





دانشکده مهندسی شیمی و مواد
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

توسعه پوشش های سد حرارتی چند لایه $MCrALY-La_2O_3-YSZ$ بر روی سوپر
آلیاژ پایه نیکل با استفاده از روش های پاشش حرارتی و الکتروفوریتیک

نگارنده : محمد حسین خواجه زاده

استاد راهنما
دکتر مجید محمدی

استاد مشاور
دکتر مجتبی قطعی

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۹۶,۱۳۴
تاریخ: ۹۶,۷,۱۵

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد حسین خواجه زاده با شماره دانشجویی ۹۳۰۷۲۷۴ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان توسعه پوشش های سد حرارتی چند لایه MCrALY- La2O3-YSZ بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل با استفاده از روش های پاشش حرارتی و الکتروفوریتیک که در تاریخ ۹۶/۶/۲۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۱۸.۱۵ درجه ممتاز) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر مجید محمدی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
	استادیار	دکتر مجتبی قطعی	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر ماشاءالله رضا کاظمی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر رضا طاهریان	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر مریم شجاعی بها آباد	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

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

تقدیم به :

پیشگاه مقدس حضرت ولیعصر (عج)

تقدیم به پدرم، که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم،

و به مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر،

تقدیم به برادرانم که در طول تحصیل متحمل زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من است

و به شهیدانی که با نثار جان خود فرصت نگارش این اثر را در اختیار قرار دادند

سپاس‌گزاری

حمد و سپاس خداوند متعال را که نعمت سلامتی و توفیق علم و دانش را به من عنایت فرمود. لذا اکنون که در سایه بنده‌نوازی بایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم میدانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریشان نبود این پروژه به انجام نمی‌رسید.

ابتدایی شایسته است که از زحمات و مساعدت‌های دلسوزانه استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مجید محمدی تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از زحمات دلسوزانه استاد ارجمند آقای دکتر مجتبی قطعی که بار بهمنون‌های خویش چراغ راه را روشن نمودند. از آقایان مهندس مقدسی مدیر ارشد شرکت پتروسازه مین، مهندس عسجری اپراتور دستگاه پوشش‌دهی پژوهشگاه مواد و انرژی، خانم مهندس حسینی کارشناس میکروسکوپ الکترونی پژوهشگاه بوعلی مشهد و سرکار خانم مهندس حمیدی کارشناس میکروسکوپ الکترونی دانشگاه علم و صنعت قدردانی می‌نمایم. همچنین از خانم مهندس سلیمی و دوست بزرگوارم مهندس رضایی کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

در انتها از الطاف بیکران برادرم بزرگوارم که در مراحل مختلف کمک‌رسان بنده بوده و هم‌چنین برای برنامه نویسی قسمت‌های نمودارهای امیدانس با نرم افزار متلب به بنده حقیر یاری رساند، میندلت سپاس گزارم.

تعهد نامه

اینجانب محمدحسین خواجهزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش
سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه توسعه پوشش
های سد حرارتی چند لایه $MCrAlY-La_2O_3-YSZ$ بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل با استفاده از
روش های پاشش حرارتی و الکتروفوریتیک تحت راهنمایی دکتر مجید محمدی
متعهد می شوم:

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

متن این صفحه باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

پرکاربردترین و گسترده‌ترین روش جلوگیری از تخریب مواد در دماهای بالا، پوشش‌دهی آلیاژهای مورد استفاده است. اعمال این نوع پوشش‌ها مانند پوشش‌های سد حرارتی موجب بهبود خواص شیمیایی، مکانیکی و حتی حرارتی سطح آلیاژها می‌شود و از طرف دیگر برای این که یک پوشش سد حرارتی بتواند بازدهی بالا و عمر بادوام داشته باشد، باید بتواند در برابر سیکل‌های حرارتی مقاومت بالایی داشته باشد و در واقع مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی و خوردگی داغ یکی از مهمترین ویژگی‌های پوشش‌های سد حرارتی است. در این تحقیق پوشش چند لایه $\text{CoNiCrAlY/YSZ/YSZ-La}_2\text{O}_3$ بر روی سوپرآلیاژ IN738 با استفاده از روش‌های اسپری سوخت و اکسیژن با نسبت بالا HVOF، الکتروفوریتیک و پاشش پلاسمایی رسوب داده شد. خواص پوشش‌ها در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ در دمای 870°C و به مدت ۳۹۰ ساعت مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. همچنین اثر خوردگی داغ بر روی لایه‌ها با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و نمودارهای تافل، بُد و نایکوئیست مورد بررسی قرار گرفت. فازهای شکل گرفته شده در فرایند خوردگی داغ، ضخامت لایه اکسیدی محافظ، تغییرات مورفولوژی پوشش و توزیع عناصر در حین خوردگی داغ با میکروسکوپ الکترونی و آنالیز اشعه ایکس مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. استفاده از پوشش کامپوزیتی $\text{YSZ-La}_2\text{O}_3$ منجر به ایجاد فاز LaVO_4 می‌گردد که استحاله فازی مونوکلینیک زیرکونیا را به تاخیر می‌اندازد و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی را در پی دارد. همچنین وجود لانتانیوم اکساید در لایه بالایی پوشش هدایت حرارتی و میکروتترک‌های موجود در پوشش را کاهش می‌دهد.

واژگان کلیدی:

پوشش‌های سد حرارتی، لانتانیوم اکساید، خوردگی داغ، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، نمودار نایکوئیست

فهرست عنوان‌ها

فصل ۱ مقدمه	۱
فصل ۲ مروری بر منابع	۷
۱-۲- آشنایی با توربین‌ها	۷
۲-۲- معرفی و بخش‌های مختلف پوشش‌های سد حرارتی	۹
۱-۲-۲ پوشش محافظ حرارت	۱۱
۲-۲-۲ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (YSZ)	۱۳
۳-۲-۲ لانتانیوم اکساید	۱۴
۴-۲-۲ پوشش لایه اکسیدی	۲۰
۵-۲-۲ پوشش لایه میانی	۲۲
۶-۲-۲ زیر لایه	۲۲
۳-۲-۳ بهسازی پوشش‌های سد حرارتی	۲۳
۱-۳-۲ اصلاح شیمیایی	۲۴
۲-۳-۲ اصلاح ریز ساختار	۲۵
۴-۲-۴ پوشش‌های دمای بالا	۲۶
۱-۴-۲ پوشش‌های نفوذی	۲۷
۲-۴-۲ پوشش‌های روکشی	۲۷
۲-۴-۳ پوشش‌های سد حرارتی (TBC)	۲۸
۵-۲-۵ روش‌های اعمال پوشش‌های سد حرارتی	۳۰
۱-۵-۲ فرآیند پاشش پلاسمایی	۳۰
۲-۵-۲ روش اسپری سوخت و اکسیژن با سرعت زیاد HVOF	۳۶
۳-۵-۲ فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریک (EPD)	۴۱
۶-۲-۶ خوردگی داغ	۴۸
۷-۲-۷ طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS)	۵۰
۱-۷-۲ آنالیز داده‌ها	۵۶
۸-۲-۸ مروری بر مطالعات انجام شده	۵۷
۹-۲-۹ جمع‌بندی و ارائه برنامه تحقیق	۶۱
فصل ۳ مواد و روش تحقیق	۶۳
۱-۳-۱ مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده برای اعمال پوشش	۶۳
۱-۳-۱-۱ زیرلایه	۶۳

۶۴	۲-۱-۳ پودرهای مورد استفاده در فرایند پوشش‌دهی
۶۶	۲-۳-۲ اعمال پوشش فلزی
۶۷	۱-۲-۳ عملیات حرارتی پوشش‌های فلزی
۶۸	۳-۳-۳ اعمال پوشش سرامیکی از طریق الکتروفوریتیک
۶۸	۳-۳-۱ تهیه دوغاب مناسب
۶۹	۲-۳-۳ فرایند لایه‌نشانی
۷۰	۳-۳-۳ خشک کردن نمونه‌ها
۷۰	۴-۳-۳ پخت و تفجوشی
۷۱	۴-۳-۴ اعمال پوشش سرامیکی از طریق APS
۷۳	۵-۳-۵ آزمون خوردگی داغ
۷۳	۶-۳-۶ ارزیابی خواص پوشش‌ها
۷۴	۱-۶-۳ مانع کردن
۷۴	۲-۶-۳ آزمون EIS
۷۶	۳-۶-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)
۷۶	۴-۶-۳ آزمون اشعه ایکس (XRD)

فصل ۴ بحث و نتایج ۷۷

۷۷	۱-۴-۱ شرایط ایده آل زمان و ولتاژ پوشش‌دهی در الکتروفوریتیک
۷۹	۲-۴-۲ ریز ساختار پوشش‌های CoNiCrAlY گردانی
۸۲	۳-۴-۳ بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها
۸۲	۱-۳-۴ بررسی تغییرات وزن
۸۷	۲-۳-۴ بررسی ریز ساختار سطح مقطع پوشش‌ها
۹۴	۳-۳-۴ بررسی تست های امپدانس با EIS
۱۰۴	۴-۳-۴ بررسی تست های تافل با آزمون EIS

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۱۰۵

۱۰۵	۱-۵-۱ خلاصه نتایج
۱۰۷	۲-۵-۲ پیشنهادها

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: شماتیکی از محفظه موتور بنزینی و کاهش دمای سطح پره توربین با حضور پوشش سد حرارتی ۲
- شکل ۲-۱: شماتیکی از روش پوشش دهی EPD ۵
- شکل ۱-۲: ریز ساختار مقطع یک توربین ۷
- شکل ۲-۲: نمایی از یک توربین واقع در دانشگاه سمنان ۸
- شکل ۳-۲: فاکتورهای موثر بر عمر اجزای توربین گازی ۹
- شکل ۴-۲: نمای کلی از پوشش‌های سد حرارتی ۱۰
- شکل ۵-۲: نمودار فازی زیرکونیا - ایتریا ۱۴
- شکل ۶-۲: اثر افزودن La_2O_3 بر روی زینتر پذیری پودرهای پرس شده YSZ در اتمسفر هوا، دمای 1300° و فشار 0.1MPa ۱۵
- شکل ۷-۲: اثر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب هدایت حرارتی پوشش‌های اسپری و آنیل شده ۱۶
- شکل ۸-۲: اثر افزودن La_2O_3 بر روی نسبت مولی فاز مونوکلینیک در نمونه ای که در دمای $^\circ C$ ۱۴۰۰ به مدت ۲۰۰ ساعت آنیل شده است ۱۶
- شکل ۹-۲: اثر افزودن La_2O_3 بر روی عمر سیکل حرارتی پوشش YSZ ۱۷
- شکل ۱۰-۲: اثر افزودن La_2O_3 بر روی انبساط حرارتی YSZ ۱۷
- شکل ۱۱-۲: نمای از اکسید حرارتی رشدیافته در پوشش سد حرارتی تحت عملیات حرارتی در $^\circ C$ ۱۱۰۰ به مدت (a) ۱۰۰۰ ساعت (b) ۱۷۰۰ ساعت ۲۱
- شکل ۱۲-۲: ضریب انبساط حرارتی اجزا به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی ۲۳
- شکل ۱۳-۲: دیاگرام فازی دوتایی زیرکونیا و ایتریا و میزان چقرمگی ۲۵
- شکل ۱۴-۲: برخی از فرآیندهای پوشش دهی ۲۹
- شکل ۱۵-۲: نمودار آنتالپی در مقابل رفتار دما گازهای مورد استفاده در پلاسما ۳۱

- شکل ۲-۱۶: نمودار ترکیب هوای اطراف با گاز پلاسما به عنوان تابعی از فاصله از نازل تفنگ پلاسما..... ۳۲
- شکل ۲-۱۷: سطح مقطع فرایند پوشش دهی تفنگ پلاسمایی..... ۳۳
- شکل ۲-۱۸: میکروساختار شکست سطح پوشش YSZ تولید شده به روش APS..... ۳۵
- شکل ۲-۱۹: فرآیند پوشش دهی با اسپری سوخت و اکسیژن با فشار زیاد..... ۳۷
- شکل ۲-۲۰: اثر نوع و مقدار سوخت گاز و فاصله اسپری از خروج تفنگ HVOF بر دمای ذرات پودر اندازه گیری شده و سرعت متوسط آنها..... ۳۷
- شکل ۲-۲۱: اثر نسبت اکسیژن / سوخت بر دمای شعله..... ۳۹
- شکل ۲-۲۲: شماتیکی از فرآیند الکتروفوریک..... ۴۱
- شکل ۲-۲۳: فرایند الکتروفوریک آندی و کاتدی..... ۴۲
- شکل ۲-۲۴: اندازه گیری پوشش های خام و زینتر شده..... ۴۳
- شکل ۲-۲۵: دیاگرام دوتایی سیستم $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ ۴۸
- شکل ۲-۲۶: نمودار ولتاژ ورودی E و جریان خروجی I با اختلاف فاز ϕ ۵۳
- شکل ۲-۲۷: تقریب رابطه خطی بین I-E با استفاده از اغتشاش در پتانسیل کم در یک سیستم غیر خطی..... ۵۳
- شکل ۲-۲۸: سمت چپ) چهار ناحیه سیستم کارتیزین و سمت راست) امپدانس با استفاده از بردار در ربع چهارم صفحه مختلط..... ۵۵
- شکل ۲-۲۹: نمودار نایکوئیست با بردار امپدانس..... ۵۶
- شکل ۲-۳۰: تکامل سیستم های پوشش های سد حرارتی..... ۵۸
- شکل ۳-۱: نمونه سوپر آلیاژ پایه نیکل استفاده شده در این تحقیق..... ۶۴
- شکل ۳-۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از شکل پودر CoNiCrAlY..... ۶۶
- شکل ۳-۳: سیستم پاشش HVOF واقع در شرکت پترو سازه میهن، مورد استفاده در این تحقیق.... ۶۷
- شکل ۳-۴: کوره لوله ای همراه با گاز آرگون برای انجام عملیات حرارتی پوشش های فلزی..... ۶۷

- شکل ۳-۵: تجهیزات به کار رفته: الف) منبع تغذیه ب) دستگاه آلتراسونیک ج) همزن مغناطیسی د) ترازو دیجیتال ۶۸
- شکل ۳-۶: نمونه ای از محلول الف) ناپایدار ب) پایدار ۶۹
- شکل ۳-۷: کوره پیش پخت (paragon industries, L.P.) ۷۱
- شکل ۳-۸: سیستم پاشش APS به کاررفته در پوشش سرامیکی واقع در پژوهشکده مواد و انرژی ۷۲
- شکل ۳-۹: لایه های پوشش گردایانی سد حرارتی اعمال شده بر پوشش فلزی CoNiCrAlYSi ۷۲
- شکل ۳-۱۰: نمونه مانع شده برای آزمون EIS ۷۴
- شکل ۳-۱۱: دستگاه تست EIS ۷۵
- شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپی از نمونه های پوشش یافته پس از الکتروفورسیک و قبل از پخت الف) $8YSZ+Fe_2O_3$ ب) $8YSZ+3YSZ$ ج) La_2O_3 د) $8YSZ+La_2O_3$ ه) $8YSZ$ ۷۸
- شکل ۴-۲: تصاویر میکروسکوپی از نمونه های پوشش یافته پس از پخت الف) $8YSZ+Fe_2O_3$ ب) $8YSZ+3YSZ$ ج) La_2O_3 د) $8YSZ+La_2O_3$ ه) $8YSZ$ ۷۹
- شکل ۴-۳: میکروساختار پوشش فلزی اعمال شده با روش HVOF ۸۰
- شکل ۴-۴: ریز ساختار پوشش های گردایانی قبل از سیکل خوردگی الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ ب) بزرگنمایی ۳۰۰۰ ج) بزرگنمایی ۵۰۰۰ ۸۱
- شکل ۴-۵: منحنی تغییرات وزن پوشش های سد حرارتی تحت شرایط خوردگی داغ در حضور نمک مذاب $Na_2SO_4-20wt.\% V_2O_5$ و دمای $870^\circ C$ ۸۲
- شکل ۴-۶: ریز ساختار پوشش پس از ۶۰ ساعت خوردگی داغ الف) بزرگنمایی ۵۰۰ ب) بزرگنمایی ۵۰۰۰ ۸۳
- شکل ۴-۷: ریز ساختار پوشش ها الف و ب) پس از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ ج و د) پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ ۸۵
- شکل ۴-۸: نتایج آنالیز EDS از مورفولوژی میله ای پس از الف) ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ ب) ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ ۸۶
- شکل ۴-۹: نتایج پراش اشعه X از سطح پوشش TBC بعد از خوردگی داغ ۸۷

- شکل ۴-۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی اعمالی بر روی پوشش کامپوزیتی HVOF بدون طی کردن سیکل حرارتی ۸۷
- شکل ۴-۱۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی پس از طی ۶۰ ساعت خوردگی داغ ۸۸
- شکل ۴-۱۲: نتایج آنالیز EDS از لایه‌های مختلف شکل ۴-۱۱ (الف) لایه TGO (ب) لایه ۲ (ج) لایه ۳ ۸۹
- شکل ۴-۱۳: توزیع سطحی اجزای نمک خورنده در پوشش‌های TBC بعد از ۶۰ ساعت خوردگی داغ در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5$ و دمای 870°C ۹۰
- شکل ۴-۱۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی پس از طی ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ ۹۱
- شکل ۴-۱۵: نتایج آنالیز EDS از لایه‌های مختلف شکل ۴-۱۴ (الف) لایه ۱ (TGO) (ب) لایه ۲ ۹۲
- شکل ۴-۱۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی پس از طی ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ ۹۳
- شکل ۴-۱۷: نتایج آنالیز EDS از لایه TGO پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ ۹۳
- شکل ۴-۱۸: نمودارهای مربوط به نمونه as coat (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز ۹۵
- شکل ۴-۱۹: نمودارهای مربوط پس از ۳۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز ۹۶
- شکل ۴-۲۰: نمودارهای مربوط پس از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز ۹۷
- شکل ۴-۲۱: نمودارهای مربوط پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز ۹۸
- شکل ۴-۲۲: نمودار نایکوئیست نمونه‌های بررسی شده قبل و پس از خوردگی (الف) مقیاس بزرگ (ب) دامنه اعداد کمتر برای نشان دادن تفاوت حلقه در نمونه‌ها بدون تست خوردگی و پس از تست خوردگی ۹۹
- شکل ۴-۲۳: نمودار بُد برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی مختلف ۱۰۰
- شکل ۴-۲۴: نمودار فاز برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی متفاوت ۱۰۱

شکل ۴-۲۵: مدار معادل پیشنهادی جهت داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه بدون طی

ساعات خوردگی (ب) نمونه‌های پس از ۳۰، ۱۲۰، ۳۹۰ ساعت خوردگی ۱۰۱

شکل ۴-۲۶: نمودار تافل برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی مختلف ۱۰۴

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: خواص مواد به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی ۱۲
- جدول ۲-۲: مزایا و معایب مواد به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی ۱۹
- جدول ۳-۲: پارامترهای مختلف در پلاسما اسپری ۳۴
- جدول ۱-۳: ترکیب شیمیایی IN738LC مورد استفاده به عنوان زیر لایه در این تحقیق. ۶۴
- جدول ۲-۳: مشخصات پودر فلزی مورد استفاده در این تحقیق. ۶۵
- جدول ۳-۳: خواص پودرهای زیرکونیا پایدار شده با ایتریا ۶۵
- جدول ۴-۳: خواص بنزوئیک اسید ۶۶
- جدول ۵-۳: پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش‌دهی پودر CoNiCrAlYSi با استفاده از تکنیک HVOF ۶۶
- جدول ۶-۳: خصوصیات ایزوپروپانول ۶۹
- جدول ۷-۳: درصد وزنی اجزای دوغاب برای پوشش‌دهی الکتروفوریتیک ۶۹
- جدول ۸-۳: پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش‌دهی لایه سرامیکی با استفاده از تکنیک APS ۷۲
- جدول ۱-۴: شرایط ایده آل زمان و ولتاژ برای ترکیبات مختلف ۷۸
- جدول ۲-۴: شرایط تست دمای پخت ترکیبات مختلف ۷۸
- جدول ۳-۴: نتایج آزمون‌های پوشش فلزی اعمال شده با روش HVOF ۸۰
- جدول ۴-۴: مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای نمونه‌ها بدون خوردگی و پس از طی ساعات مختلف خوردگی ۱۰۳
- جدول ۵-۴: مقادیر مختلف تست تافل برای نمونه‌های متفاوت ۱۰۴

فهرست نشانه‌ها

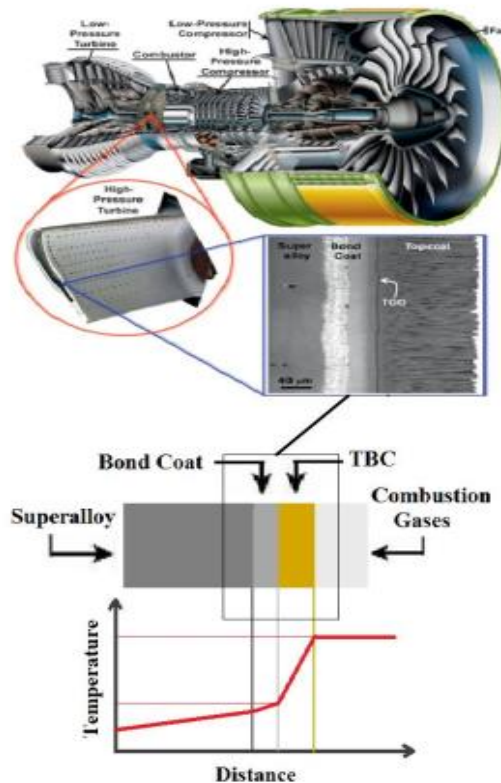
eq	مقدار معادل	φ_0	اختلاف فاز
E_0	دامنه	Z	امپدانس
ω	فرکانس زاویه‌ای		
φ	زاویه		

فصل ۱ مقدمه

گسترش جمعیت و به موازات آن تقاضای بیشتر برای استفاده انرژی از یک طرف و افزایش روز افزون تولید انرژی، شرایطی را ایجاد کرده است که تلاش محققین را در تمامی زمینه‌های علمی، به سمت تولید و توسعه محصولاتی با هزینه کمتر و در مقابل طول عمر بیشتر سوق می‌دهد. توربین‌های گازی و موتورهای دیزل از جمله پرکاربردترین تجهیزاتی هستند که به طور گسترده در تولید برق و موتور هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین هرگونه پیشرفت در بهینه‌سازی که منجر به کاهش مصرف سوخت و افزایش بازده آن‌ها شود، منجر به صرفه‌جویی خواهد شد. پره توربین‌های گازی بدلیل شرایط کاری تحت تاثیر عوامل مخربی نظیر اکسیداسیون، خوردگی داغ، خستگی، خزش و سایش قرار دارند [۱]. در تولید پره توربین، بطور عمده از آلیاژها استفاده می‌شود که گران قیمت می‌باشند و به منظور کاهش عوامل مخرب مذکور، استفاده از پوشش‌های مناسب بر سطح پره توربین کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. استفاده از پوشش‌های سد حرارتی در توربین مصرفی در صنایع تولید برق و صنایع هوا فضا باعث افزایش بازدهی آن‌ها به بیش از ۲ درصد می‌شود که این مقدار معادل ده‌ها میلیون دلار صرفه‌جویی در سال می‌باشد. پوشش‌های سد حرارتی از حدود سال ۱۹۸۰ میلادی مورد بررسی قرار گرفتند.

پوشش‌های^۱ TBCs، پوشش‌های سرامیکی‌اند که بر روی زیر لایه فلزی مقاوم به حرارت مانند سوپراآلیاژها، پوشش‌دهی می‌گردند. نوعاً TBC ها شامل ۴ لایه به قرار زیر می‌باشند:

- زیر لایه فلزی (Metal substrate)
- پوشش پیوندی فلزی (Metallic bond coat)
- اکسید رشد کننده بوسیله حرارت^۲ (TGO)
- پوشش رویی از جنس سرامیک که معمولاً YSZ^۳ می‌باشد (Top coat)
- اغلب سیستم‌های TBCs شامل یک زیر لایه سوپراآلیاژی هستند که با یک پوشش واسط فلزی و یک لایه سرامیکی پوشش‌دهی می‌گردند. شکل ۱-۱ شماتیکی از محفظه موتور توربینی و کاهش دمای سطح پره توربین با حضور پوشش واسط فلزی و TBC را نشان می‌دهد [۲].



شکل ۱-۱: شماتیکی از محفظه موتور بنزینی و کاهش دمای سطح پره توربین با حضور پوشش سد حرارتی

¹ Thermal Barrier Coatings

² Thermally grown oxide

³ Yttria Stabilized Zirconia

از آنجا که لایه میانی پوشش فلزی حاوی Al می‌باشد، همیشه یک لایه اکسیدی که معمولاً درصد بیشتری از آن آلومینا می‌باشد بین لایه میانی و لایه فوقانی به‌وجود می‌آید. به دلیل این که این لایه در اثر حرارت ایجاد می‌شود به آن لایه اکسیدی حرارتی (TGO) گفته می‌شود. این امر به این دلیل انجام می‌شود که از نفوذ اکسیژن‌های موجود در هوا به زیرلایه سوپر آلیاژ جلوگیری شود. رشد لایه TGO اساساً بصورت سهمی افزایش می‌یابد و این بدلیل تاثیر ناهم‌واری و زبری لایه پوشش MCrAlY می‌باشد [۳].

برخلاف پتانسیل بالایی که برای مواد جدید جهت جایگزینی وجود دارد، محدودیت‌هایی از قبیل قیمت بالا، روش تولید و عدم حصول خواص مکانیکی مطلوب باعث تأخیر در جایگزینی این مواد شده است. بنابراین مواد فلزی سنتی با مقاومت نسبتاً خوب در دمای بالا هنوز به عنوان نماینده مناسب برای کاربردهای تولید انرژی مطرح می‌باشند. اما با این وجود اگر دمای عملکرد افزایش یابد خواص مواد تنزل پیدا کرده و استحکام مواد از دست می‌رود و توانایی انجام عمل در زمان‌های طولانی را در سیستم‌های با راندمان بالا از دست می‌دهند. بنابراین پوشش‌های سد حرارتی این امکان را برای مواد فراهم می‌آورد تا بتواند در مواجهه با دماهای بالا مقاومت کنند. در حال حاضر سوپرآلیاژها در دمایی حدود (200°C – 300°C) و در محیط معمولی توانایی عملکرد مناسب را دارا می‌باشند و در این محدوده دمایی استحکام خود را حفظ می‌کنند.

علاوه بر این TBC ها مزایای دیگر دارند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ✓ محافظت از اکسیداسیون
- ✓ محافظت از خوردگی پره‌ها و سایر اجزای توربین در اثر عبور سیالات و گازها
- ✓ محافظت از سایش در اثر عبور سرعت بالای سیالات حاوی ناخالصی
- ✓ طراحی پره‌های توربین با کاهش نیازها به جریان خنک‌کن ساده‌تر شده و منجر به افزایش بیشتر در بازدهی سوخت و راندمان توربین‌های گازی گردید.

لیکن جهت افزایش بیشتر در دماهای عملکرد موتور تا حدود 1600°C ، نیاز برای پیشرفت و توسعه پوشش‌های سد حرارتی جدید ایجاد شده است [۴]. استفاده از سرامیک‌های پایه زیرکونیا بر روی سطح پره توربین های گازی منجر به افزایش طول عمر و راندمان آنها در شرایط کاری می‌شود. زیرکونیا تقریباً کمترین هدایت حرارتی را در مقایسه با سایر سرامیک ها دارد و با کاربرد آن می توان دمای گاز ورودی را افزایش داد، بدون آنکه دمای زیرلایه افزایش چندانی داشته باشد. استفاده از پوشش های سد حرارتی بر پایه زیرکونیای پایدار شده یکی از روش های ارائه شده برای افزایش دمای احتراق بوده که به تبع آن بازدهی ترمودینامیک بالا رفته و سازگاری محیط زیست از طریق کاهش مقدار هیدرو کربن خروجی از آگروز بهبود می‌یابد. از بین مواد سرامیکی متعدد، زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد وزنی ایتریا (8YSZ) با دارا بودن خواص مطلوب‌تری نسبت به دیگر ترکیبات بعنوان یک انتخاب برتر جهت استفاده در پوشش‌های TBC مطرح می‌باشد. با استفاده از پوشش 8YSZ دمای سطح پره توربین کاهش یافته و در نهایت طول عمر کاری پره افزایش می‌یابد. در زیر به برخی از ویژگی های YSZ اشاره شده است [۴]:

➤ نقطه ذوب بالا

➤ دانسیته کم

➤ شباهت در ضریب انبساط حرارتی

➤ ضریب هدایت حرارتی کم

➤ مقاومت خوب در برابر خوردگی و اکسیداسیون

➤ مقاومت سایشی خوب

➤ مقاومت به شوک حرارتی

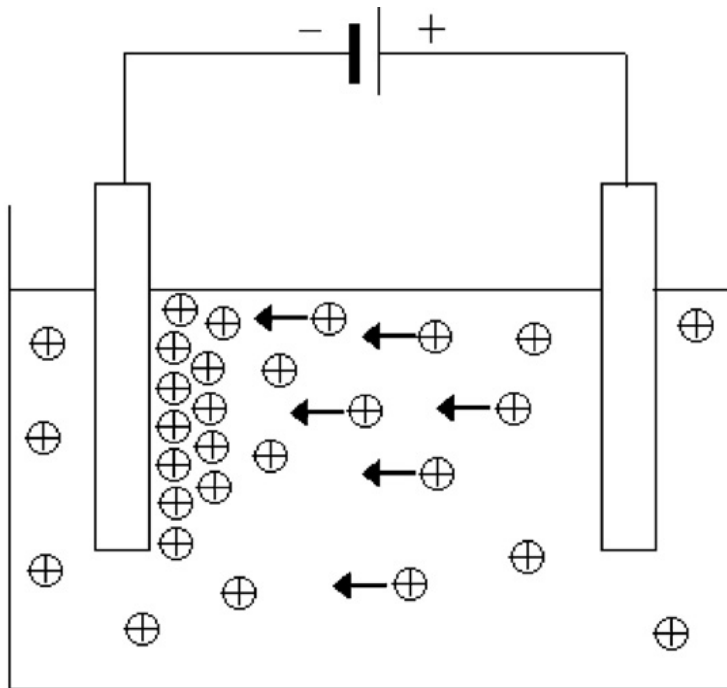
به منظور اعمال پوشش TBC روش‌های متعددی به کار گرفته شده است که از مهم‌ترین آنها می‌توان به پاشش پلاسما^۱ و فرآیند رسوب نشانی از فاز بخار توسط پرتو الکترونی^۲ اشاره نمود. روش‌های

¹ Plasma spray

² Electron beam physical vapor deposition

پوشش‌دهی برای پوشش‌های سد حرارتی همچون روش تجاری پلاسما اسپری مشکلاتی اعم از هزینه بالای تجهیزات اولیه و کیفیت پایین پوشش سرامیکی (به دلیل لایه لایه شدن پوشش)، دانشمندان را به دنبال ارزیابی روش‌های نوین و جایگزین واداشته است. در سال‌های اخیر روش پوشش‌دهی الکتروفوریتیک^۱ به دلیل دارا بودن مزایایی همچون سادگی تجهیزات، ارزان بودن، امکان حصول پوشش‌هایی با ترکیب دلخواه و تولید پوشش‌های یکنواخت، عدم محدودیت برای قطعاتی با اشکال پیچیده و امکان کنترل دقیق و آسان ضخامت مورد توجه قرار گرفته است [۲,۶].

پوشش‌دهی الکتروفوریتیک یک روش کلوئیدی است که در آن پوشش سرامیکی، با اعمال میدان الکتریکی، از سوسپانسیون پایدار کلوئیدی ایجاد می‌شود. میدان الکتریکی موجب می‌شود ذرات باردار الکتریکی به سمت الکترود با بار مخالف حرکت نموده و روی آن رسوب کنند [۷]. شکل (۲)



شکل ۱-۲: شماتیکی از روش پوشش‌دهی EPD [1]

¹ Electro Phoretic Deposition

موارد مورد بررسی در این تحقیق را می توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود:

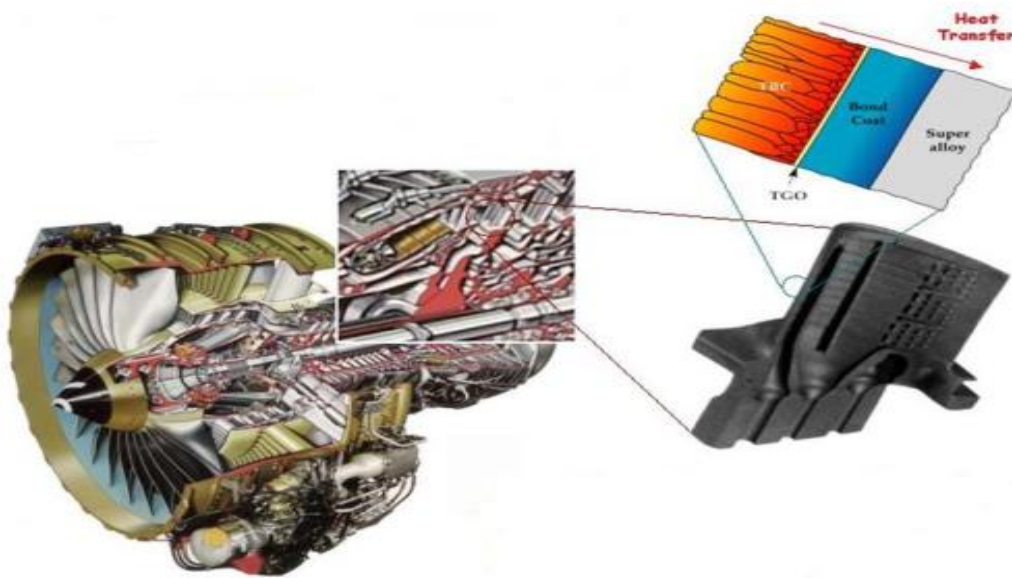
- اعمال پوشش CoNiCrAlY روی سوپر آلیاژ پایه نیکل IN738 به روش^۱ HVOF
- اعمال پوشش کامپوزیتی YSZ+La₂O₃ بر روی پوشش CoNiCrAlY به روش APS / EPD
- مطالعه رفتار خوردگی داغ پوشش های گرادینانی CoNiCrAlY با بررسی تغییرات وزن
- انجام تست EIS بر روی نمونه ها و بررسی رفتار خوردگی تک تک اجزای پوشش

^۱ High velocity oxygen fuel

فصل ۲ مروری بر منابع

۱-۲- آشنایی با توربین‌ها

توربین‌ها نیروی حرکتی موتورهای جت و نیروگاه‌های گازی را تامین می‌کنند. توربین‌ها، در قسمت‌های داغ موتورهای جت قرار دارند که موجب انتقال نیروی ایجاد شده به محور می‌شوند. شکل ۱-۲ یک توربین را نمایش می‌دهد.



شکل ۱-۲: ریز ساختار مقطع یک توربین [2]

در توربین، دریچه ورودی هوای بیرون را به داخل موتور هدایت می‌کند. پس از دریچه ورودی کمپرسور قرار دارد. دما و فشار جریان هوا قبل از افزوده شدن سوخت افزایش می‌یابد. هوا به درون پره‌های توربین وارد می‌شود و در محفظه احتراق، هوای فشرده شده با سوخت مخلوط شده و احتراق می‌یابد. در این ناحیه دمای هوا تا 1500°C می‌تواند افزایش یابد. برای رسیدن به بالاترین بازدهی، دمای احتراق باید افزایش یابد که بدین منظور سوختن کامل اکسیژن و بازدهی سوختی بیشتر را طلب می‌کند. با توجه به دمای بالای توربین‌ها، برای جلوگیری از ذوب مواد سازنده توربین و حفاظت آن‌ها در برابر پدیده‌های مخرب دمای بالا مانند اکسیداسیون و خوردگی داغ، سیستم‌های خنک کننده پیچیده و پوشش‌های سد حرارتی به کار گرفته می‌شوند. این پوشش‌ها از لایه‌های سرامیکی تشکیل شده‌اند اگرچه این لایه شکننده بوده ولی می‌تواند دمای کارکرد را ۵۰ الی ۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش دهد که این امر سبب افزایش بهره‌وری به میزان ۶ الی ۱۲ درصد می‌شود [۹].

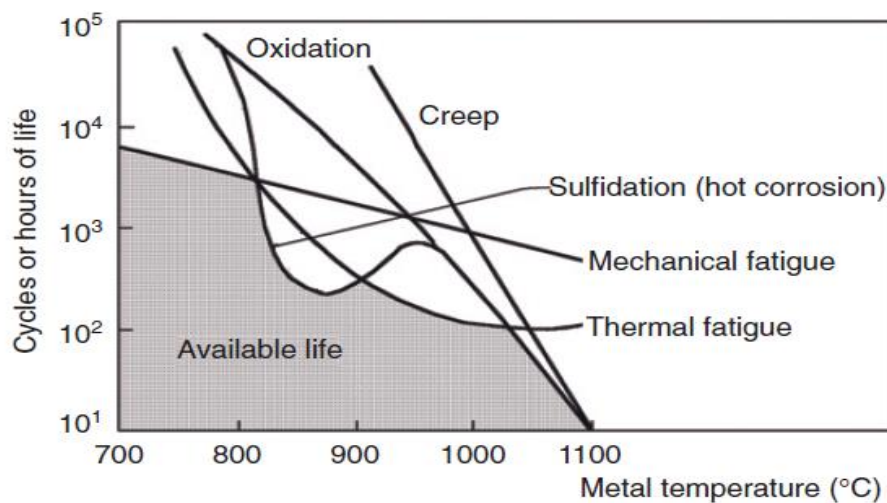
همانطور که در شکل ۱-۲ مشخص است، لایه سرامیکی بالایی وقتی به طور مستقیم در تماس با گازهای داغ قرار می‌گیرد به عنوان سد حرارتی عمل کرده و در نتیجه جریان گرما از گاز داغ به فلز پایه را کاهش می‌دهد.



شکل ۲-۲: نمایی از یک توربین واقع در دانشگاه سمنان

۲-۲- معرفی و بخش‌های مختلف پوشش‌های سد حرارتی

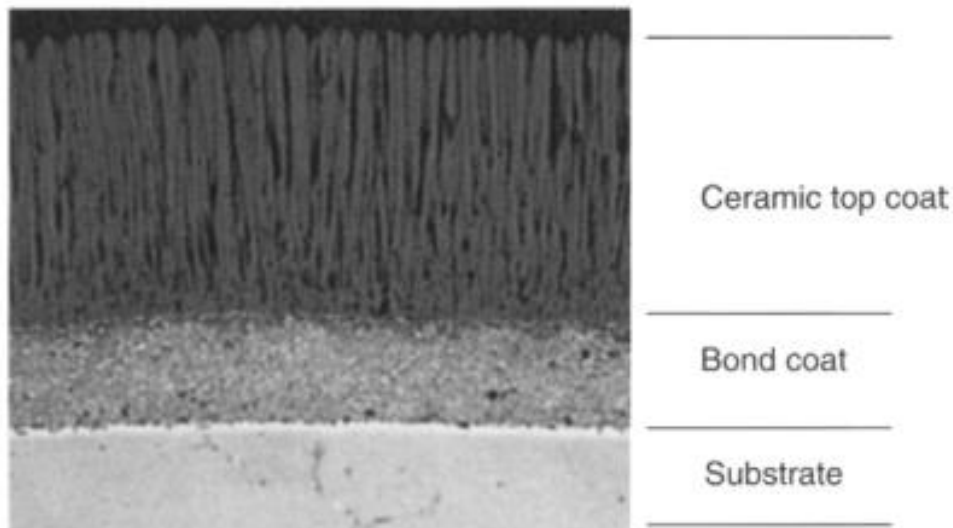
نیاز به مواد فلزی مناسب در دماهای بالا، تحقیقات وسیعی را برای یافتن فلزات با نقطه ذوب بالا در بر گرفته است. متاسفانه فلزات دیر گداز مقاومت ضعیفی در برابر اکسیداسیون دارند که مانع استفاده طولانی مدت آن در شرایط حفاظت نشده در محیط‌های اکسید کننده در دمای بالا می‌شود. شکل ۲-۳ فاکتورهای موثر بر عمر اجزای توربین گازی را نشان می‌دهد که از مهمترین عوامل تخریب در دمای بالا اکسیداسیون و خوردگی داغ است.



