





دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

بررسی رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت

سد حرارتی خود ترمیم شونده $Zr_2La_2O_7/TiC$

نگارنده: سید محمد جزایری

استاد راهنما:

دکتر مجید محمدی

استاد مشاور:

دکتر مجتبی قطعی

اسفند ۱۴۰۰

شماره: ۳۰۰/۸
تاریخ: ۱۴۰۲/۰۱/۲۵
ویرایش:

باسمه تعالی
فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد

مدیریت تحصیلات تکمیلی



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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سیدمحمد جزایری با شماره دانشجویی ۹۶۳۳۴۴۴ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان بررسی رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت سد حواتی خود ترمیم شونده $ZrO_2/Al_2O_3/TiC$ که در تاریخ ۱۴۰۰/۱۲/۱۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ ☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐ نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی		ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹ ☒	
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مجید محمدی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	—	—	—
۳- استاد مشاور	دکتر مجتبی قنطری	استادیار	
۴- استاد داور اول	دکتر مریم شجاعی	استادیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر رضا طاهریان	دانشیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مصطفی حاجیان حیدری	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر منصور میرزا
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقديم به:

خانواده عزیزم

شکر و قدردانی

شکر بسیار به دگاه ایندمنان برای همراهی و محبتش که هر لحظه حضورش آرام بخش روحم بوده و هر لحظه از زندگی ام را
مدیون لطف بیکرانیش هستم. شکر فراوان از پدر و مادر عزیز و همسر مهربانم بابت همراهی و محبت بی اندازه ای که به
بنده داشته و ثنیه ای از مهر و پشتیبانی دریغ نکرده اند. قدردانی و سپاس فراوان از استاد راهنمای محترم، جناب
آقای دکتر مجید محمدی که به شایستگی به راهنمایی اینجانب پرداخته و از پیچ زحماتی فرو که زار نبوده اند. همچنین از استاد
مشاور کران قدر جناب آقای دکتر مجتبی قطعی بابت زحمات بی دریغشان کمال شکر را دارم.

تعهدنامه

این جانب سید محمد جزایری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت سدحرارتی خود ترمیم شونده $Zr_2La_2O_7/TiC$ تحت راهنمایی دکترمجید محمدی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود 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 بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود 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 نمی باشد.

پوشش‌های سد حرارتی، لایه‌های نازک سرامیکی هستند که وظیفه اصلی این پوشش‌ها کاهش حرارت زیرلایه فولادی یا به عبارت دیگر جلوگیری از افزایش دمای زیرلایه، در برابر درجه حرارت‌های بالا است. بعضی از کاربردهای این نوع پوشش‌ها روی سوپر آلیاژها مانند پره توربین‌های گازی تولید الکتریسته و یا توربین هواپیما و اجزای محفظه‌های احتراق است. تاکنون ترکیبات متعددی به عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار گرفته اند. مواد سرامیکی مورد استفاده به عنوان پوشش سد حرارتی باید دارای هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا، قابلیت تحمل شوک حرارتی و مقاومت خوردگی داغ مناسب باشند. در این پژوهش رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت سد حرارتی خود ترمیم شونده $Zr_2La_2O_7/TiC$ مورد بررسی قرار گرفت. سنتز لانتانیوم زیرکونات با استفاده از روش آسیاکاری مکانیکی و نفوذ حالت جامد انجام شد. ساخت نمونه‌های دیسکی با ترکیبات متفاوتی از لانتانیوم زیرکونات و تقویت کننده TiC با استفاده از فرایند فشار و تف‌جوشی در کوره تحت اتمسفر کنترل شده انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز خواص از جمله بررسی ریز ساختار، مورفولوژی سطح و فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای $FESEM$ ، XRD ، خوردگی داغ در معرض نمک‌های مذاب Na_2SO_4 و V_2O_5 و آزمون دانسیته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD سنتز موفقیت آمیز فاز LZ را با استفاده از تف جوشی دو مرحله ای نشان داد به نحوی که درصد زیادی فاز LZ در نمونه ها ایجاد گردید. کامپوزیت LZ-TiC با توزیع مناسبی از ذرات ترمیم کننده TiC در زمینه LZ سنتز شد به نحوی که چگالی قابل قبولی برای این سرامیک‌ها حاصل شد. نتایج آزمون خوردگی داغ رفتار خوردگی داغ بهتری برای سرامیک LZ نشان داد و نمونه های کامپوزیتی بعد از تحمل ۵۰ ساعت خوردگی داغ دچار پوسته ای شدن و ترک خوردگی سطحی شدند. وجود ذرات TiC با ابعاد بزرگتر از حد معمول این نوع سرامیک‌ها منجر به خواص ضعیف خوردگی داغ در این سرامیک ها شد.

کلمات کلیدی: پوشش سد حرارتی، خوردگی داغ، اکسیداسیون، سرامیک خود ترمیم شونده، لانتانیوم زیرکونات.

فهرست مطالب

ح	فهرست مطالب
ی	فهرست اشکال
۱	۱ فصل اول: مقدمه
۵	۲ فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین
۶	۲-۱- توربین‌های گازی
۷	۲-۱-۱- خوردگی داغ
۷	۲-۲- پوشش‌دهی توربین‌ها
۸	۲-۳- مکانیزم‌های تخریب این نوع پوشش‌ها:
۸	۲-۳-۱- مکانیزم داخلی
۸	۲-۳-۲- مکانیزم خارجی
۸	۲-۴- مهم‌ترین خواص
۸	۲-۴-۱- خود ترمیمی
۱۰	۲-۵- بررسی عملکرد پوشش‌ها
۱۰	۲-۵-۱- مقاومت به خوردگی داغ در معرض نمک‌های مذاب Na_2SO_4 و V_2O_5
۱۰	۲-۵-۲- اکسیداسیون سیکلی
۱۰	۲-۶- مواد مورد استفاده
۱۰	۲-۶-۱- زیرکونیا
۱۱	۲-۶-۲- زیرکونات لانتانیوم
۱۱	۲-۶-۳- تقویت کننده TiC
۱۱	۲-۷- روش سنتز
۱۱	۲-۷-۱- روش متالورژی پودر
۱۲	۲-۷-۱-۱- روش SPS
۱۲	۲-۸- تاریخچه و قاعده کلی دستگاه SPS
۱۳	۲-۹- مروری بر مطالعات انجام شده
۳۵	۳ فصل سوم: مواد و روش‌ها
۳۶	۳-۱- مواد مورد استفاده
۳۶	۳-۲- روش ساخت

۳۶	۳-۲-۱- ترکیب نمونه‌ها
۳۶	۳-۲-۲- مخلوط سازی پودرها
۳۶	۳-۲-۳- آسیا کاری مواد
۳۷	۳-۲-۴- افزودن TiC
۳۷	۳-۲-۵- سینترینگ نمونه
۳۸	۳-۳- آنالیزها
۳۸	۳-۳-۱- اندازه گیری دانسیته
۴۱	۳-۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس
۴۱	۳-۳-۳- FESEM / EDAX
۴۱	۳-۳-۴- آزمون خوردگی داغ
۴۳	۴- فصل چهارم : بحث و نتایج
۴۴	۴-۱- نتایج آزمون دانسیته
۴۴	۴-۲- محاسبه درصد تخلخل ظاهری:
۴۴	۴-۳- محاسبه دانسیته نسبی نمونه ها:
۴۵	۴-۴- نتایج XRD نمونه ها پیش از آزمون خوردگی داغ
۴۸	۴-۵- نتایج FESEM پیش از آزمون خوردگی داغ
۵۱	۴-۶- نتایج EDAX نمونه ها پیش از آزمون خوردگی داغ
۵۴	۴-۷- نتایج XRD نمونه ها پس از آزمون خوردگی داغ
۵۷	۴-۸- نتایج FESEM نمونه ها پس از آزمون خوردگی داغ
۶۷	۴-۹- نتایج EDAX نمونه ها پس از آزمون خوردگی داغ
۷۵	۵- فصل پنجم
۷۵	۶- نتیجه گیری و پیشنهادات

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- قسمتهای اصلی دستگاه SPS [28] ۱۳
- شکل ۲-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار نمونه‌ها (a-c) پوشش زیرکونیوم اکسید/
 $8\text{wt}\%$ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (d-f) پوشش زیرکونات لانتانیوم، (a,d) پوشش‌ها در حالت
 اسپری شده، (b,e) بعد از ۳ ساعت در دمای 1000°C و (c,f) در دمای 1000°C به مدت ۳ ساعت
 در معرض V_2O_5 [34] ۱۵
- شکل ۳-۲- طیف پراش اشعه ایکس برای پوشش زیرکونات لانتانیوم در حالت اسپری شده و پس از ۳
 ساعت در دمای 1000°C در معرض V_2O_5 [34] ۱۶
- شکل ۴-۲- طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌های (a) زیرکونیا پایدار شده با ایتریا سینتر شده، (b)
 زیرکونات لانتانیوم و (c) دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا [35] ۱۷
- شکل ۵-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های سدحرارتی (a) سطح مقطع زیرکونیا
 پایدار شده با ایتریا، (b) مورفولوژی سطح زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (c) سطح مقطع دو لایه
 زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (d) مورفولوژی سطح دو لایه زیرکونات گادولینیوم/
 زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (e) سطح مقطع سه لایه و (f) مورفولوژی سطح سه لایه زیرکونات
 گادولینیوم متراکم/ زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا [36] ۱۹
- شکل ۶-۲- طرح پراش اشعه ایکس (a) لانتانیوم اکسید، (b) سرب اکسید و (c) لانتانیم سرات با مقادیر
 مختلف سرب اکسید [37] ۲۰
- شکل ۷-۲- طرح پراش اشعه ایکس پودرهای $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ و سایر نمونه‌ها بعد از آزمون خوردگی
 داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک‌های مذاب V_2O_5 و $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$
 [44] ۲۳
- شکل ۸-۲- تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ پس از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C
 به مدت ۴ ساعت در معرض نمک V_2O_5 (a-c) تصاویر در بزرگنمایی‌های مختلف [44] ۲۴
- شکل ۹-۲- تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C
 به مدت ۴ ساعت در معرض نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ (a,b) تصاویر در بزرگنمایی‌های مختلف
 [44] ۲۵
- شکل ۱۰-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های سدحرارتی خود ترمیم شونده
 (a) در حالت بزرگنمایی کم و (b) در حالت بزرگنمایی زیاد [4] ۲۶

شکل ۲-۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش‌های سدحرارتی خود ترمیم شونده پس از اسپری (a) در حالت بزرگنمایی کم و (b) در حالت بزرگنمایی زیاد [4]. ۲۶

شکل ۲-۱۲- شماتیک قرار گیری مواد در قالب گرافیتی برای تولید پوشش سد حرارتی خود ترمیم شونده با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای [13]. ۲۸

شکل ۲-۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش سد حرارتی تولید شده با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای [13]. ۲۹

شکل ۲-۱۴- سطح مقطع میکروسکوپ نوری پوشش سد حرارتی [45]. ۳۰

شکل ۲-۱۵- تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری ذره MoSi₂ در پوشش سد حرارتی آنیل شده (A) تصویر HAADF - STEM که نمای کلی از ریز ساختار ذره MoSi₂ را ارائه می‌دهد و (B - E) نقشه‌های اشعه ایکس از منطقه در شکل A [45]. ۳۱

شکل ۲-۱۶- سیر تکاملی ذره MoSi₂ با چرخه حرارتی: (A - D) ریزساختار ذره MoSi₂ به ترتیب پس از ۸۰، ۱۶۰، ۲۴۰ و ۳۲۰ چرخه، (E - H) اضافه کردن نقشه‌های توزیع عنصر بر روی تصاویر SEM مربوطه در شکل A - D و (i) تکامل ضخامت SiO₂ به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون [45]. ۳۲

شکل ۴-۱- نمودار XRD پودر TiC. ۴۵

شکل ۴-۲- نمودار XRD پودر لانتانیم زیرکونات قبل از SPS. ۴۶

شکل ۴-۳- نمودار XRD لانتانیم زیرکونات بعد از SPS. ۴۷

شکل ۴-۴- نمودار XRD نمونه‌های ۱ تا ۴ قبل از انجام آزمون خوردگی داغ. ۴۸

شکل ۴-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در بزرگنمایی ۱۰۰۰. ۴۹

الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، ج) نمونه ۳ و د) نمونه ۴. ۴۹

شکل ۴-۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در بزرگنمایی ۵۰۰۰. ۵۰

شکل ۴-۷- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۴. ۵۱

شکل ۴-۸- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱. ۵۱

شکل ۴-۹- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲. ۵۲

شکل ۴-۱۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳. ۵۳

شکل ۴-۱۱- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴. ۵۳

شکل ۴-۱۲- نمودار XRD نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C و در حضور نمک مذاب Na₂SO₄-V₂O₅. ۵۵

شکل ۴-۱۳- نمودار XRD نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پس از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C و در حضور نمک مذاب Na₂SO₄-V₂O₅. ۵۶

- شکل ۴-۱۴- نمودار XRD نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پس از ۸۰ ساعت خوردگی داغ. ۵۷
- شکل ۴-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۱ پس از انجام آزمون خوردگی داغ به مدت ۵۸
- الف و ب) (۲۰ ساعت، ج و د) ۸۰ ساعت در دو بزرگنمایی متفاوت. ۵۸
- شکل ۴-۱۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۲ پس از انجام آزمون خوردگی داغ بعد از ۵۹
- شکل ۴-۱۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۳ پس از انجام آزمون خوردگی داغ در بزرگنمایی ۲۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ الف و ب) (۲۰ ساعت، پ و ت) (۴۰ ساعت، ج و د) ۶۰ ساعت. ۶۱
- شکل ۴-۱۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۴ پس از انجام آزمون خوردگی داغ در بزرگنمایی ۲۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ ۶۳
- شکل ۴-۱۹- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C ۶۴
- شکل ۴-۲۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۲ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C ۶۵
- شکل ۴-۲۱- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C ۶۶
- شکل ۴-۲۲- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C ۶۶
- شکل ۴-۲۳- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۶۷
- شکل ۴-۲۴- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۶۸
- شکل ۴-۲۵- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۶۹
- شکل ۴-۲۶- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۶۹
- شکل ۴-۲۷- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۷۱
- شکل ۴-۲۸- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۷۱
- شکل ۴-۲۹- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۷۲
- شکل ۴-۳۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ. ۷۳

فهرست جداول

جدول ۳-۱- درصد وزنی عناصر مختلف در هر نمونه	۳۶
جدول ۳-۲- ترکیب نمونه ها	۳۷
جدول ۳-۳- مشخصات نمونه‌های ساخته شده	۳۹
جدول ۳-۴- وزن اتمی و چگالی مواد مورد استفاده	۳۹
جدول ۴-۱- وزن خشک، وزن غوطه وری، وزن اشباع و دانسیته نمونه ها	۴۴
جدول ۴-۲- درصد تخلخل ظاهری نمونه ها	۴۴
جدول ۴-۳- محاسبه دانسیته نسبی	۴۵
جدول ۴-۴- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱	۵۲
جدول ۴-۵- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲	۵۲
جدول ۴-۶- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳	۵۳
جدول ۴-۷- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴	۵۴
جدول ۴-۸- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۹- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۱- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۲- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۳- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۴- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ
جدول ۴-۱۵- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی	داغ

فصل اول: مقدمه

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی به منظور بهبود بازده ترمودینامیکی توربین‌های گازی صورت گرفته است. این هدف با پیشرفت در مواد سرامیکی، کامپوزیت‌های سرامیکی و فرآیندهای تولید تا حد زیادی برآورده شده است. پوشش‌های سدحرارتی^۱ پوشش‌های سرامیکی پیشرفته‌ای هستند که روی سطوح فلزی مانند پره‌های توربین گازی و موتورهای هوایی به منظور کاهش دمای اجزا و افزایش بازدهی اعمال می‌شوند. کارکرد پوشش‌های سدحرارتی، ایجاد عایق حرارتی در مقابل گازهای داغی است که در بین پره‌های توربین جریان دارد. سیستم پوشش‌های سد حرارتی متشکل از دو لایه است: لایه‌ای فلزی مقاوم در برابر خوردگی و اکسیداسیون به نام پوشش اتصال‌یابی یا پیوندی^۲ و یک لایه عایق سرامیکی به نام لایه فوقانی^۳. زیرکونیا و سرامیک‌های پایه زیرکونیا به دلیل خواص منحصر به فرد دارای کاربردهای گسترده‌ای در حوزه سرامیک‌های مهندسی و سازه‌ای می‌باشند [1].

مواد سرامیکی مورد استفاده به عنوان پوشش سد حرارتی باید دارای هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا، قابلیت تحمل شوک حرارتی و مقاومت خوردگی داغ مناسب باشند. این مواد عمدتاً شامل زیرکونیای پایدار شده با ایتریا^۴، آلومینا مولایت^۵ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)، زیرکونات‌های لانتانیم و سریم^۶، اکسید عناصر نادر خاکی^۷ و کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی هستند [2]. تاکنون خواص و کارایی ترکیبات مختلفی از مواد سرامیکی به عنوان پوشش سد حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. در این میان زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به دلیل ارائه تمام خواص مورد نیاز در دمای بالا، بیشترین استفاده را به عنوان پوشش سد حرارتی در صنعت دارد. بزرگترین محدودیت این ترکیب تخلیه ترکیب پایدارکننده ایتریا در دمای بالا به علت واکنش با نمک‌های مذاب موجود در سوخت است. در اثر این پدیده استحاله فازی مخرب تتراگونال به مونوکلینیک در حین سرد شدن اجزا منجر به تخریب و پوسته شدن پوشش می‌شود. توسعه موتورهای جدید با مولفه‌های نسبت بازدهی به وزن و دمای خروجی بالاتر نیاز به مواد سرامیکی جدید با ضریب انبساط حرارتی بالا، دمای ذوب بالا و دمای کاری مناسب را بیش از پیش القاء می‌کند. استفاده از کامپوزیت‌های سرامیکی لایه‌ای، اکسید عناصر نادر خاکی و سرامیک‌هایی از نوع A_2BO_5 و $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ به دلیل هدایت حرارتی پایین‌تر از YSZ و عدم وقوع استحاله‌های فازی مخرب به منظور استفاده در پوشش‌های سد حرارتی سنتز و توسعه یافته‌اند [3].

