مطلوب حرارتی حاصل شد که به هدایت حرارتی پایین  $YSZ$  و سرعت نفوذ پایین اکسیژن در  $Al_2O_3$  ربط داده شده است [۳۱].

جدول ۲-۵) پارامترهای فرایند تولید پوشش‌های دولایه به روش CPED [۳۱]

زمان دقیقه	PEG گرم بر لیتر	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O گرم بر لیتر	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> مول بر لیتر	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> مول بر لیتر	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> مول بر لیتر	پوشش
۳۰	-	-	-	۱/۸	۰/۲	YSZ
۱۰	۲۰	-	۰/۸	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۳۰	-	۰/۲	-	۱/۸	۰/۲	YSZ-Pt
۱۰	۲۰	۰/۲	۰/۸	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt

\* تحقیقات پی جانا و همکاران [۱۰] در رابطه با پوشش دهی سوپرآلیاژ پایه‌ی نیکل (Inconel718) با پوشش‌های سد حرارتی پایه منیزیم هگزا آلومینیت به روش پاشش پلاسما در ۲۰۱۷ نشان داد که افزودن عناصر نادر خاکی (Nd, La) به ترکیبات این پوشش موجب افزایش مقاومت به خوردگی داغ TBC در حضور نمک‌های مذاب می‌گردد، در حالیکه YSZ از چنین خاصیتی برخوردار نیست. (ایتريای موجود در آن سبب افت این خاصیت می‌گردد).

در این مطالعه ابتدا پودر مواد پوشش بالایی به روش سل-ژل تهیه شد. سپس روی زیرلایه Inconel 718 به ترتیب پوشش میانی NiCrAlY و پوشش بالایی به روش APS اعمال شد. آزمون خوردگی داغ نمونه‌ها در حضور مخلوط نمک‌های خورنده (۵۵٪ وزنی V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + ۴۵٪ وزنی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) با پاشش ۲۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع در کوره‌ی الکتریکی تحت دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت انجام گرفت. با توجه به شکل ۲-۱۰ منطقه‌ی فعال و واکنشی خوردگی داغ و مورفولوژی محصولات خوردگی به‌شدت تحت تأثیر عناصر نادر خاکی که در پوشش به کار رفت، قرار گرفتند [۱۰].



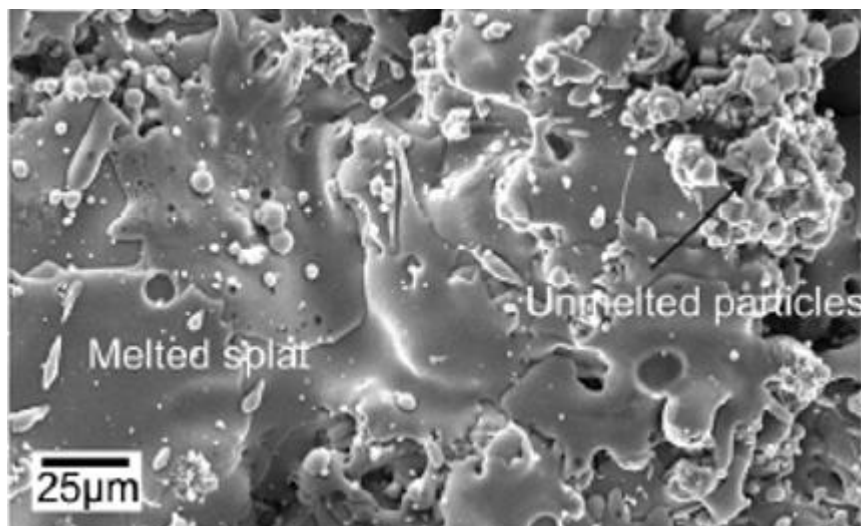
شکل ۲-۱۰) مورفولوژی سطح پوشش‌ها پس از خوردگی داغ [۱۰].

به جز YSZ، سایر پوشش‌های سد حرارتی در این آزمایش طبیعت آمورف داشته (با توجه به شکل الگوی پراش) و با حرارت دهی ساختار بلورین یافتند. نشان داده شد که پوشش‌های سد حرارتی تولیدشده مقدار قابل توجهی تخلخل داشتند اما ترکی در آنها مشاهده نشد. در تصاویر SEM مربوط به پوشش‌ها ذرات ذوب نشده<sup>۱</sup> و بخش‌های ذوب شده<sup>۲</sup> مشاهده شدند که در شکل ۲-۱۱ آورده شده است [۱۰].

۱. Unmelted particles

۲. Melted splat





شکل ۲-۱۱) مورفولوژی پوشش‌ها پس از تولید [۱۰].

ساختار لایه‌ای و متخلخل از ویژگی‌های این روش تولید است. برای YSZ پس از خوردگی داغ دو نوع مورفولوژی برای سطح مشاهده شد. یکی دانه‌های بسیار ریز شبیه گل کلم و دیگری ساختاری شبیه به میله‌ی بلند داشت. مناطقی که تخلخل بالا داشته مانند گل کلم رشد کرده‌اند. بلورهای خوشه‌ای  $YVO_4$  حاصل واکنش  $V_2O_5$  با  $Y_2O_3$  در YSZ بوده است. وجود  $Na_2SO_4$  نیز فرآیند را تسهیل کرده است. در سایر پوشش‌ها بلورهای مکعبی  $LaVO_4$  به‌طور تدریجی با افزایش واکنش خوردگی داغ زیاد شده‌اند. از آنجایی که انرژی پیوند، تعیین‌کننده‌ی واکنش ترجیحی بانمک‌های خورنده و محصولات آن است و همچنین انواع مختلفی از پیوند اتم‌ها در ماده وجود دارد، در نتیجه در این قسمت محصول خوردگی اساسی و ترجیحی برای پوشش‌های لانتانیم منیزیم هگزا آلومینیت (LMHA)،  $LaVO_4$  بوده است. در تصاویر سطح مقطع پس از خوردگی داغ میکروتُرک، حفرات و لایه اکسیدی رشدکننده (TGO) دیده شد. ساختار جدید در طی واکنش خوردگی داغ منجر به جمع شدگی<sup>۱</sup> و تولید میکرو ترک و حفرات شده است [۱۰].

---

۱. Shrinkage

\* پینگ وانگ و همکاران [۲۴] در سال ۲۰۱۷ با افزودن سل  $ZrO_2$  به محلول الکترولیت توانستند تخلیه الکتريکی در کاتد را ارتقا دهند. ایشان ابتدا به روش PEO پوشش با ترکیب  $Al_2O_3$  را به عنوان لایه میانی روی زیر لایه آلیاژی Al-12Si (اجزای پیستون موتور) اعمال نمودند و در مرحله ی بعد به روش رسوب دهی الکترولیتی پلاسمای کاتدی<sup>۲</sup>، پوشش  $ZrO_2-Y_2O_3$  را ایجاد کردند. آن ها در مطالعات خود به این نتیجه دست یافتند که پوشش سد حرارتی  $ZrO_2-Y_2O_3$  تشکیل شده با افزودن سل زیرکونیا به محلول الکترولیت از چسبندگی، فشردگی و ضخامت بیشتری برخوردار است و میزان بلورینگی پوشش در این حالت افزایش یافته است. طی فرایند، ذرات سل روی سطح کاتد جذب شده و سپس یک لایه ی نازک ژل<sup>۳</sup> زیرکونیایی را تشکیل دادند که تحت دمای بالای تخلیه ی پلاسمای ذرات ژل وارد کانال های تخلیه شده و سپس به شکل ذرات سرامیکی  $ZrO_2$  رسوب کردند.  $ZrO_2$  ترکیب شده با  $Al_2O_3$  نهایتاً پوشش سرامیکی کامپوزیتی  $ZrO_2-Y_2O_3$  را شکل داد. با افزودن سل  $ZrO_2$ ، عملکرد عایق حرارتی پوشش نیز افزایش یافت. افزایش نرخ رسوب با بهره گیری از ژل نیز یکی دیگر از دستاوردهای این تحقیق بوده است. جزییات بیشتر فرایند در جدول ۲-۶ آورده شده است. برای بررسی تأثیر وجود سل زیرکونیا، آزمایش در دو حالت صورت گرفت. حالت اول بدون حضور سل و حالت دیگر با حضور سل زیرکونیا (۳ گرم بر لیتر) انجام شد [۲۴].

جدول ۲-۶) مشخصات فرایند پوشش دهی کامپوزیت  $ZrO_2-Y_2O_3$  روی Al-12Si به روش CPED [۲۴]

نوع منبع	ترکیبات الکترولیت	ابعاد نمونه	دانسیتته جریان	زمان فرایند
پالسی متناوب	آب دیونیزه +			
۶۰ کیلوواتی با فرکانس ۵۰۰ Hz	$Zr(NO_3)_4$ (۱۲ g/l) +	$30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$	۸ آمپر بر دسی متر مربع	۳۰ دقیقه
	$Y(NO_3)_3$ (۱ g/l)			

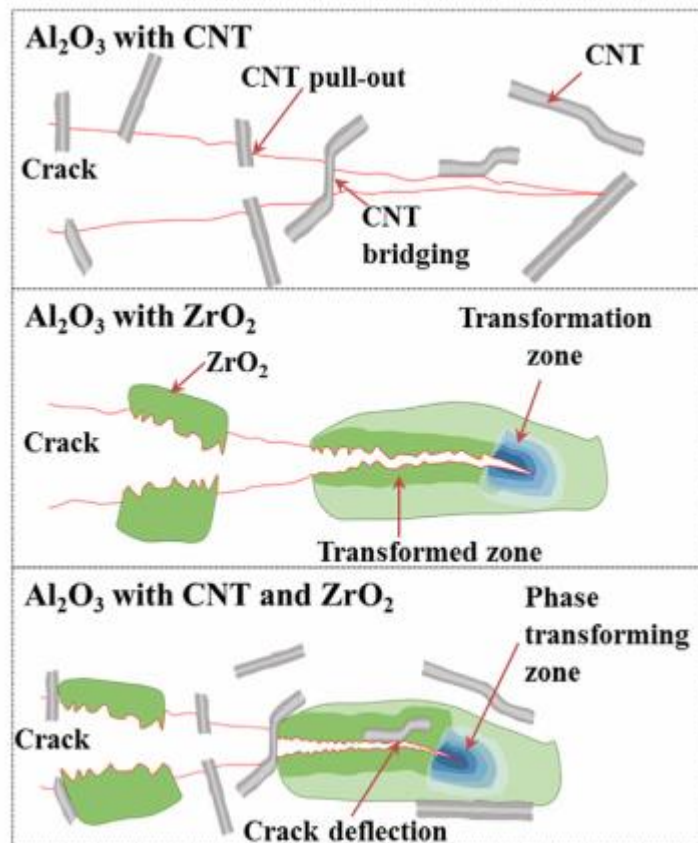
۱. Sol
۲. CPED
۳. Gel

دیوارهای محفظه به‌عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. سل زیرکونیا با بار مثبت تحت ولتاژ به سمت کاتد حرکت کرده و روی آن رسوب نمود. ابعاد ریزحفرات تخلیه پلاسما ۱ تا ۲ میکرون محاسبه شده است و در نتیجه سل زیرکونیا توانست به خوبی این حفرات را پر کند و سرعت رسوب را افزایش دهد. در پایان فرآیند، میکرواکسیدهای گداخته در دمای بالا از کانال‌های تخلیه به سطح سرامیک تزریق و با درجه بالای فوق سرمایش تحت الکترولیت سرد سریع خنک شد. زمان کافی برای رشد دانه‌های نانومتری و حتی تشکیل هسته‌ی کریستالی وجود نداشت. در نهایت در لایه ساختار غیرکریستالی شکل می‌گیرد. نتایج حاصل از XRD و EDS نشان داد که پوشش شامل تعداد زیادی سلول رسوبات و مقدار کمی ریزحفرات و ترک است که یک پدیده معمول در رسوب‌دهی الکتروشیمیایی می‌باشد [۲۴].

\* در سال ۲۰۱۷ آریهاران و همکاران [۳۲] آزمایشاتی در رابطه با پوشش‌های سد حرارتی انجام دادند و نتیجه گرفتند که افزودن ۴٪ وزنی نانولوله‌های کربن<sup>۱</sup> به پوشش‌های آلومینایی، موجب پایداری فازی در دمای بالا و افزایش چقرمگی پوشش شد. در این تحقیق پوشش آلومینایی با تقویت‌کننده‌های CNT و YSZ (در سه حالت زیرکونیا با ۰، ۳ و ۸٪ مولی ایتریا) به روش پاشش پلاسما روی زیرلایه‌ی Inconel 718 تولید شدند. آلومینا و زیرکونیا به دلیل پایداری در دمای بالا، ضریب انبساط حرارتی مناسب، مقاومت سایشی زیاد و هدایت حرارتی پایین به‌عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلومینا و زیرکونیا ترد و شکننده هستند که این امر استفاده از آنها را محدود می‌سازد. با استفاده از تقویت‌کننده‌هایی مثل CNT می‌توان چقرمگی ساختار پوشش را تا حد زیادی ارتقا داد. این تقویت‌کننده‌ها از طریق مکانیزم‌های کشش<sup>۲</sup>، انحراف<sup>۳</sup>، شاخه<sup>۴</sup> و پل زدن<sup>۵</sup> چقرمگی را بهبود می‌بخشند. با همه‌ی این

- 
۱. Carbon Nanotube
  ۲. Pull-out, ,
  ۳. Deflection
  ۴. Branching
  ۵. Bridging

تفصیل هزینه‌ی بالای نانولوله‌های کربنی استفاده از آن‌ها را در زمینه‌ی پوشش‌های سد حرارتی محدود می‌سازد. مکانیزم‌های مختلف چقرمه‌سازی با ذرات تقویت‌کننده در شکل ۲-۱۲ آورده شده است که هر یک با توجه به اندازه و شکلشان به‌نوعی از رشد و اشاعه‌ی ترک جلوگیری می‌کنند [۳۲].



شکل ۲-۱۲) مکانیزم‌های چقرمه‌سازی با تقویت‌کننده‌های CNT و ZrO<sub>2</sub> [۳۲].

تقویت‌کننده‌های CNT و YSZ که بین مرزهای splat‌ها قرار می‌گیرند، تخلخل پوشش را با ممانعت از رشد دانه‌ها و اشغال حفرات و فضاهای خالی افزایش می‌دهند. کاهش اندازه‌ی بلورها، افزایش مرز بین بلورها را نتیجه می‌دهد که به دلیل پراکنده شدن و تفرق فنون‌ها هدایت حرارتی پوشش‌ها کاهش می‌یابد. از طرفی کاهش هدایت حرارتی می‌تواند از افزایش تخلخل‌ها نیز ناشی شود. نوع تخلخل (حفرات) و توزیع آن‌ها با اثرگذاری بر پراکندگی فنون‌ها هدایت حرارتی را تغییر می‌دهد. هر عاملی که پراکندگی فنون‌ها را زیاد سازد، کاهش هدایت حرارتی را به دنبال دارد [۳۲].

\* در مطالعاتی که سال ۲۰۱۷ توسط چنسو و همکاران [۲۵] انجام گرفت، آلیاژ تیتانیومی به روش رسوبدهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی طی دو مرحله پوشش داده شد. ابتدا پوشش میانی آلومینایی  $Al_2O_3$  و سپس پوشش بالایی لانتانیم زیرکونات  $La_2Zr_2O_7$  تولید شد و خواص آن با حالتی که تنها لانتانیم زیرکونات پوشش داده شد، مقایسه گردید. نتایج نشان داد که استحکام فصل مشترک در حالت دولایه نسبت به حالت اول بیشتر است. در حالت پوشش کامپوزیتی (دولایه) مقاومت به پوسته‌ای شدن و خوردگی داغ که در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت، بیشتر بود. تمایل تیتانیم به واکنش با اکسیژن فاکتور مهمی در محدودیت کارایی این آلیاژها در دمای بالا به حساب می‌آید. آلیاژهای تیتانیم حین اکسیداسیون به سرعت تخریب می‌شود. بنابراین لازم است برخی عملیات سطحی به منظور افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون و بهبود خواص حرارتی آلیاژهای تیتانیم انجام شود. پوشش  $La_2Zr_2O_7$  که توسط CPED تهیه شده است معمولاً دارای استحکام فصل مشترک ضعیف با زیرلایه آلیاژ تیتانیم است. علاوه بر این، پوشش  $La_2Zr_2O_7$  مقاومت ضعیفی در برابر اکسیداسیون و پوسته‌شدن تحت دمای بالا از خود نشان می‌دهد. در نتیجه پوشش کامپوزیتی دولایه  $Al_2O_3/La_2Zr_2O_7$  توسط دو مرحله CPED بر روی آلیاژ تیتانیومی تهیه شد. همان‌طور که در جدول ۲-۷ آورده شده است در این تحقیق، محلول الکترولیت از نمک‌های نیتراتی مواد پوشش، ساخته شد [۲۵].

جدول ۲-۷) ترکیبات الکترولیت و پارامترهای فرایند CPED [۲۵]

زمان (دقیقه)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mol/L	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ mol/L	$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ mol/L	مرحله	نمونه
۱۰	/	۰/۶۷	۰/۶۷	-	۱
۱۵	۰/۸	/	/	اول	۲
۱۰	/	۰/۶۷	۰/۶۷	دوم	۲

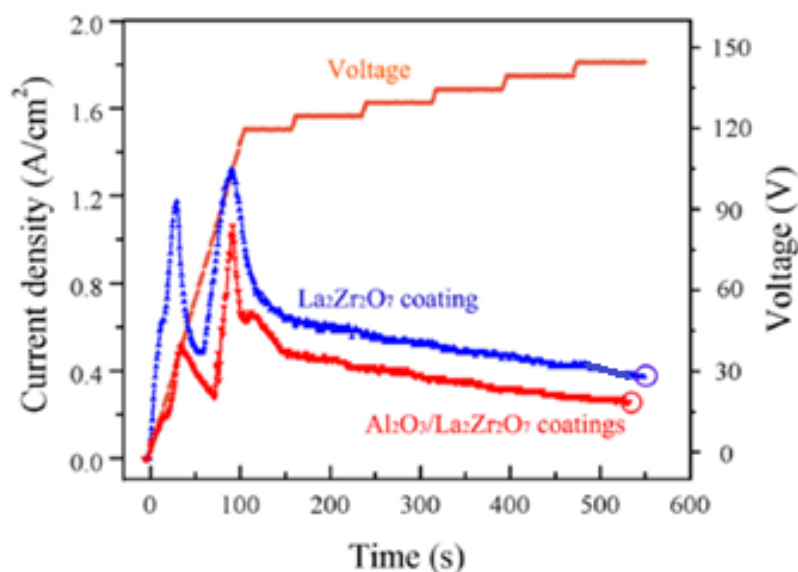
مقدار ولتاژ از ۰ تا ۱۲۰ ولت با نرخ ۱ ولت بر ثانیه افزایش یافت و در حدود ۶۰ ثانیه در ۱۲۰ ولت نگهداری شد. سپس مقدار ولتاژ هر ۶۰ ثانیه ۵ ولت افزایش یافت. ولتاژ نهایی در ۱۴۵ ولت و زمان کلی

حدود ۱۰ دقیقه تنظیم شد. مراحل مختلف پوشش دهی شامل تشکیل حباب و ایجاد قوس در شکل ۲-۱۳ آمده است [۲۵].



شکل ۲-۱۳) مراحل مختلف فرایند پوشش دهی CPED روی کاند [۲۵].

در فصل مشترک لایه‌ها ترکی مشاهده نشده است. اگرچه پارامترهای رسوب‌دهی نمونه‌ها مشابه بودند، اما مورفولوژی متفاوتی از سطح پوشش‌ها دیده شد. وجود پوشش میانی سبب شد که در نهایت پوشش بالایی سطح هموارتری داشته باشد و اتصال مکانیکی لایه‌ها بهتر انجام گیرد. پوشش متخلخلی تولید شد که حفرات آن به‌جای حفرات سرتاسری از نوع بسته است و می‌تواند تنش‌های فازی (ناشی از استحاله‌ی فازی) و حرارتی را به‌خوبی تعدیل کند. همچنین به‌طور مؤثر از انتشار ترک جلوگیری می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲-۱۴ آورده شده است، شکل‌های منحنی دانسیته جریان- زمان برای رسوب‌دهی پوشش  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  روی زیرلایه بدون پوشش و نمونه با پوشش  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مشابه بود. به لحاظ تئوری، یک پیک توسط شکل‌گیری لایه‌ی گازی پیوسته روی منحنی ظاهر می‌شود. درحالی‌که پیک دوم با تغییر ولتاژ و افزایش ضخامت پوشش مرتبط است. همچنین بین دو منحنی عمدتاً درمورد مقادیر دانسیته جریان تفاوت‌هایی وجود داشت [۲۵].



شکل ۲-۱۴) نمودار تغییرات ولتاژ و دانسیته جریان با زمان [۲۵].

\* ژانگ و همکاران در ۲۰۱۷ [۲۶] پژوهشی در رابطه با اثر دانسیته ی جریان بر نتایج فرایند PEO انجام دادند. در این تحقیق ورق آلومینیم خالص تجاری در ابعاد  $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1\text{mm}$  به‌عنوان زیرلایه انتخاب شد که ابتدا سطح آن در گرید ۳۰۰۰ ماسه پاشی و با آب مقطر شستشو شد. در انتها در استون از طریق التراسونیک روغن زدایی و در هوا خشک شد. الکترولیت PEO، از آب مقطر حاوی سیلیکات سدیم  $13/5$  گرم بر لیتر، سدیم هگزامتافسفات  $16/5$  گرم بر لیتر، پتاسیم فلورید  $0/5$  گرم بر لیتر و سدیم هیدروکسید  $4$  گرم بر لیتر به دست آمد. منبع تغذیه متناوب پالسی با فرکانس  $50\text{Hz}$  و چرخه کار  $50\%$  استفاده شد. فرایند با دانسیته جریان  $2/2$ ،  $4/4$ ،  $8/8$  آمپر بر دسی متر مربع و در سه مدت زمان  $10$ ،  $60$  و  $600$  ثانیه و دمای الکترولیت حدود  $30$  درجه انجام شد. آند Al به‌عنوان زیر لایه به پایانه‌ی مثبت منبع تغذیه و پایانه‌ی منفی به حمام الکترولیتی فولاد زنگ نزن متصل شد که به‌عنوان کاتد عمل می‌کرد. در این مطالعه روند تخلیه‌ی الکتریکی با دوربین تصویربرداری و دانسیته ی جریان و ولتاژ در کل فرایند ثبت شد. در این روش تولید، ویژگی‌های ریزساختار از دانسیته جریان، ولتاژ، نوع جریان برق (AC or DC)، مواد زیرلایه، ترکیب شیمیایی محلول الکترولیت و افزودنی‌ها تأثیر می‌پذیرد. یکی از مهم‌ترین عوامل دانسیته جریان است که تأثیر آن به‌طور عمده بر ساختار پوشش (سطح آزاد و مقطع عرضی) و رفتار تخلیه‌ی

الکتریکی پلاسما ظاهر می‌شود. علاوه بر آن نرخ رسوب‌دهی، ترکیبات پوشش، میکرو سختی و ضخامت پوشش نیز از تغییرات دانسیته جریان تأثیر می‌گیرد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که دانسیته ی جریان بالاتر، جرقه‌های بزرگ‌تر و عمیق‌تری ایجاد کرده و سبب شکل‌گیری شکاف‌های بزرگ‌تر در سطح و تشکیل سطح متخلخل و زبر می‌گردد. دانسیته جریان پایین‌تر سطوح هموارتر با تخلخل‌های ریزتری ایجاد می‌کند. افزایش دانسیته جریان افزایش ضخامت را به دنبال دارد اما از طرفی از تراکم پوشش می‌کاهد که منجر به ذخیره‌ی بیشتر گرما در پوشش و انتقال کمتر حرارت می‌شود. شوک‌های حرارتی ناشی از رشد سریع پوشش در دانسیته جریان بالا اتفاق می‌افتد. دانسیته جریان بالا در ولتاژهای بالا تولید می‌شود که خروجی آن تخلیه‌ی پلاسما با بازدهی انرژی بالاتر است. پس دانسیته جریان نقش مهمی در مورفولوژی دارد. پوشش‌های تولیدشده با دانسیته جریان نسبتاً زیاد، یک مورفولوژی سطح متراکم شبیه دهانه‌ی آتش‌فشان و پوشش‌های تولیدشده در دانسیته جریان پایین‌تر، یک مورفولوژی متخلخل شبیه خطوط مرجانی را نشان دادند. پوشش ایجادشده در دانسیته جریان کمتر، ظاهری نسبتاً یکنواخت و یک‌شکل و درجه تخلخل بالایی دارد. با افزایش دانسیته جریان، میزان تخلخل پوشش کاهش می‌یابد، اگرچه قطر حفرات افزایش می‌یابد. واکنش‌های الکتروشیمیایی پلاسما هرچه شدیدتر باشد (تخلیه‌های بیشتر که در دانسیته جریان بالاتر اتفاق می‌افتد) پوشش‌های متراکمی و فشرده‌تری ایجاد نمی‌کند [۲۶].