شکل ۲-۳: فاکتورهای موثر بر عمر اجزای توربین گازی [3]

سوپر آلیاژها و ترکیبات بین فلزی جدید ترین مواد برای کاربردهای مهم مهندسی می‌باشند. سیستم‌های مدرن TBC نه تنها باید نیاز به محدود کردن هدایت حرارتی به منظور حفاظت از زیر لایه را مرتفع کنند بلکه باید از اجزای موتور در مقابل اکسیداسیون و خوردگی داغ نیز محافظت کنند. پوشش‌های سد حرارتی با استفاده از مواد سرامیکی بر روی زیر لایه فلزی جهت حفاظت از اجزاء توربین گازی و همچنین اجزاء محفظه‌های احتراق در دماهای بالا ایجاد می‌شوند. هیچ پوششی تک جزئی و تک لایه‌ای که توانایی برآورده کردن این نیاز را داشته باشد وجود ندارد. از این رو برای رسیدن به این مقصود سیستم‌های پوششی گسترش یافته اند [۱۱].

عموما پوشش‌های سد حرارتی سیستم‌های چندلایه‌ای هستند که شامل یک لایه بالایی^۱، لایه پوشش میانی که مابین لایه سرامیکی بالایی و زمینه سوپراآلیاژ قرار دارد و همچنین لایه اکسیدی رشد یافته خیلی نازکی^۲ (TGO) در فصل مشترک پوشش میانی و لایه بالایی است [۱۱]. در شکل ۲-۴ نمای کلی از این نوع پوشش‌ها قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۲-۴: نمای کلی از پوشش‌های سد حرارتی [۱۱]

اگر بخواهیم وظایف این اجزاء را مختصراً شرح داریم می‌توانیم بیان کنیم:

- TBC حکم عایق حرارتی را دارد
- TGO بر روی پوشش پیوندی فلزی مانع از اکسید شدن این لایه می‌شود
- BC پیوند بین پوشش و زیر لایه را حاصل می‌کند
- زیر لایه حکم ساختمان و اسکلت برای تحمل بار و نیرو را دارد

¹ Top coat

² Thermally Grown Oxide

۱-۲-۲ پوشش محافظ حرارت

پره‌های متحرک ردیف اول توربین‌های گازی بسته به شرایط کاری همواره در معرض بارهای دینامیکی و محیط‌های خورنده قرار دارند. استفاده از پوشش‌های محافظ برای پره‌های متحرک توربین‌های گازی برای افزایش مقاومت آن‌ها در برابر خوردگی و اکسیداسیون، لازم و ضروری می‌باشد. این لایه نقش اصلی در برابر کاهش انتقال حرارت را برعهده دارد.

برای بهبود خواص پوشش سد حرارتی، لایه فوقانی از جنس مواد سرامیکی می‌باشد. با توجه به شرایط کاری خشن توربین‌های گازی، قطعات مورد استفاده در این شرایط تحت تاثیر مکانیکی، واکنش‌های شیمیایی و تغییرات حرارتی شدیدی هستند. سرامیک‌های مورد استفاده در TBC باید خصوصیات مکانیکی و فیزیکی قابل توجهی داشته باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد ضخامت بهینه در اعمال این پوشش در روش‌های مختلف متغیر بوده و در حدود ۰/۱ تا ۱ میلیمتر می‌باشد. با توجه به خصوصیات که لایه فوقانی نیاز دارد، تعداد موادی که می‌توانند به عنوان لایه فوقانی استفاده شوند بسیار محدود می‌شوند که عبارتند از:

- زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)
- مولایت
- لانتانوم زیرکونات
- آلومینا
- سریم اکساید

جدول ۱-۲ خواص مواد بکاررفته در پوشش‌های سد حرارتی و برخی از ویژگی‌های آن‌ها را شرح می‌دهد.

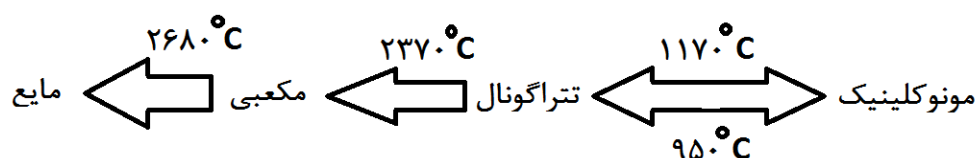
جدول ۱-۲: خواص مواد به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی [۵]

ماده	دمای ذوب (°K)	ضریب انبساط حرارتی α ($10^{-6}K^{-1}$)	ضریب هدایت حرارتی D_{th} ($10^{-6}m^2s^{-1}$)	مدول یانگ (Gpa)	رسانایی گرمایی λ ($W m^{-1}K^{-1}$)	ظرفیت گرمایی C_p ($J g^{-1}K^{-1}$)
8YSZ (plasma-sprayed)	-	۱۰/۷	-	۴۰	-	-
زیرکونیا	۲۹۱۳	۱۵/۳	۰/۴۳	۲۱	۲/۱۷	-
آلومینا	۲۳۲۳	۹/۶	۰/۴۷	۳۰	۵/۸	-
آلومینا TGO	-	۸	-	۳۶۰	-	-
سربیم اکساید	۲۸۷۳	۱۳	۰/۸۶	۱۷۲	۲/۷۷	۰/۴۷
لانتانوم زیرکونات $La_2Zr_2O_7$	۲۵۱۳	۹/۱	۰/۵۴	۱۷۵	۱/۵۶	۰/۴۹
لانتانوم آلومینات $(LaMgAl_{11}O_{19})$	-	۱۰/۱	-	-	۱/۷	۰/۸۶
پودر $NiCoCrAlY$ (bond coat of TBC)	-	۱۷/۵	-	۸۶	-	-
اینکونل ۷۳۸	-	۱۶	-	۱۹۷	-	-
مولایت	۲۱۲۳	۵/۳	-	۳۰	۳/۳	-

• زیرکونیا:

قبل از سال ۱۹۷۵، علاقه به استفاده از زیرکونیا خالص بعنوان سرامیک ساختاری و یا مهندسی محدود می‌شد [۶]. دمای ذوب زیرکونیا $2690^\circ C$ می‌باشد. زیرکونیا شامل ۳ پلی‌مورف شامل مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی می‌باشد در نتیجه زیرکونیا در دماهای مختلف می‌تواند سه تغییر فاز داشته باشد. فاز مونوکلینیک تا دمای $1173^\circ C$ پایدار می‌باشد. درحالی‌که دو فاز دیگر نشان دادند که در دمای بالا متغیر هستند (تتراگونال در محدوده دمایی $1173-2370^\circ C$ و فاز مکعبی در دمای بالاتر از $2370^\circ C$). زیرکونیا پایدار شده فاز تتراگونال چقرمگی مکانیکی بالا و با توجه به مکانیزم منحصر به فردش، مقاومت بالا در برابر ترک را دارا می‌باشد. دگرگونی فازی از تتراگونال به مونوکلینیک می‌تواند سبب

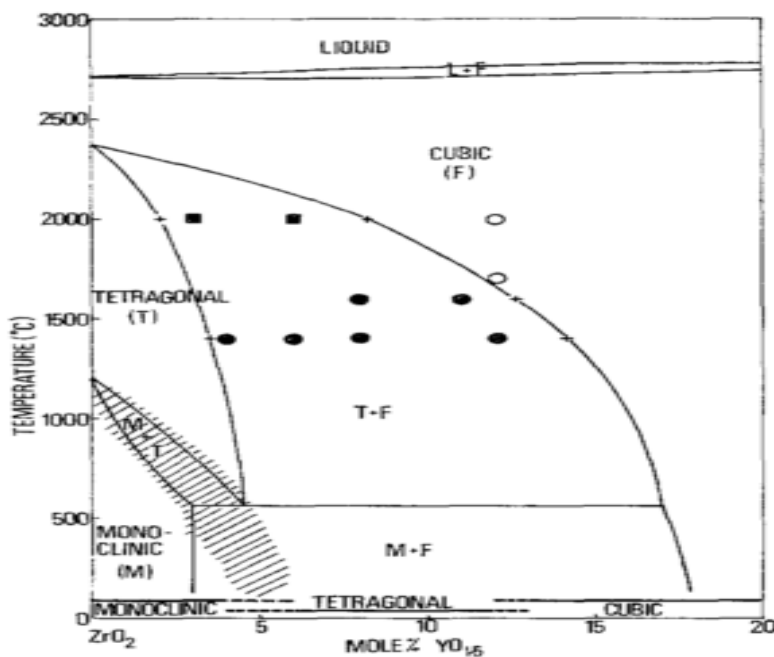
تحول سفتی ماده شود. برای مثال در نوک ترک، تنش های مکانیکی کششی بالایی را سبب شود [۷]. دگرگونی فازی از تتراگونال به مونوکلینیک که در محدوده دمایی 950°C در حین سرد کردن زیرکونیا خالص رخ می دهد، با کرنش برشی در حد $0/16$ و افزایش حجم 4% همراه است [۶]. این تغییر حجم سبب عدم اطمینان از استفاده خالص زیرکونیا در دمای بالا را سبب می شود و می تواند سبب شکستگی فاجعه بار در اجزای ساخته شده با زیرکونیا شود. برای پایداری زیرکونیا در دمای بالا و جلوگیری از دگرگونی فازی می توان از اکسیدهای خاص نظیر MgO , Y_2O_3 , CaO HfO_2 , Ce_2O_3 بهره برد که این اکسیدها انتقال از فاز تتراگونال به مونوکلینیک را به تعویق می اندازند. با این وجود، زیرکونیا دارای خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی نظیر سختی بالا، مقاومت به سایش خوب، ضریب اصطکاک پایین، خنثی از نظر شیمیایی، رسانایی یونی، رسانایی گرمایی پایین و نقطه ذوب بالا می باشد که کاربردهای مهندسی فراوانی دارد. برای پایدار کردن زیرکونیا، به طور گسترده ای از اکسید ایتريوم استفاده می شود. زیرکونیا پایدار شده به علت خواص جالب، یک ماده صنعتی مهم به ویژه در زمینه تولید پوشش های سد حرارتی می باشد [۳،۲].



۲-۲-۲ زیرکونیا پایدار شده با ایتريوم (YSZ)

برای پایداری زیرکونیا در دمای بالا، یکی از راه ها افزودن ایتريوم به زیرکونیا می باشد. با توجه به درصد افزودن ایتريوم به زیرکونیا، ترکیبات مختلفی از YSZ شکل می گیرد که مهمترین این ترکیبات شامل 3YSZ , 5YSZ , 8YSZ می باشد. مقدار افزودنی مورد نیاز برای پایداری کامل زیرکونیا، تقریباً 8% درصد مولی می باشد. بیشترین کاربرد در پوشش های سد حرارتی استفاده از زیرکونیا پایدار شده با 7% 8% درصد وزنی از ایتريوم می باشد، زیرا بهترین عملکرد را برای کاربردهای دمای بالا مثل موتور دیزلی و توربین گازی دارا می باشد. پوشش YSZ در برابر خوردگی داغ ناشی از نمک های Na_2SO_4 و V_2O_5

مقاوم می‌باشد. از بزرگترین مضرات استفاده از YSZ می‌توان به عملیات محدود در درجه حرارت‌های کمتر از 1200°C برای کاربردهای طولانی مدت اشاره کرد [۴,۵]. در دمای بالا دگرگونی فازی از فاز مونوکلینیک به تتراگونال و مکعبی رخ می‌دهد که چون با افزایش حجم ۴ درصدی همراه است، منجر به ظهور ترک در پوشش و در نتیجه تخریب قطعه می‌شود [۶].



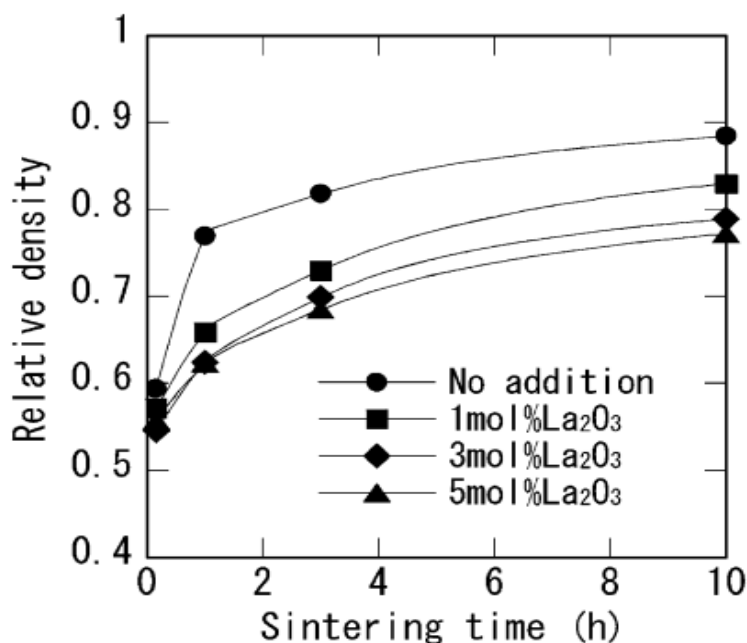
شکل ۲-۵: نمودار فازی زیرکونیا - ایتریا [۸]

همانطور که در شکل ۲-۵ مشخص است، با افزایش مقدار Y_2O_3 دمای انتقال فازی از تتراگونال به مونوکلینیک کاهش می‌یابد.

۲-۲-۳ لانتانیم اکساید

همانطور که اشاره شد، با توجه به اهمیت فراوان YSZ تلاش‌های زیادی برای بهبود ویژگی‌های این ماده و رفع نقاط ضعف آن مانند افزایش مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون و فرسایش، کاهش هدایت حرارتی انجام شده است. یکی از مهمترین کارهای صورت گرفته در این زمینه، اضافه کردن مقداری افزودنی به ترکیب YSZ می‌باشد. از مهمترین افزودنی‌های که امروزه به ترکیب YSZ اضافه می‌شود عبارتند از SiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 . تحقیقات جدید نشان می‌دهد که لانتانیم اکساید در میان سایر

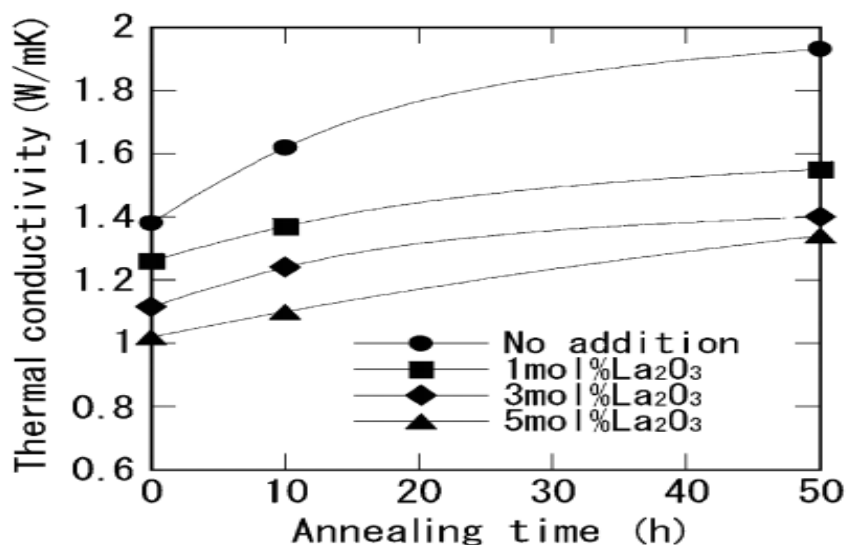
افزودنی‌ها، بهترین اثر را بر روی کاهش چگالش و دانسیته YSZ می‌گذارد [۹]. شکل زیر این مطلب را بیان می‌کند.



شکل ۲-۶: اثر افزودن La_2O_3 بر روی زینتر پذیری پودرهای پرس شده YSZ در اتمسفر هوا، دمای 1300°C و فشار 0.1MPa [۱۰]

از جمله اثراتی که افزودن لانتانیوم اکساید ایجاد می‌کند، سبب کاهش هدایت حرارتی می‌شود. همچنین باعث کاهش تغییر فاز تتراگونال می‌شود. این کاهش میزان فاز تتراگونال نمایانگر اینست که La_2O_3 در زمینه حل شده و همانند یک عنصر پایدار کننده زیرکونیا عمل می‌کند. با این تفاوت که میزان حلالیت La_2O_3 در حالت تعادلی در ZrO_2 کمتر از یک درصد مولی می‌باشد چون La نسبت به Zr عدد کوالانسی کمتری دارد. با افزودن La_2O_3 برای جبران بار الکتریکی شبکه، مقادیری جای خالی اکسیژنی در ساختار ایجاد می‌شود [۱۰].

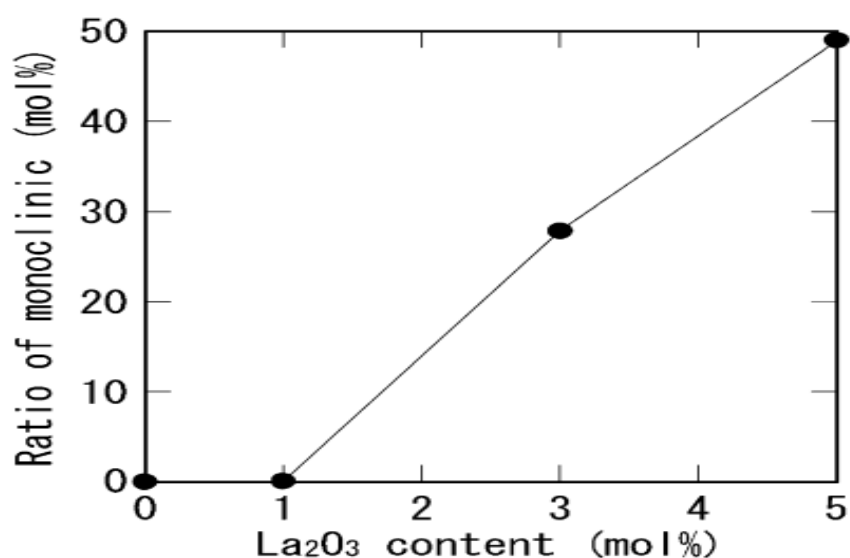
یون‌های لانتانیوم به دلیل شعاع بزرگتری که دارند کرنش بیشتری در شبکه ایجاد می‌کنند که این امر سبب کاهش هدایت حرارتی بیشتر از طریق کاهش میانگین مسیر آزاد فونون (Phonon) می‌شود [۱۰].



شکل ۲-۷: اثر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب هدایت حرارتی پوشش‌های اسپری و آنیل شده [۱۰]

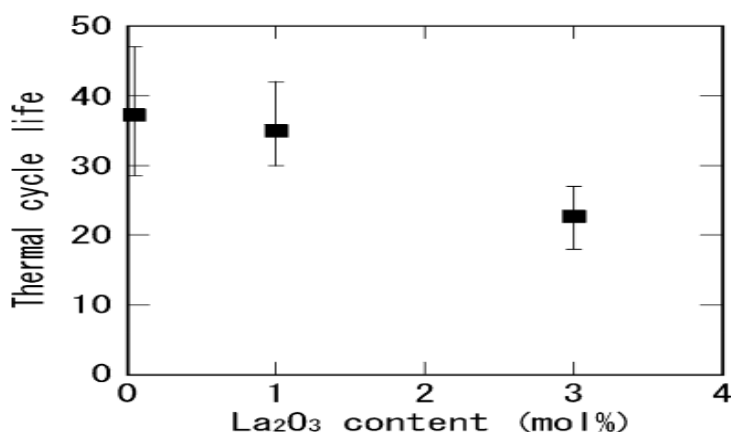
البته افزودن La_2O_3 محدودیت‌هایی را هم ایجاد می‌کند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) افزودن La_2O_3 به دلیل تشکیل رسوب $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$ پایداری فازی تتراگونال را کاهش می‌دهد. در اثر تشکیل $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$ افزایش حجم ایجاد می‌شود که در نهایت منجر به ایجاد استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک می‌شود. در شکل ۲-۸ مشخص شده است که با افزایش درصد La_2O_3 مقدار فاز مونوکلینیک افزایش می‌یابد [۱۰].



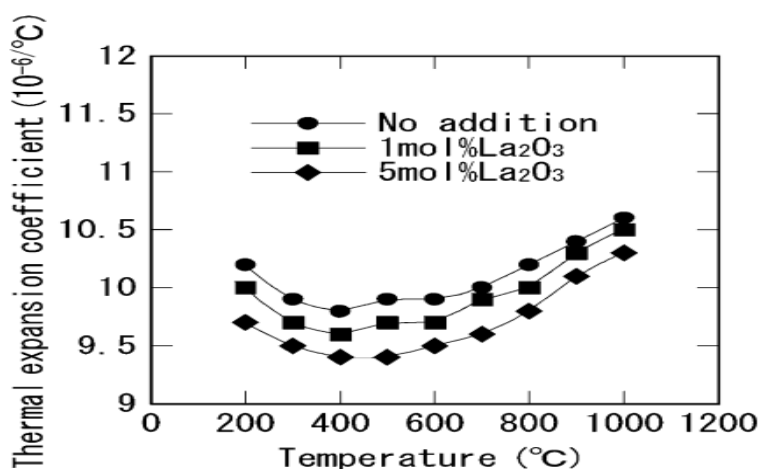
شکل ۲-۸: اثر افزودن La_2O_3 بر روی نسبت مولی فاز مونوکلینیک در نمونه‌ای که در دمای 1400°C به مدت ۲۰۰ ساعت آنیل شده است [۶]

ب) افزودن La_2O_3 سبب کاهش عمر سیکل‌های حرارتی می‌شود (شکل ۲-۹). می‌دانیم که با افزایش درصد Y_2O_3 به میزان ۶ الی ۸ درصد جرمی، تعداد سیکل حرارتی پوشش افزایش می‌یابد و با افزایش بیش از حد Y_2O_3 تعداد این سیکل‌ها کاهش می‌یابد. علت این امر اینست که با افزایش میزان La_2O_3 چون خود این عنصر به عنوان یک پایدارساز عمل می‌کند، مجموع درصد $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ از حد تعادلی بیشتر شده و به این دلیل تعداد سیکل‌های حرارتی کاهش می‌یابد [۶].



شکل ۲-۹: اثر افزودن La_2O_3 بر روی عمر سیکل حرارتی پوشش YSZ [۶]

عامل دیگر در کاهش تعداد سیکل‌های حرارتی را می‌توان ضریب انبساط حرارتی کمتر پوشش‌های دوپ (Dope) شده دانست. در واقع با افزایش درصد لانتانیم اکساید ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد (شکل ۲-۱۰) بدین ترتیب اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین بستر و پوشش تغییر می‌کند و تعداد سیکل‌های حرارتی کمتر می‌شود.



شکل ۲-۱۰: اثر افزودن La_2O_3 بر روی انبساط حرارتی YSZ [۶]

با توجه به مطالبی که بیان شد، در صورتی که La_2O_3 تا یک درصد مولی اضافه گردد معایب استفاده از آن کاهش می‌یابد. البته علاوه بر لانتانیوم اکساید مواد دیگری هم مانند SiO_2 و CeO_2 نیز می‌توانند به YSZ افزوده گردند که در این مورد مقاومت پوشش در برابر خوردگی داغ در برابر نمک‌های مذاب افزایش خواهد یافت. علت این امر اینست که سریم اکساید هم در دمای بالا بیشتر تمایل به تولید CeO_2 دارد تا اینکه بخواهد با نمک مذاب واکنش دهد و در نتیجه آن تولید CeVO_4 نماید. بدین ترتیب مقاومت به خوردگی در برابر نمک‌های مذاب برای پوشش دوپ شده با سریا، بیشتر می‌باشد. همچنین در اثر اضافه کردن SiO_2 به ترکیب پوشش، میزان چسبندگی پوشش به سطح بستر و نیز مقاومت به شوک حرارتی پوشش افزایش خواهد یافت. در واقع چون زینترینگ در حالت مایع در حضور SiO_2 چسبندگی بهتری را بین دو سطح ایجاد می‌کند. در مقابل علت افزایش مقاومت به شوک حرارتی، به کاهش میزان تنش باقی‌مانده و ایجاد ریز ترک‌ها در پوشش که در اثر تبخیر SiO_2 ایجاد می‌شود نسبت داده می‌شود [۷].

• لانتانیوم زیرکونات

اخیرا به عنوان یک پیشنهاد امیدوار کننده استفاده از پودر لانتانوم زیرکونات با فرمول شیمیایی $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ پیشنهاد شده است. ساختار کریستالی آن از هشت وجهی ZrO_6 که از گوشه‌ها به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل شده که ساختمان شبکه کریستالی را ایجاد کرده است. حفره‌هایی که از کنار هم قرارگیری تعداد ۶ تا از هشت وجهی‌های ZrO_6 تشکیل می‌شوند، مکان مناسبی را برای قرارگیری یون‌های Li^{+3} ایجاد می‌کنند. بدون اینکه تغییر فازی در این ساختار اتفاق بیفتد، می‌تواند در مکان‌های جای خالی حضور یون‌های O^{2-} , Li^{+3} , Zr^{+4} را تحمل کند. مکان قرارگیری یون‌های Li^{+3} , Zr^{+4} می‌تواند بطور گسترده‌ای توسط سایر عناصر با شعاع یونی مشابه جایگزین گردد تا خنثایی الکتریکی آن را تامین کند و قابلیت‌های حرارتی آن را تا حد امکان افزایش دهند. همچنین لازم بذکر است که هدایت یونی این مواد بستگی به غلظت جاهای خالی متحرک و میزان موبیلیته و تحرک آن‌ها دارد. مهمترین دلایلی که سبب استفاده از لانتانیوم زیرکونات در پوشش‌های سد حرارتی شده است، این است که این ماده جز

معدود اکسیدهایی است که در دمای بالاتر از دمای ذوب خود پایدار است. همچنین لانتانوم زیرکونات هدایت حرارتی کمتری نسبت به YSZ دارد [۵].

در جدول ۲-۲ مزایا و معایب مواد به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی توضیح داده شده است.

جدول ۲-۲: مزایا و معایب مواد به کار رفته در پوشش‌های سد حرارتی [۵]

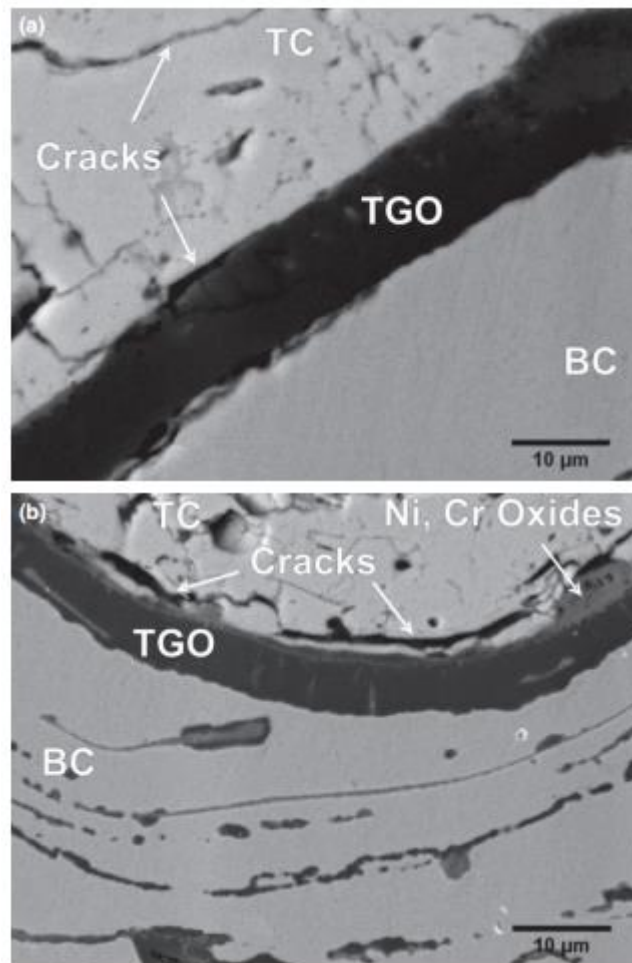
ماده	مزایا	معایب
7-8YSZ	- ضریب انبساط حرارتی بالا - رسانایی گرمایی پایین - مقاومت به شوک حرارتی بالا	- زینتر بالاتر از دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد - استحاله فازی - خوردگی - اکسیژن انتقالی
مولایت	- مقاومت خوردگی بالا - رسانایی گرمایی پایین - مقاومت به شوک حرارتی پایین تر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد - بدون اکسیژن انتقالی	- تبلور در محدوده دمایی ۷۵۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد - ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین
آلومینا	- مقاومت خوردگی بالا - سختی بالا - بدون اکسیژن انتقالی	- استحاله فازی - رسانایی گرمایی بالا - ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین
لانتانوم زیرکونات	- پایداری حرارتی خیلی بالا - رسانایی گرمایی پایین - دمای زینتر پایین - بدون اکسیژن انتقالی	- ضریب انبساط حرارتی نسبتاً پایین
YSZ + CeO ₂	- ضریب انبساط حرارتی بالا - رسانایی گرمایی پایین - مقاومت خوردگی بالا - انتقال فاز کمتر در YSZ - مقاومت به شوک حرارتی بالا	- نرخ زینتر بالا - رسوب سریم اکساید در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد - از دست دادن سریم اکساید در طول اسپری کردن
سیلیکات‌ها	- ارزان و در دسترس - مقاومت خوردگی بالا	- تجزیه بین SiO ₂ و ZrO ₂ در طول پاشش حرارتی - ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین

۴-۲-۲ پوشش لایه اکسیدی

پوشش پیوندی فلزی که معمولاً $M\text{CrAlY}$ می‌باشد (M= Ni و/یا Co) جز اصلی سیستم اسپری حرارتی پوشش سد حرارتی می‌باشد. لایه اکسیدی که تحت عنوان TGO معرفی می‌گردد، بر روی BC مانع از اکسید شدن این لایه می‌شود. لایه سرامیکی YSZ به دلیل هدایت یونی بالایی که دارد، نمی‌تواند از نفوذ اکسیژن به زیرلایه جلوگیری کند. به همین دلیل وظیفه حفاظت از سوپراآلیاژ بر عهده لایه میانی می‌باشد. لایه میانی حاوی مقادیر زیادی آلومینیم می‌باشد. آلومینیم موجود در پوشش در اثر تماس با اکسیژن، یک لایه اکسیدی از فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل می‌دهد. این لایه اکسیدی برای اینکه بتواند وظیفه حفاظت خود را به خوبی انجام دهد، باید در دمای بالا از نظر ترمودینامیکی پایدار باشد، سرعت رشد کمی داشته باشد و چسبندگی خوبی به زیرلایه داشته باشد. این لایه اکسیدی از اکسیداسیون بیشتر لایه اتصال جلوگیری می‌کند زیرا آلومینا ضریب نفوذ اکسیژنی پایینی دارد. در مقایسه با اکسیدهای سایر فلزات، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای بالا پایداری ترمودینامیکی بیشتر و نفوذپذیری کمتری دارد. وجود اکسیدهای تیغه‌ای ایتريوم و دیگر فلزات فعال در لایه اکسیدی TGO باعث افزایش چسبندگی TGO به لایه میانی می‌شود. ایتريوم موجود در لایه TGO به صورت اکسیدهایی مخلوط با Al ظاهر می‌شود. اگر چه ضخامت لایه TGO نسبت به دیگر لایه‌های TBC خیلی کمتر است، ولی سرعت رشد و ضخامت این لایه یکی از مهمترین عوامل در تعیین عمر TBC می‌باشد. افزایش سرعت رشد و ضخامت این لایه باعث ایجاد تنش‌های کششی به لایه سرامیکی می‌شود، که عاملی برای جدایی لایه سرامیکی از بستر شناخته می‌شود و در نهایت منجر به شکست و تخریب TBC می‌شود. لایه اکسیدی نقش مهمی در چسبندگی لایه سرامیکی به پوشش فلزی پیوندی ایفا می‌نماید. هنگامی که پوشش TBC تحت دمای بالا در معرض سیکل‌های حرارتی در محیط اکسید کننده قرار می‌گیرد (اکسیداسیون سیکلی)، نرخ رشد TGO به عنوان عامل کنترل کننده پوسته شدن پوشش عمل می‌نماید [۸].

بررسی‌های آزمایشگاهی و عملی توربین‌های گازی و هوایی نشان داده است که ضخامت TGO نمونه برای پوسته شدن پوشش‌های TBC در محدوده ۶-۷ mm می‌باشد (عمدتاً کمتر از ۱۰ mm می‌باشد)

براساس مطالعات میکروسکوپ الکترونی پوشش TBC، مشخصات عمومی ساختاری لایه TGO تشکیل شده روی پوشش‌های روکشی MCrAlY که همان پوشش فلزی BC می باشد، بصورت شکل ۲-۲ ارائه شده است. همانگونه که مشخص است، دانه های آلومینا در فصل مشترک فلز و TGO قرار دارند. جدایش ایتريوم در مرز دانه های اکسیدی یا بصورت دانه های درشت لعل مانند و یا بصورت رسوبات ریزتر صورت پذیرفته است.



شکل ۲-۱۱: نمای از اکسید حرارتی رشد یافته در پوشش سد حرارتی تحت عملیات حرارتی در 1100°C به مدت (a) ۱۰۰۰ ساعت (b) ۱۷۰۰ ساعت [۹]

در TGO مقادیری زیرکونیم آزاد نیز مشاهده شده است و به این امر دلالت دارد که در دمای بالا (1200°C) امکان احیای اکسید زیرکونیم توسط آلومینیوم وجود دارد و این حالت از نظر ترمودینامیکی نیز ممکن است [۱۰].

۲-۲-۵ پوشش لایه میانی

این پوشش عمدتاً فلزی می‌باشد و پیوند بین پوشش و زیر لایه را حاصل می‌کند.

همان‌طور که قبلاً بیان شد، اولین وظیفه لایه میانی ایجاد پیوندهای مکانیکی و متالورژیکی بین زیرلایه و لایه فوقانی می‌باشد، به گونه‌ای که چسبندگی لازم بین زیرلایه و لایه فوقانی را تأمین نماید. وظیفه دوم این لایه، حفظ کردن زیرلایه در برابر اکسیداسیون دما بالا و خوردگی داغ می‌باشد [۵،۶]. تحقیقات نشان می‌دهد ضخامت این لایه بین ۰/۰۵ تا ۰/۵ میلیمتر می‌باشد.

جهت اعمال این پوشش می‌توان از روش‌های رسوب فیزیکی فاز بخار به وسیله اشعه الکترونی^۱ (EBPVD)، پاشش پرسرعت سوخت اکسیژنی^۲ (HVOF)، پوشش دهی پلاسمایی در اتمسفر^۳ (APS)، پاشش پلازما در محفظه با فشار پایین^۴ (LPPS)، پاشش پلازما در خلاء^۵ (VPS) استفاده نمود.

۲-۲-۶ زیر لایه

زیرلایه‌ها نوعاً از جنس سوپرآلیاژ پایه کبالت، نیکل، آهن با ساختار FCC می‌باشند [۷،۸] که شامل ۵ تا ۱۲ عنصر اضافی هستند. این عناصر جهت افزایش خواصی چون استحکام دما بالا، داکتیلیتی، مقاومت به اکسیداسیون و نیز پایداری فازی افزوده می‌شوند. ضریب انبساط حرارتی لایه میانی باید با ضریب انبساط حرارتی سوپرآلیاژ مطابقت داشته باشد و هم‌چنین باید بین لایه پوشش میانی و سوپرآلیاژ در دماهای بالا، نفوذ کم باشد یا وجود نداشته باشد. به طور کلی این آلیاژها دارای مقاومت مکانیکی عالی و خواص اکسیداسیون و خوردگی داغ متوسط در دماهای بالا می‌باشند [۷]. شکل ۲-۱۲ ضریب انبساط حرارتی اجزا مورد استفاده در پوشش‌های سد حرارتی را نشان می‌دهد.

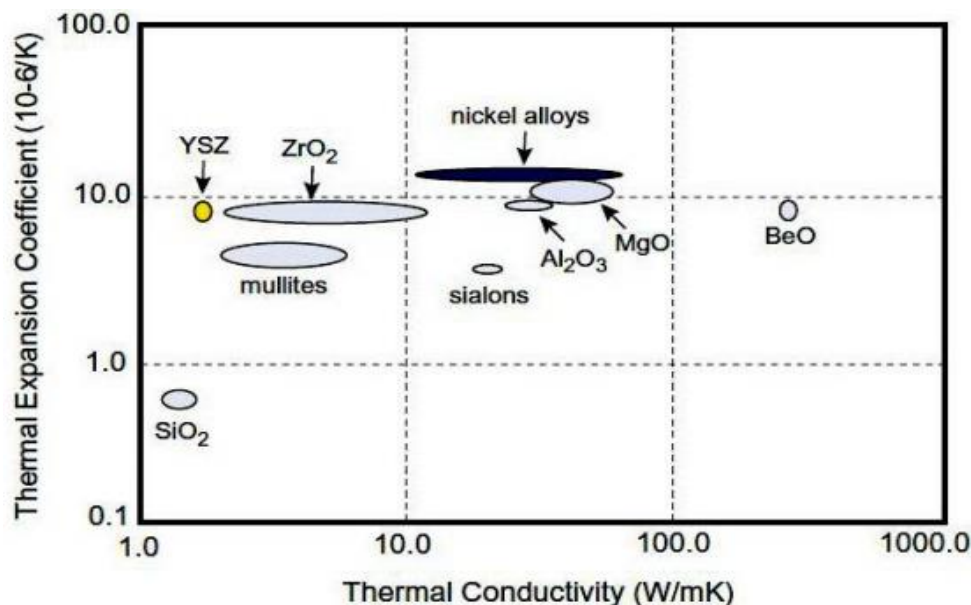
¹ Electron beam physical vapor deposition

² High Velocity Oxygen Fuel

³ Atmospheric plasma spray

⁴ Low pressure plasma spray

⁵ Vacuum Plasma Spray



شکل ۲-۱۲: ضریب انبساط حرارتی اجزا به کار رفته در پوشش های سدحرارتی

سوپرآلیاژهای IN718 و IN738 از نوین ترین سوپرآلیاژهای پایه نیکل می باشند که به دلیل برخورداری از پایداری و استحکام خوب در دماهای بالا، در ساخت قطعات داغ توربین های گازی بکار می روند. به دلیل شرایط حاد کاری، کاربرد این سوپرآلیاژها بدون پوشش توصیه نمی شود. برای این منظور، ابتدا سوپرآلیاژها پوشش داده می شوند و سپس بکار گرفته می شوند [۹].

۲-۳- بهسازی پوشش های سد حرارتی

اگرچه پوشش های سد حرارتی ضخیم می توانند نیاز حرارتی ما را مرتفع کنند، اما انباشته شدن تنش های پسماند در این پوشش های ضخیم مسئله ساز است.

از این رو بهینه سازی مواد سرامیکی در دو حوزه قابل حصول است:

۱. اصلاح شیمیایی بوسیله بهینه سازی در مقدار ایتريای پایدار کننده

۲. اصلاح ریز ساختار بوسیله بهینه سازی دانسیته پوشش [۶]

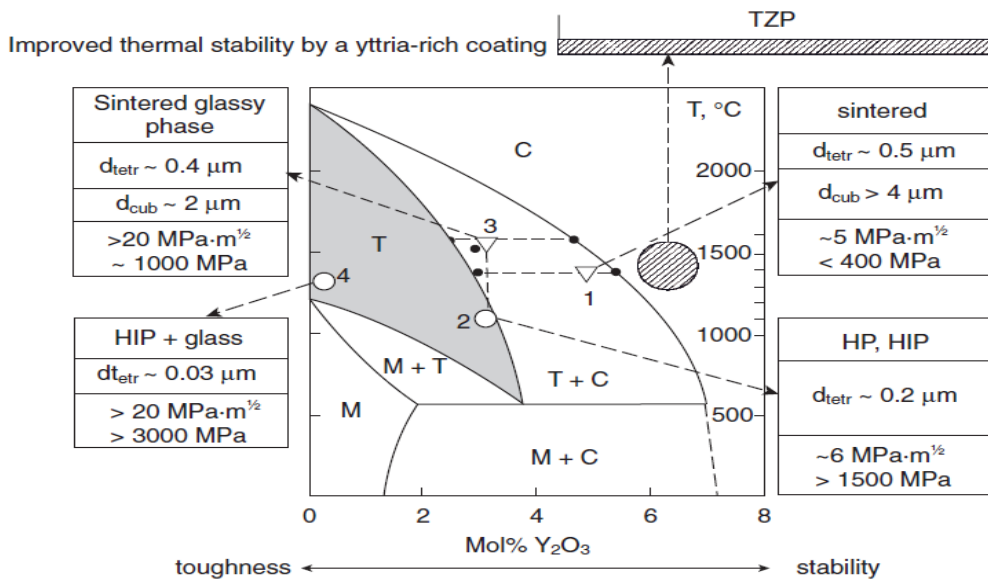
۲-۳-۱ اصلاح شیمیایی

نتیجه اصلاح شیمیایی در بیشینه عمر پوشش TBC با تغییر مقادیر مختلف ایتریا در زیرکونیا کاملاً مشهود است. هنگامی که غلظت ایتریا ۶-۸٪ وزنی می‌رسد، بیشترین مقدار فاز غیرتعادلی (غیر استحال ای) پلی مورف تتراگونال بوجود می‌آید (شکل ۲-۶).