¹ Thermal barrier coatings (TBCs)

² Bond coat

³ Top Coat

⁴ Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)

⁵ Mullite

⁶ Rare-earth zirconates

⁷ Rare earth oxides

بهینه سازی خواص و بهبود عملکرد پوشش‌های سد حرارتی همواره به عنوان یک چالش در صنایع تولید برق و هوا فضا مطرح است. این موضوع در کنار افزایش بازدهی منجر به افزایش طول عمر اجزای مورد استفاده در دمای بالا می‌شود. در بین راهکارهای موجود استفاده از ترکیبات جدید سرامیکی به شکل کامپوزیت‌های لایه‌ای و یا ذره‌ای همواره مورد توجه محققین بوده است. در کنار مواد سرامیکی جدید به عنوان پوشش سد حرارتی یکی دیگر از روش‌های موثر برای بهبود عملکرد پوشش‌های سد حرارتی استفاده از لایه‌های میانی به منظور ایجاد سد نفوذی اکسیژن^۱ است. به این منظور اعمال لایه میانی Al_2O_3 و یا استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی لایه‌ای YSZ/Al_2O_3 منجر به بهبود عملکرد، افزایش طول عمر و کاهش سرعت اکسیداسیون زیر لایه فلزی و سیستم TBC شده است. با این حال پوشش‌های سد حرارتی حاوی تخلخل و ترک‌های زیاد می‌باشند که مسیر نفوذ اجزای خورنده در دمای بالا برای رسیدن به پوشش فلزی و پدیده پوسته شدن پوشش سرامیکی را آسان می‌کند [4]. وجود تخلخل و ترک در پوشش‌های سد حرارتی با توجه به روش تولید پاشش حرارتی^۲ امری اجتناب ناپذیر است. وجود تخلخل‌های میکرو در این پوشش‌ها، نقش کلیدی در کاهش ضریب انتقال حرارت ایفا می‌کند. با توجه به نقش دو سویه تخلخل در خواص این پوشش‌ها، باید یک توازن نسبی برای میزان تخلخل موجود در پوشش به منظور حصول همزمان ضریب انتقال حرارت، مقاومت به خوردگی داغ، اکسیداسیون و شوک حرارتی ایجاد شود.

استفاده از ترکیبات با خاصیت خود ترمیمی^۳ مانند ترکیبات سرامیکی و فلزات در پوشش‌های سد حرارتی یکی از روش‌های کنترل میزان تخلخل و ترک در پوشش است [5]. مکانیزم ترمیم توسط ترکیبات خود ترمیمی، اکسیداسیون فلز و یا ترکیب سرامیکی اضافه شده به سیستم و پر شدن تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در پوشش سد حرارتی است. به عنوان مثال اضافه کردن ترکیبات سرامیکی TiC و SiC به سیستم سد حرارتی منجر به جذب اکسیژن توسط این ترکیبات در دمای بالا و تشکیل اکسیدهای TiO_2 و SiO_2 در پوشش می‌شود، به دلیل افزایش حجم ایجاد شده توسط ترکیبات اکسیدی تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در پوشش تا حد زیادی کاهش یافته و عملکرد پوشش بهبود می‌یابد [6]. ترکیب لانتانیوم زیرکونات به دلیل خواص حرارتی و مکانیکی مناسب به عنوان یک ترکیب جایگزین برای YSZ مطرح است. استفاده از ذرات ترمیم کننده پوشش منجر به ایجاد نسل جدیدی از پوشش‌های سد حرارتی شده است که در آینده‌ای نزدیک جایگزین ترکیبات YSZ در صنعت خواهند شد.

¹ Oxidation barrier coating

² Thermal spray

³ Self healing

در این پژوهش رفتار خوردگی داغ و اکسیداسیون کامپوزیت سد حرارتی خود ترمیم شونده $Zr_2La_2O_7/TiC$ مورد بررسی قرار گرفت. در فصل دوم به بررسی مطالعات صورت گرفته درخصوص کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده، خواص خوردگی و... در سال‌های اخیر پرداخته شد. در فصل سوم سنتز لانتانیوم زیرکونات با استفاده از روش آسیاکاری مکانیکی و نفوذ حالت جامد جهت ساخت کامپوزیت توضیح داده شد و ساخت نمونه‌های دیسکی با ترکیبات متفاوتی از لانتانیوم زیرکونات و تقویت کننده TiC با استفاده از فرایند فشار و تفجوشی در کوره تحت اتمسفر کنترل شده انجام شد. در فصل چهارم نتایج حاصل از آنالیز خواص از جمله بررسی ریز ساختار، مورفولوژی سطح و فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای SEM ، XRD ، خوردگی داغ در معرض نمک‌های مذاب Na_2SO_4 و V_2O_5 و اکسیداسیون سیکلی و بدست آوردن سرعت خوردگی و اکسیداسیون با استفاده از روش‌های اندازه‌گیری تغییرات وزن و اندازه‌گیری ضخامت لایه اکسیدی بررسی شد و در نهایت در فصل پنجم نتیجه‌گیری صورت گرفت.

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین

پوشش‌های سد حرارتی، لایه‌های نازک سرامیکی هستند که وظیفه اصلی این پوشش‌ها کاهش حرارت زیرلایه فولادی یا به عبارت دیگر جلوگیری از افزایش دمای زیرلایه، در برابر درجه حرارت‌های بالا است. بعضی از کاربردهای این نوع پوشش‌ها روی سوپر آلیاژها مانند پره توربین‌های گازی تولید الکتریسته و یا توربین هواپیما و اجزای محفظه‌های احتراق است [7]. تاکنون ترکیبات متعددی به عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار گرفته اند. هدایت حرارتی پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا و مقاومت به شوک حرارتی به عنوان بهترین خواص مطرح هستند. عوامل مختلفی از جمله ریزساختار، ترکیب شیمیایی، نوع فاز، تنش پسماند و چسبندگی به زیرلایه یا پوشش لایه میانی بر قابلیت کاری این نوع پوشش اثرگذار است [8].

طول عمر پوشش‌های سد حرارتی به عوامل زیادی بستگی دارد. این عوامل شامل عوامل داخلی و خارجی می شوند. عوامل داخلی عمدتاً به ریز ساختار خود این پوشش‌ها بستگی دارد، مانند تعداد لایه، ضخامت هر لایه، مورفولوژی فصل مشترک، ترکیب هر لایه، عیوب (میکرو حفره‌ها و میکرو ترک‌ها) و غیره. عوامل بیرونی عمدتاً شامل شرایط کاری مانند گرادیان دما، شار حرارتی، آسیب اجسام خارجی، فرسایش و غیره است [9]. افزایش طول عمر پوشش‌های سد حرارتی برای حفظ کارکرد موتورهای هوایی یا توربین‌ها برای مدت طولانی بسیار مهم است. علاوه بر این، دمای ورودی موتور هوایی و توربین بیشتر و بیشتر می شود و خاکستر شعله بیرونی اغلب روی پوشش‌هایی که روی تیغه‌ها پوشانده شده اند تأثیر می گذارد؛ خرابی این پوشش‌ها اغلب غیرقابل پیش بینی است. پس از طولانی شدن عمر کاری پوشش‌های سد حرارتی، پوشش‌ها برای مدت طولانی تری اعمال می‌شوند، بنابراین در مقادیر انرژی صرفه جویی شده و برای محیط زیست آلودگی ایجاد نمی‌کند [4].

۲-۱- توربین‌های گازی

در طی فرایند احتراق توربین‌های گازی، ناخالصی‌هایی مانند گوگرد، کلر، سدیم و وانادیوم که از طریق سوخت یا هوای ورودی وارد سیستم احتراق می‌شوند ترکیباتی را در فاز گازی تولید می‌کنند. اگر فشار بخار این ترکیبات بیشتر از نقطه شبنم آن در شرایط سرویس باشد در محیط احتراق روی قطعات سردتر به شکل مایع رسوب خواهد کرد [10]. در نتیجه این فرایند فیلمی از نمک‌های مذاب مانند سولفات سدیم، کلرید سدیم و یا وانادات سدیم روی پره‌ها تشکیل می‌شود؛ این پدیده سبب مورد تهاجم قرار گرفتن و تخریب پره‌ها شده که نوع فرایند و مکانیزم آن بستگی به نوع رسوب، نوع محیط اکسید کننده گازی و نوع آلیاژ دارد. این فرایند زوال را اصطلاحاً خوردگی داغ می‌گویند [11].

۲-۱-۱- خوردگی داغ

خوردگی داغ به دو دسته خوردگی داغ نوع اول (دمای بالا) و خوردگی داغ نوع دوم (دمای پایین) تقسیم می شود. خوردگی داغ نوع اول یک نوع اکسیداسیون سریع است که در حضور سولفات سدیم و در دماهای بین 815°C تا 926°C اتفاق می افتد. از لحاظ میکروسکوپی این خوردگی با حمله مرزدانه های، ذرات سولفید و ناحیه تهی شده در آلیاژ پایه شناخته می شود. با آنالیزی که توسط میکروسکوپ الکترونی انجام می شود می توان لایه ذرات مجزای سولفید کروم و تیتانیوم را در ناحیه تهی شده از این عناصر در زیر لایه پوسته های سطحی اکسیدی تشخیص داد [12].

خوردگی داغ نوع دوم عمدتاً در دماهای بین 593°C - 760°C اتفاق می افتد و نیاز به یک فشار جزئی قابل توجه از گاز SO_3 دارد. خوردگی داغ نوع دوم برخلاف نوع اول، منطقه تهی شده و حمله مرزدانه ای ندارد یا اینکه به میزان کمی دارد. همچنین ذرات سولفیدی زیر پوسته ای نیز مشاهده نمی شود. با آنالیزی که توسط میکروسکوپ الکترونی انجام می شود می توان لایه های زیرین را تشخیص داد. سولفیدهای کروم و تیتانیوم یک لایه پیوسته تشکیل می دهند. پوسته سطحی فقط شامل اکسیدهای غیر محافظ نیکل و کبالت است. در عمل ساختارهای میانی بین این دو نوع خوردگی نیز دیده می شوند که مشخصه هایی از هر دو نوع خوردگی را دارا بوده و به خوردگی داغ انتقالی مرسوم هستند. سولفیدهای کروم و تیتانیوم بطور فزاینده ای در شبکه های بزرگ سولفیدی متمرکز شده اند و پوسته های سطحی، عمدتاً شامل اکسیدهای نیکل و کبالت است [12].

پارامترهای مختلف ممکن است توسعه خوردگی داغ در دمای بالا و دمای پایین را تحت تأثیر قرار دهند، از جمله ترکیب آلیاژ و شرایط ترمومکانیکی، ترکیب آلودگی و میزان شار، چرخه های دما و میزان دما، ترکیب گاز، سرعت و فرایندهای فرسایش [13].

۲-۲- پوشش دهی توربین ها

شرایط مختلف عملیاتی توربین های گازی تقاضای زیادی را برای دسته های مختلف پوشش ها اعم از پوشش های نفوذی، روکشی و سد حرارتی ایجاد کرده است که می توانند در برابر خوردگی داغ و اکسیداسیون مقاومت داشته باشند.

هر کدام از این دسته پوشش های مذکور نیز خود انواع بسیار زیادی از پوشش ها را شامل می شوند و هر نوع از این پوشش ها نیز توسط سازندگان مختلف تولید می شوند. انواع پوشش های نفوذی شامل طیف گسترده ای از پوشش های کرومیدی، سیلیسیدی، آلومینایدی ساده، آلومینایدی اصلاح شده با کروم (کروم-آلومینایدی)، پوشش های آلومینایدی اصلاح شده با سیلیکون، آلومینایدی اصلاح شده با پلاتین و پوشش های پلاتین - آلومینایدی اصلاح شده با کروم می باشد [14].

پوشش‌های آلومینایدی ساده مقاومت خوبی به اکسیداسیون دارند اما نسبت به خوردگی داغ به ویژه خوردگی دمای پایین حساس هستند. برخلاف این پوشش‌ها، پوشش‌های پلاتین - آلومینایدی علاوه بر مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون نسبت به خوردگی داغ دمای بالا نیز از خود مقاومت بالایی نشان می‌دهند. ضمناً مقاومت به خوردگی داغ دمای پایین این پوشش‌ها بسیار بهتر از آلومینایدی‌های ساده است [14].

برای مقابله با خوردگی داغ دمای پایین، از پوشش‌های کرومایدی استفاده می‌شود اما مشکلی که در رابطه با کاربرد این پوشش‌ها وجود دارد، این است که محدودیت دمای کاری آن‌ها تا حدود 800°C است که بالاتر از این دما پوسته کرومایدی تبخیر می‌شود. بنابراین برای رسیدن به مقاومت بالا در برابر خوردگی داغ دمای پایین از پوشش‌های آلومینایدی اصلاح شده با کروم استفاده می‌شود. پوشش‌های کروم آلومینایدی مقاومت خوبی در برابر خوردگی داغ نوع یک نیز دارند. برای دستیابی به مقاومت بالا در برابر هر سه نوع مکانیزم زوال می‌توان از پوشش‌های پلاتین-آلومینایدی اصلاح شده با کروم استفاده کرد. پوشش‌های سیلیسیدی مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ بالایی از خود نشان می‌دهند. اما به دلیل داشتن نقطه ذوب پایین و ترد بودن کاربرد محدودی در توربین‌های گازی دارند [15].

۲-۳- مکانیزم‌های تخریب این نوع پوشش‌ها:

۲-۳-۱- مکانیزم داخلی

مکانیزم‌های داخلی که سبب تخریب این پوشش‌ها می‌شوند عبارتند از تف‌جوشی پوشش سرامیکی، رشد لایه‌های اکسیدی در اثر حرارت^۱ (TGO)، چروکیدگی لایه‌های میانی، خستگی، تنش‌های پسماند و تخلخل پوشش [8].

۲-۳-۲- مکانیزم خارجی

مکانیزم خارجی دومین مکانیزم پیشنهادی است که از مهمترین آن‌ها می‌توان به فرسایش، خوردگی داغ نمک‌های سولفات، وانادات و سیلیکات‌های مذاب، شکست‌های ناشی از شوک حرارتی و همچنین اکسیداسیون و رشد لایه TGO اشاره کرد [8].

۲-۴- مهم‌ترین خواص

۲-۴-۱- خود ترمیمی

TBCهای خودترمیم را می‌توان به عنوان پوششی تعریف کرد که توانایی خودترمیمی را در مواقعی که دچار آسیب خاصی شده است، ارائه می‌دهد، یعنی هنگامی که پوشش‌های سد حرارتی با

¹ Thermal Grown Oxide (TGO)

محیط‌های سخت روبه رو می‌شوند، ترک پخش می‌شود، سپس مکانیسم خود ترمیم تولید می‌شود. ترک بسته یا متوقف می‌شود و زمان خرابی پوشش به تأخیر می‌افتد. هنگامی که یک ترک در قسمت داخلی پوشش ایجاد می‌شود، موج تنش الاستیک را منتقل می‌کند و انرژی کرنش الاستیک را آزاد می‌کند. هنگامی که موج تنش ضبط و تقویت می‌شود، می‌توان سیگنال‌های مربوطه را بدست آورد، که به آن انتشار صوتی^۱ (AE) می‌گویند [4].

اطلاعات ترک را می‌توان از طریق روش AE به دست آورد، شروع و انتشار ترک را می‌توان از طریق تجزیه و تحلیل سیگنال‌های AE بررسی کرد. از سوی دیگر، هنگامی که پدیده خود ترمیمی در قسمت داخلی پوشش رخ داد، سیگنال‌های AE مربوطه تغییر می‌کند. برای مقایسه تفاوت سیگنال‌های AE قبل و بعد از خود ترمیم، مکانیسم خود ترمیم مواد می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد [16]. به عبارت دیگر خودترمیمی به صورت قابلیت ماده برای ترمیم و بازیابی خود به صورت بنیادین و اساسی بعد از ایجاد خرابی بیان می‌شود. این ترمیم‌کنندگی ممکن است به صورت اتوماتیک یا بعد از به کار بردن یک محرک خارجی اعم از محرک‌های گرمایشی، تشعشع و غیره فعال شود. واژه بازیابی یا تعمیر به معنی بازیابی خواص مکانیکی مواد آسیب دیده است. خودترمیمی در مواد به روش‌های مختلفی انجام می‌شود، اما می‌توان آن را در حالت کلی به دو دسته خودترمیمی ذاتی و خود ترمیمی غیرذاتی تقسیم کرد [17].

از آنجا که اثر خود ترمیمی می‌تواند طول عمر قطعه کار یا اجزای سازنده آن را افزایش دهد، به طور گسترده در پوشش دهی و مواد بالک توسعه یافته است. به ویژه، در مورد سرامیک بالک، هنگامی که در دمای بالا استفاده می‌شود، موارد جدید خود ترمیم شده باعث بسته شدن ترک می‌شوند [18,19].

اخیراً نشان داده شده است که استفاده از ذرات SiC راهی امیدوارکننده برای افزایش چقرمگی مواد شکننده مانند نیتريد سیلیکون (Si_3N_4)، آلومینا (Al_2O_3) و مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) است، اما همچنین توانایی خود ترمیمی را برای این مواد فراهم می‌کند. هنگامی که ترک‌ها با ذرات SiC تعامل می‌کنند، و در ادامه در دمای بالا با اکسیژن واکنش می‌دهند. این واکنش منجر به تشکیل یک محصول واکنش منبسط بر اساس سیلیس شده که به داخل ترک جریان می‌یابد [13].

مثال دیگر کامپوزیت‌های آلومینای تقویت شده با ذرات نانو نیکل است. برای ایجاد یک TBC خود ترمیم، ماده‌ای که به عنوان بهبود دهنده خواص انتخاب می‌شود باید دارای برخی معیارها باشد: (۱) باید دارای نقطه ذوب بالا، بالاتر از حداکثر دمای کارکرد TBC (1000°C یا بالاتر) و ضریب انبساط

¹ Acoustic Emission (AE)

حرارتی که منطبق با ضریب انبساط حرارتی TBC باشد، ۲) باید قادر به اکسید شدن و تشکیل مایعی باشد که ترک را پر می‌کند و تماس مستقیم با سطوح ترک TBC برقرار می‌کند، ۳) مرطوب شدن سطوح ترک باید با یک واکنش شیمیایی حالت جامد بین مایع و مواد TBC انجام شود [13].

