





دانشکده مهندسی مواد و شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد کامپوزیت

بررسی خواص پوشش سد محیطی کامپوزیتی مولایت/مونوسیلیکات ایتربیم اعمال

شده روی زیرلایه کاربید سیلیسیم (SiC)

علیرضا حسنی عارفی

استاد راهنما

دکتر مجید محمدی

استاد مشاور

دکتر مصطفی حاجیان حیدری

شهریور ۱۳۹۷

شماره: ۹۷، ۱۲۴
تاریخ: ۹۷، ۷، ۱۱

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای: علیرضا حسینی عارفی با شماره دانشجویی: ۹۴۰۵۸۱۴ رشته مهندسی مواد: گرایش مواد مرکب (کامپوزیت) تحت عنوان: بررسی خواص پوشش سد محیطی کامپوزیتی مولایت/مونوسیلیکات ایتربیم اعمال شده روی زیرلایه کاربید سیلیسیم (SiC) که در تاریخ ۹۷/۶/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: صورتجلسه) ☒ مردود ☐
نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	مجید محمدی	استاد یار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	مصطفی حاجیان حیدری	استاد یار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	اسماعیل سلیمی	استاد یار	
۵- استاد ممتحن اول	مجتبی قطعی	استاد یار	
۶- استاد ممتحن دوم	منصور بزرگ	استاد یار	

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 بہ

مادر، پدرم

و خدایی کہ آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقان را در وجودم دمید.

تشکر و قدردانی:

در اینجا لازم می‌دانم از همه کسانی که این جانب را در امر انجام این پایان نامه یاری نموده‌اند

به خصوص جناب آقای دکتر مجید محمدی، جناب آقای دکتر مصطفی حاجیان حیدری و سرکار

خانم دکتر مریم شجاعی بها آباد که همواره از راهنمایی و مشاوره‌های آن بهره‌مند بوده‌ام و جناب

مهندس مجید طاووسی که در پشترفت این پژوهش بنده رایاری کردند تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین لازم می‌دانم از همه دوستان به خصوص مهندس علبدی نیایی، مهندس شاهرخی و

مهندس یوسفی که در این مدت این جانب رایاری نموده‌اند، تشکر نمایم.

تعهدنامه

این جانب **علیرضا حسنی عارفی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش مواد مرکب دانشکده مواد و شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص پوشش سد محیطی کامپوزیتی مولایت/مونوسیلیکات ایتربیم اعمال شده روی زیرلایه کاربید سیلیسیم (SiC) تحت راهنمایی دکتر مجید محمدی متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. 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 نمی‌باشد.

چکیده

پوشش‌های سد محیطی (EBCs) به‌عنوان پوشش محافظ اجزای سیلیسیمی در موتورهای توربین گازی برای جلوگیری از واکنش سطحی با بخار آب آزاد شده حاصل از احتراق محصولات هیدروکربنی استفاده می‌شوند. در محیط‌های دمای بالا، انواع اجزای اکسید کننده نظیر H_2O و O_2 با SiC واکنش داده و محصول واکنش، گاز CO و یک لایه جامد اکسیدی از نوع SiO_2 روی سطح SiC می‌باشد. در ادامه واکنش لایه محافظ سیلیس با بخار آب منجر به تشکیل هیدروکسید سیلیسیم $(Si(OH)_4)$ گازی و تخریب لایه اکسیدی می‌شود، نرخ تبخیر اکسید سیلیسیم با افزایش دما و فشار بخار آب افزایش می‌یابد. از طرف دیگر واکنش‌های ترموشیمیایی بین کلسیم-منیزیم-آلومینوسیلیکات (CMAS) برپایه ماسه و خاکستر آتشفشانی در دماهای بالاتر از $1300^\circ C$ منجر به تخریب اجزای سرامیکی می‌شوند. در این پژوهش پودرهای مونوسیلیکات ایتربییم (Yb_2SiO_5) و مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) سنتز و با درصد مشخصی باهم مخلوط شدند تا به عنوان پوشش سد محیطی بررسی شود. همچنین، زیرلایه کامپوزیتی SiC/C_f به روش زینتر قوس پلاسما (SPS) ساخته شد. پودر کامپوزیتی جهت پوشش‌دهی توسط فرایند APS توسط فرایند Spray Dry گرانوله شد. جهت بررسی رفتار خوردگی داغ پودر CMAS سنتز و روی نمونه پوشش کامپوزیتی اعمال و در دمای $1300^\circ C$ طی گذشت ساعت‌های مختلف قرار گرفت. شناسایی فازهای پودرهای سنتز شده، سطح پوشش و نمونه‌های تحت خوردگی داغ با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) صورت گرفت. از میکروسکوب الکترونی روبشی جهت بررسی مورفولوژی پودر قبل و بعد از خشک‌کن پاششی و مشاهده سطح زیرلایه و سطح مقطع پوشش و سطح مقطع نمونه‌های خورده شده استفاده شد. از آزمون نانو فروروندگی جهت بررسی سختی و مدول الاستیک پوشش و زیرلایه کامپوزیتی استفاده شد. بعد از فرایند خشک‌کن پاششی پودر تهیه شده دارای مورفولوژی کروی و جریان پذیری خوب با متوسط اندازه ذرات بین $20-40 \mu m$ ، حاصل شد. برای اعمال پوشش از تکنیک پاشش پلاسمای اتمسفری (APS) استفاده شد. پوشش ایجاد شده دارای ضخامتی بین $100-150 \mu m$ است، که دارای سختی در حدود $8 GPa$ و مدول الاستیک حدود $111 GPa$ می‌باشد.

رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی بعد از ۴۰ ساعت واکنش با CMAS در دمای 1300°C نتایج قابل قبولی از خود نشان داد، به طوری که رشد پوسته واکنشی بعد از گذشت مدت زمان ۴۰ ساعت به یک حالت پایدار رسید.

کلید واژگان: پوشش های سد محیطی، کامپوزیت زمینه سرامیکی، فرایند APS، فرایند خشک کن پاششی، فرایند زینتر قوس پلاسما، خوردگی داغ، لایه واکنشی

فهرست مطالب

س	فهرست جداول
ع	فهرست اشکال
ق	فهرست علائم
۱	۱- فصل اول: مقدمه و مروری بر منابع.....
۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- مروری بر منابع.....
۳	۱-۲-۱- پوشش‌های سد محیطی (EBCs).....
۱۶	۱-۲-۲- فرایند خشک‌کن پاششی.....
۱۹	۱-۳-۲-۱- فرایند زینتر کردن توسط قوس پلاسما (SPS).....
۲۰	۱-۴-۲-۱- فرایند پاشش حرارتی.....
۳۳	۱-۳-۳- جمع‌بندی و ارائه برنامه پژوهش.....
۳۵	۲- فصل دوم: روش انجام پژوهش.....
۳۶	۲-۱- مقدمه.....
۳۶	۲-۲- مواد اولیه.....
۳۷	۲-۳- سنتز پودر مولایت.....
۳۸	۲-۴- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم.....
۳۹	۲-۵- مخلوط سازی پودر کامپوزیتی مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم.....
۳۹	۲-۶- فرایند خشک‌کن پاششی.....
۴۰	۲-۷- زینتر زیرلایه کامپوزیت سرامیکی SiC/C_f
۴۱	۲-۸- فرایند پوشش دهی به روش APS.....
۴۲	۲-۹- نمونه‌سازی.....

۴۲	۲-۱۰- آزمون نانو فروروندگی.....
۴۳	۲-۱۱- آنالیز XRD.....
۴۳	۲-۱۲- آزمون خوردگی داغ.....
۴۳	۲-۱۲-۱- مقدمه.....
۴۵	۲-۱۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۴۷	۳- فصل سوم: نتایج و بحث.....
۴۸	۳-۱- مقدمه.....
۴۸	۳-۲- بررسی چگالی، ریزساختار و سختی زیرلایه کامپوزیتی.....
۴۸	۳-۲-۱- بررسی چگالی و ریزساختار.....
۵۱	۳-۲-۲- بررسی سختی.....
۵۲	۳-۳- سنتز کامپوزیت سرامیکی Yb_2SiO_5 -12wt% Mullite.....
۵۲	۳-۳-۱- سنتز پودر مولایت.....
۵۴	۳-۳-۲- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم Yb_2SiO_5
۵۷	۳-۳-۳- سنتز پودر کامپوزیتی.....
۵۸	۳-۴- فرایند خشک کن پاششی.....
۶۰	۳-۵- پوشش دهی پودر کامپوزیتی Yb_2SiO_5 -12wt% Mullite بر روی زیرلایه SiC/C_f
۶۰	۳-۵-۱- بررسی مشخصات پوشش.....
۶۳	۳-۵-۲- بررسی خواص مکانیکی پوشش.....
۶۴	۳-۵-۳- بررسی خوردگی داغ کامپوزیت Yb_2SiO_5 -12wt% Mullite.....
۷۳	۴- فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادها.....
۷۴	۴-۱- نتیجه گیری.....
۷۵	۴-۲- پیشنهادها.....
۷۶	مراجع.....

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱ انواع مدل‌های تخریب و حالت‌های شکست [۱۷].....	۱۳
جدول ۲-۱ مقایسه بی‌ثباتی دی‌سیلیکات نادر خاکی (ایتریبیم و ایتیریم) توسط سه گروه تحقیقاتی Lee, Maier و Klemm در شرایط متفاوت سرعت و فشار گاز [۱۷].....	۱۴
جدول ۱-۲ مقدار مواد به کار برده شده جهت تولید زیرلایه CMC.....	۴۱
جدول ۲-۲ پارامترهای پوشش دهی توسط فرایند APS.....	۴۲
جدول ۱-۳ وزن اندازه‌گیری شده نمونه در حالت‌های خشک و تر.....	۴۸
جدول ۲-۳ درصد وزنی و درصد اتمی زیرلایه کامپوزیتی حاصل از آنالیز EDS.....	۵۱
جدول ۳-۳ درصد وزنی و درصد اتمی از پودر کامپوزیتی حاصل از آنالیز EDS.....	۵۸
جدول ۴-۳ درصد وزنی و درصد اتمی از پوشش کامپوزیتی حاصل از آنالیز EDS.....	۶۱
جدول ۵-۳ درصد وزنی و درصد اتمی عناصر در پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴ ساعت حاصل از آنالیز EDS.....	۶۵
جدول ۶-۳ درصد وزنی و درصد اتمی عناصر در پوسته واکنشی بعد از گذشت ۲۰ ساعت حاصل از آنالیز EDS.....	۶۷
جدول ۷-۳ درصد وزنی و درصد اتمی عناصر در پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴۰ ساعت حاصل از آنالیز EDS.....	۶۸

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده شده با $\text{Si/Mullite/Yb}_2\text{SiO}_5$ [۱۷]..... ۶
- شکل ۲-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده شده با $\text{Si/Mullite/Yb}_2\text{SiO}_5$ [۱۷]..... ۷
- شکل ۳-۱ اجزاء یک توربین گازی که در آن از کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است [۱۷]..... ۸
- شکل ۴-۱ نیازهای کلیدی پوشش‌های EBC [۱۷]..... ۱۰
- شکل ۵-۱ مقایسه انبساط گرمایی اکسیدهای دیرگداز و اکسید سیلیسیم با انبساط گرمایی SiC و Si_3N_4 [۱۷]..... ۱۱
- شکل ۶-۱ سطح برش خورده از $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ بعد از گذشت ۲۲۴ ساعت از تست کوره با سرعت بالای بخار آب در دمای 1450°C (که الف) سطح نمونه، ب) سطح مقطع نمونه را نشان می‌دهد [۱۷]..... ۱۵
- شکل ۷-۱ شماتیک فرایند خشک‌کن پاششی در ابعاد آزمایشگاهی [۳۵]..... ۱۸
- شکل ۸-۱ خلاصه عوامل وابسته به فرایند خشک‌کن پاششی [۳۵]..... ۱۸
- شکل ۹-۱ شماتیک دستگاه SPS با ولتاژ DC را نشان می‌دهد..... ۲۰
- شکل ۱۰-۱ شماتیک کلی فرایند پاشش حرارتی [۵۲]..... ۲۱
- شکل ۱۱-۱ شماتیک سه‌بعدی ذرات شتاب داده شده و نحوی برخورد و تغییر شکل به زیرلایه همراه با سطح سند بلاست شده سطح [۵۲]..... ۲۱
- شکل ۱۲-۱ شماتیک تفنگ Flame Powder Spray [۵۲]..... ۲۶
- شکل ۱۳-۱ شماتیک تفنگ Flame Wire Spray [۵۲]..... ۲۶
- شکل ۱۴-۱ شماتیک تفنگ Arc Wire Spray [۵۲]..... ۲۷
- شکل ۱۵-۱ رفتار دما-آنتالپی گازهای تشکیل‌دهنده پلاسما در فرایند پاشش حرارتی [۵۴]..... ۲۷
- شکل ۱۶-۱ شماتیک تفنگ APS [۵۲]..... ۲۹
- شکل ۱۷-۱ شماتیک تفنگ HVOF [۵۲]..... ۳۱
- شکل ۱۸-۱ شماتیک تفنگ فرایند Cold Spray [۵۲]..... ۳۲
- شکل ۱۹-۱ شماتیک تفنگ APS مورد استفاده در پاشش سوسپانسیون و محلول [۵۴]..... ۳۳
- شکل ۲۰-۱ شماتیک فرایند پاشش سوسپانسیون و محلول با استفاده از تفنگ HVOF [۵۴]..... ۳۳
- شکل ۱-۲ آسیاب سیاره‌ای مدل NARAYA-MPM-25*250 H همراه با کاپ پلی‌اتیلنی..... ۳۸
- شکل ۲-۲ شماتیک دستگاه Spray Dryer..... ۴۰
- شکل ۳-۲ شماتیک دستگاه تغذیه‌کننده مدل FST-20 [۶۴]..... ۴۱
- شکل ۴-۲ شماتیک کوره دمای بالای مدل F3L 1720°C ۴۲
- شکل ۵-۲ تصویر دستگاه NHT³ Nanoindentation Tester..... ۴۳

- شکل ۲-۶ شماتیک کوره اکسیداسیون سیکلی مدل BEF ۱۵۰۰°C ۴۵
- شکل ۳-۱ تغییرات دانسیته نسبت به دما پخت را نشان می‌دهد [۶۶] ۴۹
- شکل ۳-۲ ریزساختار میکروسکوپ نوری SiC/C_f ۵۰
- شکل ۳-۳ SEM ریزساختار نمونه کامپوزیتی الف) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x، ب) بزرگ‌نمایی ۸۰۰x ۵۰
- شکل ۳-۴ آنالیز عنصری EDS از زیرلایه کامپوزیتی SiC/C_f ۵۱
- شکل ۳-۵ تغییرات سختی با دمای زینتر سرامیک SiC [۶۶] ۵۲
- شکل ۳-۶ نمودار فازي Al₂O₃-SiO₂ [۶۸] ۵۳
- شکل ۳-۷ الگو پراش اشعه ایکس XRD و ساختار کریستال مولایت سنتز شده در دمای ۱۵۵۰°C ۵۴
- شکل ۳-۸ تصویر SEM از پودر سنتز شده مولایت غنی از آلومینیم در الف) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x، ب) بزرگ‌نمایی ۸۰۰x ۵۴
- شکل ۳-۹ نمودار فازي Yb₂O₃-SiO₂ [۶۹] ۵۵
- شکل ۳-۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شد در دمای ۱۳۵۰°C ۵۶
- شکل ۳-۱۱ شماتیک ساختار بلوری مونوسیلیکات ایتربیم [۶۹] ۵۶
- شکل ۳-۱۲ تصویر SEM از پودر مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شده در الف) بزرگ‌نمایی ۱۰۰x، ب) بزرگ‌نمایی ۸۰۰x ۵۷
- شکل ۳-۱۳ الگو XRD پودر کامپوزیتی mullite-12wt% Yb₂SiO₅ ۵۷
- شکل ۳-۱۴ آنالیز عنصری EDS از پودر کامپوزیتی ۵۸
- شکل ۳-۱۵ مورفولوژی پودر کامپوزیتی الف) قبل از خشک‌کن پاششی، ب) بعد از خشک‌کن پاششی ۵۹
- شکل ۳-۱۶ نمودار اندازه ذرات پودر کامپوزیتی بعد از فرایند خشک‌کن پاششی ۵۹
- شکل ۳-۱۷ تصویر SEM از سطح مقطع از پوشش الف) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x، ب) بزرگ‌نمایی ۶۰۰x ۶۰
- شکل ۳-۱۸ آنالیز عنصری EDS از پوشش کامپوزیتی ۶۱
- شکل ۳-۱۹ نقشه پراکندگی عناصر در الف) پوشش و زیرلایه، ب) عنصر Yb، ج) عنصر O، د) عنصر Al، ه) عنصر Si، و) عنصر C ۶۲
- شکل ۳-۲۰ الگو پراش اشعه ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی تک لایه ۶۳
- شکل ۳-۲۱ نمودار نیرو-عمق فرورودگی از سطح مقطع پوشش ۶۳
- شکل ۳-۲۲ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۴ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای ۱۳۰۰°C را در الف) بزرگ‌نمایی ۱۵۰x، ب) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x نشان می‌دهد ۶۴
- شکل ۳-۲۳ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای ۱۳۰۰°C ۶۵
- شکل ۳-۲۴ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای ۱۳۰۰°C را در الف) بزرگ‌نمایی ۱۵۰x و ب) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x نشان می‌دهد ۶۶

- شکل ۳-۲۵ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۲۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای ۱۳۰۰°C ۶۷
- شکل ۳-۲۶ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای ۱۳۰۰°C را در الف) بزرگ‌نمایی ۱۵۰x و ب) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x نشان می‌دهد. ۶۷
- شکل ۳-۲۷ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای ۱۳۰۰°C ۶۸
- شکل ۳-۲۸ الگو پراش اشعه ایکس A) نمونه کامپوزیتی B) نمونه بعد از ۴ ساعت در معرض نمک مذاب C) نمونه بعد از ۲۰ ساعت در معرض نمک مذاب D) نمونه بعد ۴۰ ساعت در معرض نمک مذاب ۶۹
- شکل ۳-۲۹ نقشه پراکندگی عناصر در الف) نمونه کامپوزیتی و پوسته اکسیدی، ب) عنصر O، ج) عنصر Al، د) عنصر Si، ه) عنصر Yb، و) عنصر Ca، ی) عنصر Mg پس از گذشت ۴۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای ۱۳۰۰°C ۷۰
- شکل ۳-۳۰ مقایسه ضخامت پوسته واکنشی نمونه کامپوزیت مولایت-مونوسیلیکات ایتربییم با مولایت و مونوسیلیکات ایتربییم ۷۱
- شکل ۳-۳۱ شماتیک مکانیزم خوردگی مونوسیلیکات ایتربییم در معرض CMAS ۷۲

فهرست علائم

علائم لاتین

F	نیرو
Pa	پاسکال

علائم یونانی

θ	زاویه
ρ	چگالی

زیرنویس‌ها

g	گاز
---	-----

۱- فصل اول: مقدمه و مروری بر منابع

۱-۱- مقدمه

امروزه توسعه و استفاده از مواد سرامیکی برای کاربردهای دمای بالا دارای دو نیروی محرکه اصلی در زمینه جهانی می‌باشد که می‌توان در دو مفهوم: محیط زیست و انرژی خلاصه کرد. اولین نیروی محرکه مربوط به حفاظت محیط زیست، کاهش حفرات لایه اوزون همراه با کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای است، که در حال حاضر با تصویب اخیر پروتکل کیوتو^۱، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌است. دومین نیروی محرکه مزایای اقتصادی حاصل از صرفه جویی انرژی است، که همزمان با حفظ ذخایر فسیلی فعلی مرتبط است.

با توجه به این انگیزه‌ها، محققان تلاش خود را برای دستیابی به بازده بالای تولید انرژی در موازات کاهش قابل توجه نشر گازهای مضر به خصوص CO₂ و NO_x متمرکز کرده‌اند. این امر به طور مثال با افزایش دمای عملیاتی موتورهای توربین‌ها همراه با کاهش وزن قطعات آنها قابل دستیابی است.

دمای عملیاتی بالاتر با سیستم خنک سازی هوا منجر به راندمان بالا، کاهش مصرف سوخت و انتشار گازهای خطرناک می‌شود. تا کنون مواد به کاربرده شده در این کاربردها سوپرآلیاژها بوده‌اند، هرچند که امروزه توانایی آنها به دلیل نیاز به کارایی تحت شرایط تهاجمی محدود شده است، بنابراین مواد سرامیکی بهترین کاندید به عنوان جایگزین سوپر آلیاژها مطرح شدند.

سرامیک‌ها دارای خواص مکانیکی مطلوب (استحکام، چقرمگی، خزش، مقاومت به شوک حرارتی)، خواص فرسایشی (مقاومت در برابر فرسایش)، خواص شیمیایی عالی (مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون) و خواص فیزیکی مناسب (دانسیته، هدایت حرارتی، ضریب انبساط حرارتی) می‌باشند که ممکن است در زمان طولانی و در دماهای بالای سرویس‌دهی حفظ شوند. در این مسیر، کامپوزیت‌های

^۱. Kyoto Protocol

زمینه سرامیک ($CMCs^1$)، پوشش‌های سد حرارتی ($TBCs^2$) و پوشش‌های سد محیطی ($EBCs^3$) به طور فزاینده‌ای در کاربردهای دمای بالا و در صنایع انرژی و حمل‌ونقل استفاده می‌شوند. [۱]

۱-۲- مروری بر منابع

۱-۲-۱- پوشش‌های سد محیطی ($EBCs$)

نگرانی‌های اقتصادی و محیطی، بهروری و نفوذ بالاتر و کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای، دلیل نیاز روزافزون توسعه توربین‌های گازی دما بالا می‌باشد. بهبود تکنولوژی خنک‌کاری، انتخاب مواد و پوشش‌دهی برای رسیدن به دمای ورودی بالا ضروری است، زیرا افزایش ظرفیت دمایی سوپر آلیاژهای پایه نیکل با توجه به نظریه محدودیت ذاتی آنها کار بسیار مشکلی است [۲].

کامپوزیت سرامیکی SiC/SiC_f جزء مواد امیدوار کننده که دارای ظرفیت دمایی و ساختاری مناسب برای پاسخ‌گویی نیازهای نسل بعدی موتورهای توربین گازی هستند [۳]. یکی از موانع عمده در اجرای بخش داغ اجزاء کامپوزیت‌های سرامیکی عدم دوام زیست محیطی در محیط‌های احتراق است [۴-۷].

بخار آب، حاصل از واکنش احتراق، با پوسته سیلیسی محافظ که روی کامپوزیت سرامیکی شکل گرفته وارد واکنش می‌شود و حاصل آن تشکیل گازهای واکنشی نظیر $Si(OH)_4$ است. در فشار و سرعت بالای گاز، محیط احتراق، این واکنش منجر به رکود سریع CMC ها می‌شود. همچنین کامپوزیت‌های سرامیکی در برابر خوردگی داغ ناشی از نمک‌های مذاب به شدت تخریب پذیر هستند [۸-۱۰].

آلومینا (Al_2O_3) به‌عنوان پوشش‌های اولیه روی سرامیک‌هایی بر پایه SiC در اوایل ۱۹۷۰ تا اواسط ۱۹۸۰ میلادی، به‌منظور بهبود مقاومت در برابر خوردگی نمک مذاب و خسارت حاصل از تماس با نمک

¹.Ceramic Matrix Composites

².Thermal Barrier Coatings

³.Environmental Barrier Coatings

مذاب پیشنهاد شد [۱۱]. پوشش مولایت برای SiC دارای مقاومت به ترک بالاتری نسبت به پوشش‌های مولایت در اوایل ۱۹۹۰ میلادی که در ناسا توسعه داده شد، هستند. بعد از شناسایی رکود SiC در فشار و سرعت بالای گاز حاصل از محیط احتراق نوع جدیدی از پوشش‌ها، که به پوشش‌های سد محیطی (EBC) شناخته می‌شوند، در اوایل ۱۹۹۰ میلادی در ناسا (NASA) به منظور حفاظت کامپوزیت‌های سرامیکی در برابر بخار آب در توربین گازی توسعه یافتند [۷، ۱۲، ۱۳]. اولین نسل پوشش‌های EBC شامل سه لایه است: ۱- لایه پوششی پیوندی سیلیسیم ۲- پوشش میانی مولایت ۳- لایه فوقانی BSAS (باریم، استرانسیم، آلومینوسیلیکات $((1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, 0 \leq x \leq 1)$).

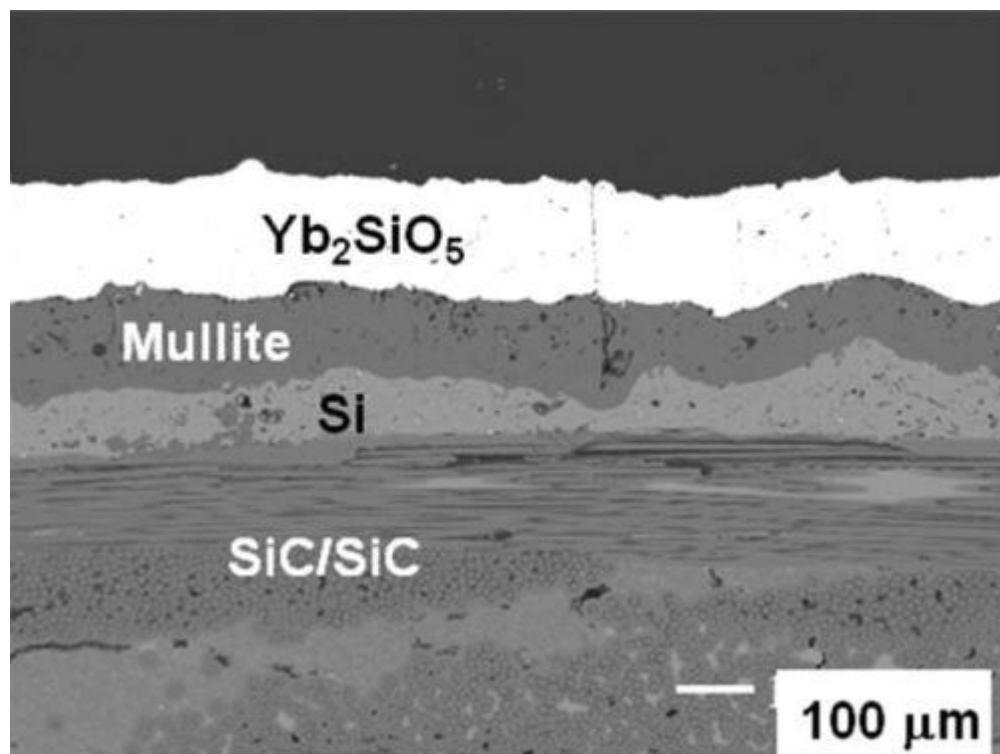
در اواخر ۱۹۹۰ میلادی محفظه احتراق موتور توربین گازی صنعتی از جنس کامپوزیت سرامیکی با یک لایه آستری از نسل اولیه EBC پوشش داده شد و یک آزمون میدانی ۱۴۰۰۰ ساعت را با موفقیت به پایان رسانید [۵، ۷، ۱۴، ۱۵].

به دنبال موفقیت آزمون میدانی از اولین نسل EBC، دومین نسل از EBC روی ترکیب‌های سیلیکات‌های نادر خاکی که دارای ظرفیت دمایی بالایی هستند پایه‌گذاری شد، که به عنوان اولین نسل EBC در اوایل سال ۲۰۰۰ میلادی در برنامه ناسا توسعه یافت. پس از انجام تحقیقات گسترده و آزمایش‌های مختلف، سیلیکات‌های خاکی کمیاب به عنوان جایگزین انتخاب شدند [۱۶]. ویژگی‌های اصلی این دسته از مواد عبارت‌اند از: پایداری بالا در برابر بخار آب، نقطه ذوب بالا، و در برخی از سیلیکات‌های خاکی تطابق CTE نزدیک به CMC وجود دارد. دو نوع سیلیکات‌های خاکی کمیاب در کاربردهای دما بالا مدنظر می‌باشند: مونوسیلیکات $(\text{RE}_2\text{SiO}_5)$ و دی‌سیلیکات $(\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7)$ که در آن‌ها RE به معنای سیلیکات‌های نادر خاکی می‌باشد. مزیت مونوسیلیکات‌ها پایداری در برابر بخار آب زیاد و نقطه ذوب بالا است. مزیت دی‌سیلیکات‌ها تطابق CTE بهتر با CMC است. داده‌های موجود در فراریت نشان می‌دهد که مونوسیلیکات‌های خاکی کمیاب به مراتب فراریت کمتری به نسبت BSAS در بخار آب دارند، در حالی که فراریت دی‌سیلیکات‌های خاکی کمیاب تقریباً مشابه با BSAS است [۱۷].