پوشش‌های PEO از دولایه به‌صورت یک‌لایه‌ی داخلی متراکم و یک‌لایه‌ی بیرونی متخلخل تشکیل شده است. در دانسیته جریان بالا، لایه‌ی خارجی ضخیم‌تر و دارای عیوب ( ترک و حفرات و منافذ) بیشتر هستند. در دانسیته جریان بالا، میکروترک‌ها به دلیل انجماد سریع اکسیدهای مذاب به‌راحتی تولیدشده‌اند. ضخامت لایه داخلی تقریباً در دانسیته جریان‌های مختلف یکسان و در حدود ۱ میکرومتر بوده است. جزئیات ریزساختار قسمت داخلی پوشش‌ها هنوز مشخص نشده، زیرا مورفولوژی ساختار اصلی پوشش‌ها از نظر مکانیکی در طی مراحل سنگ‌زنی و پولیش مکانیکی تخریب‌شده یا آسیب‌دیده‌اند. به‌منظور مشاهده سطح مقطع داخلی نوع جدیدی از روش‌های آماده‌سازی نمونه انجام شد که در آن از طریق یک



فرایند خوردگی شیمیایی زیرلایه از پوشش‌های PEO خارج شد. طی آزمایش ابتدا جرقه‌ها به رنگ سفید بوده و با افزایش تعداد و اندازه‌ی آن‌ها به رنگ زرد درآمده‌اند. جرقه‌ها در مراحل نهایی نسبت به مراحل ابتدایی بزرگ‌تر شده اما در مراحل نهایی همه‌ی جرقه‌ها بزرگ نبوده و جرقه‌های ریز نیز مشاهده شده است. تأثیر دانسیته جریان بر ضخامت پوشش به صورت غیرخطی مشاهده شد. نتایج نشان داد که ضخامت پوشش در دانسیته جریان ۴/۴ نسبت به ۲/۲ آمپر بر دسی متر مربع دو برابر و ۸/۸ نسبت به ۴/۴ آمپر بر دسی متر مربع ۱/۶ برابر شد. براین اساس، نرخ رسوب پوشش در دانسیته جریان ۲/۲، ۴/۴ و ۸/۸ آمپر بر دسی متر مربع به ترتیب برابر ۱/۵، ۳ و ۳/۵ میکرون بر دقیقه محاسبه شده است [۲۶].

\* اطلاعات و نتایج سایر مطالعات و پژوهش‌های مشابه مختصراً در جدول ۲-۸ ارائه شده است.

جدول ۲-۸) مروری بر پژوهش‌ها و مطالعات پیشین

پژوهش‌گر	سال	شرح پژوهش	نتایج
جمالی [۳۳]	۲۰۱۱	تولید پوشش نانوساختار YSZ/CeO <sub>2</sub> به روش پاشش پلاسما بر زیرلایه ی اینکونل	خاصیت عایق حرارتی پوشش با نانوساختار شدن و افزودن سریا <sup>۱</sup> هرکدام به صورت مستقل بهبود می‌یابد.
کیوانی [۳۴]	۲۰۱۶	تولید پوشش YSZ و CSZ به روش APS بر زیرلایه ی اینکونل	جایگزینی بخشی از ایتریا با سریا منجر به تشکیل تخلخل‌های کوچک‌تر و یکنواخت‌تر و افزایش ضریب انبساط حرارتی پوشش شد.
صارمی [۳۵]	۲۰۰۹	تولید پوشش YSZ به روش CPED بر زیرلایه ی اینکونل	در دانسیته ی جریان پایین‌تر از ۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع امکان تولید پوشش چسبنده و متراکم فراهم می‌شود.
بیزنگ [۳۶]	۲۰۰۲	تولید پوشش نانوساختار ZrO <sub>2</sub> به روش APS بر زیرلایه ی فولاد زنگ نزن	ساختار پوشش متشکل از دو بخش ذرات ذوب‌شده و ذرات ذوب نشده بود که منجر به تولید پوشش کاملاً ناهمگن در ضخامت شد. خواص مکانیکی مطلوب از ساختار نانو حاصل شد.
ژانگ [۳۷]	۲۰۱۶	تولید پوشش کامپوزیتی لانتانیم زیرکونیت / لانتانیم فسفات به روش پاشش پلاسما	با افزایش درصد وزنی لانتانیم فسفات در کامپوزیت، مدول الاستیک و سختی کاهش پیدا کرد.

۱. CeO<sub>2</sub>

در یک جمع‌بندی جامع از آنچه تاکنون شرح داده شد، می‌توان روش CPED را به‌عنوان روشی جدید و مناسب برای تولید پوشش‌های سرامیکی کامپوزیتی معرفی نمود که با توسعه‌ی آن، می‌تواند از جایگاه ویژه‌ای در بین روش‌های تولید پوشش برخوردار شود. از آنجایی که CPED نسبت به سایر روش‌های متداول پوشش‌دهی روش جدیدتری است، قاعدتاً به دلیل محدود بودن پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه اطلاعات پیرامون آن کمتر یافت می‌شود. در مطالعه‌ی پیش‌رو سعی بر گسترش اطلاعات در زمینه‌ی روش CPED بوده است تا جایی که با به‌کارگیری این روش بتوان در مقیاس کوچک آزمایشگاهی و با ساده‌ترین تجهیزات و امکانات پوشش سرامیکی کامپوزیتی بسیار چسبنده، یکنواخت در ضخامت و با خواص مناسب شرایط کاری به‌عنوان پوشش سد حرارتی تولید نمود. در این مطالعه تمرکز اصلی بر روش تولید بوده است اما در کنار آن به تولید ماده با ساختار مناسب کاربرد TBC نیز پرداخته شد. همان‌طور که در فصل دوم اشاره شد، لانتانیم سرات یکی از مواد مناسب برای پوشش‌های سد حرارتی است که تاکنون به روش‌های متداول دیگری تولید شده است. از طرفی با افزودن آلومینا به پوشش و کامپوزیت کردن آن درصدد تصدیق مطالعات پیشین مبنی بر چقرمه سازی پوشش با افزودن ذرات تقویت‌کننده، بوده‌ایم. در نتیجه، تولید پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی و بررسی رفتار مکانیکی و خوردگی داغ آن، هدف این مطالعه قرار گرفت.



فصل سوم: مواد اولیه، مراحل فرایند و آنالیزها

## ۱-۳- مقدمه

در فصل سوم، نخست مواد اولیه‌ی به‌کاررفته به‌منظور تولید پوشش و مقادیر هریک ارائه می‌گردد. سپس مراحل انجام فرایند توضیح داده می‌شود و درنهایت آزمون‌هایی که به‌منظور بررسی خواص پوشش، انجام‌شده است معرفی می‌شود.

## ۲-۳- مواد اولیه و کمیت‌های هریک

### ۱-۲-۳- نمونه‌ها و آماده‌سازی آن

در این تحقیق آلیاژ Stainless Steel 316L طبق استاندارد ASTM A240/A240M، به‌عنوان زیرلایه برای عملیات پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور یکنواختی ابعاد نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه وایرکات نمونه‌ها با سطح مقطع مربع شکل در ابعاد  $2\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$  برش داده شد. پس از برش سنباده‌زنی جهت آماده‌سازی سطح به‌وسیله‌ی ورق‌های SiC در مش ۶۰۰ تا ۲۰۰۰ انجام گرفت و درنهایت سطوح نمونه‌ها توسط ذرات آلومینا با اندازه‌ی  $0.3\ \mu\text{m}$  میکرومتر پولیش شد. قبل از فرآیند پوشش دهی عملیات تمیزکاری سطحی نمونه‌ها توسط اتانول صورت گرفت و چربی‌های سطحی و ذرات باقی‌مانده به‌صورت کامل از بین رفتند. نمونه‌ها پس از شستشو و خشک شدن تا پیش از مراحل پوشش دهی در محفظه‌ی دسیکاتور به‌منظور جلوگیری از جذب رطوبت و هرگونه آلودگی نگهداری شدند. تصویر نمونه پس از آماده‌سازی سطح و پیش از پوشش دهی در شکل ۱-۳ و ترکیبات شیمیایی آن در جدول ۳-۱ آورده شده است.



شکل ۱-۳) سطح آماده‌شده‌ی نمونه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L جهت پوشش دهی.

جدول ۳-۱) ترکیبات شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

Grade	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
۳۱۶L	Min	-	-	-	-	۱۶	۲	۱۰	-
	Max	۰/۰۳	۲	۰/۷۵	۰/۰۴۵	۰/۰۳	۱۸	۳	۰/۱

### ۳-۲-۲- نام گذاری نمونه‌ها

در این تحقیق برای سهولت در مقایسه نمونه‌ها، نمونه با پوشش لانتانیم سرات بدون ذرات نانو آلومینا نمونه‌ی A<sup>۱</sup> و نمونه‌ها با پوشش لانتانیم سرات حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد ذرات نانو آلومینا به ترتیب نمونه‌ی B<sup>۲</sup>، C<sup>۳</sup> و D<sup>۴</sup> نام گذاری شده‌اند. نمونه‌های پوشش داده شده با ترکیبات فوق پس از آزمون خوردگی داغ به ترتیب a، b، c و d نام گذاری شدند.

### ۳-۲-۳- ترکیبات محلول الکترولیت و ساخت آن

ترکیبات مختلف محلول الکترولیت برای هر کدام از نمونه‌ها در جدول ۳-۲ ارائه شده است. پس از ترکیب همه‌ی اجزا در آب دیونیزه شده به عنوان حلال، با استفاده از یک مگنت و Hot Plate مجهز به همزن مغناطیسی محلول برای پوشش دهی هر نمونه در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی گراد تهیه شد. از آنجایی که نمک‌های تشکیل دهنده‌ی الکترولیت حلالیت خوبی در آب داشتند، برای تهیه‌ی محلول الکترولیت همگن، زمان و دمای محلول سازی در کمترین حالت خود در نظر گرفته شده است.

۱. Lanthanum cerate : LC
۲. Lanthanum cerate + 5% nanoAlumina
۳. Lanthanum cerate + 10% nanoAlumina
۴. Lanthanum cerate + 15% nanoAlumina

جدول ۳-۲) ترکیبات الکترولیت جهت تولید پوشش نانو کامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  به روش CPED

کد پوشش	محللول آبی الکترولیت	غلظت نانوذرات $\text{Al}_2\text{O}_3$	KCl
A		( $0\%$ وزنی) ۰ گرم بر لیتر	
B	۴ گرم بر لیتر $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>۱</sup>	( $0.5\%$ وزنی) ۰/۴ گرم بر لیتر	۲۰ گرم بر لیتر
C	+ ۴ گرم بر لیتر $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>۲</sup>	( $1.0\%$ وزنی) ۰/۸ گرم بر لیتر	
D		( $1.5\%$ وزنی) ۱/۲ گرم بر لیتر	

#### ۳-۲-۴- مواد اولیه

مشخصات و کدهای بین‌المللی هر یک از مواد اولیه به کاررفته در این تحقیق اعم از نمک‌ها، آب دیونیزه شده و افزودنی‌ها به‌طور خلاصه در جدول ۳-۳ ارائه شده است.

جدول ۳-۳) مشخصات مواد اولیه‌ی فرایند CPED

نام ماده	فرمول شیمیایی	کد بین‌المللی	سازنده
Cerium(III) nitrate hexahydrate	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۱۰۲۲۷۱	Merck
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۱۰۵۳۲۶	Merck
Aluminum Oxide Nanopowder	۵۰ نانومتر $\text{Al}_2\text{O}_3$	CAS: ۱-۲۸-۱۳۴۴	USA <sup>۳</sup>
Potassium chloride	۳ مولار KCl	-	Vaheb

۱. Cerium(III) nitrate hexahydrate

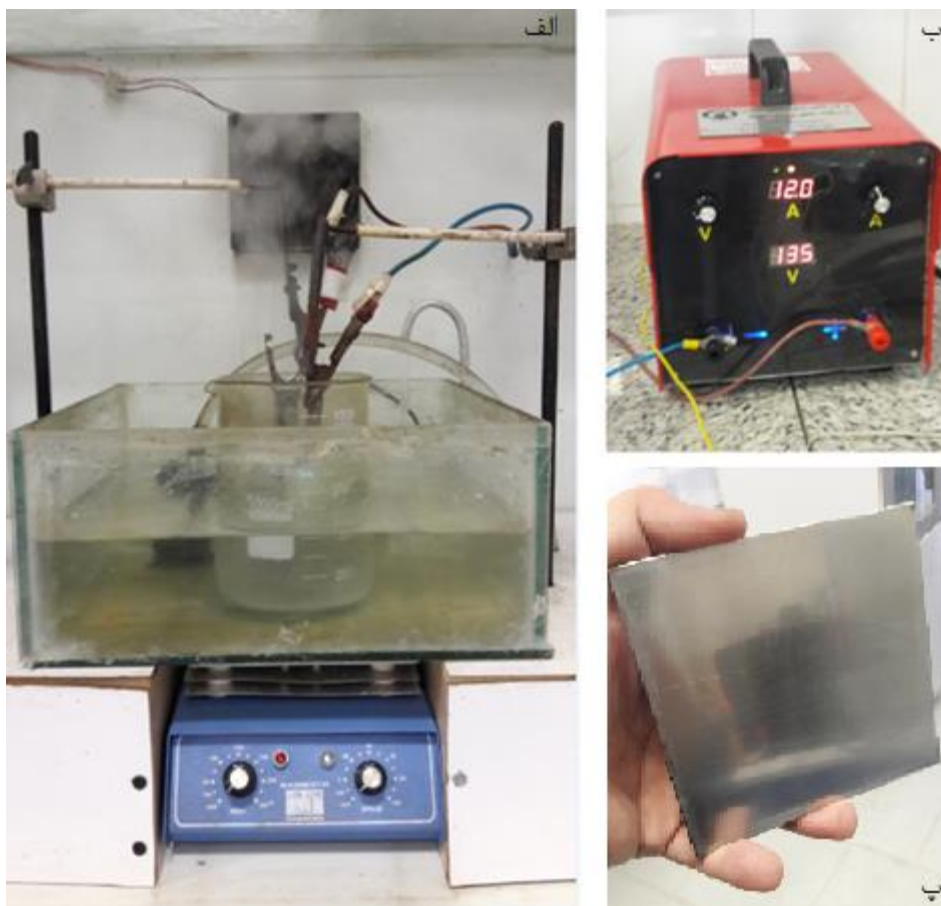
۲. Lanthanum(III) nitrate hexahydrate

۳. US Research Nanomaterials, Inc. 3302 Twig Leaf Lane, Houston, TX 77084, USA

نمک‌های نیتراتی به همراه نانو ذرات آلومینا جهت تشکیل پوشش نانوکامپوزیتی به کار رفتند. برای تنظیم هدایت الکتریکی، محلول پتاسیم کلراید نیز به الکترولیت افزوده گشت که هدایت الکتریکی و بازدهی فرایند را افزایش داده است.

### ۳-۳- تجهیزات فرایند

پس از آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها با استفاده از سنباده و پولیش، نمونه‌ها جهت فرایند پوشش دهی آماده شدند. این فرایند در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. تصویر دستگاه به‌کاررفته در این تحقیق به‌منظور رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳) تجهیزات فرایند CPED در دانشگاه صنعتی شاهرود.



همان طور که در شکل ۳-۲ قسمت (الف) نشان داده شده است، فرایند در بشر ۱۰۰۰ میلی لیتر شامل محلول الکترولیت در یک حمام آبگرم شیشه‌ای انجام شد. سیستم چرخش آب، شامل شیر ورودی آب و پمپ تخلیه جهت خروج آب گرم شده در طی فرایند برای ثابت نگه داشتن دمای حمام و جلوگیری از بالا رفتن بیش از اندازه‌ی دمای الکترولیت فعال بوده است. از یک همزن مغناطیسی برای همگن نمودن الکترولیت در زمان فرایند رسوبدهی استفاده شد. همچنین تعدادی پایه و گیره‌ی رسانا برای نگهداری الکترودها در الکترولیت به کار رفته است. سیستم تهویه نیز جهت خروج گازهای حاصل از فرایند روی دستگاه نصب شده است.

شکل ۳-۲ قسمت (ب) منبع تغذیه را نشان داده که صفحه‌ی نمایشگر تعبیه شده بر آن در هر لحظه جریان و ولتاژ را ارائه داده است. پیچ‌های کنترلی نیز برای تنظیم جریان و ولتاژ اعمالی به سیستم روی منبع قرار گرفته است. برای رعایت ایمنی و جلوگیری از برق‌گرفتگی، منبع تغذیه از طریق سیم ارت به زمین که در شکل ۳-۲ قسمت (ب) زرد رنگ دیده می‌شود، متصل شده است. هر نمونه‌ی کاتد به پایانه‌ی منفی منبع تغذیه DC و پایانه‌ی مثبت آن به یک ورق فولادی زنگ نزن با ابعاد بزرگ‌تر از نمونه در اندازه‌ی  $4\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$  به عنوان آند که در شکل ۳-۲ قسمت (پ) نمایش داده شده، متصل شد.

#### ۳-۴ - مراحل پوشش دهی

پس از آماده‌سازی اولیه‌ی نمونه‌ها و ساخت محلول الکترولیت، سیستم CPED طبق مطالب بخش قبلی راه‌اندازی شد. بر اساس تئوری روش، ابتدا جریان و ولتاژ را به صورت دستی تا مقدار معینی با سرعت افزایشی ولتاژ ۱ ولت بر ثانیه تنظیم نموده، تا جایی که لایه‌ی گازی اطراف کاتد را پوشاند، سپس در حداکثر جریان جرقه زدن در لبه‌ها آغاز شد. با افزایش ولتاژ جرقه‌زنی در کل سطوح کاتد ادامه یافته و همان‌طور که در شکل ۳-۳ نمایان است، تشکیل غشای پلاسمایی آبی رنگ داد.



شکل ۳-۳) تصویر پلاسمای آبی رنگ تشکیل شده در فرایند CPED.

با افزایش ولتاژ به مقدار بیشتر و ثابت نگه داشتن جریان در یک مقدار پایین و بهینه، تخلیه الکتریکی در پلازما اتفاق افتاد و با ایجاد یک قوس کاملاً پایدار عمل پوشش دهی انجام شد. همزن مغناطیسی، سیستم چرخش آب و تهویه در طول فرایند روشن بوده است. مقادیر ولتاژ و جریان و سایر پارامترهای فرایند در فصل بعدی ارائه خواهد شد و مورد بررسی قرار خواهد گرفت. زمان پوشش دهی برای هر نمونه ۳۰ دقیقه و فاصله ی بهینه بین آند و کاتد حدود ۱۰ میلی متر در نظر گرفته شد. زیرا در حالت های آزمایشی که انجام شد در فواصل کمتر از این مقدار اتصال کوتاه رخ داده و مدار قطع شد. در فواصل بیشتر نیز در جریان و ولتاژ بالاتر قوس الکتریکی پدیدار شد و در فواصل خیلی بیشتر در حدود دو برابر به طور کل هیچ جریانی برقرار نشد و پدیده ای اتفاق نیفتاد. یک مشکل عمده در این فرایند پایداری غلظت الکترولیت در طول فرایند است، زیرا با گذشت زمان نمک های تشکیل دهنده ی پوشش مصرف شده و حلال نیز تبخیر می شود، در نتیجه غلظت الکترولیت ثابت باقی نمی ماند و ترکیبات پوشش در طول ضخامت آن یکسان نخواهد بود. برای رفع این مشکل باید سیستمی تعبیه شود که الکترولیت را شارژ کرده و با کنترل غلظت به طور مداوم پوشش با ترکیب یکنواخت حاصل کند. در این تحقیق برای حل این مسئله در طول فرایند با قطره چکان محلول با همان ترکیب به الکترولیت اضافه شد.

## ۵-۳- بررسی خواص پوشش‌ها

### ۱-۵-۳- آماده‌سازی جهت آنالیز

برای بررسی آنالیز FE-SEM، نمونه‌ها باید دارای سطحی صاف بوده و به‌صورت ثابت زیر میکروسکوپ قرار گیرند. به این منظور نمونه‌ها متالوگرافی شدند، که در ادامه توضیح داده‌شده است. سطوح آزاد نمونه متالوگرافی نشده است.

پس از پوشش دهی نمونه‌ها، به دلیل کوچک بودن ابعاد نمونه‌ها به‌منظور بررسی سطح مقطع عرضی نمونه‌ها در آنالیز FE-SEM، نمونه‌ها ابتدا مانت سرد شدند. مانت سرد به این صورت انجام‌شده که پس از توزین رزین<sup>۱</sup> و هاردنر<sup>۲</sup> به نسبت وزنی ۱ به ۱ و مخلوط نمودن آن‌ها، نمونه در مرکز قالب گریس زده‌شده قرار گرفته و قالب از مخلوط رزین پرشده است. پس از سخت شدن و خارج‌سازی مانت از قالب، سطوح نمونه‌ها با کاغذ سنباده مش‌های ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ پرداخت شدند و در ادامه به‌منظور از بین بردن خراش‌های ناشی از سنباده‌زنی، توسط نمد پولیش شدند. نهایتاً با اتانول و آب شستشو و خشک شدند. این مراحل برای بررسی نمونه‌ها پس از آزمون خوردگی داغ نیز انجام شد. در شکل ۳-۴ تصویر نمونه‌های مانت و متالوگرافی شده جهت انجام آزمون FE-SEM ارائه‌شده است.



شکل ۳-۴) نمونه‌ی آماده‌سازی شده جهت انجام آنالیز FE-SEM.