۲-۵- بررسی عملکرد پوشش ها

۲-۵-۱- مقاومت به خوردگی داغ در معرض نمک‌های مذاب Na_2SO_4 و V_2O_5

این نوع خوردگی، برخلاف اکسیداسیون، می‌تواند مواد را با سرعت غیرقابل پیش بینی مصرف کند. در نتیجه، توانایی حمل بار قطعه کاهش می‌یابد و در نهایت منجر به شکست فاجعه بار آن می‌شود. ناتوانی در جلوگیری کامل از خوردگی داغ یا حداقل تشخیص آن در مراحل اولیه منجر به حوادث متعدد هواپیمایی شده است که منجر به از دست دادن جان و/یا از بین رفتن موتورها می‌شود. خوردگی داغ ممکن است به عنوان خوردگی سریع شناخته شود، که ناشی از وجود آلاینده های نمکی مانند NaCl ، Na_2SO_4 و V_2O_5 است که با هم ترکیب شده و رسوبات مذاب را تشکیل می‌دهند و به اکسیدهای سطحی محافظ آسیب می‌رسانند [20].

۲-۵-۲- اکسیداسیون سیکلی

۲-۶- مواد مورد استفاده

۲-۶-۱- زیرکونیا

زیرکونیا (ZrO_2) پایدار شده با اکسیدهای Ytria ، Calcia ، Magnesia سیستم‌های خوبی برای کاربردهای پوشش‌های سد حرارتی هستند. به طور کلی در موتورهای هوایی و اجزای وسایل نقلیه فضایی برای محافظت از آنها در برابر تخریب شدید ناشی از درجه حرارت بالا استفاده می‌شود [16]. زیرکونیا (ZrO_2) به عنوان ماده مورد استفاده در پوشش‌های سد حرارتی به کار گرفته می‌شود زیرا کارایی خوبی را از خود در کاربردهای دما بالا مانند توربین‌های گازی و موتورهای دیزلی نشان می‌دهد. همچنین تلاش می‌شود تا TBC های جایگزین و مقرون به صرفه برای بهبود بهره وری انرژی موتورهای دیزلی در ژنراتورها، خودروهای سنگین خودرو و غیره تولید شود. زیرکونیای خالص دارای دو استحاله فازی است و باید توجه نمود استحاله تتراگونال به مونوکلینیک در اثر سرد کردن زیرکونیا با تغییرات حجمی ۳ تا ۵ درصدی همراه بوده که توام با تخریب است [14,17]. در دمای بالاتر از 1300°C ، پوشش‌های سد حرارتی تحت تغییر فاز برگشت پذیر تتراگونال به مونوکلینیک قرار می‌گیرند که به همین دلیل پوشش ناپایدار می‌شود [19].

۲-۶-۲- زیرکونات لانتانیوم

زیرکونات‌های لانتانیوم ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) متعلق به خانواده اکسیدهای فلزی سه تایی هستند که اغلب از ساختار پیروکسر استفاده می‌کنند، این ساختار را می‌توان با جایگزینی نیمی از اتم‌های فلز (Zr) با یک خاک نادر (La) و جایگزینی دو نوع کاتیون از نوع فلوریت اصلی استخراج کرد.

۲-۶-۳- تقویت کننده TiC

در بین ذرات سرامیکی TiC دارای خواص جامع عالی با سختی بالا، پایداری حرارتی خوب، نقطه ذوب بالا (3150°C) و مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون در دمای بالا است. علاوه بر این، TiC دارای ضریب انبساط حرارتی کم، ثبات ابعادی خوب، مدول الاستیک بالا، خواص ترمودینامیکی پایدار و پراکندگی آسان است [23]. از این رو کاربرد گسترده‌ای از فاز تقویت شده با سرامیک مقاوم در برابر سایش دارد و به طور گسترده‌ای برای مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر درجه حرارت بالا استفاده می‌شود و به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. TiC می‌تواند به عنوان تقویت کننده ثانویه ایده آل، اغلب به عنوان ساینده در کامپوزیت، و همچنین اکسیداسیون در دمای بالا و مواد مقاوم در برابر خوردگی استفاده شود. مواد کامپوزیت حاوی TiC یک زمینه مورد توجه در تحقیقات مواد کامپوزیتی هستند و از ارزش کاربردی بالایی برخوردارند و دائماً در حال توسعه هستند [24].

۲-۷- روش سنتز

به منظور سنتز ساختارهای نانولایه از روش‌های گوناگونی مانند رسوب شیمیایی فاز بخار، پرس ایزواستاتیک گرم (پرس گرم)، روش ذوب قوسی، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای^۱ و ... استفاده شده است. یکی از برترین روش‌های سنتز ترکیبات سرامیکی که در دمای اتاق صورت می‌گیرد، روش آلیاژسازی مکانیکی است [25]. این فرایند اولین بار توسط بنجامین در سال ۱۹۷۰ معرفی شد و در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [26] و به طور موفقیت آمیزی برای سنتز انواع مختلفی از مواد مانند محلول‌های جامد، مواد بین فلزی، آلیاژهای آمورف و کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است [27].

۲-۷-۱- روش متالورژی پودر

تفجوشی یا سینترینگ فرایندی است که طی آن یک قطعه از پودر ساخته می‌شود. این فرایند با حرارت دادن پودر در داخل کوره و در زیر دمای ذوب انجام می‌شود که در اثر آن اتم‌ها نفوذ کرده و پیوندی بین ذرات برقرار می‌شود [28]. کامپوزیت‌های زمینه فلزی به دلیل بهبود خواص مکانیکی نسبت به سیستم‌های یکپارچه، بسیار مورد توجه هستند. در میان روش‌های ساخت کامپوزیت‌های

¹ Spark Plasma Sintering (SPS)

زمینه فلزی، روش متالورژی پودر یکی از پرکاربردترین تکنیک‌های ساخت است. متالورژی پودر یک روش متنوع و کارآمد برای تولید اجزا به طراحان و کاربران ارائه می‌دهد. این فرایند می‌تواند برای اشکال ساده و پیچیده مورد استفاده قرار گیرد و بدست آوردن طیف کاملی از خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی امکان پذیر است. این روش کارآمد است ائتلاف مواد اولیه بسیار کم است. در طول فرآیند، پودرهای زمینه و ذرات تقویت کننده مخلوط می‌شوند تا یک توزیع همگن تولید کنند و در قالب به شکل دلخواه سینتر شوند. فرآیند متالورژی پودر معمولی شامل سه مرحله اصلی است: مخلوط سازی پودرها، فشردن و پخت [29].

متالورژی پودر شامل چندین قسمت اصلی مانند قالب و سمبه هایی است که برای اعمال فشار و فشردن سازی و ایجاد گرما برای گرم کردن ذرات و همچنین منفذی برای بیرون ریختن مواد اضافی برای کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی استفاده می‌شود [29]. روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای نیز یکی از روش‌های زیر مجموعه متالورژی پودر است که در ادامه به توضیح آن پرداخته شده است.

۲-۱-۷-۱- روش SPS

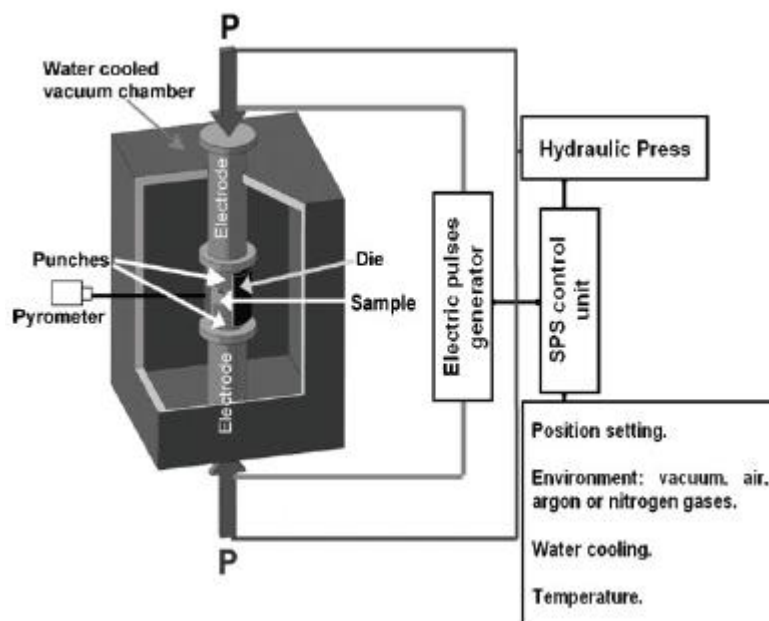
ساخت قطعات با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای همواره در حال توسعه است. این فرآیند به ویژه زمانی که گرمای زیادی برای ساخت نمونه لازم باشد؛ مناسب است. از این رو موادی که می‌توانند مدت کوتاهی در دمای بالا و یا در فرآیندهای نیاز به درجه حرارت بالا قرار بگیرند مناسب ساخت با این روش هستند. مکانیزم‌های متعددی برای فرایند SPS پیشنهاد شده است اما متداول ترین تئوری، تئوری میکرواسپارک/ پلاسما است که بر اساس پدیده تخلیه الکتریکی و تولید لحظه‌ای جرقه پلاسما با دمای بسیار زیاد در کسر کوچکی از ثانیه در یک ناحیه موضعی کوچک بین ذرات پودر استوار است [28]. این روش برای ساخت قطعاتی با چگالی بالا و نزدیک به چگالی تئوری، زمان سینترینگ بسیار کوتاه و تولید قطعات با ساختارهای دانه ریز توصیه می‌شود. برای ساخت قطعات با این روش نیاز به فرآیند مکانیکی مجزا نیست، به خصوص موادی که هنگام عملیات مکانیکی، دچار مشکلات اساسی می‌شوند [27].

۲-۸- تاریخچه و قاعده کلی دستگاه SPS

از لحاظ تاریخی، SPS در جستجوی راه‌هایی برای حفظ ساختار دانه‌ای مواد، هم زمان با از بین بردن تخلخل و رسیدن به تراکم نسبی بالا توسعه یافته است. دستگاه SPS به علت عبور جریان در بین پودرها روشی بسیار منحصربه‌فرد است. سطح ذرات گرم شده و پلاسما تولید می‌شود. سطح ذرات بازسازی شده و به علت گرمای ایجاد شده ناخالصی‌های ذرات تبخیر می‌شوند و بعد ذرات ذوب شده و

به هم متصل می‌شوند. توزیع درجه حرارت باعث کاهش رشد دانه‌ها می‌شود. تغییر شکل پلاستیک در نتیجه اعمال فشار زمانی رخ می‌دهد که ماده گرم و نرم شده باشد. با این وجود پروفیل‌های دما در طی شبیه‌سازی نشان می‌دهد که در این روش در مقایسه با سایر روش‌ها گرادیان دمایی کوچکی تولید می‌شود. تغییرات اندکی در دما در لبه قالب و هسته در SPS وجود دارد [30].

در مقایسه مواد ساخته شده با این روش نسبت به روش پرس داغ، گرادیان حرارتی بزرگ در روش پرس داغ می‌تواند منجر به تنش‌های داخلی و رشد دانه‌ها شود؛ که بر خواص مکانیکی ماده تأثیر می‌گذارد، درحالی‌که در روش SPS به دلیل گرادیان دمایی کم امکان رشد دانه به حداقل می‌رسد. این روش برای تیتانیوم و مواد پایه تیتانیوم اهمیت بیشتری دارد [30]. ویژگی مهم این روش تفجوشی فلزات و سرامیک‌ها به‌ویژه مواد دیرگداز تا نزدیک چگالی تئوری در زمانی اندک می‌باشد. این روش با پخت همگن، سرعت گرمایش سریع، کارایی بالا، رشد دانه حداقلی، فعال شدن بهتر سطح پودر مزایای بسیاری در مقایسه با سایر روش‌ها دارد [31,32].



شکل ۲-۱- قسمت‌های اصلی دستگاه SPS [28].

۲-۹- مروری بر مطالعات انجام شده

در سال ۲۰۰۴ وین^۱ و همکاران [33] از مواد پیروکسر یعنی زیرکونات لانتانیوم ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) و زیرکونات گادولونیوم ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) برای تولید سیستم‌های پوشش سد حرارتی با پاشش پلاسما

¹ Vaßen

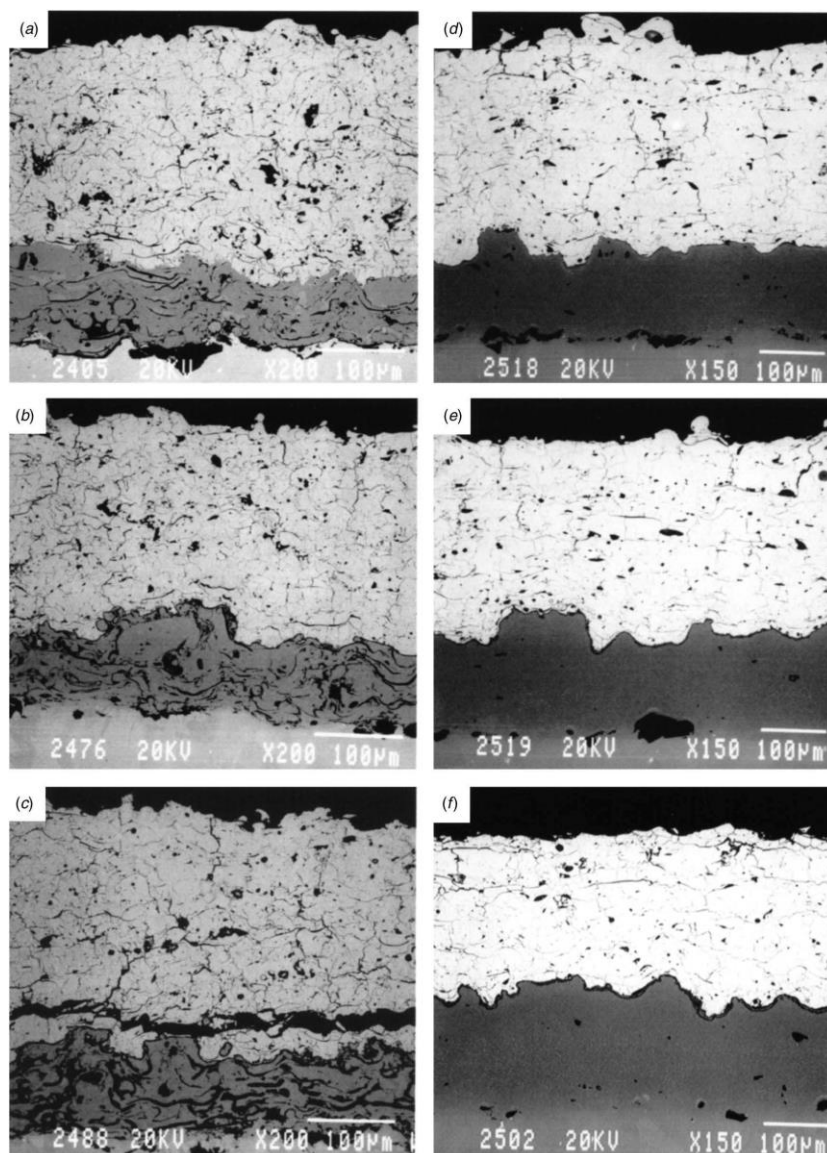
اتمسفری^۱ استفاده کردند. از این مواد برای ساخت پوشش‌های تک لایه، که پوشش فوقانی از مواد پیروکلر ساخته شده استفاده کردند. علاوه بر پوشش‌های تک لایه برای ساخت پوشش‌های دولایه نیز از این مواد استفاده شد؛ به این صورت که لایه اول زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و لایه بالایی از مواد پیروکلر تولید شد. این سیستم‌ها در سیکل‌های حرارتی که دمای سطح بین 1200°C - 1450°C است آزمایش شده‌اند و نتایج با رفتار پوشش زیرکونیا پایدار شده با ایتریا مقایسه شده است. پوشش‌های تک لایه عملکرد سیکل حرارتی نسبتاً ضعیفی داشتند. از سوی دیگر، سیستم‌های دو لایه نتایج مشابهی با پوشش زیرکونیا پایدار شده با ایتریا در دمای زیر 1300°C نشان دادند. در دماهای بالاتر، پوشش‌های دو لایه تولید شده از پودرهای پیروکلر، سیکل حرارتی عالی از خود نشان دادند. در بالاترین شرایط آزمایش، طول عمر نسبت به پوشش زیرکونیا پایدار شده با ایتریا بهتر است. نتایج نشان داد که حداکثر دمای سطح، در توربین‌های گازی به اندازه حداقل 100°C با پوشش‌های جدید می‌تواند افزایش یابد [33].

مقاومت خوردگی داغ پوشش‌های زیرکونات لانتانیوم و زیرکونیوم اکسید / $8\text{ wt\%}$ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، که با روش اسپری حرارتی ساخته شد توسط مارپل^۲ و همکاران [34] در سال ۲۰۰۶ مورد بررسی قرار گرفت. پوشش تولید شده به عنوان پوشش سد حرارتی، در توربین‌های گازی و صنایع هوافضا کاربرد دارد. پوشش‌های زیرکونات لانتانیوم و زیرکونیوم اکسید / $8\text{ wt\%}$ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، روی زیرلایه اینکونل ۶۲۵ توسط اسپری پلاسما اعمال شد. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در دمای

1000°C به مدت ۳ ساعت در معرض V_2O_5 مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار نمونه‌ها در شکل ۲-۲ دیده می‌شود.

¹ Atmospheric Plasma Spraying (APS)

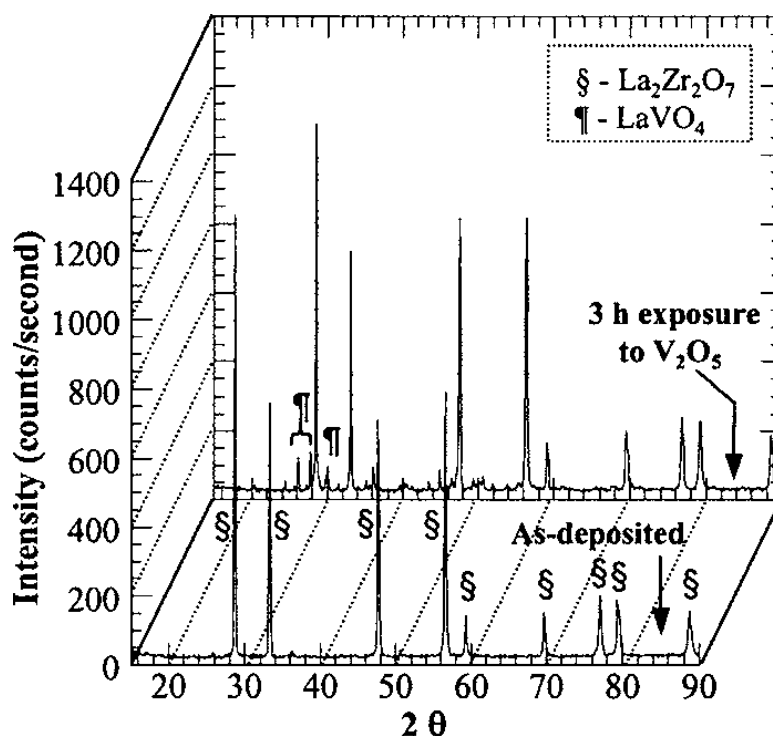
² Marple



شکل ۲-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار نمونه‌ها (a-c) پوشش زیرکونیوم اکسید / ۸ wt% زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (d-f) پوشش زیرکونات لانتانیوم، (a,d) پوشش‌ها در حالت اسپری شده، (b,e) بعد از ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C و (c,f) در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۳ ساعت در معرض V_2O_5 [34].