دی‌سیلیکات‌های خاکی کمیاب ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) در سال ۲۰۰۴ میلادی توسط اوهجی و در سال ۲۰۰۶ میلادی توسط لی و همکاران با استفاده از روش دوغابی و زینتر کردن روی سرامیک‌های Si_3N_4 اعمال شدند [۱۸, ۱۹]. این پوشش‌ها زمانی که برای مدت‌زمان کم در معرض دمای نسبتاً پایین قرار گرفتند، نتایج امیدوارکننده از خود نشان دادند. مونوسیلیکات‌های خاکی کمیاب، مشابه با پوشش‌های YSZ^1 در چرخه حرارتی بدون پوشش پیوندی چسبنده نیستند، زیرا مقدار CTE آنها با CMC تطابق ندارد. ورقه شدن ناگهانی EBC در امتداد فصل مشترک به دلیل تنش‌های ناشی از عدم تطابق CTE و چقرمگی پایین سیلیکا، اتفاق می‌افتد، بنابراین استفاده از یک لایه پوشش پیوندی در اعمال سیستم EBC نقش مهمی در بهبود عملکرد و طول عمر ایفا می‌کند [۱۶].

در شکل ۱-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده‌شده با $\text{Si/Mullite/Yb}_2\text{SiO}_5$ پس از تست در مشعل پرفشار به مدت ۱۰۰۰ ساعت با چرخه‌های ۱ ساعته در دمای 1380°C ، فشار کل ۱ اتمسفر، فشار آب ۰/۹ اتمسفر و سرعت گاز $2/2\text{ cm/s}$ نشان داده شده است. پوشش EBC چسبندگی عالی و مقاومت با ترک بالایی از خود نشان داد. برخلاف $\text{Si/Mullite} + 20\text{ wt.\% BSAS/BSAS}$ هیچ فاز شیشه‌ای بعد از ۱۰۰۰ ساعت آزمون در دمای 1380°C مشاهده نشد [۱۶].

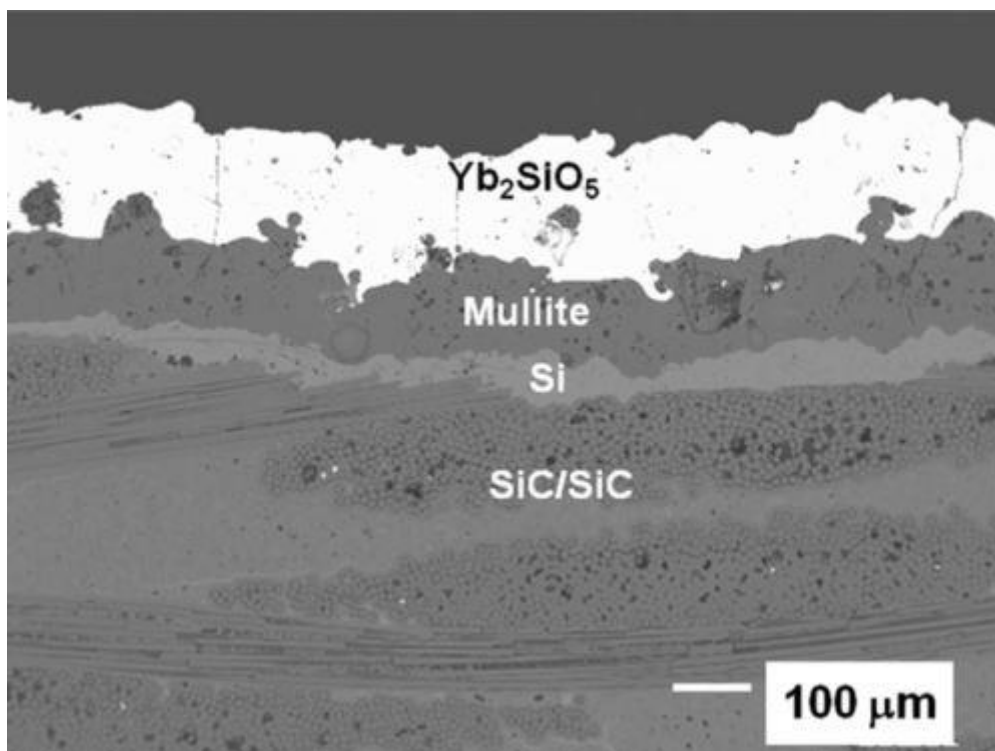
¹. Yttria-Stabilized Zirconia



شکل ۱-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده شده با Si/Mullite/Yb₂SiO₅ [۱۷].

در شکل ۲-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده شده با Si/Mullite/Yb₂SiO₅ پس از تست در مشعل پر فشار به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۱۳۸۰°C، فشار کل ۶ اتمسفر، فشار آب ۰/۶ اتمسفر و سرعت گاز ۲۴ m/s نشان داده شده است. هنوز هم پوشش EBC پس از این شرایط کاملاً سالم به نظر می‌رسد. پره‌های CMC پوشش داده شده با EBC (Si/Mullite/Yb₂SiO₅) با موفقیت در مشعل فشارقوی ناسا آزمایش شدند. ترکیب پایداری طولانی‌مدت در چرخه بخار و ارزیابی موفق در محیط موتور شبیه‌سازی شده نشان از ارزشمند بودن و مناسب بودن پوشش‌های مونوسیلیکات خاکی کمیاب برای استفاده به‌عنوان EBC دارد [۲۰].

نسل‌های بعدی EBC بر پایه نسل اول و دوم EBC توسعه یافتند. زو و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی پوشش‌هایی از جنس اکسید هافنیم (HfO₂) و اکسید هافنیم-آلومینوسیلیکات (HfO₂.Al₂O₃.SiO₂) را به‌عنوان پوشش‌های سد محیطی ویژه معرفی کردند [۲۱].

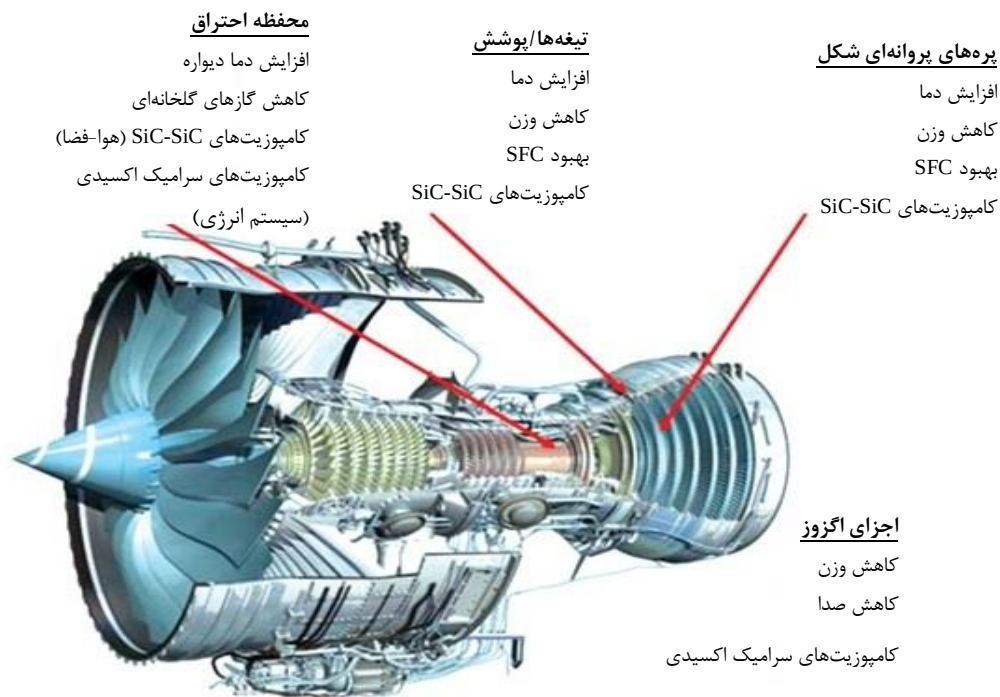


شکل ۲-۱ سطح مقطع CMC پوشش داده شده با $\text{Si/Mullite/Yb}_2\text{SiO}_5$ [۱۷].

با توجه به اینکه EBC یک پوشش پایدار است، توسعه EBC قابل اعتماد برای پیاده سازی روی کامپوزیت های زمینه سرامیکی ضروری است. با در نظر گرفتن شباهت بین نظریه عمر EBC و TBC به نظر می رسد، آن هایی که مشابه TBC توسعه یافته اند، منطقی تر هستند. چندین منبع مسئول تخریب EBC هستند، نظیر بخار آب، CMAS، تنش، پارامتر خارجی، و غیره، که به طور همزمان در توربین های گازی وجود دارند و بنابراین برهمکنش قدرتمندی بین حالت های گوناگون تخریب انتظار می رود. عمر EBC نیازمند یک درک کامل از حالات تخریب و همچنین برهمکنش بین آنها خواهد بود. یک مدل که تمام این فاکتورها را شامل شده است نیازمند افزایش عمر پوشش EBC روی کامپوزیت سرامیکی در توربین های گازی است. تهیه اطلاعات معتبر دوام در محیط های مرتبط نیز مهم است [۱۸].

کامپوزیت های سرامیکی SiC/SiC_f جز مواد امیدوارکننده ای هستند که دارای ظرفیت ساختاری و دمایی بالا برای پاسخ گویی به نیازهای نسل جدید توربین های گازی می باشند [۴]. شکل ۳-۱ اجزاء

یک توربین گازی که از کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است را نشان می‌دهد. مزایای بالقوه شامل SFC (مصرف سوخت ویژه) و کاهش هوای سرد، کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای، و کاهش صداهای مضر هستند. یکی از موانع عمده در اجزاء کامپوزیت سرامیکی توربین گازی رکود سطح به دلیل تبخیر سیلیسیم توسط بخار آب در محیط احتراق است [۴-۷].



شکل ۱-۳ اجزاء یک توربین گازی که در آن از کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است [۱۷].

۱-۱-۲-۱- بی‌ثباتی سیلیسیم

اکسیداسیون سیلیسیم در دمای بالا و در حضور بخار آب طبق واکنش زیر اتفاق می‌افتد [۱۰]:



کامپوزیت‌های سرامیکی SiC/SiC مقاومت به اکسیداسیون دما بالای بسیار عالی در محیط‌های خشک دارند، زیرا اکسید SiO_2 یک حالت رشد آهسته در محیط خشک دارد، رشدی که حتی از اکسید آلومینیم (Al_2O_3) در دمای بالاتر از 1000°C کندتر است. در محیط حاوی بخار آب و اکسیژن،

اکسیداسیون SiC طبق واکنش (۱-۱) و واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



جکسون محاسبه کرد که محصولات احتراق حاوی ۱۰٪ بخار آب مستقل از نرخ سوخت به هوا است [۲۲]. او همچنین نشان داد که در سرعت بالا و فشار بالای بخار آب محیط، اکسیداسیون SiC به طور هم‌زمان از SiC به شکل SiO₂ و تبخیر SiO₂ به شکل Si(OH)₄ بر اساس واکنش (۳-۱) رخ می‌دهد [۴]:



اوپلا به همکاری آل، مدل بی‌ثباتی سیلیسیم بر پایه کنترل آرام لایه مرزی، برنامه معادله شار را توسعه دادند، که وابستگی بی‌ثباتی سیلیسیم را به سرعت گاز و فشار نشان می‌دهد [۴]:

$$\text{Volatility} \propto v^{1/2} \times P_{(\text{H}_2\text{O})}^2 / (P_{\text{total}})^2 \quad \text{معادله (۴-۱)}$$

رابینسون به همکاری آل، مقدار زیادی از داده‌های بی‌ثباتی SiC را در فشار بالای شعله تهیه کردند و با انجام رگرسیون خطی داده‌ها را با معادله شار بر پایه کنترل آرام لایه مرزی منطبق کردند. نتایج به ترتیب برای شعله بزرگ و باریک، معادلات (۵-۱) و (۶-۱) را نتیجه داد [۲۳].

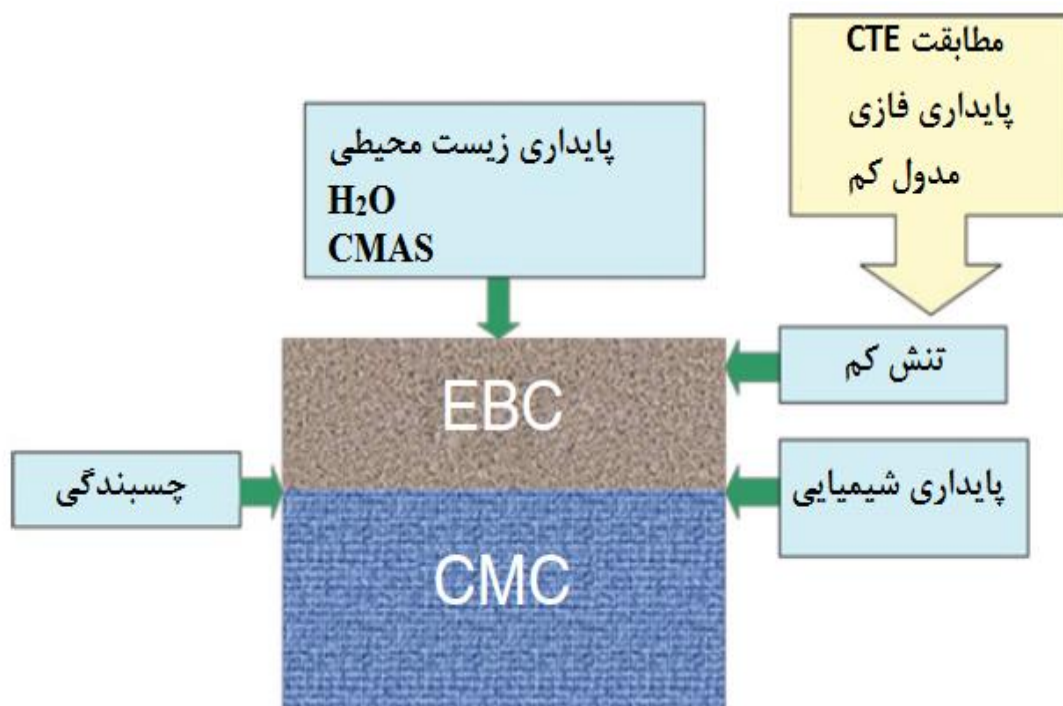
$$\text{Volatility (rich)} = 82.5 \exp(-159(\text{kJ/mol})/RT) P^{1.74} v^{0.69} \quad \text{معادله (۵-۱)}$$

$$\text{Volatility (lean)} = 2.04 \exp(-108(\text{kJ/mol})/RT) P^{1.50} v^{0.50} \quad \text{معادله (۶-۱)}$$

۲-۱-۲-۱- نیازهای کلیدی برای EBC

پوشش محافظ خارجی، اکنون به عنوان EBC شناخته شده است، که نیاز حفاظت کامپوزیت‌های سرامیکی در برابر رکود ناشی از بخار آب را پاسخ می‌دهد. نیاز کلیدی برای پوشش EBC موفقیت‌آمیز

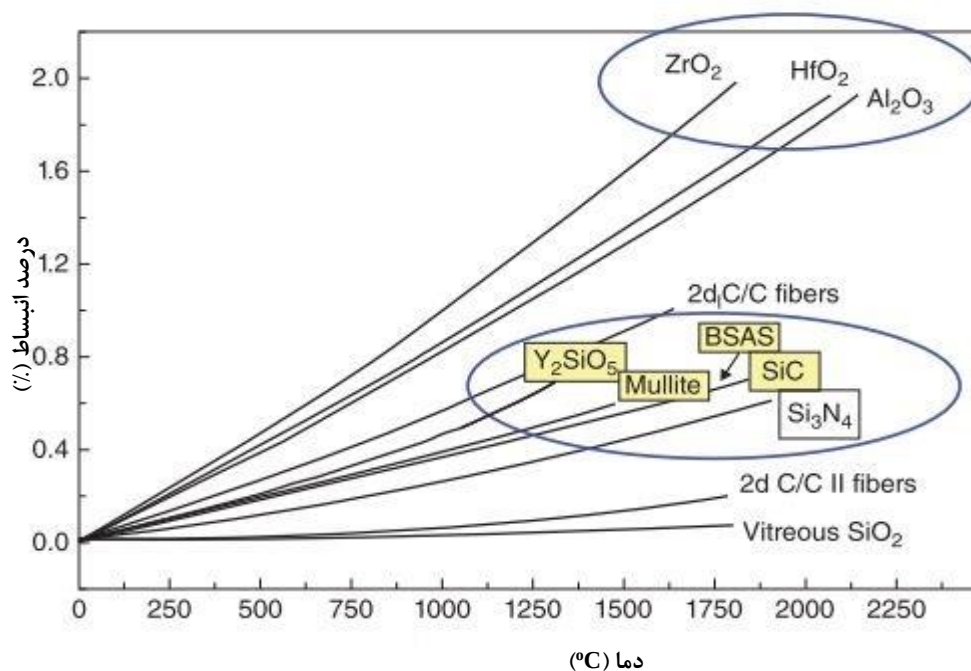
شامل [۱۳]: ۱-پایداری زیست محیطی، ۲-چسبندگی، ۳-سازگاری شیمیایی، ۴-کاهش تنش‌ها است. شکل ۴-۱ نیازهای کلیدی مواد EBC را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱ نیازهای کلیدی پوشش‌های EBC [۱۷].

۱-۲-۱-۲-۱ انبساط گرمایی

برای چرخه‌های حرارتی طولانی ضریب انبساط گرمایی (CTE) باید به عنوان اولین معیار برای انتخاب پوشش در نظر گرفته شود. در شکل ۵-۱ انبساط گرمایی اکسیدهای دیرگداز و اکسید سیلیسیم با SiC و Si₃N₄ مقایسه شده است. باید توجه داشت که در درجه حرارت‌های بالا اکسیدهای دیرگداز نظیر آلومینا، زیرکونیا، هافنیا، همه به طور قابل توجهی دارای انبساط حرارتی بالاتری از SiC و Si₃N₄ می‌باشند. در مقابل سیلیسیم‌های دیرگداز نظیر مولایت، BSAS و سیلیسیم‌های نادر خاکی، دارای CTE نزدیک با SiC و Si₃N₄ هستند. از این رو، تحقیقات پوشش دهی کامپوزیت‌های سرامیکی، بر مواد سیلیکاتی دمابالا متمرکز شده‌اند [۱۱].



شکل ۵-۱ مقایسه انبساط گرمایی اکسیدهای دیرگداز و اکسید سیلیسیم با انبساط گرمایی SiC و Si₃N₄ [۱۷].

هیچ ماده‌ای به‌تنهایی نیازهای کلیدی در دماهای بالا را برآورده نمی‌کند، لذا پوشش‌های EBC به پوشش‌های چندلایه تبدیل شده است. یک EBC، حداقل، شامل یک پوشش پیوندی^۱ و یک پوشش فوقانی است. پوشش پیوندی برای تسهیل در چسبندگی و پوشش فوقانی حفاظت از بخار آب و عایق حرارتی را فراهم می‌کند. لایه اضافی ممکن است بین پوشش پیوندی با پوشش فوقانی و یا در بالای پوشش فوقانی برای تسهیل توابع مختلف در صورت نیاز، همچون سازگاری شیمیایی، تبدیل CTE، انطباق، پایداری بخار آب، بالاتر بردن ظرفیت گرمایی، افزایش دوام زیست‌محیطی، و کاهش هدایت حرارتی گنجانده شود [۷، ۱۳، ۱۶].

۲-۲-۱-۲-۱ پایداری بخار آب

معیار کلیدی بعدی برای انتخاب پوشش فرارایت بخار آب است. لی و همکاران [۲۴]، در سال ۱۹۹۹ میلادی نشان دادند که رتبه‌بندی بی‌ثباتی نسل اول پوشش‌های EBC به‌صورت SiC>Mullite>BSAS

^۱. Bond Coat

است. فاکس و همکاران [۱۶]، در سال ۲۰۰۵ میلادی نشان دادند که رتبه‌بندی بی‌ثباتی مونوسیلیکات‌ها و دی‌سیلیکات‌های کمیاب خاکی مورد استفاده در نسل دوم پوشش‌های EBC به صورت $\text{rare earth disilicate} > \text{rare earth monosilicate}$ است.

۳-۲-۱-۲-۱ چسبندگی

با توجه به اینکه اکسیدهای دیرگداز و پوشش‌های اکسیدی چسبندگی خوبی روی SiC و Si_3N_4 ندارند، به یک پوشش پیوندی جهت چسبندگی مناسب به CMCs دارند. نیازمند هستند، زیرا آن‌ها پیوندی خوب روی SiC و Si_3N_4 ندارند. در حال حاضر سیلیسیم موثرترین پوشش پیوندی است که یک مقاومت عالی به اکسید شدن را مهیا می‌کند و در نتیجه باعث افزایش عمر چرخه‌ای حرارتی می‌شود، که می‌توان دلیل آن را ترکیب پیوند شیمیایی قوی و CTE نزدیک با کامپوزیت سرامیکی دانست [۱۷].

۴-۲-۱-۲-۱ سازگاری شیمیایی

به دلیل اینکه اکسیدها و سیلیکات‌ها تمایل بالایی به واکنش در دمای بالا دارند، لذا سازگاری شیمیایی یک فاکتور کلیدی در سطح تماس برای افزایش دوام است [۱۷].

۵-۲-۱-۲-۱ پایداری فازی

پایداری فازی یکی دیگر از فاکتورهای کلیدی که برای تنش‌ها و در نتیجه دوام EBC موثر خواهد بود. [۱۷].

۳-۱-۲-۱ دوام

زمانی که انرژی کرنشی ذخیره شده در TBC از چقرمگی سطح تماس پوشش TBC با زیرلایه بیشتر شود پوشش دچار تخریب می‌شود [۲۵]. این موارد برای EBC نیز ممکن است اتفاق بیفتد. یک مشکل برای دوام EBC وجود دارد که برخلاف TBC که برای بیش از دو دهه به‌عنوان پوشش‌های محافظ در صنعت مورد استفاده قرار گرفتند، پوشش‌های EBC هنوز در حال تحول است و بنابراین برای آن‌ها هنوز یک استاندارد صنعتی وجود ندارد.

منابع تخریب EBC را می‌توان به سه گروه: شیمیایی، مکانیکی، و فیزیکی دسته‌بندی کرد. جدول

۱-۱ انواع مدل‌های تخریب و حالت‌های شکست مربوط به هر دسته را لیست کرده است. باید توجه کرد که چندین منبع برای تخریب EBC به‌طور هم‌زمان در توربین گازی وجود دارد و بنابراین برهم‌کنش قوی در بین حالت‌های مختلف تخریب انتظار می‌رود.

جدول ۱-۱ انواع مدل‌های تخریب و حالت‌های شکست [۱۷]

گروه	منبع	حالت فروپاشی	حالت تخریب
شیمیایی	ناسازگاری شیمیایی، H_2O ، CMAS	اکسیداسیون، بی‌ثباتی، واکنش‌های شیمیایی، لایه‌لایه شدن	رکود، جدایش
مکانیکی	تنش‌های حرارتی و خارجی، ذرات خارجی	ترک، سایش، لایه‌لایه شدن	رکود، جدایش
فیزیکی	زینتر شدن، انتقال فاز	ترک، لایه‌لایه شدن	جدایش

۱-۲-۱-۴- اکسیداسیون

اکسیداسیون نقش مهمی در تخریب TBC ایفا می‌کند. ^۱ TGO (اکسید رشد کرده حرارتی) ناشی از اکسیداسیون یک عامل کلیدی برای انرژی کرنشی TBC است که معمولاً منجر به پوسته پوسته شدن TBC می‌شود. به‌طور مثال نشان داده شده است که TGO سیلیسیم منجر به لایه لایه شدن EBC در طول TGO شده است [۱۶، ۲۶]، به‌علاوه دیده می‌شود که TGO سیلیسیم به‌احتمال زیاد نقش مهمی در دوام EBC ایفا می‌کند.

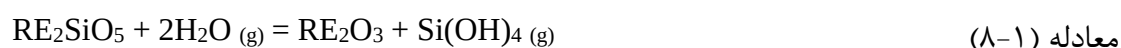
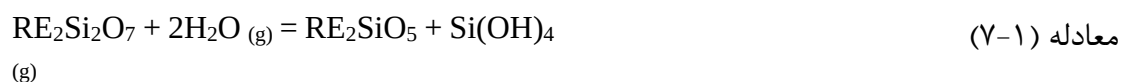
۱-۲-۱-۵- رکود^۲

میزان بی‌ثباتی دی‌سیلیکات‌های نادر خاکی (ایتربیم و ایتیریم) در حین کارکرد در دمای بالا در

^۱. Thermally Grown Oxide

^۲. Recession

جدول ۲-۱ ارائه شده است [۶۸]. بی‌ثباتی‌ها توسط سه گروه تحقیقاتی، به بی‌ثباتی در دمای 1500°C و سرعت 13 cm/s و فشار بخار آب $0/3$ اتمسفر و فشار کل 1 اتمسفر با استفاده از مدل بی‌ثباتی سیلیکا (با توجه به معادله (۶-۱)) تبدیل شد. توجه داشته باشید که در تست کوره (لی و مایر [۱۶]، سرعت کم گاز) فاکتور بی‌ثباتی ضریبی از 2 اندازه‌گیری شد، در حالی که بی‌ثباتی‌های اندازه‌گیری شده در کوره مشعل‌دار (کلم [۲۷]، سرعت بالای گاز) به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کمتر هستند، در حدود یک‌مرتبه پایین‌تر، بنابراین بی‌ثباتی در کوره بخار اندازه‌گیری شد. انتظار می‌رود که سیلیسیم‌های نادر خاکی در مجاورت بخار آب، طبق واکنش‌های (۷-۱ و ۸-۱) تبخیر شوند.

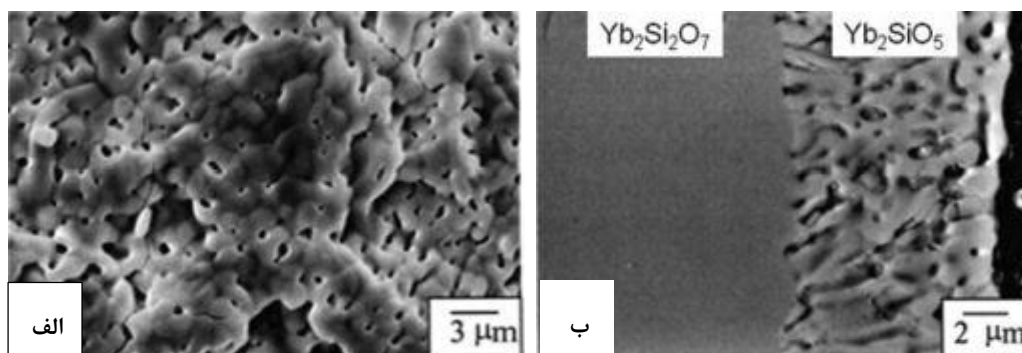


جدول ۲-۱ مقایسه بی‌ثباتی دی‌سیلیکات نادر خاکی (ایتریبیم و ایتیریم) توسط سه گروه تحقیقاتی Lee, Maier و Klemm در شرایط متفاوت سرعت و فشار گاز [۱۷].

EBC	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$			$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$		SiO_2
Group	Maier	Lee	Klemm	Maier	Klemm	Klemm
Volatility	۲/۶	۱/۵	۰/۱	۱/۹	۰/۱	۱۴/۴

شکل ۶-۱ سطح برش خورده از $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ تحت شرایط مرجع (که توسط کلم و همکاران [۲۷] را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که یک لایه سطحی متخلخل از Yb_2SiO_5 روی سطح تشکیل شده است. طبق معادله‌های ((۷-۱) و ((۸-۱) RE دی‌سیلیکات به RE مونوسیلیکات به‌عنوان سیلیسیم انتخابی توسط بخار آب تبخیر می‌شود. برخلاف مولایت که در آن آلومینا لایه سطحی بعد از تبخیر انتخابی سیلیسیم به‌آسانی از هم پاشیده و پوسته‌پوسته می‌شود [۲۴]. لایه سطحی RE مونوسیلیکات حتی تأثیر سرعت بالا شعله چسبنده باقی می‌ماند. این توضیح می‌دهد که بی‌ثباتی RE دی‌سیلیکات‌ها در سرعت بالای بخار بالا کوره شعله‌دار کمتر از کوره با سرعت کم بخار است. رکود دی‌سیلیکات در

تست کوره با سرعت پایین بسیار کندتر است تا مقدار قابل توجهی از RE مونوسیلیکات تشکیل دهد [۱۶، ۲۸]. نتایج کوره‌ها با سرعت بالا نشان می‌دهد که بی‌ثباتی RE دی‌سیلیکات‌ها در توربین گازی می‌تواند کمتر از RE مونوسیلیکات‌ها باشد اگر لایه سطحی RE مونوسیلیکات چسبنده باقی بماند. بی‌ثباتی Y و Yb مونوسیلیکات نمی‌تواند حتی در سرعت بالای بخار کوره مشعل‌دار اندازه‌گیری شود، چه برسد به کوره‌های بخار [۱۶]، لذا هیچ تغییر درونی حتی بعد چند صد ساعت در معرض محفظه شعله‌دار قرار گرفتن تشخیص داده نشده است [۲۷].