پوشش پیوندی باید بوسیله پاشش پلاسما در خلاء (VPS^۱) اعمال شود تا از تشکیل رسوب داخلی آلومینا که گمان می‌رود باعث کاهش استحکام چسبندگی پوشش به زیر لایه سوپراآلیاژ می‌شود ممانعت شود. چسبندگی پوشش پیوندی بوسیله غلظت ایتریوم نیز کنترل می‌شود. به این صورت که تنش موجود در سطح مشترک را با کمینه کردن اختلاف در دانسیته الکترون های ظرفیت بین زیر لایه و پوشش پیوندی کاهش می‌دهد. علاوه بر این ایتریوم می‌تواند باعث افزایش دانسیته الکترون های ظرفیت سطح مشترک شود و به این وسیله نیروی چسبندگی پیوستگی سطوح مشترک را افزایش دهد [۱۰].

در حال حاضر لایه بالایی زیرکونیا پایدار شده جزئی PSZ اساساً در حالت APS اسپری می‌شوند. از آنجایی که پوشش‌های آزمایشی اعمال شده بوسیله VPS، که در اینجا پوشش‌های PSZ می‌باشند، لایه PSZ دارای افزایش ۳ برابری در مقدار مدول یانگ نسبت به پوشش‌های اعمال شده در حالت APS می‌باشد. به همین دلیل پوشش‌های اعمالی به روش VPS دارای تنش حرارتی بزرگتری نسبت به پوشش های اعمالی به روش APS می‌باشند [۱۰].

^۱ Vacuum Plasma Spray



شکل ۲-۱۳: دیاگرام فازی دوتایی زیرکونیا و ایتریا و میزان چقرمگی [10]

۲-۳-۲ اصلاح ریز ساختار

اصلاح ریز ساختار به کنترل تخلخل یا پیشرفت در درجه بندی سیستم‌های پوشش بر می‌گردد.

توزیع تخلخل و ریز ترک‌ها در مواد عامل بوجود آمدن تلورانس در تنش‌های حرارتی و تنش‌های پسماند می‌باشد. بنابراین عمر TBC ها به تفاوت در دانسیته پوشش اعمالی حساس می‌باشد که این امر با تنظیم صحیح پارامترهای پلاسما اسپری حاصل می‌شود. عملکردهای مورد انتظار دیگر از TBC شامل، بهبود در عملکرد سد حرارتی و مقاومت در برابر اکسیداسیون و همچنین مقاومت در برابر فرسایش و خوردگی می‌باشد [۱۱].

اخیراً پژوهش‌هایی در مورد اعمال پوشش بوسیله اسپری انفجاری به منظور رسیدن به بازنشانی مناسب TBC های بر پایه YSZ بر روی پوشش‌های پیوندی NiCrAlY بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل انجام شده است. این پوشش‌ها دارای انتقال حرارت کم در حدود ۱ تا $\frac{1}{4}$ $\frac{W}{mK}$ (در ۱۲۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) می‌باشند و شوک پذیری عالی را در برابر شوک‌های حرارتی از خود نشان می‌دهد علاوه بر این توانایی کار در سیکل حرارتی ۴۰۰ برابر شده است (هر سیکل به این صورت می‌باشد: گرم شدن تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و خنک شدن تا دمای اتاق با هوای فشرده) و به دنبال آن ۲۰۰ سیکل تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و سرد شدن بوسیله آب باعث عریض شدن ترک‌ها و انهدام احتمالی بوسیله خرد پوشش می‌شود [۱۲].

برای جلوگیری از انهدام TBC در حین کارکرد بوسیله مکانیزم های فوق، در طی مدت زمان زیاد و دمای احتراق و سیکل حرارتی بالا، به ترتیب رویکرد های زیر مورد بررسی قرار گرفته اند:

- ۱) نفوذ دادن مواد مقاوم به فرسایش دما بالا در پوشش های متخلخل مانند Ni_3Al یا CVD-SiC
- ۲) کاهش تخلخل سطحی بوسیله اعمال لایه بالایی از پودر بسیار ریز زیرکونیا،
- ۳) بهبود دادن PSZ اعمال شده بوسیله پلاسما اسپری با دوغاب با ذرات 0.1 mm زیرکونیایی و زینتر ثانویه،
- ۴) افزودن Si به MCrAlY به منظور بهبود مقاومت در برابر فرسایش و خوردگی،
- ۵) ذوب مجدد سطح بوسیله لیزر (لعاب کاری لیزری)،
- ۶) ذوب مجدد بوسیله لیزر واکنشی به همراه آلومینا،

۲-۴- پوشش های دمای بالا

برای کاربردهای دما بالا پوشش هایی باید مورد استفاده قرار بگیرند که علاوه بر داشتن مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون، در برابر خستگی حرارتی و مکانیکی هم مقاوم باشند. زیرا با ترک خوردن پوشش محافظ، بلافاصله زیرلایه فلزی مورد حمله موضعی قرار خواهد گرفت و سبب تخریب قطعه می شود. مواد مورد استفاده در پوشش های دمای بالا در معرض سیکل های حرارتی می باشند که سبب ایجاد تنش در پوشش می شوند. به همین جهت نزدیک بودن ضرایب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه از عوامل مهم می باشد. ترکیب پوشش و روش اعمال آن باید به گونه ای انتخاب شود که مانع از تشکیل فازهای نامطلوب ناشی از واکنش پوشش و زیرلایه و همچنین نفوذ سریع عناصر پوشش به زیر لایه گردد [۱۳].

به طور کلی پوشش های مورد استفاده بر روی زیرلایه های متفاوت به یکی از دو حالت ذیل می باشند.

الف) پوشش های نفوذی

ب) پوشش های روکشی $MCrAlY$

ج) پوشش های سد حرارتی

۲-۴-۱ پوشش های نفوذی

پوشش های نفوذی به عنوان قدیمی ترین نوع پوشش های مورد استفاده در دماهای بالا محسوب می شوند. در پوشش های نفوذی یک لایه محافظ توسط عناصر موجود در پوشش به طور جزئی بر روی سطح زیرلایه نفوذ می کنند. به طور کلی این پوشش ها، اصولاً بر پایه آلومینیوم و کروم می باشند. در سوپرآلیاژهای پایه نیکل، این عناصر به میزان ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون به داخل سطح نفوذ می کنند. این نوع از پوشش ها از طریق غنی کردن سطح آلیاژ با عناصری مانند آلومینیوم، سیلیسیم، کروم، پلاتین و یا ترکیبی از آنها ایجاد می شود. به منظور پوشش دهی آنها می توان از روش های سمانتاسیون، رسوب شیمیایی از فاز بخار و آلومینایزینگ استفاده کرد. در فرایند آلومینایزینگ سوپر آلیاژ پایه نیکل، برهمکنش آلومینیوم و نیکل موجود در زیرلایه باعث شکل گیری فاز غنی از آلومینیوم $\beta-NiAl$ در سطح نمونه می شود، که این فاز نقش مهمی در بهبود مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ پوشش های مقاوم به دمای بالا ایفا می کند. امروزه در محیط های مستعد به خوردگی داغ جهت افزایش مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون، از پوشش های آلومینایدی اصلاح شده با پلاتین انتخاب مناسب تری می باشد [۱۴، ۱۵].

۲-۴-۲ پوشش های روکشی

همانطور که بیان شد، در پوشش های نفوذی زیر لایه نقش مهمی را در شکل گیری پوشش و فازهای غنی از آلومینیوم ایفا می کند که در نتیجه خواص این پوشش ها وابستگی شدیدی به خواص ترکیب شیمیایی و خواص زیر لایه دارا می باشد. برای رفع این نوع محدودیت، پوشش های جدید تحت عنوان

پوشش‌های روکشی^۱ با طیف وسیع‌تری از ترکیبات شیمیایی مورد توجه قرار گرفت. در این نوع از پوشش‌ها، چون ماده پوشش به درون سطح زیرلایه نفوذ نمی‌کند پس واکنشی با سطح زیرلایه شکل نمی‌گیرد و در نتیجه ترکیب سطح زیرلایه تغییر نمی‌کند. این پوشش‌ها یک لایه نازک از ترکیب آلیاژی است که بر روی سطح زیرلایه پوشش داده خواهند شد [۱۵]. این پوشش‌ها عمدتاً از نوع MCrAlY می‌باشند که عناصر آلومینوم، کروم و ایتریوم در پوشش وجود دارند و M می‌تواند از عناصر نیکل، کبالت، آهن و یا ترکیباتی از این عناصر باشد [۱۶]. مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ و سایش در این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های نفوذی بالاتر می‌باشد. همچنین بر خلاف پوشش‌های نفوذی، این پوشش‌ها دارای محدودیت از نظر ضخامت پوشش اعمالی نمی‌باشند و می‌توان لایه‌ای با ضخامت ۱۲۵ تا ۵۰۰ میکرون را از طریق آنها بر روی زیرلایه اعمال کرد [۱۵، ۱۷]. این پوشش‌ها را می‌توان با استفاده از روش‌های EB-PVD^۵، LPPS^۴، HVOF^۳، APS^۲ بر روی زیرلایه اعمال کرد. همچنین پوشش اعمال شده با روش HVOF نسبت به روش APS میکروساختار متراکم‌تری را نتیجه می‌دهد. همچنین LPPS ریز ساختار و خواص مکانیکی برتری را ارائه می‌دهد اما از نظر قیمت گران است [۱۸].

۲-۴-۳ پوشش‌های سدحرارتی^۶ (TBC)

پوشش‌های مورد استفاده در دماهای بالا با روش‌های مختلفی اعمال می‌شوند که انتخاب نوع روش پوشش‌دهی به عوامل مختلفی چون جنس زیرلایه، محیط کاری قطعه و مسائل اقتصادی دارد. در شکل ۲-۱۴ برخی از این روش‌های پوشش‌دهی برای سرامیک‌ها و فلزها قابل مشاهده می‌باشد.

¹ Overlay coatings

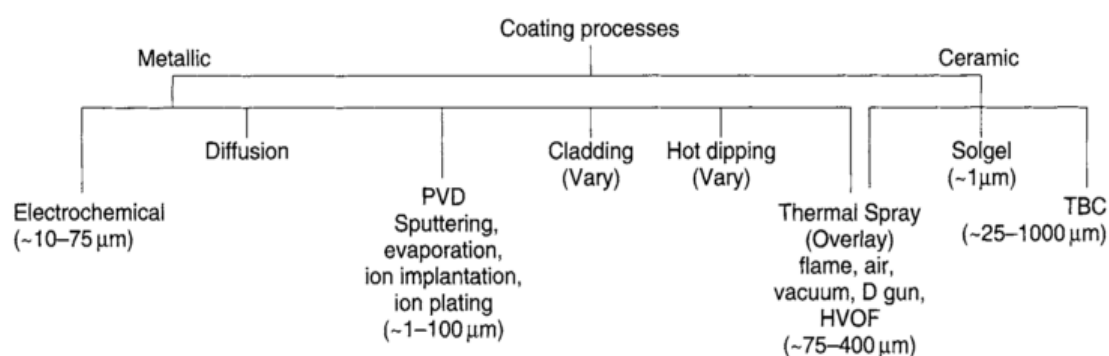
² Atomic Plasma Spray

³ High Velocity Oxy-Fuel

⁴ Low Pressure Plasma Spray

⁵ Electron Beam Physical Vapor Deposition

⁶ Thermal Barrier Coating



شکل ۲-۱۴: برخی از فرآیندهای پوشش‌دهی [5]

پوشش‌های سد حرارتی، پوشش چند منظوره از جنس مواد سرامیکی هستند که قابلیت انتقال حرارت پایین و مقاومت عالی در برابر شوک حرارتی دارند که با استفاده از روش‌های پاشش حرارتی، سل ژل و رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار بر روی پوشش‌های فلزی اعمال می‌شوند و از زیر لایه فلزی در دماهای بالا محافظت می‌کند. به همین دلیل از این پوشش‌ها در داغ‌ترین قسمت‌های توربین استفاده می‌شود. با استفاده از این پوشش‌ها می‌توان از مواد فلزی در محیط‌های گازی با دمای بالاتر از نصف دمای ذوبشان استفاده نمود. نقش مهم این پوشش‌ها به عنوان سد حرارتی در اجزای پره‌های توربین، حفاظت در برابر خوردگی داغ، کاهش دمای زیر لایه و متعاقباً کاهش مصرف سوخت و امکان استفاده از گازهای ورودی با دمای بالاتر جهت افزایش بازدهی می‌باشد [۱۴، ۱۵]. برای کارکرد در دمای بالا، TBCها باید خواص زیر را دارا باشند:

- ۱) نقطه ذوب بالا،
- ۲) نداشتن استحاله فازی بین دمای کاری و دمای اتاق،
- ۳) هدایت حرارتی پایین،
- ۴) بی‌اثری شیمیایی،
- ۵) ضریب انبساط حرارتی بالا و نزدیک به زیر لایه جهت مقاومت در برابر تنش‌های ناشی از شوک حرارتی،
- ۶) پایداری حرارتی که برای رسیدن به این امر زیرکونیا با سایر اکسیدها پایدار می‌شود،

۷) مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ،

۸) مقاومت کرنشی بالا و مقاومت در برابر شکست و تغییر شکل،

۹) سازگاری ترمودینامیکی با TGO^۱ [۱۴،۱۹]

۲-۵- روش های اعمال پوشش های سد حرارتی

۲-۵-۱ فرآیند پاشش پلاسمایی

پلازما شامل مجموعه ای از ذرات باردار و خنثی می باشد که به وسیله یونیزه کردن گازها ایجاد می گردد. پدیده یونیزاسیون باعث جدا شدن الکترونهای لایه خارجی اتم گازی، ایجاد یونهای مثبت و الکترون و ایجاد محیط پلازما می شود. چنانچه فرایند ذکر شده در اتمسفر معمولی انجام گیرد تحت عنوان پوشش دهی پلاسمایی در اتمسفر^۲ APS نامیده می شود [۲۰].

پلازما اسپری اتمسفری یکی از فرایندهای پاشش حرارتی است که از دهه ۷۰ میلادی به عنوان یک فرایند تجاری مطرح شد [۲۰]. پلازما اسپری به دلیل وجود گازهای بی اثر، سرعت بالای پاشش گاز و دمای بسیار بالا قابلیت اسپری تقریباً هر ماده ای را دارد. در این فرایند گازهایی نظیر آرگون، هیدروژن، نیتروژن و یا هلیوم به عنوان گازهای پلازما مورد استفاده قرار می گیرند [۲۱].

ترکیب گازی معمول برای ایجاد قوس پلازما، گازهای آرگون و یا ترکیبی از گاز آرگون/هیدروژن، آرگون/هلیوم و آرگون/ نیتروژن و در برخی اوقات گاز نیتروژن و یا ترکیبی از نیتروژن/هیدروژن می باشد. گاهی برای اهداف خاص از ترکیب سه تایی گازهای آرگون، هلیوم و هیدروژن یا آرگون، هلیوم و نیتروژن می توان بهره برد. هر یک از گازهای فوق در ترکیب پلازما نقش منحصر به فردی را به شکل زیر برعهده دارند:

^۱ Thermally Growth Oxide

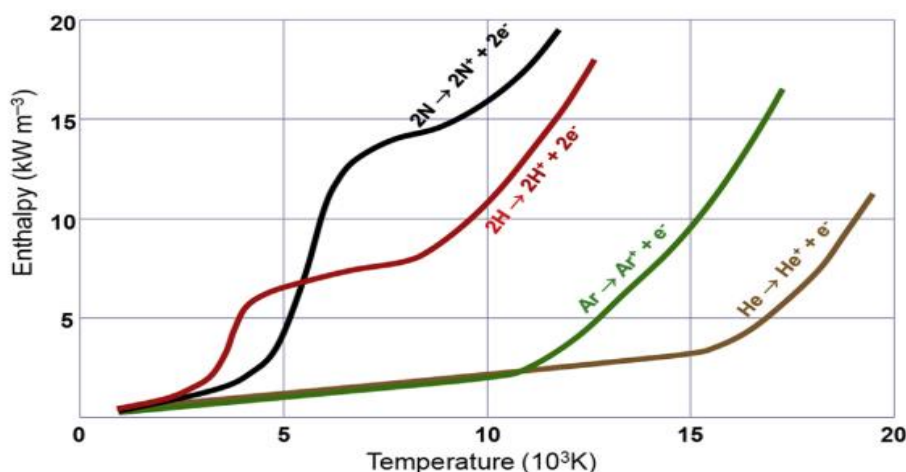
^۲ -Atmospheric plasma spray

✓ گاز آرگون: تثبیت قوس در داخل یک نازل

✓ هلیوم، نیتروژن و یا هیدروژن: افزایش انتقال حرارت به ذرات، به علت خاصیت هدایت حرارتی

بالا خود [۲۰]

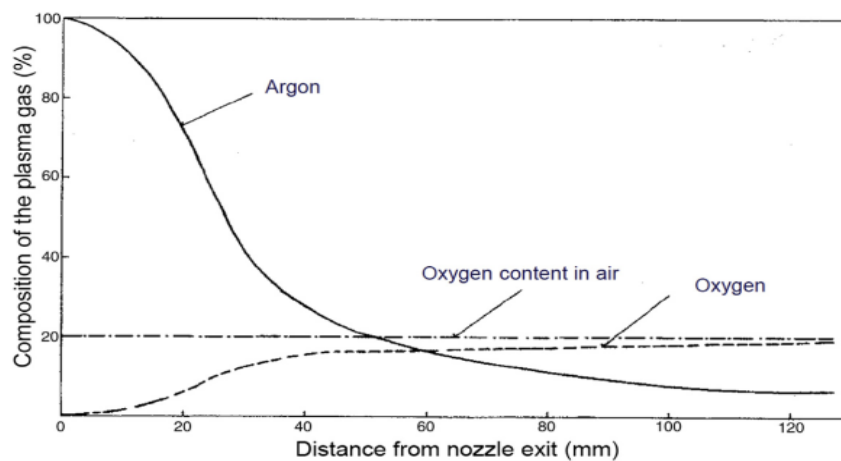
معمولاً آرگون به عنوان گاز اولیه جهت ایجاد قوس و حامل پودر استفاده می‌شود زیرا این گاز از لحاظ شیمیایی خنثی بوده و مشخصات یونیزاسیون خوبی دارد. پس از شروع یونیزاسیون، معمولاً گاز هیدروژن به منظور افزایش گرمای شعله و ایجاد اتمسفر احیایی نسبی با نسبت مشخصی به گاز آرگون افزوده می‌شود. در شکل ۹-۱۵ نمودار آنتالپی در مقابل رفتار دما گازهای به کار رفته در پلاسما قابل ملاحظه است. این گازها با وارد شدن در فضای بین کاتد و آنود در تفنگ پاشش، یونیزه شده و دمای بالایی را ایجاد می‌کنند که تقریباً هر ماده‌ای را که در آن تزریق شود ذوب می‌کند [۲۱].



شکل ۲-۱۵: نمودار آنتالپی در مقابل رفتار دما گازهای مورد استفاده در پلاسما [21]

یک قوس توسط یک جریان الکتریکی از چند صد آمپر و ولتاژ مشخص ایجاد می‌شود که تشکیل آن بستگی به دو عامل زیر دارد:

- فاصله بین کاند و آنود (فاصله بیشتر، ولتاژ را افزایش می‌دهد)
- انتخاب گاز ثانویه [۲۰]

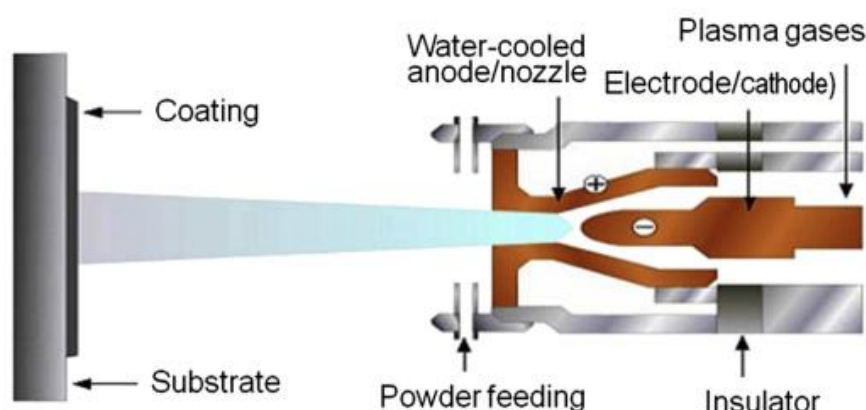


شکل ۲-۱۶: نمودار ترکیب هوای اطراف با گاز پلاسما به عنوان تابعی از فاصله از نازل تفنگ پلاسما [21]

در پاشش پلاسمایی، فاصله پاشش اثر مستقیمی روی جرم پوشش ایجاد شده دارد:

- فاصله بیشتر سبب پهن تر شدن شعله اسپری ← عدم چسبندگی ذرات ریز به دلیل کم شدن سرعت، همچنین امکان تبخیر ذرات ریز به دلیل بالا بودن دمای پلاسما ← افزایش فاصله سبب کاهش مقدار جرم پوشش می شود
- فاصله کم ← عدم چسبندگی ذرات ریز به دلیل برخورد سریع ذرات به سطح زیرلایه ← ذرات روی سطح زیرلایه کاملاً منجمد نشده اند و عدم چسبندگی و دمای بالا، در نتیجه ذرات پوشش به واسطه فاصله کم از سطح جدا می گردند [۲۰].

فاصله اسپری بر روی مقدار تخلخل پوشش نیز اثر مستقیمی دارد، چرا که در فواصل کم اگرچه ذرات ماده پوشان کاملاً مذاب هستند، اما به دلیل بالا بودن بیش از حد دمای ذرات و شعله پلاسما، امکان بخار شدن ذرات مذاب بسیار زیاد است. همچنین امکان گیر افتادن حباب های هوا در بین لایه ها نیز وجود دارد که سبب افزایش تخلخل پوشش می شود. از طرف دیگر در فواصل زیاد، ذرات به حالت جامد در می آیند و این باعث قرار نگرفتن کامل ذرات در سطح زیرلایه و لایه های قبلی پوشش می شود، به گونه ای که چسبندگی بین لایه ها کاهش می یابد.



شکل ۲-۱۷: سطح مقطع فرایند پوشش‌دهی تفنگ پلاسمایی [21]

شعله پلاسمایی ایجاد شده در این فرایند خنثی بوده و حامل جریان الکتریسیته نیست. وقتی قوس الکتریکی پایدار شده به سمت نازل گسترش می‌یابد، شعله پلاسمایی آماده تزریق مواد و پوشش‌دهی آغاز می‌شود. گاز سرد اطراف سطح نازل آند سرد شده با آب که از نظر الکتریکی غیر هادی است، قوس الکتریکی پلاسما را منقبض می‌کند، دما و سرعت آن را افزایش می‌دهد. هنگامی که این گازها از قوس عبور می‌کنند، واکنش‌هایی بین الکترون‌های ناشی از کاتد و مولکول‌ها و یا اتم‌های گاز اتفاق می‌افتد. این واکنش‌ها سبب یونیزه شدن و یا تجزیه گاز شده که همان شرایط پلاسمایی است [۲۰].

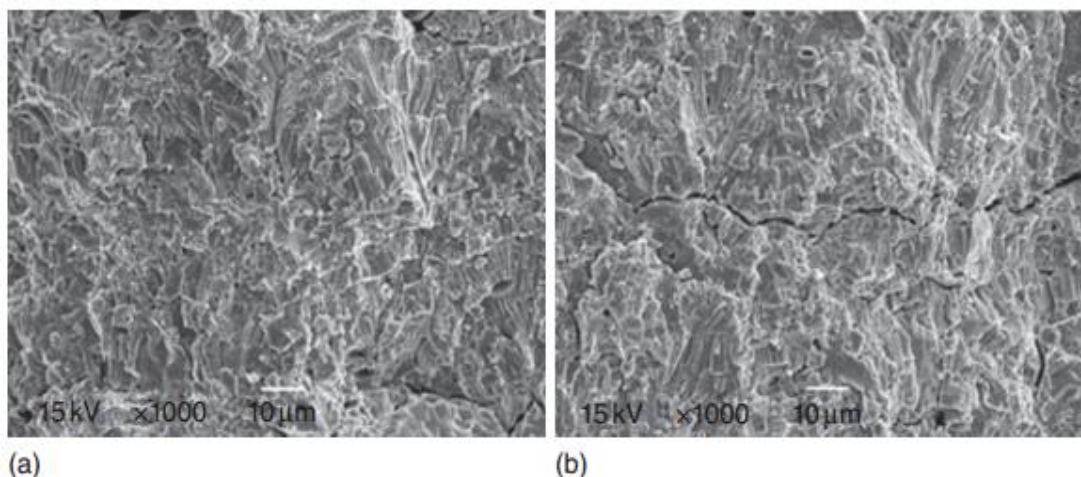
فرایند پاشش پلاسمایی از فرایندهای معمول ایجاد پوشش‌های سرامیکی عایق حرارتی نظیر YSZ است. قبل از اعمال پوشش سرامیکی، از یک یا دو لایه میانی استفاده می‌شود تا چسبندگی و خواص بهتری بدست آید. ایجاد پوشش‌های عایق حرارتی با این روش منجر به ایجاد گرادیان دمایی حدود ۱۵۰ تا ۲۰۰°C بر سطح قطعات داغ می‌گردد که این گرادیان دمایی آلیاژ پایه را در برابر دمای بالای حاصل از احتراق محافظت می‌کند و امکان کارکرد قطعه در دماهای بالاتر را فراهم می‌سازد [۲۱].

پلاسماسپری یک فرایند به صرفه اقتصادی است که پارامترهای موثر در این فرایند را می‌توان همانند جدول ۲-۳ به چند گروه تقسیم‌بندی نمود [۲۲].

جدول ۲-۳: پارامترهای مختلف در پلاسما اسپری [22]

شرایط	پارامتر
<ul style="list-style-type: none"> - ذرات پلاسما - نرخ فلوی گاز پلاسما - هندسه الکترودها و نازل - توان پلاسما 	شرایط پلاسما
<ul style="list-style-type: none"> - اندازه و شکل پودر - نرخ تزریق پودر - نرخ فلوی گاز حامل - هندسه و محل تزریق پودر 	پارامترهای پودر
<ul style="list-style-type: none"> - سرعت جت و درجه حرارت - سرعت ذرات و درجه حرارت - مدار ذرات 	جت پلاسما
<ul style="list-style-type: none"> - سرعت ذرات در اثر - زاویه برخورد ذرات - حالت مذاب ذرات در اثر - نوع زیر لایه - درجه حرارت بستر و زبری سطح 	تاثیر ذرات

پوشش ایجاد شده با این فرایند، بسیار معیوب و متخلخل است که این ویژگی سبب افت هدایت حرارتی پوشش و ایجاد گرادیان دمایی بر سطح قطعه می‌گردد. فصل مشترک ذرات منجمد شده شامل تخلخل قابل ملاحظه‌ای است که تافنس پایینی داشته و مکان‌های ترجیحی برای شروع ترک به شمار می‌رود. شکل ۲-۱۸ نمونه‌ای از این ترک را نمایش می‌دهد [۲۲].



شکل ۲-۱۸: میکروساختار شکست سطح پوشش YSZ تولید شده به روش APS

(a) اسپری شده (b) پس از عملیات حرارتی به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد [22]

اثر ابعاد و اندازه ذرات در پاشش پلاسمایی :

- پودرهای ریز با اندازه ۱ تا ۴۰ میکرون:
 - تمایل ذرات به چسبیدن به یکدیگر که در نتیجه، صافی سطح پوشش نهایی،
 - ایجاد حفرات کوچکتر در پوشش و کاهش تخلخل،
 - تمایل ذرات ریز به کلوخه شدن که سبب کاهش صافی سطح کم می گردد،
 - به دلیل وجود اکسیژن در هوا، اکسیژن وارد پلاسما در نتیجه ذرات اکسید می شوند که منجر به ایجاد مقدار زیادی اکسید در ترکیب نهایی پوشش می گردد و اثر نامطلوب در چسبندگی و تخلخل دارد،
- پودرهای درشت روی فلزات چسبندگی بهتری ایجاد می کنند [۳۱،۳۲]

از مزایای این روش می توان انرژی زیاد و دمای بالای پلاسما را نام برد که امکان پوشش دهی مواد با نقطه ذوب بالا مانند مواد دیرگداز و سرامیک هایی نظیر زیرکونیا را فراهم می سازد. این پوشش ها کمترین نفوذ متقابل را با آلیاژ زیرین ایجاد می کنند بنابراین می توان ترکیب و ضخامت آنها را مستقل از قطعه

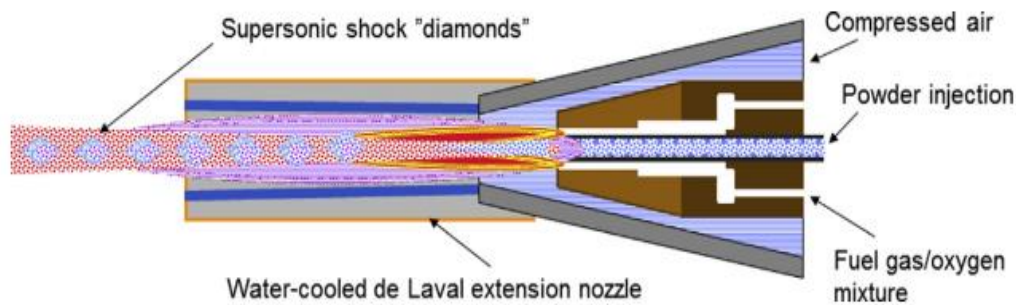
چنان تعیین کرد که خواص اکسایشی و خوردگی داغ مورد نظر را تامین نمایند. از طرف دیگر تغییرات ترکیبی در نقاط مختلف پوشش، وجود ذرات اکسید و حفرات پراکنده از جمله نقطه ضعف‌های روش‌های پاششی به شمار می‌روند [۲۲].

پلاسما اسپری انعطاف پذیرترین فرآیند اسپری حرارتی می‌باشد. بسته به نوع مواد به کاررفته برای پوشش و دماهای بالای فرآیند، امکان اعمال پوشش برای کاربردهایی در زمینه خوردگی دمای بالا، حفاظت از سایش و همچنین کاربردهای خاص در زمینه‌های حرارتی، الکتریکی و بیو مواد فراهم می‌شود [۲۱، ۲۴].

اثرات پارامترهای اصلی فرایند شامل جریان قوس الکتریکی، سرعت جریان آرگون به عنوان گاز اولیه پلاسما، سرعت جریان هیدروژن به عنوان گاز ثانویه پلاسما، سرعت تغذیه پودر بر راندمان رسوبدهی، تخلخل و میکروسختی پوشش‌های عایق حرارتی در فعالیتهای تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که از میان پارامترهای مذکور، سرعت جریان آرگون و هیدروژن بیشترین تاثیر را بر راندمان رسوبدهی، تخلخل و میکروسختی پوشش دارد [۲۱، ۲۲].

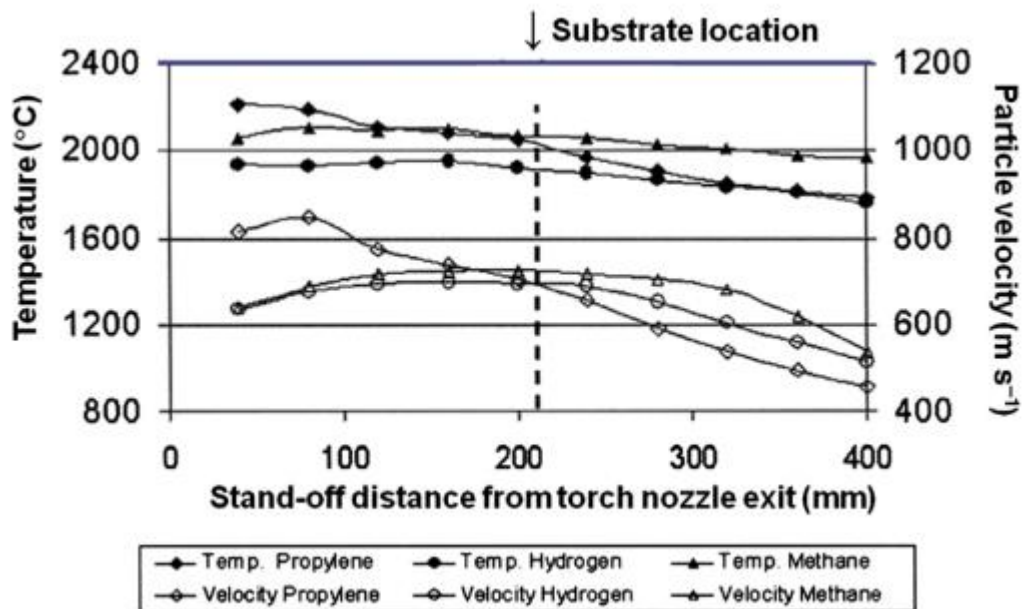
۲-۵-۲ روش اسپری سوخت و اکسیژن با سرعت زیاد HVOF

این روش در اواخر دهه ۷۰ میلادی و ابتدای ۸۰ میلادی توسعه یافت. این روش یکی از پیشرفته‌ترین روش‌های اسپری است که در آن سوخت و اکسیژن با نسبت خاصی با هم مخلوط شده و پس از احتراق با فشار و سرعت زیادی از دهانه تفنگ خارج می‌شوند، سرعت گاز به بالای سرعت صوت می‌رسد [۲۰]. به طور کلی تفنگ‌های پاشش مختلفی برای دستیابی به سرعت‌های احتراقی بالا طراحی و ساخته شده‌اند. مطابق شکل ۲-۱۹ تفنگ اسپری HVOF شامل ترکیب سوخت گاز / اکسیژن، یک محفظه احتراق، یک نازل گسترش (که در تفنگ‌های پیشرفته HVOF نازل به صورت همگرا / واگرا است) و یک سیستم استوانه‌ای شکل (نازل خارجی) می‌باشد.



شکل ۲-۱۹: فرآیند پوشش دهی با اسپری سوخت و اکسیژن با فشار زیاد [21]

چنین نازلی منجر به سرعت گاز بالا می شود که سرعت به نوبه خود سبب تسریع در سرعت ذرات پودر تا سرعت ۶۰۰ الی ۸۰۰ متر بر ثانیه می شود که در شکل ۲-۲۰ به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۲-۲۰: اثر نوع و مقدار سوخت گاز و فاصله اسپری از خروج تفنگ HVOF بر دمای ذرات پودر اندازه گیری شده و سرعت متوسط آن ها [21]

واحدهای مختلف تشکیل دهنده یک سیستم کامل HVOF شامل موارد زیر است:

- منبع گاز (سوخت گاز/سوخت مایع، اکسیژن) و شلنگ گاز،
- منبع هوا،
- تنظیم کننده های گاز اکسیژن، سوخت و هوا،

- دستگاه اندازه‌گیری برای کنترل جریان گاز،
- بازدارنده فلاش بک در تفنگ و تنظیم کننده،
- مشعل متشکل از یک بدنه مشعل، میکسر گاز، محفظه احتراق، نازل، و خنک کننده تفنگ،
- سیستم تغذیه پودر [۲۱]

اساس این فرآیند حرارتی که با گازهای پروپن - پروپیلن یا هیدروژن عملیاتی می‌شود، مشابه فرآیند اسپری شعله‌ای است با این تفاوت که سرعت گاز احتراقی و به تبع آن سرعت ذرات پودر به مراتب بالاتر است. در مقایسه با سیستم تفنگ انفجاری، فرایند احتراق در این سیستم پاشش حرارتی، به صورت پیوسته و در داخل تفنگ صورت می‌گیرد. طی عملکرد سیستم، بدنه تفنگ‌های پاشش این فرایند به وسیله آب یا گاهی با کمک هوا سرد می‌شوند. در این روش دمای ماده پوشش بالا نمی‌رود و ذرات نیمه مذاب پوشان در اثر برخورد شدید با سطح زیر لایه انرژی لازم برای ذوب شدن را بدست می‌آورند که در نتیجه پس از برخورد بر روی سطح به صورت مذاب در آمده و به زیر لایه می‌چسبند. این روش کیفیت بسیار خوبی دارد و مقدار اکسید و تخلخل کمتری نیز دارد [۲۰].

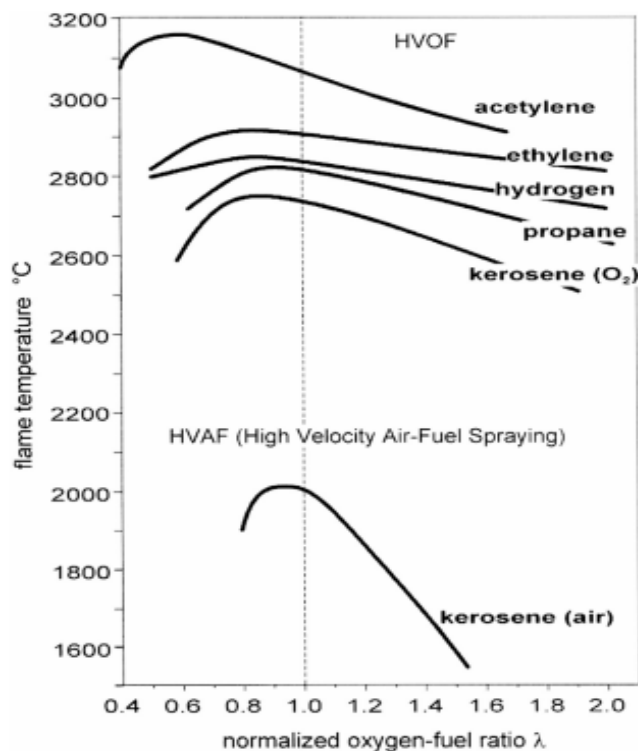
روش دیگر استفاده از سیستم ساده‌تر نازل احتراق با فشار بالا و کلاhek هوا است. در این روش گاز سوختی که اغلب پروپان، پروپیلن یا هیدروژن است به همراه اکسیژن در بیرون از نازل محترق می‌شود که کلاhek هوا با فراهم نمودن هوای فشرده، سرعت شعله را افزایش می‌دهد. پودر در فشار بالا بصورت محوری از مرکز نازل تغذیه می‌شود [۲۳].

لازم به ذکر است که درجه حرارت گاز، به نوع گاز سوختی انتخابی بستگی دارد. تمامی گازهای ذکر شده منجر به ایجاد سرعت‌هایی مافوق سرعت صوت می‌شوند. استفاده از هیدروژن به دلیل افزایش دمای ذرات مذاب در حال حرکت به سوی زیرلایه، منجر به ایجاد پوشش‌هایی متراکم‌تر و با چسبندگی بالاتر می‌گردد. در برخی از سیستم‌ها از سوخت استیلن استفاده می‌شود ولی استفاده از این گاز سوختی

منجر به ایجاد سرعت‌های بالا در شعله نخواهد شد. شکل ۲-۲۱ اثر نسبت سوخت و اکسیژن را بر دمای

شعله را در اسپری HVOF و HVAF^۱ نشان می‌دهد [۲۱].