میکروگراف‌ها نشان می‌دهند که هر دو پوشش دارای ریز ساختار پایداری هستند و تغییرات کمی را هنگام قرار گرفتن در معرض عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ °C نشان می‌دهند. در مورد تأثیر قرار گرفتن پوشش‌های سد حرارتی در معرض V_2O_5 در دمای ۱۰۰۰ °C بر پیوند؛ لایه لایه شدن پوشش زیرکونیوم اکسید / ۸ wt% زیرکونیا پایدار شده با ایتریا در لایه سرامیکی درست در بالای لایه پیوندی (شکل ۲-۲(c)) رخ می‌دهد و به خوبی به بستر چسبیده باقی می‌ماند (شکل ۲-۲(f)). همچنین نتایج نشان داد که برای نمونه‌های در معرض V_2O_5 نفوذ قابل توجهی از ترکیب وانادیوم به پوشش فوقانی رخ داده است [34]. طیف پراش اشعه ایکس برای پوشش زیرکونات لانتانیوم در حالت

اسپری شده و پس از ۳ ساعت در دمای 1000°C در معرض V_2O_5 در شکل ۲-۳ قابل مشاهده است.



شکل ۲-۳- طیف پراش اشعه ایکس برای پوشش زیرکونات لانتانیوم در حالت اسپری شده و پس از ۳ ساعت در دمای 1000°C در معرض V_2O_5 [34].

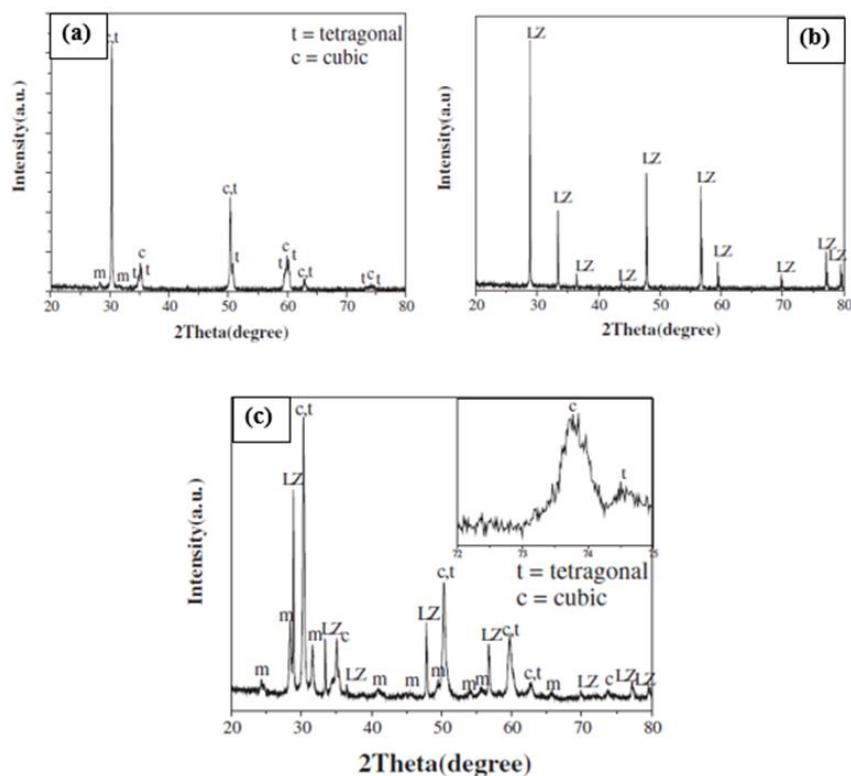
برای پوشش تولید شده با استفاده از زیرکونات لانتانیوم، تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که پوشش اسپری شده، پیک‌هایی از ساختار فلوریت معیوب را نشان می‌دهد در حالی که مواد اولیه پیک‌هایی را مشخص می‌کند که دارای یک پیروکسر (زیرکونات لانتانیوم) استوکیومتری هستند. پوشش‌های اسپری شده پس از پخت در دمای 1400°C و پایین‌تر به ساختار پیروکسر تبدیل می‌شوند. قرار گرفتن پوشش در معرض V_2O_5 در دمای 1000°C منجر به ظهور پیک‌های منسوب به LaVO_4 به همراه پیک‌های دیگر پیروکسر شد (شکل ۲-۳). با این حال، این فاز جدید LaVO_4 به عنوان یک ترکیب جزئی وجود داشت و با مواد زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، روی یکپارچگی پوشش، تأثیر مخرب نداشت [34].

وانگ^۱ و همکاران [35] در سال ۲۰۱۵ با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی و مطالعه تجربی به بررسی رفتار انتقال فاز در سیستم دوتایی، زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا^۲ (LZ/YSZ) پرداختند. مطالعه دینامیک مولکولی نشان داد که یک رفتار انتقال فاز تراگونال به

¹ Wang

² Lanthanum zirconate/yttria stabilized zirconia (LZ/YSZ)

مونوکلینیک در زیرکونیا پایدار شده با ایتريا توسط زیرکونات لانتانیوم در سیستم دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا ایجاد شده است. از تجزیه و تحلیل شبیه سازی دینامیک مولکولی در خنک شدن سیستم زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا از 1473°C به 1273°C ، یک افزایش حجم در منحنی تغییر حجم رخ می‌دهد، که نشان دهنده‌ی انتقال فاز تتراگونال به مونوکلینیک در زیرکونیا پایدار شده با ایتريا است. نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد که نرخ خنک شدن به طور قابل توجهی روی تغییر فاز، در سیستم دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا تأثیر می‌گذارد. برای بررسی تشکیل فاز در نمونه های زیرکونیا پایدار شده با ایتريا، زیرکونات لانتانیوم و سیستم دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا از پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تجزیه و تحلیل به صورت تجربی استفاده شد. نتایج پراش پرتو ایکس در شکل ۲-۴ قابل مشاهده است.



شکل ۲-۴- طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌های (a) زیرکونیا پایدار شده با ایتريا سينتر شده، (b) زیرکونات لانتانیوم و (c) دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا [35].

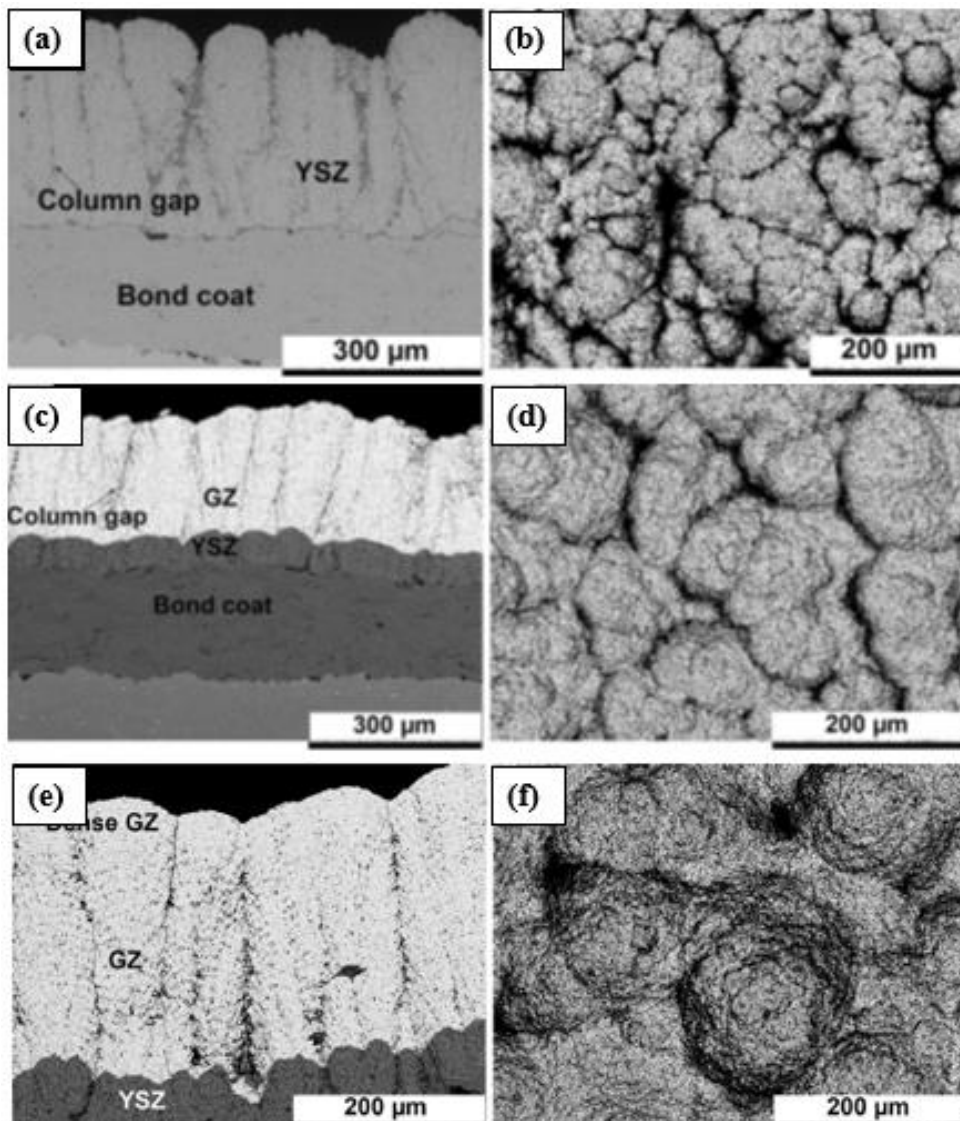
شکل ۲-۴ پراش اشعه ایکس نمونه‌های زیرکونیا پایدار شده با ایتريا سينتر شده، زیرکونات لانتانیوم و دوتایی زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا را نشان می‌دهد. در شکل ۲-۴ a، فاز مونوکلینیک در الگوی پراش نمونه زیرکونیا پایدار شده با ایتريا سينتر شده، به سختی قابل مشاهده است. فاز زیرکونات لانتانیوم کاملاً پایدار است زیرا همه قله‌ها به یک فاز تعلق دارند (شکل ۲-۴ b). با

این حال، برای نمونه زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا (شکل ۲-۴c)، وجود فاز مونوکلینیک زیرکونیا پایدار شده با ایتريا واضح است. با مقایسه طیف اشعه ایکس زیرکونیا پایدار شده با ایتريا و زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا (شکل ۲-۴a و c)، انتقال فاز تتراگونال به مونوکلینیک در نمونه زیرکونات لانتانیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا مشاهده می‌شود. یافته‌های تجربی نتایج شبیه سازی مورد بحث در بالا را تأیید می‌کند [35].

ماهاد^۱ و همکاران [36] در سال ۲۰۱۶ رفتار خوردگی زیرکونات گادولینیوم را به عنوان پوشش سد حرارتی در توربین‌های گازی مورد بررسی قرار دادند. زیرکونات گادولینیوم به دلیل رسانایی حرارتی پایین، مقاومت سنترینگ مناسب و مقاومت دما بالا (بیشتر از ۱۲۰۰ °C) به عنوان یک ماده مناسب در پوشش‌های سد حرارتی کاربرد دارد. پوشش‌های سد حرارتی تک لایه زیرکونیا پایدار شده با ایتريا، دو لایه زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا و سه لایه زیرکونات گادولینیوم متراکم/ زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا با فرآیند سوسپانسیون اسپری پلاسما^۲ تولید شدند. پس از انجام آزمون خوردگی روی نمونه‌های ساخته شده، مشاهده شد که پوشش سد حرارتی سه لایه نسبت به پوشش دو لایه مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. همچنین میزان تخلخل نمونه‌ها توسط روش نفوذ آب و روش تجزیه و تحلیل تصویر مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب میزان تخلخل در نمونه سه لایه کمتر از دو لایه و در نمونه دو لایه کمتر از تک لایه زیرکونیا پایدار شده با ایتريا بود. شکل ۲-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع و سطح نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد.

¹ Mahad

² Suspension plasma spray



شکل ۲-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های سد حرارتی (a) سطح مقطع زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (b) مورفولوژی سطح زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (c) سطح مقطع دو لایه زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (d) مورفولوژی سطح دو لایه زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، (e) سطح مقطع سه لایه و (f) مورفولوژی سطح سه لایه زیرکونات گادولینیوم متراکم/ زیرکونات گادولینیوم/ زیرکونیا پایدار شده با ایتریا [36].

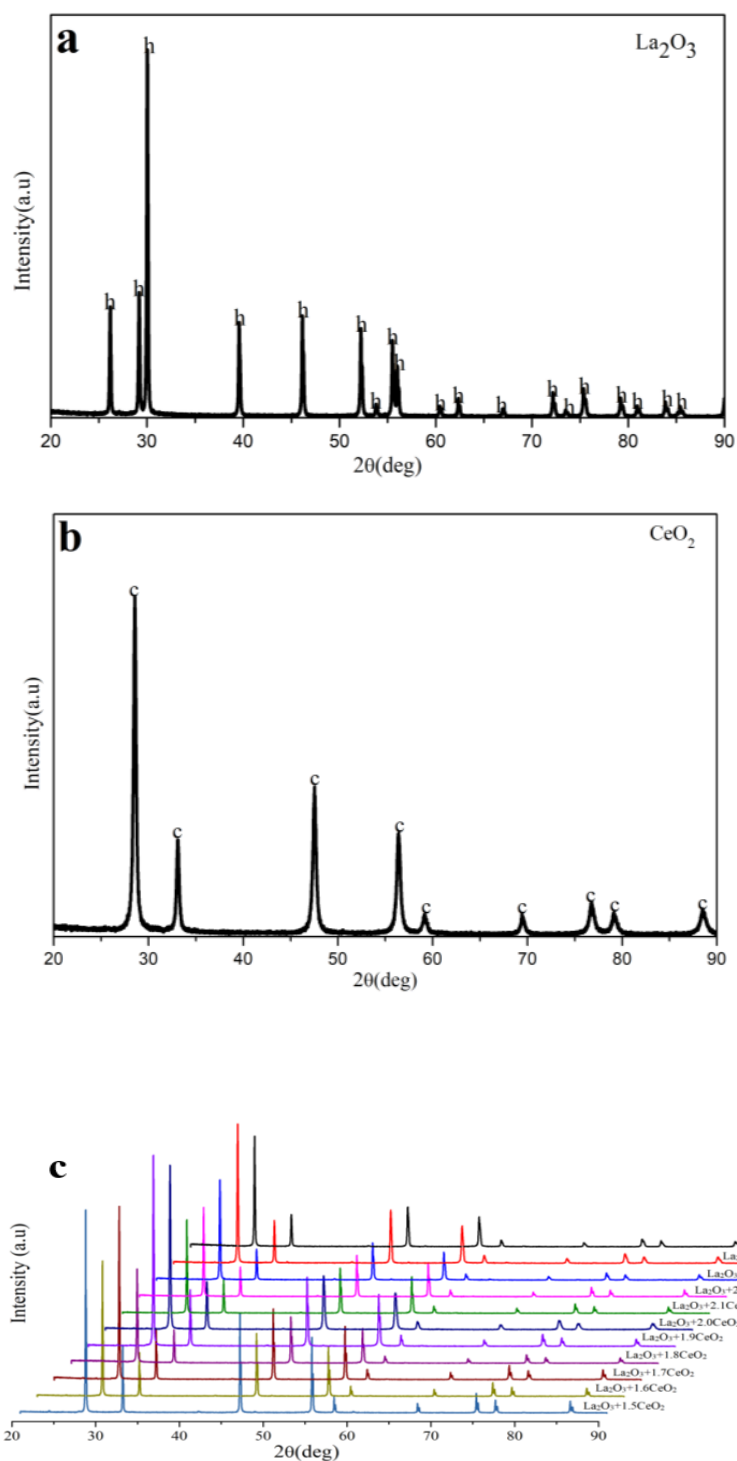
لانتانیم سرات^۱ به دلیل نقطه ذوب بالا، عدم تغییر فاز بین دمای اتاق و دمای کاری و هدایت حرارتی پایین به عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده است. پراوین^۲ و همکاران [37] پودر لانتانیم سرات را با روش ذوب پلاسمای قوس^۳ تولید کردند. مقادیر مشخصی از لانتانیم اکسید و سریم اکسید در آسیاب گلوله‌ای به مدت چهار ساعت باهم ترکیب شدند؛ پودرهای آسیاب شده با فشار یک محوره با نیروی $50 \frac{Kg}{cm^2}$ به شکل گلوله در می‌آیند. سپس این گلوله‌ها به عنوان مواد اولیه برای قوس پلاسم

¹ Lanthanum cerate ($La_2Ce_2O_7$)

² Praveen

³ Transferred Arc Plasma (TAP) melting

مورد استفاده قرار گرفتند. طیف پراش اشعه ایکس برای لانتانیوم اکسید، سریم اکسید و نسبت‌های مولی مختلف سریم اکسید در شکل ۶-۲ دیده می‌شود. با تغییر مقدار سریم اکسید، هیچ گونه تغییر فاز یا تشکیل فاز دوم مشاهده نشد.



شکل ۶-۲- طرح پراش اشعه ایکس (a) لانتانیوم اکسید، (b) سریم اکسید و (c) لانتانیوم سرات با مقادیر مختلف سریم اکسید [37].