شکل ۱-۶ سطح برش خورده از $Yb_2Si_2O_7$ بعد از گذشت ۲۲۴ ساعت از تست کوره با سرعت بالای بخار آب در دمای $1450^{\circ}C$ که الف) سطح نمونه، ب) سطح مقطع نمونه را نشان می‌دهد [۱۷].

۱-۲-۱-۶-۱ CMAS^۱

این ماده نتیجه حاصل از سنتز مواد معدنی سیلیسی در هوا می‌باشد [۲۹-۳۲]، CMAC در اتمسفر کاری قطعات موتور به دلیل آلودگی‌های سوخت و هوا موجود است. ترکیب CMAC بسته به کیفیت هوا متفاوت است. یک مدل از ترکیب CMAS ($33Ca-9Mg-13Al-45Si$) (درصد مول)، برای تست CMAS در آزمایشگاه بر اساس مقادیر میانگین دمای ذوب تشخیص داده شده از روی پوشش ترپوشفت که در محیط خشک حدود $1235^{\circ}C$ کار می‌کند، بکار گرفته شد. CMAS تا زمانی که در حالت جامد باشد خوش‌خیم است. مذاب CMAS، هرچند که، باعث چندین تخریب شیمیایی و مکانیکی، منجر به لایه‌لایه و پوسته‌پوسته شدن پوشش‌های TBC می‌شوند. انتظار می‌رود پوشش‌های EBC در دماهای بالا اتمسفر کاری با CMAS مذاب مواجه شوند؛ با توجه به قابلیت این نوع مواد EBC ها همواره در

^۱. Calcium-Magnesium-Aluminosilicate

معرض دمای بالاتر از نقطه ذوب CMAS عمل قرار می‌گیرند، زیرا همان‌طور که ذکر شد از مزایای کلیدی کامپوزیت‌های سرامیک همراه با پوشش‌های EBC قابلیت دمای بالاتر از اجزای فلزی پوشش داده شده با پوشش‌های TBC است.

۱-۲-۲-۱- فرایند خشک‌کن پاششی^۱

صنعت نیازمند پودرهایی با خواص معین هم به‌عنوان ماده خام و هم محصول نهایی است. قابلیت دستیابی به پودر با خواص موردنیاز یک گام مهم در فرایند تولید پودر است. خواص پودر به مورفولوژی و ترکیب پودرهای گرانوله بستگی دارد. یکی از قوی‌ترین و معمول‌ترین روش‌های تولید ذرات گرد همراه با توزیع اندازه ذرات نزدیک به هم، ترکیب و مورفولوژی کنترل‌شده، فرایند خشک‌کن پاششی است. پودرهای تولیدشده در صنعت سرامیک، داروسازی، جاذب، کاتالیزورها، غذایی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۳]. بررسی‌های گسترده‌ای در مورد مورفولوژی‌های متفاوت که می‌توان توسط فرایند خشک‌کن پاششی تولید شود، توسط ناندیانتو و اوکیما انجام شد [۳۴]. اما تاکنون بررسی‌های جامع کمی در مورد کنترل مورفولوژی پودر سرامیکی وجود دارد. گرانوله کردن توسط خشک‌کن پاششی سوسپانسیون‌های سرامیکی نیازمند یک رویکرد متفاوت با گرانوله کردن توسط خشک‌کن پاششی محلول‌ها و امولسیون مواد آلی است.

۱-۲-۲-۱- فرایند و تجهیزات

فرایند خشک‌کن پاششی معمولاً به سه بخش تقسیم می‌شود:

-تولید قطرات (اتمیزه^۲ و اسپری کردن)،

-تبدیل قطره به ذره توسط خشک کردن (تبخیر حلال)،

-انتخاب ذرات (جداسازی از گاز خشک‌کننده).

شماتیک فرایند در ابعاد آزمایشگاهی در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. فرایند خشک‌کن پاششی

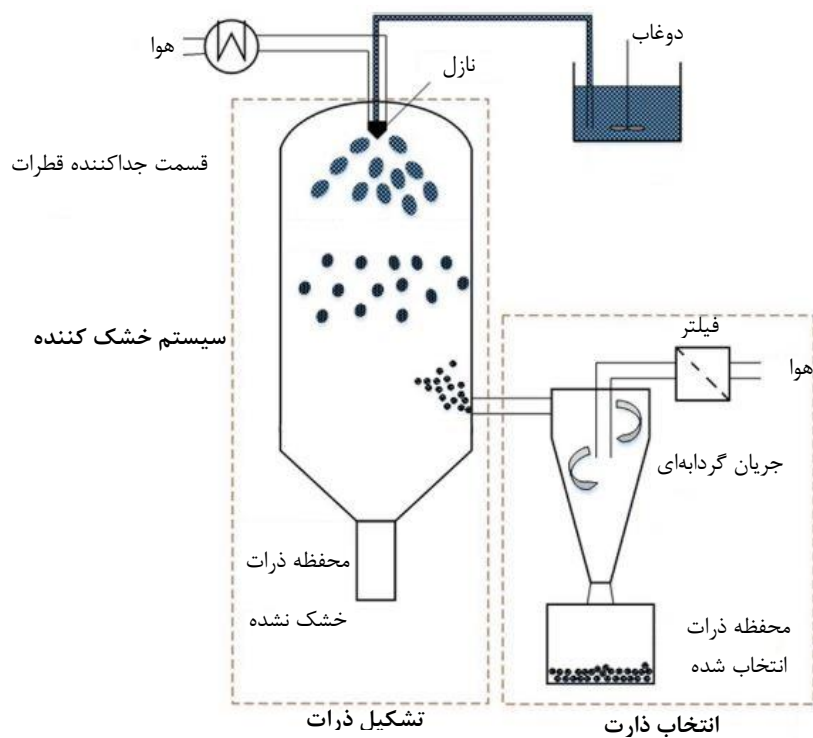
^۱. Spray Dryer

^۲. Atomization

و تشکیل ذرات گرانوله شده به عوامل بسیار زیادی وابسته است، که خلاصه‌ای از آن‌ها در شکل ۸-۱ نشان داده شده است. خواص گرانول شدن به دو گروه خواص اولیه و خواص ثانویه تقسیم می‌شود. خواص اولیه، فرایند و روند اسپری کردن را کنترل می‌کنند. خواص ثانویه برای کاربردهای پودر بسیار تاثیرگذار است [۳۵].

فرایند پوشش‌دهی توسط پاشش پلاسمایی یک تکنیک شناخته شده صنعتی برای پوشش‌های سرامیکی و فلزی است [۳۳]. کیفیت پوشش بستگی به پارامترهای مختلف فرایند و همچنین ویژگی‌های پودر دارد. دو نوع پودر سرامیکی «ذوب شده و خرد شده» یا «آگلومره و پخته شده» به طور کلی برای پلاسما اسپری استفاده می‌شود. حالت ذوب شده و خرد شده معمولاً ذرات گوشه دار را تولید می‌کند، که دارای جریان پذیری^۱ ضعیف که باعث مشکل در فرایند پاشش پلاسمایی خواهد شد [۳۶]. در مقابل، پودرهای آگلومره شده با مورفولوژی کروی و جریان پذیری بسیار مناسب به وجود آمده از فرایند خشک کن پاششی، که یک فرایند صنعتی چندسوگر است، بسیار برای فرایند پاشش پلاسمایی متلسب است. که در طول فرایند سوسپانسیون بر پایه آب را به پودر خشک آگلومره شده با جدایش ذرات پودر از بخار جریان سوسپانسیون تحت هوای داغ، تبدیل می‌کند. هر دو خواص دوغاب (مقدار جامد اولیه، ویسکوزیته و ...) و شرایط خشک کردن (نوع تفنگ اسپری کننده، دما خشک کردن و ...) بر مورفولوژی پودر گرانوله شده تأثیر می‌گذارد [۳۵, ۳۷-۴۲]

^۱. Flowability



شکل ۷-۱ شماتیک فرایند خشک‌کن پاششی در ابعاد آزمایشگاهی [۳۵].



شکل ۸-۱ خلاصه عوامل وابسته به فرایند خشک‌کن پاششی [۳۵].

۱-۲-۳- فرایند زینتر کردن توسط قوس پلاسما (SPS^۱)

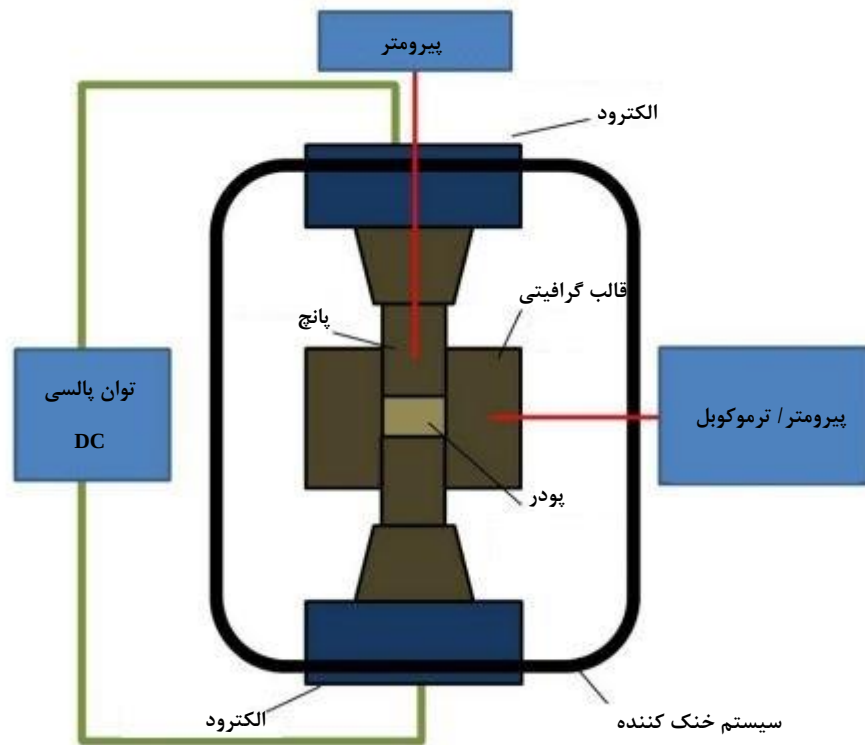
روش زینتر کردن به کمک قوس پلاسما به عنوان یک تکنیک پخت برای سرامیک‌ها، فلزات، دیرگدازها و آلیاژها شناخته شده است. این تکنیک می‌تواند برای سنتز یک ترکیب جدید و یا متراکم کردن مواد به صورت یک مرحله‌ای انجام شود. فرایند SPS مشابه روش HP^۲ است اما نحوه تولید و انتقال حرارت به ماده متفاوت است. اگر نمونه خام رسانای الکتریکی باشد انرژی در کل نمونه و ابزار فشاری سیستم به طور مستقیم پخش می‌شود. در غیر این صورت باید یک واسطه الکتریکی به عنوان هدایت گر که گرمای تولیدی را به پودر انتقال دهد، استفاده شود [۴۳-۴۸].

SPS شامل یک سیستم بارگذاری مکانیکی است، که هم‌زمان به عنوان مدار الکتریکی با قدرت بالا در فضای کنترل شده عمل می‌کند. شکل ۱-۹ شماتیک دستگاه با ولتاژ DC را نشان می‌دهد [۴۸]. با توجه به هدایت الکتریکی بسیار خوب اجزای سیستم SPS، ولتاژ کم (معمولاً کمتر از ۱۰V) تولید جریان‌های بالا (معمولاً بین ۱ تا ۱۰kA) منجر به تولید حرارت می‌شود. حتی در مورد زینتر پودرهای نارسانای الکتریکی، حرارت به سرعت و به طور مناسب به نمونه منتقل می‌شود. بسته به نوع سخت‌افزار، استفاده از پالس‌ها و زمان‌های مکث یا الگوهای خاص پالس‌های مختلف، می‌توان آن را تعریف کرد [۴۷، ۴۹]. مدت زمان پالس معمولاً در حدود چند میلی‌ثانیه است. با توجه به هندسه قالب و پانچ، چرخه‌های پخت با نرخ حرارت $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ امکان‌پذیر است و به طور قابل توجهی می‌تواند کل مدت زمان فرایند و هزینه‌های انرژی را کاهش دهد [۴۹]. نرخ سرد کردن استاندارد تا $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ امکان‌پذیر است، علاوه بر این خنک‌سازی تحت جریان گاز قادر است نرخ سرمایش را به $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برساند. درعین حال، کاربرد هم‌زمان فشار مکانیکی یک‌طرفه، باعث افزایش تراکم (معمولاً ماکزیمم بارها بین ۵۰ تا ۲۵۰kN) می‌شود. فرایند می‌تواند تحت خلأ یا گاز محافظ در فشار اتمسفر قرار گیرد، تمام قطعات داغ در محفظه خنک‌کننده نگهداری می‌شوند. کنترل چرخه‌های فرایند معمولاً توسط اندازه‌گیری دما انجام می‌شود اما

^۱.Spark Plasma Sintering

^۲.Hot Pressing

همچنین می‌تواند با سایر روش‌ها نظیر کنترل توان، جریان، یا به‌سادگی با کنترل جابجایی انجام شود [۴۸-۵۰]. ماکزیمم دما 2400°C با استفاده از ابزار گرافیتی قابل‌دستیابی است.



شکل ۹-۱ شماتیک دستگاه SPS با ولتاژ DC را نشان می‌دهد.

۴-۲-۱- فرایند پاشش حرارتی

۱-۴-۲-۱- مقدمه

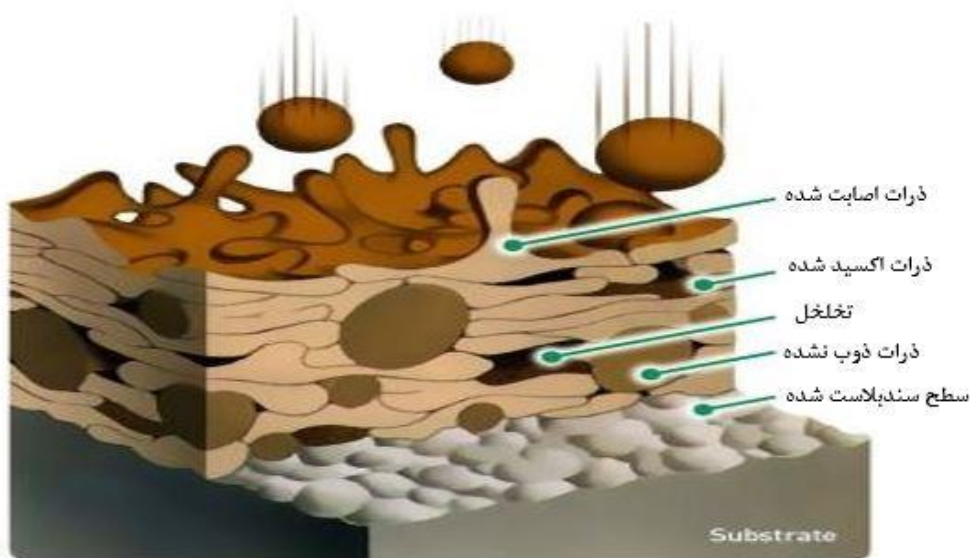
پاشش حرارتی شامل یک گروه از فرایندهای پوشش دهی است که در آن مواد فلزی و غیرفلزی به‌عنوان ذرات ریز در شرایط مذاب و نیمه مذاب و یا حتی به‌طور کامل جامد به‌منظور تشکیل یک پوشش رسوب می‌کنند، که شکل ۱-۱۰ شماتیک کلی فرایند را نشان می‌دهد. در این فرایند، منبع حرارت می‌تواند یک شعله احتراقی، قوس الکتریکی، و یا گاز یونیزه کننده (ایجاد پلاسما) برای ذوب مواد اولیه (پودر، سیم، سوسپانسیون و یا محلول) باشد و ذرات را به سمت زیرلایه شتاب دهد، که مواد و ترکیب‌های متفاوت پوشش داده شوند. امروزه دیگر منابع انرژی حرارتی و جنبشی نظیر اشعه لیزر در پوشش دهی توسط لیزر و جت‌های جریان گاز بی‌اثر در فرایند پاشش جنبشی سرد، استفاده می‌شوند.

پوشش‌های پاششی از ذرات جامد و انجمادی تشکیل شده‌است. پاشش حرارتی زمانی آغاز شد که دکتر M.U. Schoop از سوئیس اولین تفنگ پاشش فلز خود را در حدود سال ۱۹۱۰ میلادی ساخت [۵۱].



شکل ۱-۱۰ شماتیک کلی فرایند پاشش حرارتی [۵۲].

مواد پوشش در فرایند پاشش حرارتی شامل فلزات خالص، آلیاژهای فلزی، کاربیدهای فلزی، سرامیک‌های اکسیدی، پلیمرها، سرامت‌ها، کامپوزیت‌ها و مخلوط مواد است [۵۳]. مواد مناسب برای پاشش حرارتی عملاً شامل همه مواد است، به جز ترکیب‌هایی در طول ذوب شدن تجزیه برگشت‌پذیر دارند و یا موادی که در حین فرایند پاشش حرارتی حالت مذاب پایدار ندارند و به بخار تبدیل می‌شوند. بعضی از مواد نظیر سرامیک‌های پایه سیلیسیم و منیزیم پاشش حرارتی سختی دارند. شکل ۱-۱۱ نمای سه‌بعدی از پوشش و سطح زیرلایه و نوع ذرات برخوردی را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۱ شماتیک سه‌بعدی ذرات شتاب داده شده و نحوی برخورد و تغییر شکل به زیرلایه همراه با سطح سند بلاست شده سطح [۵۲].

نرخ رسوب‌گذاری و یا نرخ تولید پوشش در فرایند پاشش حرارتی در مقایسه با سایر روش‌ها خیلی بیشتر است. بسته به نوع کاربرد ضخامت پوشش‌ها می‌تواند از چند میکرومتر تا چند میلی‌متر باشد. به علت تطبیق‌پذیری مواد پوششی در رابطه با پاشش حرارتی، فرایندهای پاشش حرارتی، خواص پوشش و در بسیاری از موارد همچون هزینه‌های کارایی پوشش‌های پاشش حرارتی استفاده گسترده‌ای در صنعت نظیر کاربردهای مکانیکی، تکنولوژی‌های هواپیمایی و انرژی، کاغذ و چاپ، کاربردهای پزشکی، الکترونیک و غیره دارند. انعطاف‌پذیری پاشش حرارتی احتمالاً بالاتر از سایر روش‌های رسوب‌گذاری است، که دلیل آن پیرو مطالب زیر است [۵۴]:

- در دسترس بودن انواع مواد قابل اسپری،
- خواص پوشش به‌عنوان مثال مقاومت به سایش و غیره که برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب است،
- می‌توان خواص و ویژگی‌های مختلف را به دست آورد،
- نرخ رسوب‌گذاری پاشش حرارتی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بالا است و سطح گسترده‌ای را پوشش می‌دهد،
- گرمای ورودی برای اجزاء پوشش داده‌شده توسط پاشش حرارتی به‌صورت قابل‌توجهی کم است، به‌طوری‌که تغییرات متالورژیکی و تخریب روی اجزاء وجود ندارد،
- هزینه‌های تولید پوشش برای اکثر کاربردهای صنعتی قابل‌قبول است،
- پاشش حرارتی به‌عنوان یک فن‌آوری سبز (green) در نظر گرفته شده است، به‌خصوص در مقایسه با پوشش‌های کروماته به روش آبکاری.

۱-۲-۴-۲- پاشش مواد

در فرایند پاشش حرارتی از پودر، سیم یا مواد اولیه میله‌ای شکل برای تولید پوشش استفاده می‌کنند. تمامی مواد به‌شدت به تجهیزات فرایند پاشش حرارتی بستگی دارند. بعضی از فرایندهای نظیر پاشش پلاسما، سرعت بالای سوخت-اکسیژن (HVOF)، سیستم اسپری شعله، فقط برای مواد پودری مورد استفاده هستند، بعضی از فرایندها نظیر قوس الکتریکی سیم (wire)، اسپری شعله سیم بر پایه مواد

اولیه به صورت سیم هستند، استثنا نیز ممکن است وجود داشته باشد، برای موادی که به صورت محلول یا سوسپانسیون شامل ذرات جامد نانومتری یا میکرومتری و به همراه مواد شیمیایی و نمک‌های فلزی برای تشکیل پوشش که هنوز تحت تحقیق هستند [۵۴].

۱-۲-۴-۲-۱ پودر

تولید پودرهای پاشش حرارتی با ترکیب متنوع و کنترل دقیق اندازه و توزیع اندازه ذرات به طور خاص توسعه یافته است. مهم‌ترین نوع پودر و روش تولید آن‌ها عبارت‌اند از [۵۴]:

- پودرهای اتمیزه شده توسط گاز و آب،
- پودرهای ذوب‌شده و خردشده،
- پودرهای زینتر شده و خردشده،
- پودرهای پوشش متخلخل / متراکم و کامپوزیتی / لایه‌نازک،
- پودرهای آگلومره و زینتر شده حاصل از فرایند خشک‌کن پاششی،
- پودرهای خاص نظیر پودرهای حاصل از بالمیل و فرایند سل-ژل / پودرهای آلیاژی.

۱-۲-۴-۲-۱ سیم

در اکثر مواد اولیه پاشش حرارتی بر پایه وزن از سیم به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود. به این دلیل است که اکثر مواد محافظ در برابر خوردگی بر پایه حفظ کاتدی از جنس روی و آلومینیم هستند. اسپری شعله سیم و اسپری قوس الکتریکی فرایندهایی بر پایه فقط مواد سیمی هستند. سیم‌ها برای فرایندهای پاشش حرارتی بر اساس گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند [۵۴]:

- روی و آلیاژهای آن (Zn-pure, Zn-15%Al)
- آلومینیم و آلیاژهای آن (Al-99%, Al-5% Mg, Al-12% Si)
- آلیاژهای سرب (Pb-12.5% Sb-9.2% Sn-0.5% Cu)
- قلع و آلیاژهای آن (Sn-99%, Sn-7.5% Sb-3.5% Cu-0.25% Pb)
- مس و آلیاژها آن (Cu-99.8%, Cu-9% Al-1% Fe, Cu-40% Zn)

- آهن و آلیاژهای آن (Fe-13%Cr-0.35% C, Fe-18% Cr-8% Ni, Fe-29% Cr-3.7% B- 1.25% Si)

- نیکل و آلیاژهای آن (Ni-20%Al)

- مولیبدن (Mo-99.9%)

- اکسیدهای سرامیکی (سیم سفت و سخت فلزی (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2))

۳-۲-۴-۲-۱ سوسپانسیون و محلول‌ها

استفاده از سوسپانسیون و محلول و با مایعات به عنوان مواد اولیه در فرایند پاشش حرارتی نسبتاً یک روش جدید در این تکنولوژی است که تنها طی ۱۰-۱۵ سال اخیر توسط محققان توسعه یافته و تحقیق شده است. انگیزه استفاده از سوسپانسیون و یا محلول در فرایند پاشش حرارتی ممکن است موارد زیر باشد [۵۵-۵۹]:

- تهیه پوشش‌های نازک و نانو ساختار

- تهیه مواد جدید برای کاربردهای خاص نظیر پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) و کاربردهای فتوکاتالیستی.

- تسهیل و کوتاه کردن زنجیره تولید مواد اولیه پاشش حرارتی با استفاده از محلول سازی یا سوسپانسیون سازی از پیش ماده

۳-۲-۴-۲-۱ زیرلایه

از آنجاکه فرایند پاشش حرارتی دمای زیرلایه را به میزان زیادی افزایش نمی‌دهد، می‌توان از زیرلایه‌هایی از جنس مواد مختلف نظیر پلیمرها و سایر فلزات و سرامیک‌ها استفاده کرد [۵۴].

۳-۲-۴-۲-۱ فرایند پاشش حرارتی

فن‌آوری پاشش حرارتی شامل چندین فرایند رسوب‌گذاری متفاوت است، که در همه آن‌ها از منبع حرارتی متمرکز برای ذوب مواد اولیه و پرتاب ذرات ذوب‌شده با سطوح انرژی متفاوت به سمت زیرلایه، استفاده می‌شود. فرایند پاشش حرارتی می‌تواند بر اساس انرژی‌های حرارتی حاصل از سوختن گازهای قابل احتراق مانند هیدروکربن‌ها و هیدروژن یا سوخت مایع، یا تخلیه الکتریکی حاصل شود [۵۴].

فرایندهای پاشش حرارتی معمولاً با توجه به نوع منبع انرژی مورد استفاده برای ذوب مواد اولیه، طبقه‌بندی می‌شوند. فرایند پاشش حرارتی همچنین می‌تواند بسته به نوع منبع انرژی، نوع تفنگ اسپری، نوع مواد اولیه مورد استفاده، نوع سوخت مصرفی و نوع اتمسفر (اکسند یا محافظ) و غیره، تقسیم‌بندی شوند.

۱-۴-۴-۲-۱ فرایند اسپری شعله^۱

اسپری شعله معمولی اولین مدل در فرایند پاشش حرارتی است، که مواد اولیه به صورت پودر و سیم در این مدل کاربرد دارند، که در شکل ۱-۱۲ شماتیک تفنگ اسپری شعله بر پایه مواد پودری^۲ و شکل ۱-۱۳ شماتیک تفنگ اسپری شعله بر پایه مواد سیمی^۳ را نشان داده شده است.

۱-۴-۴-۲-۲ فرایند اسپری قوس الکتریکی^۴

این فرایند فقط برای مواد رسانا نظیر فلزات مختلف، آلیاژهای فلزی و مخلوط فلز-اکسید فلزی-کاربید فلزی (سیم‌های هسته‌دار) مورد استفاده است. در این فرایند از قوس همچنین برای ذوب کردن لایه روکشی روی مواد اولیه استفاده می‌شود. از گاز فشرده برای تمیز کردن و حرکت مواد مذاب به سمت زیرلایه استفاده می‌شود، بعضاً از نیتروژن به جای اکسیژن استفاده می‌شود تا درجه اکسیداسیون کاهش یابد. شکل ۱-۱۴ شماتیک تفنگ پاشش قوس سیم را نشان می‌دهد.

^۱.Flame Spray

^۲.Flame Powder Spray

^۳.Flame Wire Spray

^۴.Arc Wire Spray



شکل ۱۲-۱ شماتیک تفنگ Flame Powder Spray [۵۲].



شکل ۱۳-۱ شماتیک تفنگ Flame Wire Spray [۵۲].

۱-۲-۴-۳ پلاسما اسپری^۱

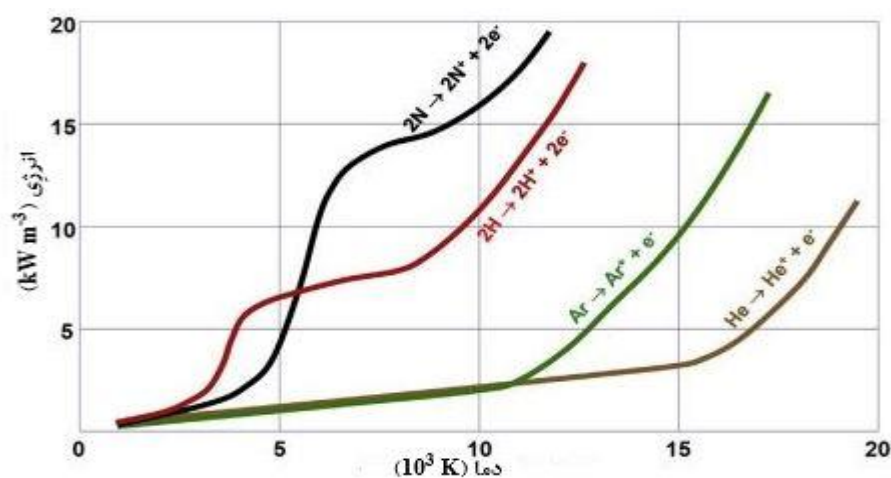
پلاسما اسپری یک روش با کاربرد گسترده برای انواع پوشش‌ها استفاده می‌شود. به علت دما بالا در این فرایند امکان ذوب تمامی ذرات نظیر سرامیکی و فلزات نسوز را وجود دارد. پلاسما با انتقال انرژی به گاز تولید می‌شود، تا سطح انرژی برای یونیزاسیون گاز مناسب بالا باشد و الکترون‌ها یون‌ها بتوانند مستقل از یکدیگر عمل کنند [۵۴].