در برخی موارد می‌توان از کروزن مایع به عنوان سوخت و از هوا به عنوان اکسیدکننده استفاده نمود که در نتیجه احتراق صورت گرفته، شعله‌ای داغ با فشار بالا تولید می‌شود. در واقع بسته به نوع گاز سوختی مورد استفاده، درجه حرارت شعله احتراقی در این روش معمولاً در حدود 3000°C و بالاتر می‌باشد [۲۰، ۲۱].



شکل ۲-۲۱: اثر نسبت اکسیژن / سوخت بر دمای شعله [21]

در این روش به منظور انتقال پودر از قسمت تغذیه کننده به داخل تفنگ پاشش، به طور معمول از گاز حامل نیتروژن استفاده می‌گردد. پودر پاششی تحت فشار و با استفاده از گاز خنثی بسته به نوع طراحی تفنگ به صورت شعاعی یا محوری به داخل شعله در قسمت مرکزی محفظه احتراق تزریق می‌گردد. محصولات ناشی از احتراق گازهای سوختی و اکسیژن که گازهای احتراقی با فشار و درجه حرارت بالا

^۱ High Velocity Air-Fuel Spraying

می‌باشند، در داخل نازل منبسط شده و به سرعت‌هایی مافوق سرعت صوت می‌رسند. در نهایت پودر که اغلب به صورت محوری به داخل نازل تزریق می‌شود، به سمت جلو رانده شده و در آنجا با جذب انرژی حرارتی و جنبشی گرم و ذوب شده و به سمت سطح مورد نظر شتاب می‌گیرد. پودر تزریق شده به صورت کامل یا جزئی ذوب شده و می‌تواند به سرعتی بالاتر از ۵۵۰ متر بر ثانیه برسد. از آنجایی که ذرات پودر در معرض محصولات ناشی از احتراق قرار می‌گیرند، این ذرات ممکن است تحت این محیط اکسید کننده یا احیاء کننده، ذوب گردند. از این رو امکان اکسیداسیون شدید برخی ذرات نظیر ذرات کاربیدی و فلزی از این طریق وجود دارد [۲۱].

اگرچه این فرایند جزء فرایندهای سرد محسوب می‌شود ولی یکی از معایب عمده آن، گرم شدن بیش از حد زیر لایه به واسطه جریانات گازی داغ و درجه حرارت بالای ذرات پوشش است. بنابراین از آنجا که ممکن است به دلیل فاصله کم شعله از زیرلایه، گرمای زیادی به زیرلایه منتقل شود، لذا باید یک فاصله بهینه بین تفنگ پاشش و زیرلایه در نظر گرفته شود که این فاصله معمولاً بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌متر است. خنک نگاه داشتن زیرلایه، موجب کاهش تنش‌های پس‌ماند ناشی از عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه می‌گردد. این امر به ویژه در هنگامی که پوشش‌های سرامیکی بر روی فلزات اعمال می‌شوند، اهمیت بالایی دارد. در این صورت کاهش درجه حرارت زیرلایه در حین فرایند پوشش دهی، منجر به کاهش تنش‌های پس‌ماند فشاری شده و مقاومت در برابر شوک حرارتی و خستگی حرارتی پوشش بهبود می‌یابد. ثابت شده که درجه حرارت پایین پوشش دهی موجب کاهش شیب تنش در پوشش می‌گردد که نتیجه آن، بهبود استحکام اتصال پوشش و جلوگیری از ایجاد ترک در پوشش می‌باشد [۲۳].

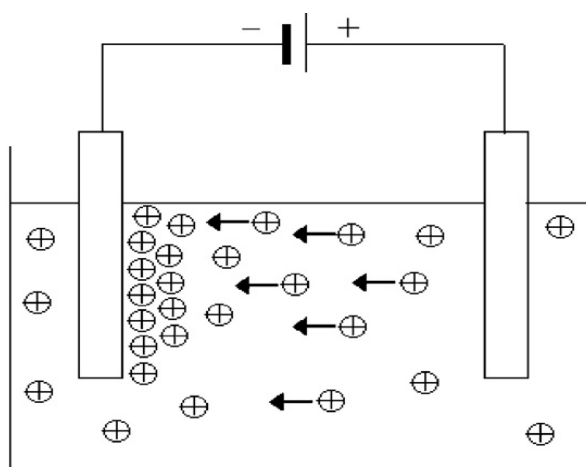
پوشش‌های تولید شده با این روش پاششی بسیار متراکم و مستحکم بوده و تنش کششی باقی‌مانده کمی دارند. هر چند در برخی موارد تنش‌های فشاری در این پوشش‌ها بوجود می‌آید که تولید پوشش‌های ضخیم‌تر را امکان‌پذیر می‌نماید. به واسطه انرژی سینتیک خیلی زیاد برخورد ذرات به سطح زیرلایه، لازم نیست ذرات کاملاً ذوب شوند تا پوشش با کیفیت بالا تولید شود که این یک مزیت اصلی برای

پوشش‌های سرمتی به شمار می‌آید. به طور کلی پوشش‌های تولید شده با این فرایند اسپری حرارتی در کاربردهای که نیاز به بالاترین دانسیته و استحکام دارد بکار گرفته می‌شود. تهیه پوشش‌های پایدار با این روش به عوامل زیر بستگی دارد:

- انتخاب صحیح مواد پوشش،
- استفاده از روش‌های صحیح پوشش‌دهی،
- آماده سازی مناسب سطح،
- پارامترهای صحیح عملیات،
- اتوماسیون فرآیند،
- کنترل دقیق کیفیت مواد مصرفی پودری

۲-۵-۳ فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک (EPD)^۱

الکتروفوریتیک یک فرایند دو مرحله‌ای است. در مرحله‌ی اول، مهاجرت ذرات باردار معلق در سوسپانسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی، به سمت الکتروود با بار مخالف رخ می‌دهد (الکتروفورز). در مرحله‌ی دوم، انطباق الکتروشیمیایی و تجمع ذرات رخ می‌دهد که با از دست دادن بار ذرات روی سطح الکتروود سبب تولید رسوب چگال و چسبنده ذرات می‌شود و فیلم به نسبت متراکم و یکنواختی را ایجاد می‌کنند [۲۵] (شکل ۲-۲۲).

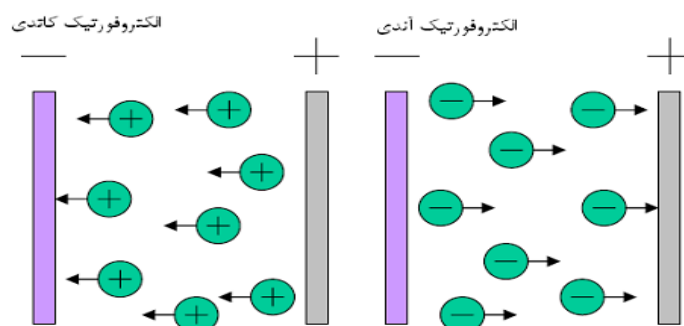


شکل ۲-۲۲: شماتیکی از فرآیند الکتروفوریتیک [1]

^۱ ElectroPhoretic Deposition

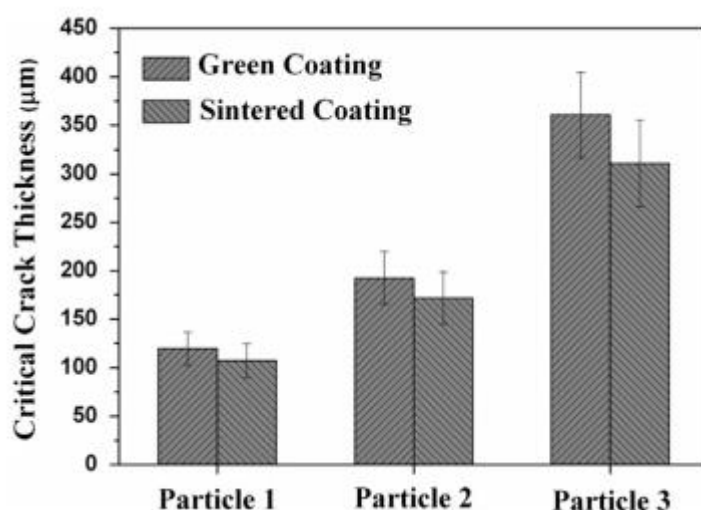
پوشش‌دهی الکتروفوریتیک یک روش سریع برای ساخت لایه‌های نازک از ذرات کلوئیدی است که ذرات تحت اعمال نیروی خارجی به وسیله میدان الکتریکی که معمولاً دارای جریان DC می‌باشد، به سمت زیر لایه که بار مخالف دارد حرکت می‌کنند و یک لایه رسوب را بر روی زیرلایه تشکیل می‌دهند [۲۶].

با توجه به اینکه پوشش روی کدام الکتروود ایجاد شود دو نوع رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک وجود دارد. زمانی که ذرات بصورت مثبت باردار می‌شوند، رسوب در کاتد ایجاد می‌شود و فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک کاتدی نامیده می‌شود و اگر رسوب ذرات با بار منفی در آن انجام شود، فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک آنودی نامیده می‌شود. با تغییر مناسب بار سطحی ذرات، هر یک از دو نوع رسوب‌نشانی را می‌توان اجرا نمود [۲۶].



شکل ۲-۲۳: فرایند الکتروفوریتیک آنودی و کاتدی [26]

با اینکه EPD یک فرایند تر می‌باشد، ولی کنترل آسان ضخامت و مورفولوژی پوشش رسوب داده شده از طریق تنظیم ساده‌ی زمان و ولتاژ رسوب‌نشانی در این فرایند، امکان‌پذیر می‌باشد. پوشش‌های بدست آمده به روش EPD، در حالت خام دارای استحکام و تراکم و چسبندگی کم به زیرلایه می‌باشد، در نتیجه برای افزایش استحکام و چسبندگی پوشش، عملیات حرارتی در دمای بالا ضروری می‌باشد (تف‌جوشی). البته با توجه به شکل ۲-۲۴ ضخامت پس از تف‌جوشی کاهش می‌یابد [۲۷، ۲۸].



شکل ۲-۲۴: اندازه‌گیری پوشش‌های خام و زینتر شده [27]

این روش دارای مزایای فراوانی است که از مهمترین مزایای آن می‌توان به ارزان بودن، در دسترس بودن، سادگی روش، عدم نیاز به تجهیزات خاص، سرعت بالای لایه‌نشانی، محدودیت کم در شکل زیر لایه، عدم نیاز به سوختن بایندر اشاره کرد [۲۶، ۲۹]. از مشکلات تولید پوشش به روش الکتروفوریتیک می‌توان به ترک‌خوردگی شدید پوشش در طول پخت و تف جوشی اشاره کرد. همچنین افزایش مقاومت الکتریکی لایه غیر رسانا در طول فرایند، مانع از رسوب پوشش اضافی می‌شود. به همین دلیل تغییر مقاومت الکتریکی پوشش قبلی جز دغده‌های اصلی است که نتیجه آن پوشش غیریکنواخت همراه با عیوب بزرگ است [۲۷].

ضخامت مورد نیاز برای پوشش‌های سد حرارتی در حدود $200-400 \mu\text{m}$ می‌باشد درحالی‌که ضخامت پوشش در الکتروفوریتیک به یک مقدار بحرانی $100 \mu\text{m}$ می‌رسد. اما با اعمال ولتاژ گرادیانی می‌توان ترک‌های آزاد YSZ را در لایه بالا ایجاد کرد و ضخامت را افزایش داد. مینگ ون^۱ و همکاران [۲۷] این نقیصه را از طریق کنترل ولتاژ اعمالی و استفاده از ذرات بزرگ برای EPD و همچنین استفاده از افزودنی‌ها در پخت برطرف کردند.

در قیاس انجام شده بین EPD و APS در تحقیق مینگ ون و همکاران، نتایج زیر حاصل شد:

¹ Mingwen Bai

(۱) در فرایند پوشش دهی APS تخلخل بیشتر و عیوب بزرگتر هستند اما در EPD عیوب کوچکترند (همانطور که بیان شد، تخلخل در YSZ در پوشش بالا سبب کاهش هدایت گرمایی می شود).

(۲) پس از اکسیداسیون در دمای 1150°C و مدت زمان ۱۰۰ ساعت، هیچ ترکی در پوشش بالایی که با الکتروفوریتیک اعمال شده بود، مشاهده نگردید. همچنین سطح بین EPD پوشش بالایی و لایه Al_2O_3 به صورت دست نخورده باقی مانده و به صورت منسجم می باشد در حالیکه در APS، مجموعه ای از ترک ها بین سطح پوشش بالایی و لایه Al_2O_3 وجود داشت.

(۲) همچنین فرایند الکتروفوریتیک نسبت به APS دارای ساختار مطلوب تر، تخلخل با توزیع یکنواخت و پیوند قوی تر در سطح زمینه و پوشش می باشد.

برای ایجاد شرایط مناسب می توان با پایدارسازی ذرات در محلول و از طریق الکتروفورز پوشش مناسب را بر روی لایه مورد نظر اعمال کرد. پارامترهای موثر در این فرایند عبارتند از چگالی سطحی بار بر روی ذرات، شدت میدان الکتریکی، اندازه، جنس و غلظت ذرات، جنس الکترودها، نوع محلول و نحوه ایجاد تلاطم [۲۶]

دو فاکتور مهم بر الکتروفوریتیک تاثیر گذار است:

(۱) پارامترهای مربوط به سوسپانسیون شامل: اندازه ذره، ثابت دی الکتریک مایع، هدایت الکتریکی

سوسپانسیون، ویسکوزیته مایع، پتانسیل زتا و پایداری سوسپانسیون

(۲) پارامترهای مربوط به فرایند شامل: زمان فرایند، ولتاژ اعمالی، غلظت ذرات جامد در

سوسپانسیون، هدایت الکتریکی زیر لایه [۳۰]

پارامترهای مربوط به سوسپانسیون

قانون مشخصی در مورد اندازه ذرات مناسب برای فرایند الکتروفوریتیک وجود ندارد. اما برای لایه نشانی الکتروفوریتیک ذرات ریز معمولا بهتر است. چون هرچه ذرات بزرگتر باشند، دمای تف جوشی بالاتر می رود. درجه حرارت بالای تف جوشی ممکن است سبب رشد بیش از اندازه دانه و تنزل خواص مکانیکی بستر شود. بنابراین در صورت استفاده از ذرات درشت، برای کاهش دمای تف جوشی

از کمک پخت‌هایی مانند Fe_2O_3 و یا اکسیدهای متراکم چهارظرفیتی مثل ZrO_2 و CeO_2 بهره می‌برند [۲۷].

برای انجام عملیات موفق الکتروفوریتیک، پایدار سازی محلول و سوسپانسیون امری بدیهی و اجتناب ناپذیر است (از آب در EPD به عنوان حلال نمی‌توان استفاده کرد چون در اثر ولتاژ اعمالی سبب آزاد شدن گازهای اکسیژن و هیدروژن در الکتروود می‌شود که سبب افت کیفیت در لایه نشست داده شده می‌شود). توزیع کننده ذرات در سوسپانسیون با کمک مجموع نیروهای الکترواستاتیک و الکترواستریک به هدف ایجاد سوسپانسیون پایدار برای غلبه بر نیروهای واندروالس با ایجاد دافعه بین ذرات کمک می‌کند. در سوسپانسیون‌های با ثوابت دی‌الکتریک بسیار پایین، به دلیل نیروهای تجزیه کننده، امکان رسوب‌گذاری وجود ندارد، در حالی که در سوسپانسیون‌های با ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا، غلظت بالای یونی باعث کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی شده و در نتیجه موبیلیته الکتروفوریتیک را کاهش می‌دهد [۳۱].

در فرایند الکتروفوریتیک، اگر هدایت الکتریکی سوسپانسیون بالا باشد، حرکت ذرات بسیار کند بوده و اگر هدایت سوسپانسیون بسیار کم باشد، ذرات به صورت الکتریکی شارژ شده و پایداری از بین می‌رود. تحقیقات نشان داده است که هدایت سوسپانسیون با افزایش دما و افزایش غلظت پراکنده‌ساز افزایش می‌یابد. در دماها و غلظت‌های مختلف پراکنده‌ساز، گستره کوچکی از هدایت الکتریکی وجود دارد که امکان رسوب‌گذاری در آن وجود دارد. ویژگی‌های مطلوب در سوسپانسیون، در شرایط ویسکوزیته کم، ثابت دی‌الکتریک بالا و هدایت کم به وجود می‌آید. پتانسیل زتا یکی از پارامترهای کنترل‌کننده اساسی در فرایند الکتروفوریتیک می‌باشد. ایجاد بار سطحی یکنواخت در سطح ذرات سوسپانسیون لازم و ضروری می‌باشد. وجود بار سطحی سه اثر را در پی خواهد داشت. پایداری سوسپانسیون را با تعیین میزان نیروهای دافعه بین ذرات کنترل می‌کند. جهت حرکت ذرات را طی فرایند الکتروفوریتیک مشخص می‌کند و در نهایت دانسیته پوشش را مشخص می‌نماید. پایداری کلی یک سیستم وابسته به برهم کنش‌های

بین ذرات در یک سوسپانسیون می‌باشد. دو مکانیزم بر روی این برهم کنش‌ها تأثیرگذار است که ناشی از نیروهای الکترواستاتیکی و نیروهای واندروالس می‌باشد. احتمال آگلومره شدن یک سیستم پراکنده شده وابسته به انرژی برهم کنش ناشی از این نیروها می‌باشند. نیروی دافعه الکترواستاتیکی شدیدی برای جلوگیری از آگلومره شدن ذرات لازم است که در نتیجه ایجاد بار سطحی بزرگ، بر روی سطح ذرات به وجود می‌آید. بار ذرات همچنین بر روی دانسیته فشردگی پوشش به دست آمده در فرایند الکتروفوریتیک موثر می‌باشد. در طی تشکیل رسوب، با افزایش نیروهای جاذبه، ذرات به یکدیگر نزدیک می‌شوند. اگر بار سطحی ذرات کم باشد، ذرات حتی در فاصله‌های نسبتاً دور از یکدیگر آگلومره می‌شوند و باعث تشکیل رسوب متخلخل می‌شوند. پتانسیل زتا می‌تواند توسط تعداد زیادی از افزودنی‌ها نظیر اسیدها، بازها و یون‌ها یا پلی‌الکترولیت‌های خالص، کنترل شود [۲،۱۳].

الکتروفوریتیک پدیده حرکت ذرات در یک محلول یا سوسپانسیون کلئیدی در یک میدان الکتریکی است. ذرات کلئیدی با اندازه کمتر از 1 میکرومتر، در اثر حرکت براونی تمایل به معلق ماندن در مدت زمان‌های طولانی‌تر را خواهند داشت. ذرات با اندازه بزرگتر برای معلق ماندن نیاز به هم زدن هیدرودینامیک دارند. اگر پایداری سوسپانسیون بسیار زیاد باشد، نیروهای دافعه بین ذرات به وسیله میدان الکتریکی از بین نخواهد رفت و رسوب‌گذاری اتفاق نخواهد افتاد. برطبق برخی مدل‌های پیشنهاد شده برای رسوب‌گذاری به روش الکتروفوریتیک، سوسپانسیون باید در مجاورت الکتروده، ناپایدار باشد. این ناپایداری موضعی می‌تواند در نتیجه آزاد شدن یون‌ها در نتیجه الکترولیز و یا خنثی شدن ذرات اتفاق بیفتد. این یون‌ها باعث آگلومره شدن ذرات در نزدیکی سطح الکتروده می‌شود. پایداری سوسپانسیون مهم‌ترین ویژگی سوسپانسیون است، اما این پایداری یک ویژگی تجربی است که ارتباط مشخصی با پارامترهای بنیادی ندارد [۲،۱۳].

پارامترهای مربوط به فرایند

زمان رسوب گذاری، ولتاژ اعمالی، غلظت ذرات جامد در سوسپانسیون، چسب‌ها و هدایت زیرلایه از جمله پارامترهای مربوط به فرایند می‌باشند.

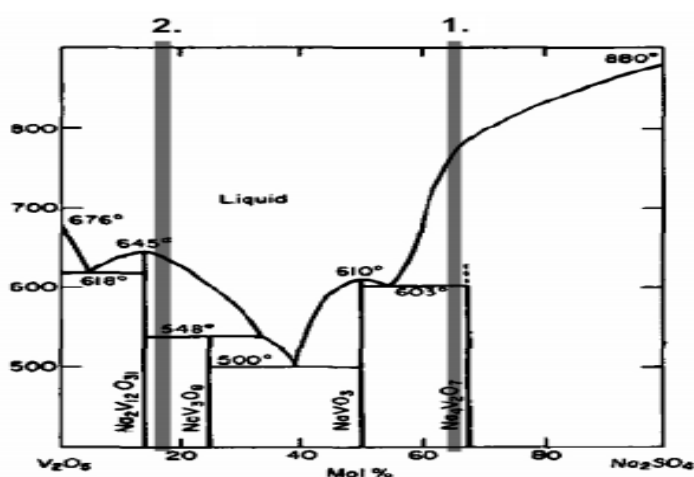
باسو [۳۲] دریافت که در یک میدان الکتریکی مشخص، با افزایش زمان رسوب‌گذاری، سرعت تشکیل رسوب کاهش می‌یابد. مشخص شده است که در زمان‌های اولیه رسوب‌گذاری، سرعت تشکیل رسوب به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند. در حالیکه با گذشت زمان، سرعت رسوب‌گذاری کاهش یافته و در زمان‌های طولانی به صورت پایدار در می‌آید. در ولتاژ ثابت، هنگامی که اختلاف پتانسیل بین الکترودها ثابت باقی می‌ماند، میدان الکتریکی با زمان کاهش می‌یابد. این پدیده ناشی از تشکیل یک لایه نارسا بر روی سطح می‌باشد. اما در زمان‌های اولیه رسوب‌گذاری، معمولاً یک رابطه خطی بین میزان رسوب تشکیل شده و زمان وجود دارد [۲۶].

با افزایش ولتاژ پودرها با سرعت بیشتری رسوب خواهند کرد، اما افزایش ولتاژ می‌تواند منجر به کاهش کیفیت رسوب شود. از آنجایی که تشکیل فیلم بر روی سطح الکترود یک پدیده سینتیکی است، سرعت تجمع ذرات بر روی میزان فشردگی آنها در داخل پوشش تأثیرگذار خواهد بود. برای ولتاژهای اعمالی بالاتر که باعث بوجود آمدن آشفتگی در سوسپانسیون می‌شوند، رسوب ممکن است در اثر شار سوسپانسیون در اطراف الکترود، تخریب شود. به‌علاوه سرعت حرکت ذرات به اندازه‌ای زیاد است که فرصت کافی برای قرار گرفتن در مناسب‌ترین مکان‌ها برای تشکیل یک پوشش چگال را نخواهند داشت. کسر حجمی ذرات جامد در سوسپانسیون نقش مهمی بویژه در مورد الکتروفوریتیک چند جزئی دارد. در برخی موارد با وجود این که ذرات جامد مختلف بار سطحی هم‌علامتی دارند، اما ممکن است بسته به کسر حجمی ذرات جامد در سوسپانسیون، با سرعت‌های متفاوتی رسوب نمایند. اگر کسر حجمی ذرات جامد بالا باشد، پودرها با سرعت‌های یکسانی رسوب می‌کنند. در صورت کم بودن کسر حجمی ذرات جامد، این ذرات با توجه به موبیلیته الکتروفوریتیک خود رسوب خواهند کرد [۱۳].

۲-۶- خوردگی داغ^۱

آلیاژهای مورد استفاده در دماهای بالا در سیستم‌های مهندسی مهم همانند هواپیماها و پره‌های توربین گازی، زمانی که در معرض گازهای داغ ناشی از سوخت‌های فسیلی قرار می‌گیرند، در معرض حملات شیمیایی گسترده ناشی از تراکم فیلم‌های حاوی نمک‌های مذاب مثل وانادات‌ها، سولفات‌ها و کلریدها قرار می‌گیرند که سبب ایجاد یک نوع خوردگی مخرب می‌شود. با توجه به اینکه سوخت‌های فسیلی اغلب در موتورهای توربین استفاده می‌شوند و کیفیت پایین سوخت‌های فسیلی، ناخالصی‌های موجود در سوخت با نمک‌های مذاب در محیط سوخت ترکیب شده و بر روی سطح پوشش رسوب می‌کنند. در نتیجه سبب بروز مسائل مرتبط با خوردگی داغ می‌شوند [۳۳، ۳۴، ۳۵].

ترکیب مذاب رسوبات نمک‌هایی نظیر Na_2SO_4 , NaCl , V_2O_5 تاثیر زیادی بر روی مکانیسم حل شدن لایه اکسید محافظ و آسیب اکسیدهای محافظ سطحی دارد که نتیجه این امر تخریب زود هنگام قطعات مورد استفاده در این دما می‌باشد. در شکل ۲-۲۵ دیاگرام دوتایی $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ نشان داده شده است. شرایط تشدید شده اکسیداسیون سطحی به دلیل وجود این رسوبات تحت عنوان خوردگی داغ شناخته می‌شود. در نتیجه برای وقوع خوردگی داغ، وجود این رسوبات بر روی سطح فلز و یا آلیاژ الزامی است [۳۶، ۳۷].



شکل ۲-۲۵: دیاگرام دوتایی سیستم $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ [38]

^۱ Hot Corrosion

خوردگی داغ به دو نوع خوردگی داغ دمای بالا^۱ HTHC و خوردگی داغ دمای پایین^۲ LTHC تقسیم می‌شود. پارامترهای مختلفی از قبیل ترکیب شیمیایی آلیاژ، شرایط ترمودینامیکی، ترکیبات آلاینده، سرعت جریان و دمای کاری، ترکیب گاز و جریان و همچنین فرآیند فرسایش بر روی توسعه هر یک از این دو نوع خوردگی موثرند [۳۶].

سدیم سولفات که به عنوان یک عامل خورنده شناخته شده در خوردگی مطرح است، در شعله از کلرید سدیم و یا سایر ترکیبات سدیم و ترکیبات آلی حاوی گوگرد که تقریباً در هر سوخت در حال حاضر وجود دارد، ناشی می‌شود. بر اساس ترمودینامیک، کلرید سدیم در یک محیط اکسید کننده در حضور حتی غلظت کمی از گوگرد ناپایدار است. شکل‌گیری این نمک در شرایط کاری توربین گازی و دمای بالا به صورت واکنش زیر می‌باشد [۳۵، ۳۷].



خوردگی داغ نوع I و یا خوردگی داغ دمای بالا که از سال ۱۹۵۰ میلادی شناخته شده است، در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۵۰°C و در حضور نمک فلزهای قلیایی و یا ترکیب آن‌ها رخ می‌دهد. ناخالصی‌های دیگر موجود در سوخت و یا در هوا مثل وانادیوم، فسفر، سرب و کلریدها می‌توانند با سدیم سولفات ترکیب شده و مخلوطی از نمک‌ها با درجه ذوب پایین‌تر را شکل دهند. بنابراین سطح فلز در معرض طیف وسیعی از حملات قرار خواهد گرفت که سبب وقوع این نوع از خوردگی و کاهش عمر مفید قطعه خواهد شد [۳۷]. وقوع شکست پره‌های توربین گازی در این مرحله از خوردگی شامل ۴ مرحله به قرار زیر می‌باشد [۳۶]:

(۱) در مرحله اول، بر روی سطح برآمدگی‌های کوچکی به همراه شکست‌های موضعی پوسته اکسیدی محافظ در برخی مناطق ایجاد می‌گردد. در این مرحله هیچگونه افت خواص مکانیکی و تخلیه کروم از فلز پایه اتفاق نمی‌افتد.

^۱ High Temperature Hot Corrosion

^۲ Low Temperature Hot Corrosion

۲) برآمدگی‌های روی سطح بیشتر شده و شکسته شدن لایه اکسیدی ادامه می‌یابد. در این مرحله تخلیه شدن کروم از فلز پایه شروع می‌شود ولی خواص مکانیکی خیلی دستخوش تغییر واقع نمی‌شود.

۳) اکسیداسیون فلز پایه با شدت اتفاق افتاده و لایه‌های زیرین فلز پایه نیز تحت تأثیر اکسیداسیون و تخلیه شدن کروم قرار می‌گیرد. در این مرحله خواص مکانیکی افت شدید پیدا کرده و پره توربین باید از سرویس خارج شود. وقوع مرحله ۴ اکسیداسیون با شدت بیشتری ادامه می‌یابد و برای پیشرفت این مرحله نیازی به حضور سدیم نمی‌باشد.

۴) در این مرحله به علت افت شدید خواص مکانیکی شکست ناگهانی اتفاق می‌افتد.

در ظاهر ماکروسکوپی HTHC موارد زیادی توسط لایه برداری شدید از فلز و تغییر رنگ قابل توجه مشخص است (رنگ متمایل به سبز، نتیجه تشکیل NiO می‌باشد) که نمایانگر اینست در این منطقه حملات زیادی رخ داده است.

خوردگی داغ نوع II در محدوده دمایی 650°C – 800°C رخ می‌دهد. این نوع از خوردگی در اثر شکل‌گیری ترکیب یوتکتیک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ با دمای ذوب 540°C ایجاد می‌گردد. برای سوپر آلیاژهای پایه نیکل شکل‌گیری ترکیب یوتکتیک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ ، به عنوان عامل خوردگی داغ نوع II پیشنهاد شده است. بر خلاف خوردگی نوع I، در این نوع خوردگی هیچگونه تخلیه کروم و سولفیداسیون مشاهده نشده است [۳۶].

۲-۷- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS)

در سیستم‌های الکتروشیمیایی، روش EIS به عنوان وسیله‌ای قدرتمند در مطالعه خوردگی (تعیین سرعت خوردگی، بررسی لایه روئین، عملکرد بازدارنده‌ها، تعیین مکانیزم واکنش و...)، ارزیابی پوشش‌ها، آبکاری الکتریکی، سرامیک‌ها (تعیین خصوصیات سرامیک، تعیین ضخامت و...) روزبه‌روز مهم‌تر می‌شود.

^۱ Electrochemical Impedance Spectroscopy

واربورگ^۱ اولین کسی بود که مفهوم امپدانس را به سیستم‌های الکتروشیمیایی توسعه داد [۳۹]. مانسفلد^۲ و کندیگ^۳ اولین کسانی بودند که اصطلاح طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را در مقاله خود بکار بردند [۴۰].

واربورگ مفهوم امپدانس را در سیستم‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار داد. وی در سال ۱۸۹۹ یک مقاله تئوری را ارائه کرد که ارتباط امپدانس برای فرآیند نفوذ^۴ را بیان می‌نمود و هنوز هم به نام او نامگذاری شده است. از سال ۱۹۶۰ به بعد استفاده از اسپکترومتری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با پیشرفت تجهیزات و نرم افزارهای مرتبط بسیار سریع گسترش یافت و در حال حاضر یکی از ابزار قدرتمند در بررسی محافظت از خوردگی پوشش‌ها می‌باشد.

در زیر به برخی از مزایای EIS اشاره شده است [۴۱]:

(۱) چون قطبش اعمالی به اندازه کافی پایین است در نتیجه یک روش غیرمخرب است،

(۲) تجزیه و تحلیل داده‌ها در آن آسان است،

(۳) راه سریع و آسان برای اندازه‌گیری پتانسیواستات و تجزیه و تحلیل پاسخ فرکانس،

(۴) کسب سریع اطلاعات،

(۵) صحت و دقت اندازه‌گیری بالا،

(۶) مهمترین مزیت EIS نسبت به روش DC این است که در آن از یک مدل کاملاً الکتریکی برای

پدیده الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. فصل مشترک یک الکتروود که متحمل واکنش شیمیایی

می‌شود، مشابه یک مدار الکتریکی است که شامل ترکیب خاصی از مقاومت‌ها و خازن‌ها می‌باشد.

^۱ Warburg

^۲ F. Mansfeld

^۳ M. W. Kendig

^۴ Diffusion

با استفاده از این تشابه می‌توان با برقراری تئوری مدار AC سیستم الکتروشمی را به صورت مدار معادل آن تشخیص داد و بررسی کرد.

همچنین از معایب این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۴۱]:

(۱) مشکل پیدا کردن یک مدار الکتریکی مناسب برای نشان دادن سیستم الکتروشمیایی آزمایش سخت است

(۲) تغییر داده کمی به منظور تعیین پارامترهای الکتریکی مربوط که نتیجه درک یک سیستم الکتروشمیایی است

امپدانس به معنی مقاومت و مانع است. امپدانس مخالف سیستم به حالت اغتشاش از حالت پایدار را نشان می‌دهد و به طور کلی با استفاده از یک سیگنال تحریک کوچک اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری امپدانس و اندازه‌گیری اغتشاش معمولاً از ولتاژ متناوب استفاده شده و بازخورد جریان سیستم اندازه‌گیری می‌شود. سیگنال اعمالی بطور طبیعی شامل یک پتانسیل DC به همراه اغتشاش سینوسی E_t می‌باشد که بصورت زیر تعریف می‌شود [۴۲]:

$$E_t = E_0 \sin \omega t \quad \text{رابطه ۲-۲}$$

که E_0 دامنه و ω فرکانس زاویه‌ای می‌باشد.

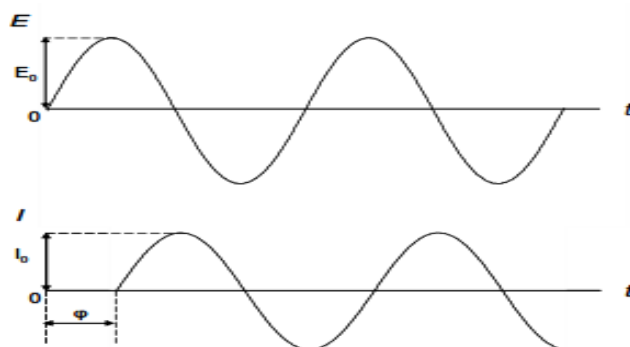
$$\Omega = 2\pi f \quad \text{رابطه ۳-۲}$$

برای یک سیستم خطی زمان ثابت^۱ (LTI)، سیستم جریان سینوسی برگشتی به شکل زیر است:

$$I_t = I_0 \sin (\omega t + \varphi) \quad \text{رابطه ۴-۲}$$

^۱ linear time-invariant

با دامنه I_0 و اختلاف فاز φ_0 رابطه بین E_t و I_t در شکل ۲-۲۶ نشان داده شده است.

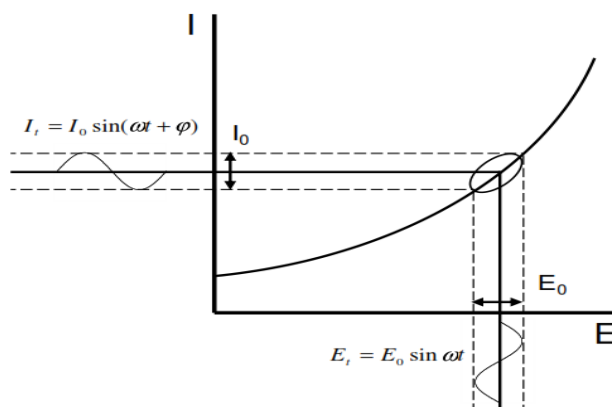


شکل ۲-۲۶: نمودار ولتاژ ورودی E و جریان خروجی I با اختلاف فاز φ [42]

در واقع، سیستم‌های الکتروشمیایی نه به صورت خطی و نه به صورت مستقل از زمان می‌باشند. به هر حال تحت شرایط تعریف شده، بسیاری از سیستم‌ها با تقریب مناسبی به صورت LTI رفتار می‌کنند. این شرایط عبارتند از:

- تغییرات سیستم با زمان خیلی آهسته می‌باشند. در واقع، سیستم را می‌توان مستقل از زمان دانست.

- سیگنال‌های ورودی و خروجی دارای تغییرات کم در اطراف "نقطه تنظیم خاص" می‌باشند. رابطه بین سیگنال‌های ورودی و خروجی را می‌توان خطی فرض نمود. شرایط در شکل ۲-۲۷ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲۷: تقریب رابطه خطی بین I - E با استفاده از اغتشاش در پتانسیل کم در یک سیستم غیر خطی [42]

امپدانس (Z) در جریان متناوب (AC) معادل مقاومت الکتریکی در جریان پیوسته (DC) می باشد و می توان آن را به صورت زیر بیان نمود [۴۲]:

$$Z(\omega) = E_t / I_t \quad \text{رابطه ۵-۲}$$

$Z(\omega)$ نسبت مرتبط به فرکانس اغتشاش در پاسخ می باشد.

چون هم اندازه و هم فاز جریان پاسخ در محاسبه امپدانس بکار می روند، در اینجا معرفی مقادیر مختلط با مقدار موهومی j لازم است [۴۳]:

$$j^2 = -1 \quad \text{رابطه ۶-۲}$$

مقدار امپدانس را می توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$Z(\omega) \equiv \frac{E_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) = Z' + jZ'' \quad \text{رابطه ۷-۲}$$

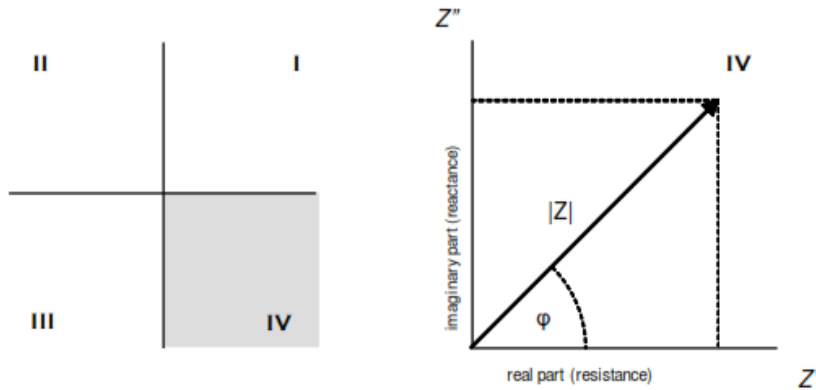
$$\varphi \equiv \text{Arctg} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad \text{رابطه ۸-۲}$$

$$|Z| \equiv \sqrt{(Z')^2} + \sqrt{(Z'')^2} \quad \text{رابطه ۹-۲}$$

این معادله بیان می کند که امپدانس Z در فرکانس ω به صورت یک بردار در صفحه موهومی با بزرگی $|Z|$ و زاویه φ بین Z و محور واقعی Z' است. این بردارها را می توان در صفحه مختلط رسم کرد. در چنین ترسیماتی مقدار واقعی امپدانس (مقاومت) با Z' نشان داده می شود در حالی که مقدار موهومی Z'' واکنش با Z'' مشخص می شود. باید توجه داشت که در سیستم های پوشش فلزات، اغلب نتایج در ربع

¹ Imaginary

چهارم قرار می‌گیرد. بنابراین Z'' با محور منفی موهومی نشان داده می‌شود [42]. این موضوع را در شکل ۲-۲۸ می‌توان دید.



شکل ۲-۲۸: سمت چپ) چهار ناحیه سیستم کارتیزین و سمت راست) امپدانس با استفاده از بردار در ربع چهارم صفحه مختلط [44]

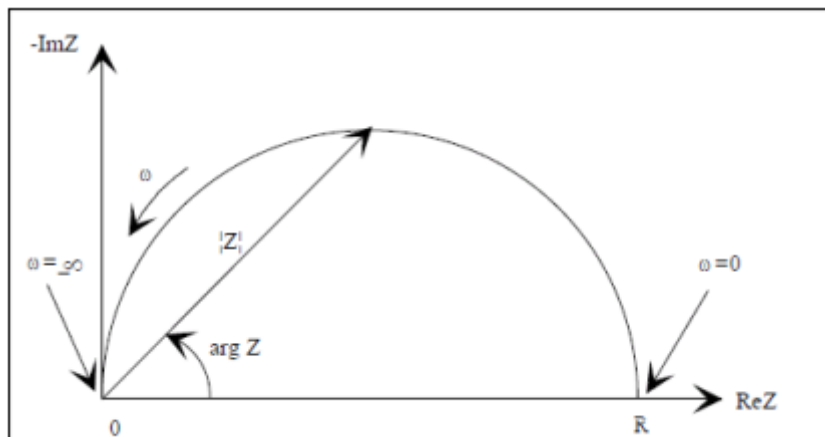
با توجه به این که امپدانس وابسته به فرکانس است، معمولاً مقدار Z در یک محدوده وسیع فرکانسی اندازه‌گیری می‌شود. بردارهای امپدانس اندازه‌گیری شده در فرکانس‌های مختلف در این صفحه توسط نقاط انتهایی آنها ترسیم می‌شوند. این نمودار از $Z(\omega)$ در صفحه مختلط رسم شده و منحنی نایکوئیست^۱ بدست می‌آید. همچنین ممکن است مازول امپدانس و زاویه فاز بر اساس فرکانس ترسیم شوند که این نتایج را در نمودار بُد^۲ می‌توان داشت [۴۲].