- 
۱. Resin
  ۲. Hardener

### ۲-۵-۳- آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

برای شناسایی فازهای تشکیل شده در سطح آزاد پوشش‌ها پس از فرایند CPED و پیش از خوردگی داغ و تشخیص محصولات خوردگی داغ پس از انجام آزمون خوردگی داغ از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده گردید. آزمون XRD توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل (EXPORER GNR) واقع در دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. در این آزمون از پرتو تک‌فام  $(40 \text{ kV} - 30 \text{ mA}) \text{ Cu-K}\alpha$  با طول موج  $1.54 \text{ \AA}$  استفاده شد. اندازه‌ی گام  $0.01^\circ$  و محدوده‌ی موردبررسی در زوایای بین  $20^\circ$  تا  $80^\circ$  ارزیابی شد. جهت تشخیص فازهای تشکیل شده از نرم‌افزار X-pert Highscore استفاده شد.

### ۳-۵-۳- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی (FE-SEM)

مورفولوژی و ریزساختار سطح آزاد و مقاطع عرضی پوشش‌ها بعد از آماده‌سازی سطحی که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FE-SEM واقع در دانشگاه صنعتی شریف مدل MIRA3TESCAN-XMU و همچنین دستگاه موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Zeiss ساخت آلمان و به کمک دستگاه آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) متصل به آن‌ها مشخصه‌یابی شد. با استفاده از نقشه‌ی<sup>۱</sup> EDS نیز اطلاعات خوبی در رابطه با عناصر مختلف موجود در نواحی پوشش و زیرلایه به‌دست آمده است.

#### ۴-۵-۳- آزمون مکانیکی میکروسختی سنجی نانوفرورونده (Nano-Indatation)

خواص مکانیکی پوشش‌ها شامل سختی و مدول یانگ پوشش‌ها با ترکیبات متفاوت توسط دستگاه نانوفرورونده<sup>۱</sup> با بارگذاری ۱۵۰ میکرو نیوتن، واقع در دانشگاه علم و صنعت انجام شد. سپس نتایج حاصل از این آزمون با استفاده از نرم‌افزار TriboScope بررسی شد.

#### ۵-۵-۳- آزمون خوردگی داغ (Hot-Corrosion) به صورت کیفی

##### ۱-۵-۵-۳- تهیه محلول خوردگی داغ

محلول اشباع از نمک با ترکیب  $V_2O_5-20 \text{ wt.}\% Na_2SO_4$  ساخته شد. عملیات محلول سازی به صورت توزین مقدار ۵۰ گرم پودر مواد مورد نظر، حل کردن آن‌ها در مقدار ۱۰۰ mL آب مقطر با دمای  $70^\circ$  درجه‌ی سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی انجام گرفت. دمای ذوب  $Na_2SO_4$ ،  $V_2O_5$  و نمک ترکیبی مورد استفاده به ترتیب ۸۸۴، ۶۹۰ و ۷۲۹ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد.

##### ۲-۵-۵-۳- مراحل آزمون خوردگی داغ

برای بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها، آزمون خوردگی داغ در کوره واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. تصاویر تجهیزات شامل کوره لوله‌ای<sup>۲</sup>، ترازوی دقیق<sup>۳</sup> با دقت چهار رقم اعشار و ... جهت انجام آزمون خوردگی داغ به ترتیب در شکل ۳-۵ قسمت (الف) و (ب) نشان داده شده است. تصاویر مرحله‌ی محلول سازی در قسمت (پ) و محلول اشباع نمک‌های خورنده نیز در قسمت (ت) ارائه شده است.

---

۱. A Hysitron Inc. TriboScope® Nanomechanical Test Instrument with 2D transducer, complete software and cube corner or Berkovich diamond indenter was used after due calibration including compliance according to the TriboScope Users Manual. The AFM part was a NanoScope III from Digital Instruments, USA.

۲. paragon industries, L.P.

۳. Kern & Sohn GmbH, D- 72336 Balingen, Germany.



شکل ۳-۵) تجهیزات به کاررفته در آزمون خوردگی داغ.

ابتدا ابعاد و وزن نمونه‌ها به‌طور دقیق جهت تعیین مقدار پاشش نمک اندازه گرفته شد. از هر پوشش ۱ نمونه برای انجام این آزمون انتخاب گردید. نمونه‌ها تا دمای  $150^{\circ}$  درجه‌ی سانتی‌گراد با استفاده از صفحه‌ی گرم‌کننده<sup>۱</sup>، پیش گرم و محلول نمک خورنده روی سطح نمونه‌ها با استفاده از سیستم پاشش به‌طور یکنواخت اسپری شدند. پیش گرم نمودن نمونه‌ها سبب تبخیر آب موجود در محلول نمک و ایجاد لایه بسیار نازک از نمک موردنظر بر روی سطح نمونه‌ها شده است. پس از شکل‌گیری یک لایه‌ی نازک از نمک روی پوشش‌ها مجدداً، نمونه‌ها جهت حصول نمک خورنده با چگالی سطحی  $0/7 - 0/5$  میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع روی نمونه‌ها توزین شد. آزمون خوردگی داغ در دمای  $750^{\circ}$  درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت در ۲ سیکل ۵ ساعته در کوره انجام شد. دمای ذوب ترکیب نمک مورد استفاده  $729^{\circ}$  درجه‌ی سانتی‌گراد محاسبه و به‌منظور حصول اطمینان از ذوب شدن کامل نمک و وقوع خوردگی داغ دمای  $750^{\circ}$  برای کوره در نظر گرفته شد. با افزایش زمان مقدار خوردگی زیاد و در انتها موجب تخریب تدریجی آن شده است.

در این سیکل حرارتی هر بار پس از خارج‌سازی نمونه‌ها از کوره محلول مجدداً روی سطح نمونه‌ها به‌طور یکنواخت اسپری شد و دوباره نمونه‌ها در کوره قرار گرفتند. همچنین هر بار مرحله‌ی توزین نمونه‌ها

---

۱. Hot Plate

مطابق توضیحات قبلی انجام شد. سردسازی نمونه‌ها در همان کوره صورت گرفت و در نهایت مورفولوژی پوشش‌ها و آنالیز عنصری آن‌ها پس از خوردگی داغ به کمک آزمون FE-SEM و سامانه EDS که از پیش توضیح داده شد مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین ترکیبات فازی پس از خوردگی داغ با آزمون XRD تعیین و این نتایج با نتایج آزمون، قبل از خوردگی داغ به صورت کیفی مقایسه شدند.

## فصل چهارم : نتایج آزمون‌ها و بحث پیرامون آن



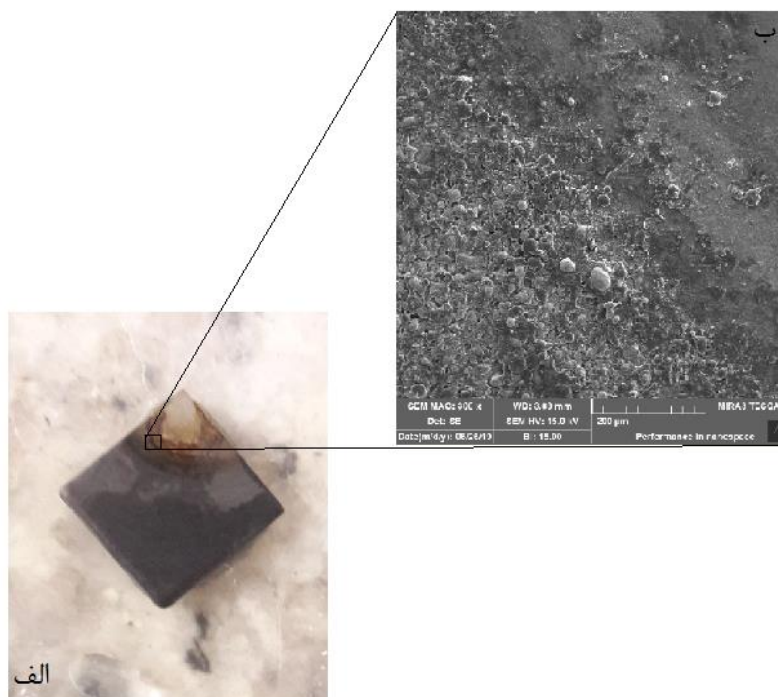
## ۱-۴- مقدمه

در فصل پیش رو ابتدا به بررسی برخی پارامترهای فرایند پرداخته شده، سپس نتایج به دست آمده از بررسی‌های صورت گرفته روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  با نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و بدون آن، تولیدشده به روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی روی زیرلایه  $\text{Stainless Steel 316L}$ ، ارائه شده است. در ادامه نتایج ترکیبات فازی پوشش‌ها در مراحل قبل و بعد از خوردگی داغ، که از آزمون XRD حاصل گشت، مورد بررسی قرار گرفت و سپس به تحلیل تصاویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌ها پیش و پس از خوردگی داغ و مقایسه‌ی آن‌ها پرداخته شد. در نهایت آنچه از آنالیز مکانیکی سختی سنجی نمونه‌ها منتج شد، ارزیابی گردید.

## ۲-۴- بررسی پارامترهای فرایند

از آنجایی که عمده‌ی فعالیت در تحقیق انجام شده مربوط به بخش تولید پوشش است، در این قسمت به بررسی پارامترهای فرایند و تحلیل آن پرداخته می‌شود.

در فرایند CPED که در این پروژه انجام شد، ابتدا برای به دست آوردن مقادیر پارامترها از جمله ولتاژ و جریان تشکیل پلازما و تخلیه‌ی الکتریکی نمونه‌های زیادی در شرایط مختلف به صورت آزمایشی پوشش دهی شدند. شکل ۴-۱ قسمت (الف) نمونه‌ی آزمایشی را نشان داده است که گیره‌ی نگهدارنده در الکترولیت، به نحوی به آن متصل بوده که مانع پوشش دهی برخی قسمت‌های نمونه شده است. در شکل ۴-۱ قسمت (ب) مورفولوژی این بخش از نمونه که به طور کامل پوشش نگرفته و از تصاویر FE-SEM به دست آمده است، دیده می‌شود.



شکل ۱-۴) نمونه‌ی آزمایشی با پوشش ناقص در حالت نامطلوب نگه‌دارنده‌ها.

برای حل این مشکل، نمونه‌ها به شیوه‌ی جدیدی به گیره‌ها متصل شدند و درون محلول الکترولیت قرار گرفتند که در جهت ضخامت به گیره اتصال داشته و محل اتصال مانع تماس الکترولیت با سطح زیرلایه نشده و سطوح نمونه‌ها به طور کامل پوشش داده شدند. در شکل ۲-۴ حالت اصلاح‌شده‌ی آن دیده می‌شود که پوشش به‌طور کامل روی سطح زیر لایه رسوب‌دهی شده است.



شکل ۲-۴) نمونه‌ی آزمایشی با پوشش کامل و یکنواخت در حالت مطلوب نگه‌دارنده‌ها.

تغییرات ولتاژ و جریان کاتد با زمان نیز برای نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شد. در جدول ۴-۱ مقادیر ولتاژ و جریان پوشش‌دهی برای هر نمونه ارائه شده است. ولتاژ بحرانی برای هر نمونه برابر با مقدار ولتاژی است که در آن ولتاژ غشای گازی به‌طور کامل روی سطح نمونه ایجاد شده و شروع به جرقه زدن کرده است. جریان بحرانی برای هر نمونه بیانگر مقدار جریان حداکثری است که در آن جرقه زدن در غشای گازی پایدار اطراف کاتد آغاز شده است. پوشش دهی با ضخامت و زمان مشخص در ولتاژ پایانی با جریان ثابتی که در آن قوس الکتریکی پایدار است، خاتمه می‌یابد. مقادیر ذکر شده میانگین نتایج به‌دست‌آمده پوشش دهی ۵ نمونه از هر ترکیب الکترولیت است. با توجه به ترکیبات الکترولیت و تأثیر آن‌ها بر هدایت الکتریکی محلول، ولتاژ و جریان نیز با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها از جمله فاصله الکترودها و مقادیر افزودنی‌ها تغییر می‌کند. در این ۴ نمونه با مقادیر مختلف نانو آلومینا، مشاهده شد که با افزایش مقدار نانو ذرات آلومینا در محلول الکترولیت به‌طور کل مقدار جریان در کل فرایند افزایش یافت اما در ولتاژهای کمتری لایه‌ی گازی پایدار شکل گرفت. شیب نمودار ولتاژ-جریان هدایت الکتریکی محلول را نشان می‌دهد. با افزایش نانو ذرات آلومینا هدایت الکتریکی محلول افزایش و مقاومت الکتریکی در اطراف کاتد کاهش یافته و غشای گازی پایدار اطراف کاتد در ولتاژ پایین‌تر و با سرعت بیشتری شکل گرفته است. در نتیجه سرعت فرایند نیز با افزایش نانو ذرات افزایش یافته و رسوب‌دهی در زمان کمتری صورت گرفته است. از طرفی برای رسیدن به ضخامت معین از پوشش با افزایش نانو ذرات ولتاژ پایین‌تری اعمال شده و بازدهی فرایند بیشتر شده است. افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت منجر به افزایش جریان در کل فرایند شده است.

جدول ۴-۱) مقادیر جریان و ولتاژ پوشش دهی CPED برای ترکیبات مختلف الکترولیت.

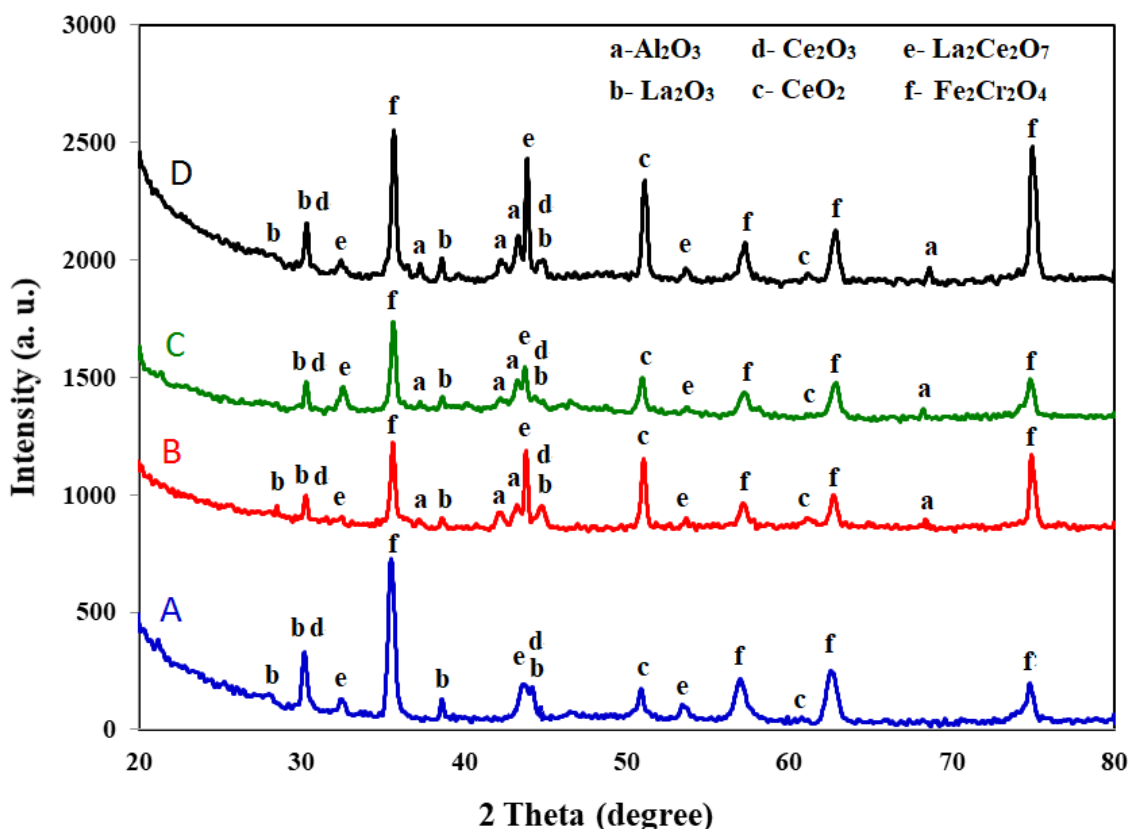
کد نمونه	ولتاژ بحرانی (ولت)	جریان بحرانی (آمپر)	ولتاژ پایانی (ولت)	جریان ثابت (آمپر)
A	۱۳۰	۱۲/۵	۱۸۰	۹
B	۱۱۵	۱۵	۱۶۱	۱۰
C	۱۱۲	۱۶	۱۶۰	۱۲
D	۱۰۵	۱۷	۱۵۵	۱۴

## ۳-۴- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تحلیل آن

### ۱-۳-۴- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها قبل از خوردگی داغ

در شکل ۳-۴ الگوی پراش اشعه ایکس پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پیش از خوردگی داغ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پوشش‌های شکل‌گرفته ترکیبی از چند فاز هستند. پیک‌های پوشش سرامیکی لانتانیم سرات  $La_2Ce_2O_7$  در نمونه‌ی LC-0% Alumina : A در زوایای  $33^\circ$  و  $44^\circ$  و  $53^\circ$  آشکار شده است. شدت این پیک‌ها به دلیل غلظت پایین مواد اولیه‌ی تشکیل‌دهنده در محلول کم شده و از طرفی پیک ترکیبات زیرلایه با شدت بالا نمایان شده است که حضور ترکیبات زیر لایه  $Fe_2Cr_2O_4$  در پوشش را نشان می‌دهد. فازهای دیگری نیز حین فرایند شکل‌گرفته‌اند. ترکیبات اکسیدی سریم و لانتانیم با فرمول شیمیایی  $Ce_2O_3$  ،  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  نیز حین فرایند شکل‌گرفته‌اند. یعنی عناصر لانتانیم، سریم و اکسیژن در استوکیومتری‌های مختلفی با یکدیگر ترکیب شده‌اند. لانتانیم سرات پیروکسر نیز ترکیبی از فازهای اکسیدی لانتانیم و سریم می‌باشد که در ساختار کریستالی تا حد زیادی هم‌پوشانی داشته و مشابه عمل می‌کنند. با افزودن ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانوذرات آلومینا به الکترولیت به ترتیب پوشش‌های B، C و D شکل‌گرفته‌اند که پیک‌های مربوط به آلومینا در شکل ۳-۴ در این سه نمونه در زوایای  $37^\circ$ ،  $41^\circ$ ،  $42^\circ$  و  $68^\circ$  درجه شکل‌گرفته است و با افزایش نانوذرات آلومینا در الکترولیت پیک مربوط به آن در نمونه‌ی D نسبت به C شدت یافته و مقدار ۵ درصد وزنی در نمونه‌ی B به صورت پیک‌های با شدت خیلی کمتر آشکار شده است. با توجه به اصول پایه و قانون شرر، تغییرات ریزساختاری بر شدت و پهنای پیک‌های پراش پرتوایکس تأثیرگذار است. به‌عنوان نمونه کاهش اندازه‌ی دانه سبب افزایش عرض پیک و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار به‌طور کلی در ماده‌ای که از چند دانه تشکیل شده است، شدت برخی از پیک‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در ریزساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت پیک ایجاد می‌نماید. از این‌رو تعیین تابع شدت پیک و مطالعه‌ی تغییرات

آن، اطلاعات مفید و مؤثری از ریزساختار مواد به دست می‌دهد. از طرفی طبق قانون ویلیامسون- هال تغییرات پهنای پیک تنها به اندازه‌ی دانه‌ها مربوط نشده و از کرنش‌های درون شبکه نیز تأثیر می‌پذیرد. الگوهای آنالیز XRD تشکیل پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا را تأیید می‌کند که در آن فازهای مختلفی شکل گرفته است. پیک‌های اکسید لانتانیم و سرات با الگوی پراش اشعه ایکس لانتانیم سرات در برخی زوایا هم‌پوشانی داشته‌اند که تفکیک آن‌ها از یکدیگر را مشکل می‌نمود. نتایج این بخش را می‌توان با نتایج مقایسه [۳۸، ۳۹] نمود. سو و همکاران در سال ۲۰۱۰ به روش EB-PVD پوشش‌های دولایه شامل لانتانیم سرات را تولید نموده و به مطالعه‌ی برخی خواص آن پرداختند. نتایج آنالیزهای به‌دست‌آمده از آزمون XRD در این بخش برای لانتانیم سرات را می‌توان با نتایج کار سو و همکاران مقایسه نمود، که علی‌رغم مشابهت این دو نتیجه با یکدیگر باید گفت به دلیل وجود ذرات نانو آلومینا، روش تولید متفاوت و مکانیزم تشکیل پوشش که سبب حضور عناصر زیرلایه نیز در ترکیبات پوشش شده است، در این مطالعه نتایج شامل فازهای پیچیده‌تر و بیشتری است [۳۸]. وانگ و همکاران نیز در سال ۲۰۱۴ به روش هیدروترمال و با دو سورفکتانت متفاوت، نانوکریستال های لانتانیم سرات را تولید نموده، تأثیر هر سورفکتانت را روی نانوکریستال ها بررسی نمودند و آنالیزهای مختلف از جمله XRD را روی آن انجام دادند. پیک‌های لانتانیم سرات در این بخش با آنچه از نتایج وانگ به دست آمد، مطابقت داشته و به دلایلی که در بالا توضیح داده شد، از جمله روش متفاوت تولید اختلافاتی نیز در نتایج دیده می‌شود [۳۹].



شکل ۴-۳) نتایج آزمون XRD نمونه‌های پوشش داده‌شده پیش از خوردگی داغ.

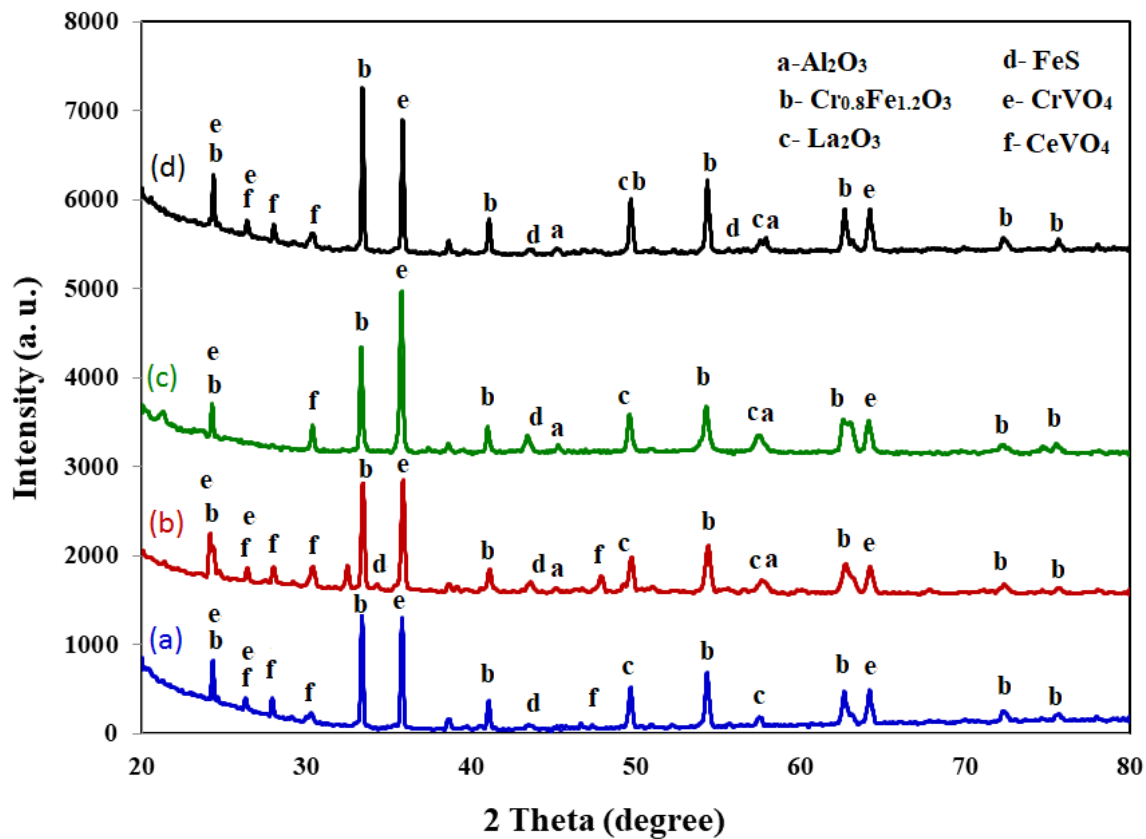
نمونه‌ی (A) لانتانینیم سرات - ۰ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (B) لانتانینیم سرات - ۵ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (C) لانتانینیم سرات - ۱۰ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (D) لانتانینیم سرات - ۱۵ درصد وزنی آلومینا.