^۱.Plasma Spray



شکل ۱-۱۴ شماتیک تفنگ Arc Wire Spray [۵۲].

شکل ۱-۱۵ رفتار دما-آنتالپی گازهای تشکیل دهنده پلاسما در فرایند پاشش حرارتی نشان می‌دهد. گازهای تک اتمی نظیر آرگون، هلیوم مستقیم از حالت اتمی یونیزه می‌شوند، درحالی که گازهای دواتمی نظیر نیتروژن و هیدروژن ابتدا جدا و بعد یونیزه می‌شوند. آرگون و نیتروژن به عنوان گاز اولیه در تولید پلاسما، هلیوم و هیدروژن به عنوان گاز ثانویه استفاده می‌شوند. ترکیب آرگون-هیدروژن مرسوم است، به طوری که در آن آرگون به راحتی یونیزه می‌شود و هیدروژن به طور قابل توجهی باعث افزایش آنتالپی که توانایی ذوب شدن را در مشعل پلاسما افزایش می‌دهد.



شکل ۱-۱۵ رفتار دما-آنتالپی گازهای تشکیل دهنده پلاسما در فرایند پاشش حرارتی [۵۴].

۴-۴-۴-۲-۱ فرایند پاشش پلاسما در اتمسفر انتخابی (APS^۱)

مشعل‌های پلاسما اسپری با توجه به مواد قابل اسپری بیشترین انعطاف‌پذیری در فرایند پاشش پلاسما دارند، که دلیل آن گازهای بی‌اثر، سرعت بالای گاز و درجه حرارت بسیار بالا است. شماتیک ساختار تفنگ پلاسما DC در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. شعله پلاسما شامل یک آند/نازل دایره‌ای از جنس مس و یک کاتد از جنس تنگستن است. سیستم تغذیه پودر معمولاً از طریق تزریق پودر مناسب به پلاسما جت اتفاق می‌افتد. تخلیه قوس الکتریکی توسط یک ژنراتور DC قدرتمند (۸۰ کیلووات به بالا) باعث یونیزاسیون و تشکیل پلاسما می‌شود. وقتی گاز یونیزه دوباره به حالت اتمی یا مولکولی تبدیل شود، انرژی بسیار زیادی آزاد می‌شود. گاز در اتمسفر گسترش می‌یابد و یک جت بسیار داغ و با سرعت بالا تشکیل می‌دهد. ذرات پودر بعد از ذوب شدن و شتاب دادن برای برخورد با زیرلایه پوشش را تشکیل می‌دهند [۵۴].

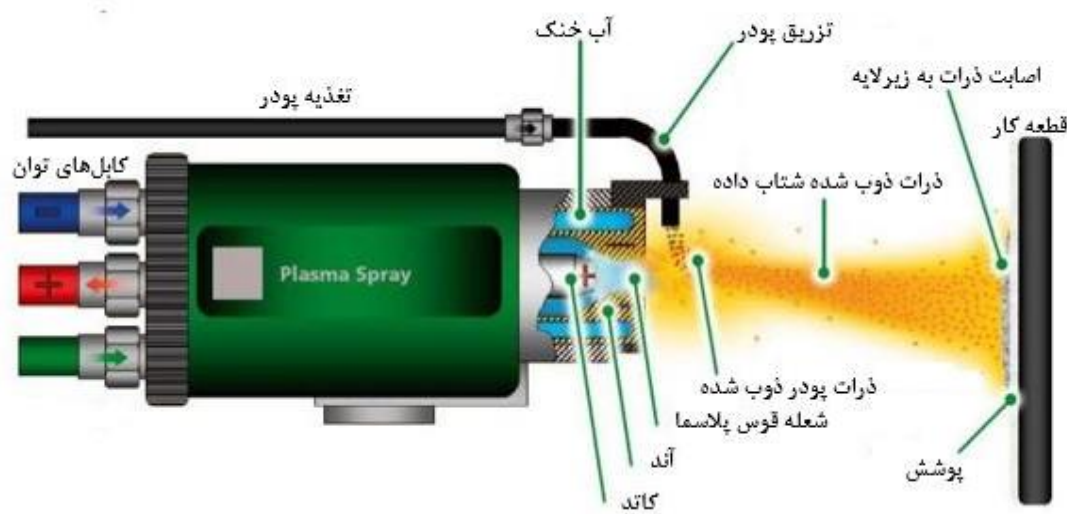
۵-۴-۴-۲-۱ پلاسما اسپری در فشار کم

فرایندهای LPPS^۲/VPS^۳ در سال ۱۹۷۴ میلادی توسط E. Muehlberger توسعه یافتند. این فرایند جدید منجر به تولید پوشش‌های بدون اکسید شد. تفاوت اصلی بین فرایندهای APS و LPPS/VPS انجام فرایندهای LPPS/VPS در داخل یک محفظه خلاء است، که واکنش ذرات مذاب با اکسیژن را حذف کند. استفاده اصلی این فرایندها در تولید پوشش‌های حساس به اکسیداسیون نظیر پوشش‌های MCrAlY و فلزات فعال نظیر تیتانیوم (Ti) و تانتالیوم (Ta) است [۵۴].

^۱.Atmospheric Plasma Spray

^۲.Low Pressuer Plasma Spray

^۳.Vacuum Plasma Spray



شکل ۱-۱۶ شماتیک تفنگ APS [۵۲].

نتایج و خواص پوشش LPPS نسبت به APS [۵۳]:

- اسپری جت گسترده تر و طولانی تر،
- ایجاد پوشش های فاقد اکسیژن،
- ایجاد پوشش های متراکم نزدیک به حالت تئوری،
- دارای تنش های پسماند کم،
- افزایش قابلیت ضخامت پوشش تا بیش از ۲۵mm،
- قابلیت پیش گرم کردن زیرلایه و مواد اولیه.

۱-۲-۴-۶ فرایند پلاسما اسپری با قدرت بالای ویژه

به منظور افزایش نرخ تغذیه پودر برای پلاسما اسپری کارآمد و مؤثر، فن آوری هایی نظیر ^۱HPPS [۶۰]، اسپری پلاسما محوری [۵۳]، ^۲WSP [۶۱] در طول سال های گذشته توسعه یافتند. نیروی محرکه اصلی در ایجاد چنین فرایندی، اسپری مواد پودری با نرخ بالا و سرعت بالا است. راه حل پیشنهادی برای دستیابی به این نرخ بالای تغذیه پودر، افزایش قدرت تا ۲۰۰kW پیشنهاد شده است. برای این مدل،

^۱.High Power Plasma Spray

^۲.Water Stabilized Plasma

سیستم تغذیه پودر محوری طراحی شد و تفنگ‌های چند الکتروود بکار گرفته شد.

در یک فرایند پلاسما اسپری بسیار خاص، WSP از آب به عنوان محیط تشکیل دهنده پلاسما استفاده می‌شود، کاتد از جنس گرافیت است و آند یک دیسک مسی که در داخل آب سرد در جلوی نازل تفنگ قرار دارد.

تفاوت اصلی WSP با APS در محیط تشکیل دهنده پلاسما است. تفاوت‌های عمده از لحاظ مشعل در این فرایند، دمای پلاسما، نرخ تغذیه پودر، و سطح قدرت (۱۶۰-۴۰ kW) است [۵۴].

۱-۲-۴-۷ پاشش شعله با سرعت بالا (HVFS^۱)

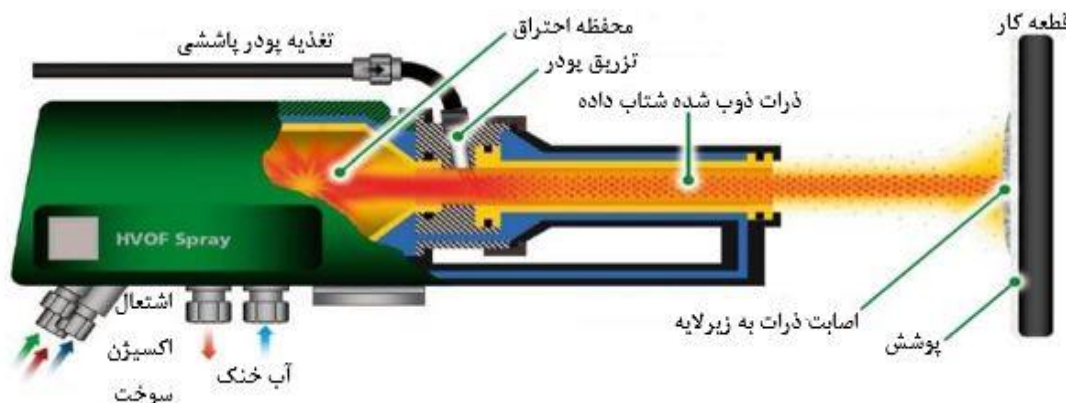
این فرایند امروزه اغلب بانام پاشش HVOF^۲ نام‌برده می‌شود، که شامل چندین فرایند پاشش شعله احتراقی متفاوت که در آن یک سوخت مایع یا گاز در محفظه احتراق تفنگ پاشش با اکسیژن یا هوا به عنوان عامل اکسند احتراق می‌یابد. شکل ۱-۱۷ شماتیک تفنگ فرایند HVOF را نشان می‌دهد. به خصوص در این نوع فرایندها سرعت بالای گاز باعث سرعت بالای پرتاب ذرات در حدود 500 m/s -۸۰۰ بسته به نوع تفنگ و دمای متوسط ذرات می‌شود. در چنین فرایندهای پاششی، انرژی حرارتی تا حدی با انرژی جنبشی بالا یعنی افزایش سرعت ذرات، جایگزین شده است. این بدان معنی است که دمای متوسط ذرات در مقایسه با سایر فرایندهای پاششی دیگر بیش از حد بالا نیست، اما سطح پایین نگه داشته می‌شود که در آن نرخ رسوب گذاری هنوز قابل قبول است. ترکیب سرعت بالا ذرات همراه با دمای متوسط ذرات منجر به پوشش‌هایی با تراکم بالا، چسبندگی خوب به زیرلایه، و نشان داده که مقدار اکسیداسیون در مورد پوشش‌های فلزی و فلزات سخت کم است. شماتیک تفنگ HVOF در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است. فرایند HVFS شامل تکنیک‌هایی نظیر سرعت بالای سوخت-اکسیژن (HVOF)، پاشش سرعت بالای سوخت-اکسیژن همراه با فشار بالا (HP-HVOF^۳)، پاشش سرعت بالای

^۱.High-Velocity Flame Spray

^۲.High-Velocity Oxygen-Fuel

^۳. High-Pressure High-Velocity Oxygen-Fuel

سوخت-هوا (HVOF) و سایر تکنیک‌های جدید مثل فرایند پاشش گرم است [۵۴].



شکل ۱-۱۷ شماتیک تفنگ HVOF [۵۲].

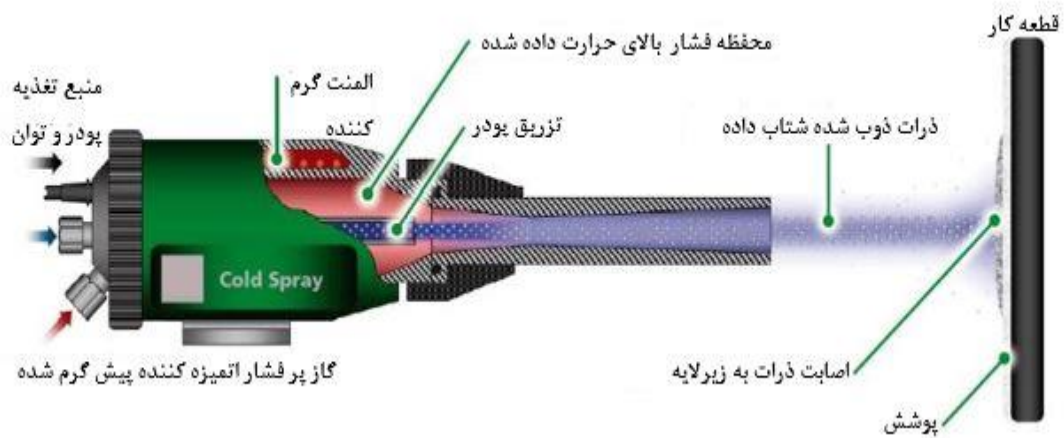
۱-۲-۴-۸ پاشش سرد^۱

پاشش سرد در دهه ۱۹۸۰ میلادی در اتحاد جماهیر شوروی سابق توسعه یافت. پاشش سرد یک فرایند پاشش حرارتی است که امکان تولید پوشش‌های فلزی و فلز-سرامیک با ساختار متراکم و خالص (درصد اکسیژن پایین) را فراهم می‌سازد. این فرایند کاملاً از همه فرایندهای پاشش حرارتی متفاوت است، زیرا مواد اولیه پودر همیشه ذوب‌شده هستند، این فرایند یک روش پاشش حالت جامد است. پوشش‌های پاشش سرد ویژگی‌های خاصی نسبت به سایر فرایندهای پاشش حرارتی دارند، در پاشش سرد گرما ورودی نه‌تنها به مواد پاشش بلکه همچنین به زیرلایه هم به‌طور قابل‌توجهی کم است و خواص زیرلایه را تغییری نمی‌دهد. دمای گاز به‌مراتب از دمای ذوب ذرات کمتر است، بنابراین ذرات در جریان گاز ذوب نمی‌شوند. به‌علاوه، تنش‌های پسماند به دلیل اثر ساچمه زنی ذرات جامد معمولاً فشاری است. به‌طور کلی پاشش سرد بر پایه سرعت بالای ذرات و دمای پایین‌تر فرایند نسبت به سایر فرایندهای پاشش حرارتی است [۶۲].

پوشش در حالت جامد زمانی تشکیل خواهد شد که ذرات پودر با انرژی جنبشی بالا به زیرلایه و یا سایر ذرات برخورد می‌کنند، تغییر فرم می‌دهند و به زیرلایه و سایر ذرات می‌چسبند. شماتیک تفنگ

^۱.Cold Spray

فرایند پاشش سرد در شکل ۱۸-۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۱۸-۱ شماتیک تفنگ فرایند Cold Spray [۵۲].

۹-۴-۴-۲-۱ پاشش محلول^۱ و سوسپانسیون^۲

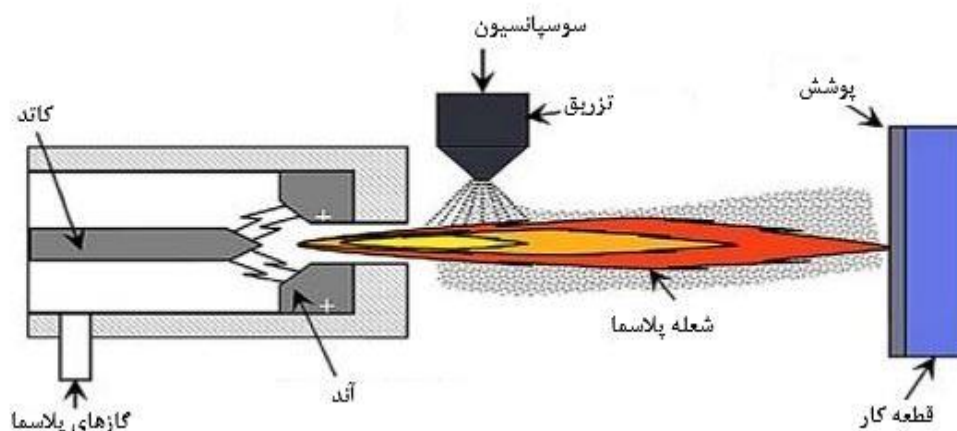
علاوه بر فرایند پاشش سرد، استفاده از مایعات، سوسپانسیون و محلول‌ها، یکی از آخرین فن‌آوری‌های پاشش حرارتی در دست تحقیق برای استفاده‌های صنعتی در آینده است [۵۸]. منبع حرارت در این فرایند معمولاً با استفاده از پلاسما، HVOF یا مشعل اسپری شعله^۳ تأمین می‌شود، از ابتدا تفنگ‌های اسپری سوسپانسیون و محلول طراحی نشده بودند. شکل زیر دو حالت از فرایند پاشش سوسپانسیون و محلول بر پایه تکنیک پاشش پلاسما و HVOF را نشان می‌دهد. پوشش‌های اسپری شده با استفاده از مایعات یا سوسپانسیون دارای سطوح بسیار باکیفیت‌تری نسبت به پوشش‌هایی با پودر است. این پوشش‌ها نازک‌تر نیز هستند و به انرژی الکتریکی یا احتراقی بالاتری برای اسپری نیاز دارند. این نتیجه یک واقعیت است که بخش قابل توجهی از انرژی صرف تبخیر حلال می‌شود. مهم‌ترین زمینه استفاده از این فرایند ایجاد پوشش‌های نانو ساختار که خواص مکانیکی و الکتریکی را بهبود می‌بخشد، است. شماتیک تفنگ APS و HVOF برای پاشش سوسپانسیون و محلول در شکل ۱۹-۱ و شکل ۲۰-۱

^۱.Solution

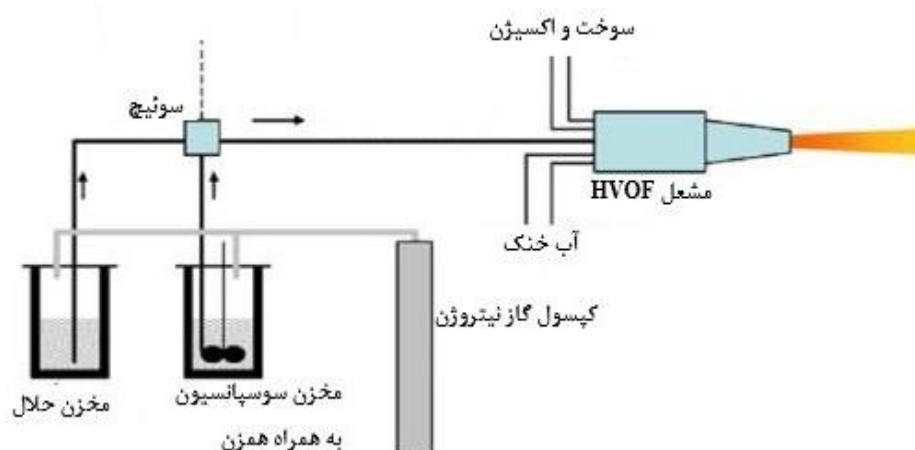
^۲.Suspension

^۳.Torch Flame Spray

قابل مشاهده است [۵۴].



شکل ۱-۱۹ شماتیک تفنگ APS مورد استفاده در پاشش سوسپانسیون و محلول [۵۴].



شکل ۱-۲۰ شماتیک فرایند پاشش سوسپانسیون و محلول با استفاده از تفنگ HVOF [۵۴].

۳-۱- جمع بندی و ارائه برنامه پژوهش

هدف از انجام این پژوهش، توسعه پوشش های EBC روی کامپوزیت های سرامیکی پایه سیلیسیم می باشد. بدین منظور ابتدا زیرلایه کامپوزیتی SiC/C_f با استفاده از فرایند SPS زینتر شد. سپس پودر کامپوزیتی $\text{Mullite-12wt.\% Yb}_2\text{SiO}_5$ به دلیل CTE نزدیک به Yb_2SiO_5 و مولایت، و داشتن جذب آب بالا که فنگ و همکارن [۶۳] بررسی کردند، به عنوان پوشش سد محیطی انتخاب و توسط روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه و توسط روش فرایند خشک کن پاششی گرانوله و توسط روش APS روی

زیرلایه کامپوزیت سرامیکی اعمال گردید. در مرحله بعد خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی داغ پوشش در حضور نمک مذاب CMAS با استفاده از رشد پوسته خورنده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲- فصل دوم: روش انجام پژوهش

۲-۱- مقدمه

این فصل به‌طور کلی در مورد معرفی مواد اولیه و تجهیزات به‌کاررفته در این پژوهش، روش انجام آزمایش‌ها، پارامترهای پوشش‌دهی، آنالیز پوشش و زیرلایه و بررسی خواص قبل و بعد از پوشش می‌باشد.

۲-۲- مواد اولیه

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل موارد زیر می‌باشد.

- پودر اکسید آلومینیم (Al_2O_3 99.99% pure) ساخت کشور آلمان از شرکت پوریان شیمی، با اندازه ذرات کمتر از $1-5\mu\text{m}$ و شکل نامنظم غیر کروی برای سنتز پودر مولایت و برای سنتز پودر CAMS خریداری شد.
- پودر نانو اکسید سیلیسیم (SiO_2 99.99% pure) ساخت شرکت Degussa آلمان، با رنج اندازه ذرات ۲۰-۱۰ nm و شکل نامنظم غیر کروی برای سنتز پودر مولایت و سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم و برای سنتز پودر CAMS خریداری شد.
- پودر اکسید ایتربیم (Yb_2O_3 99.99% pure) ساخت کشور چین از شرکت پودر فلزات صنعتی، با رنج اندازه کمتر از $1-5\mu\text{m}$ و شکل نامنظم غیر کروی برای سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم خریداری شد.
- پودر اکسید منیزیم (MgO 99.99% pure) ساخت شرکت مرک آلمان از شرکت پارسیان مرک نوین، با رنج اندازه کمتر از $5\mu\text{m}$ و شکل نامنظم غیر کروی برای سنتز پودر CMAS خریداری شد.
- پودر اکسید کلسیم (CaO 99.99% pure) از شرکت SIGMA ALDRICH، با رنج اندازه کمتر از $5\mu\text{m}$ و شکل نامنظم غیر کروی برای سنتز پودر CAMS خریداری شد.
- پودر کاربید سیلیسیم (SiC 99.99% pure) ساخت کشور ژاپن از شرکت پوریان شیمی، با رنج اندازه $1-5\mu\text{m}$ و شکل نامنظم غیر کروی برای زینتر زیرلایه کامپوزیتی SiC/C_f خریداری شد.

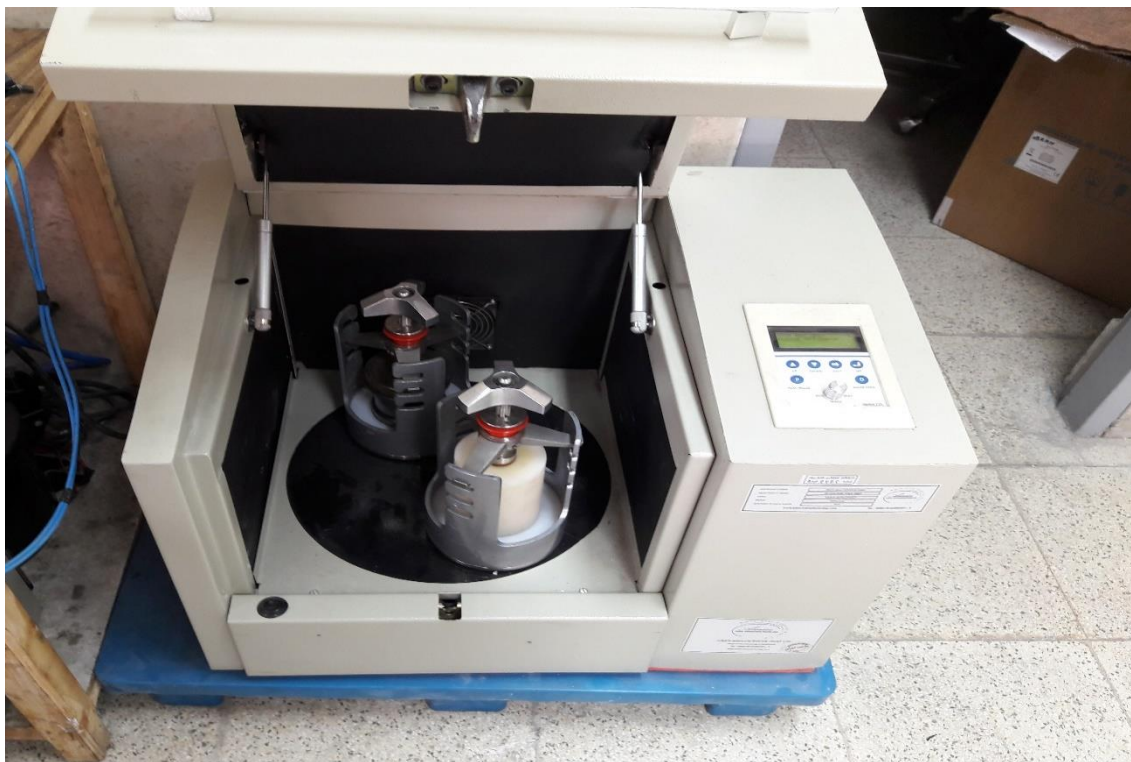
- الیاف کربن (Carbon fiber) چاپت شده ساخت شرکت مرک آلمان، با قطر 0.1 mm و اندازه 3 mm برای ساخت زیرلایه کامپوزیتی SiC/Cf خریداری شد.
- پودر کلسیم-منیزیم-آلومینا-سیلیکات با رنج اندازه ذرات $1-5\mu\text{m}$ جهت استفاده در آنالیز خوردگی دمای بالا، سنتز شد.

۳-۲- سنتز پودر مولایت

پودرهای Al_2O_3 و SiO_2 با نسبت ۳:۲ با توجه به معادله (۱-۲) توسط آسیاب سیاره‌ای PLANTARY BALL MILL مدل NARAYA-MPM-25*250 H که در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌است، در محیط آبی به همراه گلوله‌های آلومینایی با نسبت پودر به گلوله ۱:۴۰ به مدت ۸ ساعت تحت عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند.



سوسپانسیون تهیه شده بعد از عملیات مخلوط سازی در آون در دمای 80°C خشک و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد. پودر حاصله در کوره دمای بالا تحت اتمسفر هوا تا دمای 1550°C به مدت ۱۰ ساعت با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ حرارت داده شد. پس از کاهش دما تا دمای محیط پودر حاصله دوباره آسیاب شد و از الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد. نمونه پودر توسط دستگاه XRD آنالیز و الگوی آن توسط نرم‌افزار High Score plus بررسی شد.



شکل ۱-۲ آسیاب سیاره‌ای مدل NARAYA-MPM-25*250 H همراه با کاپ پلی‌اتیلنی

۲-۴- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم

پودرهای Yb_2O_3 و SiO_2 با نسبت ۱:۱ با توجه به معادله (۲-۲) توسط آسیاب سیاره‌ای PLANTARY BALL MILL مدل NARAYA-MPM-25*250 H در محیط الکل به همراه گلوله‌های آلومینایی با نسبت پودر به گلوله ۱:۱۰ به مدت ۸ ساعت تحت عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند تا پودر مونوسیلیکات ایتربیم بر اساس واکنش ۲-۲ تشکیل شود.



سوسپانسیون تهیه شده بعد از عملیات مخلوط سازی در آون در دمای 60°C خشک و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد. پودر حاصله در کوره دمای بالا تحت اتمسفر هوا تا دمای 1400°C به مدت ۸ ساعت با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ حرارت داده شد. پس از کاهش دما تا دمای محیط پودر حاصله دوباره آسیاب و از الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد. نمونه پودر توسط دستگاه XRD آنالیز و الگوی آن توسط نرم افزار High Score plus بررسی گردید.

۲-۵- مخلوط سازی پودر کامپوزیتی مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم

مخلوط پودری ۱۲ درصد مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم توسط آسیاب سیاره‌ای به مدت ۱ ساعت به همراه گلوله آلومینایی به نسبت پودر به گلوله ۱:۱۰ داخل کاپ از جنس پلی‌اتیلن تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند.

۲-۶- فرایند خشک‌کن پاششی

این فرایند جهت گرانوله کردن پودر برای استفاده در فرایند پوشش دهی به روش پاشش پلاسمایی (APS) مورد استفاده قرار گرفت.

مراحل آماده‌سازی شامل تهیه سوسپانسیون از پودر و پایدارسازی توسط مواد پایدارکننده و استفاده از پروب التراسونیک می‌باشد.

پایدارسازی پودرها در محلول آب مقطر با استفاده از پودر بنزوئیک اسید به میزان ۵ درصد وزنی و پروب التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. از پودر پلی وینیل الکل (PVA^۱) نیز به مقدار ۱۰ درصد وزنی به عنوان چسب^۲ در سوسپانسیون استفاده شد.

سوسپانسیون تهیه شده توسط دستگاه (BÜCHI Mini Spray Dryer B-191) واقع در سازمان علمی پژوهشی ایران در دمای ۱۹۰°C گرانوله شد. اندازه ذرات توسط دستگاه شیکر با رنج مش ۴۰ تا ۲۷۰ مشخص شد. شماتیک دستگاه خشک‌کن پاششی در شکل ۲-۲ ارائه شده است.