مطالعاتی روی رفتار خوردگی داغ یک پوشش سد حرارتی که با چند لایه‌ی زیرکونات لانتانیوم/آلومینا/ زیرکونیا پایدار شده با ایتريا پوشش داده شده، توسط ناگا^۱ و همکاران [38] در سال ۲۰۱۶ صورت گرفت. پودر زیرکونات لانتانیوم با روش سل-ژل تولید شد و با فرآیند اسپری پلاسما روی سطح آلیاژ فولاد زنگ نزن ۱/۴۳۰۱ پوشش داده شد. مقاومت به خوردگی داغ این پوشش در حضور ترکیب V_2O_5/Na_2SO_4 که با نسبت ۱:۱ ترکیب شده اند مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های مورد نیاز جهت انجام آزمون خوردگی با ابعاد $3 \times 10 \times 10$ mm تهیه شده و در دمای $900^\circ C$ و اتمسفر هوا در زمان های ۵۰ و ۱۰۰ ساعت تحت آزمون قرار گرفتند. مشاهدات نشان داد که نمونه‌های پوشش داده شده با ۷۵wt% زیرکونیا پایدار شده با ایتريا/ ۲۵wt% زیرکونات لانتانیوم نسبت به سایر نمونه ها دارای مقاومت بالاتری در برابر حمله‌ی مخلوط مذاب V_2O_5/Na_2SO_4 در زمان ۵۰ ساعت هستند. همچنین نتایج نشان داد که پوشش طراحی شده ممکن است برای کار در محیط‌های شدید ترموشیمیایی و ترمومکانیکی توصیه شود [38].

$La_2Zr_2O_7$ با روش سنتی حالت جامد، روش هم رسوبی، روش سل ژل، هیدروترمال و روش نمک های مذاب سنتز می‌شود [21,39-41]. راماجاندرا^۲ و همکاران [42] از ذوب پلاسمای قوس برای تولید زیرکونات لانتانیوم استفاده کردند. آنها تغییرات در استوکیومتری زیرکونات لانتانیوم را پس از ذوب پلاسمای قوس مشاهده کردند. آنها ادعا کردند که این تغییر به دلیل تبخیر لانتانیوم اکسید از مخلوط است. کاو^۳ و همکاران [43] پیشنهاد کردند که عمر چرخه حرارتی پوشش زیرکونات لانتانیوم را

می توان با افزایش مقدار لانتانیوم اکسید در مواد اولیه یا استفاده از پوشش گرادیان با زیرکونیا پایدار شده با ایتريا بهبود بخشید.

پوروشتاما^۴ و همکاران [12] با استفاده از آسیاب گلوله‌ای و آسیاکاری در حالت تر، زیرکونات لانتانیوم سنتز کردند. لانتانیوم اکسید و زیرکونیوم اکسید به مدت ۱۲ ساعت در آسیاب گلوله‌ای باهم مخلوط شدند سپس مخلوط حاصل در دمای $150^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. پودر خشک شده با ۷/۵٪ پلی وینیل الکل ترکیب شده و تحت فشار به صورت استوانه در می‌آید. استوانه‌های تولید شده ۶ ساعت در دمای $900^\circ C$ کلسینه شده و سپس ۴ ساعت در دمای $1400^\circ C$ واکنش بین لانتانیوم اکسید و زیرکونیوم اکسید به منظور تولید زیرکونات لانتانیوم انجام می‌شود.

¹ Naga

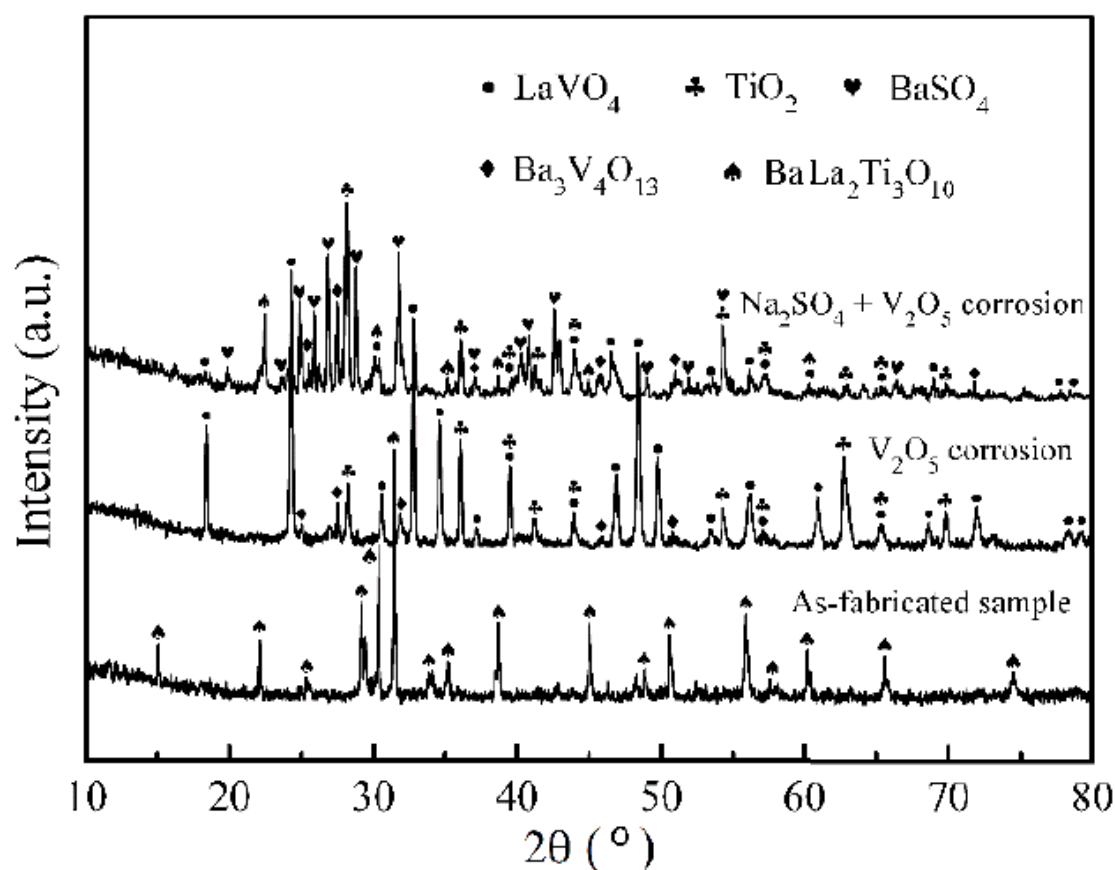
² Ramachandran

³ Cao

⁴ Purushothama

در سال ۲۰۱۹ لیو^۱ و همکاران [44] سرامیک‌های $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ را برای پوشش‌های سد حرارتی ساخته و به منظور بررسی رفتار خوردگی داغ، در معرض نمک‌های مذاب V_2O_5 و $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ در دمای 900°C قرار دادند. پس از ۴ ساعت آزمون خوردگی، محصولات اصلی واکنش ناشی از خوردگی نمک V_2O_5 ، LaVO_4 ، TiO_2 و $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ بودند، در حالی که آن‌هایی که ناشی از خوردگی $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ بودند شامل BaSO_4 ، TiO_2 ، LaVO_4 و مقداری $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ بودند. ساختار لایه‌های واکنش روی سطوح به محیط خوردگی بستگی دارد. در نمک V_2O_5 ، لایه متراکم بود و ضخامت آن ۸-۱۰ میکرومتر بود. در حالی که نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ دارای ساختار متخلخل ۱۵ میکرومتر و یک نوار متراکم و نازک در پایین بود. در زیر لایه متراکم یا نوار، هیچ نمک مذاب آشکاری یافت نشد. همچنین مکانیسم‌هایی که بوسیله آن لایه‌های واکنش شکل می‌گیرد مورد بحث قرار گرفت. طرح پراش اشعه ایکس پودرهای $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ و سایر نمونه‌ها بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک‌های مذاب V_2O_5 و $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ در شکل ۲-۷ قابل مشاهده است.

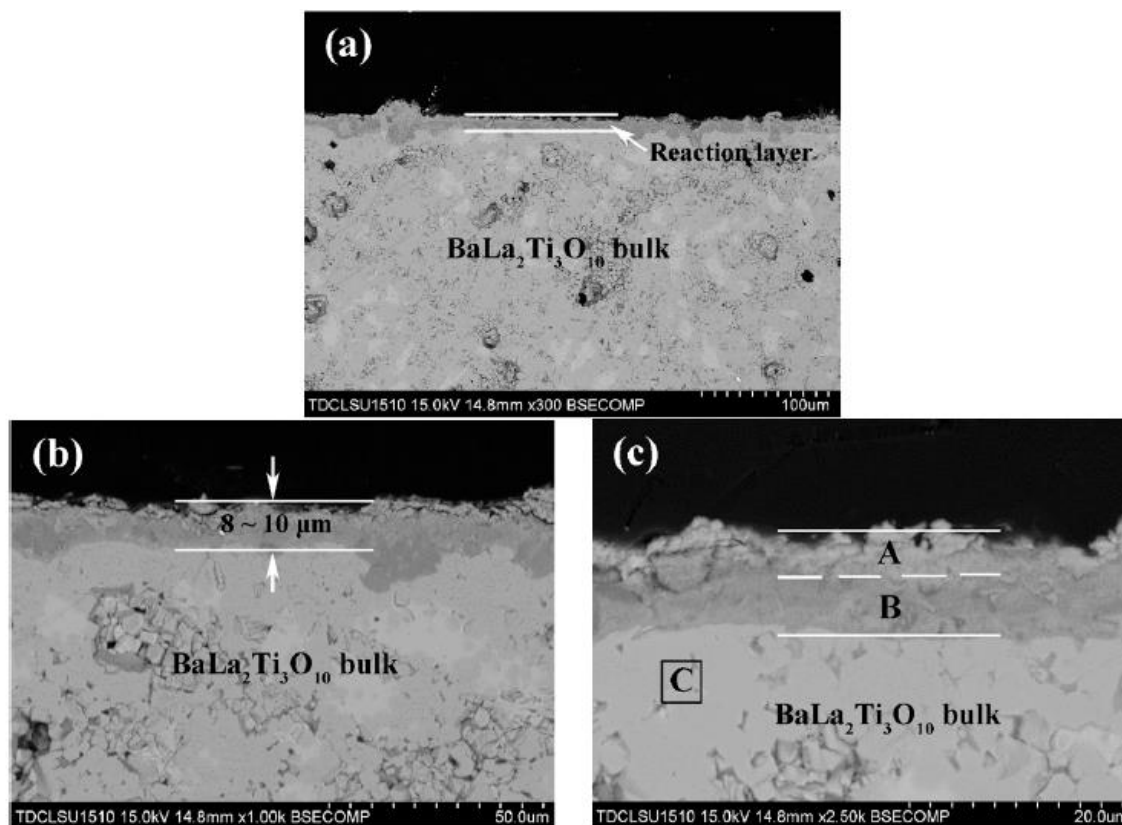
¹ Liu



شکل ۷-۲- طرح پراش اشعه ایکس پودرهای $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ و سایر نمونه‌ها بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک‌های مذاب V_2O_5 و $[\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5]$ [44].

$\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ بالک اساساً شامل یک فاز مونوکلینیک است. طبق شکل ۷-۲ مشاهده می‌شود که قله‌ها تیز هستند، که تبلور خوب نمونه را نشان می‌دهد. پس از خوردگی نمک V_2O_5 ، فازهای LaVO_4 ، $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ و TiO_2 توسط پراش اشعه ایکس روی سطح نمونه شناسایی شدند. در مورد خوردگی نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ ، محصولات خوردگی عبارتند از LaVO_4 ، $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ ، TiO_2 و BaSO_4 و برخی قله‌های پراش $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ نیز مشخص شده‌اند؛ همانطور که در شکل ۷-۲ قابل مشاهده است [44].

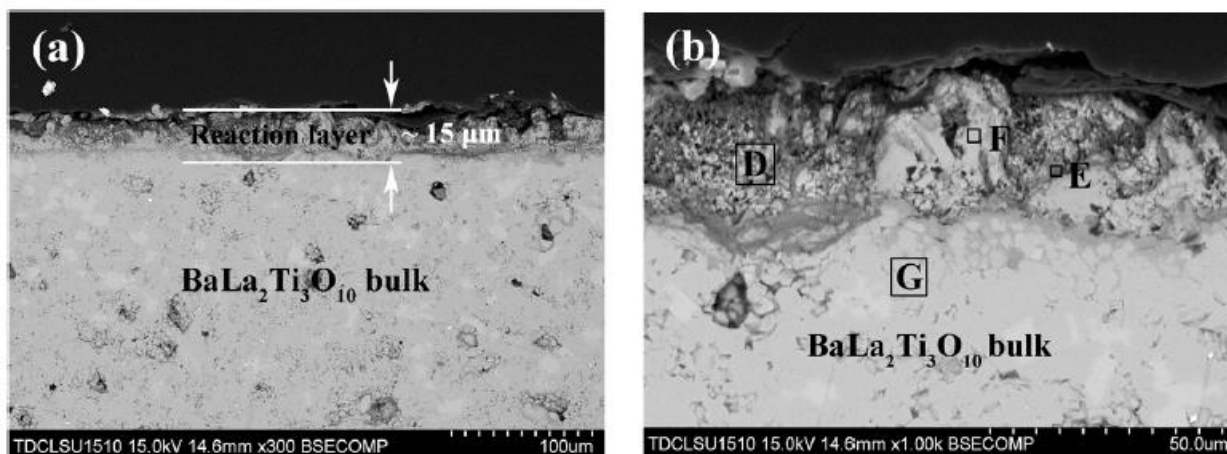
در شکل ۸-۲ تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک V_2O_5 در بزرگنمایی‌های مختلف دیده می‌شود.



شکل ۸-۲- تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ پس از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک V_2O_5 (a-c) تصاویر در بزرگنمایی‌های مختلف [44].

طبق شکل ۸-۲ یک لایه پیوسته و متراکم روی سطح نمونه ایجاد می‌شود. در زیر لایه، $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ یکپارچگی ساختار را حفظ می‌کند، جایی که هیچ اثری از نمک مذاب مشاهده نمی‌شود. این نشان دهنده‌ی این است که این لایه عملکرد مثبتی در سرکوب نفوذ نمک مذاب دارد. در تصویر بزرگ شده (شکل ۸-۲ (b))، دیده می‌شود که لایه به مقدار زیادی با ضخامت ۸ تا ۱۰ میکرومتر چسبیده است. توجه داشته باشید که دو لایه فرعی در لایه واکنش وجود دارد. لایه فرعی فوق دارای کنتراست روشن و دارای ترک‌هایی است، در حالی که لایه زیرین دارای کنتراست خاکستری است و ساختار متراکمی را نشان می‌دهد [44].

در شکل ۹-۲ تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ در بزرگنمایی‌های مختلف دیده می‌شود.



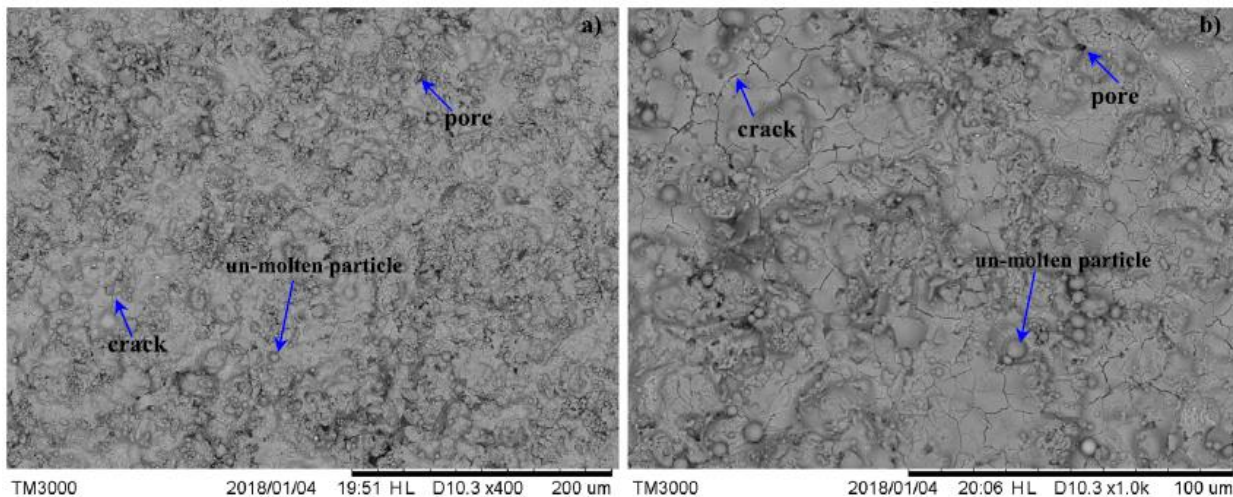
شکل ۲-۹- تصاویر سطح مقطع سرامیک $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در معرض نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ (a,b) تصاویر در بزرگنمایی‌های مختلف [44].

شکل ۲-۹ با واکنش خوردگی V_2O_5 کاملاً متفاوت است، لایه واکنش ناشی از خوردگی $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ دارای ساختار متخلخل است و ضخامت زیادی (۱۵ میکرومتر) دارد. در پایین لایه، یک پیوند نازک پیوسته و خاکستری مشاهده می‌شود. در زیر این نوار، هیچ اثری از نمک مذاب مشاهده نمی‌شود، و $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ یکپارچگی ساختار را حفظ می‌کند، که نشان می‌دهد نفوذ نمک مذاب متوقف شده است [44].