### ۴-۳-۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها پس از خوردگی داغ

در شکل ۴-۴ نمودارهای حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس پوشش کامپوزیتی لانتانینیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پس از خوردگی داغ در حضور نمک‌های خورنده آمده است. آزمون خوردگی داغ در دمای ۷۵۰° سانتی‌گراد در مدت ۱۰ ساعت (۲ سیکل ۵ ساعته) انجام شد، میزان تشکیل محصولات خوردگی و شدت پیک‌های XRD آن می‌تواند معیاری برای میزان خوردگی داغ پوشش‌ها باشد. برخی محصولات خوردگی تولید می‌شوند که ممکن است در الگوی پراش اشعه ایکس آشکار نشوند. نتایج را می‌توان با نتایج [۳۱، ۴۰، ۴۱] مقایسه کرد.

ترکیبات حاوی وانادیم مانند  $CeVO_4$  از محصولات اصلی خوردگی داغ پوشش به شمار می‌آیند که در آزمون XRD مربوط به هر ۴ پوشش مشاهده شده است. از طرفی ترکیبات  $CrVO_4$  و  $FeS$  نیز که در نمودار پراش اشعه ایکس هر ۴ نمونه دیده شده است، نشان‌دهنده‌ی نفوذ نمک‌های مذاب به زیرلایه و واکنش با آن است. از طرفی تحت تأثیر مکانیزم پوشش‌دهی امکان حضور ترکیبات زیرلایه در پوشش نیز هست که احتمال داده می‌شود در سطح بانمک‌های مذاب واکنش داده و محصولات خوردگی دیگری تولید کرده است. ذرات آلومینا در برابر نمک‌های مذاب مقاوم بوده و با آن واکنشی نداده و ترکیب به همان صورت اولیه باقی‌مانده است. اما با توجه به ترکیبات تشکیل‌دهنده‌ی محصولات خوردگی آنچه نتیجه گرفته می‌شود، تجزیه پوشش کامپوزیتی و زیرلایه تحت خوردگی داغ و تشکیل مواد جدید است که منجر به تخریب ساختار پوشش شده است. در مطالعاتی که وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ انجام دادند، پوشش کامپوزیتی دولایه  $Al_2O_3$ -YSZ با ذرات تقویت‌کننده‌ی پلاتین را به روش CPED تولید نموده و خواص خوردگی داغ و اکسیداسیون مطلوبی از آن دریافت نمودند. در نتایج XRD فازهای ترکیبات وانادیم و عناصر پوشش، فاز آلومینا و فازهای تجزیه یا جداشده‌ی پوشش شناسایی شد [۳۱]. در این مطالعه نیز ترکیبات وانادیم با عناصر پوشش، آلومینا و فاز جداشده اکسید لانتانیم از لانتانیم سرات به چشم می‌خورد با این تفاوت که به دلیل انحلال زیرلایه و شرکت در واکنش خوردگی داغ، تحت قوانین استوکیومتری واکنش و شکل‌گیری محصولات ترجیحی، فازهای حاوی عناصر زیرلایه نیز در نتایج آشکار شدند. بی‌چوآن و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ خوردگی داغ ترکیب سرامیکی از لانتانیم، سربیم و زیرکونیم را در سه دمای مختلف بررسی نموده و در آنالیز XRD از محصولات خوردگی داغ آن، پیک فاز حاوی وانادیم و عناصر سرامیک و زیرکونیای تغییر فاز داده طی دمای بالا مشاهده شد [۴۰]. ژونگ وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ خوردگی داغ پوشش سد حرارتی لانتانیم سرات-YSZ را در حضور نمک‌های خورنده بررسی نمودند. ایشان مشاهده نمودند در نواحی مختلف با توجه به قوانین ترمودینامیک و استوکیومتری واکنش پیک فازهای وانادیمی،

پوشش تغییر فاز یافته و فازهای جدا شده از ترکیب پوشش به عنوان محصولات خوردگی داغ در آنالیز XRD آشکار شد [۴۱]. در همه‌ی این مطالعات از ترکیبات نمک‌های خورنده‌ی وانادیمی استفاده شده است.



شکل ۴-۴) نتایج آزمون XRD نمونه‌های پوشش داده شده پس از خوردگی داغ.

نمونه‌ی (a) لانتانیم سرات - ۰ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (b) لانتانیم سرات - ۵ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (c) لانتانیم سرات - ۱۰ درصد وزنی آلومینا، نمونه‌ی (d) لانتانیم سرات - ۱۵ درصد وزنی آلومینا.

#### ۴-۴- بررسی نتایج آزمون (FE-SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی-گیل

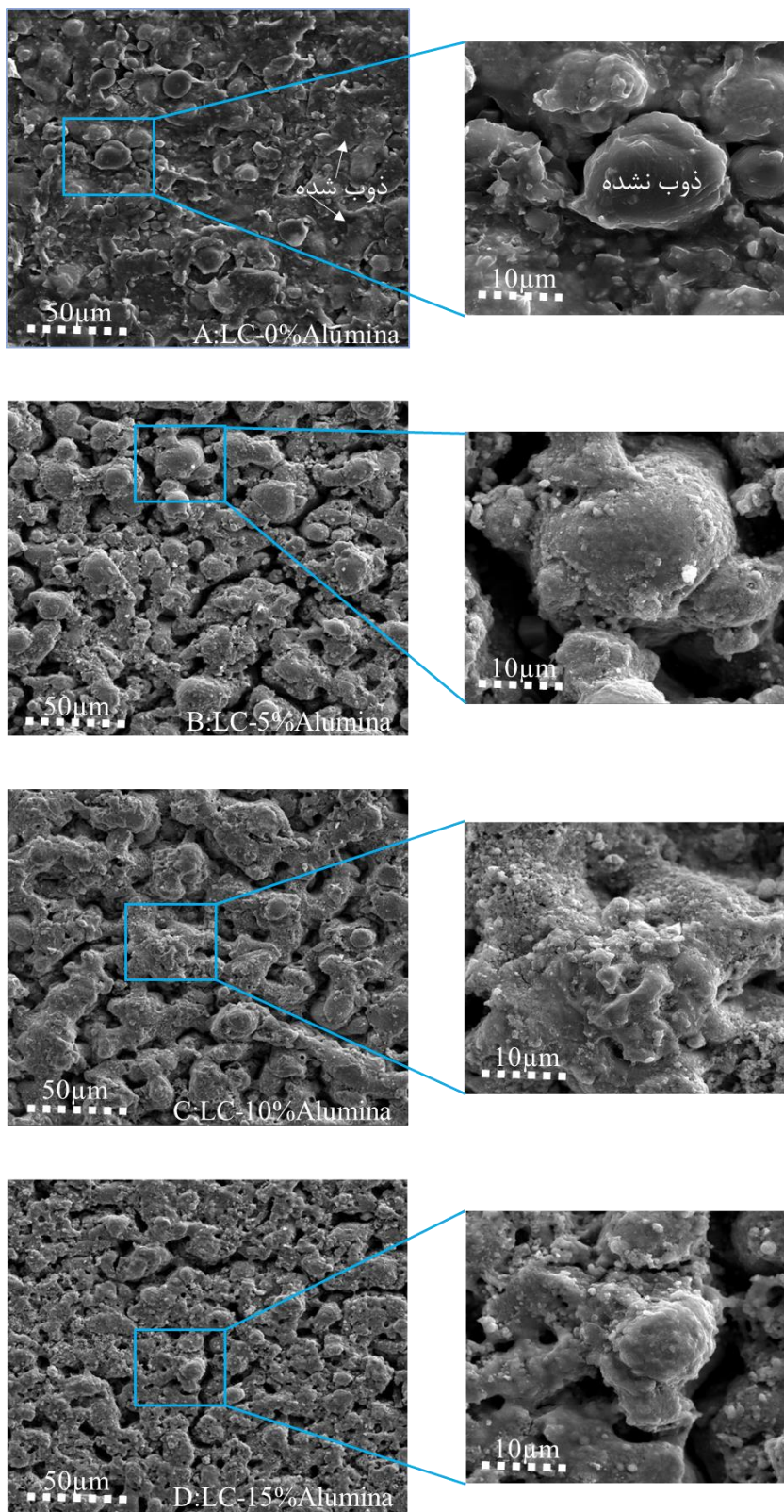
##### میدانی

در بخش پیش رو مفصلاً به بررسی پوشش‌ها با ترکیبات مختلف پیش و پس از خوردگی داغ پرداخته و دلایل وقوع هر یک شرح داده می‌شود.



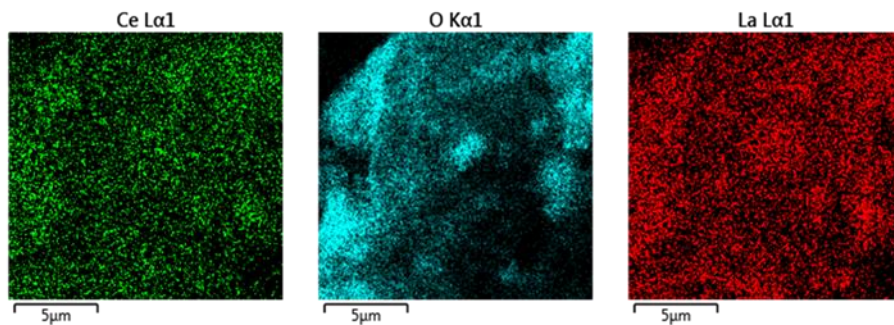
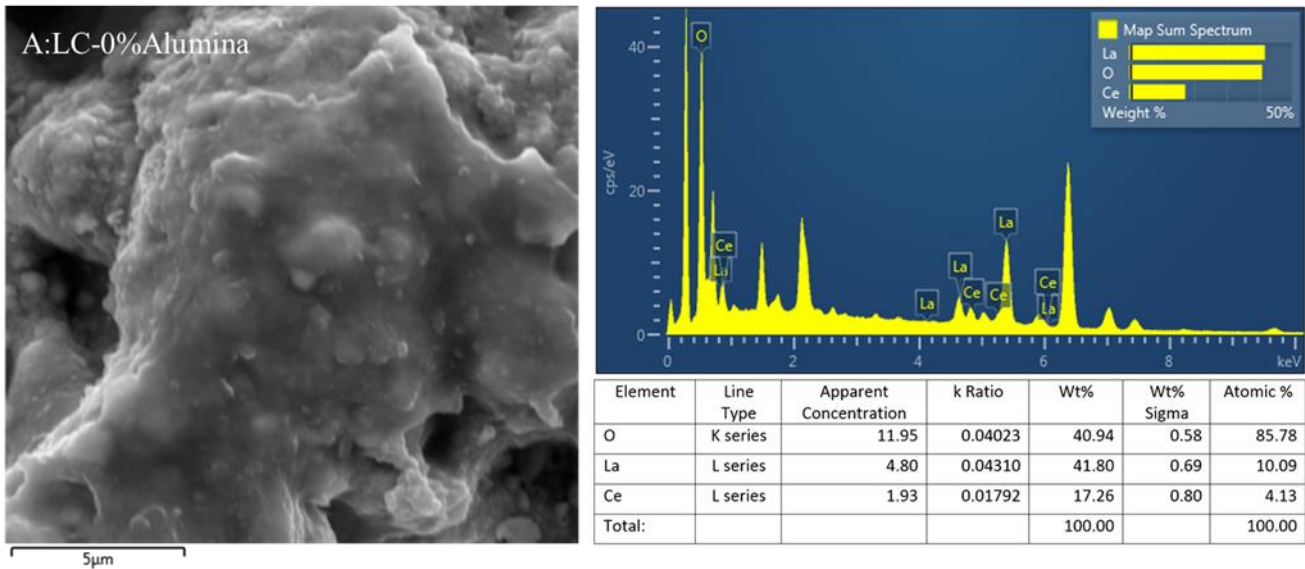
## ۱-۴-۴- مورفولوژی پوشش‌ها قبل از خوردگی داغ

در شکل ۴-۵ مورفولوژی پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پیش از خوردگی داغ آمده است. با توجه به شکل ۴-۵ در نمونه‌ی A سطحی هموار و بدون تخلخل و حفره دیده می‌شود، که در برخی قسمت‌ها ذرات ذوب نشده و در قسمت‌های دیگر ذرات ذوب‌شده قابل‌مشاهده است. این نتیجه مشابه ریزساختار پوشش‌های تولیدشده به روش APS است که جانا و همکارانش در سال ۲۰۱۷ پس از تولید پوشش‌های منیزیم هگزا آلومینیت عناصر نادر خاکی به روش APS، رفتار خوردگی داغ آن را بررسی نمودند [۱۰]. چنین ساختاری در نتایج مطالعات بیژنگ و همکاران که در سال ۲۰۰۲ بر روی تولید پوشش نانو ساختار زیرکونیا به روش APS انجام گرفت، نیز مشاهده شد [۳۶]. از آنجایی که روش تولید در این مطالعه CPED بوده و این روش تلفیقی از روش الکتروشیمیایی و پاشش پلاسما است، در نتیجه شباهت ریزساختاری در دو فرایند APS و CPED طبیعی به نظر می‌رسد. قسمت ذوب‌شده که شامل splat هایی است که در اثر برخورد ذرات مذاب به سطح کاتد تحت فوق سرمایه‌ش الکترولیت و پهن شدن آن شکل می‌گیرد. هرچه این برخورد با انرژی بیشتری صورت بگیرد و بسته به اینکه حباب‌های تخلیه که از نوع بسته باشند، مورفولوژی شکل گرفته برای پوشش نیز هموارتر و یکنواخت‌تر خواهد شد. انرژی بیشتر تخلیه‌ی الکتریکی منجر به شکل‌گیری نواحی ذوب‌شده‌ی بزرگ‌تری می‌شود.



شکل ۴-۵) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها پیش از خوردگی داغ.

در شکل ۴-۵ در نمونه‌ی A که نانو ذرات آلومینا افزوده نشده است، پوششی متراکم و منسجم و بدون ترک در سطح شکل گرفته است. در نمونه‌های B، C و D که به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانوذرات آلومینا افزوده شده است، ساختار سطح پوشش کاملاً با نمونه‌ی A متفاوت است. ساختار این سه نمونه دارای تخلخل‌هایی است که با افزایش نانو ذرات آلومینا ابعاد تخلخل کاهش یافته اما مقادیر آن در سطح پوشش زیاد شده است. یعنی پوشش متخلخل تری تولید شده است. از آنجایی که هر عاملی که پراکندگی فنون‌ها را افزایش دهد منجر به کاهش هدایت حرارتی ماده می‌شود، می‌توان احتمال داد که نمونه‌ی D با بیشترین میزان نانوذرات آلومینا و تخلخل در سطح کمترین هدایت حرارتی را دارد، زیرا تخلخل سبب پراکندگی فنون‌ها شده، از انتشار آن‌ها جلوگیری کرده و موجب کاهش هدایت حرارتی می‌شود. وجود ترک در سطح، ضعف خواص مکانیکی را به دنبال دارد که در همه‌ی پوشش‌های شکل گرفته سطحی بدون ترک قابل مشاهده است. آنچه از شکل دریافت می‌شود، در نمونه‌های با ذرات آلومینا گویبی تخلخل‌ها در جهت عمود بر سطح پوشش و در امتداد ضخامت آن شکل گرفته است. ریزساختار سه نمونه با افزایش نانوذرات آلومینا در ابعاد کوچک تری شکل گرفته است. ذرات تقویت کننده می‌تواند به عنوان هسته عمل نموده و مکانی برای جوانه زنی و رشد پوشش باشد که این امر سبب ریز شدن ساختار شده است که برای کاربرد پوشش‌های سد حرارتی مناسب است. اما ریزساختار و فازهای تشکیل دهنده‌ی پوشش در کنار هم خواص پوشش را تعیین می‌کنند.



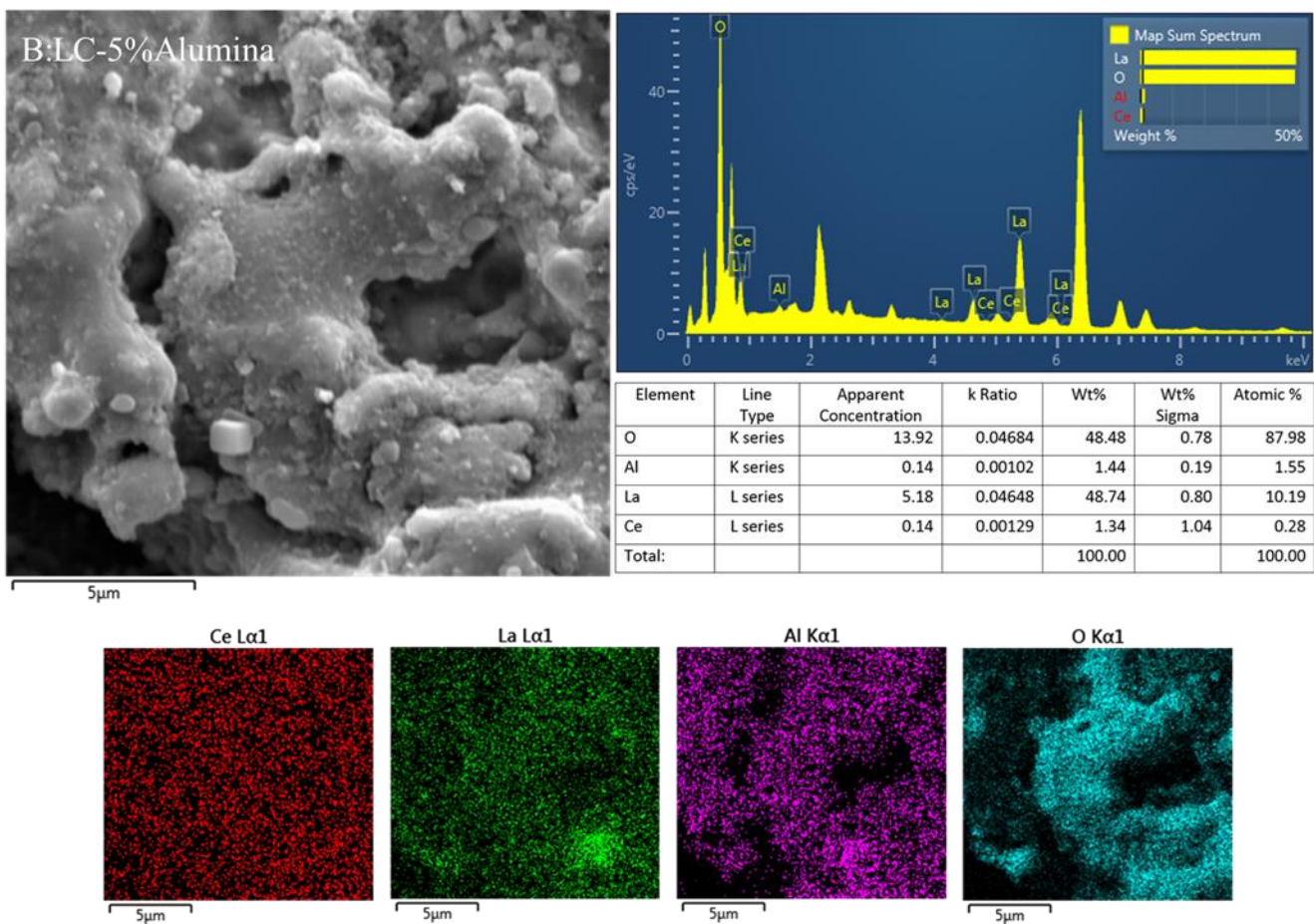
شکل ۴-۶- الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش A.

در سری شکل‌های ۴-۶ نتایج آنالیز EDS و تصاویر توزیع عنصری در سطح پوشش‌های کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پیش از خوردگی داغ آمده است. در شکل ۴-۶ الف) توزیع عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش در سطح نمونه‌ی A بررسی شده است. می‌توان گفت توزیع عناصر به‌خوبی در پوشش انجام شده و نتایج EDS پیک عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش از جمله لانتانیم، سریم و اکسیژن را ارائه داده است. با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس که در قسمت قبل توضیح داده شد، می‌توان مقادیر عناصر در این جدول EDS مربوط به نمونه‌ی A را توجیه نمود. زیرا عناصر لانتانیم، سریم و اکسیژن تنها فاز لانتانیم سرات را تشکیل نداده



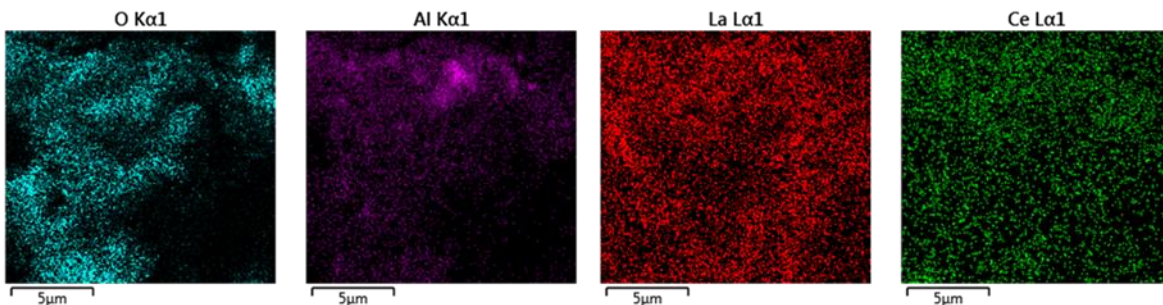
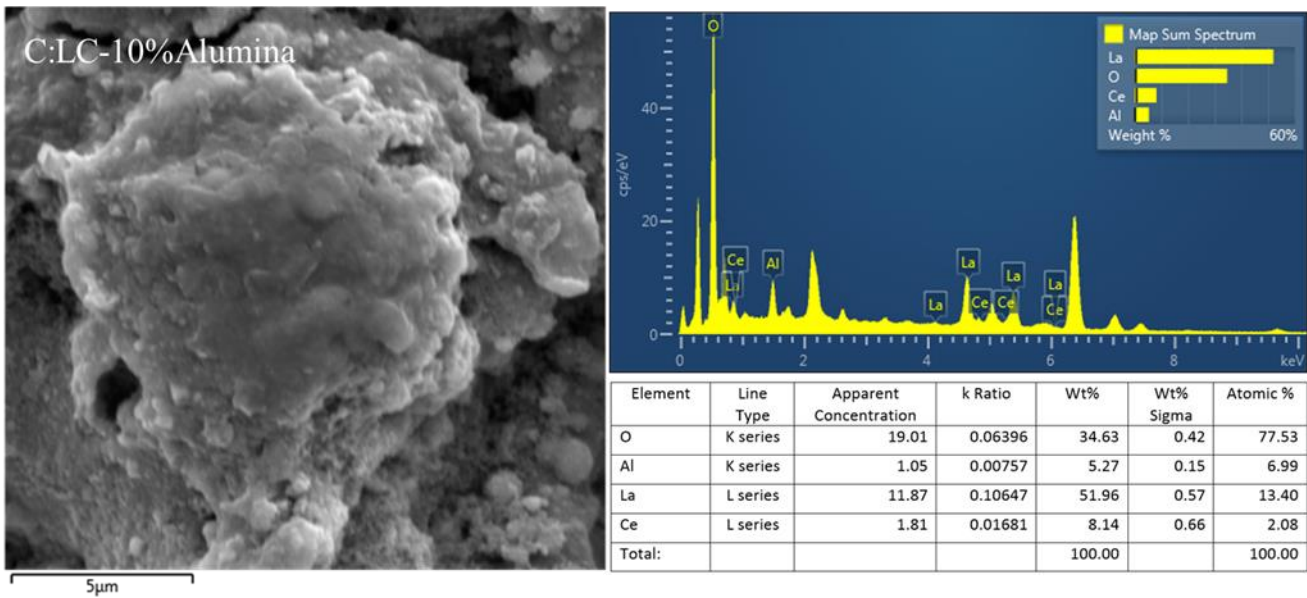
بلکه در شکل‌گیری فازهای دیگری نیز شرکت نموده‌اند که روی نتایج EDS نیز تأثیر گذاشته است. پیک‌های EDS نیز شکل‌گیری پوشش لانتانیم سرات را تأیید می‌کند.