^۱.Polyvinyl Alcohole

^۲.Binder



شکل ۲-۲ شماتیک دستگاه Spray Dryer

۲-۷- زینتر زیرلایه کامپوزیت سرامیکی SiC/C_f

پودر SiC توسط چسب PVA به روش معمول گرانوله شدند. الیاف کربنی چاپت شده به عنوان تقویت کننده و سایر مواد فلزی به عنوان کمک زینتر با درصد مشخص که در جدول ۱-۲ ارائه شده است، به پودر SiC اضافه شد.

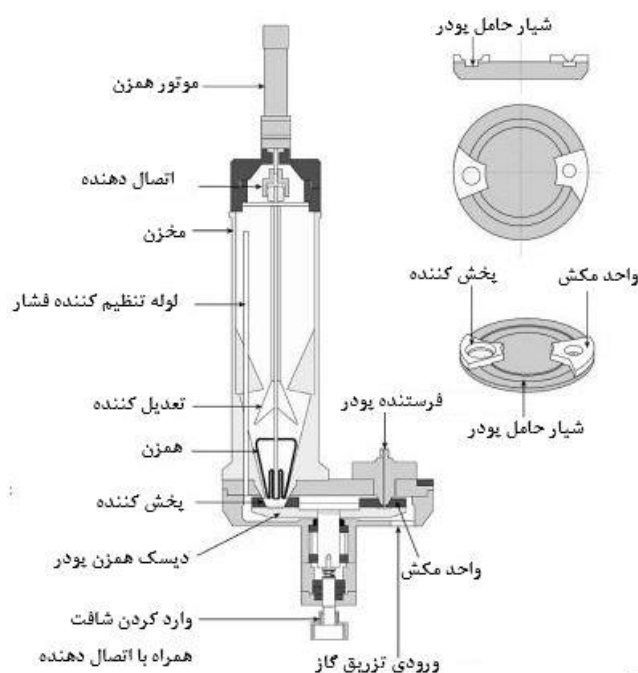
فرایند سنتز و تف جوشی نمونه با استفاده از دستگاه SPS دانشگاه اصفهان و درون قالب گرافیتی به قطر ۲۵mm انجام گرفت. پارامترهای عملیات تف جوشی عبارتند از: خلأ مورد استفاده در محفظه دستگاه ۱Pa، فشار اعمالی روی ذرات ۵۰MPa، نرخ حرارت دهی ۱۵۰°C/min و دمای کاری ۱۸۶۰°C.

جدول ۱-۲ مقدار مواد به کار برده شده جهت تولید زیرلایه CMC

عنصر	Cf	Si	C _{graphit}	Ca	Mg	Fe	Al	SiC
مقدار (wt%)	۳	۰/۲	۰/۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۹۹/۴

۸-۲- فرایند پوشش دهی به روش APS

برای تزریق پودر به تفنگ APS جهت پوشش دهی از تغذیه کننده مدل FST-20 مرسوم به تغذیه کننده های دیسکی استفاده شد. شماتیک تغذیه کننده FST-20 در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. از دستگاه APS شرکت Sulzer Metco مجهز به تفنگ F4 ساخت سوئیس واقع در دانشگاه مالک اشتر ساختمان مواد فلزی جهت اعمال پوشش کامپوزیتی استفاده شد. پارامترهای پوشش دهی در جدول ۲-۲ ارائه شد.



شکل ۳-۲ شماتیک دستگاه تغذیه کننده مدل FST-20 [۶۴].

جدول ۲-۲ پارامترهای پوشش دهی توسط فرایند APS

Spray distance (mm)	Torch power (kW)	Current (A)	Primary gas (l/min)	Secondary gas (l/min)	Carrier gas (l/min)	Powder feed (g/min)
۸۰	۱۳	۴۵۰	۴۵	۱۰	۳/۵	۲۰

۲-۹- نمونه سازی

لازم به ذکر است که با توجه عدم امکان پذیری اعمال پوشش های کامپوزیتی توسط فرایند APS به منظور بررسی خواص خوردگی و مکانیکی، نمونه های دیسکی شکل تهیه گردید.

پودر کامپوزیتی مولایت-۱۲/مونوسیلیکات ایتربیم با نسبت ۱۰٪ وزنی توسط چسب PVA گرانوله شد. نمونه ها به صورت قرص هایی به قطر ۱۵mm و ضخامت ۲mm تحت بار ۵۵MPa آماده و از پودر کامپوزیتی تعداد مشخصی نمونه قرصی شکل تهیه شد. نمونه ها در کوره دمابالا اتمسفر هوا که در شکل ۲-۴ نشان داده شده است، در دمای ۱۵۵۰°C با نرخ ۵°C/min به مدت ۱۰ ساعت زینتر شدند.



شکل ۲-۴ شماتیک کوره دمای بالای مدل F3L ۱۷۲۰°C

۲-۱۰- آزمون نانو فروروندگی

مراحل انجام آزمون نانو فروروندگی شامل مراحل زیر است:

-آماده‌سازی سطح نمونه که شامل پولیش همراه با خمیر الماسه.

-اعمال بار 50 mN توسط نوع فرورونده هرمی برکوویچ برای اندازه‌گیری سختی و مدول الاستیک زیرلایه و پوشش استفاده شد.

آزمون نانو فروروندگی توسط دستگاه NHT³ Nanoindentation Tester واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. در شکل ۵-۲ تصویر دستگاه نانو فروروندگی نشان داده شده است.



شکل ۵-۲ تصویر دستگاه NHT³ Nanoindentation Tester

۱۱-۲- آنالیز XRD

بررسی و آنالیز فازهای تشکیل شده پس از پوشش‌دهی، سنتز و خوردگی داغ با استفاده از دستگاه XRD مدل D8-Advanced, Bruker واقع در دانشگاه دامغان انجام شد. آزمون با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $\lambda=0.15406\text{ nm}$ با طیف ثبت شده از ۵ تا ۸۰ درجه و با گام 0.04° درجه انجام شد. فازهای بلورین با استفاده از نرم‌افزار Xpert High Score Plus شناسایی شدند.

۱۲-۲- آزمون خوردگی داغ

۱-۱۲-۲- مقدمه

به منظور بررسی مقاومت به خوردگی در دمای بالا، مطالعه فازهای تشکیل شده در حین خوردگی داغ، مراحل انجام آزمایش خوردگی داغ را می‌توان به‌صورت زیر بیان نمود:

- اعمال پودر CMAS به روش ساده روی نمونه‌ها و قرار دهی آن‌ها در کوره اکسیداسیون سیکلی که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.

- آماده‌سازی سطح نمونه: شرایط سطحی نمونه‌ها از قبیل زبری، اکسیدها، آلودگی‌ها و لبه‌های تیز از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار روی پدیده اکسیداسیون و اکسیدهای سطحی می‌باشند.

- به‌منظور بررسی و مقایسه خوردگی داغ تعداد سه نمونه انتخاب گردید.

- شستشوی نمونه‌ها توسط استون، اتر و یا سایر پاک‌کننده‌های غیر خورنده، به‌منظور عملیات چربی زدایی.

- اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه‌ها بعد از پاشیدن نمک به‌منظور حصول $40-50 \text{ mg/cm}^2$ نمک خورنده بر روی نمونه‌ها.

- سیکل‌های حرارتی به‌صورت ۴ ساعت در دمای 1300°C انتخاب شد.

- نمونه اول پس از گذشت یک سیکل، نمونه دوم پس از گذشت پنج سیکل و نمونه سوم پس از گذشت ۱۰ سیکل از کوره جهت بررسی خارج شدند.

- بررسی سطح مقطع نمونه برای پیشرفت واکنش خوردگی روی نمونه.



شکل ۲-۶ شماتیک کوره اکسیداسیون سیکلی مدل BEF ۱۵۰۰°C

۲-۱۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱)

به منظور بررسی دقیق ریزساختار، تغییرات فازی، تعیین ضخامت لایه اکسیدی و مورفولوژی پودرهای سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA-TESCAN_LUM با وضوح و بزرگنمایی بالا واقع در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران استفاده گردید، میکروسکوپ با آشکارساز الکترون‌های برگشتی و مجهز به سیستم آنالیزی EDS^۲ مناسب برای بررسی‌های سطح مقطع و آنالیز عنصری در بزرگنمایی بالا می‌باشد.

^۱. Scanning Electron Microscope

^۲. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

۳- فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳- مقدمه

در این فصل نتایج در پنج بخش مجزا ارائه و مورد بحث و تحلیل قرار می‌گیرد، که بخش اول زینتر زیرلایه کامپوزیت سرامیکی SiC/C_f ، بخش دوم سنتز کامپوزیت سرامیکی $\text{Mulite-12wt\% Yb}_2\text{SiO}_5$ که شامل سنتز جداگانه پودرهای مولایت و مونوسیلیکات ایتربییم، بخش سوم آماده‌سازی مواد با دستگاه خشک‌کن پاششی جهت پوشش‌دهی توسط فرایند APS، بخش چهارم بررسی پوشش اعمال‌شده و بخش پنجم بررسی رفتار دمای بالای پوشش کامپوزیت سرامیکی است.

۲-۳- بررسی چگالی، ریزساختار و سختی زیرلایه کامپوزیتی

۱-۲-۳- بررسی چگالی و ریزساختار

رابطه بین چگالی نسبی با دمای زینتر نمونه سرامیکی یکپارچه در شکل ۱-۳ نشان داده شده‌است. چگالی نسبی نمونه کامپوزیتی طبق اطلاعات درج شده در جدول ۱-۳، توسط رابطه ارشمیدس که در زیر بیان شده‌است، محاسبه شد.

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

در معادله ۱-۳ ρ چگالی نمونه بر حسب g/cm^3 ، W وزن نمونه در حالت خشک و W' وزن نمونه در حالت غوطه‌وری است. دانسیته تئوری نمونه توسط قانون مخلوط‌ها که در رابطه (۲-۳) آمده است، محاسبه شد.

$$\rho_{\text{composite}} = A (\text{wt\%SiC})(\rho_{\text{SiC}}) + B (\text{wt\%C}_f)(\rho_{\text{C}_f})$$

در معادله ۲-۳ ρ چگالی نمونه بر حسب g/cm^3 ، A درصد وزنی SiC و B درصد وزنی الیاف کربن است.

جدول ۱-۳ وزن اندازه‌گیری شده نمونه در حالت‌های خشک و تر

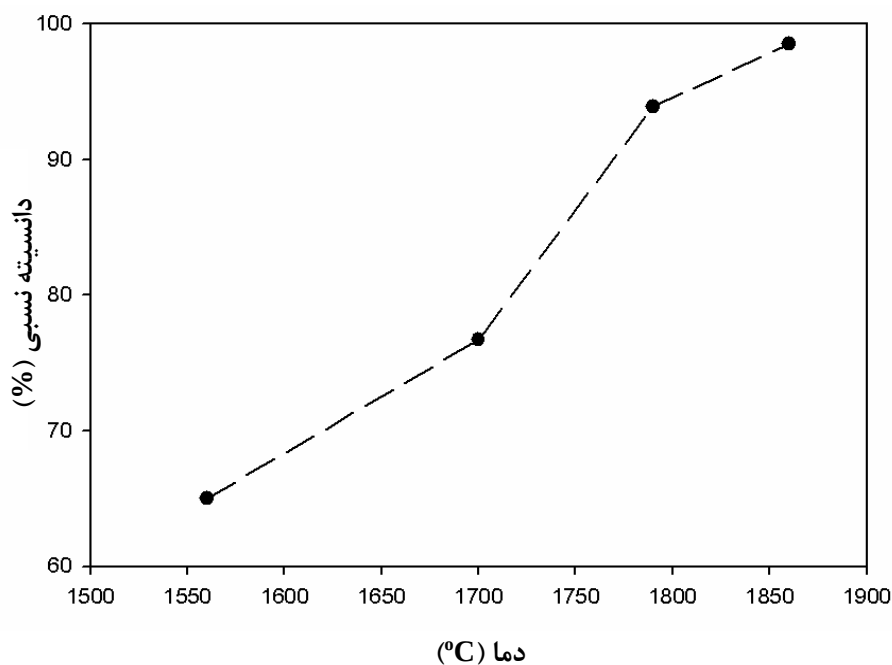
مقادیر	W	W'
میزان (g)	۷/۲۳۲	۴/۹۰۹

دانسیته تئوری کامپوزیت SiC/C_f ساخته‌شده در این پژوهش توسط قانون مخلوط‌ها $3/173 \text{ g/cm}^3$

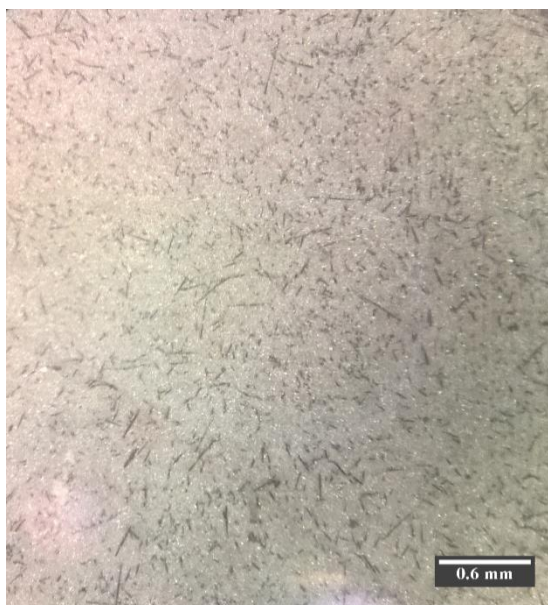
محاسبه شد. با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده و معادله ۱-۳، چگالی نمونه $3/113 \text{ g/cm}^3$ محاسبه

شد، که کاهش این میزان از دانسیته ممکن است به دلیل افزودن الیاف کربن باشد که می‌توان در پژوهش والتر کرنکل [۶۵] مشاهده کرد. ژانگ و همکاران [۶۶]، نشان دادند که دانسیته نسبی با تغییر دمای زینتر تغییر می‌کند، به‌طوری‌که با افزایش دمای پخت دانسیته افزایش می‌یابد.

شکل ۲-۳ ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه کامپوزیتی SiC/C_f را که در دمای 1860°C به روش SPS زینتر شده‌است، نشان می‌دهد. توزیع مناسب و یکنواختی از الیاف کربن در زمینه سرامیکی SiC مشاهده می‌شود.

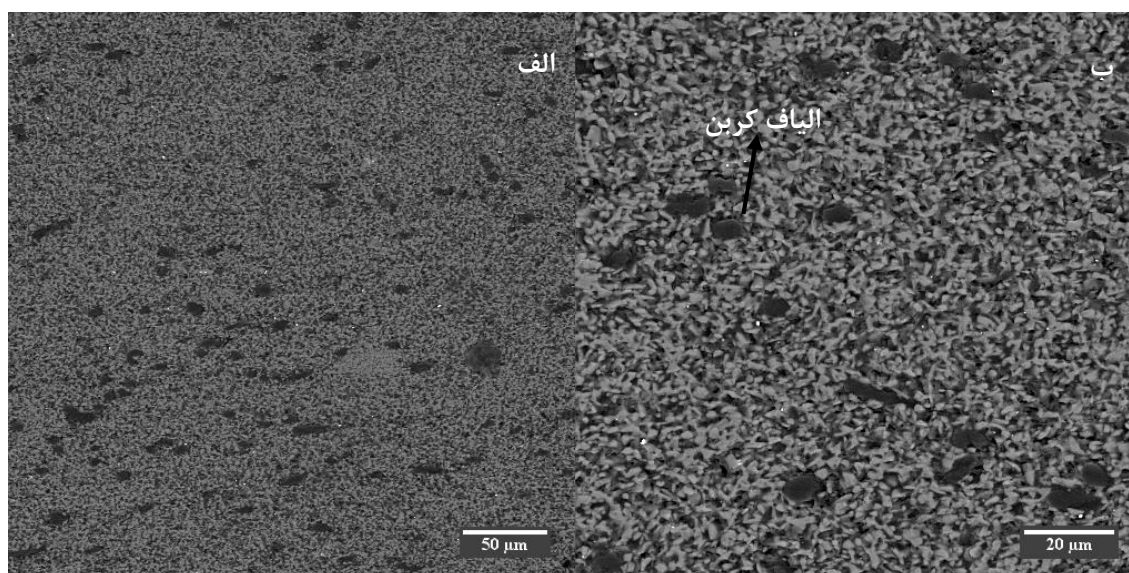


شکل ۱-۳ تغییرات دانسیته نسبت به دما پخت را نشان می‌دهد [۶۶].



شکل ۲-۳ ریزساختار میکروسکوپ نوری SiC/C_f

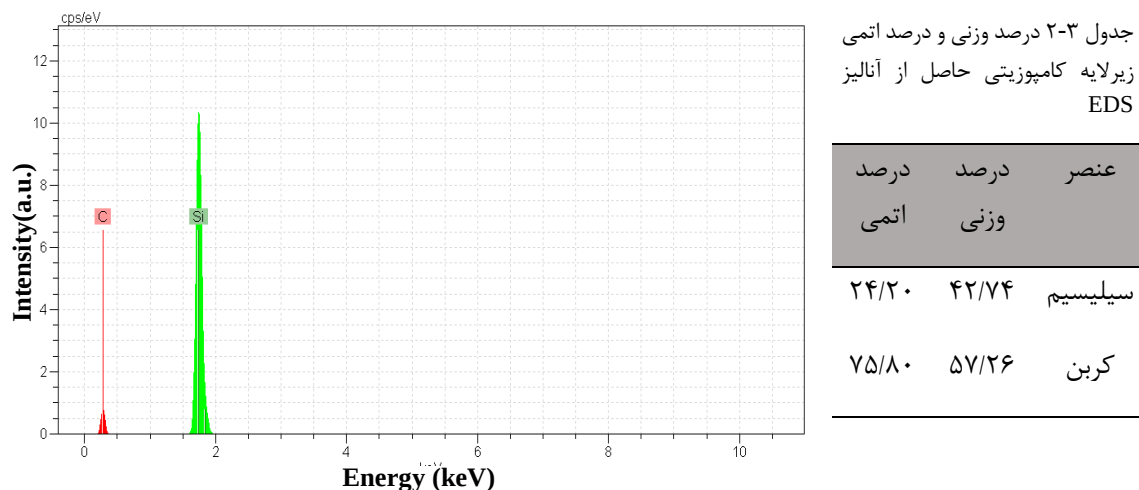
شکل ۳-۳ ریزساختار میکروسکوپ الکترونی از نمونه کامپوزیتی SiC/C_f زینتر شده در دمای ۱۸۶۰°C را نشان می‌دهد، توزیع مناسبی از فیبر کربن با چسبندگی مناسب در زمینه قابل رویت است در حالی که حفرات کمی در سطح نمونه قابل تشخیص می‌باشد.



شکل ۳-۳ SEM ریزساختار نمونه کامپوزیتی (الف) بزرگ‌نمایی ۳۰۰x، (ب) بزرگ‌نمایی ۸۰۰x

با توجه به آنالیز EDS که در شکل ۴-۳ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که درصد وزنی

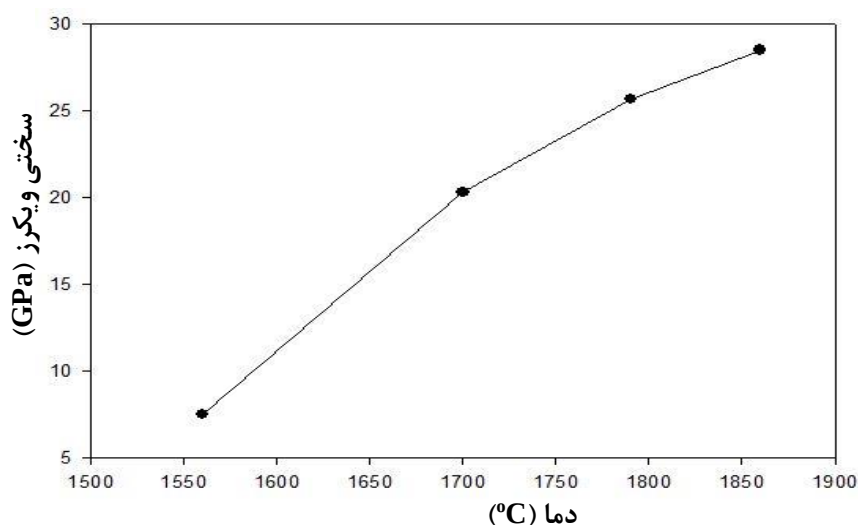
کربن نسبت به سیلیسیم بالاتر است، بنابراین می‌توان میزانی از آن را به الیاف کربن ربط داد، بر اساس گزارش گانگ فو و همکاران [۶۷]، میزان درصد وزنی کربن حاصل از آنالیز EDS بسیار کمتر از درصد وزنی کربن در نمونه کامپوزیتی است.



شکل ۳-۴ آنالیز عنصری EDS از زیرلایه کامپوزیتی SiC/C_f

۳-۲-۲- بررسی سختی

ژانگ و همکاران [۶۶]، نشان دادند که با افزایش دمای زینتر، سختی افزایش می‌یابد. سختی نمونه سرامیک یکپارچه $28/5 \text{ GPa}$ است درحالی‌که سختی نمونه کامپوزیتی در که دمای 1860°C زینتر شده‌است، $26/77 \text{ GPa}$ اندازه‌گیری شد. این کاهش سختی نسبت به حالت سرامیک یکپارچه امکان دارد به دلیل وجود الیاف کربن باشد.



شکل ۳-۵ تغییرات سختی با دمای زینتر سرامیک SiC [۶۶].

۳-۳- سنتز کامپوزیت سرامیکی $\text{Mulite-12wt\% Yb}_2\text{SiO}_5$

۳-۳-۱- سنتز پودر مولایت

ترکیب مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز پودر مولایت بر اساس نمودار فازی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ در شکل ۳-۶ انتخاب گردید، شکل ۳-۷ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به پودر و ساختار شبکه مولایت را بعد سنتز در دمای 1550°C نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ساختار مولایت بر اساس نفوذ اکسید سیلیسیم به داخل شبکه اکسید آلومینیم تشکیل می‌گردد.

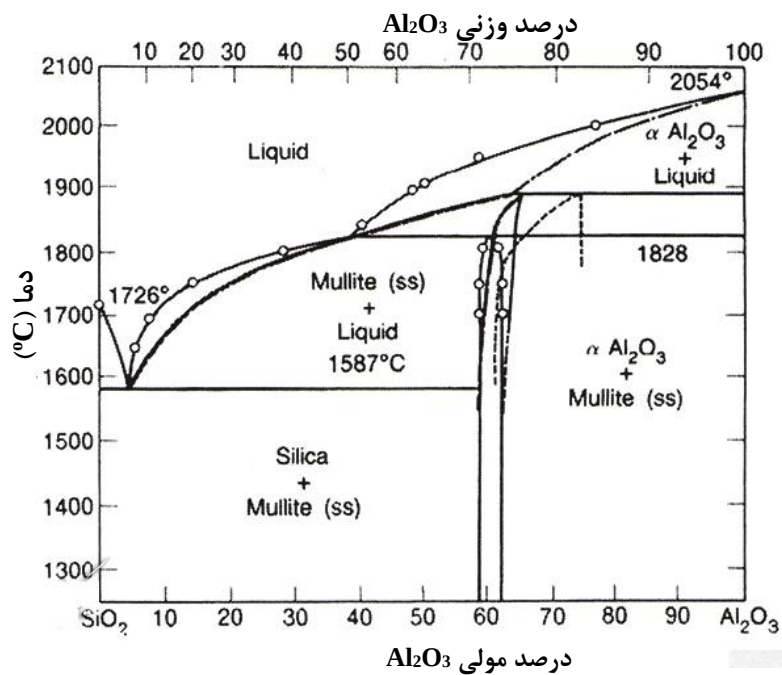
مولایت یک ترکیب غیر استوکیومتری است که پارامتر x نشان دهنده تعداد اتم‌های غایب اکسیژن در سلول واحد در فرمول $[\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}]\text{O}_{10-x}$ است.

مقدار x از $x=0$ برای سیلیمانیت^۱ ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) شروع و به $x=1$ برای آلومینا ختم می‌گردد و در این میان به ازای $x=0.25$ ، مولایت $3:2$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) و به ازای $x=0.4$ ، مولایت $2:1$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) حاصل می‌شود. علاوه بر ساختمان پایدار مولایت یعنی ساختار اورتورمبیک، این ماده به شکل نیمه پایدار شبه تتراگونال نیز یافت می‌شود [۶۸].

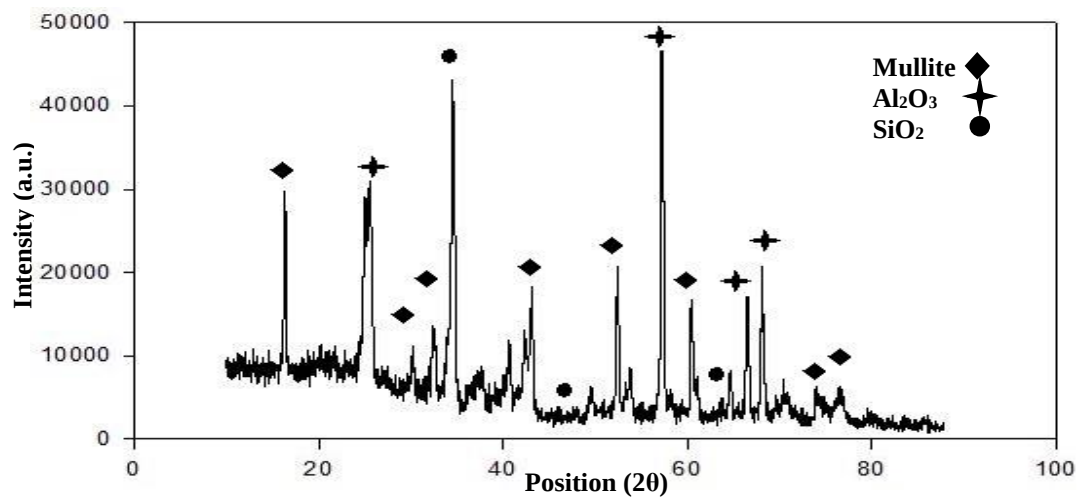
فرایند آسیاب پرانرژی نه تنها باعث کاهش دمای تشکیل فاز مولایت، بلکه باعث تفاوت زیادی در

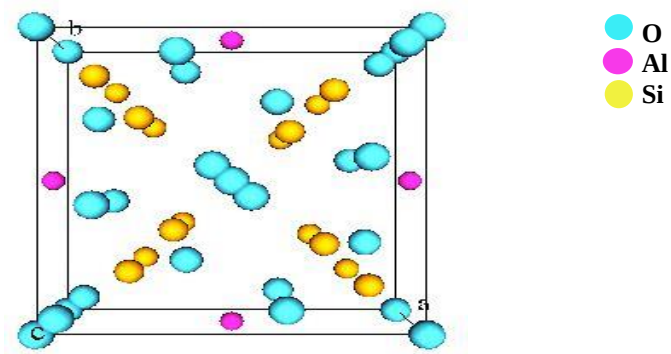
^۱ . Sillimanite

مورفولوژی دانه‌های مولایت گردید. فرایند نفوذ رابطه مستقیم با دما و سایز ذرات دارد به طوری که با افزایش دما و کاهش سایز ذرات سرعت نفوذ افزایش می‌یابد. لذا استفاده از نانو ذرات SiO_2 به دلیل داشتن آنتروپی بالا زمان تشکیل مولایت که تحت کنترل نفوذ است، و همچنین دمای سنتز را تا حدودی کاهش می‌دهد.



شکل ۶-۳ نمودار فازی Al_2O_3 - SiO_2 [۶۸].