در سال ۲۰۱۹ پوشش‌های سدحرارتی خود ترمیم شونده چند لایه^۱، توسط پاشش پلاسما اتمسفری توسط وانگ و همکاران ساخته شد [4]. ترکیب فاز مواد اولیه اسپری شده و پوشش اسپری شده مورد بررسی قرار گرفت و به کمک شبیه سازی المان محدود، ضخامت هر لایه برای پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم بهینه شد. توانایی خود ترمیمی پوشش‌های سد حرارتی از طریق آزمایش اکسیداسیون دما بالا مشخص شد. نتایج تحقیق نشان داد که سیگنال‌های انتشار صوتی پوشش‌های سد حرارتی قبل و بعد از خود ترمیمی کاملاً متفاوت است. هنگامی که اثر خود ترمیمی ظاهر می‌شود، برخی از سیگنال‌های کلیدی انتشار صوت برای انتشار ترک ناپدید می‌شوند. سیگنال‌های انتشار صوتی که در فرکانس بالاتر قرار دارند در درجه خاصی مهار شده اند. نتایج اکسیداسیون دما بالا نشان می‌دهد که پوشش‌های سد حرارتی، با اثر خود ترمیمی دارای سرعت اکسیداسیون کمتری در مقایسه با پوشش‌های سد حرارتی بدون خود ترمیمی هستند. ضخامت موثر لایه اکسید حرارتی برای پوشش‌های سد حرارتی با خاصیت خود ترمیمی در مقایسه با پوشش‌های سد حرارتی بدون خود

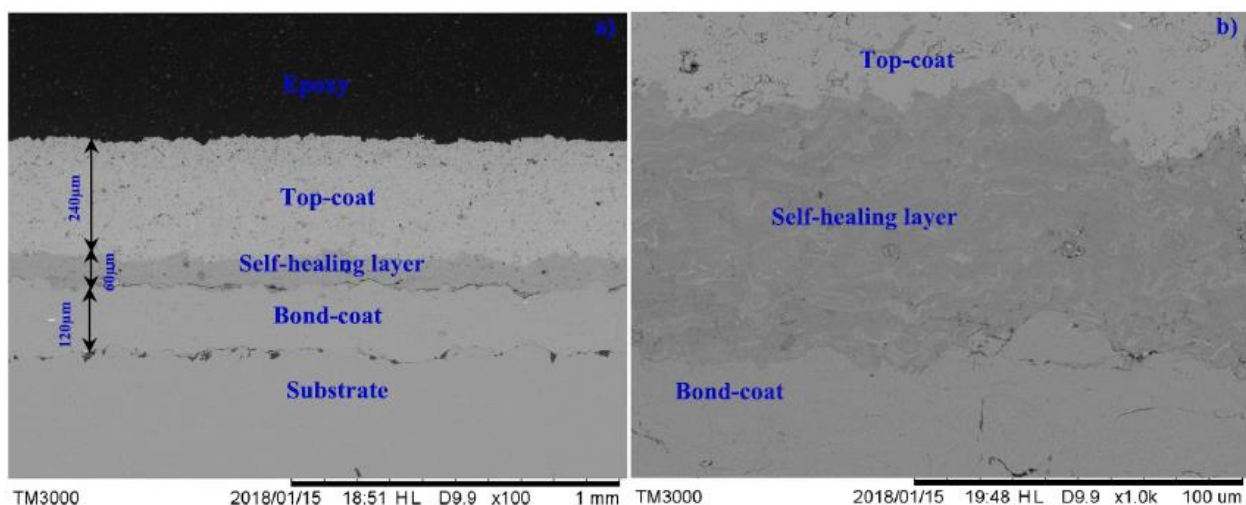
¹ Multi-layered self-healing thermal barrier coatings

ترمیمی کمتر است. در شکل ۲-۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده در بزرگنمایی‌های مختلف قابل مشاهده است.



شکل ۲-۱۰ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده (a) در حالت بزرگنمایی کم و (b) در حالت بزرگنمایی زیاد [4].

طبق شکل ۲-۱۰ به راحتی می‌توان دریافت که سطح پوشش حاوی برخی ذرات ذوب نشده است. این پوشش یک ساختار ریز سه قسمتی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، برخی نقص‌های میکروسکوپی مانند حفرات ریز و میکرو ترک‌ها در سطح پوشش وجود دارد و میکرو ترک‌ها در یک شبکه توزیع می‌شوند. اگرچه دانسیته ترک کمی بالا است، اما وجود ترک‌های شبکه‌ای، تنش باقیمانده سطح پوشش را تا حدی کاهش می‌دهد [4]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده پس از اسپری در شکل ۲-۱۱ دیده می‌شود.

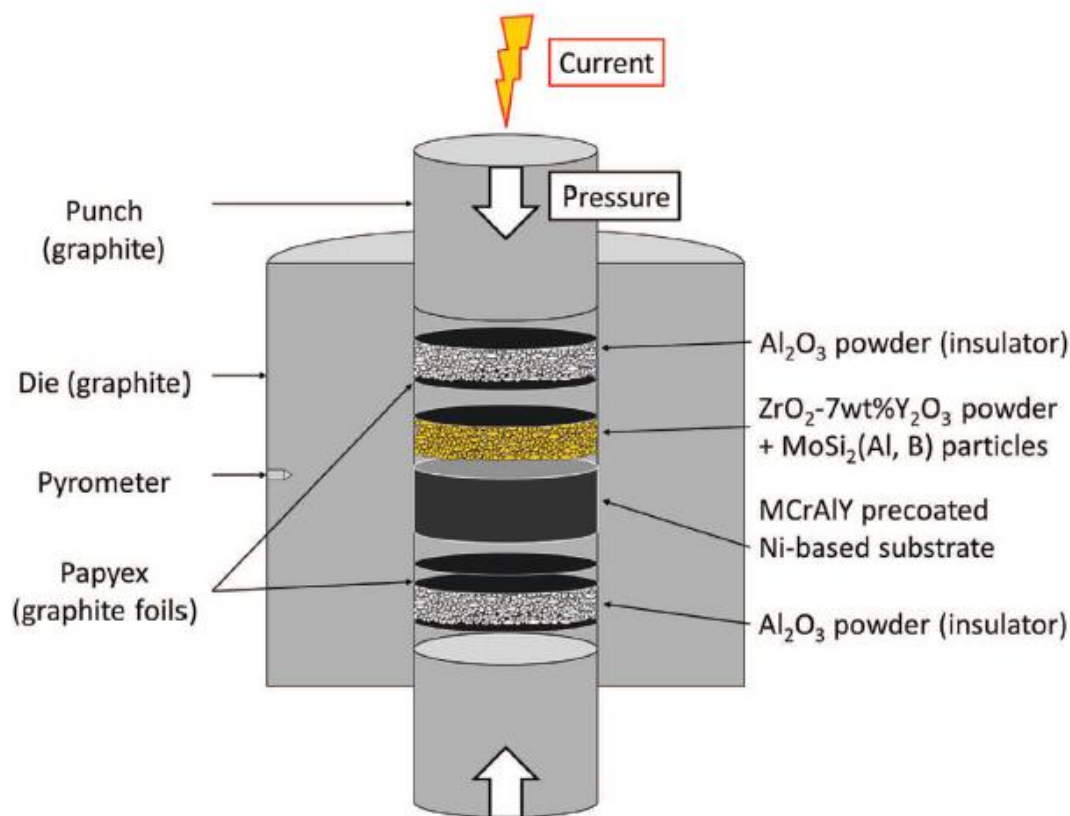


شکل ۲-۱۱ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده پس از اسپری (a) در حالت بزرگنمایی کم و (b) در حالت بزرگنمایی زیاد [4].

واضح است که پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده از سه لایه تشکیل شده اند، یعنی لایه پیوندی، لایه خود ترمیم کننده و لایه فوقانی. ضخامت لایه پیوند، لایه خود ترمیم کننده و لایه فوقانی به ترتیب ۱۲۰ میکرومتر، ۶۰ میکرومتر و ۲۴۰ میکرومتر است. سه فصل مشترک، بستر/ لایه پیوند، مرز لایه خود ترمیم شونده/ لایه پیوند و لایه خود ترمیم کننده/ لایه فوقانی مورفولوژی نامنظمی از خود نشان داده اند (شکل ۲-۱۱ (a)). در بزرگنمایی بالاتر، می‌توان دریافت که هیچ نقص آشکاری در مرزها وجود ندارد، که این یعنی پوشش‌های سد حرارتی چند لایه خود ترمیم شونده، دارای قدرت اتصال خوبی هستند (شکل ۲-۱۱ (b)) [4].

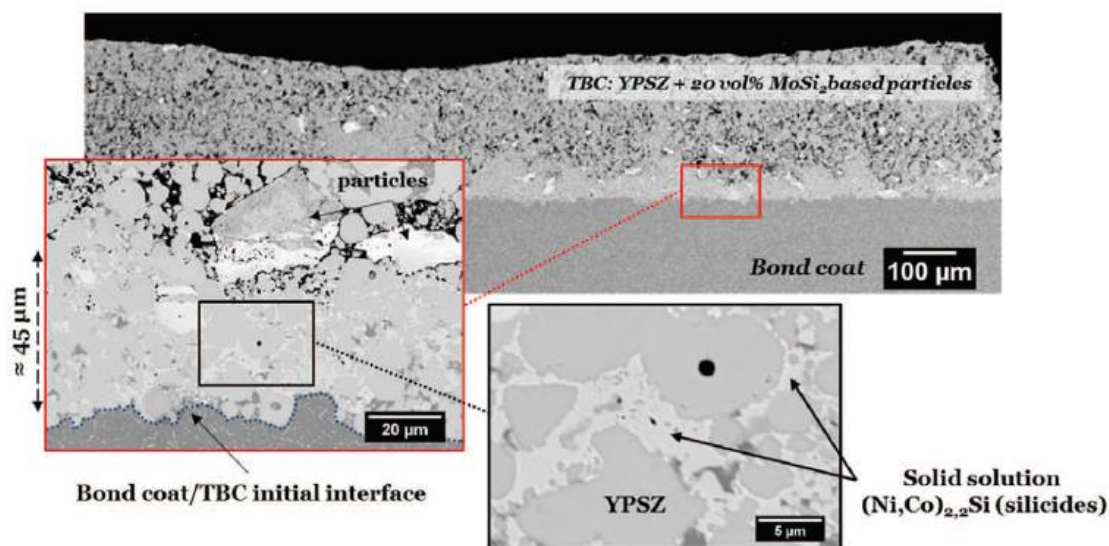
نوزاهیک^۱ و همکاران [13] با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای، پوشش سد حرارتی خود ترمیم شونده تولید کردند. زیر لایه مورد استفاده سوپر آلیاژ پایه نیکل با قطر ۲۰ mm یا ۲۴/۵ بود. زیرکونیا پایدار شده با ایتریا و MoSi_2 در آسیاب گلوله‌ای با سرعت ۱۰۰ rpm مخلوط شدند تا با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای روی زیرلایه پوشش داده شوند. شماتیک قرار گیری مواد در قالب گرافیتی برای تولید پوشش سد حرارتی خود ترمیم شونده با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای در شکل ۲-۱۲ آمده است.

¹ Nozahic



شکل ۲-۱۲- شماتیک قرار گیری مواد در قالب گرافیتی برای تولید پوشش سد حرارتی خود ترمیم شونده با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای [13].

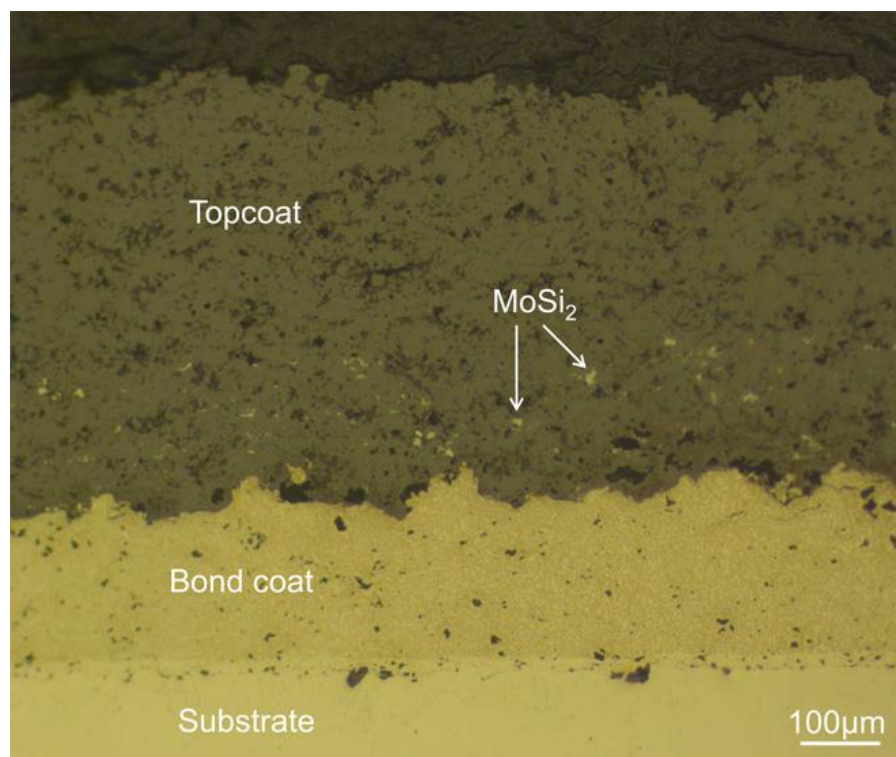
طبق شکل ۲-۱۲ مشاهده می‌شود که دو لایه آلومینا بالا و پایین مجموعه قرار گرفته است؛ دلیل آن وجود گرادیان حرارتی بین سطح قالب گرافیت و نمونه است. لذا دو لایه آلومینا در دو طرف مجموعه قرار گرفت تا جریان الکتریکی عمدتاً از طریق قالب گرافیت طی فرآیند SPS عبور کند. به این ترتیب، گرمایش مجموعه همگن‌تر خواهد شد [13]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش سد حرارتی در شکل ۲-۱۳ قابل مشاهده است.



شکل ۲-۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش سد حرارتی تولید شده با روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای [13].

در شکل ۲-۱۳ می‌توان یک منطقه واکنش متراکم با ضخامت حدود ۴۵ میکرون بین پوشش سد حرارتی و پوشش پیوند مشاهده کرد. فاز خاکستری روشن بین دانه های زیرکونیا پایدار شده با ایتریا مربوط به محلول جامد Ni، Co و Si است. انتظار می‌رود این سیلیسیدها $(\text{Ni,Co})_{2.2}\text{Si}$ در طول فرآیند SPS در نتیجه واکنش بین ذرات بر پایه MoSi_2 و پوشش پیوند NiCoCrAlY ایجاد شوند. تشکیل و رشد سیلیسیدها با خواص مکانیکی ضعیف، که منافذ TBC را پر می‌کند و باعث کاهش فشار آن می‌شود، منجر به ریزش سریع TBC پس از فرآیند SPS یا پس از چند چرخه حرارتی می‌شود. بنابراین، تشکیل سیلیسیدها در فصل مشترک برای طول عمر TBC مضر است. رشد سیلیسیدهای Ni با نفوذ Ni کنترل می‌شود. Co عمده ترین گونه پخش کننده در طول رشد CoSi_2 است، در حالی که رشد CoSi توسط نفوذ Si کنترل می‌شود. این فرآیندهای رشد کنترل شده با نفوذ Ni یا Co با مشاهدات تجربی در مورد پوشش اولیه لایه پیوند سد حرارتی تطابق خوبی دارد. همان طور که در شکل ۲-۱۳ دیده می‌شود. تشکیل این سیلیسیدها با مقادیر کمتر ذرات MoSi_2 ، تا ۱۳٪vol مشاهده شد، حتی اگر تماس بین لایه پیوند و ذرات محدود باشد. ممکن است در طول فرآیند SPS و به ویژه در حین گرمایش ذرات بر پایه MoSi_2 اکسید شوند و منجر به تشکیل یک فاز بوروسیلیکات با ویسکوزیته پایین شوند که بین دانه های زیرکونیا پایدار شده با ایتریا جریان می‌یابد و با Ni و Co تماس پیدا می‌کند. پوشش پیوندی یک کانال نفوذ سریع برای این عناصر ایجاد می‌کند [13].

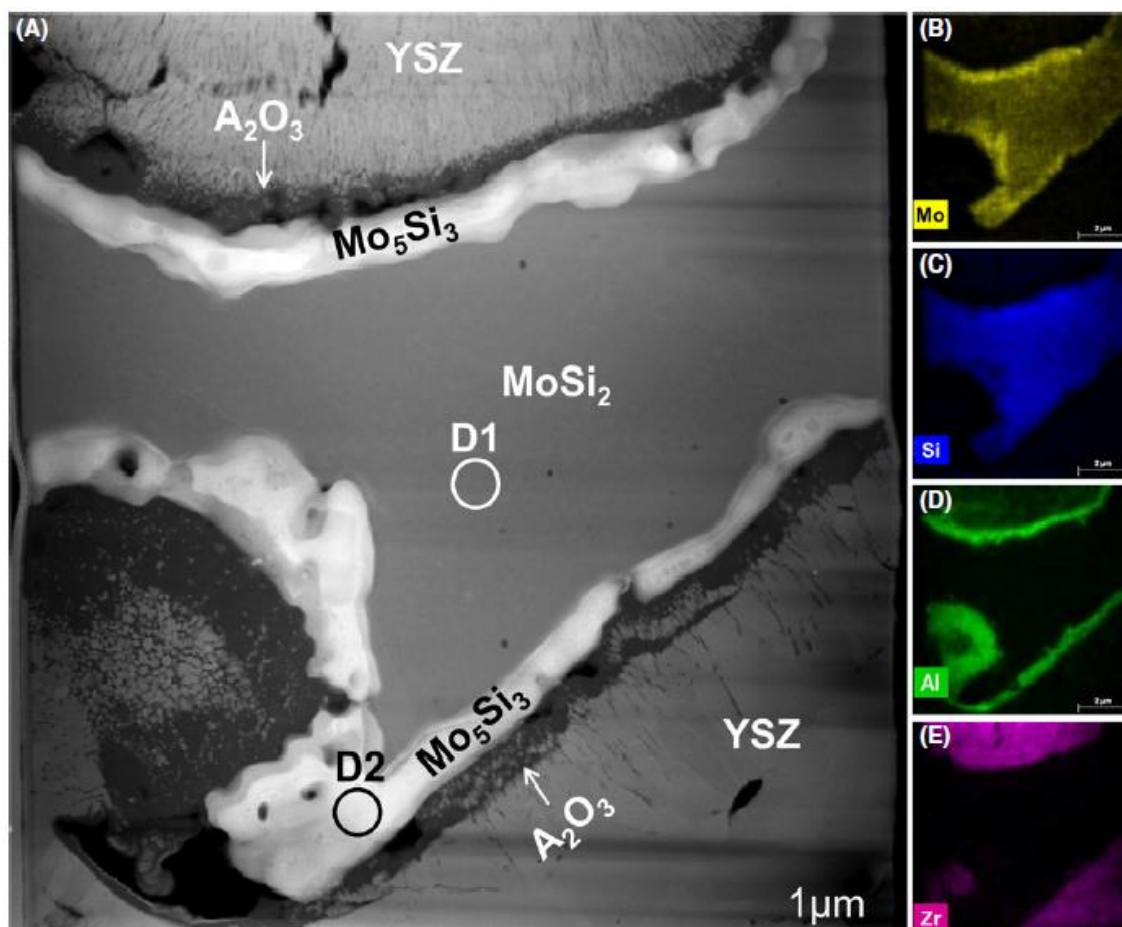
یک پوشش سد حرارتی خود ترمیم شونده با روش اسپری پلاسما تولید شد و با سیکل حرارتی مورد آزمون قرار گرفت. پوشش سرامیکی فوقانی در این سد حرارتی، زیرکونیا پایدار شده با ایتریا و در نزدیکی پوشش پیوندی آلومینیوم با ذرات MoSi_2 قرار می‌گیرد. پس از پاشش MoSi_2 ، مواد آنیل شدند تا با ایجاد اکسید آلومینیوم، یک پوسته غیر قابل نفوذ (Al_2O_3) در فصل مشترک سد حرارتی و MoSi_2 ایجاد شود. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق تا 1100°C تحت سیکل حرارتی قرار گرفتند. شواهد تجربی نشان دهنده‌ی ترمیم ترک در پوشش فوقانی بود [45]. شکل ۲-۱۴ سطح مقطع میکروسکوپ نوری از این پوشش سد حرارتی را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۴ - سطح مقطع میکروسکوپ نوری پوشش سد حرارتی [45].