همانطور که در شکل ۲-۲۹ نشان داده شده است، قسمت راست نشان‌دهنده داده‌های فرکانس پایین است و قسمت چپ نشان‌دهنده داده‌های فرکانس بالاست. یعنی از چپ به راست، فرکانس کاهش یافته است. میزان امپدانس در نمودار نایکوئیست به صورت نمودار Z نشان داده می‌شود. زاویه بین $|Z|$ و محور ایکس‌ها زاویه تغییر فاز^۳ نام دارد و با ϕ نشان داده می‌شود (گاهی هم $\text{Arg } Z$) [۴۱].

^۱ Nyquist plot

^۲ Bode plot

^۳ Phase Angle



شکل ۲-۲۹: نمودار نایکوئیست با بردار امپدانس [42]

۲-۷-۱ آنالیز داده ها

عموما داده‌های امپدانس را به دو صورت تقریب بنیادی^۱ و تقریب وابسته به پدیده شناسی^۲ می‌توان پردازش نمود. داده‌های امپدانس عموماً با روش تقریب وابسته به پدیده شناسی، آنالیز می‌شوند. به جای شروع کردن با مدل فیزیکی، داده‌های EIS با مدارات معادل الکتریکی، تقریب زده می‌شود. این مدارها شامل اجزای الکتریکی از قبیل مقاومت و خازن بوده که دارای شرایط امپدانس مشابه با داده‌های اندازه‌گیری شده هستند.

یک مدار معادل فیزیکی با بیشترین احتمال^۳ MPEC با راهنمایی‌های زیر بوجود می‌آید [۴۴]:

- می‌توان با مدار معادل که از نتایج بررسی دیگران حاصل شده است، شروع کرد.
- برای سیستم‌های ساده، ممکن است اطلاعات از آنالیزگرافیکی نمودارهای باد و نایکوئیست گرفته شود. در این روش از ترکیبی از مقاومت‌ها، خازن‌ها و المان‌های دیگر که هر کدام یک نمودار ویژه را می‌دهند، استفاده می‌شود. در نتیجه، آنالیز شکل منحنی نه تنها یک تقریب از مقادیر تکی اجزا را می‌دهد بلکه نشان می‌دهد آنها چگونه با یکدیگر ترکیب شده اند.

^۱ Fundamental Approach

^۲ Phenomenological Approach

^۳ Most Probable Equivalent Circuit

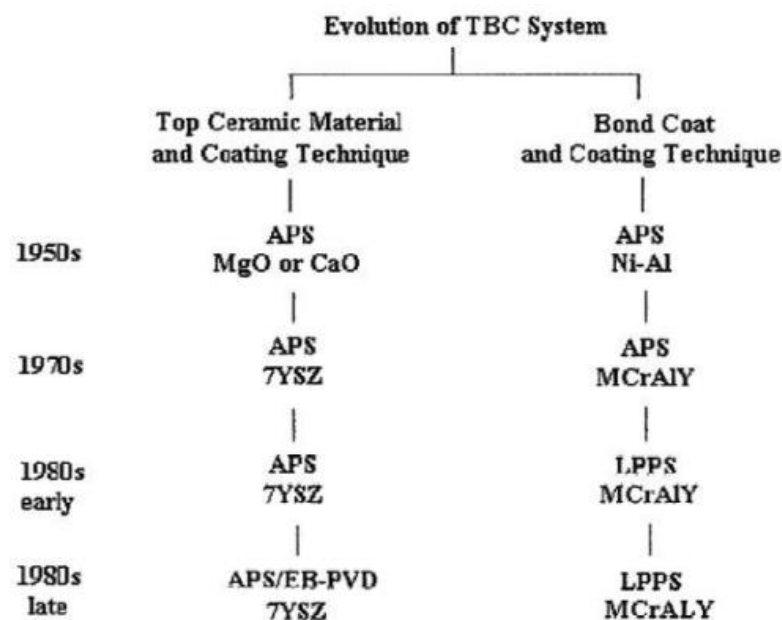
- ساختار سلسله مراتبی المان‌های مختلف در مدار باید مطابق با یک مدل فیزیکی دارای مفهوم باشد.
- هنگامی که داده‌های اندازه‌گیری شده با یک مدار معادل مطابقت داده شد، توزیع خطاها بر روی کل محدوده فرکانسی باید اتفاقی باشد و یک موج سینوسی مشخص را تعقیب نکند. اگر انطباق بطور کامل نباشد، سیستم دارای ثابت زمانی اضافی است و مدار باید گسترش یابد.
- تعداد المان‌ها در مدار باید تا حد امکان کم باشند. افزودن المان‌ها حساسیت در محاسبه بوده و اجازه می‌دهد اندازه‌گیری‌ها بهتر مطابقت داشته باشند. به هر حال مفهوم فیزیکی اینها بعلاوه المان‌ها معمولاً حل نشده هستند. بعنوان یک قانون، ساده‌ترین مدلی که با خطاهای مجاز مطابقت داشته و مفهوم فیزیکی داشته باشد، ارجح‌ترین مدل می‌باشد.
- بعد از داشتن یک مدار مشخص می‌توان امیدانس در فرکانس‌های صفر و بی‌نهایت هرترز را چک کرد. مقادیر محاسبه‌شده برای المان‌های یک مدار باید با زمان به صورت سیستماتیک تغییر کند که بتوان برای تغییرات منطبق داشت.

۲-۸- مروری بر مطالعات انجام شده

پوشش‌های مقاوم در دمای بالا اولین بار در سال ۱۹۱۱ و به منظور بهبود رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ سوپر آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا مطرح شدند. ایده استفاده از لایه سرامیکی عایق حرارتی نازک روی سطح فلز جهت کاهش دمای سوپرآلیاژها اولین بار به واسطه NASA و US Air Force در اواخر دهه ۱۹۵۰ ایجاد شد [۳۹،۴۵]. پوشش‌های سد حرارتی بیشتر در پنج دهه اخیر توسعه یافته اند. همان‌طور که در شکل ۲-۳۰ مشاهده می‌شود، تکامل سیستم‌های TBC با ایجاد مواد سرامیک بالایی، مواد پوشش میانی و نیز فرآیندهای رسوب‌دهی لایه بالایی و میانی همراه شده است.

از سال ۱۹۷۰ میلادی توسعه بر روی پوشش‌های نفوذی شامل تغییر پوشش آلومینیوم با پلاتین، کروم و سیلیکون صورت پذیرفت. از سال ۱۹۹۰ میلادی پوشش‌های آلومینیوم برای لایه هدایت برخی از پوشش‌های سد حرارتی شناسایی شدند [۷].

اغلب پوشش‌های TBC بر پایه زیرکونیا (ZrO_2) می‌باشند که با افزودن ترکیباتی مثل ایتریا (Y_2O_3) پایدار می‌گردند. پوشش ZrO_2 دارای هدایت حرارتی کم و ضریب انبساط حرارتی بالا می‌باشد و افزودن Y_2O_3 به آن موجب ایجاد مقاومت بیشتر در برابر شرایط سیکل حرارتی می‌گردد [۴۶]. با استفاده از این پوشش‌ها و با توجه به خاصیت هدایت حرارتی کم آن‌ها راندمان توربین‌های گازی افزایش می‌یابد زیرا با حضور این پوشش‌ها دمای فلز پایه تا $180^\circ C$ کاهش پیدا می‌کند [۷، ۴۷] و در نتیجه امکان افزایش دمای کاری توربین فراهم می‌شود. در حال حاضر تحقیقات برای توسعه این‌گونه پوشش‌ها و همچنین بکارگیری نوع دیگری از پوشش‌های فلزی که به‌عنوان لایه bond coat بین فلز پایه و پوشش سرامیکی قرار می‌گیرند، در حال گسترش می‌باشد [۲].



شکل ۲-۳۰: تکامل سیستم‌های پوشش‌های سد حرارتی [2]

سیستم‌های اولیه پوشش سد حرارتی شامل سرامیک ZrO_2 پایدار شده با ۲۲wt MgO یا کاملاً پایدار شده با CaO بودند و لایه میانی فلزی Ni-Al یا NiCr پلاسما اسپری شده بودند که این TBCs روی دیواره‌های محفظه احتراق برای محافظت آن، افزایش مقاومت به اکسیداسیون و افزایش ظرفیت حرارتی اجزاء به کار برده شد. علاوه بر این با وجود افزایش دمای کاری توربین، ZrO_2 پایدار شده با MgO به واسطه عدم پایداری کریستالوگرافی در دمای بالای $954^\circ C$ نامناسب بود. بیشینه دمای کاری پوشش زیرکونیا پایدار شده با MgO به روش پلاسما اسپری در حدود $982^\circ C$ می‌باشد، بنابراین زیرکونیا جزئی پایدار شده ۸ wt. Y_2O_3 جهت جایگزینی معرفی شد [۳،۴۶]. در اواسط دهه ۷۰ میلادی، 8YSZ برای کاربرد روی مقاطع ایرودینامیکی توربین ایجاد شدند و کارایی موتور به طور ویژه ای افزایش یافت. استفاده از پوشش 8YSZ در محفظه‌های احتراق، سبب بهبود چهار برابری در دوام پوشش‌های TBC شد [۱۸،۴۶]. در سال ۱۹۸۷ استفاده از تکنولوژی رسوب‌دهی از فاز بخار توسط پرتو الکترونی (EB-PVD)^۱ برای رسوب دادن لایه MCrAlY فلزی بعد از ۲۰ سال به صورت صنعتی اجرا شد [۷]. سیستم TBC با لایه سرامیکی 8YSZ رسوب داده شده توسط EB-PVD و پوشش میانی NiCoCrAlY ترسیب داده شده به واسطه پاشش پلاسمایی در فشار پایین (LPPS)^۲ تقریباً سه برابر توسعه در عمر پره‌های توربین ایجاد نمود [۴۸]. ماتسوموتو و همکاران [۴۹] هدایت حرارتی پایین و پایداری دمای بالا پوشش $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ را با استفاده از روش EB-PVD مورد مطالعه و ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که اکسید لاتانیوم اثر مهمی در کاهش فشردگی سازی YSZ دارد. پوششی که آنها ایجاد کردند، نشان دهنده هدایت حرارتی بسیار پایین و همچنین مقاومت بالا به پختن را دارا است.

در تحقیق دیگر، آلسیو فوساتی و همکاران [۵۰] پوشش‌های NiCoCrAlY با روش اسپری HVOF را بر روی سوپرآلیاژ پوشش دادند و به بررسی مقاومت اکسیداسیون ایزوترمال آن پرداختند. آنها دونوع پودر را در تحقیق استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که پوشش‌های باند تولید شده با استفاده از

^۱ Electron Beam Physical Vapor Deposition

^۲ Low Pressure Plasma Spray

پودرهایی با واکنش بالاتر نسبت به اکسیژن باعث افزایش قابل توجه مقاومت اکسیداسیون و چسبندگی در مقایسه با دیگر آنها می شود. یوتا و همکاران [۵۱] به اصلاح فاز و موفولوژی پوشش های MCrAlY توسط فرایند HVOF پرداختند و اثر تابش پرتو الکترون با انرژی بالا را مورد بررسی قرار دادند. شوهای چن و همکارانش [۵۲] یک کامپوزیت سرامیک دوتایی متشکل از $8YSZ / La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ را با تکنیک APS پوشش دادند و میکروساختار و خواص آن را مورد ارزیابی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که دلیل فشار بخار La_2O_3 و CeO_2 کمی تغییر ترکیب داریم که این امر در طول پاشش پلاسما در دمای بالا موثر است اما به دلیل کامپوزیتی بودن لایه، شوک حرارتی و چسبندگی لایه افزایش یافته است.

در تحقیق دیگری محسن سرامی و همکاران [۵۳] به بررسی و آنالیز ریز ساختار کامپوزیت YSZ و YSZ/Al_2O_3 با روش پلاسما اسپری در پوشش سد حرارتی پس از اکسیداسیون دمای بالا پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که APS اگرچه از نظر اقتصادی به صرفه است ولی دارای تخلخل بالاست و سبب نفوذ اکسیژن به باند هدایت می شود که با رشد TGO و اکسیداسیون داخلی لایه NiCrAlY همراه است.

در تحقیق دیگری آقای چن، مارپل و همکاران [۵۴] رفتار رشد لایه TGO در پوشش های سد حرارتی اعمال شده با APS و HVOF را در باند هدایت بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که پوشش سرامیکی حاوی تخلخل و برخی ترک خوردگی ها است. همچنین به علت دمای بالای ذرات سطح در هنگام پاشش پلاسما هوا، اکسیداسیون بسیار زیاد است.

مینگ ون^۱ و همکاران [۲۷] یک لایه ضخیم از YSZ را با استفاده از روش الکتروفوریتیک برای پوشش سد حرارتی پوشش دادند. آنها در این روش از ذرات درشت و کمک پخت استفاده کردند. وجود کمک پخت سبب شد پوشش به دست آمده یکنواخت تر باشد. همچنین آنها از ولتاژ گرادیانی استفاده

^۱ Mingwen Bai

کردند که سبب شد پوشش به دست آمده یکنواخت باشد.

۲-۹- جمع بندی و ارائه برنامه تحقیق

یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در فرایند تولید انرژی، افزایش بازدهی توربین‌های گازی و بهبود خواص دما بالای اجزای مورد استفاده در توربین‌های گازی بوده است. پوشش‌های مقاوم در دمای بالا اولین بار در سال ۱۹۱۱ و به منظور بهبود رفتار اکسیداسیون و خوردگی داغ سوپر آلیاژهای مورد استفاده در دمای بالا مطرح شدند. برای توسعه این پوشش‌ها ابتدا فرایند اصلاح سطح به وسیله فرایندهای نفوذی صورت گرفت. رفتار این پوشش‌ها به پارامترهایی چون ترکیب شیمیایی، زبری سطح، میزان چسبندگی و نوع فرایند پوشش‌دهی بستگی دارد. نیاز به بهبود عملکرد در ابتدای دهه ۷۰ منجر به توسعه پوشش‌های روکشی با گستره وسیع‌تر ترکیب شیمیایی و تنوع در فرایند تولید گردید. این پوشش‌ها که تحت عنوان پوشش‌های MCrAlY شناخته می‌شوند با استفاده از تکنیک‌های پاشش حرارتی بر روی پره‌های توربین گازی اعمال می‌گردد. ادامه پیشرفت‌های بدست آمده در این زمینه منجر به توسعه سیستم پوشش‌های TBC شامل پوشش فلزی MCrAlY و پوشش سرامیکی YSZ گردید. در این سیستم حفاظتی پوشش سرامیکی باعث کاهش دمای زیر لایه به میزان ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد می‌گردد. مهم‌ترین مکانیزم مطرح شده برای تخریب این پوشش‌ها، تخلیه آلومینیوم و کروم موجود در پوشش فلزی و جدا شدن لایه اکسیدی محافظ تحت تأثیر تنش‌های رشد و تنش‌های حرارتی می‌باشد.

هدف از انجام این تحقیق، توسعه پوشش‌های MCrAlY و سد حرارتی بر روی سوپر آلیاژ اینکونل می‌باشد. در مرحله بعد مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها در حضور نمک‌های مذاب مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور ابتدا پوشش‌های MCrAlY با استفاده از فرایند پاشش HVOF بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل اعمال گردید و پس از آن بر روی این پوشش‌ها عملیات حرارتی اعمال شد. جهت اعمال پوشش سرامیکی از فرایند الکتروفور تیک برای رسوب‌نشانی این مواد استفاده شد که متأسفانه به دلیل زینترینگ بسیار سخت YSZ و همچنین عدم چسبندگی پوشش سرامیکی به پوشش فلزی نتیجه مورد

نظر حاصل نشد. برای حصول اهداف تعیین شده در پروژه، با استفاده از تکنیک APS پوشش سرامیکی YSZ بر روی پوشش فلزی MCrAlY به صورت دولایه اعمال شد و لایه Top Coat به صورت کامپوزیتی از ترکیب $YSZ+La_2O_3$ پوشش داده شد و در نهایت مقاومت به خوردگی داغ این پوشش‌ها در حضور نمک های $Na_2SO_4+V_2O_5$ با استفاده از تکنیک تغییرات وزن و امپدانس، با استفاده از نمودارهای نایکوئیست و بُد و تافل مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

فصل ۳ مواد و روش تحقیق

این فصل به طور کلی راجع به معرفی مواد و تجهیزات به کار رفته در این تحقیق، روش انجام آزمایش‌ها، پارامترهای پوشش‌دهی، آنالیز و خواص پوشش‌های انجام شده قبل و پس از پوشش می‌باشد. بنابراین در ابتدا مواد مورد استفاده برای ساخت نمونه‌های آزمایش معرفی می‌گردد. سپس پارامترهای پوشش‌دهی لایه فلزی MCrAlY توسط فرایند HVOF تشریح می‌گردد. برای لایه‌نشانی لایه سرامیکی، فعالیت‌های صورت گرفته در روش الکتروفوریتیک و سپس روش APS تشریح می‌گردد. در پایان پس از توضیح کلی پیرامون آزمون خوردگی داغ، روش‌های بررسی و شناسایی خواص پوشش‌ها معرفی می‌گردند.

۳-۱- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده برای اعمال پوشش

۳-۱-۱ زیرلایه

در این تحقیق نمونه‌های دیسکی شکل با قطر 15mm و ضخامت 2mm از جنس سوپر آلیاژ پایه نیکل IN738LC، به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. تصویر نمونه قبل از پوشش‌دهی در شکل ۳-۱ قابل مشاهده است.



شکل ۳-۱: نمونه سوپر آلیاژ پایه نیکل استفاده شده در این تحقیق

این آلیاژ به وفور در پره توربین گازی کاربرد دارد که در جدول ۳-۱ ترکیب این آلیاژ ارائه شده است.

جدول ۳-۱: ترکیب شیمیایی IN738LC مورد استفاده به عنوان زیر لایه در این تحقیق

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)										جنس زیرلایه	
Ni	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	Nb	C	Trace	
۶۱/۷	۱۵/۵	۸/۵	۳/۵	۳/۵	۲/۶	۱/۸	۱/۶	۰/۹	۰/۱۱	۰/۲۹	IN738LC

۳-۱-۲ پودرهای مورد استفاده در فرایند پوشش دهی

پودرهای استفاده شده در این تحقیق به منظور ایجاد پوشش MCrAlY و TBC عبارتند از:

۱- پودر فلزی CoNiCrAlY ساخت شرکت Sulzer Metco تولید شده با روش اتمیزاسیون گازی با ترکیب و مشخصات ارائه شده در جدول ۳-۲ برای اعمال پوشش فلزی توسط فرایند HVOF مورد استفاده قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر استفاده شده در تصویر نشان داده شده است.

۲- پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا ($ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$) با مشخصه Metco-204B-NS، ساخت شرکت Sulzer Metco، با شکل کروی و اندازه ذرات $45-75\mu m$ به منظور تولید پوشش سرامیکی سد حرارتی با استفاده از پاشش پلاسما در اتمسفر (APS).

۳- پودر لانتانیم اکساید، با مشخصه 289205-50G از شرکت Sigma-Aldrich، به منظور استفاده

در تولید پوشش سرامیکی کامپوزیتی سد حرارتی با استفاده از پاشش پلاسما در اتمسفر (APS).

۴- پودر Fe_2O_3 ساخت شرکت Sigma-Aldrich، به منظور کمک زینتر در پوشش دهی الکتروفوریتیک برای لایه سرامیکی

۵- پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا ($ZrO_2-3wt.\%Y_2O_3$) با مشخصه TZ-3Y-E ساخت شرکت TOSOH ژاپن، برای استفاده در فرایند الکتروفوریتیک

۶- برای ساخت محلول های الکتروفوریتیک از پودر های زیرکونیا پایدار شده با درصدهای متفاوت از ایتریا استفاده شد که خواص متفاوت این پودر ها در جدول ۳-۳ نشان داده شده است.

۷- پودر بنزوئیک اسید ساخت شرکت Merck که مشخصات این پودر در جدول ۳-۴ بیان شده است.

۸- پودر Na_2SO_4 جهت تست خوردگی داغ

۹- پودر V_2O_5 جهت تست خوردگی داغ

جدول ۳-۲: مشخصات پودر فلزی مورد استفاده در این تحقیق.

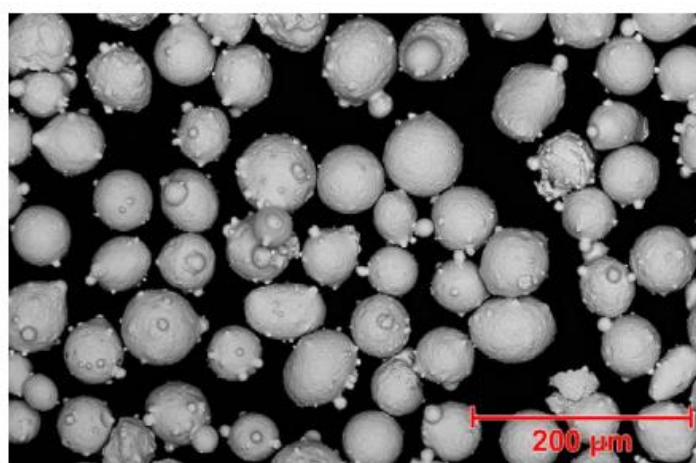
CoNiCrAlY	نوع پودر
(Diamalloy 4700- Sulzer Metco)	مشخصه و شرکت سازنده
$Co-32\%Ni-21\%Cr-8\%Al-0.15\%Y$	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)
$Co-29\%Cr-6\%Al-2\%Si-0.3\%Y$	
$-45+15\mu m$	اندازه ذرات
اتمیزاسیون با گاز خنثی	روش تولید
$7.25 g/cm^3$	چگالی
کروی	شکل پودر
APS-HVOF-LVPS-LPPS-VPS	مورد استفاده پودر

جدول ۳-۳: خواص پودر های زیرکونیا پایدار شده با ایتریا

8YSZ	5YSZ	3YSZ	خصوصیات
پودر	پودر	پودر	شکل ظاهری
7 ± 2	$7/4$	16 ± 3	مساحت سطح ویژه (m^2/g)
$5/9$	$5/85$	$6/05$	چگالی (g/cm^3)
۱۲۵۰	۱۲۵۰	۱۲۵۰	عدد سختی (HV10)
۳۰۰	۱۰۰۰	۱۲۰۰	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)

جدول ۳-۴: خواص بنزوئیک اسید

شکل ظاهری	بلور سفید
چگالی (g/cm^3)	۱/۴۶
دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	۲۱۴/۵
قدرت اسیدی (pKa)	۴/۵۴
جرم مولی g/mol	۱۲۸/۱۲۱



شکل ۳-۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از شکل پودر CoNiCrAlY

۳-۲- اعمال پوشش فلزی

پوشش فلزی CoNiCrAlY منطبق بر پارامترهایی که قابلیت استفاده در پره‌های توربین گازی را دارا باشند، در شرکت پترو سازه میهن (توسط دستگاه پوشش‌دهی HVOF مدل MJP-5000 ساخت شرکت MEC هند) بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل IN738LC اعمال گردید. پارامترهای مورد استفاده جهت پوشش‌دهی در فرایند HVOF در جدول ۳-۵ نشان داده شده است.

جدول ۳-۵: پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش‌دهی پودر CoNiCrAlYSi با استفاده از تکنیک HVOF

تعداد پاس	میزان تغذیه پودر (g/min)	طول نازل (mm)	سرعت جریان نفت سفید (ml/min)	سرعت جریان گاز O_2 (l/min)	سرعت جریان گاز حامل N_2 (l/min)	نوع سوخت	فاصله اسپری (mm)	نوع تفنگ اسپری
۲۰	۶۴	۱۰۰	۳۸۰	۸۵۰	۵/۵	نفت سفید	۳۰۰	MJP-5000



شکل ۳-۴: سیستم پاشش HVOF واقع در شرکت پترو سازه میهن، مورد استفاده در این تحقیق

۳-۲-۱ عملیات حرارتی پوشش‌های فلزی

پس از عملیات پوشش‌دهی لایه فلزی، به منظور رسیدن به ریز ساختار همگن و حصول اطمینان از تطابق خوب پوشش با زمینه، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی نفوذی در دمای بالا تحت اتمسفر خنثی قرار گرفتند [۵۵]. عملیات حرارتی در کوره لوله‌ای گاز آرگون و مطابق سیکل زیر بر روی نمونه‌ها اعمال گردید:

۱. عملیات انحلال (Solution) به مدت ۲ ساعت در دمای 1120°C

۲. عملیات پیر سازی (Aging) ب مدت ۴ ساعت در دمای 845°C



شکل ۳-۴: کوره لوله‌ای همراه با گاز آرگون برای انجام عملیات حرارتی پوشش‌های فلزی

۳-۳- اعمال پوشش سرامیکی از طریق الکتروفوریتیک

۳-۳-۱ تهیه دوغاب مناسب

جهت انجام فرایند لایه‌نشانی خوب در الکتروفوریتیک، قبل از هرچیز نیاز به یک دوغاب پایدار حس می‌شود. برای رسیدن به این مهم باید نسبت بهینه‌ای از پودرها، حلال، پراکنده‌ساز و چسب (در صورت استفاده) را به کار برد. برای ساخت دوغاب، ابتدا حلال ایزوپروپانول را درون یک بشر ۱۰۰ ml ریخته (خواص ایزوپروپانول مورد استفاده در جدول ۳-۶ ذکر شده است)، سپس مقادیر معینی از پودر پایدار کننده بنزوئیک اسید را در حلال حل کرده و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. سپس پودر YSZ به آن اضافه گردید (برای توزین مواد از ترازوی نشان داده شده در شکل ۳-۵ استفاده شده است) و ۴۰ دقیقه مواد هم زده می‌شوند. در صورت استفاده از چسب، سوسپانسیون پایدار ۳۰ دقیقه بیشتر هم زده خواهد شد. برای از بین رفتن کلوخه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه آلتراسونیک انجام می‌شود. پس از آلتراسونیک سوسپانسیون پایدار به دست می‌آید که نمونه‌ای از این سوسپانسیون پایدار در شکل ۳-۶ مشاهده می‌شود. جهت بهبود چسبندگی، نمونه‌های اینکونل سندبلاست شد و سطح الکترودها به وسیله استون چربی‌زدایی شد. پس از این مراحل، پوشش‌دهی با کمک منبع تغذیه بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. در جدول ۳-۷ مقادیر بهینه پودر و حلال را برای ساخت سوسپانسیون پایدار مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۵: تجهیزات به کار رفته: الف) منبع تغذیه ب) دستگاه آلتراسونیک ج) همزن مغناطیسی د) ترازو دیجیتال



شکل ۳-۶: نمونه ای از محلول الف) ناپایدار ب) پایدار

جدول ۳-۶: خصوصیات ایزوپروپانول

شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ
چگالی (۲۰ °C) g/cm^3	۰/۸۷۶
دمای ذوب (°C)	-۸۹
دمای جوش (°C)	۸۲/۶
جرم مولی g/mol	۶۰/۱۰

جدول ۳-۷: درصد وزنی اجزای دوغاب برای پوشش‌دهی الکتروفوریتیک

نوع دوغاب	ایزوپروپانول (ml)	پودر YSZ (g)	۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید (g)	پلی وینیل بوتیرال (g)
دارای چسب	۲۵	۴	۱/۲۵-۳۱/۲۵* (wt%)	۰/۲-۵* (wt%)
بدون چسب	۲۵	۴	۱/۲۵-۳۱/۲۵* (wt%)	-

*بر اساس وزن پودر

۳-۳-۲ فرایند لایه‌نشانی

برای انجام لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، نیاز به یک سیستم متشکل از دوغاب، آند، کاتد، منبع تغذیه و سیم‌های رابط است. نمونه‌های اینکونل به سبب لایه‌نشانی بر روی آن‌ها به قطب منفی دستگاه متصل شد. همچنین برای کاتد از ورقه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن استفاده شد و به قطب مثبت منبع تغذیه متصل شد. این مجموعه در دوغاب تهیه شده قرار می‌گیرد. سپس با اعمال ولتاژ یک میدان الکتریکی

در درون سوسپانسیون شکل می‌گیرد که سبب حرکت ذرات سرامیکی به سوی زیر لایه با بار مخالف می‌شود. لایه‌نشانی ذرات سرامیکی تحت ولتاژ و زمان‌های مختلف بر روی کاتد انجام شد تا شرایط بهینه و ایده‌آل به دست آید.

۳-۳-۳ خشک کردن نمونه‌ها

از مشکلات اصلی روش الکتروفورسیس، بحث ترک خوردن و شکاف در حین خشک کردن نمونه‌ها می‌باشد. برای خشک کردن نمونه‌ها در برخی شرایط پیشنهاد می‌شود که نمونه‌ها در محیط خاص مثل پتاسیم کلراید به آرامی خشک شوند [۵۶]. کاپرونی و همکاران [۵۷] خشک کردن در محیط پتاسیم کلراید را انجام دادند تا خارج شدن فاز مایع ناشی از نیروهای موئینگی از نمونه، تاثیر مخرب بر کیفیت پوشش اعمالی باقی نگذارد. روش دیگر خشک کردن نمونه‌ها در محیط ایزوپروپانول است. در این تحقیق نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی به آرامی از دوغاب خارج شد. سپس در یک بشر که حاوی مقادیر کمی ایزوپروپانول بود، قرار داده شد و بر روی بشر سلیفون پوشانده شد. با گذشت زمان سوراخ‌هایی جهت ورود هوا بر روی سلیفون تعبیه شد تا نمونه‌ها به آرامی در محیط ایزوپروپانول خشک گردند.

۴-۳-۳ پخت و تفجوشی

همانطور که قبلاً بیان شد، در روش الکتروفورسیس لایه رسوب داده شده دارای دانسیته خام است و برای افزایش چسبندگی و استحکام، باید آن را در دمای بالا پخت کرد. برای پوشش چند لایه، می‌توان لایه‌های متوالی را بر روی هم پوشش داد و در یک مرحله آن‌ها را پخت کرد. در تحقیق صورت گرفته، چون پوشش اولیه گرین بود و با فرورودن در دوغاب ثانویه پوشش فرو می‌ریخت، پس از هر مرحله پوشش‌دهی در دمای بالا پخت صورت گرفت و سپس لایه بعدی پوشش داده شد. از مشکلات اصلی در این پروژه این نکته بود که با توجه به دمای زینترینگ بالای YSZ و La_2O_3 از نظر دمای ذوب زیر لایه دچار محدودیت بودیم. زیرا دمای ذوب اینکونل در محدوده دمایی $1230-1375$ °C می‌باشد [۹]. به همین جهت پخت در محدوده‌های دمایی $1200-1350$ °C صورت گرفت که در نتیجه آن زینترینگ

پوشش به خوبی انجام نشد (دمای زینترینگ YSZ و لانتانیوم اکساید بالاتر از 1400°C می باشد) و استحکام و چسبندگی قابل قبولی حاصل نشد. در نتیجه لایه‌های بعدی نیز به خوبی بر روی پوشش اولیه رسوب داده نشد و سبب شد که چسبندگی خوبی فراهم نشود. بدین جهت از کمک زینترهای MgO و Fe_2O_3 بهره بردیم که دمای زینتر تا 1150°C کاهش یافت ولی به دلیل عدم چسبندگی مناسب، لایه بعدی بر روی پوشش اولیه راسب نشد. جهت بهبود چسبندگی از چسب‌های پلی وینیل الکل^۱ PVA و پلی وینیل بوتیرال^۲ PVB استفاده شد که برای پخت نمونه‌ها نیازمند خروج چسب بود. پس نمونه‌ها در دمای 600°C به مدت ۲ ساعت در کوره ماندند تا چسب آن‌ها خارج شود. از کوره شکل ۳-۷ جهت این امر استفاده شد. کوره‌های مورد استفاده در فرایند پخت همان کوره لوله‌ای است که برای عملیات حرارتی نمونه‌ها از آن استفاده شد و در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۷: کوره پیش پخت (paragon industries, L.P.)

۳-۴- اعمال پوشش سرامیکی از طریق APS

به دلیل عدم نتیجه‌گیری در پوشش‌دهی لایه سرامیکی با فرایند الکتروفوریتیک (حتی با افزودن کمک زینتر)، جهت رسیدن به اهداف پایان نامه در این مرحله پوشش‌ها به صورت گرادپانی بر روی لایه سرامیکی با کمک تکنیک APS (مدل METCO 3MB ساخت کشور آمریکا) در پژوهشکده مواد و انرژی

^۱ Polyvinyl alcohol

^۲ Polyvinyl butyral

به انجام رسید. شکل ۳-۹ پوشش دولایه سد حرارتی به همراه ترکیب شیمیایی هر لایه توسط فرایند APS را نشان می‌دهد. شرایط پوشش‌دهی لایه سرامیکی YSZ و $YSZ+La_2O_3$ بر روی پوشش فلزی MCrAlY به کمک تکنیک APS در جدول ۳-۸ ارائه شده است.



شکل ۳-۸: سیستم پاشش APS به کاررفته در پوشش سرامیکی واقع در پژوهشکده مواد و انرژی

10wt.% La₂O₃-90wt.% YSZ
100wt.% YSZ(ZrO₂-8wt.% Y₂O₃)
پوشش فلزی CoNiCrAlYSi
زیرلایه IN738LC

شکل ۳-۹: لایه‌های پوشش گردابانی سد حرارتی اعمال شده بر پوشش فلزی CoNiCrAlYSi.

جدول ۳-۸: پارامترهای مورد استفاده برای فرایند پوشش‌دهی لایه سرامیکی با استفاده از تکنیک APS

نوع تفنگ اسپری	فاصله اسپری (mm)	سرعت جریان گاز حامل آرگون (L/M)	سرعت جریان گاز حامل هیدروژن (L/M)	جریان (آمپر)	ولتاژ (ولت)	گاز آرگون پودر حامل (L/M)	میزان تغذیه پودر (Lbs./Hr.)
3MB-Metco	۸۰	۳۷	۷	۵۰۰	۵۵	۱۴	۲۵

۳-۵- آزمون خوردگی داغ

جهت انجام این آزمون ۴ گرم از پودر Na_2SO_4 به همراه ۱ گرم از پودر V_2O_5 با یکدیگر ترکیب شده، سپس در ۶۰ mL آب مقطر حل گردید و در دمای 70°C بر روی دستگاه همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا محلول اشباع از دو نمک فوق حاصل گردد. دمای ذوب Na_2SO_4 و V_2O_5 مورد استفاده به ترتیب 884°C ، 690°C می باشد. به منظور بررسی و مقایسه خوردگی داغ تعداد چهار نمونه انتخاب گردید و توسط استون عملیات چربی زدایی صورت گرفت. توزین نمونه‌ها بعد از عملیات چربی زدایی با ترازوی دیجیتالی و با دقت $0/1$ میلی گرم انجام پذیرفت. سپس نمونه‌ها تا دمای 150°C پیش گرم شد و محلول نمک روی سطح نمونه‌ها با استفاده از سیستم پاشش، اسپری شد. این موضوع باعث تبخیر آب موجود در محلول نمک و ایجاد لایه بسیار نازک از نمک مورد نظر بر روی سطح نمونه‌ها می‌شود. در هر مرحله به میزان $0/5-0/7 \text{ mg/cm}^2$ از محلول خورنده بر روی نمونه‌ها اسپری شد و تغییرات وزن نمونه‌ها ثبت شد.

سپس نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در کوره تحت دمای 870°C قرار گرفتند و در کوره به صورت آهسته سرد شدند. دمای ذوب ترکیب نمک مورد استفاده 834°C می باشد که به منظور حصول اطمینان از ذوب شدن کامل نمک و وقوع خوردگی داغ این دما 870°C در نظر گرفته شد [۵۸]. پس از اتمام سیکل تغییرات وزن نمونه‌ها ثبت شد و مراحل قبلی آزمایش تکرار شد. در سیکل ۲۰، ۱۰، ۵ یک نمونه جهت بررسی‌های خوردگی و آزمون های EIS از کوره خارج شد و نمونه دیگر تا سیکل ۶۵ تحت عملیات خوردگی داغ قرار گرفت.

۳-۶- ارزیابی خواص پوشش‌ها

به منظور ارزیابی و بررسی رفتار پوشش‌ها از تکنیک‌های آنالیز متنوعی همچون EDAX ، XRD ، FESEM و EIS مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه روش آماده سازی نمونه‌ها به همراه تکنیک‌های آنالیز استفاده شده در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳-۶-۱ مانت کردن^۱

به دلیل کوچک بودن نمونه‌ها، برای بررسی‌های SEM نمونه‌ها باید دارای سطحی صاف و صیقلی باشند و به صورت ثابت در زیر میکروسکوپ قرار بگیرند. همچنین برای بررسی‌های تست EIS نیاز به برقراری اتصال بین الکتروود و نمونه می‌باشد. برای اطمینان از اتصال و همچنین عدم رسوب الکتروولیت بر روی قسمت پشت نمونه و ایجاد خطا، بدین منظور نمونه‌ها مانت می‌شوند. مانت استفاده شده در این پژوهش مانت سرد می‌باشد و بدین صورت انجام می‌شود که پس از توزین رزین^۲ و هاردنر^۳ به نسبت وزنی ۱ به ۱ آنها را به خوبی باهم مخلوط کرده و در قالب مانت که از قبل آن را گریس زده شده و نمونه در وسط آن قرار دارد، می‌ریزیم. جهت بررسی آزمون EIS طوری مانت را در قالب میریزیم که به سطح پوشش نرسد و صرفاً اتصال از پشت نمونه برقرار باشد. شکل ۳-۱۰ نمونه مانت شده برای آزمون EIS را نمایش می‌دهد.



شکل ۳-۱۰: نمونه مانت شده برای آزمون EIS

۳-۶-۲ آزمون EIS^۴

جهت انجام این آزمون از دستگاه و نرم افزار شرکت Ivium (مدل Vertex.One) استفاده شد. برای انجام این آزمون، محلول مورد استفاده در تست خوردگی داغ با ترکیب $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\text{wt}\% \text{V}_2\text{O}_5$ ساخته شد.

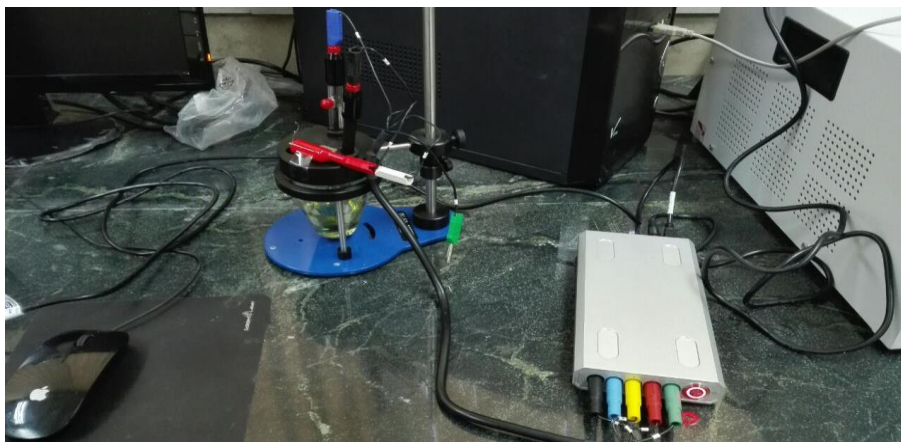
¹ Mounting

² Resin

³ Hardener

⁴ Electrochemical Impedance Spectroscopy

سپس ۴ نمونه اینکونل که تحت آزمون خوردگی داغ به میزان ۵،۲۰،۶۵ سیکل قرار گرفته بودند به همراه یک نمونه خام (بدون تست خوردگی داغ) که از قبل مانت شده بود برای انجام آزمون انتخاب گردیدند، حداقل ۲ ساعت قبل از انجام تست برای ثابت شدن عدد ^۱CPE، به صورت مجزا در محلول قرار گرفتند. این دستگاه ۳ الکترودی است که در یک سل الکتروشیمیایی الکتروود کاری^۲ به نمونه، الکتروود شمارنده^۳ به سلول شمارنده (دارای نوک پلاتینی) و الکتروود مرجع^۴ به سلول مرجع متصل شد. در شکل ۳-۱۱ دستگاه و نحوه اتصالات صحیح قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۳-۱۱: دستگاه تست EIS

برای مطالعه امپدانس با ثابت در نظر گرفتن جریان و تعیین بازه فرکانس اعمالی، نمودارهای بُد و نایکوئیست حاصل گردید. برای یافتن مدار معادل، با توجه به نوع و تعداد پوشش نمونه‌ها و در نظرگیری مقاومت محلول، یک مدار مناسب رسم گردید و در انتها مقاومت تک تک اجزای مدار به دست آمد. همچنین برای بررسی سرعت جریان خوردگی نمودار تافل^۵ برحسب $\log(I)/E$ رسم گردید و با در نظر گرفتن مماس بر خط بر روی جریان شاخه کاندی و آندی، میزان جریان خوردگی محاسبه گردید.