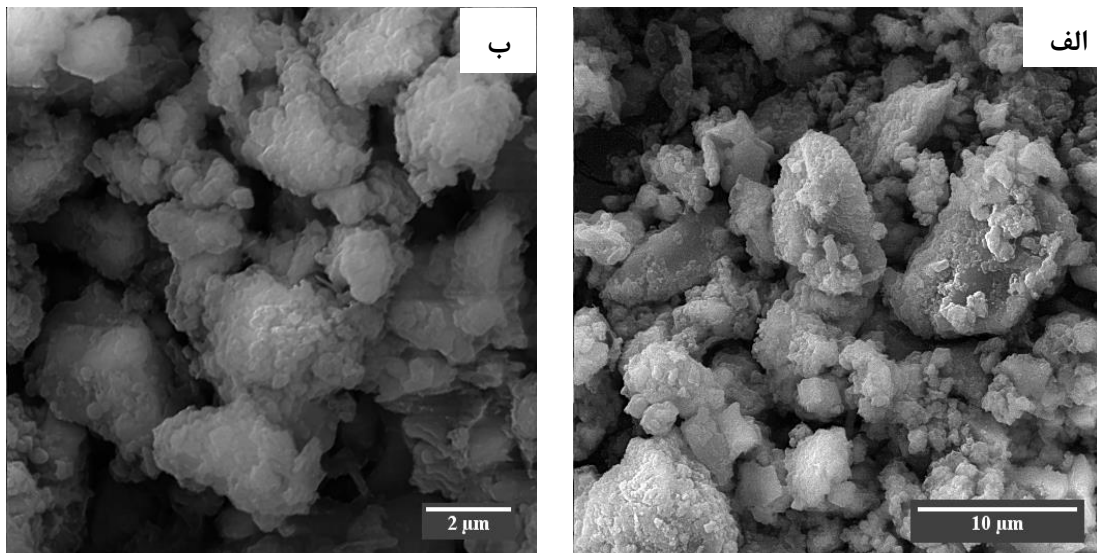




شکل ۷-۳ الگو پراش اشعه ایکس XRD و ساختار کریستال مولایت سنتز شده در دمای 1550°C

در شکل ۸-۳ مورفولوژی و ریزساختار میکروسکوپ الکترونی از ذرات پودر مولایت غنی از آلومینیم

نشان داده شده است.



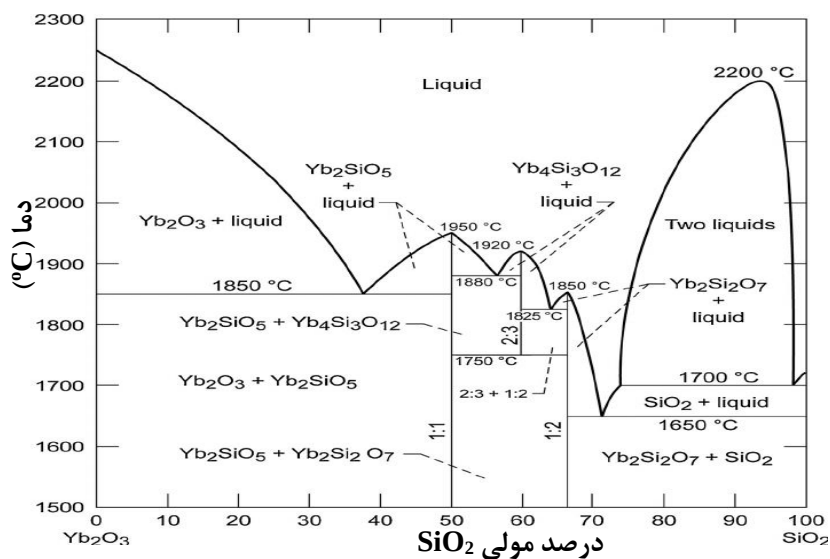
شکل ۸-۳ تصویر SEM از پودر سنتز شده مولایت غنی از آلومینیم در الف) بزرگنمایی $3000\times$ ، ب) بزرگنمایی $800\times$

۳-۲-۳- سنتز پودر مونوسیلیکات ایتربیم Yb_2SiO_5

به منظور سنتز پودر Yb_2SiO_5 انتخاب درصد مواد اولیه بر اساس نمودار فازی $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ در

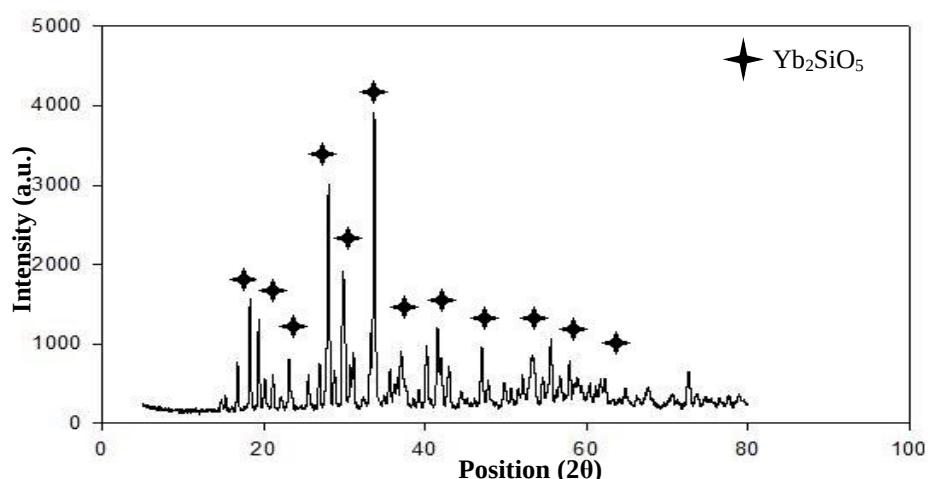
شکل ۹-۳ انجام گرفت، شکل ۱۰-۳ الگوی پراش اشعه ایکس پودر مونوسیلیکات ایتربیم را بعد از

سنتز در دمای 1350°C نشان می دهد.

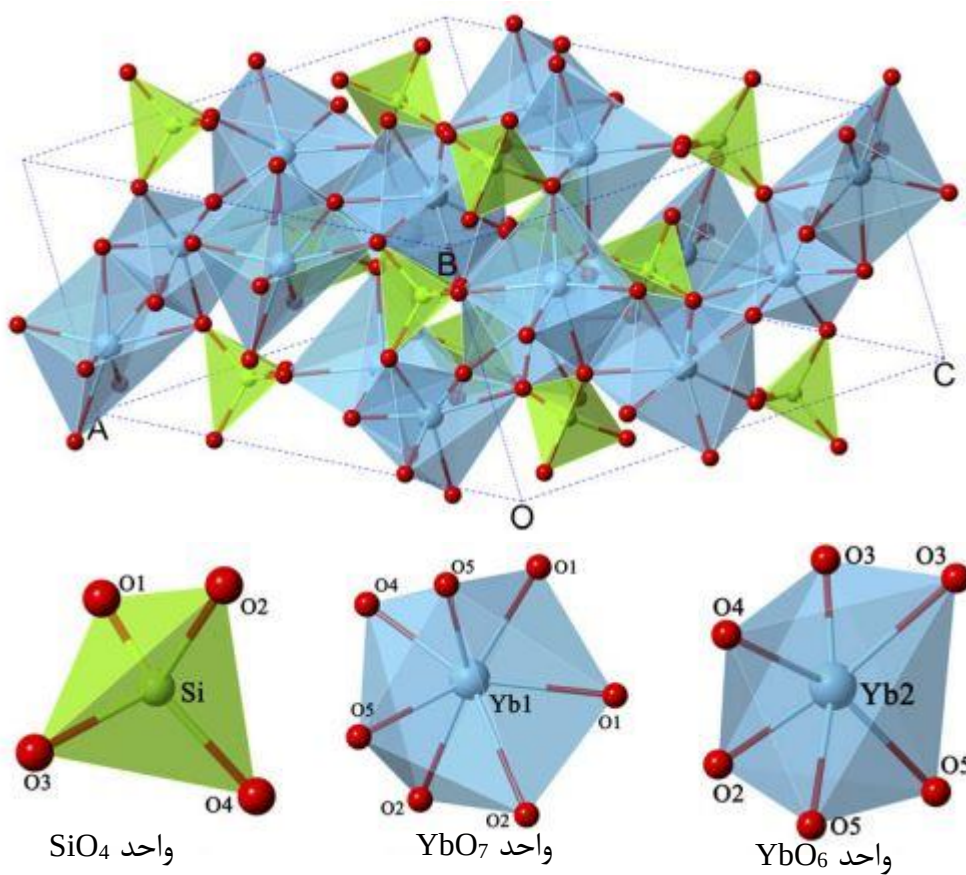


شکل ۳-۹ نمودار فازی $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [۶۹].

در شکل ۳-۱۱ ساختار بلوری چند وجهی Yb_2SiO_5 نشان داده شده است. در این ساختار ۶۴ اتم در یک سلول واحد وجود دارد، که شامل دو موقعیت Yb، یک موقعیت Si و پنج موقعیت O است. چهار پیوند غیر قابل تعویض اتم اکسیژن با اتم Si فاز تتراگونال SiO_4 تشکیل می‌دهد، که توسط چهار پیوند Yb با اکسیژن غیر سیلیکونی در اطرافش احاطه شده است. مختصات دو موقعیت Yb احاطه شده با ۶ و ۷ اتم اکسیژن به ترتیب چند وجهی YbO_6 و YbO_7 هستند [۶۹]. همان‌طور که ذکر گردید در سنتز پودر Yb_2SiO_5 از پودر نانو SiO_2 استفاده شد، با توجه به پژوهش مینگ-هوی لو و همکاران [۷۰]، که پودر Yb_2SiO_5 را در دمای 1400°C سنتز کردند، دلیل کاهش دمای سنتز در این پژوهش را می‌توان استفاده از نانو پودر اکسید سیلیسیم نسبت داد.



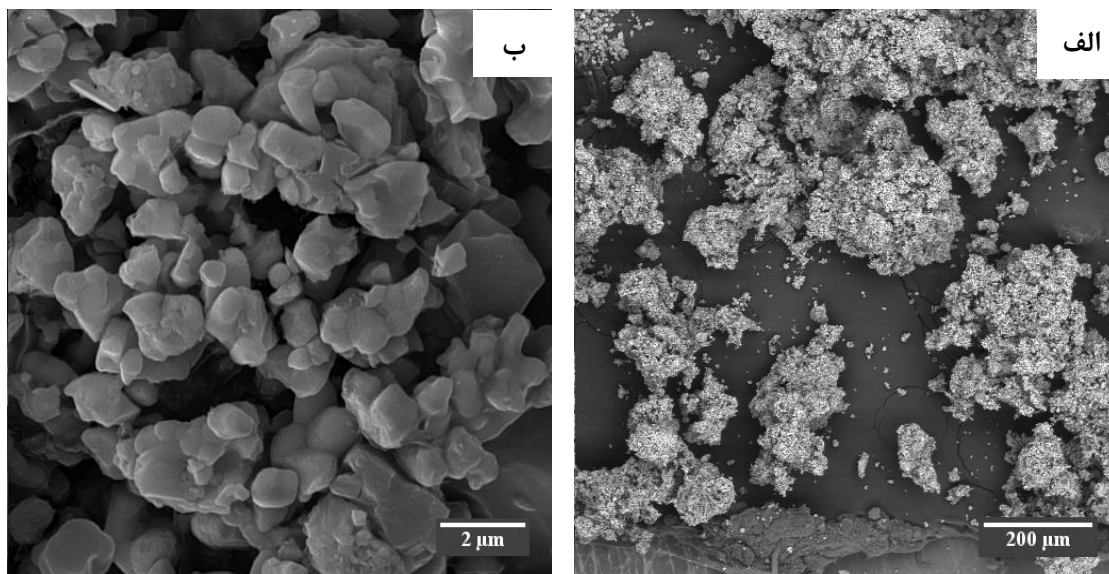
شکل ۳-۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شد در دمای 1350°C



شکل ۳-۱۱ شماتیک ساختار بلوری مونوسیلیکات ایتربیم [۶۹].

مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده با الگوی موجود در مراجع بیانگر تشکیل پودر Yb_2SiO_5 در حین فرایند سنتز می‌باشد. مشاهده می‌شود هیچ‌گونه فاز جانبی در فرایند سنتز پودر شکل نگرفته است. در شکل ۳-۱۲ مورفولوژی و ریزساختار میکروسکوپ الکترونی از پودر سنتز شده

مونوسیلیکات ایتربیم نشان داده شده است.

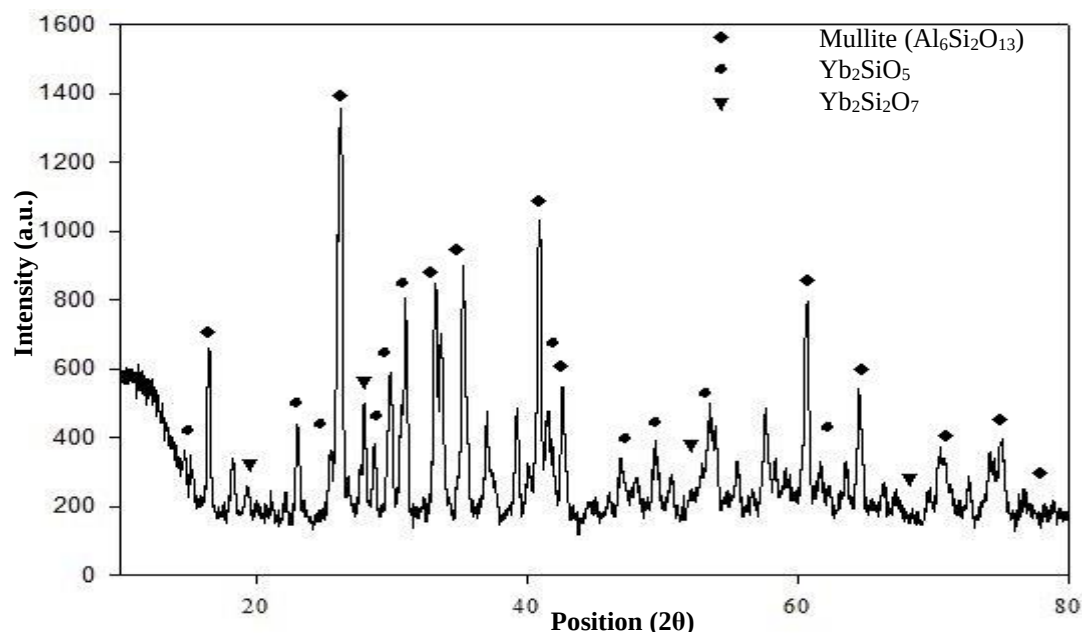


شکل ۳-۱۲ تصویر SEM از پودر مونوسیلیکات ایتربیم سنتز شده در الف) بزرگنمایی $\times 1000$ ، ب) بزرگنمایی $\times 8000$

۳-۳-۳- سنتز پودر کامپوزیتی

پودر مولایت به همراه ۱۲ درصد وزنی Yb_2SiO_5 ، مخلوط‌سازی شد، که در شکل ۳-۱۳ الگو XRD

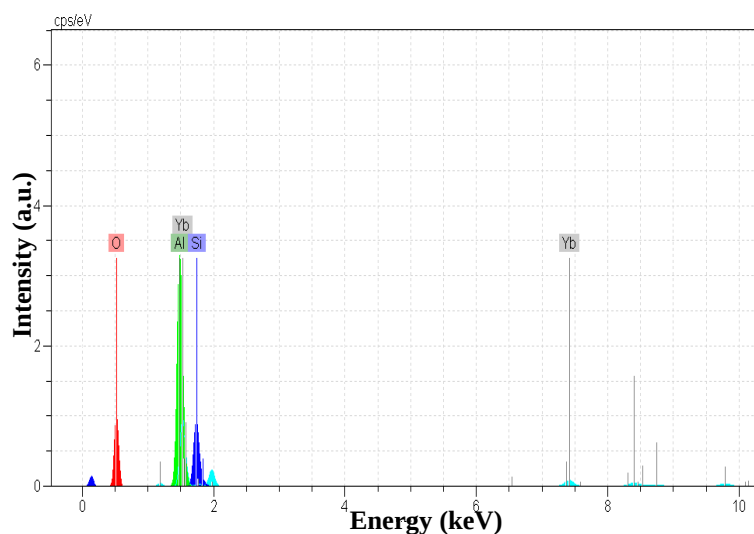
آن را پس از مخلوط‌سازی نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳ الگو XRD پودر کامپوزیتی mullite-12wt% Yb_2SiO_5

با توجه به شکل ۳-۱۳ پودرهای مولایت و مونوسیلیکات باهم مخلوط شدند، اگر چه فاز دی‌سیلیکات ایتربیم نیز تشکیل شده است، که با توجه به شکل ۳-۸ مقداری SiO_2 موجود در پودر مولایت با مونوسیلیکات ایتربیم واکنش داده و فاز دی‌سیلیکات ایتربیم را تشکیل دهد، باید توجه داشت که شدت پیک های $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ضعیف است، لذا درصد آن پایین است. هر چند وجود این فاز در پوشش EBC دارای مزیت‌هایی از قبیل افزایش مقاومت به خوردگی در نمک CMAS می‌باشد.

در شکل ۳-۱۴ آنالیز EDS از پودر کامپوزیتی Mullite-12wt% Yb_2SiO_5 نشان داده شده‌است که بر اساس درصد وزنی اندازه‌گیری شده، مقدار درصد وزنی Yb در محدوده میزان پودر استفاده شده بر پایه معادله (۲-۲) است. با توجه به درصد وزنی Si و شکل ۳-۱۳ می‌توان تشکیل دی‌سیلیکات ایتربیم را توجیه کرد.



جدول ۳-۳ درصد وزنی و درصد اتمی از پودر کامپوزیتی حاصل از آنالیز EDS

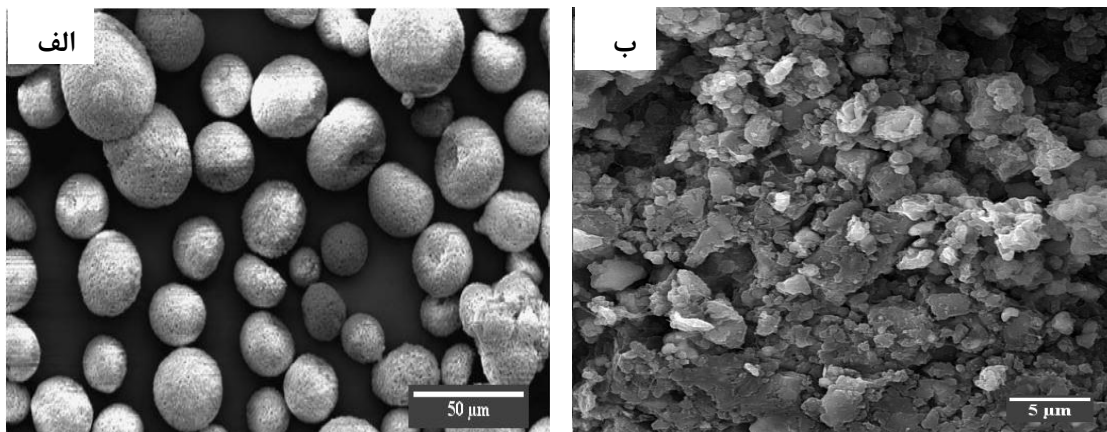
عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	۳۵/۵۰	۷۱/۱۵
آلومینیم	۲۵/۸۹	۲۰/۴۲
سیلیسیم	۹/۳۰	۷/۰۴
ایتربیم	۱۱/۳۱	۱/۳۹

شکل ۳-۱۴ آنالیز عنصری EDS از پودر کامپوزیتی

۳-۴- فرایند خشک‌کن پاششی

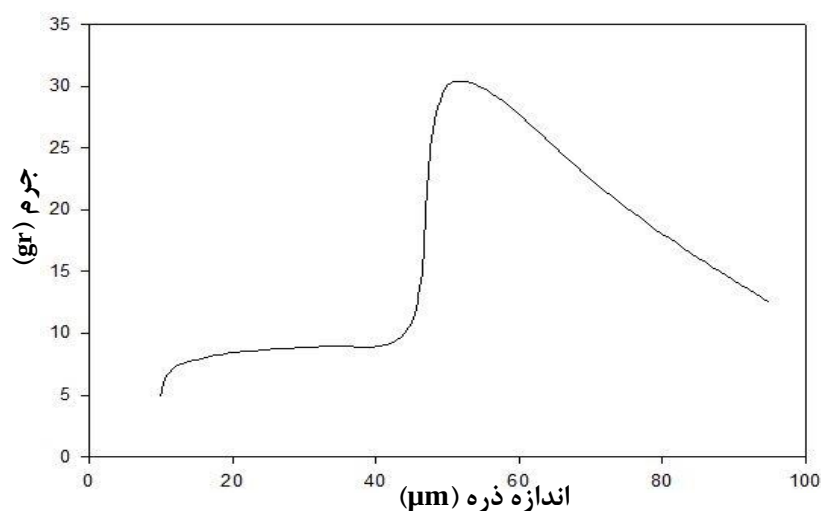
در شکل ۳-۱۵ الف و ب مورفولوژی پودر کامپوزیتی قبل و بعد از فرایند خشک‌کن پاششی نشان داده شده‌است. تصویر شکل ۳-۱۵ الف یک مورفولوژی پیچیده از ترکیب نامنظم ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. این ذرات به دلیل نامنظم و گوشه‌دار بودن در یکدیگر قفل شده و قابلیت سیلان پایینی از خود نشان می‌دهند. شکل ۳-۱۵ ب تصویر ذرات کروی با قابلیت جریان پذیری بالا را نشان می‌دهد،

که برای فرایند پاشش حرارتی APS بسیار مناسب است.



شکل ۳-۱۵ مورفولوژی پودر کامپوزیتی (الف) قبل از خشک‌کن پاششی، (ب) بعد از خشک‌کن پاششی

نمودار توزیع اندازه ذرات پودر سنتز شده در شکل ۳-۱۶ ارائه شده است. با توجه به نمودار، اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر می‌باشد و ذرات به اندازه $50\mu m$ بیشترین میزان و اندازه $10\mu m$ کمترین میزان از پودر را به خود اختصاص داده‌اند. با توجه به اینکه در فرایندهای پاشش حرارتی اندازه بهینه ذرات پودر جهت عبور از نازل بین ۵ تا ۱۵۰ میکرومتر با مورفولوژی کروی گزارش شده است، توزیع به‌دست‌آمده از اندازه و مورفولوژی برای پودر سنتز شده، استفاده این پودر را در فرایند پاشش پلاسمایی تسهیل می‌نماید.

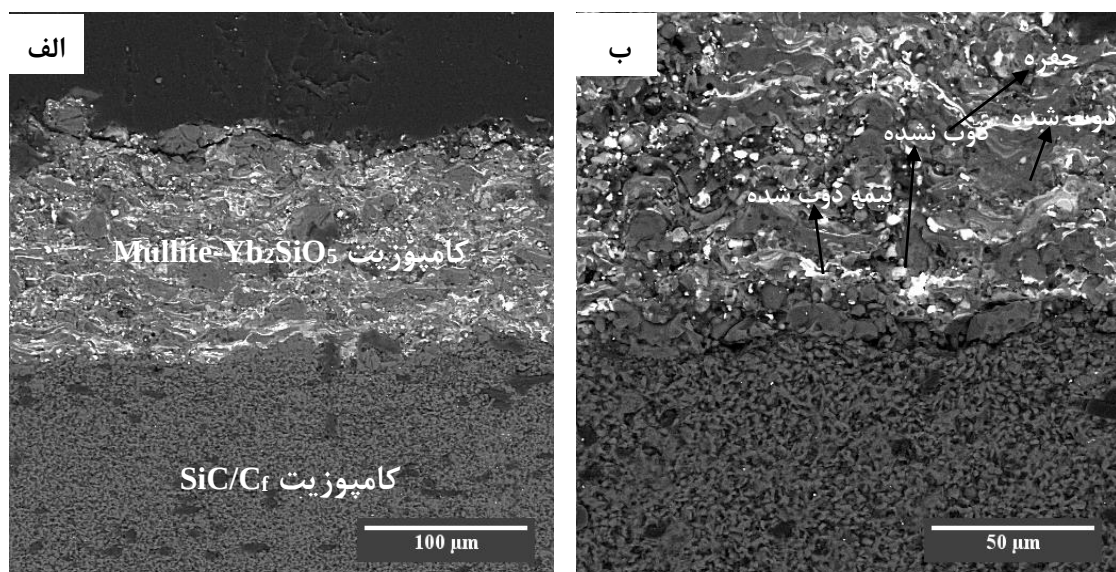


شکل ۳-۱۶ نمودار اندازه ذرات پودر کامپوزیتی بعد از فرایند خشک‌کن پاششی

۳-۵- پوشش دهی پودر کامپوزیتی $\text{Mullite-12wt\% Yb}_2\text{SiO}_5$ بر روی زیرلایه SiC/C_f

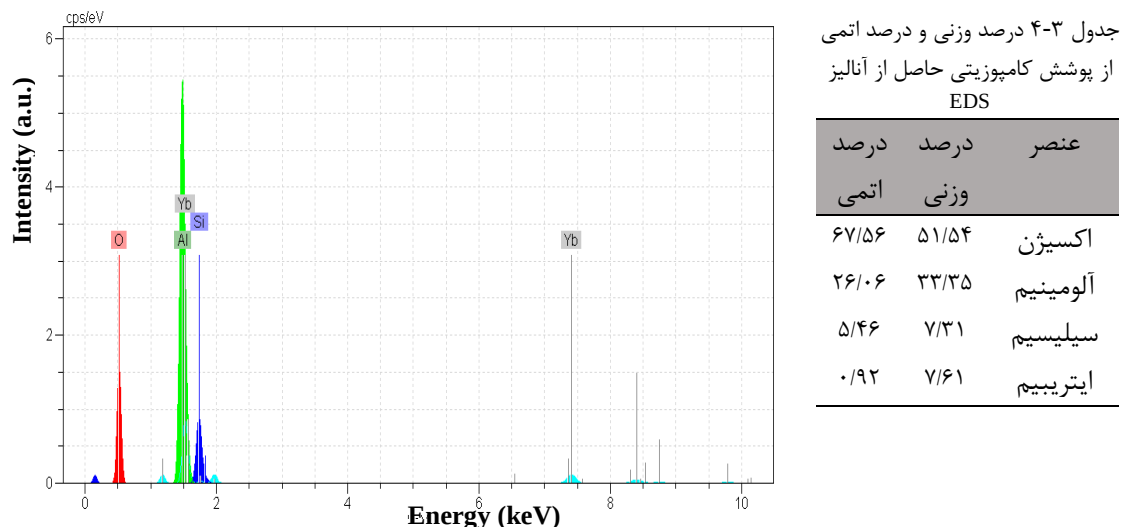
۳-۵-۱- بررسی مشخصات پوشش

شکل ۳-۱۷ الف و ب تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه پوشش داده شده تک لایه کامپوزیتی به عنوان یک مدل از سیستم های EBC را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می دهد. ذوب کامل ذرات ریز در حین فرایند پاشش منجر به قفل شدن این ذرات در ناهمواری های موجود در زیرلایه شده و بهبود چسبندگی پوشش می شود. تغییرات ضخامت پوشش بین $100-120 \mu\text{m}$ است، که این تغییرات ممکن است ناشی از تغییرات نرخ تغذیه پودر باشد و جزء مشخصه های پوشش های اعمال شده توسط فرایند پاشش حرارتی می باشد. همان طور که در تصاویر دیده می شود، در پوشش هیچ گونه ترک عمودی وجود ندارد. در سطح پوشش همان طور که انتظار می رود، ذرات کاملاً ذوب شده و ذوب نشده دیده می شود که این روند در اثر متفاوت بودن اندازه ذرات و مدت زمان متفاوت قرارگیری ذرات در شعله پلاسما می باشد.



شکل ۳-۱۷ SEM از سطح مقطع از پوشش الف) بزرگنمایی $300\times$ ، ب) بزرگنمایی $600\times$

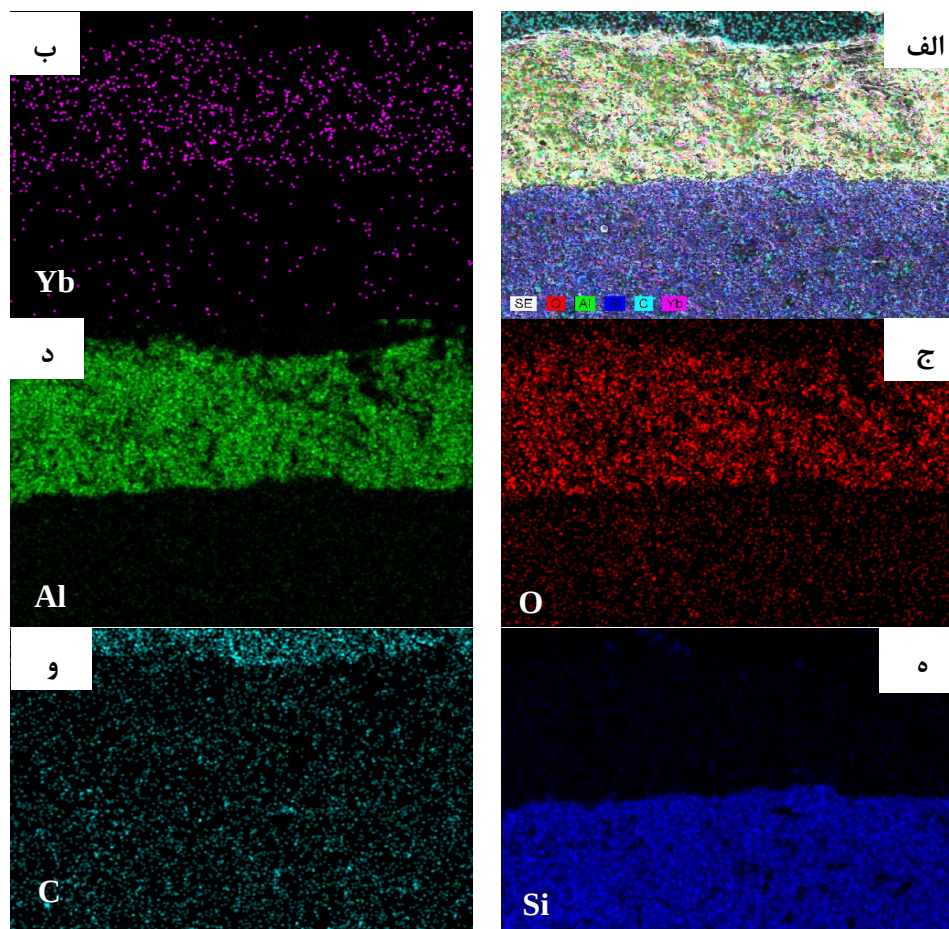
تصویر آنالیز EDS و درصد عناصر موجود در پوشش در شکل ۳-۱۸ ارائه شده است. با توجه به درصد وزنی Yb، Si و Al که در جدول ۳-۴ امکان تشکیل فازهای $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ، کایانیت^۱ Al_2SiO_5 و $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ علاوه بر مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم وجود دارد.