همان طور که در شکل مشاهده می‌شود ذرات MoSi_2 در نزدیکی فصل مشترک لایه پیوندی و لایه فوقانی قرار گرفته‌اند. تصویر اسکن میدان تاریک با زاویه بالا^۱ توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذره MoSi_2 در پوشش سد حرارتی آنیل شده در شکل ۲-۱۵ A نشان داده شده است.

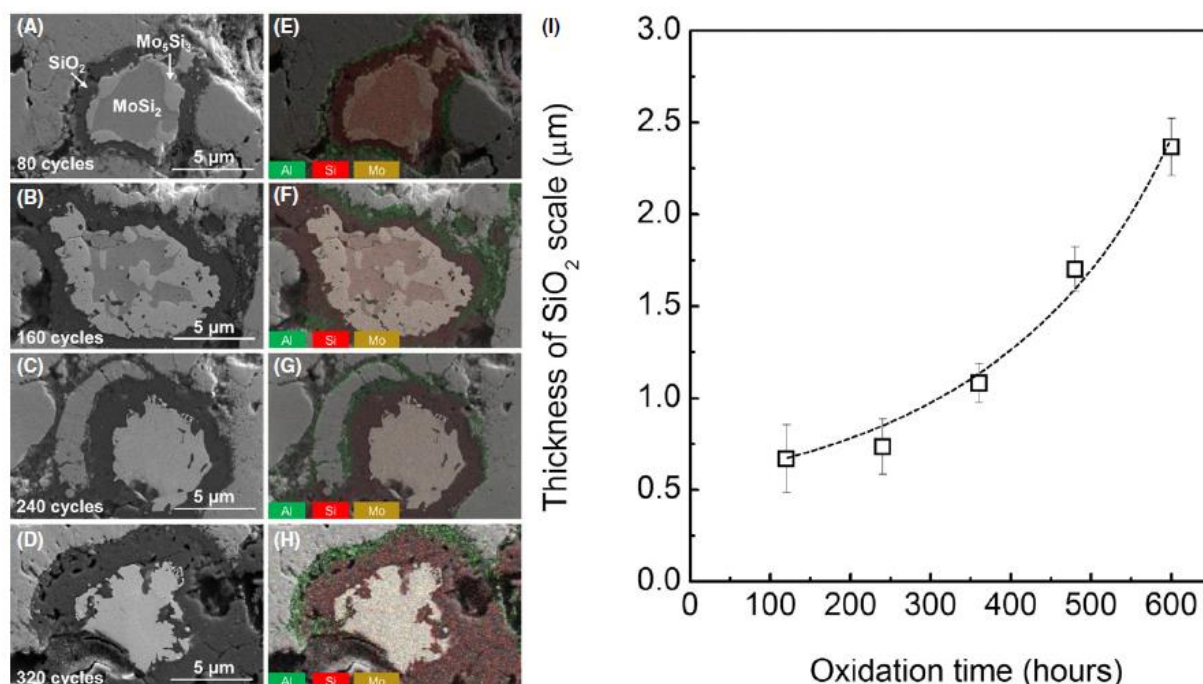
¹ High-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)



شکل ۲-۱۵- تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری ذره MoSi_2 در پوشش سد حرارتی آنیل شده (A) تصویر HAADF - STEM که نمای کلی از ریز ساختار ذره MoSi_2 را ارائه می‌دهد و (B - E) نقشه های اشعه ایکس از منطقه در شکل A [45].

تفاوت در کنتراست عنصر در تصویر HAADF-STEM، همراه با نقشه های مربوط به EDS (شکل ۲-۱۵-B)، محصورسازی موفقیت آمیز ذرات MoSi_2 توسط یک پوسته Al_2O_3 را تأیید می‌کند [45].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه و تحلیل ذرات MoSi_2 در طول چرخه حرارتی در شکل ۲-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۶-۲- سیر تکاملی ذره MoSi₂ با چرخه حرارتی: (A - D) ریزساختار ذره MoSi₂ به ترتیب پس از ۸۰، ۱۶۰، ۲۴۰ و ۳۲۰ چرخه، (E - H) اضافه کردن نقشه‌های توزیع عنصر بر روی تصاویر SEM مربوطه در شکل A - D و (i) تکامل ضخامت SiO₂ به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون [45].

مشاهده می‌شود که یک لایه SiO₂ (تأیید شده توسط آنالیز EDS) بین هسته MoSi₂ و پوسته Al₂O₃ ایجاد می‌شود. لایه SiO₂ با چرخه حرارتی، که توسط تجزیه و تحلیل کمی تصویر، تعیین شده در شکل ۱۶-۲ (I) ترسیم شده است. مورفولوژی ذرات نشان می‌دهد که آن‌ها توسط ترک‌هایی که در ماتریس لایه فوقانی وجود دارد متقاطع نشده‌اند (شکل ۱۶-۲ A,B)، که احتمال این که اکسیداسیون ذرات با ترمیم ترک مرتبط است را رد می‌کند. مشاهدات نشان می‌دهد که علیرغم محافظت توسط پوسته Al₂O₃، اکسیداسیون هسته MoSi₂ در طول چرخه حرارتی رخ می‌دهد. در نتیجه کاهش Si در چرخه حرارتی به دلیل اکسیداسیون، هسته‌های MoSi₂ به تدریج به Mo₅Si₃ تبدیل شدند. این دگرگونی از نزدیک فصل مشترک SiO₂/MoSi₂ شروع شده و به تدریج به قسمت داخلی هسته پیش می‌رود تا اینکه هسته MoSi₂ به طور کامل به Mo₅Si₃ تبدیل شود، که پس از ۲۴۰ چرخه در ذره MoSi₂ قابل مشاهده است. شکل ۱۶-۲ (C) را ببینید.

اکسیداسیون داخلی Si پس از ۴۰۰ چرخه در هسته ذرات مشاهده می‌شود (شکل ۱۶-۲ (D) را ببینید)، این نشان می‌دهد که نفوذ بیرونی Si به اندازه کافی سریع نیست تا به سطح مشترک برسد و SiO₂ خارجی تشکیل دهد [45].

اخيراً نشان داده شده است که استفاده از ذرات SiC راهی امیدوارکننده برای افزایش چقرمگی مواد شکننده مانند نیتريد سيليكون (Si_3N_4)، آلومينا (Al_2O_3) و مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) است، اما همچنين توانايی خود ترمیمی را برای این مواد فراهم می‌کند. هنگامی که ترک‌ها با ذرات SiC تعامل می‌کنند، و در ادامه در دمای بالا با اکسیژن واکنش می‌دهند. این واکنش منجر به تشکیل یک محصول واکنش منبسط بر اساس سيليس شده که به داخل ترک جریان می‌یابد [13].

مثال دیگر کامپوزیت‌های آلومینای تقویت شده با ذرات نانو نیکل است. ناپدید شدن ترک توسط اکسیداسیون در دمای بالا در کامپوزیت های آلومينا سخت شده توسط نانوذرات نیکل توسط ویلاسینور^۱ و همکاران [46] مورد مطالعه قرار گرفت. این فرآیند در هوا در دمای 1000°C تا 1300°C به مدت ۱ تا ۴۸ ساعت انجام می‌شود. نتایج نشان داد که ناپدید شدن ترک به دما و زمان بازپخت بستگی دارد. ناپدید شدن کامل ترک در این کامپوزیت در دماهای پایین تر برای دوره اکسیداسیون طولانی، 1100°C به مدت ۴۸ ساعت و دمای بالاتر برای زمان کوتاه تر، 1300°C برای ۱ ساعت در هوا تایید شد. مکانیسم ناپدید شدن ترک بر اساس تشکیل اسپینل NiAl_2O_4 روی سطوح نمونه تولید شده توسط واکنش اکسیداسیون در طول عملیات حرارتی توضیح داده شد.

در پژوهش دیگری که توسط کوچبی^۲ و همکاران [47] انجام شد از ذرات MoSi_2 برای تولید پوشش‌های سد حرارتی خود ترمیم شونده بر پایه YSZ استفاده شد. با قرار گرفتن در معرض دمای بالا در هوا، در محدوده 1200°C ، MoSi_2 سيليس آمورف تشکیل می‌دهد که می‌تواند ریز ترک‌ها را پر کند و در نتیجه یکپارچگی TBC را بازیابی کند.

¹ Villaseñor

² Kochubey

فصل سوم: مواد و روش‌ها

با توجه به مطالعات صورت گرفته و مطالب ذکر شده در فصل دوم کامپوزیت سه جزئی متشکل از: اکسید لانتانیوم، اکسید زیرکونیوم و کاربید تیتانیوم با روش SPS ساخته شد. خواص مکانیکی و خواص خوردگی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- مواد مورد استفاده

در این تحقیق از اکسید لانتانیوم با خلوص ۹۹/۸٪ و برند SAMCHUN استفاده شد. اکسید زیرکونیوم برند مرک و خلوص ۹۹/۸٪ و پودر کاربید تیتانیوم از یک برند روسی تهیه شد که به منظور تایید خلوص پودر، آنالیز XRD از آن گرفته شد. با اندازه ذره در حدود ۱۵nm تا ۳۰ nm با خلوص ۹۸٪ مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲- روش ساخت

۳-۲-۱- ترکیب نمونه‌ها

جدول ۳-۱- درصد وزنی عناصر مختلف در هر نمونه

نمونه	درصد وزنی اکسید لانتانیوم	درصد وزنی اکسید زیرکونیوم	درصد وزنی کاربید تیتانیوم
۱	۳۳/۳	۶۶/۷	۰
۲	۳۱/۶	۶۳/۳	۵
۳	۳۰	۶۰	۱۰
۴	۲۸/۳	۵۶/۷	۱۵

۳-۲-۲- مخلوط سازی پودرها

میکس نمونه با نسبت $ZrO_2 / La_2O_3 = 2/1$ انجام شد. جرم مولی ZrO_2 برابر ۱۲۳/۲۲ و جرم مولی La_2O_3 برابر ۳۲۵/۸۵ است. با توجه به زیاد بودن مقادیر بدست آمده را بر ۵ تقسیم می کنیم که برابر ۴۹/۳ برای ZrO_2 و ۶۵/۱۵ برای La_2O_3 می شود. این مقدار مشخص مواد با ترازوی به دقت ۳ رقم اعشار توزین شد سپس در ظرفی پلاستیکی با ظرفیت ۲۵۰ cc ریخته و در دستگاه مخلوط کن یا میکسر ۳ بعدی به مدت ۱۵ دقیقه کاملاً مخلوط شد.

۳-۲-۳- آسیا کاری مواد

مواد ابتدا با توجه به ظرفیت کاپ‌های دستگاه به ۴ قسمت مساوی تقسیم شد و درون کاپ‌ها ریخته شد و گلوله‌های از جنس زیرکونیا به نسبت وزنی ۱۵ برابر با وزن ۱۷۲ گرم گلوله با ابعاد مناسب در درون هرکاپ قرار داده شد. سپس دستگاه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ ساعت شروع بکار کرد. لازم به توضیح است برای جلوگیری از افزایش دما دستگاه پس از هر ۳۰ دقیقه گردش به

مدت ۱۰ دقیقه در حال سکون قرار می گرفت. پس از اتمام سیکل درخواستی مواد از کاپ‌ها خارج شده و در ظرفی سر بسته نگه داری شد و مقداری کمی از آن برای تست XRD برداشته شد.

۳-۲-۴- افزودن TiC

ابتدا کل پودرها تقسیم بر ۴ شده تا مقدار مناسب TiC به آن اضافه شود.

جدول ۳-۲- ترکیب نمونه ها

نام ترکیب	مقدار TiC اضافه شده به ازای هر ۱۵ گرم از ماده میکس شده
۱	۰
۲	۰/۷۵ گرم
۳	۱/۵ گرم
۴	۲/۲۵ گرم

سپس مواد مورد نظر را در بشر ۱۰۰ cc ریخته و روی آن‌ها اتانول با خلوص ۹۹/۹ به مقدار ۴۰ cc ریخته و سپس روی همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت قرار داده شد تا مواد و کاربیدها کاملاً به صورت همگن مخلوط شوند بعد از اتمام مدت مورد نظر، بشرها درون آون‌های ۱۰۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا اتانول آن تبخیر و ماده مورد نظر کاملاً خشک و همگن شود.

۳-۲-۵- سینترینگ نمونه

گرمایش با نرخ ۱۰۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۱۵۰ °C و توقف به مدت ۱۰ دقیقه به منظور تکمیل فرایند کلسینه شدن ترکیب $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ و سپس گرمایش تا دمای ۱۵۲۰ °C و توقف به مدت ۱۵ دقیقه. در حین فرایند فشار ۴۰ MPa روی پودر اعمال گردید قالب مورد استفاده از جنس گرافیت و با قطر ۲۰ mm انتخاب شد.

۳-۳- آنالیزها

۳-۳-۱- اندازه گیری دانسیته

با هدف سنجش دانسیته نمونه‌های ساخته‌شده و مقایسه دانسیته اندازه‌گیری شده با دانسیته تئوری، پس از ساخت نمونه‌ها و زدودن گرافیت‌هایی که روی سطح نمونه‌ها به علت شرایط ساخت وجود داشت، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس با دستگاه Precisa Gravimetrics AG ساخت کشور سوئیس سنجیده شد. کار در دمای محیط و در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. دانسیته تئوری و دانسیته اندازه‌گیری شده مقایسه شد. برای این کار وزن خشک نمونه‌ها، وزن در حالت غوطه‌وری، وزن اشباع و دانسیته نمونه‌ها در آب مقطر گزارش شد. با کمک داده‌های حاصل از تست سنجش دانسیته مقدار دانسیته ظاهری و دانسیته نسبی نیز گزارش شد. مقدار دانسیته از فرمول زیر محاسبه شد.

✓ D دانسیته

✓ m_1 و m_2 و m_3 جرم مولی مواد تشکیل‌دهنده

✓ V_1 و V_2 و V_3 حجم مواد تشکیل‌دهنده

$$D = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{v_1 + v_2 + v_3} \quad (۱-۳)$$

→ D = دانسیته تئوری

$$V = \frac{m}{D}$$

برای محاسبه دانسیته ظاهری نمونه‌ها از فرمول زیر استفاده شد.

$$D_a = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times p \quad (۲-۳)$$

✓ D_a : دانسیته ظاهری

✓ m_1 : وزن خشک

✓ m_2 : وزن غوطه‌وری

✓ m_3 : وزن اشباع

✓ p : چگالی محلول استفاده شده (آب/تانول)

برای محاسبه دانسیته نسبی نمونه‌ها از فرمول زیر استفاده شد.

$$D_r = \frac{Da}{D} \quad (۱-۳)$$

✓ D: دانسیته محاسبه شده از قانون مخلوطها (دانسیته تئوری)

✓ D_a : دانسیته ظاهری

درصد تخلخل ظاهری نیز با توجه به داده های تست دانسیته به روش ارشمیدس با فرمول زیر محاسبه شد.

$$(۲-۳) \quad \text{وزن خشک - وزن اشباع} \times 100 = \text{درصد تخلخل} \times \text{وزن غوطه وری - وزن اشباع}$$

جدول ۳-۳- مشخصات نمونه های ساخته شده

ترکیب نمونه	اسم نمونه
LZ	نمونه ۱
LZ-5Wt.%TiC	نمونه ۲
LZ-10Wt.% TiC	نمونه ۳
LZ-15Wt.% TiC	نمونه ۴

جدول ۴-۳- وزن اتمی و چگالی مواد مورد استفاده

چگالی تئوری ($\frac{g}{cm^3}$)	وزن اتمی ($\frac{g}{mol}$)	
6.51	325.8	La_2O_3
5.68	123.2	ZrO_2
4.93	100.5	TiC

از آنجایی که اکسید زیرکونیوم و اکسید لانتانیوم با نسبت مولی ۲ به ۱ باهم ترکیب شده اند؛ لذا ابتدا لازم است حجم مصرفی از هریک از مواد را محاسبه نموده و سپس با محاسبه جز حجمی، با استفاده از قانون مخلوط ها دانسیته هر نمونه محاسبه شود.

با داشتن جرم و چگالی هر ماده، حجم آن محاسبه می شود:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (۴-۳)$$

$$V_{ZrO_2} = \frac{2 \times 123.2}{5.68} = 43.4 \text{ cm}^3$$

$$V_{La_2O_3} = \frac{1 \times 325.8}{6.51} = 50 \text{ cm}^3$$

پس از محاسبه حجم هر ماده، جز حجمی هر یک از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\vartheta_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (5-3)$$

$$\vartheta_{ZrO_2} = 0.47, \quad \vartheta_{La_2O_3} = 0.53$$

در ادامه با استفاده از قانون مخلوط‌ها، دانسیته لانتانیوم زیرکونات به شرح زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho_T = \rho_1 \times \vartheta_1 + \rho_2 \times \vartheta_2 + \dots \quad (6-3)$$

$$\rho_1 = \rho_{LZ} = 5.68 \times 0.47 + 6.51 \times 0.53 = 6.12 \frac{g}{cm^3}$$

لازم به ذکر است که دانسیته محاسبه شده، دانسیته تئوری نمونه‌ها است و در ادامه با دانسیته واقعی مقایسه خواهد شد.