¹ Constant Phase element

² Working electrode

³ Counter electrode

⁴ Reference electrode

⁵ Tafel Plot

۳-۶-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (FESEM)

به منظور بررسی و تحلیل دقیق ریز ساختار، تغییرات فازی، تعیین ضخامت لایه اکسیدی و پدیده پوسته شدن لایه اکسیدی از میکروسکوپ الکترونی با وضوح و بزرگنمایی بالا واقع در پژوهشگاه بوعلی مشهد (مدل mira3 Tescan ساخت کشور جمهوری چک) استفاده گردید، این میکروسکوپ با آشکار ساز الکترون‌های برگشتی و مجهز به سیستم آنالیزی EDS مناسب برای بررسی‌های سطح مقطع و آنالیز فازی در بزرگنمایی‌های بالا می‌باشد. همچنین جهت تعیین ضخامت لایه‌های پوشش از میکروسکوپ الکترونی واقع در دانشگاه علم و صنعت استفاده گردید.

۳-۶-۴ آزمون اشعه ایکس^۲ (XRD)

دستگاه آنالیز پراش اشعه X مدل PHILIPS PW1730 ساخت کشور هلند با لامپ $\text{CuK}\alpha$ و فیلتر نیکلی به منظور انطباق و تعیین ترکیبات و فازهای موجود در ساختار پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. در این رابطه برای تمامی نمونه‌ها از طیف $\text{Cu-K}\alpha$ تحت ولتاژ 40 kV و آمپراژ 80 mA استفاده گردید.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope (SEM)

² X-Ray Diffraction

فصل ۴ بحث و نتایج

در این فصل نتایج به ترتیب آزمایش‌های ذکر شده در فصل قبل به تفصیل مورد بحث، بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. بدین صورت که ابتدا نتایج بدست آمده در مورد تولید پوشش‌های چند لایه و در ادامه رفتار دما بالای پوشش‌های CoNiCrAlY و TBC مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد

۴-۱- شرایط ایده آل زمان و ولتاژ پوشش‌دهی در الکتروفورسیک

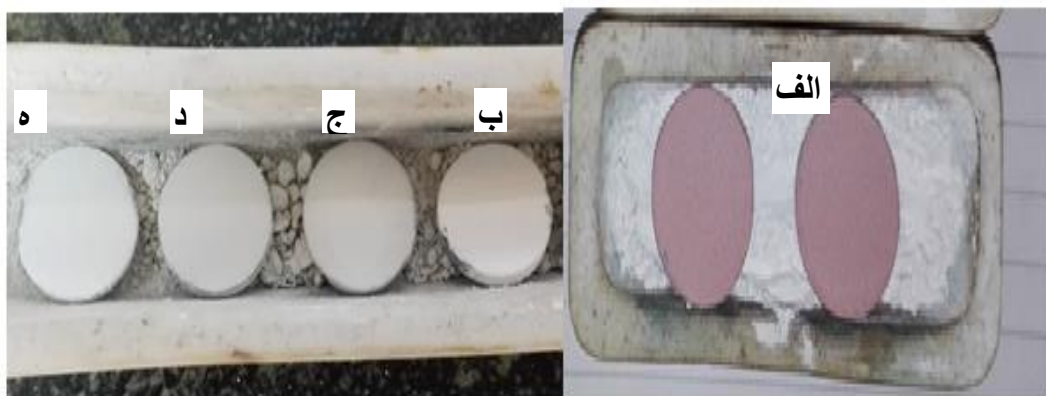
زمان و ولتاژ ایده آل بر اساس کیفیت پوشش اعمال شده، تخلخل ظاهری، عدم خرابی لایه راسب پس از خشک شدن و ضخامت پوشش تعیین می‌شوند. ولتاژ و زمان بهینه فرایند برای لایه‌نشانی یک لایه مجزا از مواد مختلف شامل YSZ, La₂O₃, Lanthanum Zirconate و مخلوطی از مواد فوق به دست آمد. افزایش ولتاژ، سبب افزایش تحرک ذرات شده و در نتیجه سبب کاهش چسبندگی و چگالی پوشش می‌شود و پوشش متخلخل ایجاد می‌کند. همچنین با افزایش زمان پوشش‌دهی و یا ولتاژ، ضخامت لایه راسب نیز افزایش می‌یابد. با کاهش ولتاژ نیز سبب کاهش بازدهی و افزایش زمان پوشش‌دهی می‌شود که نتیجه آن ایجاد پوششی صاف و چگال می‌باشد. جدول ۴-۱ شرایط ایده آل زمان و ولتاژ برای ترکیبات مختلف را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که فاصله کاتد و آنود ۱/۵ سانتی‌متر می‌باشد. در جدول ۴-۲ هم دمای پخت پوشش‌های مناسب ایجاد شده نمایش داده شده است.

جدول ۴-۱: شرایط ایده آل زمان و ولتاژ برای ترکیبات مختلف

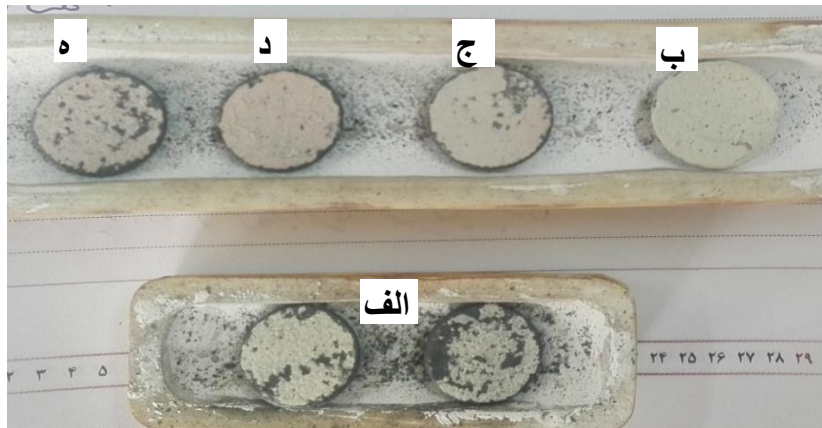
ماده	8YSZ			8YSZ+PV B	YSZ+La ₂ O ₃			La ₂ O ₃			8YSZ+Fe ₂ O ₃			8YSZ+3YSZ		
	ولتاژ(ولت)			ولتاژ(ولت)	ولتاژ(ولت)			ولتاژ(ولت)			ولتاژ(ولت)			ولتاژ(ولت)		
	۳۰	۴۰	۶۰	۵۰	۳۰	۴۰	۳۰	۴۰	۶۰	۳۰	۴۰	۷۰	۴۰	۵۰	۵۵	
۶۰	-	√	√	-	-	-	-	√	√	-	-	√	-	√	√	
۹۰	-	√	√	-	-	-	-	√	√	-	-	√	-	√	√	
۱۲۰	√	√	√	√	-	√	-	√	-	-	√	-	√	√	-	
۱۵۰	√	√	-	√	√	√	√	√	-	√	√	-	√	√	-	
۱۸۰	√	√	-	-	√	√	√	√	-	√	√	-	√	-	-	
۳۰۰	√	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

جدول ۴-۲: شرایط تست دمای پخت ترکیبات مختلف

ماده دمای پخت	8YSZ	YSZ+La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	8YSZ+Fe ₂ O ₃	8YSZ+3YSZ
۱۲۰۰	-	-	-	√	√
۱۲۵۰	-	-	-	√	√
۱۲۸۰	√	-	-	√	√
۱۳۰۰	√	√	-	√	-
۱۳۲۰	√	√	-	√	-



شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌های پوشش یافته پس از الکتروفوریتیک و قبل از پخت الف) 8YSZ+Fe₂O₃ ب) 8YSZ+3YSZ ج) La₂O₃ د) 8YSZ+La₂O₃ ه) 8YSZ



شکل ۴-۲: تصاویر ماکروسکوپی از نمونه‌های پوشش‌یافته پس از پخت (الف) $8YSZ+Fe_2O_3$ (ب) $8YSZ+3YSZ$ (ج) La_2O_3 (د) $8YSZ+La_2O_3$ (ه) $8YSZ$

همانطور که در بخش ۳-۴ بیان شد، به دلیل عدم نتیجه‌گیری در پوشش‌دهی لایه سرامیکی با فرایند الکتروفوریتیک (حتی با افزودن کمک زینتر) که در شکل ۴-۲ دیده می‌شود، جهت رسیدن به اهداف پایان نامه در این مرحله پوشش‌ها به صورت دولایه بر روی لایه فلزی با کمک تکنیک APS در پژوهشکده مواد و انرژی به انجام رسید که ترکیب لایه‌ها در شکل ۳-۹ قابل ملاحظه است. نتایج زیر و تست‌های امپدانس پس از پوشش با تکنیک APS می‌باشد.

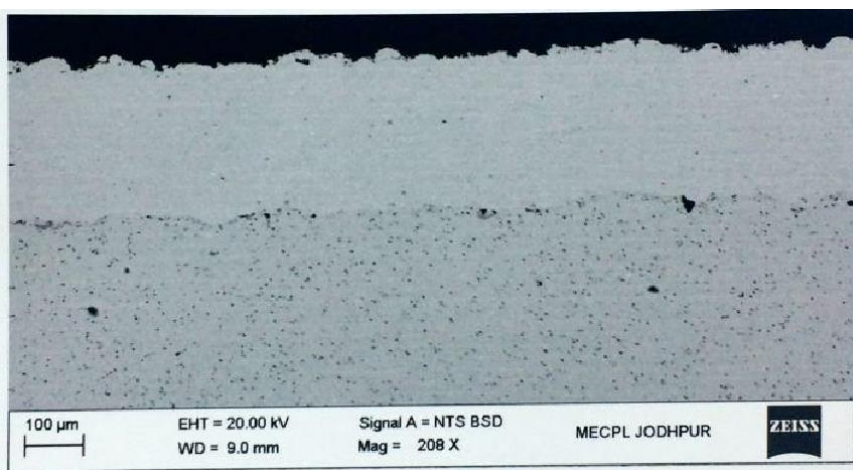
۴-۲-۲- ریز ساختار پوشش‌های $CoNiCrAlY$ گرا دیپانی

برای بررسی آزمون‌های پوشش‌های اعمال شده توسط فرایند HVOF نمونه‌ها جهت بررسی میکروساختار، سختی، چسبندگی پوشش، زبری سطح پوشش، درصد تخلخل و ضخامت پوشش به آزمایشگاه NABL هند ارسال شد که نتایج آن‌ها در جدول ۴-۳ ارائه شده است. همچنین هر تست با شرایط استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفت که شماره استاندارد مربوط به هر تست در زیر آورده شده است:

- | | |
|------------------|-------------------|
| ASTM E384-2011 | • سختی میکروویکرز |
| ASTM E-2109-01 | • درصد تخلخل |
| EN ISO 1463:2003 | • ضخامت پوشش |
| ASTM C633-2013 | • استحکام چسبندگی |

جدول ۴-۱: نتایج آزمون‌های پوشش فلزی اعمال شده با روش HVOF

زبری سطح Ra (μm)	قدرت چسبندگی (MPa)	ضخامت پوشش (μm)	درصد تخلخل (%)	سختی میکروویکرز ۰/۳ HV نیرو ۲/۹۴۲ N
۵/۸۷	۶۳/۵۷	۲۵۰-۲۷۰	کمتر از ۱	۴۸۹/۳

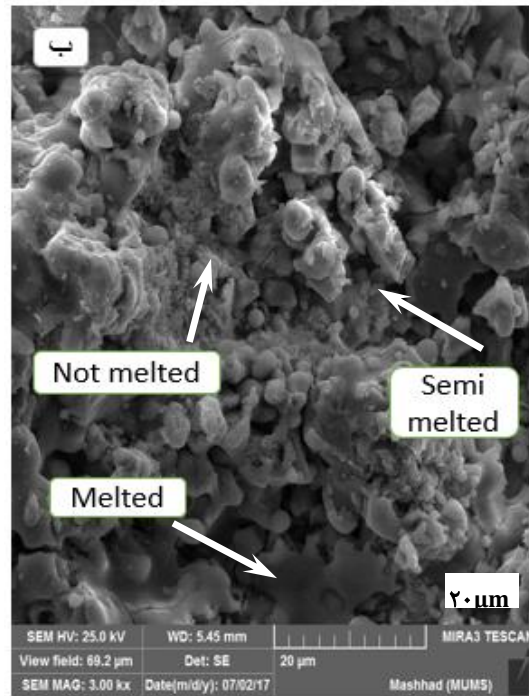
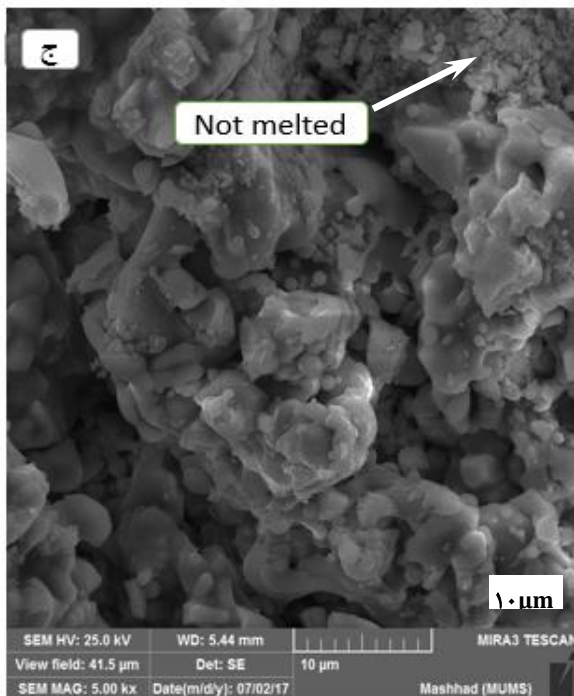
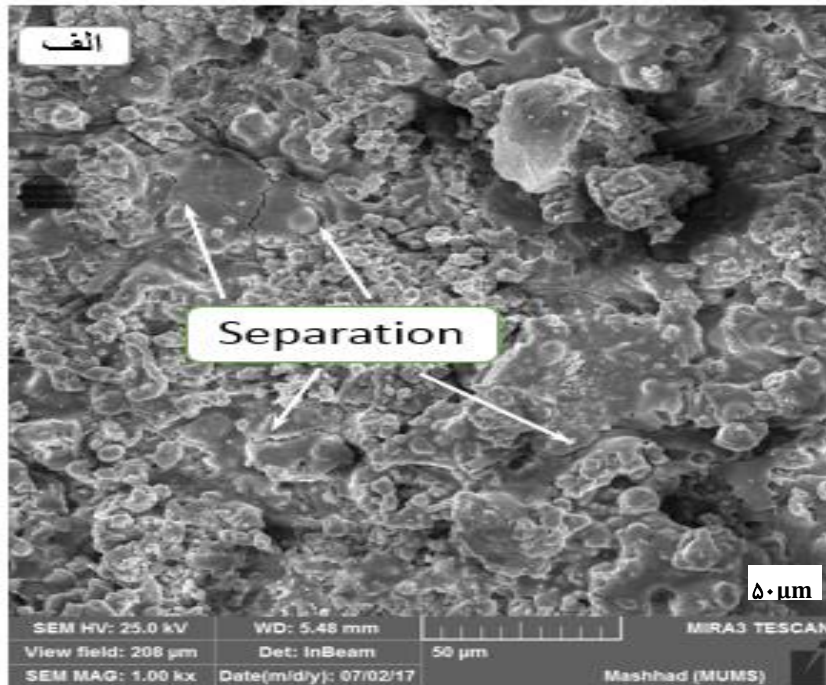


شکل ۴-۳: میکروساختار پوشش فلزی اعمال شده با روش HVOF

پوشش‌های فلزی CoNiCrAlY با ضخامت $250-300 \mu\text{m}$ توسط فرایند HVOF بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل اعمال گردیدند. پوشش‌های اعمالی متراکم بوده و دارای چسبندگی بالا $63/57 \text{MPa}$ بودند که سبب چسبندگی عالی به سطح زیر لایه می‌باشند. زبری سطح این پوشش‌ها $5/87 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در این تحقیق با نتایج پژوهش یوتو و همکاران [۵۱] و وانگ و همکاران [۵۹] که به بررسی خواص پوشش MCrAlY با تکنیک پوشش‌دهی HVOF انجام دادند، مشابهت دارد.

در شکل ۴-۴ ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش سرامیکی اعمال شده با APS ارائه شده است. همانطور که در شکل الف-۴-۴ مشخص شده است نواحی جدا شده در تصویر مشخص است. علت این جدایش به دلیل مورفولوژی ذرات و همچنین به خاطر پاشش حرارتی می‌باشد. زیرا در مرحله پاشش حرارتی، به دلیل پارامترهای پاشش از قبیل زاویه پرتاب ذرات، سرعت نازل، سرعت گاز آرگون و زاویه برخورد ذرات به سطح قرارگیری ذرات بر روی هم متفاوت است. همانطور که در شکل‌های ب-۴-۴ و ج-۴-۴ مشخص است، ذرات به سه صورت در سطح پراکنده شده‌اند: ذرات ذوب شده، نیمه ذوب

شده و ذوب نشده. وجود این نوع ذرات سبب ایجاد تخلخل بر روی پوشش سرامیکی بالایی می‌شود که این امر سبب کاهش دمای پوشش می‌گردد و طول عمر پره توربین گازی را افزایش می‌دهد.



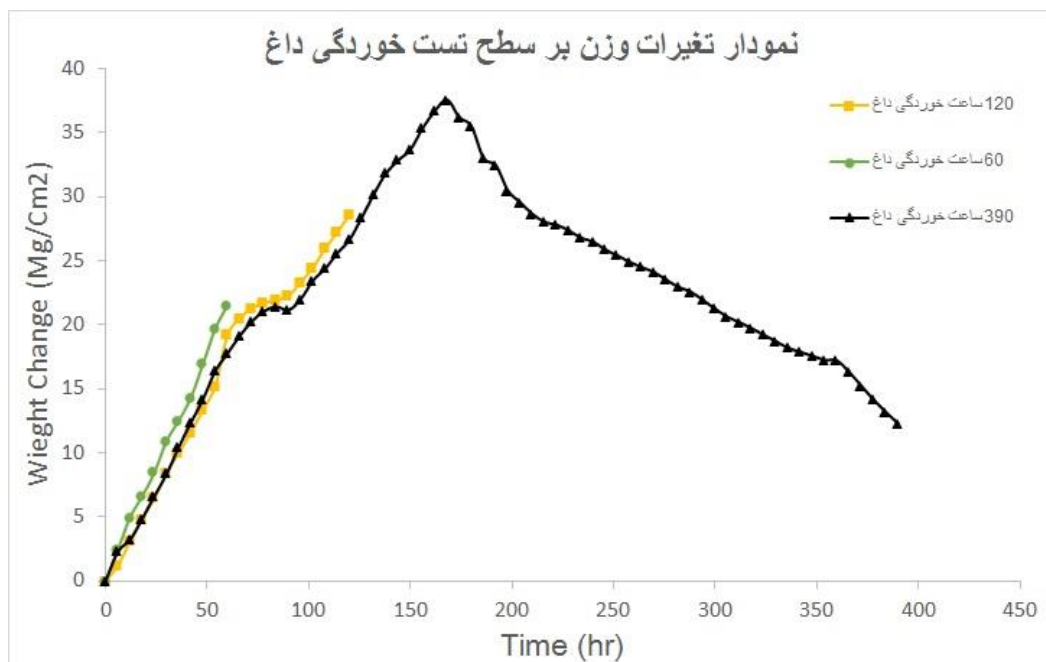
شکل ۴-۴: ریز ساختار پوشش‌های گرا دیانی قبل از سیکل خوردگی الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ ب) بزرگنمایی ۳۰۰۰ ج) بزرگنمایی ۵۰۰۰

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی داغ پوشش‌ها

در این قسمت رفتار خوردگی داغ پوشش‌های فلزی و سرامیکی اعمال شده در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5$ و در دمای 870°C مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و با یکدیگر مقایسه می‌گردند. در پایان مکانیزم تخریب ناشی از خوردگی داغ پوشش‌های فلزی و سرامیکی مورد بحث قرار می‌گیرد.

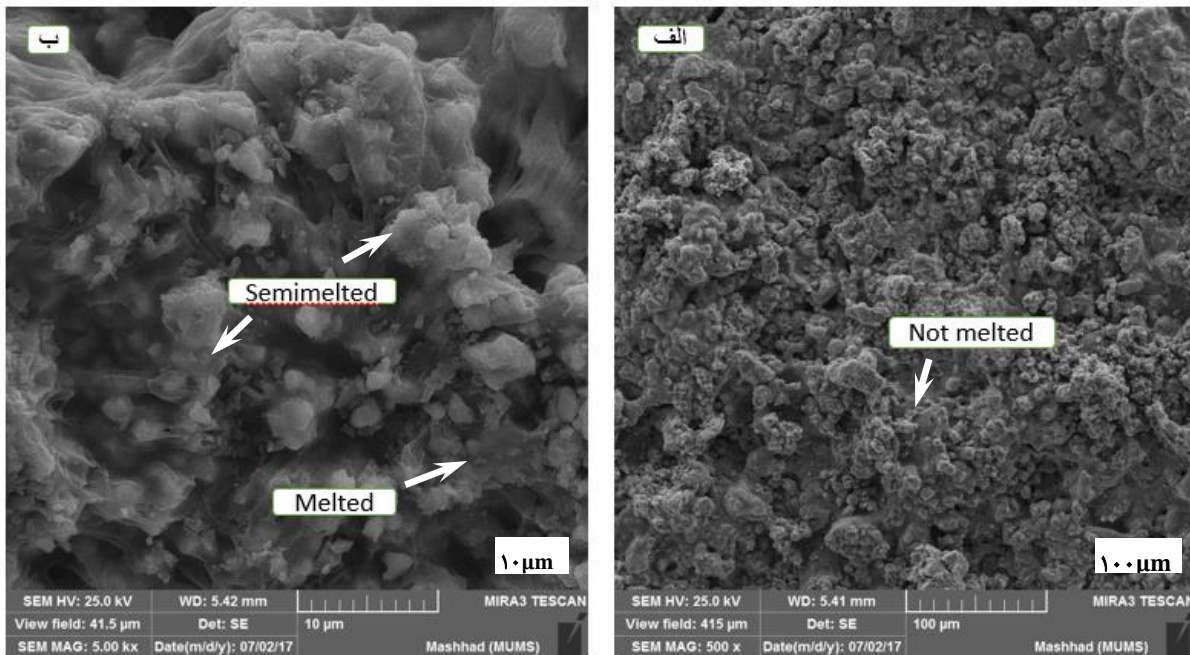
۱-۳-۴ بررسی تغییرات وزن

شکل ۴-۵ نمودار تغییرات وزن پوشش‌های سد حرارتی اعمال شده بر حسب زمان خوردگی را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر مشخص است، در ابتدا نمونه‌ها با افزایش وزن روبرو هستند. این امر را به دو علت می‌توان مرتبط دانست. نخست اکسیداسیون سوپر آلیاژ پایه نیکل که این امر با توجه به نقش حفاظتی پوشش‌های فلزی قابل چشم پوشی است. ثانياً اکسیداسیون فلز سبب تشکیل لایه اکسیدی محافظ شامل اکسیدهای آلومینیوم و کروم در سطح مشترک پوشش فلز/ سرامیک می‌شود.



شکل ۴-۵: منحنی تغییرات وزن پوشش‌های سد حرارتی تحت شرایط خوردگی داغ در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5$ و دمای 870°C .

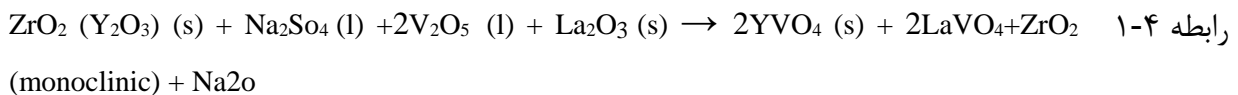
شکل ۴-۶ ریز ساختار سطح پوشش را پس از طی ۶۰ ساعت آزمون خوردگی داغ را نشان می‌دهد.



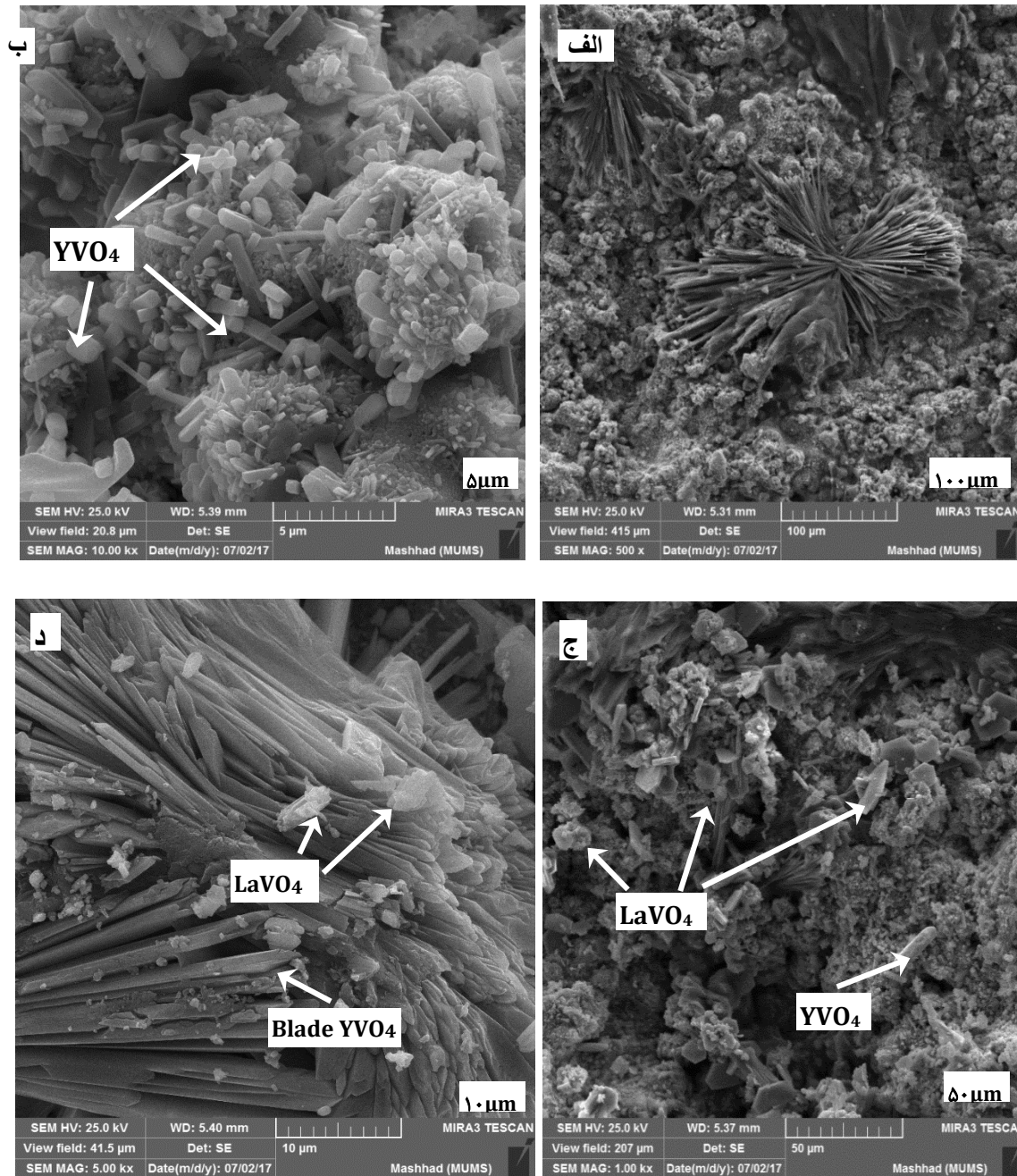
شکل ۴-۶: ریز ساختار پوشش پس از ۶۰ ساعت خوردگی داغ (الف) بزرگنمایی ۵۰۰ (ب) بزرگنمایی ۵۰۰۰

تصاویر فوق با نتایج پژوهش احمدی پیرانی و همکاران [۶۰] که ارزیابی رفتار خوردگی داغ پوشش‌های سریا و YSZ را در حضور نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ بررسی کرده بودند، مشابهت دارد. همچنین گوسیپالاتا و همکاران [۶۱] در تحقیقی که بر روی رفتار خوردگی داغ کامپوزیت $\text{YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با روش اسپری حرارتی انجام داده بودند، به نتایج و تصاویر فوق دست یافته بودند.

پوسته شدن لایه اکسیدی در اثر تنش‌های حرارتی و یا تنش‌های ناشی از رشد لایه اکسیدی، یکی از دلایل تخریب در پوشش‌های سد حرارتی می‌باشد. دیگر عامل تخریب در پوشش‌های YSZ، تخلیه ایتريوم موجود در زیرکونیای پایدار شده می‌باشد. پایدارکننده ایتريا در اثر واکنش با نمک‌های مذاب Na_2SO_4 و V_2O_5 از زیرکونیای پایدار شده خارج شده و با توجه به واکنش زیر فاز YVO_4 تشکیل می‌شود. تخلیه ایتريوم باعث تغییر فاز زیرکونیای تتراگونال و یا مکعبی به زیرکونیای مونوکلینیک می‌شود، تغییرات فازی به وجود آمده در YSZ باعث افزایش حجم (۳-۵٪) و نهایتاً منجر به پوسته شدن و تخریب لایه سرامیکی می‌گردد [۶۲].

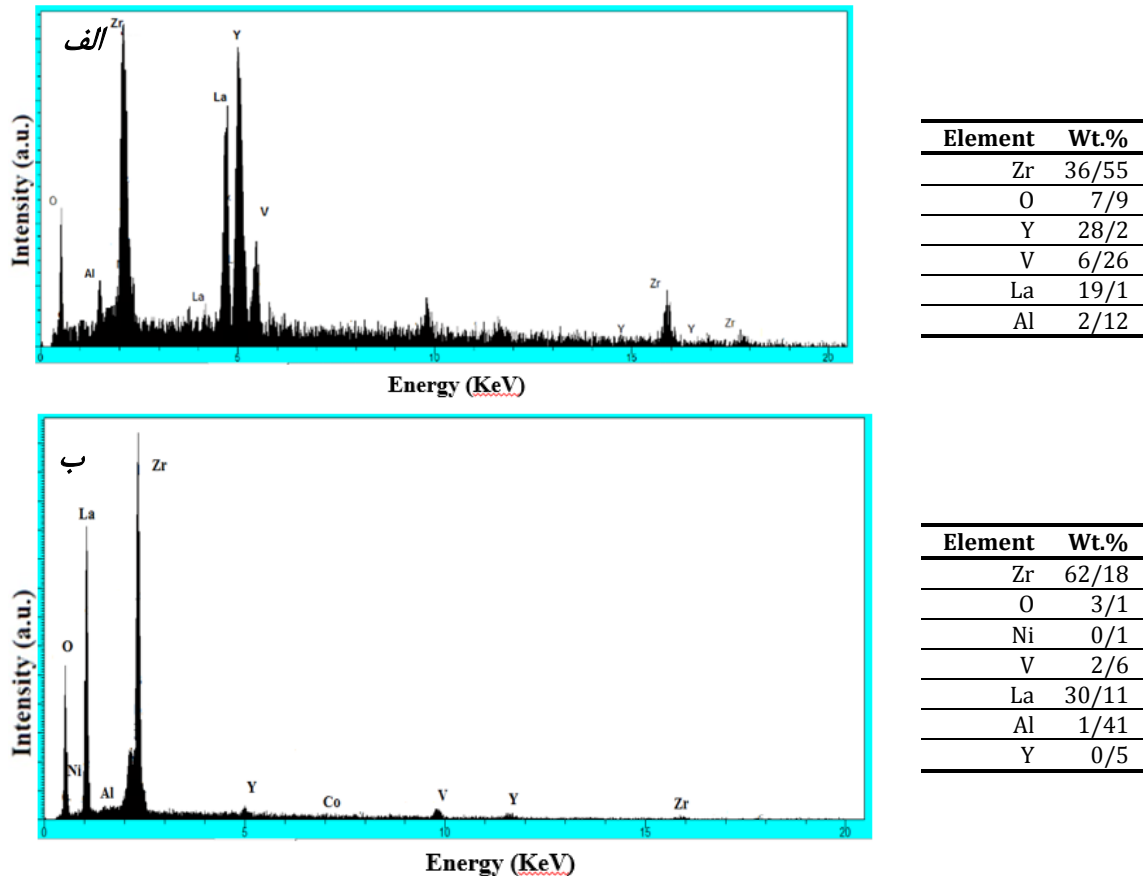


مورفولوژی سطح پوشش‌ها بعد از ۱۲۰ و ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۸۷۰°C در شکل ۷-۴ نمایان است. شکل گیری YVO_4 با مورفولوژی میله ای، بعد از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۷-۴-ب بیانگر واکنش ایتریا با نمک‌های مذاب بر اساس واکنش ۱-۴ می‌باشد. بعد از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ علاوه بر فاز YVO_4 فاز LaVO_4 هم بنا بر واکنش ۱-۴ ناشی از خوردگی داغ تشکیل شده است. فاز مخرب YVO_4 که همراه خود مقادیر زیادی از ایتریوم را دارند، سبب می‌شود که ایتریوم از زیرکونیا پایدار شده خارج گردیده و سرعت خوردگی افزایش یابد [۶۳]. از طرف دیگر وجود لانتانیوم سبب کاهش تغییر فاز تتراگونال می‌شود. این کاهش میزان فاز تتراگونال نمایانگر اینست که La_2O_3 در زمینه حل شده و همانند یک عنصر پایدار کننده زیرکونیا عمل می‌کند. در نتیجه تشکیل فاز LaVO_4 افزایش مقاومت به خوردگی در برابر نمک‌های مذاب برای پوشش حاوی لانتانیوم اکساید را سبب می‌شود [۶۴].

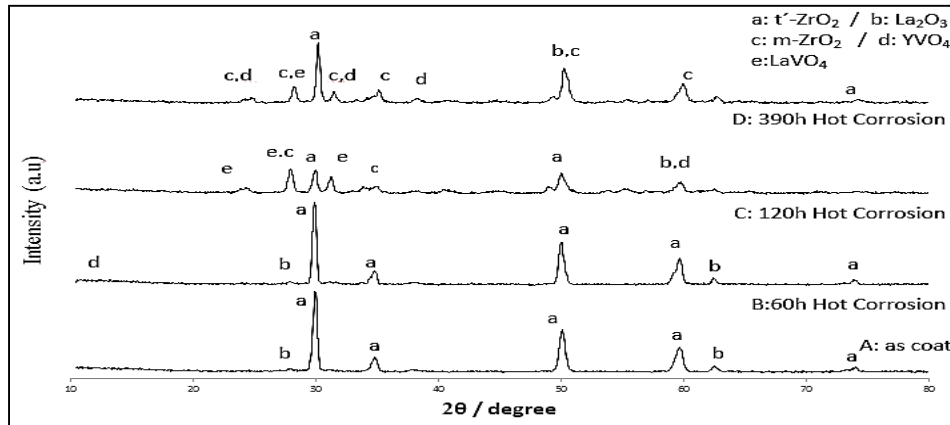


شکل ۴-۷: ریز ساختار پوشش‌ها الف و ب) پس از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ ج و د) پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ

نتایج به دست آمده از آنالیز EDS به همراه درصد عناصر تشکیل دهنده از مورفولوژی میله‌ای پوشش TBC بعد از خوردگی داغ در شکل ۴-۸ ارائه شده است. باتوجه به نتایج بدست آمده در شکل ۴-۸-ب مورفولوژی میله‌ای شامل فاز غنی از وانادیوم و ایتریوم می‌باشد. مقایسه این نتایج با آنالیز پراش اشعه ایکس هم تأیید کننده تشکیل فاز YVO_4 در اثر تخلیه ایتریوم از زیرکونیای پایدار شده می‌باشد [۶۵].



شکل ۴-۸: نتایج آنالیز EDS از مورفولوژی میله ای پس از الف) ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ ب) ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ نتایج آنالیز پراش اشعه X از سطح پوششهای TBC بعد از پوشش دهی و بعد از ۶۰ و ۱۲۰ و ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. بررسی نتایج برای نمونه‌های پوشش شده بیانگر وجود فاز پایدار لانتانیوم اکساید می‌باشد. همچنین کاهش شدت پیک ZrO_2 در این پوشش‌ها در نمودار B و D قابل تشخیص می‌باشد، علاوه بر این واکنش بین اجزای موجود در نمک مذاب و پوشش باعث شکل گیری فازهای جدید $m-ZrO_2$ و $LaVO_4$ و YVO_4 شده است. کاهش شدت پیک $t'-ZrO_2$ و افزایش شدت پیکهای $m-ZrO_2$ و YVO_4 بعد از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ (الگوی پراش D) نشانگر شدت وقوع واکنش ۴-۱ و خارج شدن ایتريوم از زیرکونیای پایدار می‌باشد [۴۸].

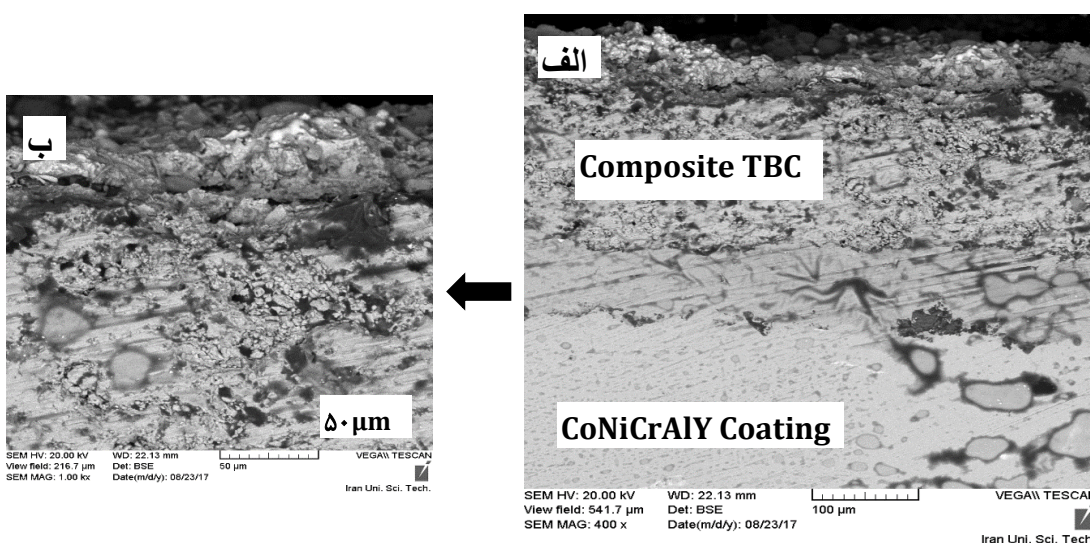


شکل ۴-۹: نتایج پراش اشعه X از سطح پوشش TBC بعد از خوردگی داغ

طول عمر پوششهای TBC تحت تاثیر عواملی چون، اختلاف ضریب انبساط حرارتی سرامیک/ فلز، تنش‌های حرارتی ناشی از گرادیان حرارتی در پوشش سرامیکی، زینتر شدن لایه سرامیکی، تغییرات فازی، سایش و تخریب ناشی از خوردگی و تنش‌های پسماند ناشی از فرایند پوشش‌دهی قرار می‌گیرد [۶۳،۶۶].