شکل ۳-۱۸ آنالیز عنصری EDS از پوشش کامپوزیتی

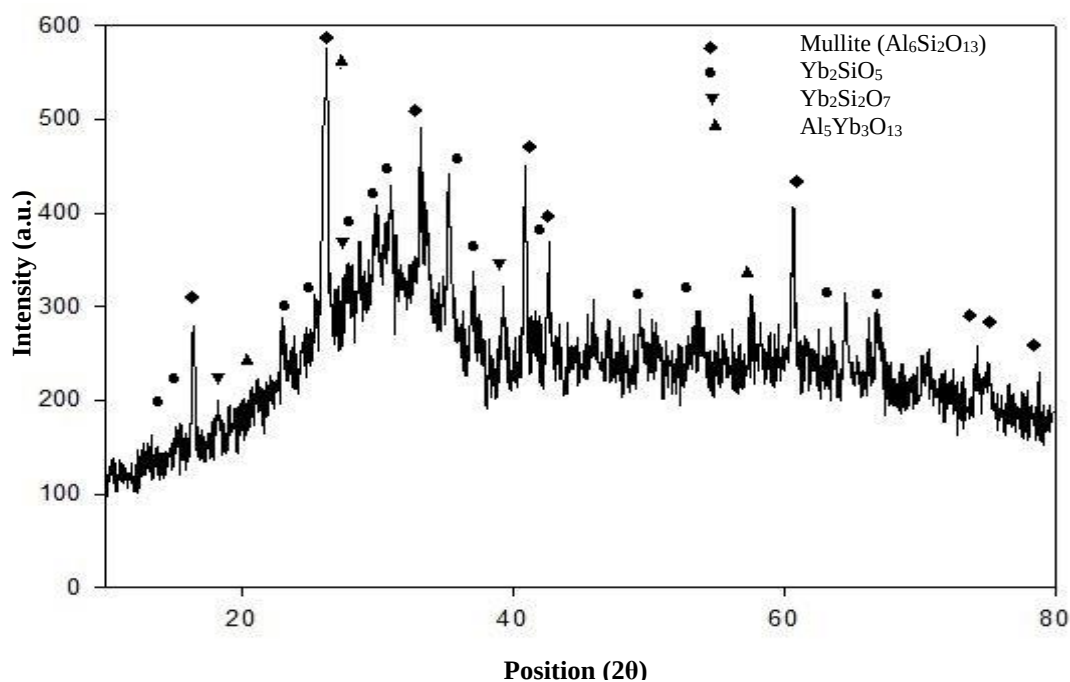
شکل ۳-۱۹ نقشه پراکندگی عناصر موجود پوشش و زیرلایه نشان می‌دهد. با توجه شکل ۳-۱۹، عنصر Yb در پوشش به صورت یکنواخت پخش شده است. پراکندگی عنصر اکسیژن در ناحیه مرزی پوشش با زیرلایه قابل مشاهده است، که نشان دهنده اکسید شدن سطح به دلیل شعله پلاسما APS است.

^۱.Kyanite



شکل ۳-۱۹ نقشه پراکندگی عناصر در الف) پوشش و زیرلایه، ب) عنصر Yb، ج) عنصر O، د) عنصر Al، ه) عنصر Si، و) عنصر C

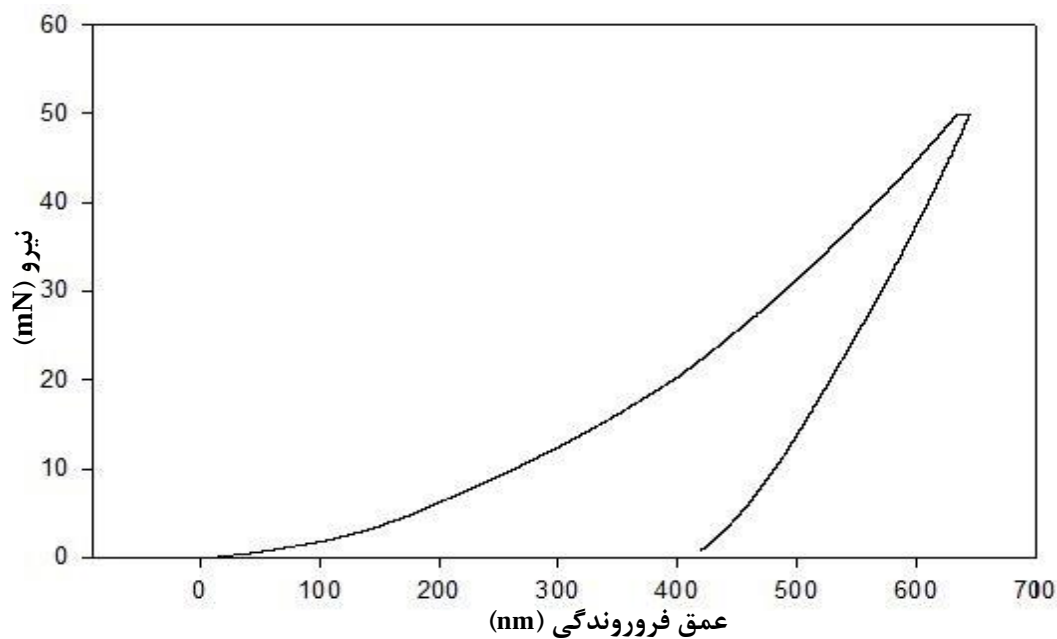
شکل ۳-۲۰ الگوی پراش اشعه ایکس از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد. با توجه به الگو پراش و شکل ۳-۱۸ فازهای تشکیلی در پوشش مولایت، Yb_2SiO_5 ، $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ و $\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{13}$ است. فازهای اصلی مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم با توجه به الگو پراش بیش‌ترین شدت و فازهای دی‌سیلیکات و آلومینیم-ایتربیم-اکساید به عنوان فازهای میانی تشکیل شده‌اند، حال می‌توان ادعا کرد با ذوب شدن ذرات و برخورد به زیرلایه، فازهای اشاره شده تشکیل شوند. همچنین، بعد از خشک‌کن پاششی امکان دارد ذراتی با درصد متفاوت از مونوسیلیکات ایتربیم، دی‌سیلیکات ایتربیم و مولایت در کنار هم قرار گیرند و یک ذره جدید تشکیل دهند، و بعد از قرار گیری در معرض شعله پلاسما یک فاز جدید تشکیل دهند.



شکل ۲۰-۳ الگو پراش اشعه ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی تک لایه

۳-۵-۲- بررسی خواص مکانیکی پوشش

سختی و مدول الاستیک پوشش توسط آزمون نانو فروروندگی با توجه به نمودار نیرو-عمق فروروندگی که در شکل ۲۱-۳ نشان داده شده است، به ترتیب $۸/۴۲۸\text{GPa}$ و $۱۱۱/۴۹\text{GPa}$ حاصل شد.



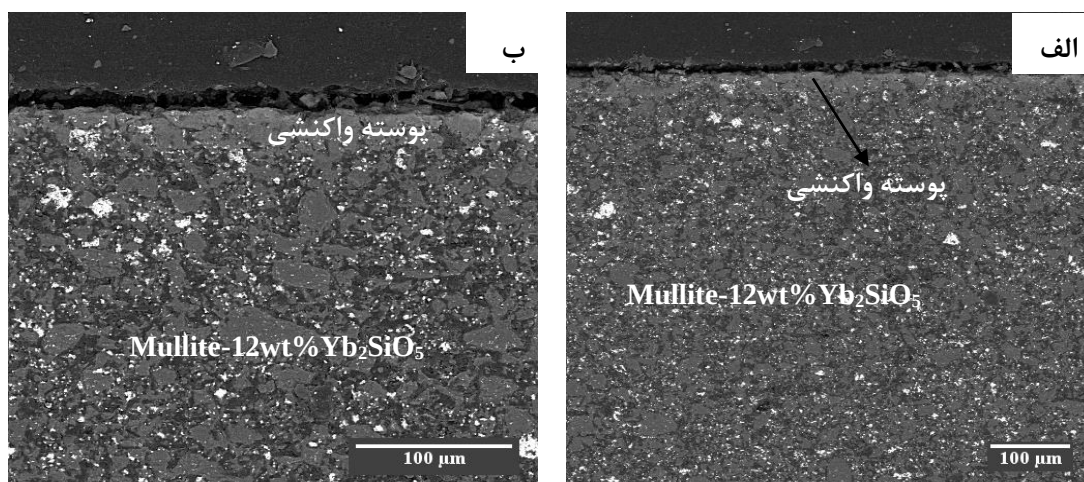
شکل ۲۱-۳ نمودار نیرو-عمق فروروندگی از سطح مقطع پوشش

لو و همکاران [۷۰]، نشان دادند که سختی Yb_2SiO_5 $۶/۴\text{GPa}$ و همچنین، بونیرو و همکاران

[۷۱]، نشان دادند که سختی پوشش مولایت $5GPa/10$ است. با توجه به اینکه که پوشش شامل بیش از ۸۰ درصد مولایت است، سختی بین این دو مقدار است.

۳-۵-۳- بررسی خوردگی داغ کامپوزیت Mullite-12wt% Yb₂SiO₅

در بررسی مقاومت خوردگی دما بالا پوشش‌های EBC توسط نمک مذاب CMAS میزان رشد پوسته واکنشی در معرض نمک مذاب به عنوان معیار میزان مقاومت به خوردگی بررسی می‌شود [۷۲-۷۴]. شکل ۲۲-۳ تصویر SEM سطح مقطع نمونه را بعد از ۴ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای $1300^{\circ}C$ را نشان می‌دهد.



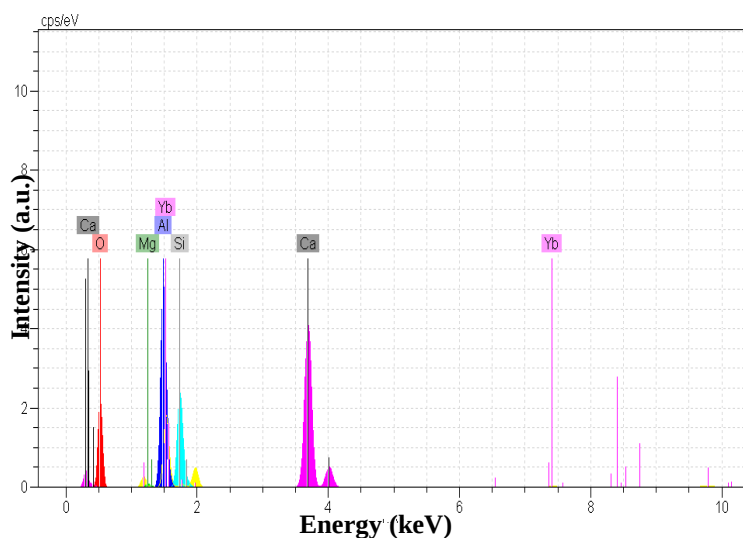
شکل ۲۲-۳ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۴ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای $1300^{\circ}C$ را در الف) بزرگ‌نمایی $150\times$ ، ب) بزرگ‌نمایی $300\times$ نشان می‌دهد.

دیده می‌شود که بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی قرارگیری در معرض CMAS، پوسته واکنشی تشکیل شده است، این پوسته واکنشی به علت انحلال Yb₂SiO₅ و Mullite در CMAS می‌باشد. بایونگ و همکاران [۷۳] نشان دادند که ضخامت پوسته واکنشی در مولایت بعد از قرارگیری در معرض خاکستر آتشفشانی (VA^۱) در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت، حدود $50\mu m$ است، همچنین نشان داد که ضخامت پوسته واکنشی Yb₂SiO₅ بعد از قرارگیری در معرض CMAS در دمای $1400^{\circ}C$ بعد از گذشت ۲ ساعت $12.2\mu m$ است [۷۴]. بنابراین، کامپوزیت مولایت-مونوسیلیکات ایتربییم بعد از قرارگیری در

^۱. Volcanic Ash

معرض CMAS در دمای 1300°C بعد از گذشت ۴ ساعت ضخامت پوسته واکنشی تشکیل شده بین این دو خواهد بود.

شکل ۳-۲۳ آنالیز EDS از پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴ ساعت در معرض CMAS در دمای 1300°C را نشان می‌دهد. استونزلبورگ و همکاران [۷۵]، نشان دادند که بعد از قرارگیری مونوسیلیکات و دی‌سیلیکات ایتربیم در معرض مذاب CMAS در ناحیه پوسته واکنشی ممکن است فاز اکسی‌آپاتیت سیلیکات ($\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)^۱ تشکیل شود. باید توجه داشت که کامپوزیت ساخته شده در این پژوهش دارای بیش از ۸۰٪ مولایت است.



جدول ۳-۵ درصد وزنی و درصد اتمی عناصر در پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴ ساعت حاصل از آنالیز EDS

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	۴۹/۴۴	۶۶/۷۱
منیزیم	۰/۳۰	۰/۲۷
آلومینیم	۱۷/۳۱	۱۳/۸۵
سیلیسیم	۸/۹۹	۶/۹۱
کلسیم	۲۲/۴۱	۱۲/۰۷
ایتربیم	۱/۵۴	۰/۱۹

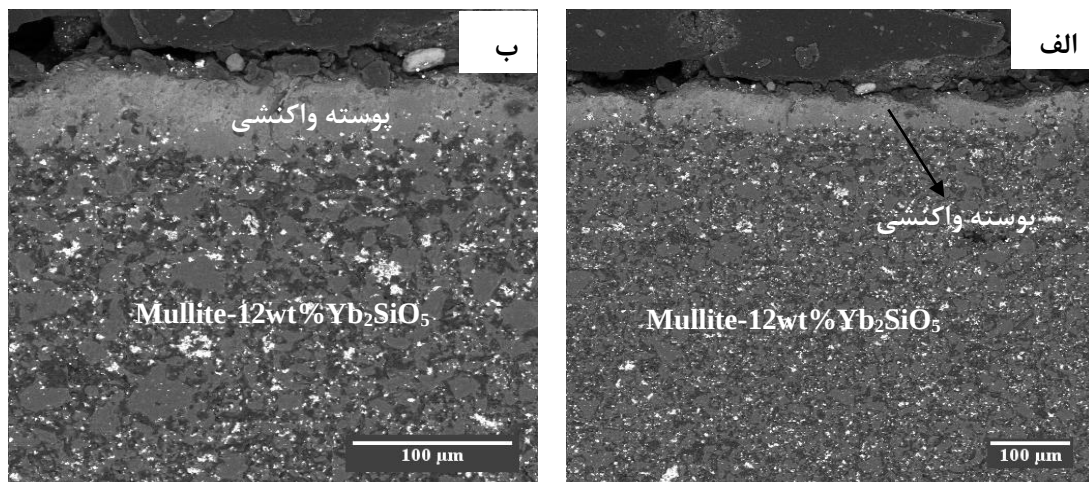
شکل ۳-۲۳ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای 1300°C

با توجه با اطلاعات جدول ۳-۵ مشاهده می‌شود که فاز آپاتیت تشکیل شده است، که نشان از انحلال سریع Yb_2SiO_5 در CMAS است. از طرفی فنگ روی و همکاران [۷۶]، نشان دادند که امکان تشکیل فاز گارنت با قرار گرفتن Yb_2SiO_5 در معرض CMAS وجود دارد. همچنین شو و همکاران [۷۷]، نشان دادند در دمای 1300°C طبق نمودار سه‌تایی $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ شامل ۱۰ درصد MgO امکان تشکیل فاز آنورتیت ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$)^۲ وجود دارد.

^۱ . Silicate Oxyapatite

^۲ .Anorthite

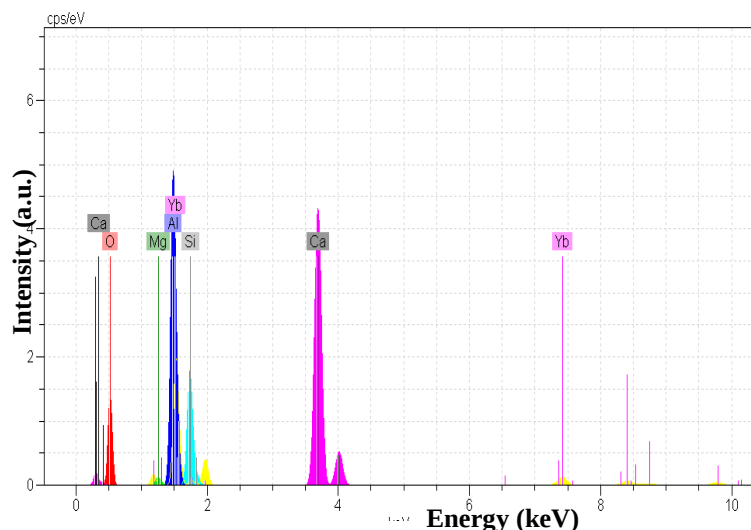
شکل ۳-۲۴ تصویر SEM سطح مقطع نمونه را بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای 1300°C را نشان می‌دهد. پس از این مدت زمان خوردگی داغ، ضخامت لایه واکنشی افزایش یافته است، که نشان از نفوذ مذاب CMAS به داخل پوشش و تخلیه بیشتر Yb_2SiO_5 و مولایت می‌باشد. ضخامت لایه واکنشی در این حالت $52\mu\text{m}$ می‌باشد.



شکل ۳-۲۴ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در دمای 1300°C را در الف) بزرگ‌نمایی $150\times$ و ب) بزرگ‌نمایی $300\times$ نشان می‌دهد.

باینگ و همکاران [۷۳، ۷۴]، نشان دادند که ضخامت لایه واکنشی مولایت در معرض خاکستر آتشفشانی بعد از ۱۲ ساعت در دمای 1400°C حدود $100\mu\text{m}$ و ضخامت لایه واکنشی مونوسیلیکات ایتربیم در معرض مذاب CMAS بعد از ۱۲ ساعت در دمای 1400°C $41/5\mu\text{m}$ است. در حالی که ضخامت پوسته واکنشی بعد از گذشت ۲۰ ساعت بسیار نزدیک به ضخامت پوسته واکنشی Yb_2SiO_5 با CMAS در دمای 1300°C بعد از ۱۲ ساعت است با اینکه نمونه کامپوزیتی دارای ۱۲ درصد مونوسیلیکات ایتربیم است.

در شکل ۳-۲۵ آنالیز EDS از پوسته واکنشی بعد از گذشت ۲۰ ساعت در معرض CMAS در دمای 1300°C را نشان می‌دهد.



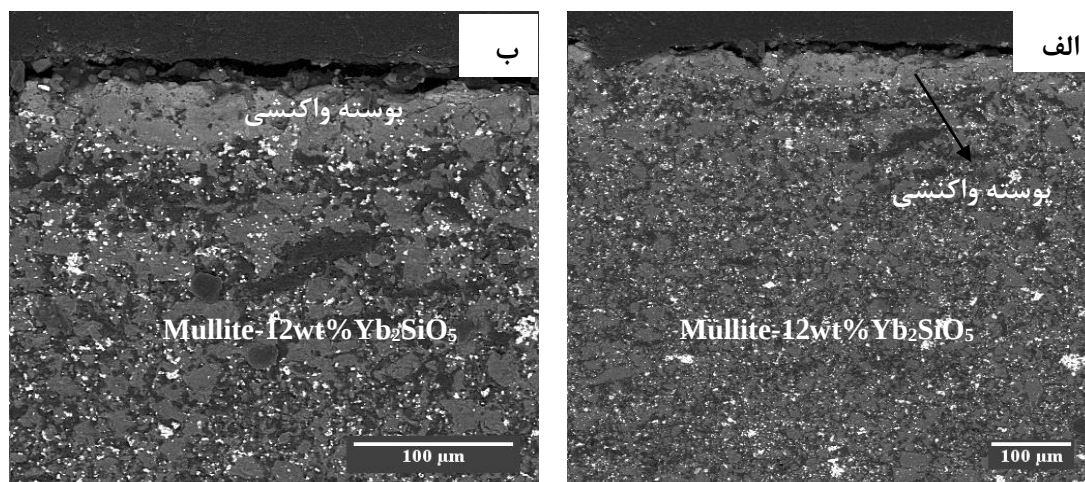
جدول ۳-۶ درصد وزنی و درصد اتمی
عناصر در پوسته واکنشی بعد از گذشت
۲۰ ساعت حاصل از آنالیز EDS

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	۳۴/۵۱	۵۳/۹۷
منیزیم	۰/۶۳	۰/۶۵
آلومینیم	۲۱/۶۱	۲۰/۰۴
سیلیسیم	۹/۱۷	۸/۱۷
کلسیم	۲۵/۵۱	۱۵/۹۳
ایتربیم	۸/۵۷	۱/۲۴

شکل ۳-۲۵ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۲۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای
۱۳۰۰°C

طبق جدول ۳-۶ درصد وزنی عنصر Yb، Al و Si بعد از گذشت ۲۰ ساعت افزایش یافته است، که
نشان از انحلال بیشتر Yb_2SiO_5 و مولایت در نمک مذاب CMAS است.

شکل ۳-۲۶ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب
CMAS در دمای ۱۳۰۰°C را نشان می دهد.

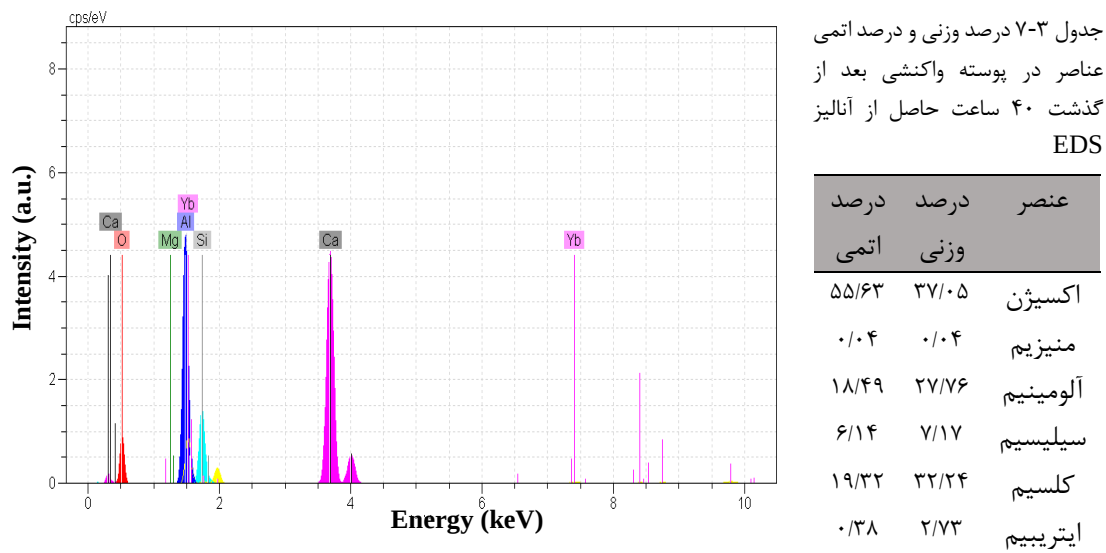


شکل ۳-۲۶ تصویر SEM سطح مقطع نمونه بعد از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در معرض نمک مذاب CMAS و در
دمای ۱۳۰۰°C (الف) در بزرگنمایی ۱۵۰x و (ب) بزرگنمایی ۳۰۰x نشان می دهد.

ضخامت پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴۰ ساعت در معرض CMAS در دمای ۱۳۰۰°C رشد
چندانی نداشته است. بنابر پژوهش بویانگ و همکاران [۷۳، ۷۴]، ضخامت پوسته واکنشی بعد از گذشت

۴۸ ساعت در معرض خاکتر آتشفشانی در دمای 1400°C حدود $200\text{ }\mu\text{m}$ و ضخامت لایه واکنشی Yb_2SiO_5 بعد از گذشت ۴۸ ساعت در معرض CMAS در دمای 1400°C حدود $121/7\text{ }\mu\text{m}$ است، حال با اینکه، ضخامت لایه واکنشی نمونه کامپوزیتی بسیار کمتر از $100\text{ }\mu\text{m}$ است. که بیانگر خواص بازدارنده‌ای مطلوب برای این نوع کامپوزیت به‌عنوان پوشش سد محیطی می‌باشد.

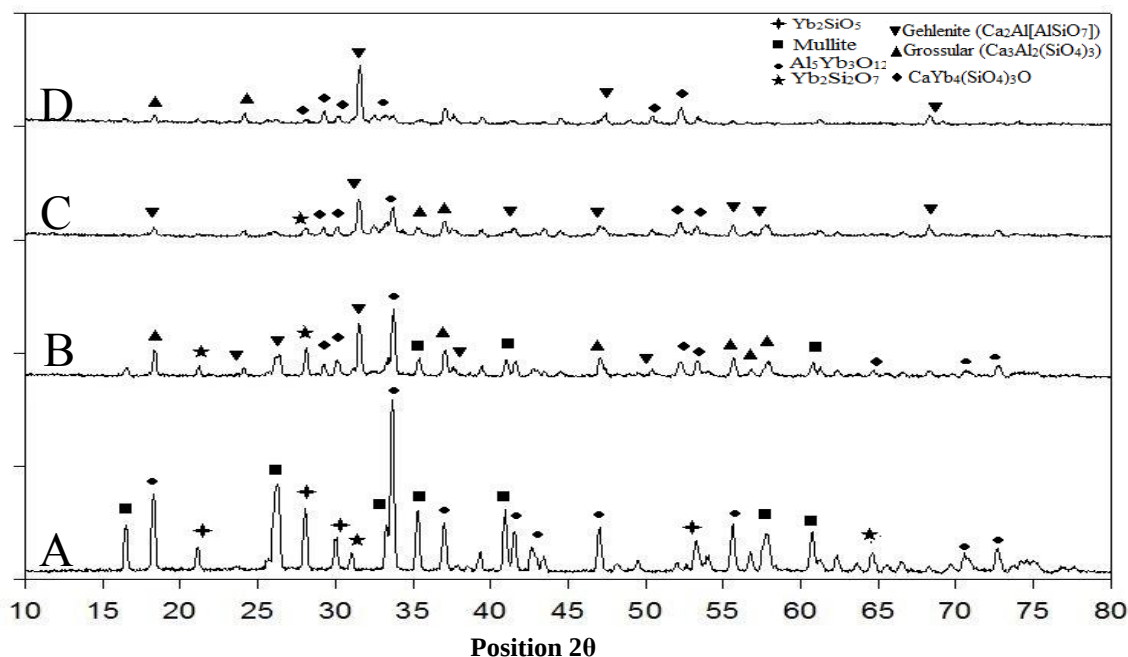
در شکل آنالیز EDS از پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴۰ ساعت در معرض CMAS در دمای 1300°C را نشان داده شده است.



شکل ۲۷-۳ آنالیز EDS پوسته واکنشی بعد از گذشت ۴۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای 1300°C

با توجه به اطلاعات جدول ۷-۳ و شکل ۲۶-۳ می‌توان ادعا کرد که انحلال Yb_2SiO_5 و مولایت کاهش یافته است. شکل ۲۸-۳ الگو پراش اشعه ایکس سطح مقطع پوسته واکنشی بعد از گذشت ساعت‌های مختلف در دمای 1300°C در معرض نمک CMAS را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود بعد از گذشت ۴۰ ساعت فاز گهلنایت^۱ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) نسبت به فازهای اکسی آپاتایت سیلیکات و گروسولار ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) که یک دگر شکل از فاز آرتونیت است، دارای پایداری بیشتری است.