در شکل ۴-۶ (ب) توزیع عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش در سطح نمونه‌ی B پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. اکسیژن تنها فاز لانتانیم سرات را تشکیل نداده بلکه در شکل‌گیری فازهای دیگری نیز شرکت نموده‌اند که روی نتایج EDS نیز تأثیر گذاشته است، در نتیجه مقدار آن نسبت به سایر عناصر بیشتر است. پیک‌های EDS نیز شکل‌گیری پوشش لانتانیم سرات را تأیید می‌کند. وجود آلومینیم در نواحی توزیع اکسیژن، حضور آلومینا را در این نواحی نشان می‌دهد. توزیع عناصر در پوشش به خوبی صورت گرفته و اثری از آگلومره شدن ترکیب دیده نمی‌شود.



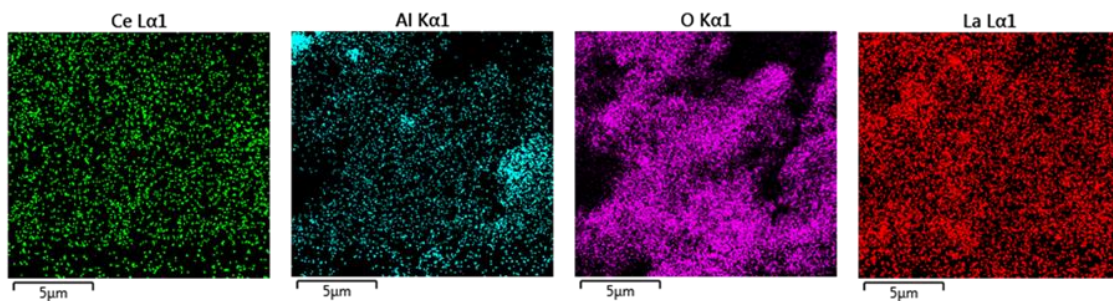
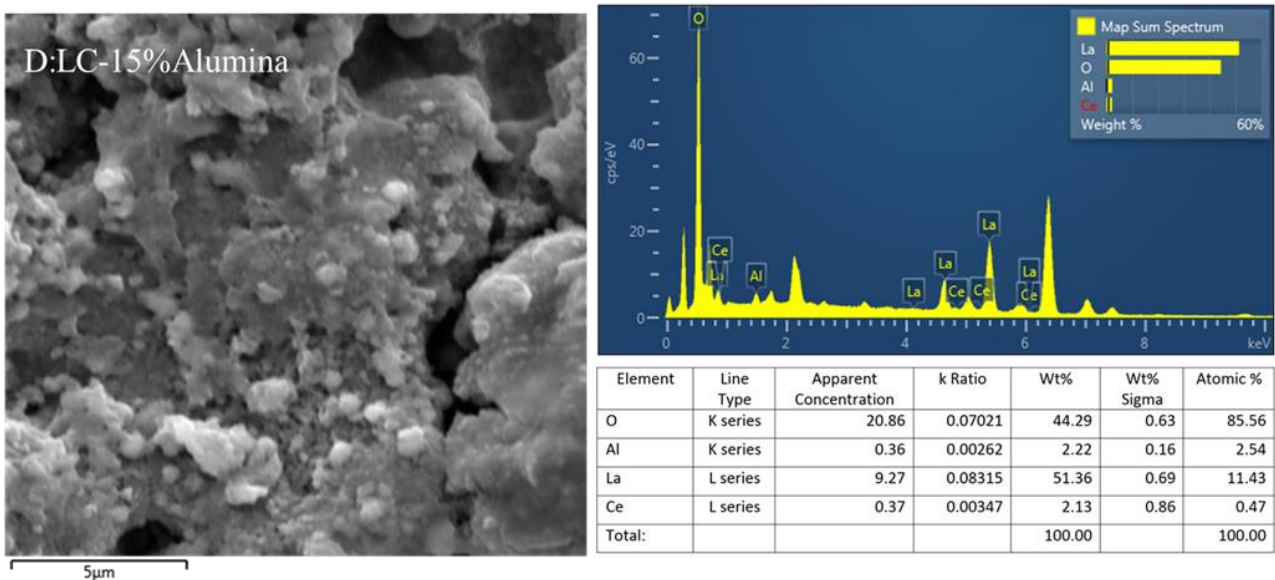
شکل ۴-۶- ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش B.

در شکل ۴-۶ (پ) توزیع عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش در سطح نمونه‌ی C پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. همان‌طور که در شکل ارائه‌شده است، مقدار اکسیژن به دلیل شرکت در ترکیبات زیاد نسبت به سایر عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش به مراتب بیشتر است. پیک عناصر لانتانیم و سریم نیز در نتایج EDS آشکار شده است. توزیع عناصر در پوشش به خوبی صورت گرفته و اثری از آگلومره شدن در ترکیب پوشش دیده نمی‌شود. شباهت توزیع آلومینیم و اکسیژن به وجود آلومینا اشاره می‌کند.



شکل ۴-۶ (پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش C.

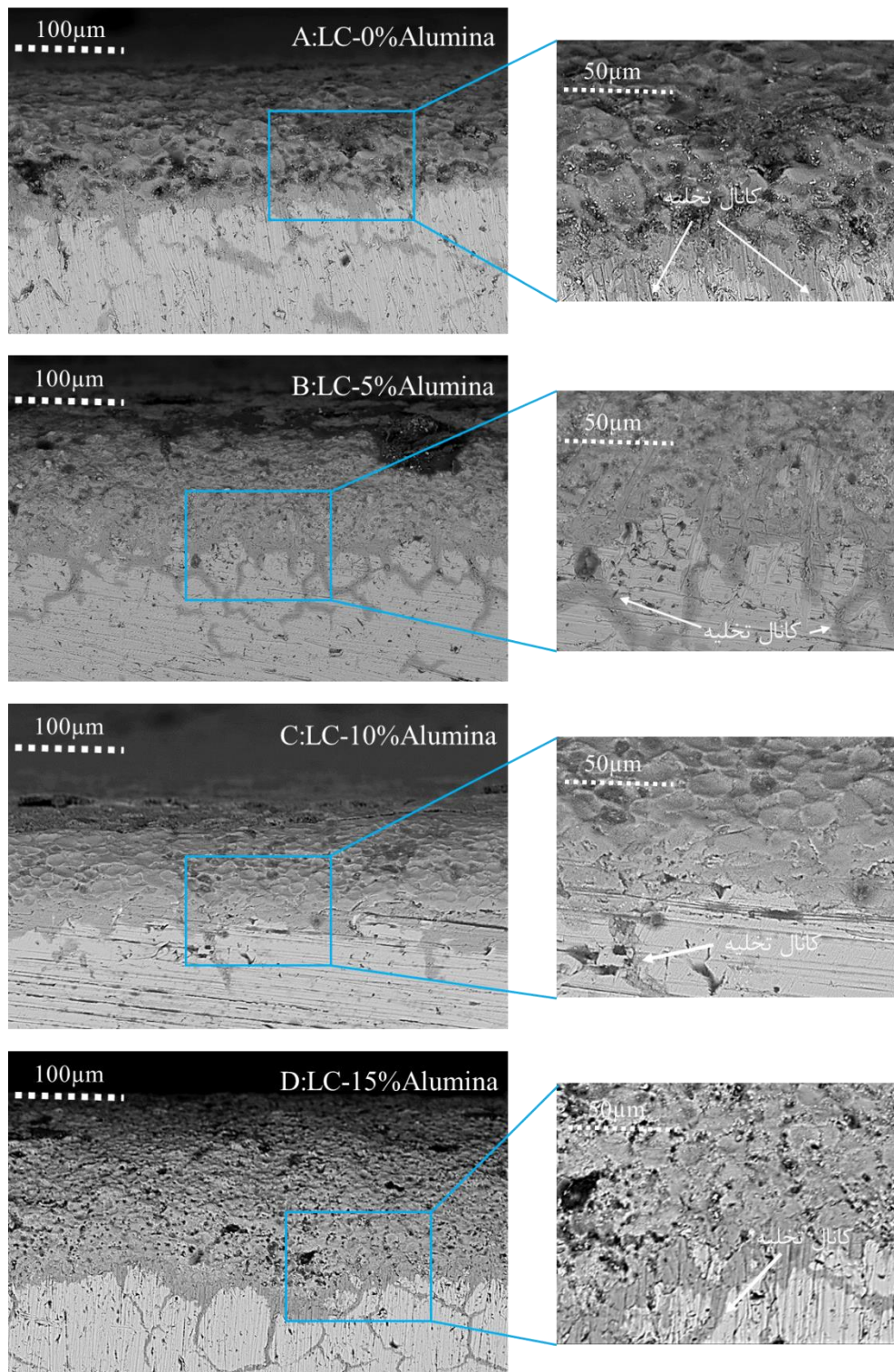
در شکل ۴-۶ (ت) توزیع عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش در سطح نمونه‌ی D پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. همان‌طور که در شکل ارائه شده است، توزیع عناصر مطلوب بوده است. مقادیر کم آشکارشده‌ی عناصر لانتانیم و سریم در نمونه‌های قبل و سریم در این پوشش به دلیل استفاده از غلظت پایین نمک‌های نیتراتی در محلول الکترولیت و یا کوچک بودن سطح آنالیز بوده است. در هر ۴ پوشش نتایج EDS تشکیل پوشش لانتانیم سرات را تصدیق می‌کند. توزیع عناصر در پوشش دهی مطلوب بوده و آگلومره شدن به صورت نامطلوب مشاهده نشده است.



شکل ۴-۶ (ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش D.



در شکل ۴-۷ ریزساختار سطح مقطع پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پیش از خوردگی داغ ارائه شده است.



شکل ۴-۷) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی مقاطع عرضی پوشش‌های کامپوزیتی پیش از خوردگی داغ.



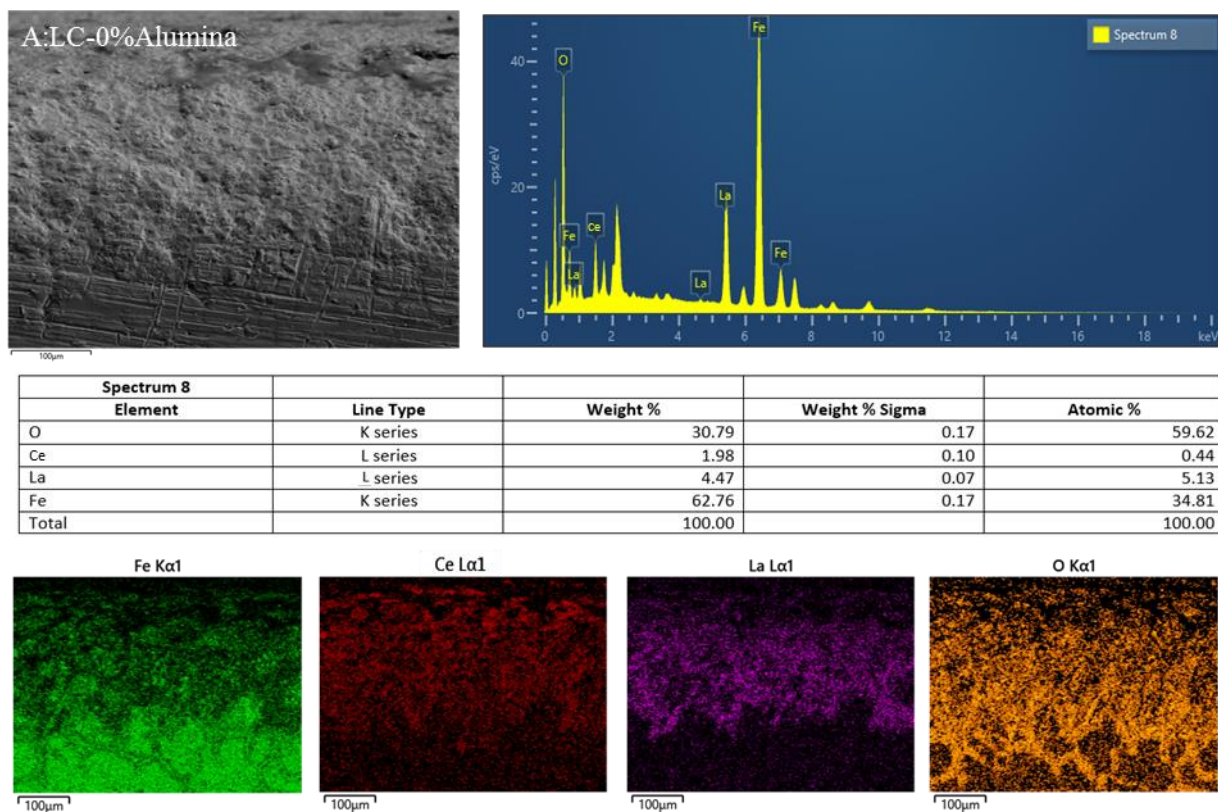
با توجه به شکل ۴-۷ به نظر می‌رسد پوششی هموار، یکنواخت و چسبنده در همه‌ی نمونه‌ها شکل گرفته است. آنچه که در همه‌ی پوشش‌ها دیده می‌شود، شکل‌گیری پوشش در شیارهایی است که تا عمق خاصی از زیرلایه را در بر گرفته است. این امر به مکانیزم تشکیل پوشش در این فرایند مربوط می‌شود. بنابراین می‌توان با توجه به نتایج آنالیز XRD و FE-SEM نتیجه گرفت که طی فرایند CPED برخی عناصر زیرلایه در واکنش فرایند شرکت کرده، ذوب شده و بخشی از پوشش کامپوزیتی را شکل داده‌اند. آهن و کروم موجود در زیر لایه اکسید شده و تحت دمای بالای فرایند به صورت مذاب درآمده و ذرات لانتانیم و سریم در آن حل شده، واکنش داده و فازهای مختلف اکسیدی، سرامیکی و کامپوزیتی پوشش را شکل داده‌اند. این‌گونه حضور پیک شدید فاز  $Fe_2Cr_2O_4$  در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها قابل توجیه است. با توجه به شکل ۴-۷ پوشش‌های منسجم، بدون حفره و ترک و با یکنواختی و چسبندگی بالا روی سطح زیر لایه شکل گرفت. در نمونه‌ی D که مقادیر نانو ذرات آلومینا افزایش یافته است، تعداد اندکی میکرو حفره مشاهده می‌شود. که نوع تخلخل از نوع بسته استنباط شده و مناسب شوک‌پذیری حرارتی در پوشش‌های سد حرارتی است. پوشش‌های اعمالی چیزی در حدود ۲۰۰ میکرومتر ضخامت دارند که برای عمل سد حرارتی ضخامت ایده‌آلی محسوب می‌شود. در فصل مشترک پوشش‌ها و زیرلایه هیچ‌گونه کنده شدن پوشش، جدایش پوشش از زیر لایه و ترک قابل مشاهده نیست. این روش، فرایند بهبود و اصلاح سطح به شمار می‌رود به همین دلیل پوشش در ترکیب با زیرلایه تشکیل شده و خواص آن را بهبود می‌دهد. با توجه به جمع‌بندی نتایج تاکنون می‌توان تا حدودی نتیجه‌گیری نمود که تخلخل‌هایی که در سطح دیده شد (شکل ۴-۵)، از نوع تخلخل بسته است و ساختار پوشش در راستای ضخامت متفاوت است زیرا با شکل‌گیری پوشش و رشد آن در راستای ضخامت سرعت سرمایش متفاوت می‌شود. به‌طور کلی در این فرایند پوشش دهی با رشد پوشش انتقال حرارت در پوشش کاهش یافته، زمان و سرعت سرد شدن به ترتیب بیشتر و کمتر می‌شود. این تفاوت در سرعت سرد شدن منجر به شکل‌گیری مورفولوژی و ریزساختار متفاوت با مقادیر، اندازه و شکل تخلخل گوناگون در راستای ضخامت پوشش می‌شود. در سطح چون سرعت سرمایش

کمتر است، فرصت شکل‌گیری بیشتر بوده و پوشش با ریزساختار درشت‌تر شکل می‌گیرد. تولید پوشش زیرکونیایی روی آلیاژ پایه‌ی آلومینیم به روش CPED در سال ۲۰۱۸ توسط پینگ وانگ و همکاران انجام شد. ایشان توانستند با روش CPED پوششی با چسبندگی مناسب با زیرلایه تولید نمایند و ریزساختاری که از پوشش در آزمون SEM به دست آمد، مانند نتایج ریزساختار در سطح پوشش در این بخش از نتایج بوده است [۲۴]. با استناد به منابع یکی از ویژگی‌های مهم روش CPED تولید پوشش چسبنده و بدون ترک در فصل مشترک پوشش و زیرلایه می‌باشد که در این مطالعه محقق شده است. دنگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ پوشش لانتانیم زیرکونات با ذرات پلاتین را به روش CPED تولید نمودند. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون SEM در مطالعه‌ی ایشان برای مقاطع عرضی مشابه نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۴-۷ است با این تفاوت که دنگ و همکاران از یک‌لایه‌ی میانی فلزی برای افزایش چسبندگی با زیرلایه استفاده نمودند. مکانیزم حل شدن زیر لایه که در این مطالعه به وقوع پیوست در مطالعه‌ی ایشان دیده نشد [۹].

در سری شکل‌های ۴-۸ نتایج آنالیز EDS و تصاویر توزیع عنصری در مقاطع عرضی پوشش‌های کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پیش از خوردگی داغ آمده است. در شکل ۴-۸ (الف) توزیع عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش در سطح مقطع نمونه‌ی A بررسی شده است. با توجه به توزیع عناصر در پوشش، زیر لایه و فصل مشترک این دو می‌توان گفت حضور Fe در پوشش به دلیل واکنش زیرلایه با اکسیژن و انحلال آن در پوشش طی فرایند تولید بوده است. شیارهایی که در فصل مشترک دیده می‌شود، به‌عنوان کانال تخلیه عمل کرده و پوشش دهی از این نقاط آغاز می‌گردد. در کانال‌های تخلیه ترکیبی از عناصر زیرلایه و اکسیژن دیده می‌شود که به مکانیزم اصلاح سطح توسط CPED و حل شدن آهن زیرلایه در پوشش اشاره می‌کند.

لانتانیم، سریم و اکسیژن به‌عنوان عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش در سطح قابل‌مشاهده هستند که لانتانیم و سریم توزیع تقریباً مشابهی داشته‌اند. این امر بیانگر تشکیل فاز لانتانیم سرات در سطح است. مقادیر پایین لانتانیم و سریم به دلیل غلظت کم نمک‌های نیتراتی حاوی این عناصر در محلول الکترولیت

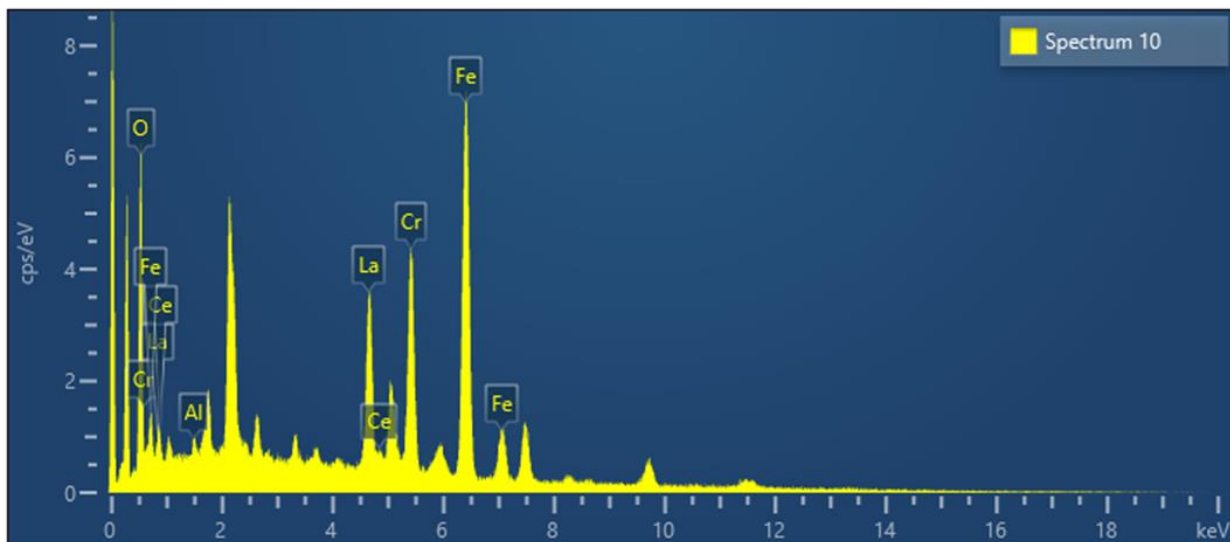
بوده است. تفاوت در مقادیر لانتانیم و سریم گویای تشکیل فازهایی غیر از لانتانیم سرات مانند اکسید لانتانیم یا سریم در پوشش است. پیک عناصر نیز آشکار شده و اثری از آگلومره شدن مواد دیده نمی‌شود. توزیع عناصر به خوبی صورت گرفته است.