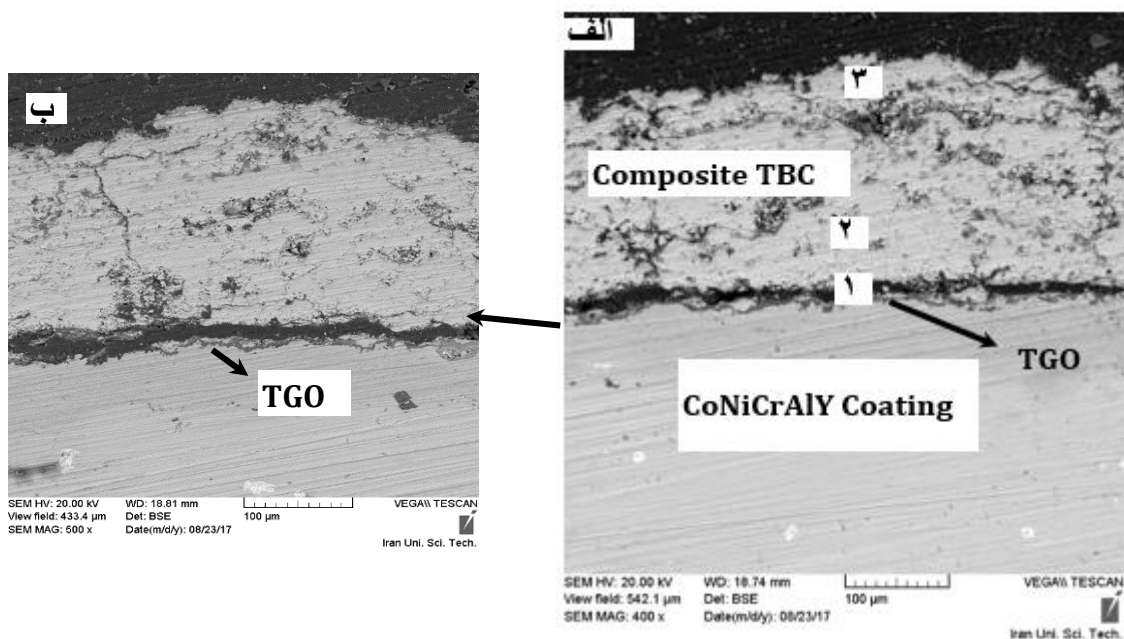
۲-۳-۴ بررسی ریز ساختار سطح مقطع پوشش‌ها

شکل ۴-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوششهای کامپوزیتی سد حرارتی اعمال شده بر روی پوشش‌های فلزی HVOF را بدون ساعت خوردگی داغ نشان می‌دهد.



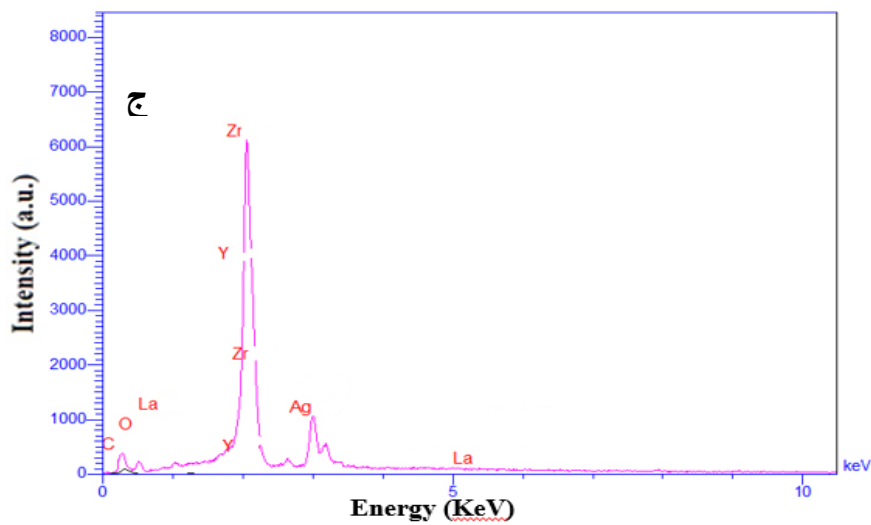
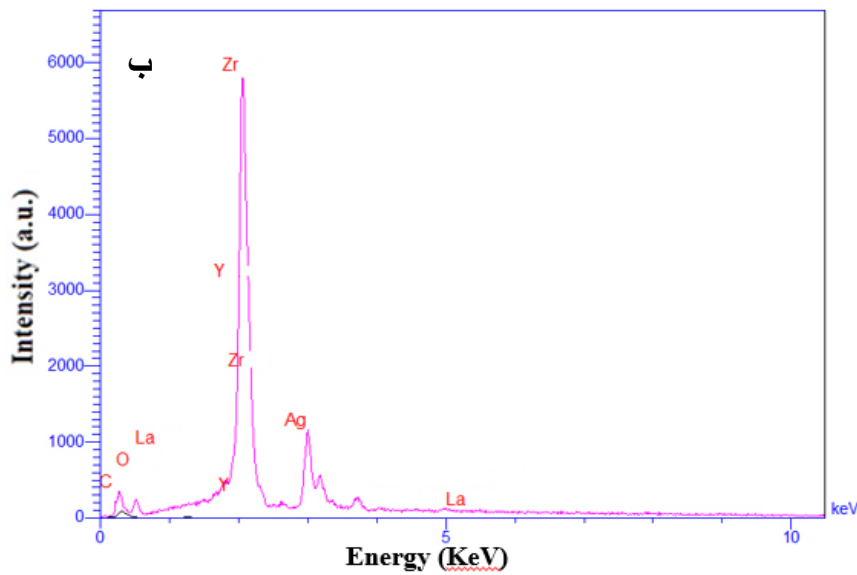
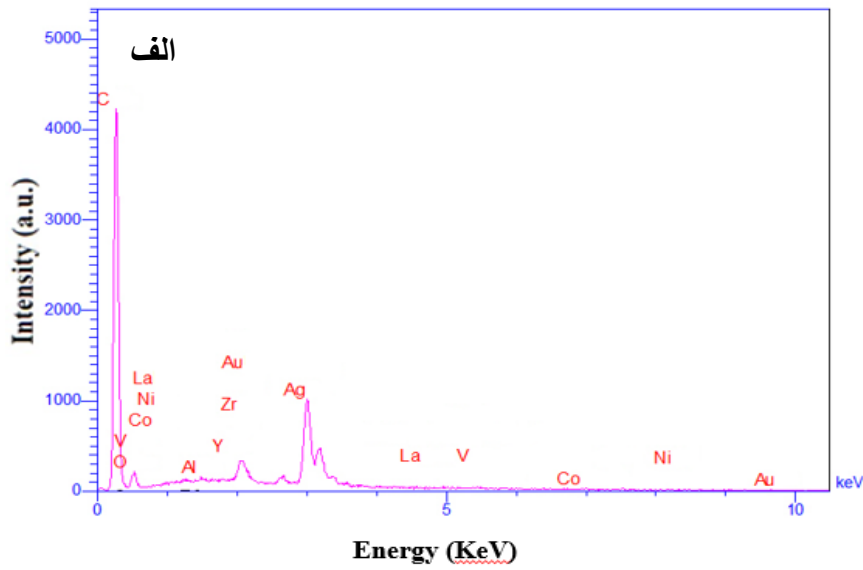
شکل ۴-۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی اعمالی بر روی پوشش کامپوزیتی HVOF بدون طی کردن سیکل حرارتی

بعد از ۶۰ ساعت خوردگی داغ میکرو ترک‌های افقی و عمودی بر روی پوشش کامپوزیتی قابل مشاهده است. همچنین ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی پوشش فلزی کم می‌باشد. افزایش ضخامت لایه اکسیدی باعث افزایش تنش‌های رشد، پوسته شدن لایه اکسیدی و نهایتاً تخریب پوشش TBC می‌گردد. تخلخل‌های موجود در پوشش‌های سرامیکی مکان مناسب برای تجمع نمک‌های مذاب و تمرکز خوردگی داغ و تخلیه ایتريوم محسوب می‌شود.



شکل ۴-۱۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گراذیانی سد حرارتی پس از طی ۶۰ ساعت خوردگی داغ

نتایج آنالیز EDS از لایه‌های شکل ۴-۱۱ بعد از ۶۰ ساعت خوردگی داغ نیز در شکل ۴-۱۲ ارائه شده است. تصاویر مربوط پس از ۶۰ ساعت خوردگی داغ، با نتایج پژوهش لیو چاو و همکاران [۱۶] که به ارزیابی پوشش سد حرارتی در محیط خورنده $25 \text{ wt.}\% \text{ NaCl} - 75 \text{ wt.}\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$ پرداختند، تطابق دارد.

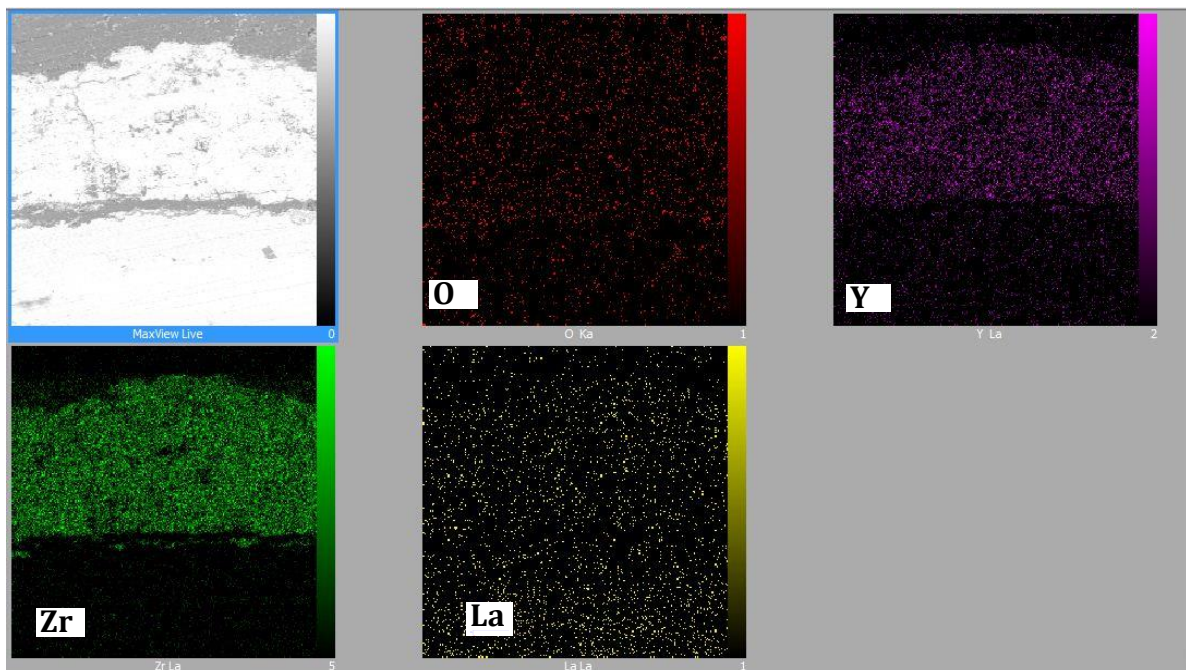


شکل ۴-۱۲: نتایج آنالیز EDS از لایه های مختلف شکل ۴-۱۱ الف) لایه TGO ب) لایه ۲ ج) لایه ۳

مطابق انتظار در لایه های ۲ و ۳ میزان زیرکونیا به دلیل وجود YSZ زیاد است. همچنین میزان بالای اکسیژن به همراه Al انتظار می رود که لایه اکسیدی عمدتاً از جنس آلومینا باشد [۱۶]. از آنجایی که آلومینا به عنوان سد نفوذی اکسیژن در پوششهای سد حرارتی مطرح می باشد، به کارگیری لایه نازک آلومینا در پوششهای سد حرارتی YSZ باعث کاهش نفوذ پذیری و فشار جزئی اکسیژن در سطح مشترک پوشش فلزی/سرامیکی می گردد.

افزایش حجم ناشی از تشکیل این اکسیدها باعث تمرکز تنش، ایجاد ترک و جدا شدن لایه سرامیکی از پوشش فلزی می گردد. با توجه کم بودن درصد این عناصر در لایه اکسیدی، مکانیزم تخریب مطرح شده توسط شکل گیری این اکسیدها ناچیز می باشد [۶۷،۶۸].

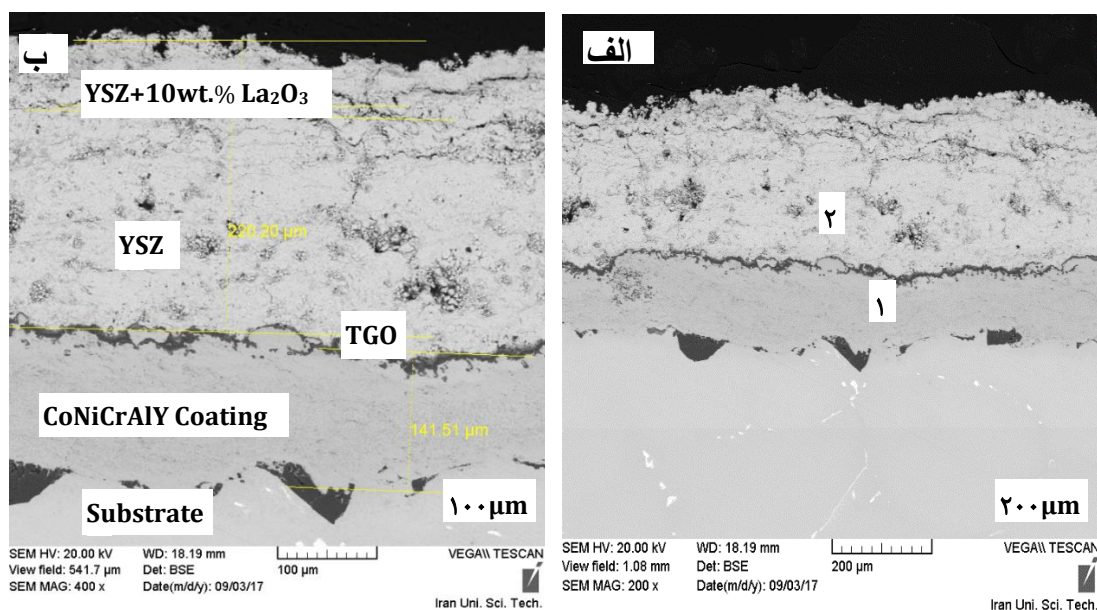
نتایج آنالیز سطحی EPMA از توزیع اجزای خورنده در پوشش گرادیانی سد حرارتی بعد از ۶۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۳: توزیع سطحی اجزای نمک خورنده در پوششهای TBC بعد از ۶۰ ساعت خوردگی داغ در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5$ و دمای ۸۷۰°C .

همانطور که مشخص است لانتانیوم در اکثر قسمت‌ها وجود دارد که نشان از نفوذ این عنصر می‌باشد. وجود این عناصر در نتایج آنالیز EDS در شکل ۴-۱۲ نیز مشاهده شده است.

پس از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ، قسمت‌های مختلف پوشش سد حرارتی به وضوح قابل مشاهده است. همانطور که در شکل پیداست، به دلیل وجود لانتانیوم میکروترک‌های موجود در پوشش کاهش یافته است [۶۴]. همچنین لایه اکسیدی رشد یافته است و در قسمت ^۱TC پوشش کامپوزیتی YSZ+10wt.% La_2O_3 به ضخامت تقریبی $66\mu\text{m}$ آشکار است.

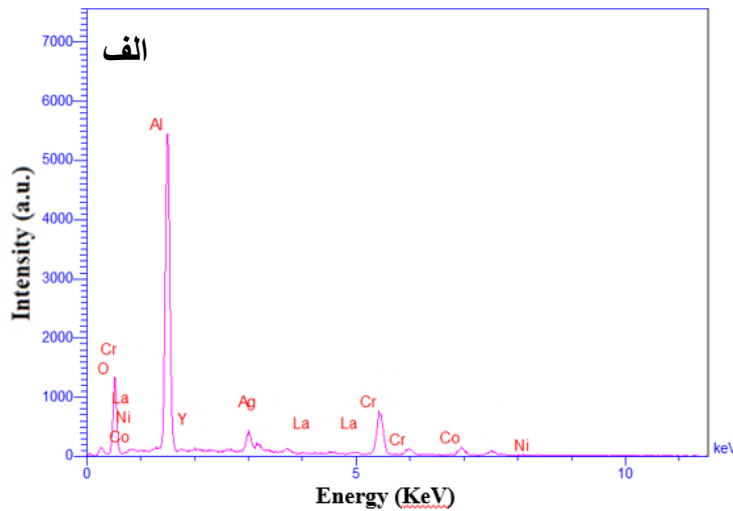


شکل ۴-۱۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادیانی سد حرارتی پس از طی ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ

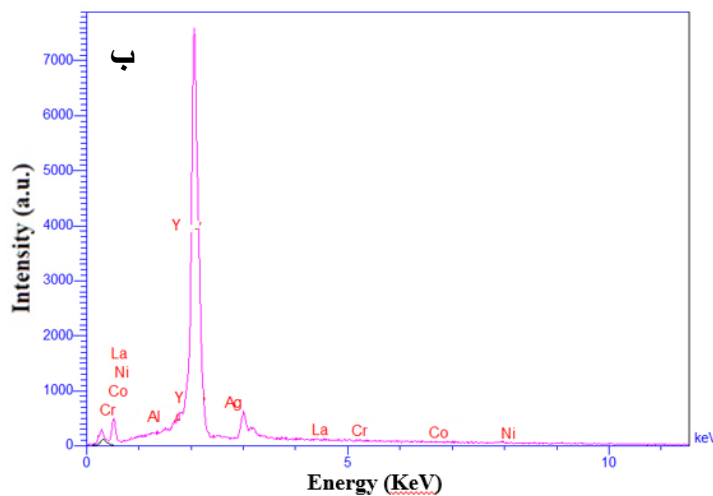
نتایج آنالیز EDS از لایه های شکل ۴-۱۴ بعد از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ نیز در شکل ۴-۱۵ ارائه شده است.

^۱ Top Coat

مطابق انتظار در لایه ۲ میزان ایتريوم به دليل وجود YSZ زياد است. همچنين در لایه ۱ که همان لایه TGO محسوب می‌گردد، میزان بالای اکسیژن به همراه Al انتظار می‌رود که لایه اکسیدی عمدتاً از جنس آلومینا باشد [۱۶].



Element	Wt.%
O	35/54
Al	41/16
Cr	13/28
Co	3/86
Ni	2/62
Y	1/72
La	1/81

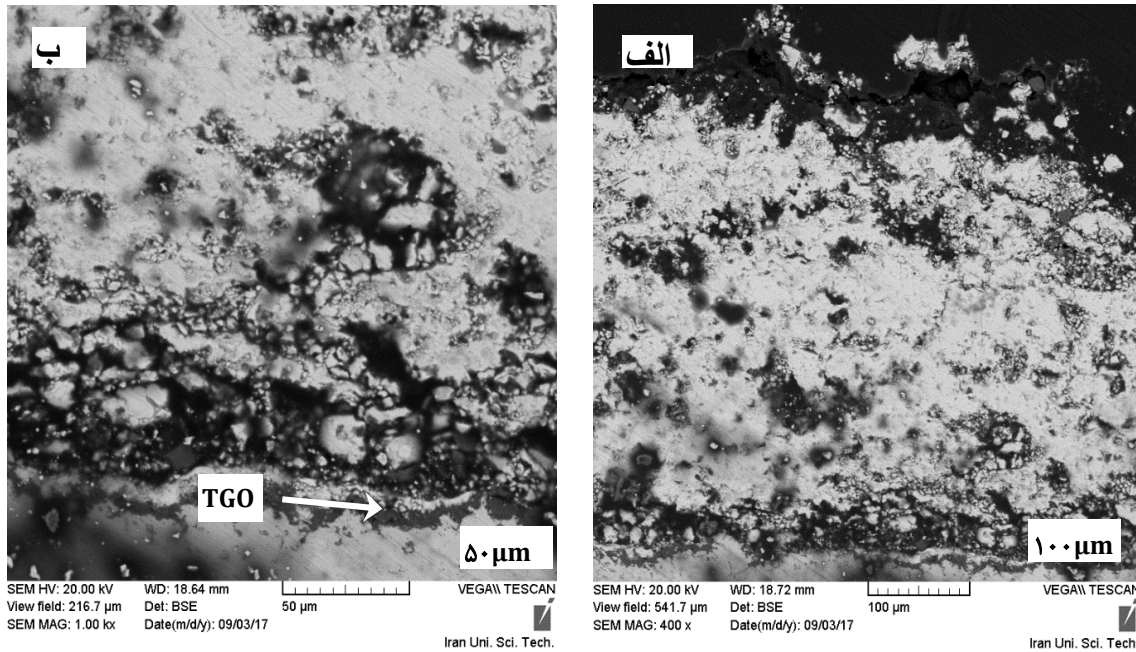


Element	Wt.%
Al	۲/۶۹
Cr	۱/۳۲
Co	۲/۵۹
Ni	۱/۶۶
Y	۸۴/۷۹
La	۶/۹۵

شکل ۴-۱۵: نتایج آنالیز EDS از لایه های مختلف شکل ۴-۱۴ الف) لایه ۱ (TGO) ب) لایه ۲

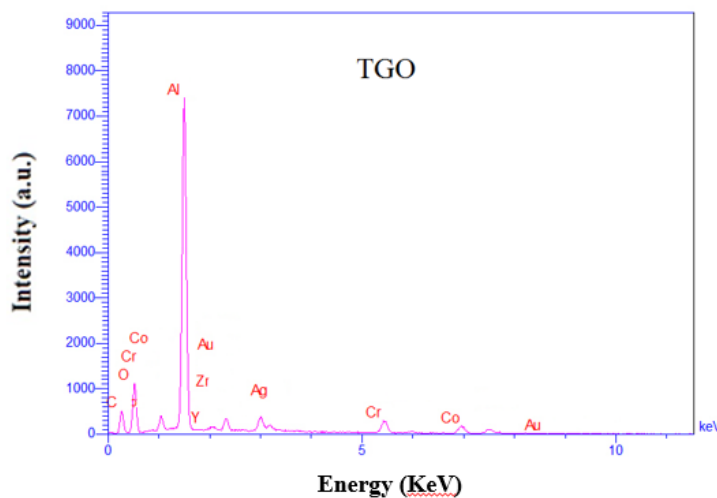
در شکل ۴-۱۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرا دیانی سد حرارتی پس از طی ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ قابل مشاهده است. در شکل الف-۴-۱۶ پوشش TC در حال تخریب است که از جمله عوامل تخریب آن تشکیل فاز مخرب YVO_4 و انبساط و انقباض این فاز و همچنین تنش

وارده به ساختار پوشش توسط لایه اکسیدی TGO می‌توان نام برد. این نتایج با نمودار خوردگی داغ در شکل ۴-۵ و نتایج پراش اشعه ایکس در شکل ۴-۹ و ریز ساختار پوشش در شکل ب-۴-۷ مطابقت دارد. همچنین فواصل ایجاد شده بین لایه‌های پوشش به دلیل آماده سازی قطعات در هنگام پالیش می‌باشد.



شکل ۴-۱۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های گرادینانی سد حرارتی پس از طی ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ

در شکل ۴-۱۷ نتیجه آنالیز EDS از لایه اکسیدی بعد از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ ارائه شده است.

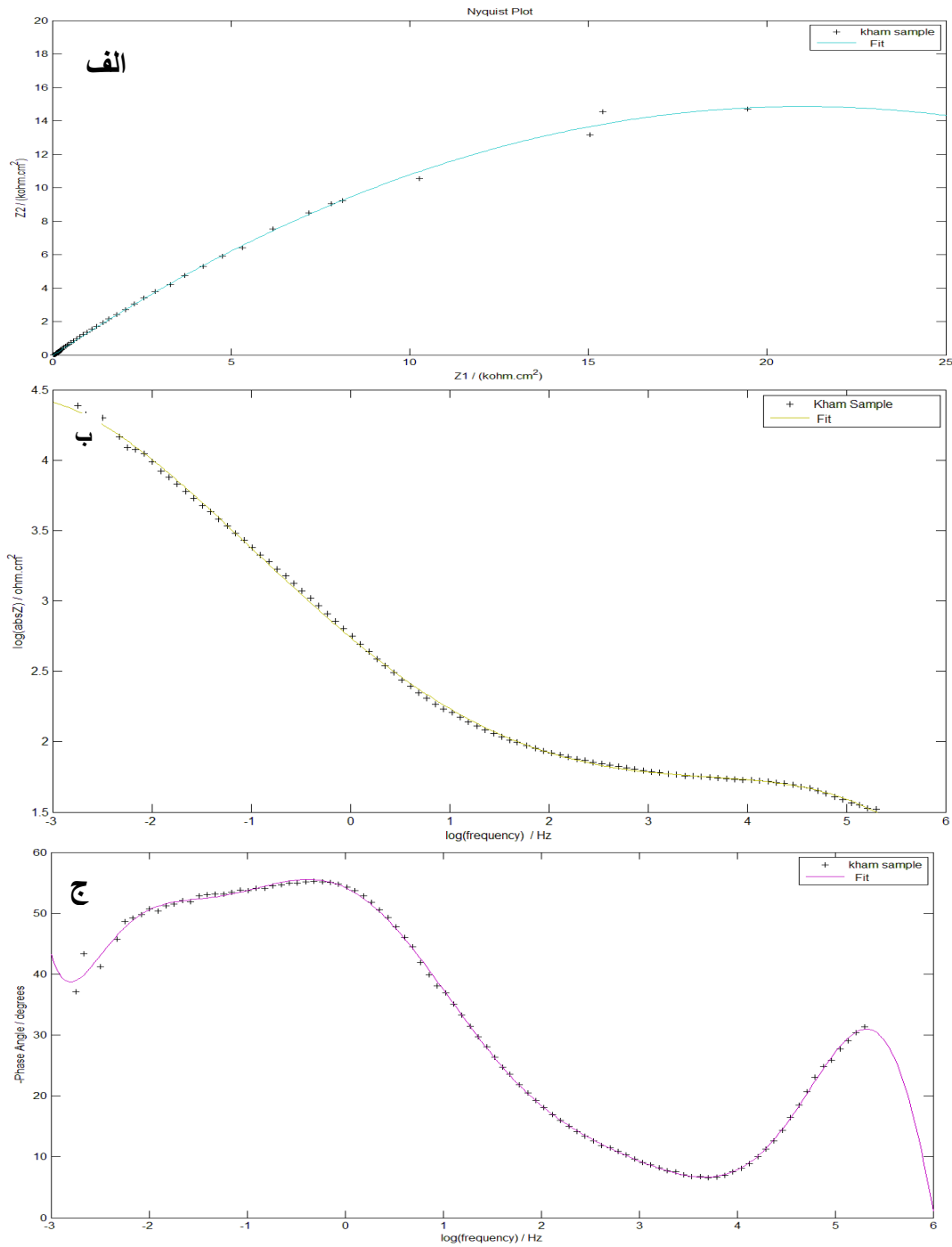


شکل ۴-۱۷: نتایج آنالیز EDS از لایه TGO پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ

با مقایسه نتایج آنالیز EDS از لایه TGO پس از طی ۱۲۰،۶۰ و ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ، به وضوح می‌توان دید که درصد وزنی عنصر Al در حال افزایش است که این امر نمایانگر اینست که با گذشت زمان خوردگی، لایه اکسیدی در حال رشد است. همچنین مطابق تصاویر و مقیاس درج شده در آنها، ضخامت لایه اکسیدی رو به افزایش است.

۳-۳-۴ بررسی تست های امپدانس با EIS

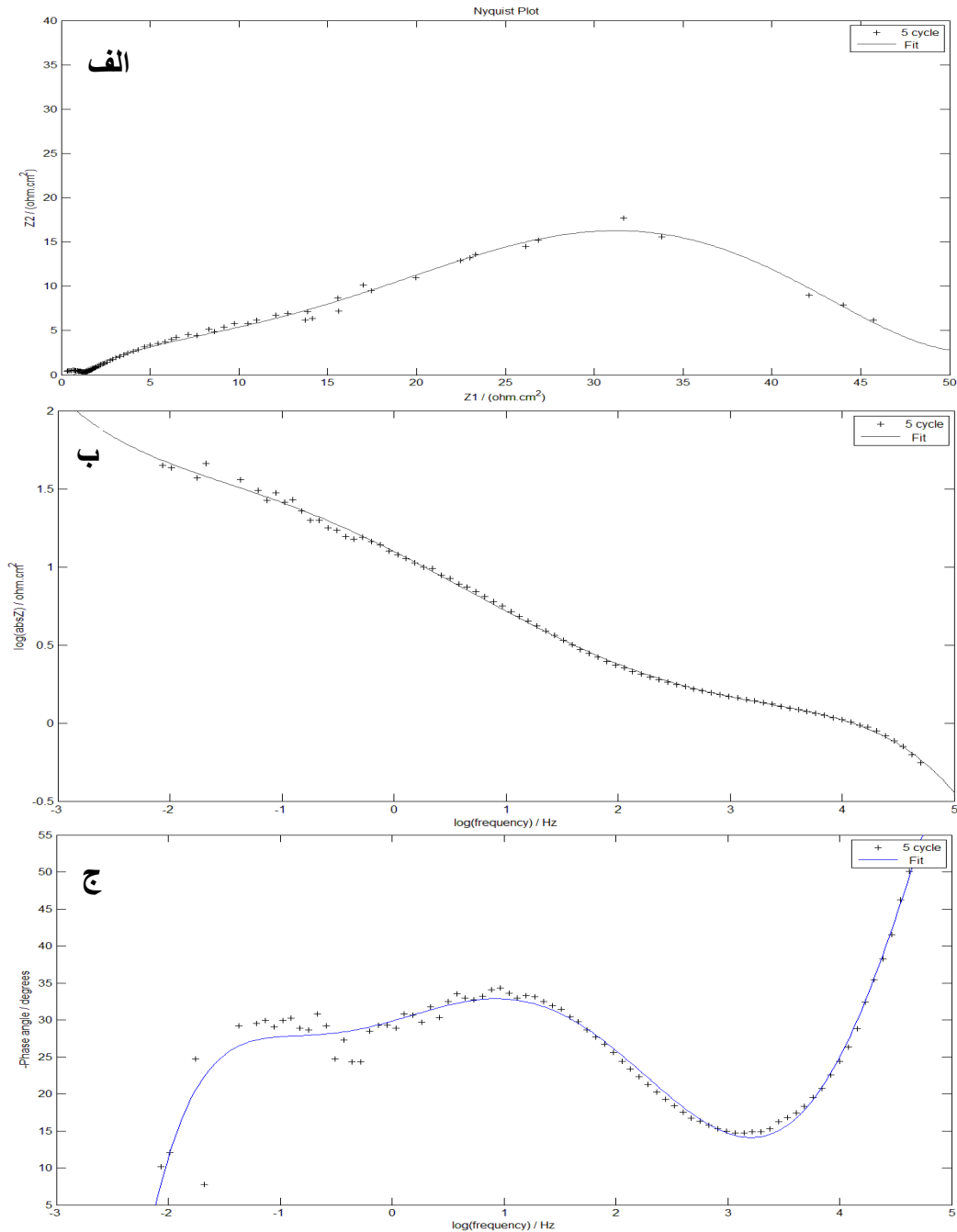
نمودارهای آزمون EIS در شکل‌های ۱۸-۴ الی ۲۴-۴ نشان داده شده است. همچنین نمودارهای برازش شده با نرم افزار Matlab قابل مشاهده است. در تمامی نمودارها مشاهده می‌شود که تطابق خوبی بین نمودارهای برازش شده و آزمایشگاهی وجود دارد. در شکل ۱۸-۴ نمودارهای مربوط به نمونه بدون طی کردن تست خوردگی قابل مشاهده است.



شکل ۴-۱۸: نمودارهای مربوط به نمونه (as coat الف) نایکوئیست (ب) بدج فاز

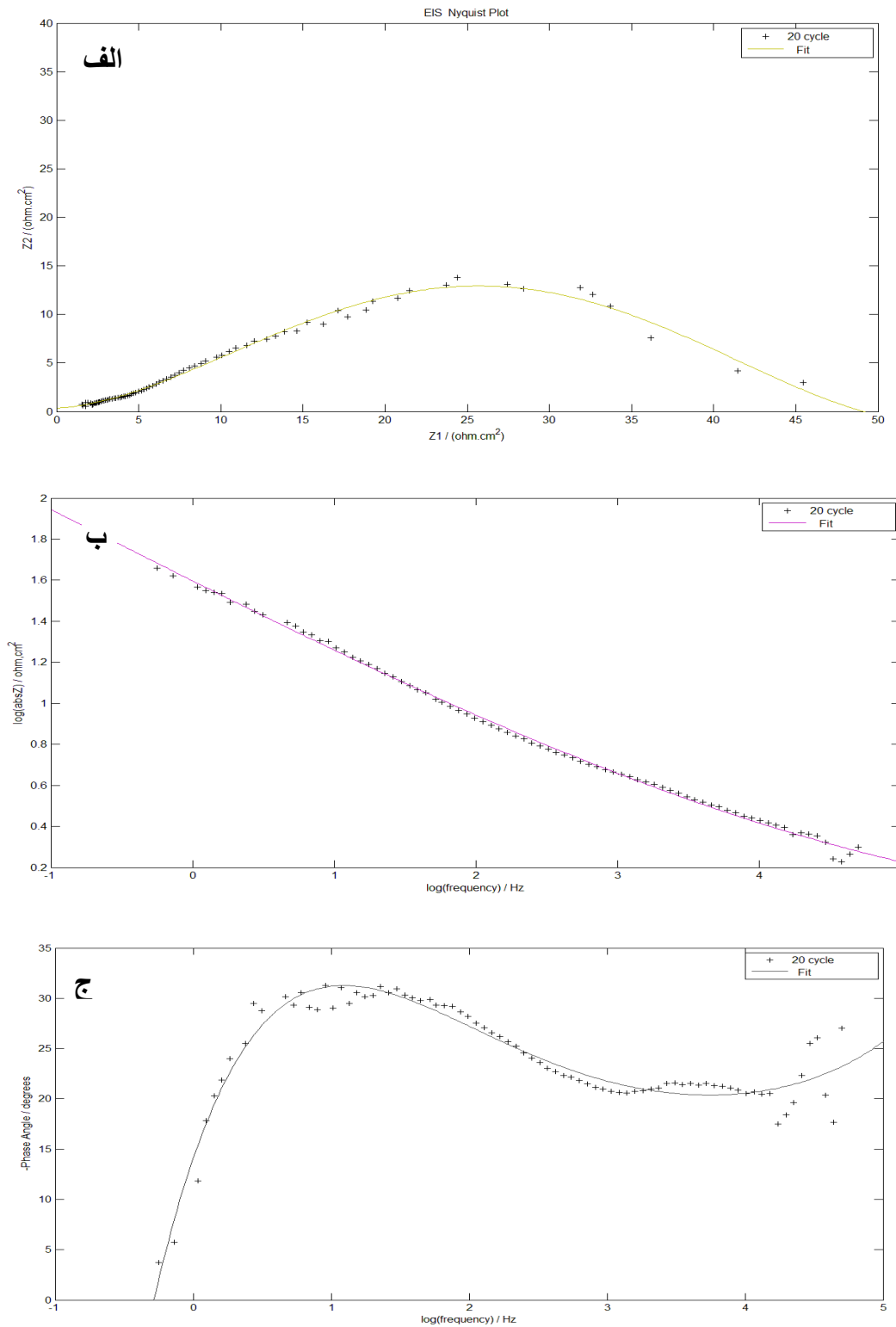
همانگونه که در نمودار نایکوئیست مشخص است، در این شکل یک حلقه وجود دارد که به دلیل مقاومت زیاد پوشش حلقه تکمیل نگردیده است. این بدین معناست که حلقه فرضی بسیار بزرگ است و در واقع می‌توان این حلقه فرضی را در فرکانس‌های بالا وابسته به مقاومت لایه اکسیدی و ظرفیت لایه اکسیدی

دانست. همچنین میزان امپدانس با توجه به واحدهای محور افقی و عمودی بسیار زیاد (kohm) است که با گذشت زمان حلقه نایکوئیست کوچک تر شده و میزان امپدانس کاهش می یابد.