^۱.Gehlenite

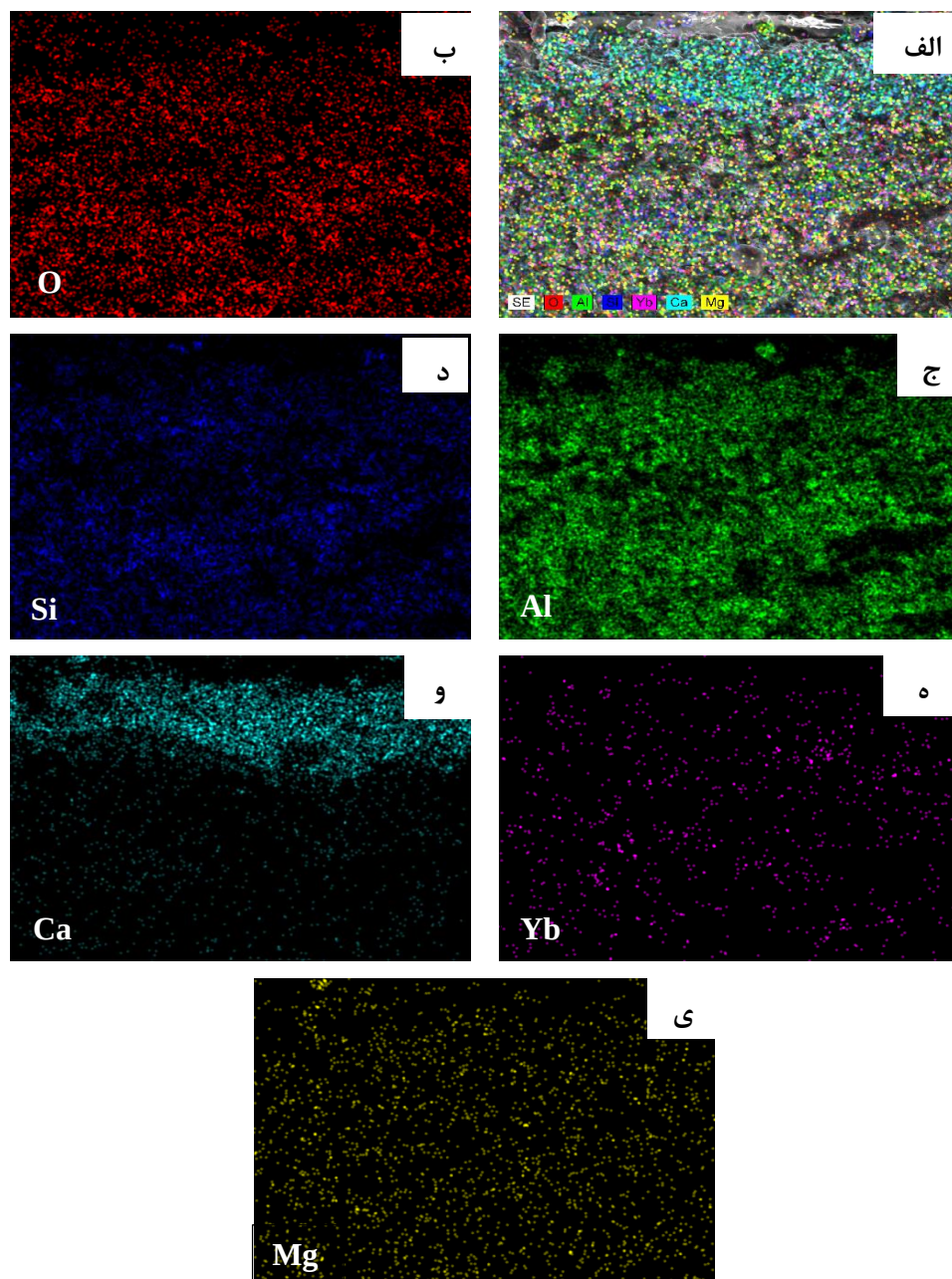


شکل ۳-۲۸ الگو پراش اشعه ایکس (A) نمونه کامپوزیتی (B) نمونه بعد از ۴ ساعت در معرض نمک مذاب (C) نمونه بعد از ۲۰ ساعت در معرض نمک مذاب (D) نمونه بعد از ۴۰ ساعت در معرض نمک مذاب

امکان دارد این کاهش رشد ضخامت پوسته واکنشی بخاطر مقاومت به خوردگی فاز گهلنایت و دی‌سیسیلیکات ایتربیم در تماس CMAS باشد. به‌علاوه انباشتگی Al ممکن است فاز شیشه‌ای CMAS را از سیکلووالستونیت^۱ (CaSiO_3) به آرتونیت که فاز پایدار در CMAS است، تغییر دهد. این تغییر باعث ایجاد ناحیه واکنشی در مرز دانه محصولات واکنشی CMAS شیشه‌ای در دمای بالا می‌شود [۷۶].

شکل ۳-۲۹ نقشه پراکندگی عناصر را پس از گذشت ۴۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای 1300°C نشان می‌دهد.

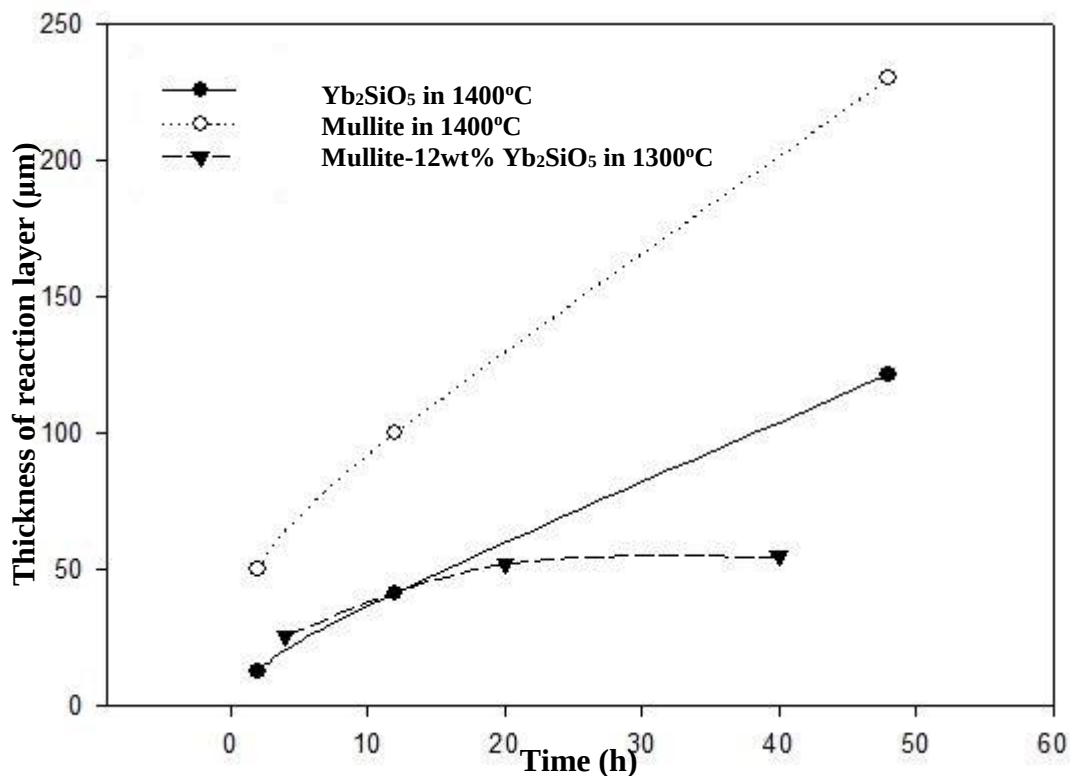
^۱. Cyclowollastonite



شکل ۳-۲۹ نقشه پراکندگی عناصر در الف) نمونه کامپوزیتی و پوسته اکسیدی، ب) عنصر O، ج) عنصر Al، د) عنصر Si، ه) عنصر Yb، و) عنصر Ca، ی) عنصر Mg پس از گذشت ۴۰ ساعت واکنش با نمک مذاب CMAS در دمای 1300°C

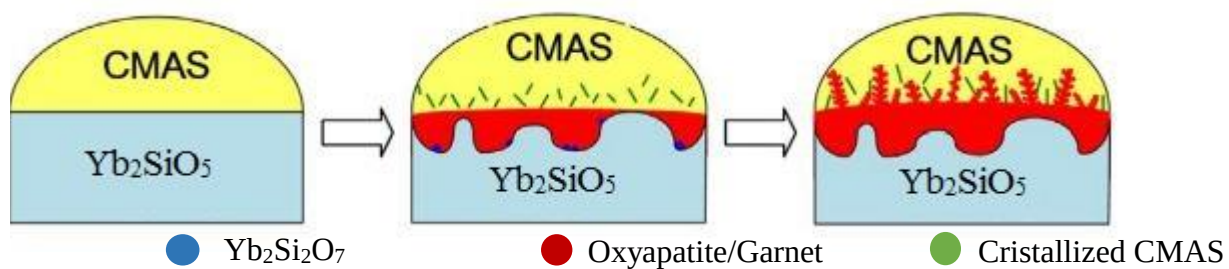
با توجه به نقشه پراکندگی عناصر، مشاهده می‌شود که هیچ لایه نفوذی برخلاف نمونه مولایت در معرض VA [۷۳] تشکیل نشده است. همچنین، عنصر Mg با اینکه درصد پایینی در CMAS دارد اما منجر به تشکیل خوردگی در ناحیه پوسته واکنشی می‌شود [۷۶]. در شکل ۳-۳۰ نمودار مقایسه ضخامت لایه واکنشی نمونه کامپوزیت مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم در معرض CMAS در دمای 1300°C با

نمونه Yb_2SiO_5 در معرض CMAS و نمونه مولایت در معرض VA در دمای 1400°C نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که روند رشد ضخامت پوسته واکنشی مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم کمتر از مولایت و مونوسیلیکات است. البته باید توجه داشت که آزمون خوردگی داغ نمونه کامپوزیتی در دمای 1300°C انجام شده است.



شکل ۳-۳۰ مقایسه ضخامت پوسته واکنشی نمونه کامپوزیت مولایت-مونوسیلیکات ایتربیم با مولایت و مونوسیلیکات ایتربیم

در شکل ۳-۳۱ مکانیزم خوردگی دما بالا مونوسیلیکات ایتربیم توسط نمک مذاب CMAS به صورت شماتیک نشان داده شده است. با توجه به تصویر مشاهده می‌شود که بعد از قرار گرفتن Yb_2SiO_5 در معرض CMAS در لایه مرزی پوسته واکنشی به دلیل وجود SiO_2 موجود در نمک CMAS، $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ تشکیل می‌شود و رشد می‌کند.



شکل ۳-۳۱ شماتیک مکانیزم خوردگی مونوسیکات ایتربیم در معرض CMAS

به علاوه مونوسیلیکات و دیسیلیکات با CMAS واکنش داده و YbAl Garnet و Ca.Yb Silicate

را تشکیل می دهند. هرچند که، فاز اصلی در CMAS سایکلووالستنایت و آنورتیت هستند [۷۶].

۴- فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۴-۱- نتیجه گیری

در این پژوهش ماده پیشنهادی $\text{Mullite-12wt\% Yb}_2\text{SiO}_5$ به عنوان پوشش سد محیطی به خاطر داشتن CTE نزدیک به مولایت و مونوسیلیکات انتخاب و سنتز شد. آماده سازی پودر برای فرایند پاشش پلاسمایی (APS) توسط فرایند خشک کن پاششی انجام گردید. پوشش کامپوزیتی به روش APS روی زیرلایه کامپوزیتی پایه سیلیسیمی SiC/C_f تولید شده به روش SPS، اعمال گردید. بعد از انجام آنالیزهای گفته شده در بخش دو نتایج زیر را حاصل شد:

- استفاده از نانو ذرات SiO_2 زمان و دمای سنتز پودرهای مونوسیلیکات ایتربییم و مولایت را کاهش داد.
- گرانوله کردن ذرات پودر سنتز شده توسط فرایند خشک کن پاششی منجر به بهبود جریان پذیری پودر نسبت به روش سنتی گردید و توزیع پودر مناسبی جهت استفاده در فرایند پاشش پلاسمایی ایجاد نمود.
- استفاده از کمک زینترها و فرایند SPS در زینتر بالک کامپوزیت سرامیکی SiC/C_f دمای کاری و سرعت کار را کاهش داد.
- در پوشش انجام شده توسط فرایند پاشش حرارتی هیچ گونه ترک عمودی مشاهده نشد و چسبندگی مناسبی بین پوشش و زیر لایه ایجاد گردید، که نشان از انتخاب مناسب پارامترهای پوشش دهی نظیر توان، جریان و نرخ تغذیه پودر است.
- در بررسی خوردگی داغ پوشش کامپوزیتی بعد از ۴۰ ساعت تحت دمای 1300°C و واکنش با CMAS، پوسته واکنشی به یک حالت پایدار و محافظ تبدیل گردید.

۴-۲- پیشنهادها

- ❖ انجام پوشش‌های گرادایانی مولایت-مونوسیلیکات ایتیریم به‌عنوان پوشش‌های سد محیطی.
- ❖ بررسی پوشش کامپوزیتی مولایت-YSZ به‌عنوان پوشش‌های سد محیطی/حرارتی
- ❖ استفاده از پایدار کننده‌های اسیدی پایه آمونیوم برای پایداری سازی پودرهای سرامیکی نادر خاکی جهت استفاده در فرایند خشک‌کن پاششی
- ❖ بررسی پوشش حاصل از پودر مخلوط $\text{SiO}_2 + \text{Re}_2\text{O}_3$ خشک‌کن پاششی شده توسط فرایند APS.

مراجع فارسی:

[۶۸] علیرضا حسینی and حمید سعادت. (۱۳۹۵). مولایت-<http://float.glass.blogfa.com/post/1986>. Available:

- [1] M. Belmonte, "Advanced ceramic materials for high temperature applications," *Advanced engineering materials*, vol. 8, no. 8, pp. 693-703, 2006.
- [2] A. Freborg, B. Ferguson, W. Brindley, and G. Petrus, "Modeling oxidation induced stresses in thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 245, no. 2, pp. 182-190, 1998.
- [3] D. Anson and D. Richerson, "The benefits and challenges of the use of ceramics in gas turbines," *Progress in Ceramic Gas Turbine Development*, vol. 1, pp. 1-10, 2002.
- [4] E. J. Opila and R. E. Hann Jr, "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 1, pp. 197-205, 1997.
- [5] K. N. Lee, "Environmental Barrier Coatings Having a YSZ Top Coat," in *ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea, and Air*, 2002, pp. 127-133: American Society of Mechanical Engineers.
- [6] J. Kimmel, J. Price, K. More, P. Tortorelli, E. Sun, and G. Linsey, "The Evaluation of CFCC Liners After Field Testing in a Gas Turbine-IV," in *ASME Turbo Expo 2003, collocated with the 2003 International Joint Power Generation Conference*, 2003, pp. 657-667: American Society of Mechanical Engineers.
- [7] K. N. Lee *et al.*, "Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 8, pp. 1299-1306, 2003.
- [8] J. I. Federer, "Corrosion of SiC ceramics by Na sub 2 SO sub 4," *Advanced Ceramic Materials;(USA)*, vol. 3, no. 1, 1988.
- [9] N. S. Jacobson, J. L. Smialek, and D. S. Fox, "Handbook of Ceramics and Composites edited by N. S. Cheremisinoff (Marcel Dekker, New York, NY, 1990)," pp. 1, pp. 99-135, 1990.
- [10] N. S. Jacobson, "Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 1, pp. 3-28, 1993.
- [11] C. U. Hardwicke and Y.-C. Lau, "Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 22, no. 5, pp. 564-576, 2013.
- [12] K. N. Lee, R. A. Miller, and N. S. Jacobson, "New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 3, pp. 705-710, 1995.
- [13] K. N. Lee, "Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133, pp. 1-7, 2000.
- [14] H. E. Eaton *et al.*, "EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment: Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations," in *ASME Turbo Expo 2001: Power for Land, Sea, and Air*, 2001, pp. V004T02A010-V004T02A010: American Society of Mechanical Engineers.
- [15] V. Vedula and T. Bhatia, "Enabling Technologies for Ceramic Hot Section

Components," United States Department Of The Navy 2009.

- [16] K. N. Lee, D. S. Fox, and N. P. Bansal, "Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 10, pp. 1705-1715, 2005.
- [17] K. K. Chawla, *Ceramic matrix composites*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [18] T. Ohji, "Environmental barrier coating on silicon nitride; challenges and critical issues," in *Proceedings of the 28th Int. Conf. & Exp. On Adv. Ceram. & Composites*, 2004.
- [19] K. N. Lee, "Protective coatings for gas turbines," vol. 4, ed: Section, 2006.
- [20] D.-M. Zhu, R. S. Choi, R. C. Robinson, K. N. Lee, R. T. Bhatt, and R. A. Miller, "Advanced Environmental Barrier Coatings Development for Si-Based Ceramics," 2005.
- [21] Y. Tamarin, *Protective coatings for turbine blades*. ASM international, 2002.
- [22] N. S. Jacobson, "High-temperature durability considerations for HSCT combustor," 1992.
- [23] E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox, and N. S. Jacobson, "SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamics and gaseous-diffusion model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 7, pp. 1826-1834, 1999.
- [24] K. N. Lee, "Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics," in *ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*, 1999, pp. V004T02A020-V004T02A020: American Society of Mechanical Engineers.
- [25] A. G. Evans, D. Mumm, J. Hutchinson, G. Meier, and F. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Progress in materials science*, vol. 46, no. 5, pp. 505-553, 2001.
- [26] T. Bhatia, G. Srinivasan, S. V. Tulyani, R. A. Barth, V. R. Vedula, and W. K. Tredway, "Environmental Barrier Coatings for Monolithic Silicon Nitride: Bond Coat Development," in *ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea, and Air*, 2007, pp. 281-288: American Society of Mechanical Engineers.
- [27] H. Klemm, M. Fritsch, and B. Schenk, "Corrosion of ceramic materials in hot gas environment," in *28th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, 2004, vol. 25, pp. 463-8.
- [28] N. Maier, K. Nickel, and G. Rixecker, "High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates (Y, Yb, Lu) 2Si₂O₇ in the presence of Al (OH) 3 impurities," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 7, pp. 2705-2713, 2007.
- [29] C. Mercer, S. Faulhaber, A. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) infiltration," *Acta materialia*, vol. 53, no. 4, pp. 1029-1039, 2005.
- [30] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS)

- deposits," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 10, pp. 3167-3175, 2006.
- [31] A. Evans and J. Hutchinson, "The mechanics of coating delamination in thermal gradients," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 18, pp. 7905-7916, 2007.
 - [32] S. Krämer *et al.*, "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 490, no. 1-2, pp. 26-35, 2008.
 - [33] K. Cal and K. Sollohub, "Spray drying technique. I: Hardware and process parameters," *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 99, no. 2, pp. 575-586, 2010.
 - [34] A. B. D. Nandiyanto and K. Okuyama, "Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges," *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 1-19, 2011.
 - [35] A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, and L. Berzina-Cimdina, "Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying—a review," *Ceramics International*, vol. 43, no. 15, pp. 11543-11551, 2017.
 - [36] G. M. Reeves, I. Sims, and J. Cripps, "Clay materials used in construction," 2006: Geological Society of London.
 - [37] K. Okuyama and I. W. Lenggoro, "Preparation of nanoparticles via spray route," *Chemical engineering science*, vol. 58, no. 3-6, pp. 537-547, 2003.
 - [38] K. Okuyama, M. Abdullah, I. W. Lenggoro, and F. Iskandar, "Preparation of functional nanostructured particles by spray drying," *Advanced Powder Technology*, vol. 17, no. 6, pp. 587-611, 2006.
 - [39] M. Serantoni, A. Piancastelli, A. L. Costa, and L. Esposito, "Improvements in the production of Yb: YAG transparent ceramic materials: Spray drying optimisation," *Optical Materials*, vol. 34, no. 6, pp. 995-1001, 2012.
 - [40] W. Liu, X. Chen, and C. Selomulya, "On the spray drying of uniform functional microparticles," *Particuology*, vol. 22, pp. 1-12, 2015.
 - [41] L. Zhang *et al.*, "Systematic optimization of spray drying for YAG transparent ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 8, pp. 2391-2401, 2015.
 - [42] G. Ruphuy, A. Saralegi, J. Lopes, M. M. Dias, and M. F. Barreiro, "Spray drying as a viable process to produce nano-hydroxyapatite/chitosan (n-HAp/CS) hybrid microparticles mimicking bone composition," *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 2, pp. 575-583, 2016.
 - [43] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 3, pp. 763-777, 2006.
 - [44] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Y. Grin, and F. Bernard, "Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated

- powder mixtures: processing parameters and properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 465, no. 1-2, pp. 344-355, 2008.
- [45] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, no. 4-6, pp. 127-287, 2009.
 - [46] J. Garay, "Current-activated, pressure-assisted densification of materials," *Annual review of materials research*, vol. 40, pp. 445-468, 2010.
 - [47] Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi, "Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 1-19, 2011.
 - [48] O. Guillon *et al.*, "Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments," *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, no. 7, pp. 830-849, 2014.
 - [49] M. Suarez *et al.*, " in Sintering Applications (Ed: B. Ertu), InTech, Croatia," pp. pp. 319–342, Ch. 13, 2013.
 - [50] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. Garay, J. Groza, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 394, no. 1-2, pp. 132-138, 2005.
 - [51] S. Siegmann and C. Abert, "100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop," *Surface and Coatings Technology*, vol. 220, pp. 3-13, 2013.
 - [52] <https://www.fst.nl/about/thermal-spray-process-what-is-thermal-spray/>.
 - [53] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*. ASM international, 2004.
 - [54] D. Cameron, "Thermal spray coating process," *comprehensive materials processing, 1 st edition volume 4: coating and film*, 2014.
 - [55] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J.-F. Coudert, and P. Fauchais, "Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 12-13, pp. 3743-3756, 2006.
 - [56] F.-L. Toma, L.-M. Berger, T. Naumann, and S. Langner, "Microstructures of nanostructured ceramic coatings obtained by suspension thermal spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 18, pp. 4343-4348, 2008.
 - [57] G. Bolelli, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, and J. Rauch, "Properties of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) TiO₂ coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 12, pp. 1722-1732, 2009.
 - [58] L. Pawlowski, "Suspension and solution thermal spray coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 19, pp. 2807-2829, 2009.
 - [59] J. Puranen, J. Laakso, M. Kylmälahti, and P. Vuoristo, "Characterization of high-velocity solution precursor flame-sprayed manganese cobalt oxide spinel coatings for metallic SOFC interconnectors," *Journal of thermal spray technology*, vol. 22, no. 5, pp. 622-630, 2013.
 - [60] M. Quint and H. Kopech, "High Energy Plasma Ceramic Coating Optimization,"

- in *23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1999, pp. 335-345: Wiley Online Library.
- [61] P. Chraska and M. Hrabovsky, "An overview of water stabilized plasma guns and their applications," *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, pp. 81-85, 1992.
 - [62] V. K. Champagne, *The cold spray materials deposition process: fundamentals and applications*. Elsevier, 2007.
 - [63] F.-J. Feng, B.-K. Jang, J. Y. Park, and K. S. Lee, "Effect of Yb₂SiO₅ addition on the physical and mechanical properties of sintered mullite ceramic as an environmental barrier coating material," *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 15203-15208, 2016.
 - [64] <https://www.fst.nl/systems/auxiliary-equipment/powder-feeders-for-thermal-spray-applications/>.
 - [65] W. Krenkel, "Carbon fibre reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC)," in *Handbook of ceramic composites*: Springer, 2005, pp. 117-148.
 - [66] Z.-H. Zhang, F.-C. Wang, J. Luo, S.-K. Lee, and L. Wang, "Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 7-8, pp. 2099-2103, 2010.
 - [67] Q.-G. Fu, H.-J. Li, X.-H. Shi, K.-Z. Li, and G.-D. Sun, "Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation," *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 923-927, 2005.
 - [69] G. C. Costa and N. S. Jacobson, "Mass spectrometric measurements of the silica activity in the Yb₂O₃-SiO₂ system and implications to assess the degradation of silicate-based coatings in combustion environments," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 15, pp. 4259-4267, 2015.
 - [70] M. H. Lu, H. M. Xiang, Z. H. Feng, X. Y. Wang, and Y. C. Zhou, "Mechanical and Thermal Properties of Yb₂SiO₅: A Promising Material for T/EBC s Applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 4, pp. 1404-1411, 2016.
 - [71] C. Botero, E. Jimenez-Piqué, T. Kulkarni, G. Fargas, V. Sarin, and L. Llanes, "Cross-sectional nanoindentation and nanoscratch of compositionally graded mullite films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 1927-1931, 2011.
 - [72] K. M. Grant, S. Krämer, J. P. Löfvander, and C. G. Levi, "CMAS degradation of environmental barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 4-7, pp. 653-657, 2007.
 - [73] B.-K. Jang *et al.*, "Corrosion behavior of volcanic ash on sintered mullite for environmental barrier coatings," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 1880-1886, 2017.
 - [74] B.-K. Jang *et al.*, "Corrosion behavior of volcanic ash and calcium magnesium aluminosilicate on Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 326-332, 2017.

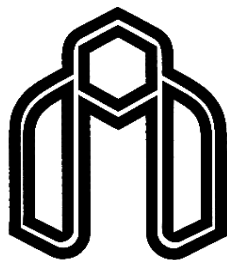
- [75] F. Stolzenburg, M. Johnson, K. Lee, N. Jacobson, and K. Faber, "The interaction of calcium–magnesium–aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials," *Surface and Coatings Technology*, vol. 284, pp. 44-50, 2015.
- [76] F. Jiang, L. Cheng, and Y. Wang, "Hot corrosion of RE₂SiO₅ with different cation substitution under calcium–magnesium–aluminosilicate attack," *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 9019-9023, 2017.
- [77] Q. Shu, Y. Wang, J. Li, Y. Liu, P. Li, and K. Chou, "Effect of Na₂O on Dissolution Rate of Alumina in CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂ Slag," *ISIJ International*, vol. 55, no. 11, pp. 2297-2303, 2015.

Abstract

Environmental Barrier Coatings (EBCs) are used as protective coatings for silicon carbide components in gas turbine engines to inhibit surface reactions with water vapor released by hydrocarbon combustion. In high temperature environment, oxidizing species such as H_2O and O_2 react with SiC to form gaseous CO and a solid SiO_2 layer on the SiC surface. Subsequent reaction of the normally protective silica layer with water vapor leads to the formation of gaseous $Si(OH)_4$, and volatilization of the silica scale at a rate that increases with temperature and water vapor pressure. On the other hand, thermochemical reactions between calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) based on sand and volcanic ash at temperatures above $1300^\circ C$ lead to the degradation of ceramic components.

In this study, the ytterbium monosilicate (Yb_2SiO_5) and mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) powders were synthesized and mixed with a specific content to be considered as an environmental barrier coating. Also, SiC/Cf composite substrate was produced by spark plasma sintering technique. The composite powder was granulated by spray dryer process and deposited on the SiC/Cf substrate by atmospheric plasma spray technique. Hot corrosion performance of the composite coatings was investigated in the CMAS (33Ca-9Mg-13Al-45Si) powder at $1300^\circ C$ for 40 h. Phase analyses of synthesized powders, coating surface and hot corroded specimens were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique. The scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy (SEM, EDS) were used to study the powder morphology, substrate surface, coating cross-section and reaction layer of hot corroded samples. Nanoindentation test was used to study the hardness and elastic modulus of the coating and composite substrate. After spray dry processing, the powders have spherical morphology and good-flowability with a mean particle size of 20-40 μm . The coating thickness was between 100-150 μm , which has a hardness of about 8GPa and elastic modulus of about 111GPa. The hot corrosion behavior of the composite coating after 40 hours of reaction with CMAS at $1300^\circ C$ showed acceptable decrease in reaction layer growth that mean more protection in substrate at high temperature.

Keywords: Environmental Barrier Coatings, CMCs, APS process, Spray dry Process, Spark Plasma Sintering, Hot Corrosion, Reaction Layer



Shahrood University of Technology

Department of Materials Science and Engineering

M.Sc. thesis in composite engineering

**Deposition and Characterization of
Mullite/ Yb_2SiO_5 Composite
Environmental Barrier Coating on SiC
Substrate**

By:

Alireza Hasani Arefi

Supervisor:

Dr. Majid Mohamadi

Advisor:

Dr. Mostafa Hajian Heidary

September 2018