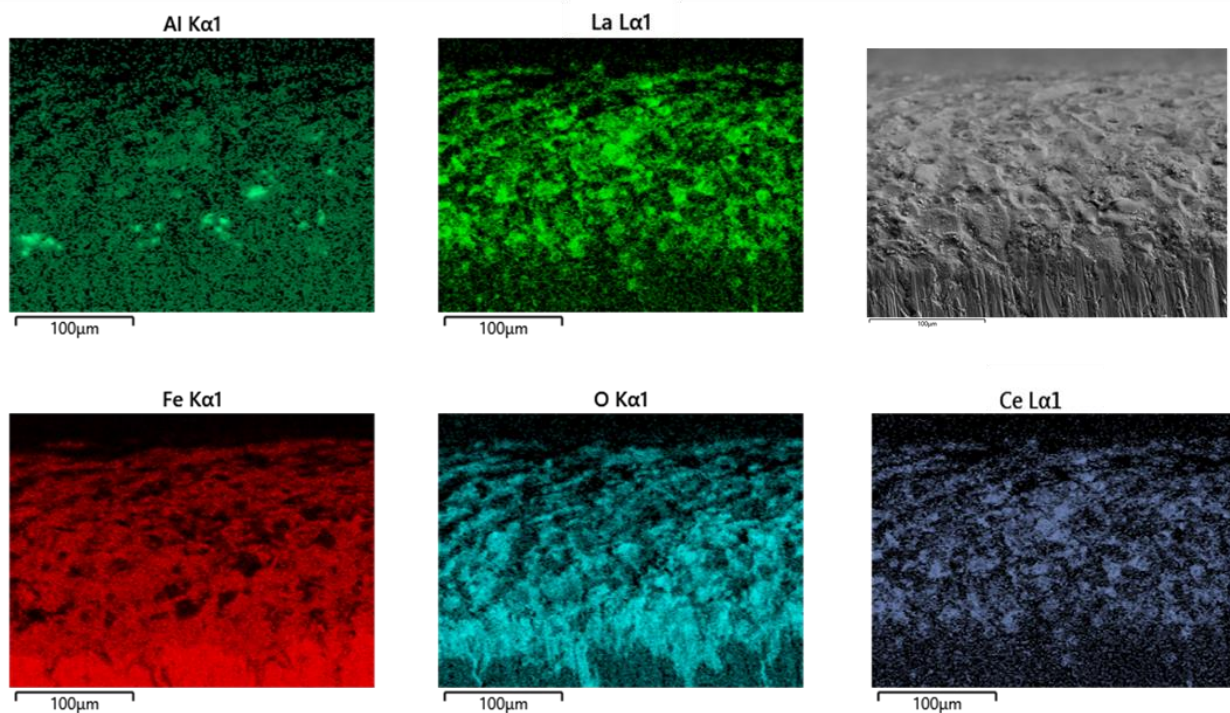
شکل ۴-۸- الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش A.

در شکل ۴-۸ (ب) توزیع عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش در سطح مقطع نمونه‌ی B پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. با توجه به شکل توزیع عناصر به خوبی در پوشش B صورت گرفته است. لانتانیم، سریم و اکسیژن به خوبی در پوشش توزیع شده‌اند که شکل‌گیری پوشش لانتانیم سرات را تأیید می‌کند.

همچنین اکسیژن با آهن زیرلایه ترکیب شده، در پوشش نیز قابل مشاهده است اما با مقادیر کمتری تا سطح پوشش توزیع شده‌اند. شیارهای موجود در سطح زیرلایه مکان خوبی برای شکل‌گیری این ترکیبات است. نانوذرات آلومینا نیز به خوبی در پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات توزیع شده است، که این مسئله در خواص کامپوزیت‌ها نقش مهمی ایفا می‌کند. در این قسمت به نظر می‌رسد چسبندگی مناسبی بین پوشش و زیرلایه ایجاد شده است. میکروزربری سطح ناشی از فرایند CPED منجر به بهبود قفل شدن ذرات در یکدیگر و بهبود چسبندگی پوشش می‌شود. این چسبندگی و قفل از نوع مکانیکی و مستحکم می‌باشد. دنگ و همکاران نیز در نتایج بررسی‌های خود در تولید پوشش به روش CPED به توزیع عناصر در سطح و زیرلایه که با نتایج این مطالعه مشابه است، دست یافتند [۹].



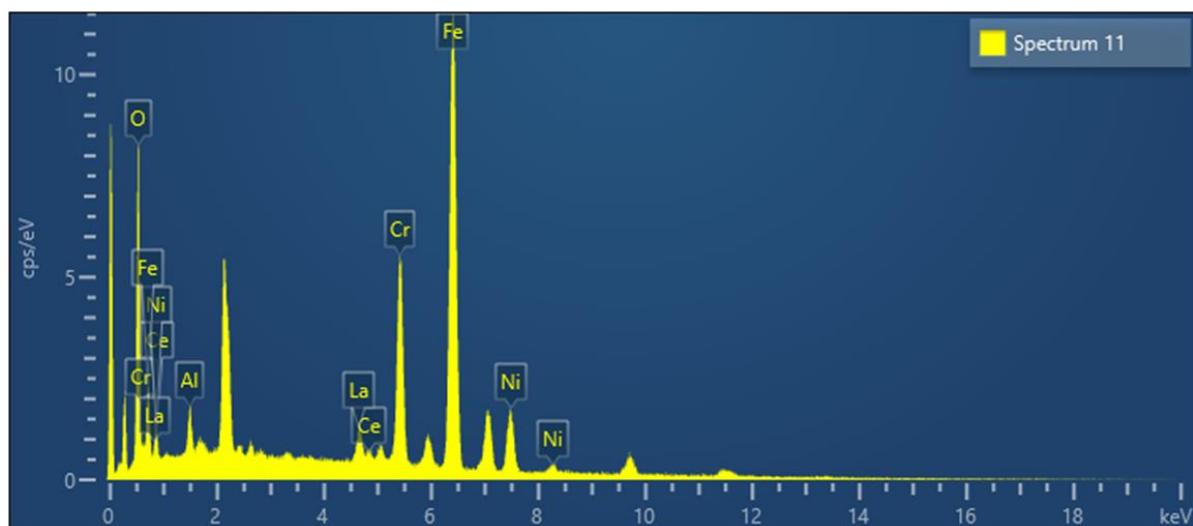
Spectrum 10					
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %	
O	K series	19.32	0.32	50.10	
Cr	K series	11.53	0.19	9.20	
Fe	K series	35.65	0.33	26.48	
Ni	K series	7.96	0.23	5.62	
La	L series	22.35	0.33	6.67	
Ce	L series	2.41	0.31	0.71	
Al	K series	0.78	0.10	1.21	
Total		100.00		100.00	



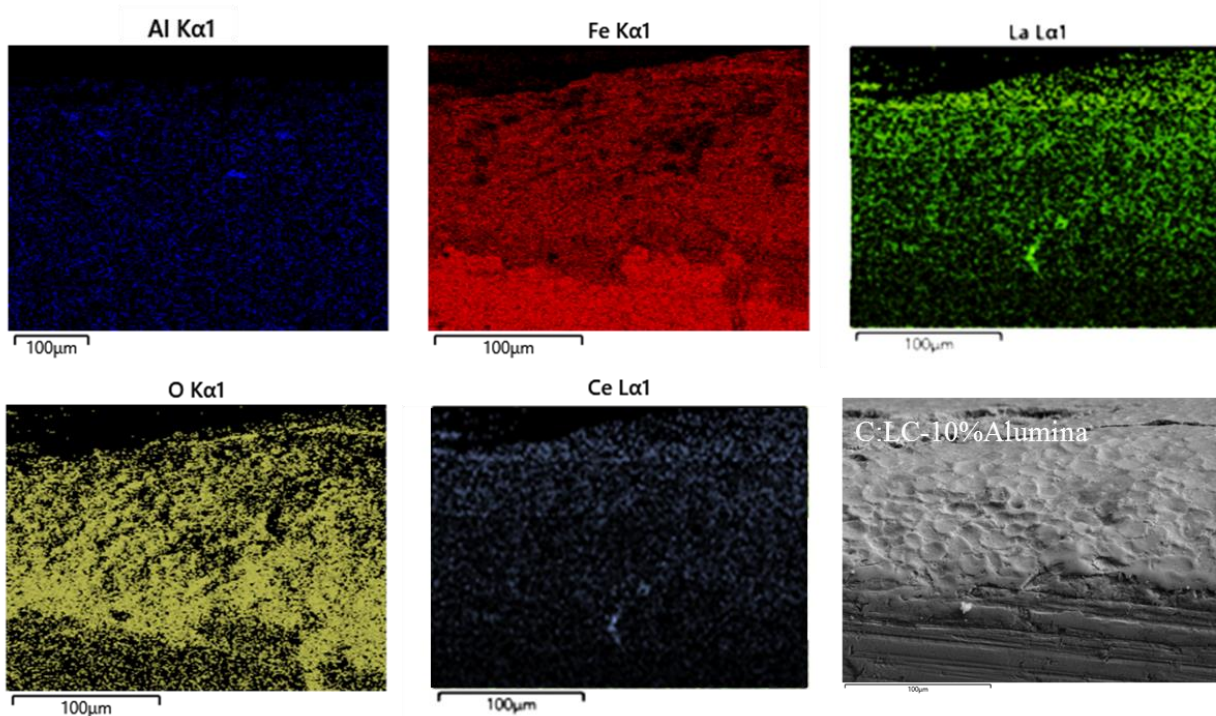
شکل ۴-۸-ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش B.

در شکل ۴-۸ (پ) توزیع عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش در سطح مقطع نمونه‌ی C پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. در پوشش C ( لانتانیم سرات با ۱۰ درصد وزنی نانوالومینا در الکترولیت) عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش به‌طور یکنواخت در آن توزیع شده‌اند. ذرات تقویت کننده‌ی آلومینا نیز به‌خوبی پراکنده شده‌اند. آهن زیرلایه که در واکنش‌های تولید پوشش شرکت کرده است نیز در پوشش دیده می‌شود که البته مقدار آن نسبت به آنچه در زیرلایه است، پایین‌تر خواهد بود. اکسیژن هم در ترکیب فازهای مختلف پوشش و زیرلایه حضور دارد. لانتانیم و سریم در شیار موجود در فصل مشترک ( که یا از قبل بوده و یا طی فرایند به وجود آمده) نفوذ کرده و اولین لایه‌های پوشش را شکل می‌دهند. این شیارها که به‌عنوان کانال تخلیه عمل می‌کنند، مراکز اصلی جوانه‌زنی پوشش به حساب می‌آیند. اکسیژن به دلیل شرکت در اکثر فازهای پوشش و ترکیبات آن سهم زیادی از عناصر را به خود اختصاص داده است که مقادیر آن در جدول EDS ارائه شده قابل‌رؤیت است. سهم عناصر اصلی پوشش به دلیل پایین بودن غلظت نمک‌های تشکیل دهنده‌ی پوشش در الکترولیت، کم است. با توجه به تصویر الکترونی برایی آنالیز EDS نمونه‌ی C تراکم بالای پوشش و چسبندگی خوب آن به زیرلایه به‌خوبی مشهود است. هم‌چنین ترک و حفره‌ای در پوشش و فصل مشترک آن با زیر لایه دیده نمی‌شود که منجر به بهبود خواص این پوشش‌ها می‌شود. زیرا وجود حفره و ترک سبب افت خواص حرارتی و مکانیکی پوشش می‌شود. این اثر در مطالعات دنگ و همکاران در ۲۰۱۵ در تولید پوشش‌های سد حرارتی بررسی شده است [۹].





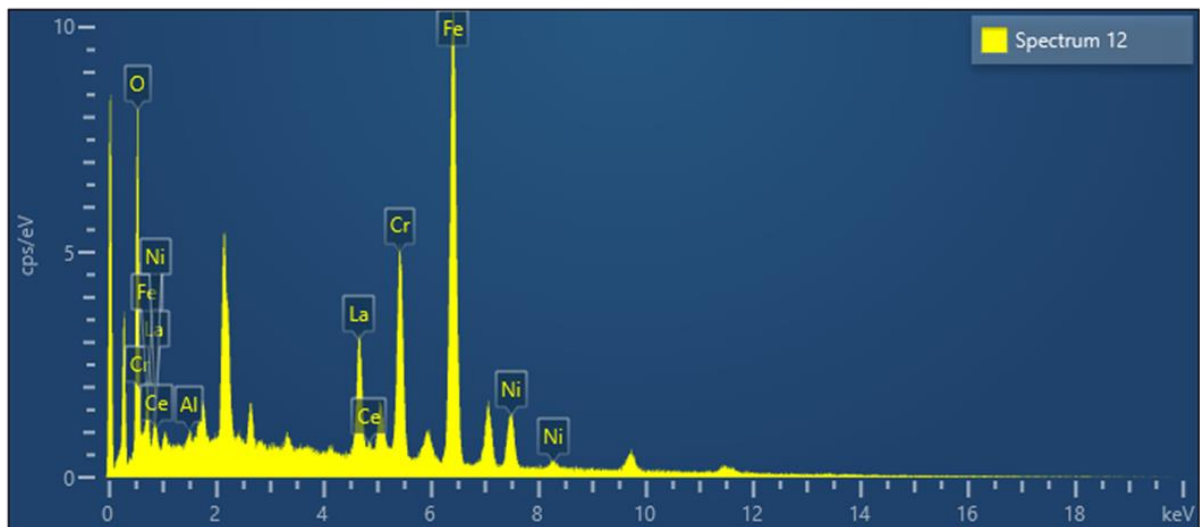
Spectrum 11				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	20.74	0.28	48.14
Al	K series	1.82	0.10	2.50
Cr	K series	13.35	0.17	9.53
Fe	K series	48.02	0.32	31.94
Ni	K series	9.83	0.21	6.22
La	L series	4.65	0.22	1.24
Ce	L series	1.60	0.22	0.42
Total		100.00		100.00



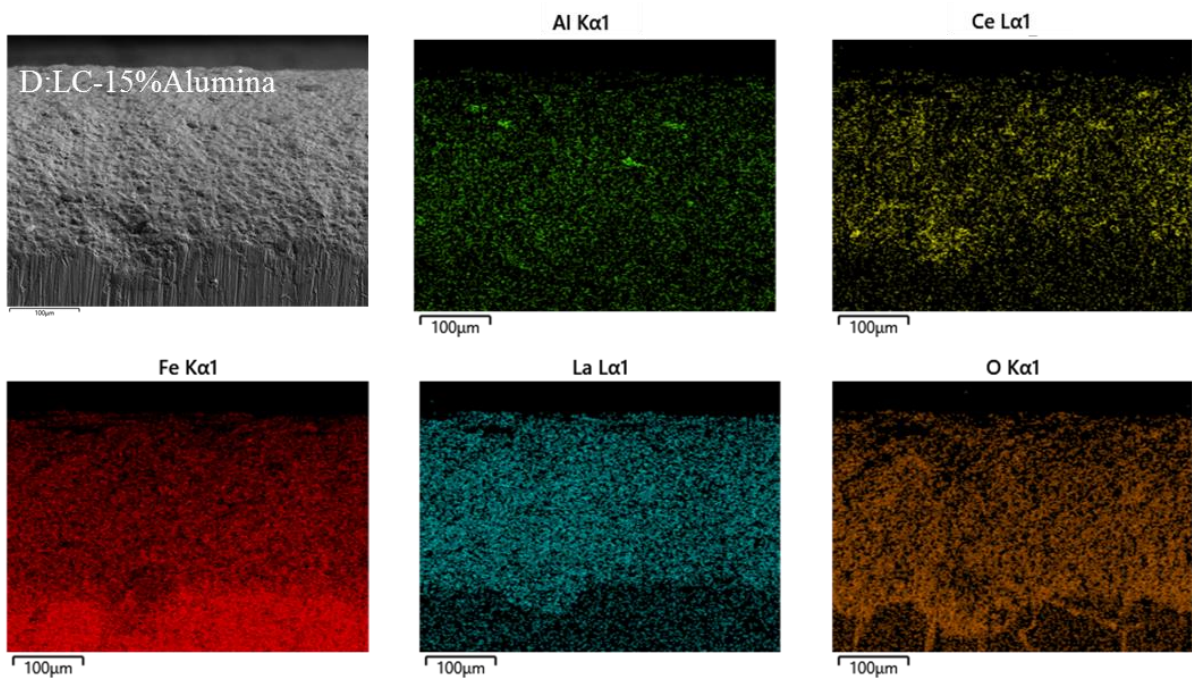
شکل ۴-۸- پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش C.

در شکل ۴-۸ (ت) توزیع عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش در سطح مقطع نمونه‌ی D پیش از خوردگی داغ بررسی شده است. در نمونه‌ی D نیز مانند سه نمونه‌ی قبل عناصر به‌خوبی در پوشش پراکنده شده‌اند و با توجه به مقادیر به‌دست آمده از آزمون EDS و پیک‌های مربوط به عناصر می‌توان گفت پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با توزیع عناصر تقویت‌کننده‌ی آلومینا شکل گرفته است. تفاوت در مقادیر عناصر به فازهایی مربوط می‌گردد که پوشش را شکل داده است. این فازها در آزمون XRD مشخصه‌یابی شده‌اند. حضور شیارها که شامل ترکیباتی از زیرلایه و پوشش است سبب افزایش چسبندگی پوشش با زیرلایه می‌شود. آگلومره شدن و تجمع ناهمگن عناصر نیز در این نتایج مشاهده نمی‌شود. در نمونه‌ی D با ۱۵ درصد آلومینا در محلول الکترولیت پوششی یکنواخت، هموار و منسجم دیده می‌شود که حفره و ترکی در ضخامت آن دیده نمی‌شود و اثری از کنده شدن پوشش یا جدایش در فصل مشترک آن با زیر لایه نیست. در جدول مقادیر درصد اتمی و وزنی عناصر تشکیل دهنده آورده شده است که تشکیل فازهای کامپوزیت باوجود نانوذرات را تأیید می‌کند. در این نمونه ضخامت پوشش به بیش از ۲۰۰ میکرومتر هم رسیده است. درصدهایی از عناصر زیرلایه که به‌صورت مذاب درآمده و در ساختاری جدید شکل گرفته‌اند، نیز در نمودار EDS آشکار شده است. همگی این اطلاعات به همراه نتایج آزمون XRD تشکیل پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با نانوذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا را تأیید می‌کند. احتمال داده می‌شود که شرکت عناصر زیرلایه در فرایند تحت تأثیر جنس زیرلایه و تأثیرپذیری آن از دما و شرایط فرایند باشد. بررسی‌های بیشتری لازم است تا با قطعیت بتوان گفت این مکانیزم تشکیل پوشش در همه موارد صدق می‌کند.





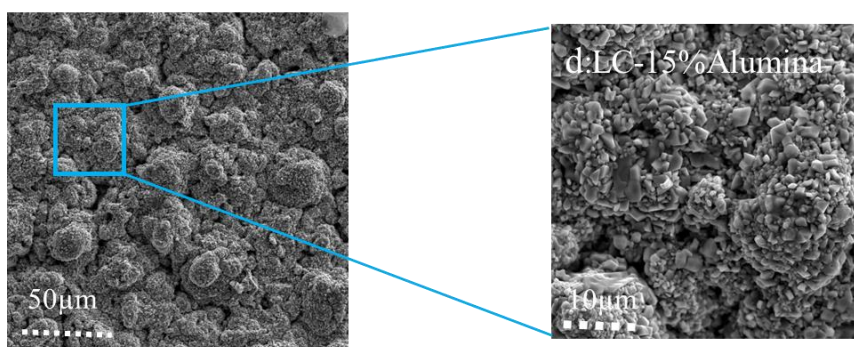
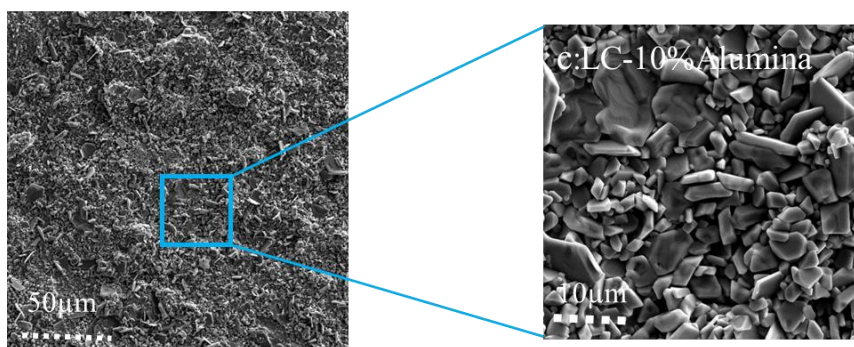
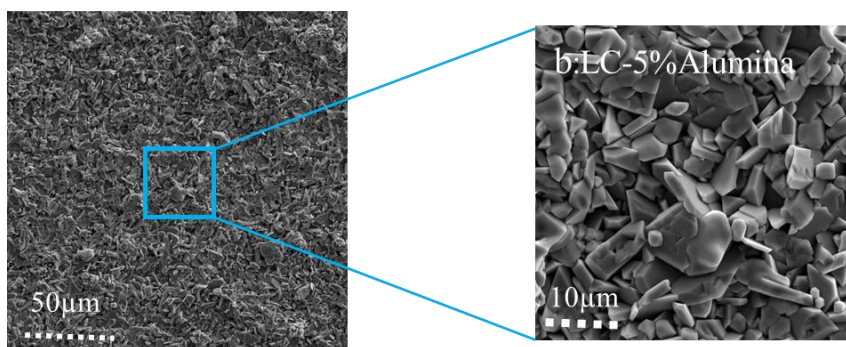
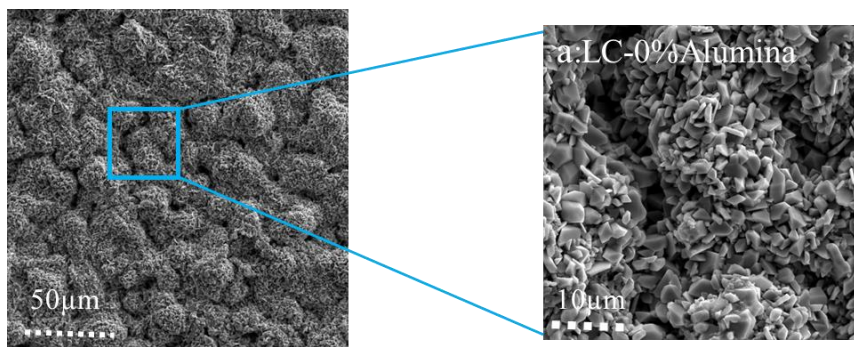
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	20.68	0.29	50.72
Cr	K series	11.57	0.17	8.73
Fe	K series	42.45	0.31	29.82
Ni	K series	7.85	0.20	5.25
La	L series	15.24	0.27	4.31
Ce	L series	1.73	0.25	0.49
Al	K series	0.47	0.09	0.68
Total		100.00		100.00



شکل ۴-۸-ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در مقطع عرضی پوشش D.