شکل ۴-۱۹: نمودارهای مربوط پس از ۳۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز

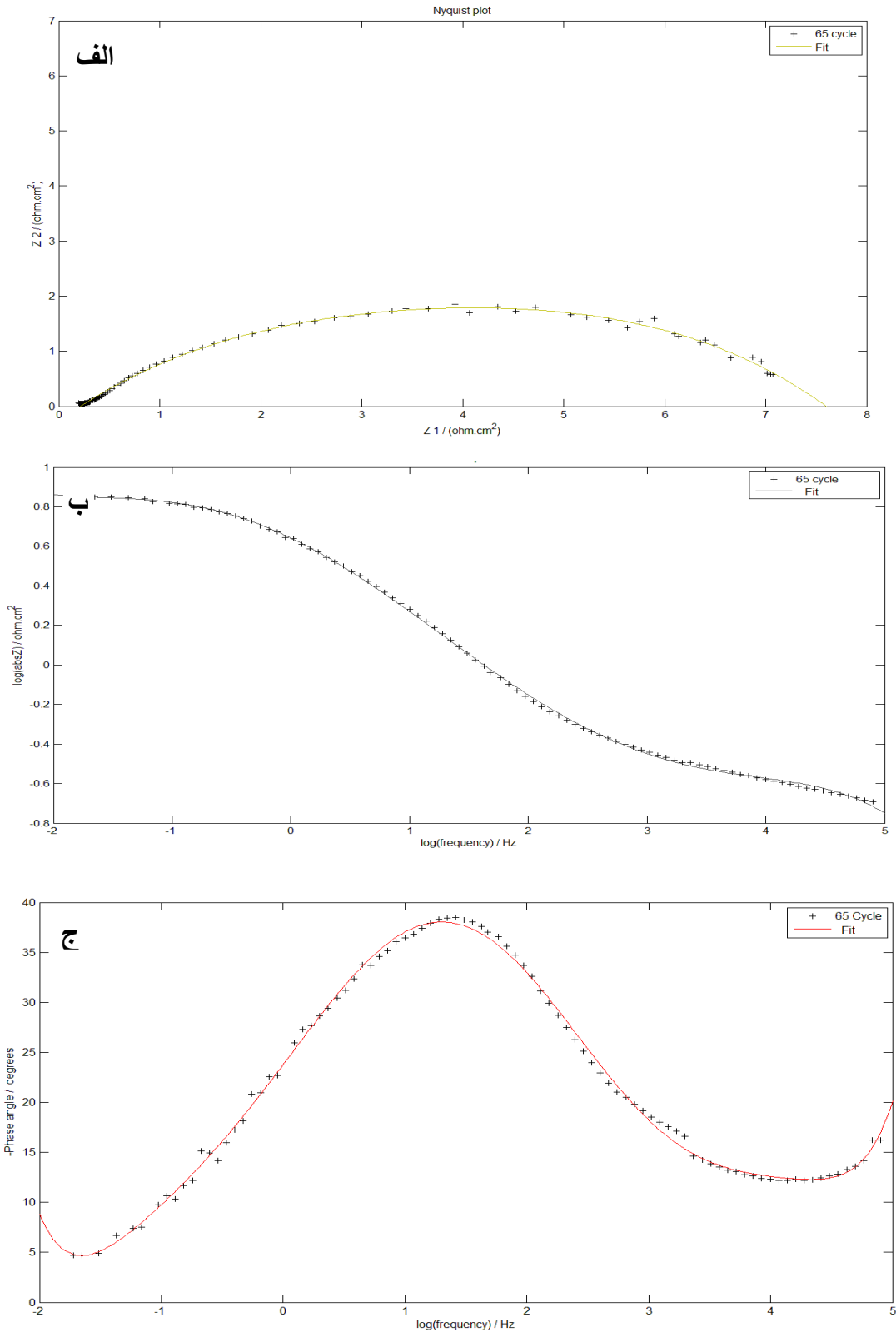
در شکل ۴-۱۹ نمودارهای مربوط به نمونه پس از طی ۳۰ ساعت خوردگی داغ قابل ملاحظه می باشد. همانطور که مشاهده می شود، میزان امپدانس با توجه به واحدهای محور افقی و عمودی کاهش یافته است (ohm). این بدین معناست که پس از طی ۳۰ ساعت خوردگی، مقاومت پوشش کاهش یافته است



شکل ۴-۲۰: نمودارهای مربوط پس از ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بد (ج) فاز

شکل ۴-۲۰ نمودارهای مربوط به نمونه پس از طی ۱۲۰ ساعت خوردگی داغ و در شکل ۴-۲۱

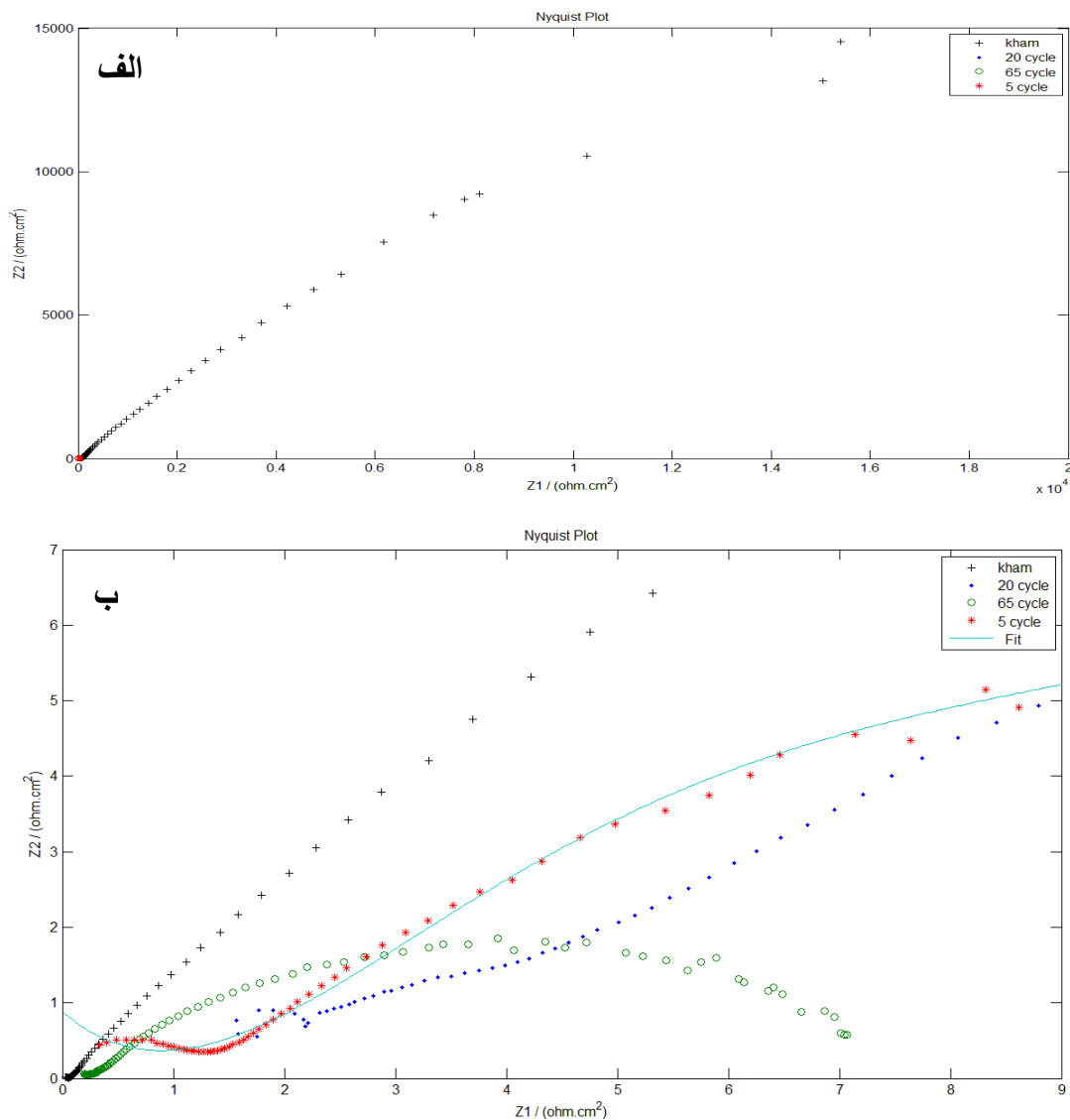
نمودارهای مربوط به نمونه پس از طی ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ قابل ملاحظه می‌باشد.



شکل ۴-۲۱: نمودارهای مربوط پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ (الف) نایکوئیست (ب) بدج) فاز

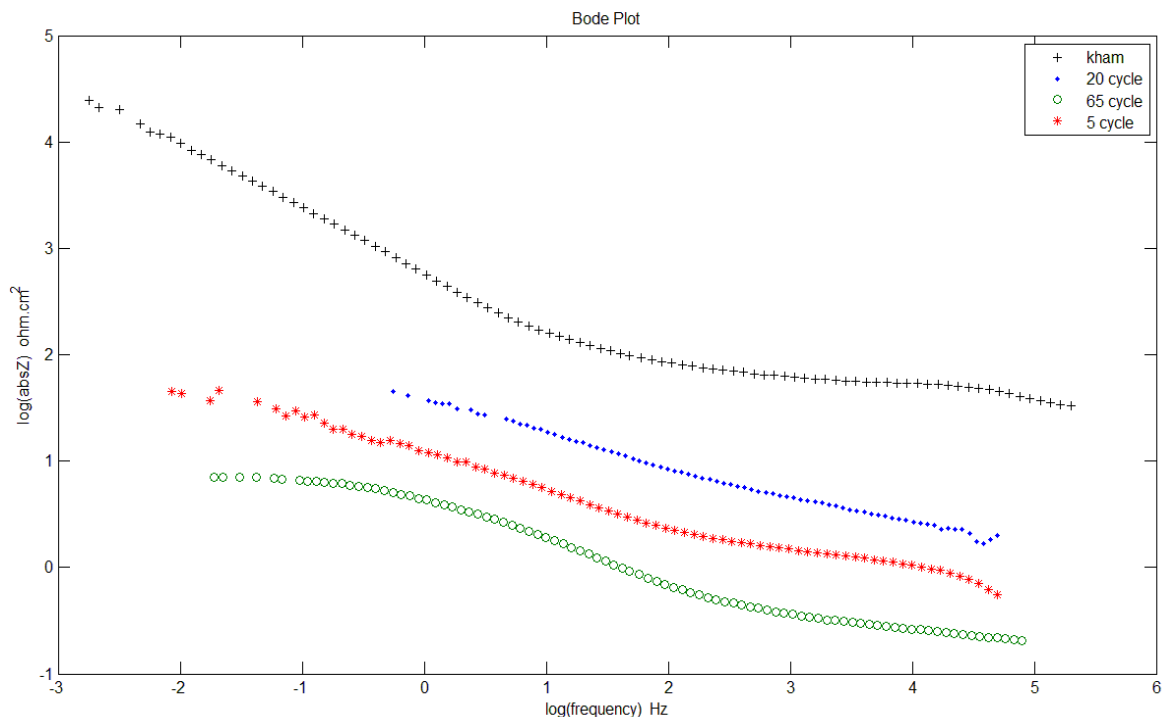
همانطور که در شکل‌های ۴-۱۹ و ۴-۲۰ و ۴-۲۱ مشخص است در تمامی نمودارها یک حلقه در نمودار نایکوئیست شکل گرفته است. شکل منحنی امپدانس متناسب با عمر پوشش نمونه (زمان قرار گیری در

محلول و میزان ساعات خوردگی) تغییر می‌کند. ابتدا پوشش محافظ رفتار خازنی از خود نشان می‌دهد. در نمودار نایکوئیست یک منحنی خازنی داشته که شیب قوس ابتدا زیاد می‌شود تا به محور موهومی می‌رسد در حالی که نمودار باد ($\log |Z|$ بر حسب $\log f$) یک خط راست با شیب -1 را نشان می‌دهد. همچنین چون در نمودارهای بد یک قله دیده می‌شود، با اطمینان می‌توان گفت در نمودارهای نایکوئیست تک حلقه تشکیل شده و در فرکانس‌های پایین حلقه دیگری تشکیل نشده است [۶۹].

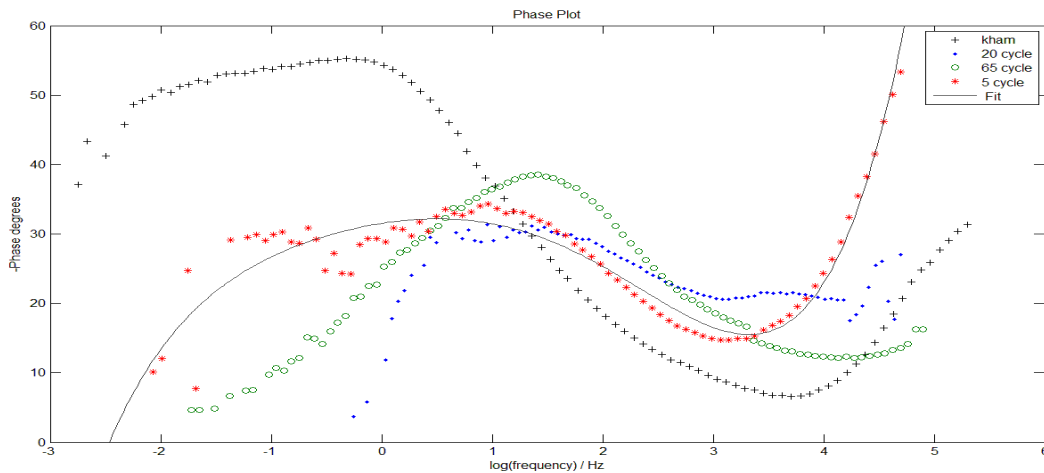


شکل ۴-۲۲: نمودار نایکوئیست نمونه‌های بررسی شده قبل و پس از خوردگی (الف مقیاس بزرگ ب) دامنه اعداد کمتر برای نشان دادن تفاوت حلقه در نمونه‌ها بدون تست خوردگی و پس از تست خوردگی

شکل ۴-۲۲ نمودارهای نایکوئیست تمامی نمودارها را در یک نمودار نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشخص است، نمونه بدون انجام تست خوردگی دارای حلقه بسیار بزرگ است که نشان دهنده مقاومت بالای پوشش در برابر خوردگی است. وجود لانتانیوم در بزرگی حلقه به وجود آمده دخیل است. در اثر گذشت زمان غوطه وری و ساعات خوردگی به دلیل ایجاد حفره بر روی سطوح، وقتی الکترولیت به داخل پوشش نفوذ می‌کند، قوس به صورت نیم دایره در می‌آید. در اثر افزایش میزان پیشروی محلول خورنده، تخریب سطح هم افزایش می‌یابد که در نتیجه قطر این نیم دایره معمولاً با زمان کاهش می‌یابد و حلقه نایکوئیست کوچکتر می‌شود که نشان دهنده کاهش $\log |Z|$ در نمودار بُد (شکل ۴-۲۳) می‌باشد. این نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی پوشش کاهش یافته است. این امر در شکل ۴-۲۲ ب به وضوح قابل مشاهده است. نتایج به دست آمده با نتایج لیو چاوو و همکاران [۱۶] مشابهت دارد.

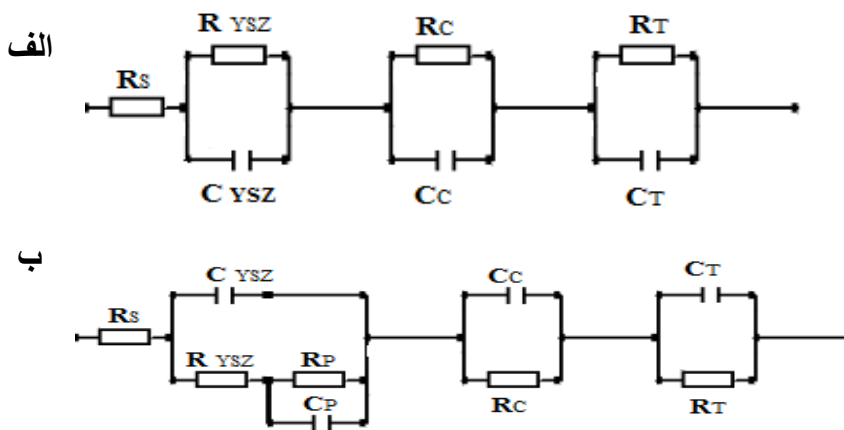


شکل ۴-۲۳: نمودار بُد برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی مختلف



شکل ۴-۲۴: نمودار فاز برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی متفاوت

در شکل ۴-۲۴ نمودار فازی نمونه‌ها قابل مشاهده است. همانطور که مشخص است در فرکانس‌های بالا (فرکانس حدود ۰/۰۱) نمونه پوشش داده شده بدون تست خوردگی با نمونه پس از طی ۳۹۰ ساعت تست خوردگی، دارای اختلاف فاز شدید می‌باشد. این اختلاف فاز برای نمونه بدون تست حدود ۵۵- و برای نمونه پس از ۳۹۰ ساعت خوردگی داغ حدود ۲۵- است. در این حالت می‌توان نتیجه گرفت که پوشش شکل گرفته به دلیل وجود لانتانیوم دارای مقاومت زیاد و ظرفیت کم است که پس از طی ساعت خوردگی، از مقاومت پوشش کاسته می‌شود. پوشش متشکل سد حرارتی، در ابتدا در برابر نفوذ یون‌های مهاجم همانند سد عمل کرده و از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده است. در واقع اثر مناسب اعمال پوشش سد حرارتی قابل ملاحظه است [۶۹].



شکل ۴-۲۵: مدار معادل پیشنهادی جهت داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه بدون طی ساعات خوردگی (ب) نمونه‌های پس از ۳۰، ۱۲۰، ۳۹۰ ساعت خوردگی

با کمک نرم افزار IviumSoft مدار معادل مناسب با داده‌های امپدانس به دست آمد که در شکل ۴-۲۵ ارائه شده است. مدار معادل به دست آمده از داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی این پژوهش، با نتایج تحقیقات کازوهیرو اوگاوا و همکارانش [۷۰] که برای تشخیص شکست پوشش سدحرارتی پرداختند، مطابقت دارد. در مدارهای معادل R_s مقاومت محلول، R_p مقاومت حفره، R_c مقاومت فصل مشترک بین دو پوشش سرامیکی La_2O_3 / YSZ ، R_T مقاومت فصل مشترک بین سرامیک / فلز و CPE^2 عنصر فاز ثابت می‌باشد. عنصر فاز ثابت در حالتی که رفتار خازنی پوشش کامل نباشد استفاده می‌شود و از یک خازن و یک مقاومت به طور موازی تشکیل می‌شود [۱۶]. امپدانس CPE به صورت معادله زیر تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad \text{رابطه ۴-۲}$$

که در آن Z_{CPE} امپدانس CPE ، A ثابت CPE ، ω فرکانس زاویه ای و n بین صفر تا یک متغیر است. اگر n صفر باشد، A با مقاومت معادل است و اگر $n=1$ آنگاه A معادل یک خازن حقیقی است که مانند یک خازن ایده آل رفتار می‌کند [۷۱].

مقادیر پارامترهای مربوط به مدار معادل پیشنهادی جهت مدل سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۴-۴ آورده شده است. همانطور که در شکل الف-۴-۲۵ مشخص است، این مدار معادل برای نمونه پوشش داده شده بدون طی هیچگونه خوردگی داغ می‌باشد. مطابق انتظار چون هیچ عملیات خوردگی بر روی پوشش صورت نگرفته است، خلل و فرجی بر روی سطح نمونه ناشی از خوردگی داغ رخ نداده است و علاوه بر وجود لانتانیوم اکساید، در سطح نمونه بین گروه‌های OH و ذرات پوشش حاوی ZrO_2 پیوندهای صورت گرفته سبب افزایش مقاومت به خوردگی شده است. در نتیجه میزان مقاومت اجزای مختلف در برابر خوردگی بسیار بالاست.

² Constant Phase Element

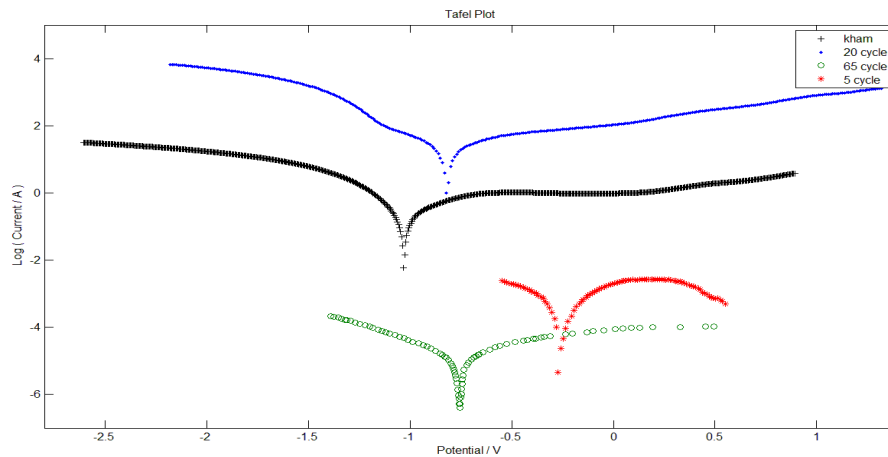
در مراحل بعد و انجام آزمایشات خوردگی، مطابق مدار پیشنهادی در شکل ب-۴-۲۵ الکترولیت به درون حفرات ایجاد شده بر روی سطح نفوذ کرده و این نقاط، خود سبب ایجاد یک مقاومت در سیستم شده‌اند. همانطور که در جدول ۴-۴ مشخص است، با افزایش میزان ساعات خوردگی از میزان مقاومت به خوردگی پوشش کاسته می‌شود. به عنوان مثال R_{YSZ} در ستون عمودی جدول در هر مرحله کاهش می‌یابد که علت آن از بین رفتن ایتربیوم موجود در پوشش و تشکیل فاز مخرب YVO_4 می‌باشد این امر با نتایج آزمون XRD و تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد. همچنین بیشترین مقدار مقاومت در مدار پیشنهادی مربوط به R_c (مقاومت بین ۲ لایه پوشش سرامیکی) است. یعنی وجود پوشش سد حرارتی چندلایه می‌تواند سبب افزایش عمر پوشش گردد. در بررسی عمودی R_c در جدول، مشاهده می‌شود که این مقاومت در حال کاهش است. یعنی با ادامه عملیات خوردگی، احتمال جدا شدن این دولایه از هم وجود دارد که یک پدیده مخرب است. همچنین ظرفیت خازن در سیستم به طور مستقیم به خلل و فرج و تخلخل پوشش بستگی دارد.

جدول ۴-۴: مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای نمونه‌ها بدون خوردگی و پس از طی ساعات مختلف خوردگی

میزان ساعت خوردگی	R_s (Ohm)	R_p (Ohm)	C_p (F)	R_{YSZ} (Ohm)	C_{YSZ} (F)	R_c (Ohm)	C_c (F)	R_T (Ohm)	C_T (F)
بدون سیکل خوردگی	$1/23 \times 10^2$	---	---	$1/88 \times 10^4$	$4/39 \times 10^{-3}$	$7/67 \times 10^3$	$2/36 \times 10^{-3}$	$2/26 \times 10^3$	$5/69 \times 10^{-4}$
۳۰ ساعت	۱/۳	۷/۲۸	$1/2 \times 10^{-2}$	۴/۷۲	$1/46 \times 10^{-3}$	$1/48 \times 10^1$	$9/78 \times 10^{-2}$	$1/82 \times 10^1$	$3/09 \times 10^{-1}$
۱۲۰ ساعت	۱/۹۴	۹/۲۸	$9/56 \times 10^{-4}$	۲/۴۷	$1/6 \times 10^{-5}$	۳/۹۶	$2/31 \times 10^{-4}$	$2/39 \times 10^1$	$3/14 \times 10^{-3}$
۳۹۰ ساعت	$2/64 \times 10^{-1}$	$8/84 \times 10^{-1}$	$8/58 \times 10^{-3}$	$3/52 \times 10^{-1}$	$1/22 \times 10^{-3}$	۲/۵۴	$1/69 \times 10^{-1}$	۲/۰۶	$3/54 \times 10^{-2}$

۴-۳-۴ بررسی تست های تافل با آزمون EIS

از این تست برای بررسی میزان خوردگی در دو شاخه کاتدی و آندی و همچنین بررسی میزان سرعت خوردگی در نمونه‌ها استفاده شد. نتایج مقایسه ای برای نمونه‌های مختلف در شکل ۴-۲۶ قابل ملاحظه است. مقادیر مختلف تست تافل برای نمونه‌ها در جدول ۴-۵ قابل مشاهده است.



شکل ۴-۲۶: نمودار تافل برای نمونه‌ها پس از طی سیکل‌های خوردگی مختلف

در جدول زیر، B_a سرعت خوردگی در شاخه آندی، B_c سرعت خوردگی در شاخه کاتدی، E_{Corr} پتانسیل خوردگی، I_{Corr} جریان خوردگی، $I_{Corr T}$ سرعت جریان خوردگی کل می‌باشد.

جدول ۴-۵: مقادیر مختلف تست تافل برای نمونه‌های متفاوت

میزان ساعت خوردگی	E_{Corr} (V)	I_{Corr} (A)	$I_{Corr T}$ (A/Cm ²)	R_p (Ohm)	B_a (V/dec)	B_c (V/dec)
بدون سیکل خوردگی	-۰/۵۵۳۱	$۱/۴۱ \times ۱۰^{-۵}$	$۹/۴۴ \times ۱۰^{-۶}$	۳۱۹۸	۰/۳۴۷	۰/۱۴۹
۳۰ ساعت	-۰/۱۷۹۹	$۱/۰۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۷/۰۲ \times ۱۰^{-۵}$	۱۸۳/۷	۰/۱۱۳	۰/۰۷۳
۱۲۰ ساعت	-۰/۸۲۴۴	$۸/۶۶ \times ۱۰^{-۶}$	$۵/۷۷ \times ۱۰^{-۶}$	۴۷۶۰	۰/۲۳۷	۰/۱۵۹
۳۹۰ ساعت	-۱/۰۰۵۴	$۸/۶۱ \times ۱۰^{-۶}$	$۵/۷۴ \times ۱۰^{-۶}$	۱۱۵۰	۰/۰۵۴	۰/۰۴۰

همانطور که مشخص است با افزایش ساعات خوردگی داغ، نمودار به سمت اعداد کمتر در حال کاهش

است و سرعت جریان خوردگی در حال افزایش می‌باشد. همچنین میزان پتانسیل خوردگی در حال

افزایش است که با نتایج تست‌های قبل مطابقت دارد [۵۱].

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- خلاصه نتایج

۱- پوشش‌های فلزی CoNiCrAlY با ضخامت $200-300 \mu\text{m}$ توسط فرایند HVOF بر روی سوپر آلیاژ پایه نیکل اعمال گردیدند. پوشش‌های اعمالی متراکم بوده و دارای چسبندگی بالا $63/5 \text{MPa}$ بودند که سبب چسبندگی عالی به سطح زیر لایه می‌باشند. زبری سطح این پوشش‌ها $5/87 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد.

۲- پوشش‌های سرامیکی توسط فرایند APS بر روی پوشش‌های فلزی اعمال شد. این پوشش به صورت کامپوزیتی و دولایه با ترکیب $100\text{wt.}\% \text{YSZ}$ و سپس $10\text{wt.}\% \text{La}_2\text{O}_3-90\text{wt.}\% \text{YSZ}$ در لایه فوقانی اعمال شد. وجود لانتانیوم اکساید سبب ایجاد فاز LaVO_4 می‌گردد که افزایش مقاومت به خوردگی را در پی دارد. همچنین هدایت حرارتی را کاهش می‌دهد.

۳- در مراحل اول خوردگی داغ، اکسیدهای سطحی ناشی از وجود آلومینا و کروم و لانتانیوم تشکیل می‌گردد. مورفولوژی سطحی این اکسیدها به صورت ذرات بشقابی و پهن می‌باشد. ادامه فرایند خوردگی داغ منجر به جایگزینی این ذرات با تیغه‌های مخرب فاز YVO_4 می‌گردد. تخلیه ایتريوم منجر به تغییرات فازی و پوسته شدن و در نهایت تخریب لایه سرامیکی می‌گردد.

۴- واکنش بین اجزای یونی نمکهای مذاب و اجزای موجود در پوشش TBC منجر به تخلیه پایدار کننده ایتريا (Y_2O_3) از زیرکونیا و تغییر فاز $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ به همراه افزایش حجم ۴ درصد و ایجاد ترک در پوشش‌های سرامیکی می‌گردد. وجود لانتانیوم به دلیل پایدار کننده زیرکونیا سبب تاخیر افتادن تخلیه ایتريا می‌شود.

۵- در آزمون‌های EIS در حالت خام نمونه بدون انجام تست خوردگی دارای حلقه بسیار بزرگ در نمودار نایکوئیست است که به دلیل مقاومت زیاد پوشش حلقه تکمیل نگردیده است. در فرکانس‌های بالا

می توان حلقه را وابسته به مقاومت لایه اکسیدی و ظرفیت لایه اکسیدی دانست. این امر نشان دهنده مقاومت بالای پوشش در برابر خوردگی است. وجود لانتانیوم در بزرگی حلقه به وجود آمده دخیل است. ۶-افزودن لانتانیوم اکساید سبب کاهش تغییر فاز تتراگونال می شود. این کاهش میزان فاز تتراگونال نمایانگر اینست که La_2O_3 در زمینه حل شده و همانند یک عنصر پایدار کننده زیرکونیا عمل می کند. با این تفاوت که میزان حلالیت La_2O_3 در حالت تعادلی در ZrO_2 کمتر از یک درصد مولی می باشد چون La نسبت به Zr عدد کوالانسی کمتری دارد. با افزودن La_2O_3 برای جبران بار الکتریکی شبکه، مقادیری جای خالی اکسیژنی در ساختار ایجاد می شود

۷- با افزودن لانتانیوم اکساید پوشش منجم تر می شود و ترک های سطحی نیز کاهش می یابد. ۸- در تست تافل سطح پس از انجام آزمون اکسید می شود و قابلیت تکرار ندارد ولی در تست امپدانس تکرارپذیر است. در این پژوهش چون سطح اکسید بود، تست تافل تغییر چندانی بر روی سطح ایجاد نکرد.

۹- در این پژوهش پوشش سرامیکی به صورت کامپوزیتی و دولایه با ترکیب 100wt.% YSZ و سپس برای لایه فوقانی به صورت 10wt.% La_2O_3 -90wt.% YSZ ایجاد شد. خواص مهمی از جمله هدایت حرارتی خوب این پوشش، مقاومت خوب در برابر خوردگی داغ، منسجم تر شدن پوشش، تاخیر افتادن تخلیه ایتریا به دلیل وجود لانتانیوم، کاهش میکروتراک های موجود در پوشش به دلیل وجود لانتانیوم و ... سبب می شود که از این ترکیب به عنوان یک کاندید مناسب برای پوشش TBC بتوان نام برد.

۵-۲- پیشنهاد ها

- ۱- استفاده از عناصر SiO_2 در پوشش‌های سد حرارتی به منظور افزایش چسبندگی پوشش به بستر و همچنین افزایش مقاومت به شوک حرارتی
- ۲- افزودن CeO_2 و مولایت در پوشش‌های سد حرارتی
- ۳- بررسی خوردگی داغ با استفاده از تست امپدانس برای پوشش‌های مختلف و مقایسه نمونه بدون پوشش، پوشش گرادیانی و پوشش معمولی
- ۴- انجام تست امپدانس برای نمونه‌ها پس از طی سیکل خوردگی در دماهای متفاوت و بررسی اثرات آنها
- ۵- انجام تست امپدانس برای هر لایه در پوشش‌های سد حرارتی

منبعها

- [1] I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1353–1367, 2008.
- [2] Xu.h and Guo.h, "Thermal barrier coatings", Woodhead, pp 1-24,2011
- [3] R. Sivakumar and B. L. Mordike, "High temperature a review," vol. 37, pp. 139–160, 1989.
- [4] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [5] Xu.h and Guo.h, "Thermal barrier coatings", Woodhead, pp 25-52,2011
- [6] Xu.h and Guo.h, "Thermal barrier coatings", Woodhead, pp 132-160,2011
- [7] G. W. Goward, "Progress in coatings for gas turbine airfoils," vol. 109, pp. 73–79, 1998.
- [8] N. Zotov, M. Bartsch, and G. Eggeler, "Surface & Coatings Technology Thermal barrier coating systems — analysis of nanoindentation curves," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 14, pp. 2064–2072, 2009.
- [9] O. New and Y. Plaza, "Alloy in-738 Technical Data," *Int. nickel company, INC.*
- [10] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1527–1535, 1975.
- [11] S. Jung, J. Kim, J. Lee, Y. Jung, U. Paik, and K. Lee, "Surface & Coatings Technology Microstructure and mechanical properties of zirconia-based thermal barrier coatings with starting powder morphology," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 802–806, 2009.
- [12] T. A. Taylor and P. N. Walsh, "Thermal expansion of MCrAlY alloys," vol. 178, pp. 24–31, 2004.
- [13] S. Ahmaniemi, M. Vippola, P. Vuoristo, and T. Ma, "Modified thick thermal barrier coatings : Microstructural characterization," vol. 24, pp. 2247–2258, 2004.
- [14] D. Clarke and S. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Mater. Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22–29, 2005.
- [15] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, 2004.
- [16] C. Liu, H. Huang, L. Ni, and C. Zhou, "Evaluation of thermal barrier coatings exposed to hot corrosion environment by impedance spectroscopy," *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 24, no. 4, pp. 514–519, 2011.
- [17] M. J. Pomeroy, "Materials & Design Coatings for gas turbine materials and long term stability issues," vol. 26, pp. 223–231, 2005.
- [18] R. Rajendran, "Gas turbine coatings – An overview," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 26, pp. 355–369, 2012.
- [19] C. S. Ramachandran, V. Balasubramanian, P. V Ananthapadmanabhan, and V. Viswabaskaran, "Influence of the intermixed interfacial layers on the thermal cycling behaviour of atmospheric plasma sprayed lanthanum zirconate based coatings," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 4081–4096, 2012.
- [20] Pawlowski. L. (2008), "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, pp326
- [21] Vuoristo, P 2014, Thermal spray coating processes. in D Cameron (ed.), Comprehensive materials processing, 1st edition Volume 4: Coatings and films.

- Elsevier, pp. 229-276
- [22] "Processing, microstructures and properties of thermal barrier coatings (TBCs) by plasma spraying (PS)," pp. 132–160, 2011.
- [23] C. Li and W. Li, "Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition," vol. 162, pp. 31–41, 2002.
- [24] H. B. Guo, R. Vaßen, and D. Sto, "Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density," vol. 186, pp. 353–363, 2004.
- [25] A. R. Boccaccini, I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic Deposition : From Traditional Ceramics to Nanotechnology Electrophoretic deposition : From traditional ceramics to nanotechnology," no. September, 2015.
- [26] L. Besra and M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007.
- [27] M. Bai, F. Guo, and P. Xiao, "Fabrication of thick YSZ thermal barrier coatings using electrophoretic deposition," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. PB, pp. 16611–16616, 2014.
- [28] X. J. Lu and P. Xiao, "Constrained sintering of YSZ/Al₂O₃ composite coatings on metal substrates produced from electrophoretic deposition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2613–2621, 2007.
- [29] T. Hosomi, M. Matsuda, and M. Miyake, "Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 173–178, 2007.
- [30] C. Ji, W. Lan, and P. Xiao, "Fabrication of Yttria-stabilized zirconia coatings using electrophoretic deposition: Packing mechanism during deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1102–1109, 2008.
- [31] P. Sarkar, S. Datta, and P. S. Nicholson, "Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition," *Compos. Part B Eng.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 49–56, 1997.
- [32] R. N. Basu, C. A. Randall, and M. J. Mayo, "Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition," vol. 40, pp. 33–40, 2001.
- [33] V. Kumar and K. Balasubramanian, "Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 90, pp. 54–82, 2016.
- [34] K. Shirvani, "Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-738LC in Na₂SO₄ – 20 wt.% NaCl melt at 750 °C," vol. 45, pp. 1011–1021, 2003.
- [35] R. A. Rapp, "Chemistry and Electrochemistry of Hot Corrosion of Metals*," vol. 87, pp. 319–327, 1987.
- [36] N. Eliaz, G. Shemesh, and R. M. Latanision, "Hot corrosion in gas turbine components," vol. 9, pp. 31–43, 2002.
- [37] M. R. Khajavi and M. H. Shariat, "Failure of first stage gas turbine blades," vol. 11, pp. 589–597, 2004.
- [38] A. Samuli, *Antti Samuli (Samppa) Ahmaniemi Modified Thick Thermal Barrier Coatings Modified Thick Thermal Barrier Coatings*. 2004.
- [39] D. D. MacDonald, "Reflections on the history of electrochemical impedance

- spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, 2006.
- [40] F. Mansfeld and M. W. Kendig, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings,” *Mater. Corros.*, vol. 36, no. 11, pp. 473–483, 1985.
- [41] D. Song and P. Hung, “EIS Analysis on Anodized Aluminum 6061-T6 with Thermal Cycling,” *2015 Anodizing Conf.*, 2015.
- [42] Y. Song, P. Hung, and C. Pkwy, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on Type III Anodized Aluminum 6061-T6 with Thermal Cycling,” 2015.
- [43] D. T. A. Amirudin, A. Amirudin, and D. Thierry, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, no. 3, pp. 1–28, 1995.
- [44] <http://metalscience.persianblog.ir>.
- [45] R. A. Miller, “History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines Emphasizing NASA ’ s Role From 1942 to 1990,” no. March 2009, 2017.
- [46] R. A. Miller, “Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines : History and Directions,” vol. 6, no. March, pp. 35–42, 1997.
- [47] R. Panat, S. Zhang, and K. J. Hsia, “Bond coat surface rumpling in thermal barrier coatings,” vol. 51, pp. 239–249, 2003.
- [48] I. Gurrappa and A. S. Rao, “Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines,” vol. 201, pp. 3016–3029, 2006.
- [49] M. Matsumoto, N. Yamaguchi, and H. Matsubara, “Low thermal conductivity and high temperature stability of ZrO₂–Y₂O₃–La₂O₃ coatings produced by electron beam PVD,” *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 867–871, 2004.
- [50] A. Fossati, M. Di, A. Lavacchi, U. Bardi, C. Giolli, and A. Scrivani, “Surface & Coatings Technology Improvement of the isothermal oxidation resistance of CoNiCrAlY coating sprayed by High Velocity Oxygen Fuel,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3723–3728, 2010.
- [51] D. Utu, W. Brandl, G. Marginean, I. Cartis, and V. A. Serban, “Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation,” vol. 77, pp. 451–455, 2005.
- [52] S. Chen, J. Xiang, J. Huang, and X. Zhao, “Applied Surface Science Microstructures and properties of double-ceramic-layer thermal plasma spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 173–181, 2015.
- [53] M. Saremi, A. Afrasiabi, and A. Kobayashi, “Microstructural analysis of YSZ and YSZ / Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation,” vol. 202, pp. 3233–3238, 2008.
- [54] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy, and P. C. Patnaik, “TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats,” vol. 202, pp. 2677–2683, 2008.
- [55] <http://www.steelforge.com/inconel-738/>.
- [56] G. Günkaya, M. Gürbüz, and A. Doğan, “Electrophoretic Deposition of SnO₂ Nanoparticles and Its LPG Sensing Characteristics,” *J. Sensors*, vol. 2015, no. Cvd, 2015.
- [57] E. Caproni, D. Gouvêa, and R. Muccillo, “Ytria-stabilized zirconia closed end tubes prepared by electrophoretic deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 273–277, 2011.
- [58] I. E. Testing, H. Temperature, C. Conditions, and M. Materials, “Corrosion of Metals and Alloys - Test method for Isothermal Exposure Testing under High Temperature Corrosion Conditions for Metallic Materials,” no. 20, 2006.

- [59] B. Wang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen, "The behavior of MCrAlY coatings on Ni₃Al-base superalloy," vol. 357, pp. 39–44, 2003.
- [60] R. Ahmadi-pidani, R. Shoja-razavi, R. Mozafarina, and H. Jamali, "Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of Na₂SO₄ + V₂O₅ molten salt," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 8, pp. 6613–6620, 2012.
- [61] G. Sreedhar, M. Alam, and V. S. Raja, "Surface & Coatings Technology Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ / Al₂O₃ dispersed NiCrAlY coatings on Inconel-718 superalloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 3, pp. 291–299, 2009.
- [62] A. Keyvani, M. Saremi, and M. H. Sohi, "Microstructural stability of zirconia – alumina composite coatings during hot corrosion test at 1050 °C," *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 1, pp. 103–108, 2010.
- [63] X. Chen, X. Cao, B. Zou, J. Gong, and C. Sun, "High-temperature corrosion behaviour of plasma sprayed lanthanum magnesium hexaluminate coating by vanadium oxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 227–236, 2015.
- [64] M. Matsumoto *et al.*, "Thermal cycle behavior of plasma sprayed La₂O₃, Y₂O₃ stabilized ZrO₂ coatings," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 12, pp. 2035–2039, 2006.
- [65] A. Afrasiabi, M. Saremi, and A. Kobayashi, "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings : YSZ , YSZ + Al₂O₃ and YSZ / Al₂O₃," vol. 478, pp. 264–269, 2008.
- [66] S. M. Jiang *et al.*, "Preparation and hot corrosion behaviour of a MCrAlY + AlSiY composite coating," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3213–3220, 2008.
- [67] C. H. Lee, H. K. Kim, H. S. Choi, and H. S. Ahn, "Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating," vol. 124, pp. 1–12, 2000.
- [68] W. Chen, "Oxidation and crack nucleation / growth in an air- plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat NRC Publications Archive (NPArc) Thermal Barrier Coating with NiCrAlY Bond Coat," no. July, 2005.
- [69] N. Wang, C. Li, L. Yang, Y. Zhou, W. Zhu, and C. Cai, "Experimental testing and FEM calculation of impedance spectra of thermal barrier coatings: Effect of measuring conditions," *Corros. Sci.*, vol. 107, pp. 155–171, 2016.
- [70] N. Q. Wu, K. Ogawa, M. Chyu, and S. X. Mao, "Failure detection of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 457, no. 2, pp. 301–306, 2004.
- [71] H. Huang, C. Liu, L. Ni, and C. Zhou, "Evaluation of microstructural evolution of thermal barrier coatings exposed to Na₂SO₄ using impedance spectroscopy," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 1369–1374, 2011.

Abstract

One of the effective and widely method for protection of materials degradation at high temperature is using of thermal barrier coatings. Application of TBC improves the chemical, mechanical, and thermal properties of the high temperature components. In order to increase the efficiency and durability of TBC, they should be able to bear thermal cycles and have good resistance to hot corrosion and cyclic oxidation. In this research multilayer TBC system consisted of CoNiCrAlY/YSZ/YSZ-La₂O₃ is deposited on the IN738 Superalloy by using high velocity oxy-fuel (HVOF), electrophoretic and atmospheric plasma spray (APS). Hot corrosion properties of coatings have been investigated in Na₂SO₄-20wt.% V₂O₅ molten salt at 870°C for 390h. Hot corrosion kinetic were determined by measuring the weight gain of the specimens at regular intervals. The effect of multilayer on the corrosion properties was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and using TOFEL, Bode and Nyquist graphs. The nature of phases, investigation of the thermally grown oxide, examination of the surface attack and determination of the elemental distribution during hot corrosion, oxidation and thermal shock test were determined respectively by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Using of YSZ-La₂O₃ composite coatings result in a delay in the formation of YVO₄ and postpone monoclinic-ZrO₂ phase transformation. Furthermore, lanthanum oxide in ceramic top layer will greatly improve the strength and fracture toughness of TBC coatings.

Keywords: Thermal barrier coating, Hot Corrosion, Thermal grown oxide, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Nyquist.



Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

**Development of Multilayer Thermal Barrier coatings of MCrAlY-La₂O₃-YSZ
on the Nickel Base Superalloy by Using Thermal Spray and Electrophoretic
Techniques**

By: Mohammad Hosien Khajezade

**Supervisor:
Dr. Majid Mohammadi**

**Advisor:
Dr. Mojtaba Ghatee**

September 2017