## ۲-۴-۴- مورفولوژی پوشش‌ها پس از خوردگی داغ

در شکل ۴-۹ تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM پوشش کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولیدشده به روش CPED پس از خوردگی داغ در حضور نمک‌های خورنده ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۴-۹ ارائه شده است، پوشش‌ها در هر ۴ نمونه پس از خوردگی داغ تخریب شدند. انتظار می‌رفت حضور نانو ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا در خواص مکانیکی و چقرمه سازی پوشش تأثیرگذار باشد، اما پیش‌بینی در زمینه‌ی تأثیر آن بر خواص خوردگی داغ نمونه‌ها صورت نگرفته بود. هرچند با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از پیک‌های XRD و EDS پس از خوردگی داغ می‌توان تا حدودی تأثیر آلومینا در بهبود مقاومت به خوردگی را بررسی نمود. با توجه به تخریب کلی پوشش‌ها نتایج به‌صورت کمی از این آزمون حاصل نشد و بررسی‌ها به‌صورت کیفی انجام شد. شکستگی‌ها و تخریب‌های مشاهده‌شده در سطح پوشش که به‌طور سیکلی در معرض نمک‌های خورنده در حرارت بالا قرار گرفتند، ناشی از عدم تطابق برخی خواص فیزیکی مانند ضریب انبساط حرارتی با زیرلایه تحت دمای بالا است. اختلاف زیاد در ضریب انبساط حرارتی بین پوشش و زیرلایه منجر به ایجاد تنش‌های باقی‌مانده در پوشش می‌گردد. از آنجایی که این ضریب در زیرلایه‌ی فلزی بیشتر از پوشش سرامیکی است، طی سیکل‌های حرارتی تنش فشاری از طرف زیرلایه به پوشش اعمال شده و منجر به ترک خوردگی و درنهایت شکست در پوشش می‌گردد. با افزایش نانوذرات آلومینا در سه نمونه‌ی b، c و d ترک خوردگی و شکستگی‌ها در پوشش در ابعاد کوچک‌تری پدیدار شدند.



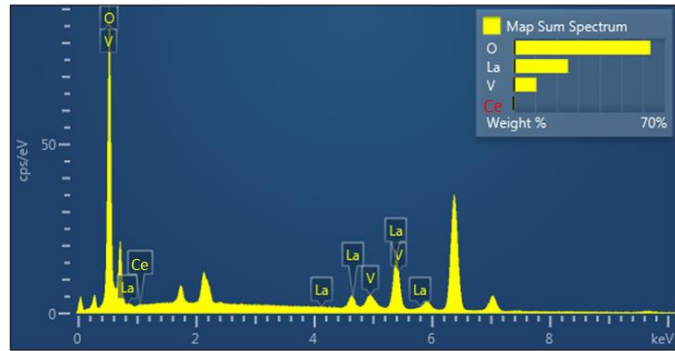
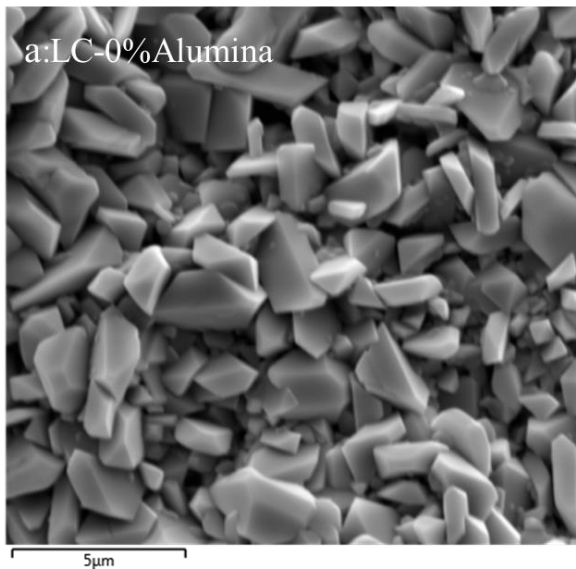
شکل ۴-۹) تصاویر FE-SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها پس از خوردگی داغ.

وجود نانوذرات سرامیکی آلومینا از دو جهت بر شکستگی‌های پوشش تأثیرگذار است. از یک جهت وجود نانوذرات سرامیکی آلومینا اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه را افزایش می‌دهد و شکستگی‌های بزرگ‌تری را به وجود می‌آورد، از سوی دیگر افزایش نانوذرات آلومینا به صورت مستقل بر تخلخل پوشش تأثیرگذار است. هرچه ماده متخلخل‌تر باشد و فضای خالی بیشتری داشته باشد، تحت تنش‌های سیکلی حرارتی که منجر به تنش‌های پسماند فشاری در نمونه می‌شود فضای بیشتری برای انبساط دارد و کمتر تخریب می‌شود. در نتیجه در درصد‌های پایین‌تر نانوالومینا، تأثیر حضور نانوالومینا بر وجود فضای خالی غلبه نموده و دیده می‌شود که نمونه‌های b و c نسبت به نمونه‌ی a بیشتر تخریب شدند و شکستگی‌های بزرگ‌تری در آن‌ها پدید آمده است. این امر این‌گونه استدلال می‌شود که مقادیر کم نانوذرات تقویت‌کننده آلومینا حدود ۵-۱۰ درصد وزنی خاصیت شوک حرارتی پوشش را نسبت به نمونه‌ی a کاهش داده و در آن‌ها وجود فضای خالی از تأثیر کمتری برخوردار است. با مقایسه‌ی تصاویر FE-SEM نمونه‌های b، c و d این‌طور استنتاج می‌شود که با افزایش درصد نانوالومینا شکستگی‌ها در مقیاس کوچک‌تری ایجاد شده و میزان تخریب پوشش کاهش یافته است. از این مقایسه می‌توان نتیجه گرفت در این حالت با افزایش نانوذرات آلومینا برآیند تأثیر مستقیم نانوذرات بر ضریب انبساط حرارتی پوشش و تأثیر غیرمستقیم آن بر ضریب انبساط حرارتی از طریق تخلخل، به سمتی پیش می‌رود که تخلخل اثر قابل‌ملاحظه‌تری بر جای می‌گذارد. به بیان کلی‌تر در این ۳ نمونه با افزایش مقادیر نانوذرات آلومینا، پوشش متخلخل‌تر شده و هدایت حرارتی و ضریب انبساط حرارتی پوشش کاهش یافته و به خواص زیر لایه نزدیک می‌شود. در نتیجه تنش‌های فشاری ناشی از سیکل حرارتی از نمونه‌ی b تا c و سپس d کاهش می‌یابد و شکستگی‌ها و تخریب نمونه کمتر می‌گردد. باید توجه داشت در هر نمونه دو عامل وابسته به هم، یعنی نانوذرات آلومینا و تخلخل تعیین‌کننده‌ی ضریب انبساط حرارتی پوشش است. هرچه این ضریب برای پوشش تطابق بیشتری با خواص زیرلایه داشته باشد، کمتر آسیب می‌بیند. با نگاه کلی می‌توان گفت نمونه‌ی a و d نسبت به ۲ نمونه‌ی دیگر بهتر می‌توانند شوک حرارتی را تحمل نمایند. این استدلال برای این

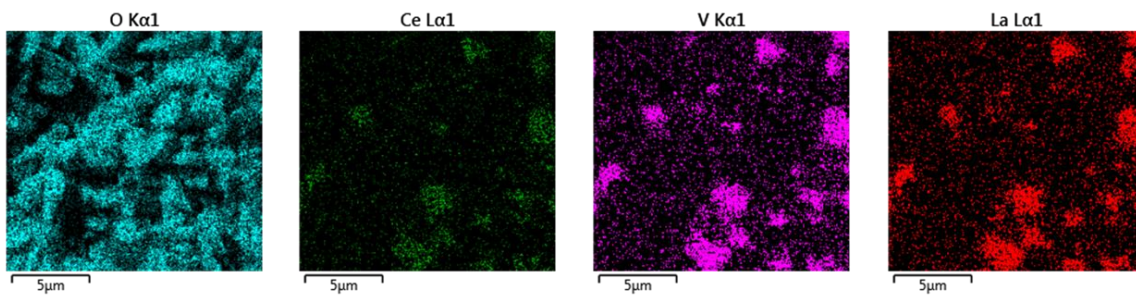
زیرلایه صادق است در غیر این صورت تنها بحث ساختار مطرح خواهد شد. پوشش‌های ستونی در برابر شوک حرارتی مقاوم‌تر عمل می‌کنند. در این پوشش‌ها ستون‌ها یا تخلخل‌هایی که در امتداد ضخامت پوشش کشیده شده‌اند، در برابر تنش‌های کششی شدید، از یکدیگر باز شده و کرنش‌های شدید را تحمل و از پوسته‌ای شدن پوشش سرامیکی جلوگیری می‌کنند. از حاصل نتایج می‌توان پی برد که نمونه‌ی d بهترین پوشش سد حرارتی نسبت به موارد دیگر است، زیرا با توجه به ریزساختار مشاهده شده و بر اساس مقایسه با نتایج کار سایر محققین به نظر می‌رسد خواص عایق حرارتی و همچنین شوک پذیری حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین تخلخل‌های بیشتر هدایت حرارتی را از طریق پراکندگی فنون‌ها و جلوگیری از انتشار آن کاهش می‌دهند. همان‌طور که دنگ و همکاران در آزمایشات خود نشان دادند که با افزودن ذرات پلاتین به پوشش سرامیکی در روش CPED خواص مکانیکی از جمله چقرمگی و تحت تأثیر آن خواص حرارتی پوشش بهبود یافته است، در این مطالعه نیز با افزایش نانوذرات آلومینا تا ۱۵ درصد وزنی در الکتروولیت به نظر می‌رسد که خواص حرارتی پوشش بهبود یافته است [۳]. اثر چقرمه سازی ذرات در بخش‌های بعدی توضیح داده می‌شود.

در سری شکل‌های ۴-۱۰ نتایج آنالیز EDS و تصاویر توزیع عنصری در مقاطع عرضی پوشش‌های کامپوزیتی لانتانیم سرات با ترکیبات مختلف نانوذرات آلومینا (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولید شده به روش CPED پیش از خوردگی داغ ارائه شده است.





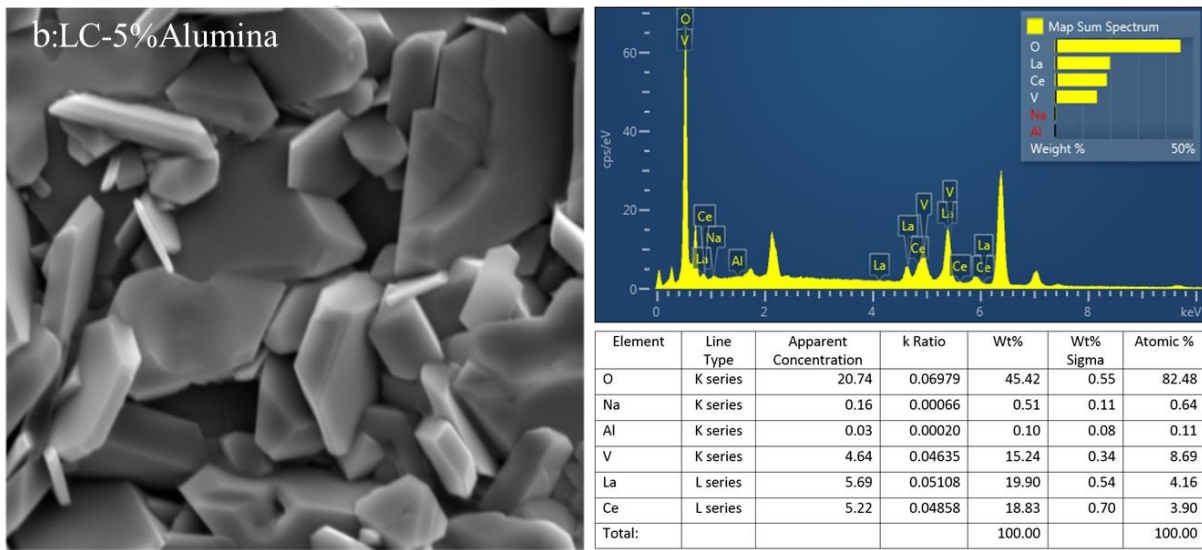
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	26.46	0.08903	63.41	0.53	90.39
Ce	L series	0.17	0.00073	0.71	0.12	0.71
V	K series	2.30	0.02303	10.63	0.31	4.76
La	L series	5.15	0.04623	25.24	0.54	4.14
Total:				100.00		100.00



شکل ۴-۱۰- الف) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش a.

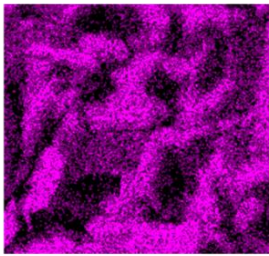
در شکل ۴-۱۰ الف) نتایج آنالیز EDS، نمودار، جداول مربوط به آن و توزیع عناصر در سطح پوشش a پس از خوردگی داغ به صورت شماتیک آورده شده است. این نتایج نشان‌دهنده‌ی عناصر محصولات خوردگی در آزمون خوردگی داغ می‌باشند. توزیع عناصر به‌گونه‌ای است که واکنش عناصر تشکیل‌دهنده‌ی پوشش با نمک‌های خورنده (عنصر وانادیم) و تشکیل ترکیبات آن را گزارش می‌دهد که این ترکیبات از محصولات خوردگی داغ به شمار می‌آیند. علاوه بر آن لانتانیم به‌صورت اکسیدی نیز مشاهده شده است. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس از پوشش‌ها پس از خوردگی داغ و مقایسه‌ی آن با این نتایج می‌توان تشکیل محصولات خوردگی و نوع توزیع آن در سطح پوشش را تشریح نمود. عناصری که توزیع عنصری مشابهی دارند، با یکدیگر واکنش داده و ترکیبات وانادیمی و سایر محصولات خوردگی داغ را شکل دادند.

در شکل ۴-۱۰ (ب) نتایج آنالیز EDS، نمودار، جداول مربوط به آن و توزیع عناصر در سطح پوشش b پس از خوردگی داغ به صورت شماتیک آورده شده است. با توجه به درصد پایین نانوذرات آلومینا در پوشش b پیک آلومینیم و مقدار آن به صورت خیلی کم آشکار شده است. توزیع عناصر واکنش دهنده در آزمون خوردگی داغ یعنی لانتانیم، سریم و وانادیم که ترکیبات محصول خوردگی داغ را می دهند، مشابه یکدیگر صورت گرفته که واکنش خوردگی داغ و تشکیل محصولات آن را تصدیق می کند. بیشترین مقدار مربوط به عنصر اکسیژن می باشد که در اکثر ترکیبات فازی محصولات خوردگی وجود دارد. از مجموعه ی نتایج آزمون XRD، FE-SEM و EDS می توان نتیجه گیری کلی انجام داد و این گونه بیان کرد که لانتانیم و سریم موجود در پوشش با اکسیژن و وانادیم واکنش داده، بسته به استوکیومتری واکنش ها و تشکیل محصولات ترجیحی، فازهای مختلفی از محصولات خوردگی داغ را تشکیل داده که سبب خارج شدن عناصر از ساختار پوشش و در نهایت تخریب آن می شوند. آلومینیم به صورت آلومینا باقی مانده است، زیرا این اکسید در برابر خوردگی داغ مقاوم تر عمل می کند. در مطالعاتی که در سال ۲۰۱۶ دنگ و همکاران انجام دادند و طی آن خواص خوردگی داغ پوشش های آلومینایی و لانتانیم زیرکونات کامپوزیت شده با ذرات پلاتین را در حضور ترکیب نمک های خورنده بررسی نمودند، تأثیر آلومینا بر بهبود خواص خوردگی داغ پوشش های سرامیکی کامپوزیتی را اثبات کردند [۳].

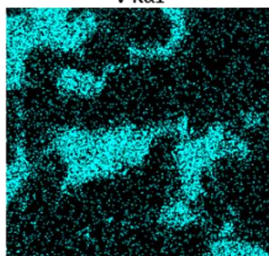


5µm

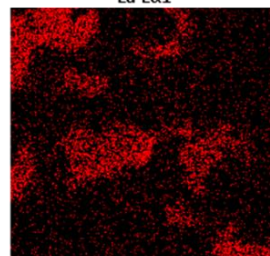
O Kα1



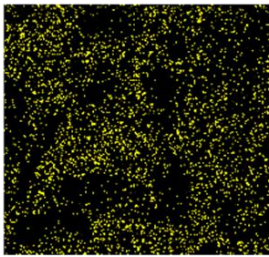
V Kα1



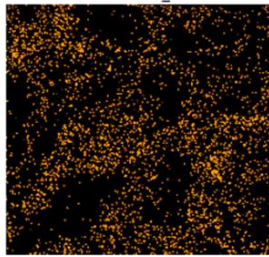
La Lα1



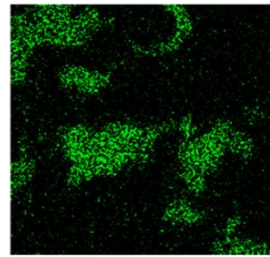
Al Kα1



Na Kα1\_2



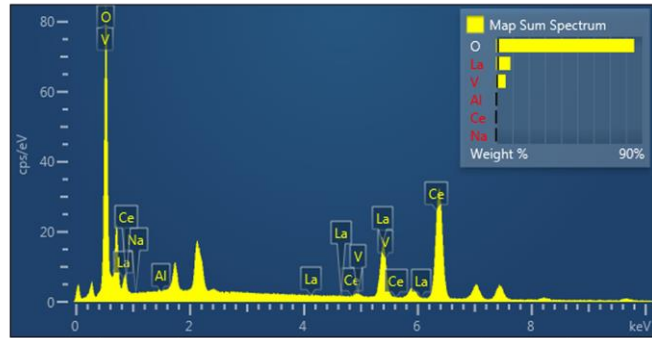
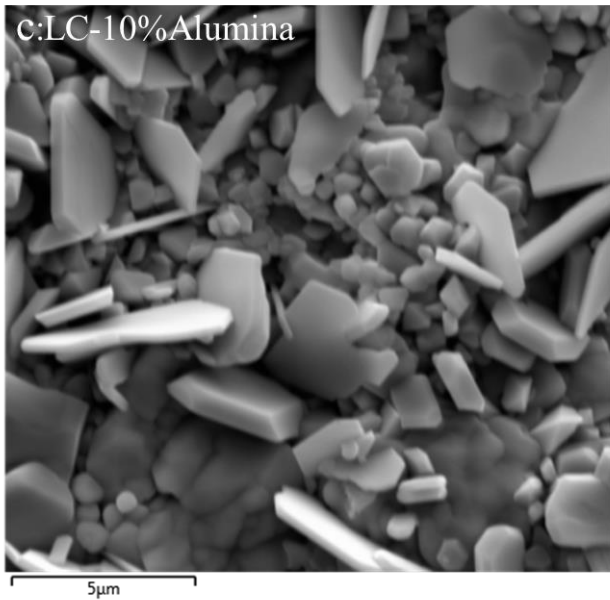
Ce Lα1



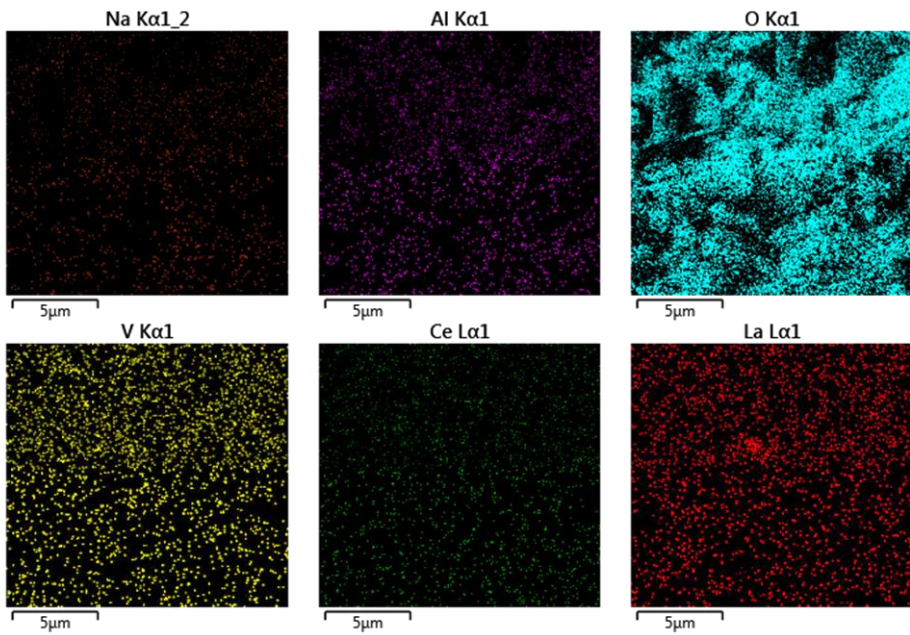
شکل ۴-۱۰-ب) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش b.



در شکل ۴-۱۰ (پ) نتایج آنالیز EDS، نمودار، جداول مربوط به آن و توزیع عناصر در سطح پوشش c پس از خوردگی داغ به صورت شماتیک آورده شده است. با توجه به افزایش آلومینا در الکترولیت، نسبت به نمونه ی b مقدار آلومینیم که در نتایج بیان شده نیز افزایش یافته است. از آنجایی که توزیع همه ی عناصر مشابه صورت گرفته و مقادیر کمی از هریک آشکار شده است، با توجه به نتایج XRD، ترکیباتی از عناصر زیرلایه، مانند Fe نیز در محصولات خوردگی وجود داشته که در این بخش مشخص نشده است. نوع مورفولوژی با توجه به نتایج EDS و XRD به نوع محصول خوردگی داغ بستگی دارد. مورفولوژی نمونه ی b به صورت صفحات در هم با ابعاد بزرگ دیده شده است. در اینجا دو نوع مورفولوژی شامل صفحات نامنظم در هم در ابعاد بزرگ و ذرات مکعبی و دانه ای شکل است. در نمونه ی d نیز که در شکل ۴-۱۰ (ت) ارائه شده است، ذرات مکعبی بیشتری دیده می شود، با توجه به نتایجی که در سال ۲۰۱۷ جانا و همکاران از خوردگی داغ پوشش های سد حرارتی به دست آوردند، متوجه شدند که هریک از ترکیبات و فازهای محصولات خوردگی مورفولوژی مخصوص به خود دارد که در این مطالعه نیز محصولات خوردگی با مورفولوژی های متفاوت در نتایج FE-SEM آشکار شدند [۱۰].

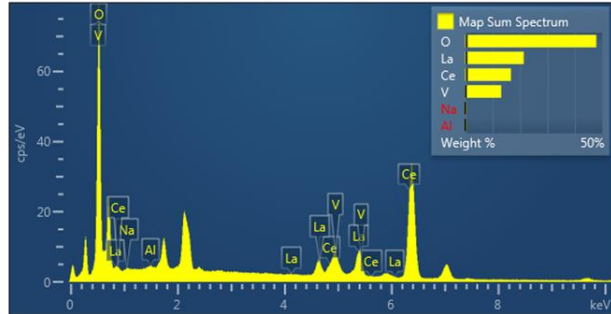
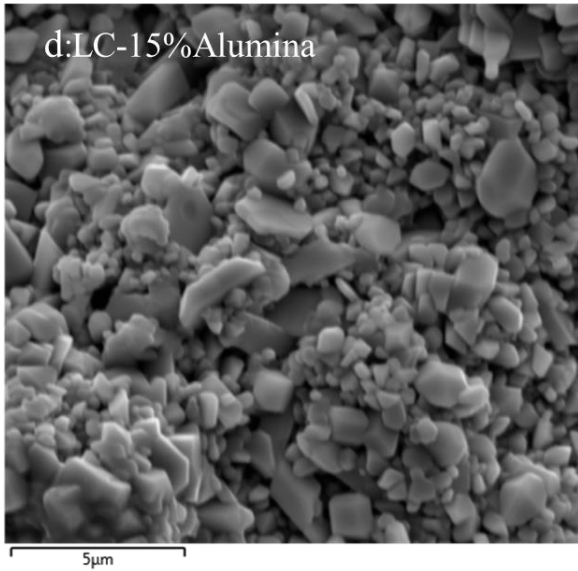


Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	24.48	0.08237	84.97	1.25	96.50
Na	K series	0.00	0.00000	0.00	0.00	0.00
Al	K series	0.05	0.00035	0.40	0.21	0.27
V	K series	0.65	0.00647	5.86	0.61	2.09
La	L series	0.92	0.00821	8.78	1.19	1.15
Ce	L series	0.00	0.00000	0.00	0.00	0.00
Total:				100.00		100.00

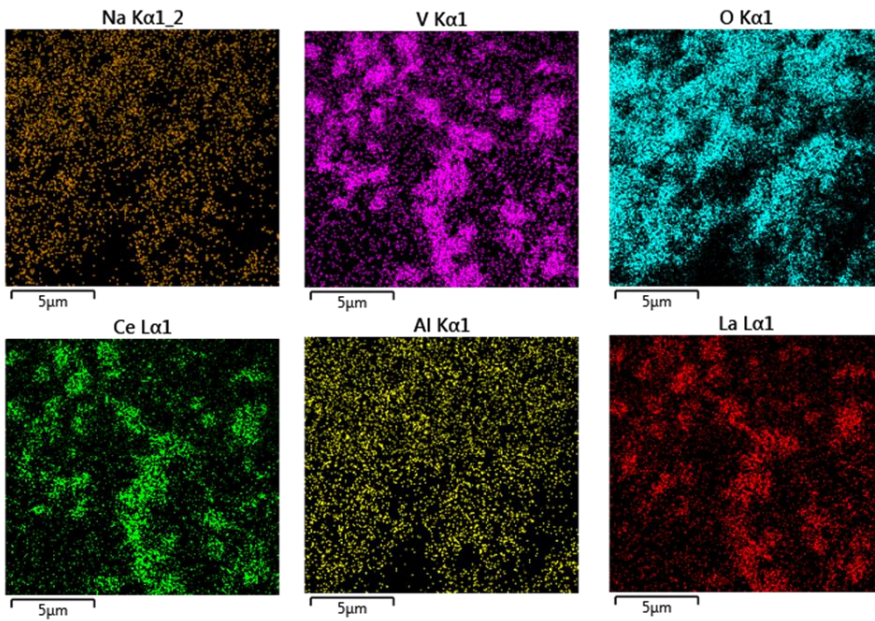


شکل ۴-۱۰-پ) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش c.

در شکل ۴-۱۰ (ت) نتایج آنالیز EDS، نمودار، جداول مربوط به آن و توزیع عناصر در سطح پوشش d پس از خوردگی داغ به صورت شماتیک آورده شده است. در این مطالعه، نمونه‌ی d با بیشترین میزان نانو ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا یعنی ۱۵ درصد وزنی در الکترولیت، پوشش دهی شده و خوردگی داغ روی آن انجام شده است. مقدار آلومینا در این بخش بیشتر از دو نمونه‌ی دیگر به دست آمده است که با توجه به ترکیبات الکترولیت برای تشکیل پوشش این امر طبیعی به نظر می‌رسد. در این شکل به وضوح واکنش لاتانیم، سریم با وانادیم با توجه به توزیع عنصری مشابه مشخص است. با توجه به تصویر الکترونی نمونه‌ی d در مقایسه با دو نمونه‌ی b و c که از مقدار بیشتر آلومینا تشکیل شده، ابعاد پوشش تخریب شده و یا محصولات جدید که حاصل خوردگی داغ هستند، یکنواخت‌تر و کوچک‌تر است. احتمال می‌رود افزایش ذرات آلومینا سبب تمایل تخریب از ترک‌های درشت به سمت ترک‌های ریزتر شده باشد. از طرفی وجود ذرات آلومینا مقادیر تخلخل در پوشش را افزایش داده است. تخلخل یکی از عوامل پراکندگی فنون و کاهش هدایت حرارتی است. در این نمونه با افزایش نانو ذرات و تخلخل، حرارت لازم برای واکنش خوردگی داغ با سرعت کمتری فراهم شده است. آلومینا نیز اکسیدی مقاوم در برابر نفوذ اکسیژن و واکنش با نمک‌های خورنده است. در نتیجه می‌توان این گونه استدلال کرد که با افزایش نانو ذرات آلومینا خواص حرارتی پوشش به دلیل کاهش سرعت تخریب تا حدودی بهبود یافته است.



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	20.53	0.06907	47.83	0.51	83.98
Na	K series	0.14	0.00059	0.51	0.11	0.62
Al	K series	0.11	0.00081	0.47	0.09	0.49
V	K series	3.48	0.03481	13.12	0.30	7.24
La	L series	5.32	0.04778	21.34	0.50	4.32
Ce	L series	4.04	0.03764	16.73	0.62	3.35
Total:				100.00		100.00



شکل ۴-۱۰-ت) نمودار EDS و تصاویر map از توزیع عناصر در سطح پوشش d.

## ۴-۵- بررسی خواص مکانیکی حاصل از نتایج آنالیز (Nano-Indatation)

نتایج سختی سنجی برای هر نمونه میانگین ۵ نمونه‌گیری از مناطق مختلف سطح است. نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون که شامل مدول الاستیک<sup>۱</sup> و سختی<sup>۲</sup> پوشش‌هاست، در جدول ۴-۲ آورده شده است.

جدول ۴-۲) نتایج آزمون Nano-Indatation پوشش‌های تولیدشده به روش CPED

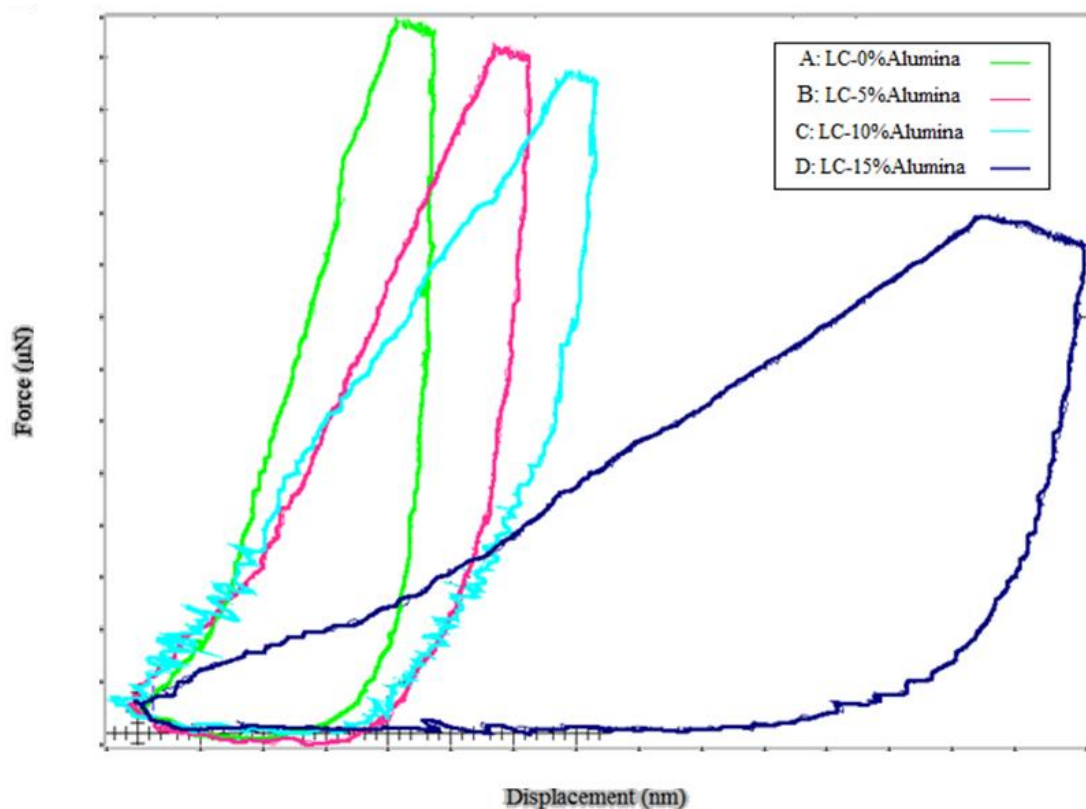
کد نمونه	مدول الاستیک (گیگاپاسکال)	سختی (گیگاپاسکال)
A	۳۹/۷	۲/۵۰
B	۳۱/۷	۱/۸۵
C	۲۰/۷	۱/۶۵
D	۱۵/۱	۰/۶۹

نتایج به‌دست‌آمده با نتایج حاصل از تحقیق ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۹ مطابقت دارد. ایشان ترکیبات مختلف پودری پوشش‌های سد حرارتی لانتانیم سرات و YSZ را سنتز کرده و خواص مکانیکی از جمله مدول یانگ و سختی آن را بررسی نمودند. در مطالعه‌ی ایشان سختی لانتانیم سرات خالص حدود ۲/۵ گیگاپاسکال و مدول یانگ آن حدود ۳۰ به دست آمد [۴۲]. تفاوت نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات ژانگ و همکاران از حضور نانوذرات آلومینا و به دنبال آن تخلخل ماده نشئت می‌گیرد. از طرفی روش تولید متفاوت بوده است. نمودار نیرو- جابه‌جایی (عمق) در این آزمون برای پوشش‌های مختلف مطابق آنچه در شکل ۴-۱۱ ارائه‌شده، به‌دست‌آمده است. با توجه به نمودار با افزایش درصد نانوذرات آلومینا در میزان بارگذاری برابر، عمق فروروندگی بیشتر شده و مقاومت پوشش در برابر تحمل بار کاهش یافته است. زیرا همان‌طور که قبلاً گفته شد با افزایش ذرات نانو ذرات پوشش با تخلخل بالاتر تولید شد. طبق دانسته‌های پایه

۱. Young/Elastic modulus

۲. Hardness

تخلخل سبب افت برخی خواص مکانیکی ماده از جمله سختی آن می‌شود که نتایج این بخش نیز این امر را تصدیق می‌کند. نانو ذرات آلومینا به منظور چقرمه سازی پوشش به آن اضافه شدند. نتایج حاصل از سختی سنجی این پیش‌بینی را تأیید می‌کند. چراکه با افزایش درصد نانو ذرات آلومینا در نمودار نیرو - عمق چقرمه شدن پوشش نتیجه گرفته می‌شود. به بیان دیگر در یک عمق فروروندگی ثابت برای پوشش‌ها نیروی کمتری اعمال شده است یا با اعمال نیروی یکسان به نمونه‌ها در پوشش d با نانو ذرات تقویت‌کننده‌ی حداکثری در این تحقیق، کرنش بیشتری رخ داده است. مساحت درون نمودار معیاری از چقرمگی پوشش است که نشان می‌دهد با افزایش نانوذرات آلومینا نمونه چقرمه تر شده است. زیرا با یکی از مکانیزم‌های چقرمه سازی با ذرات تقویت‌کننده یا ترکیبی از چند مکانیزم، مانع گسترش میکروترک‌های ناشی از عدم انطباق پوشش و زیرلایه شده و طول آن را کاهش داده و از شکست پوشش جلوگیری می‌کند.



شکل ۴-۱۵) نمودار نیرو- جابه‌جایی پوشش‌ها در آزمون Nano-Indentation.



## ۶-۴- بررسی نتایج آزمون خوردگی داغ

یکی دیگر از کاستی‌های پیش‌آمده در این پایان‌نامه، انتخاب زیرلایه‌ی نامناسب به دلیل برخی مسائل بوده است. به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن و پوشش کامپوزیتی، طی فرایند خوردگی داغ پوشش‌ها در سیکل‌های پایین تخریب‌شده و جهت رسیدن به اهداف پایان‌نامه، بررسی نتایج آزمون به صورت کیفی در قسمت‌های قبل صورت گرفت. تغییرات وزن به دلیل کنده شدن پوشش همان‌گونه که در شکل ۴-۱۲ ارائه شده است و پراکندگی پوشش در محیط و کوره، برخلاف آنچه از آزمون خوردگی داغ انتظار می‌رفت به صورت کاهشی بوده و تحلیل نتایج به صورت کمی امکان‌پذیر نبوده است.



شکل ۴-۱۲) تصویر پوشش کنده شده در اثر خوردگی داغ.







فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات

## ۱-۵- نتیجه‌گیری

- \* با افزودن نانوذرات آلومینا جریان اعمالی در کل فرایند پوشش دهی به روش CPED افزایش یافته است. زیرا افزایش نانوذرات آلومینا در الکترولیت منجر به افزایش هدایت الکتریکی آن شده است.
- \* با استفاده از روش CPED پوشش‌های نانوکامپوزیتی  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  با چسبندگی خیلی خوب روی زیر لایه فولادی زنگ نزن ایجاد شد.
- \* در فصل مشترک پوشش- زیرلایه و در امتداد ضخامت پوشش‌های تولیدشده به روش CPED، ترک و حتی میکروتورکی مشاهده نشد.
- \* پوشش‌های یکنواخت و متخلخل مناسبی برای کاربردهای پوشش سد حرارتی به روش رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی تولید شد.
- \* مقادیر تخلخل با افزایش نانوذرات آلومینا در پوشش‌های کامپوزیتی زیاد و اندازه‌ی تخلخل‌ها کوچک‌تر شده است.
- \* با افزایش نانوذرات آلومینا در پوشش‌های نانوکامپوزیتی تولیدشده به روش CPED خواص حرارتی تا حدودی بهبود یافت.
- \* وجود نانوذرات آلومینا در پوشش نانوکامپوزیتی سبب افزایش چقرمگی پوشش و تقویت برخی خواص مکانیکی آن شده است.
- \* عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه سبب تخریب پوشش در سیکل‌های پایین خوردگی داغ نمک‌های خورنده‌ی مذاب شده است.

## ۲-۵- پیشنهادات

- \* استفاده از پوشش میانی برای انطباق بیشتر  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  و زیرلایه ی فولاد زنگ نزن،
- \* بررسی تغییرات هریک از پارامترهای فرایند ( ترکیبات محلول، جریان، ولتاژ، دمای الکترولیت و فاصله ی آند-کاتد و ... ) به صورت مجزا بر ترکیبات فازی و مورفولوژی پوشش ها،
- \* بررسی تکرارپذیری نتایج حاصل از فرایند در این مطالعه ( مورفولوژی ، ترکیبات فازی ، خواص مکانیکی و حرارتی )،
- \* جایگزین نمودن ترکیبات الکترولیت با سایر نمک ها برای تولید پوشش  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  (مانند نمک های سولفاتی به جای نمک های نیتراتی)،
- \* بررسی عوامل مؤثر بر هدایت الکتریکی الکترولیت و تأثیر آن بر مورفولوژی پوشش ها،
- \* تولید پوشش با سایر خواص مطلوب مانند خواص اپتیکی و بیولوژیکی به روش CPED.



- ١ Srivastava, R.S.a.M.P., On the Development of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Oxidation of Metals, 1983. 20.
- ٢ Xiong, H.-P., et al., Experimental study on heat insulation performance of functionally graded metal/ceramic coatings and their fracture behavior at high surface temperatures. Surface and Coatings Technology, 2005. 194(2-3): p. 203-214.
- ٣ Deng, S., et al., Thermal barrier coatings with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt composite bond-coat and La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Pt top-coat prepared by cathode plasma electrolytic deposition. Surface and Coatings Technology, 2016. 291: p. 141-150.
- ٤ Stern, K.H., Metallurgical and Ceramic Protective Coatings.
- ٥ Rangaraj, S. and K. Kokini, A Study of thermal fracture in functionally graded thermal barrier coatings using a cohesive 2004.
- ٦ Viswanathan, V., et al., Engineered Multilayer Thermal Barrier Coatings for Enhanced Durability and Functional Performance. Journal of the American Ceramic Society, 2014. 97(9): p. 2770-2778.
- ٧ Bahadori, E., et al., Preparation and properties of ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating as TBCs on MCrAl<sub>y</sub> layer applied on Inconel alloy by cathodic plasma electrolytic deposition. Surface and Coatings Technology, 2013. 228: p. S611-S614.
- ٨ Park, S.Y., et al., Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. Surface and Coatings Technology, 2005. 190(2-3): p. 357-365.
- ٩ Deng, S.-j., et al., La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> TBCs toughened by Pt particles prepared by cathode plasma electrolytic deposition. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015. 23(6): p. 704-715.

- .10 Jana, P., et al., Hot corrosion behaviour of rare-earth magnesium hexaaluminate based thermal barrier coatings under molten sulphate-vanadate salts. *Surface and Coatings Technology*, 2017. 322: p. 108-119.
- .11 Stöver, D., et al., New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004. 13(1): p. 76-83.
- .12 Miller, R.A., *Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines History and Directions*
- .13 Chen, X., et al., New functionally graded thermal barrier coating system based on LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>/YSZ prepared by air plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2012. 206(8-9): p. 2265-2274.
- .14 He, Q., et al., Effects of 7YSZ doping on properties of lanthanum cerate coatings. 2016.
- .15 Manfred Peters, C.L., Uwe Schulz, and Wolfgang A. Kaysser, *EB-PVD thermal barrier coatings for aero-engines and gas turbines* 2001.
- .16 Wei, Q., et al., Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 2008. 516(16): p. 5736-5739.
- .17 Li, L., et al., Particle Characterization and Splat Formation of Plasma Sprayed Zirconia. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006. 15(1): p. 97-105,-
- .18 Pakseresht, A.H., et al., Development empirical-intelligent relationship between plasma spray parameters and coating performance of Yttria-Stabilized Zirconia. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2014. 76(5-8): p. 1031-1045,-1
- .19 Fauchais, P., et al., Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004. 13(3): p. 337-360.
- .20 Vaßen, R., et al., Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* : (4)205 .2010 .p. 938-942.

- ۲۱ K.A. Khorrami, Y.W.G., Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings 2000.
- ۲۲ R.S. Lima, A.K., C.C. Berndt, Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings 2000.
- ۲۳ شریعت, ا.ب.س.ج.م.ح., اعمال پوشش آلومینا به عنوان پوشش سرامیکی بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران.
- ۲۴ Wang, P., et al., The growth mechanism of CPED coating with zirconia sol addition on an Al-12Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. 740: p. 735-742.
- ۲۵ Chenxu, L., et al., Preparation and properties of ceramic coatings by cathode plasma electrolytic deposition on titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2017. 325: p. 708-714.
- ۲۶ Zhang, Y., et al., Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities. *Surface and Coatings Technology*, 2017. 321: p. 236-246.
- ۲۷ بهادری, ا., پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، بررسی خواص پوشش آلفا آلومیناید بر سوپر آلیاژ پایه نیکل و پوشش امکرالی به روش الکترولیتیک پلاسما, ۱۳۹۰
- ۲۸ Schmitt, M.P., et al., "Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores". *Surface and Coatings Technology*, 2014. 251: p. 56-63.
- ۲۹ Karimi, S., et al., Modification of corrosion and tribological properties of 316L stainless steel by cathodic plasma electrolytic deposition of zirconia. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015. 62(5): p. 288-293.
- ۳۰ Liu, C., et al., Direct preparation of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> microspheres by cathode plasma electrolysis. *J Colloid Interface Sci*, 2016. 474: p. 146-50.



- ۳۱ Wang, P., et al., Oxidation and hot corrosion behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition. *Corrosion Science*, 2016. 109: p. 13-21.
- ۳۲ Ariharan, S., et al., Carbon nanotubes stabilize high temperature phase and toughen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thermal barrier coatings. *Composites Part B: Engineering*, 2017. 124: p. 76-87.
- ۳۳ جمالی, ح., ارزیابی ظرفیت عایق سازی حرارتی پوشش‌های سد حرارتی پایه زیرکونیایی پاشش پلاسمایی شده in علوم و مهندسی سطح ۱۴, ۱۳۹۰.
- ۳۴ بهامیریان, ا.ک.م., بررسی رفتار انبساط حرارتی پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا و سریا. فصلنامه‌ی علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک, ۲۰۱۶.
- ۳۵ صارمی, م., پوشش دهی الکترولیتی کاتدی پوشش سد حرارتی روی زمینه سوپرآلیاژ نیکل و بررسی پایداری فازی آن. انجمن مهندسين متالورژی ایران و جامعه ریخته‌گری ایران.
- ۳۶ Yi Zenga, S. W. Leea, L. Gaob, C. X. Dingb, Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia 2002.
- ۳۷ Zhang, D., et al., Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings. *Materials & Design*, 2016. 112: p. 27-33.
- ۳۸ Xu, Z.H., et al., Double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on La<sub>2</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> deposited by electron beam-physical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2010. 256(11): p. 3661-3668.
- ۳۹ Wang, Y., et al., Influence of different surfactants on crystal growth behavior and sinterability of La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solid solution. *Ceramics International*, 2014. 40(3): p. 4305-4310.
- ۴۰ Yichuan Yin, W.M., Xilong Jin, Xiaoying Li, Yu Bai, Ruiling Jia, Hongying Dong, Hot corrosion behavior of the La<sub>2</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic in molten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt mixture. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.

- .۴۱ Wang, X., et al., Hot-corrosion behavior of a La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ thermal barrier coating exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt at 900°C. *Ceramics International*, 2015. 41(5): p۶۶۰۹,-۶۶۰۴ .
- .۴۲ Zhang, H., Composition, mechanical properties and thermal cycling performance of YSZ toughened La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2019.



## Abstract

As the population grows and demand for energy increases, the need for systems with lower energy consumption and higher efficiency is felt more than ever. Gas turbines and combustion engines are include of these systems. Thermal barrier coatings which applied to high-temperature components reduce fuel and energy consumption and increase efficiency. These coatings with low thermal conductivity, high thermal expansion coefficient, proper thermal properties and better thermal shock resistance, protect the components from degradation at high operating temperatures and extend their lifetime. The important issue is to find the most optimal coating state in terms of properties. The purpose of this study was to improve some properties of thermal barrier coatings. For this purpose, the coating of lanthanum cerate composite with alumina nanoparticles was created by a cathodic electrolytic plasma deposition method on 316L series stainless steel substrate. The coatings were manufactured at four different weight percentage of alumina nanoparticles (0-5-10-15 wt%). Hot corrosion performance of coated samples was investigated qualitatively in the presence of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  molten salt at 750 °C. The microstructure and morphology of the coatings were identified by Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). Phase characterization of coated samples before and after hot corrosion was done by the X-ray diffraction (XRD) method and their results were discussed. The hardness of the surfaces was determined by the Nano-Indentation method and the effect of adding alumina nanoparticles was investigated. Examination of the test results showed that the coatings produced by CPED method are suitable for thermal barrier coatings application. it seems that coatings with good porosity and suitable adhesion were deposited by using this method. Also, with increasing the amount of alumina nanoparticles in the composite coating, as expected, the coating hardness decreased, its toughness increased and hot corrosion resistance improved.

**Keywords:** Gas Turbine, Thermal Barrier Coating, CPED, Thermal Conductivity, Thermal Expansion, Nanoparticles, Lanthanum Cerate, Alumina, Cathodic Electrolytic Plasma, Toughness.



Faculty of chemical and metallurgical Engineering

M.Eng. dissertation

Metallurgical Engineering-Composite

**Preparation of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite coating by using cathodic plasma electrolytic deposition method and investigation of its mechanical and hot corrosion behaviors**

By:

Naeeme Garshasbi

Supervisor:

Dr. Majid Mohammadi

Advisor:

Dr. Mansour Bozorg

**January 2020**