این دانسیته محاسبه شده برای نمونه ۱ بوده و برای بقیه نمونه‌ها که حاوی کاربید تیتانیوم هستند نحوه انجام محاسبات به شرح زیر است:

محاسبه دانسیته تئوری نمونه ۲:

نمونه ۲ همان طور که در بالا گفته شد حاوی ۹۵ درصد وزنی LZ و ۵ درصد وزنی TiC می‌باشد.

$$V_{LZ} = \frac{95}{6.12} = 15.52 \text{ cm}^3$$

$$V_{TiC} = \frac{5}{4.93} = 1.01 \text{ cm}^3$$

$$\vartheta_{LZ} = 0.94, \quad \vartheta_{TiC} = 0.06$$

$$\rho_2 = 6.12 \times 0.94 + 4.93 \times 0.06 = 6.05 \frac{g}{cm^3}$$

به شیوه مشابه دانسیته نمونه‌های ۲ و ۳ نیز محاسبه می‌شود:

$$\rho_3 = 6.12 \times 0.87 + 4.93 \times 0.12 = 5.91 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho_4 = 6.12 \times 0.82 + 4.93 \times 0.18 = 5.92 \frac{g}{cm^3}$$

۳-۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس

این آزمون برای پودرهای اولیه و نمونه‌های پس از سینترینگ، با دستگاه Bruker مدل D8 ساخت کشور آلمان در دانشگاه سمنان انجام شد.

۳-۳-۳- FESEM / EDAX

پس از ساخت نمونه‌ها با توجه به ضرورت بررسی سطح و مطالعه مورفولوژی سطحی، از سطح نمونه‌ها آنالیز FESEM صورت گرفت. سطح نمونه‌ها با دستگاه اسپاترینگ شرکت پوشش‌های نانو ساختار ساخت ایران پوشش طلا داده شدند. سپس با دستگاه Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV در دانشگاه صنعتی شاهرود تصاویری در بزرگنمایی‌های متفاوت ثبت گردید. همچنین پس از انجام آزمون خوردگی داغ در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که پس از تصویر برداری، آنالیز عنصری نیز روی همه نمونه‌ها انجام شد.

۳-۳-۴- آزمون خوردگی داغ

برای انجام این تست، ابتدا محلولی حاوی Na_2SO_4 ۸۰٪ و V_2O_5 ۲۰٪ در ۱۰۰ ml آب مقطر مخلوط شده و آنقدر با همزن مغناطیسی همزده می‌شود تا محلول فوق اشباع ایجاد شود. قبل از انجام هر کاری ابتدا توزین نمونه‌ها انجام می‌شود. نمونه‌ها روی هات پلیت^۱ تا دمای 150°C داغ می‌شوند و محلول فوق، روی نمونه‌ها اسپری می‌شود. آنقدر محلول روی نمونه‌ها اسپری می‌شود که حدود 0.05 gr نمک روی نمونه‌ها نشاندۀ شود. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۰ ساعت در دمای 900°C در کوره قرار گرفته و اجازه می‌دهیم در کوره سرد شده و مجدداً توزین می‌شوند.

¹ Hot plate

فصل چہارم: بحث و نتیجہ

۴-۱- نتایج آزمون دانسیته

جدول ۱-۰۰- وزن خشک، وزن غوطه وری، وزن اشباع و دانسیته نمونه ها

شماره نمونه	وزن خشک	وزن غوطه وری	وزن اشباع	دانسیته
۱	1.2330	1.0144	1.3180	5.630
۲	1.3130	1.0950	1.3132	6.012
۳	3.0210	2.4925	3.0240	5.848
۴	3.6777	3.0499	3.6881	5.706

۴-۲- محاسبه درصد تخلخل ظاهری:

با استفاده از فرمول ۳-۳ درصد تخلخل ظاهری برای نمونه ها محاسبه و در جدول ۲-۰۰ ارائه شده است.

جدول ۲-۰۰- درصد تخلخل ظاهری نمونه ها

شماره نمونه	درصد تخلخل ظاهری	دانسیته عملی	دانسیته تئوری
1	۲/۷۹۹۷	۵/۶۳۰	۶/۱۲
2	۰/۰۹۱۶	۶/۰۱۲	۶/۰۵
3	۰/۵۶۴۴	۵/۸۴۸	۵/۹۱
4	۱/۶۲۹۵	۵/۷۰۶	۵/۹۲

۴-۳- محاسبه دانسیته نسبی نمونه ها:

برای محاسبه دانسیته نسبی نمونه ها از فرمول زیر استفاده شد.

(۱-۰۰)

D : دانسیته محاسبه شده از قانون مخلوط ها

D_a : دانسیته ظاهری

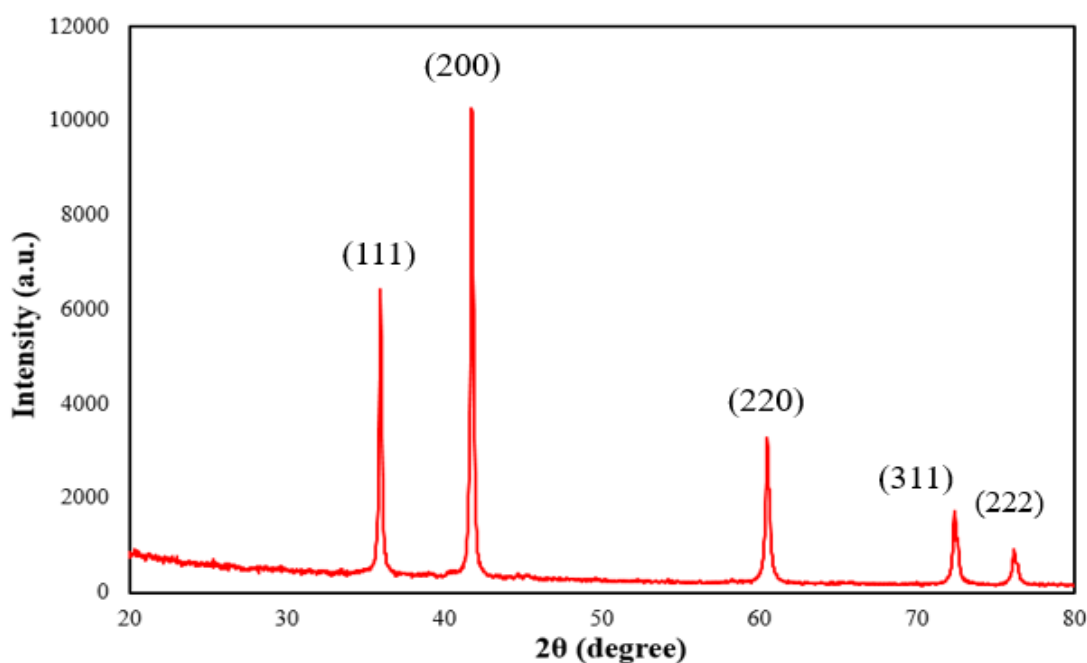
جدول ۳-۰- محاسبه دانسیته نسبی

شماره نمونه	دانسیته نسبی (D_r)
1	۰/۹۱۹۹
2	۰/۹۹۳۷
3	۰/۹۸۷۸
4	۰/۹۶۵۴

بر اساس نتایج آزمون دانسیته، نمونه ۲ بیشترین دانسیته و کمترین میزان تخلخل را دارا می باشد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دانسیته، تخلخل کاهش می یابد؛ نمونه ۱، ۴، ۳ و ۲ به ترتیب کمترین دانسیته و بیشترین تخلخل را دارند.

۴-۴- نتایج XRD نمونه ها پیش از آزمون خوردگی داغ

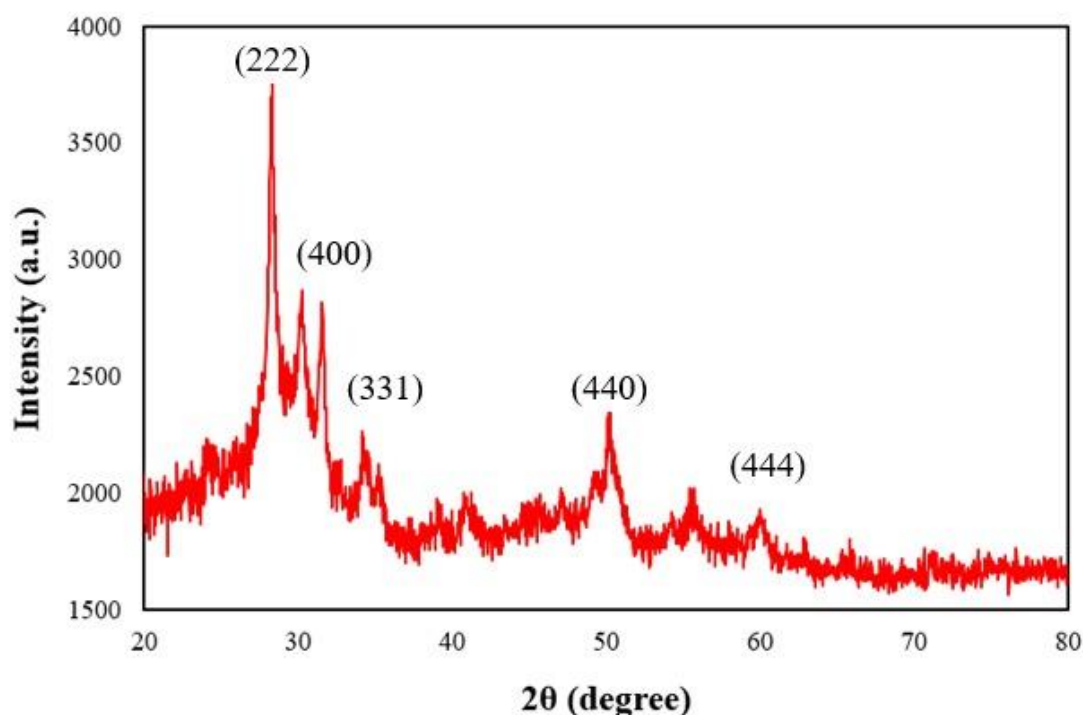
شکل ۱-۰ نمودار XRD پودر کاربید تیتانیوم را نشان می دهد.



شکل ۱-۰- نمودار XRD پودر TiC.

پیک های نشان داده شده در زوایای ۳۶، ۴۲، ۶۰، ۷۳ و ۷۶ درجه مربوط به تیتانیوم کاربید هستند که نشان دهنده خلوص بالای پودر TiC است.

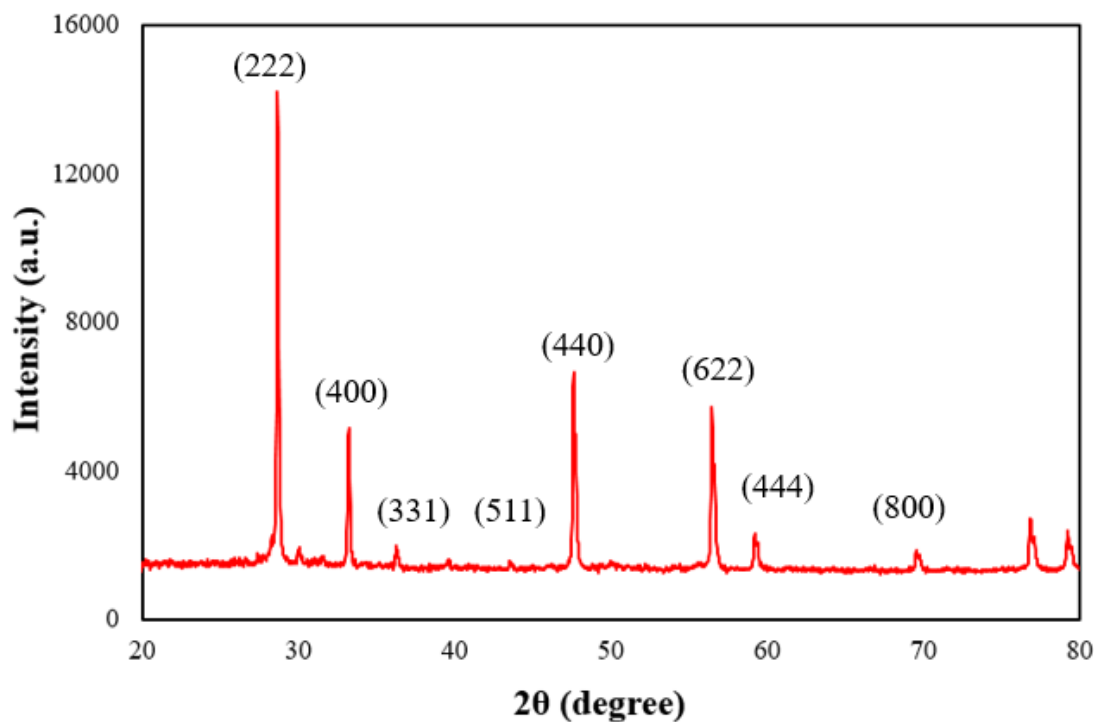
نتایج آزمون پراش اشعه X از نمونه ها بعد از فرایند آسیاب کاری و بعد از تف جوشی قوس پلاسمایی در شکل ۱-۰ ارائه شده است. بعد از فرایند آسیاب کاری عمده فازهای آشکار شده در ترکیب پودر حاوی ZrO_2 و La_2O_3 می باشد و با توجه به آلیاژ سازی مکانیکی صورت گرفته در حین فرایند آسیا کاری پیک‌های ضعیفی از فاز لانتانیوم زیرکونات با شدت کم نیز مشاهده می شود. در صورت انجام فرایند کلسیناسیون با توجه به هسته گذاری فاز LZ نفوذ اتمی لانتانیوم و زیرکونیوم در دمای بالا تکمیل و درصد فاز LZ در نمونه ها تکمیل می گردد. بررسی نتایج آزمون پراش X نمونه ها بعد از SPS نشان دهنده تکمیل فرایند سنتز می باشد به نحوی که عمده فازهای شکل گرفته در ترکیب نهایی شامل LZ به همراه مقادیر باقی مانده از ZrO_2 و La_2O_3 می باشد. با توجه به اینکه فرایند تف جوشی نمونه ها با استفاده از روش پلاسمای جرقه ای در دو مرحله انجام شده است، فاز LZ در مرحله اول گرمایش در دمای $1150^\circ C$ شکل گرفته است.



شکل ۲-۰- نمودار XRD پودر لانتانیوم زیرکونات قبل از SPS.

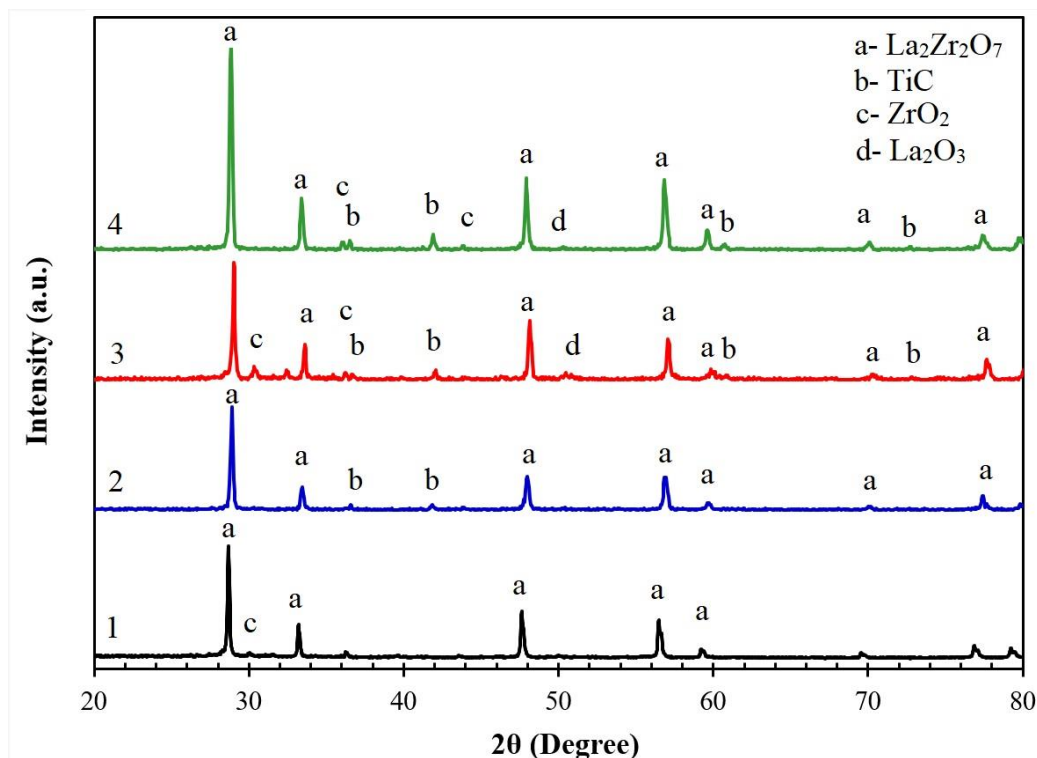
پیک‌های مشخص شده در زوایای 30° ، 35° ، 50° و 60° درجه نشان دهنده اکسید زیرکونیوم است و پیک‌های مشخص شده در زوایای 28° ، 33° ، 48° ، 57° ، 70° ، 77° و 79° درجه نشان دهنده لانتانیوم زیرکونات است. همانطور که در شکل ۳-۰ دیده می‌شود در مقایسه با شکل ۲-۰ شدت پیک‌های

زیرکونیوم اکسید پس از SPS کاهش پیدا کرده است و این یعنی عمده فازهای نمونه لانتانیوم زیرکونات است.



شکل ۳-۰- نمودار XRD لانتانیوم زیرکونات بعد از SPS.

شکل ۴-۰ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس را برای نمونه LZ و نمونه های کامپوزیتی LZ-TiC نشان می دهد. در همه نمونه ها فرایند کلسیناسیون در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد منجر به شکل گیری فاز LZ به عنوان فاز اصلی زمینه شده است. علاوه بر فاز LZ در نمونه ۱ فازهای مربوط اکسید زیرکونیوم و اکسید لانتانیوم نیز با شدت کم مشاهده می شوند. در نمونه های ۲ تا ۴ پیک مربوط به TiC نیز قابل مشاهده است. که با افزایش درصد آن در نمونه ۳ ماکزیمم شدت پیک را ایجاد کرده است. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس تایید کننده شکل گیری فاز پیروکسر LZ در حین فرایند تف جوشی نمونه ها می باشد.

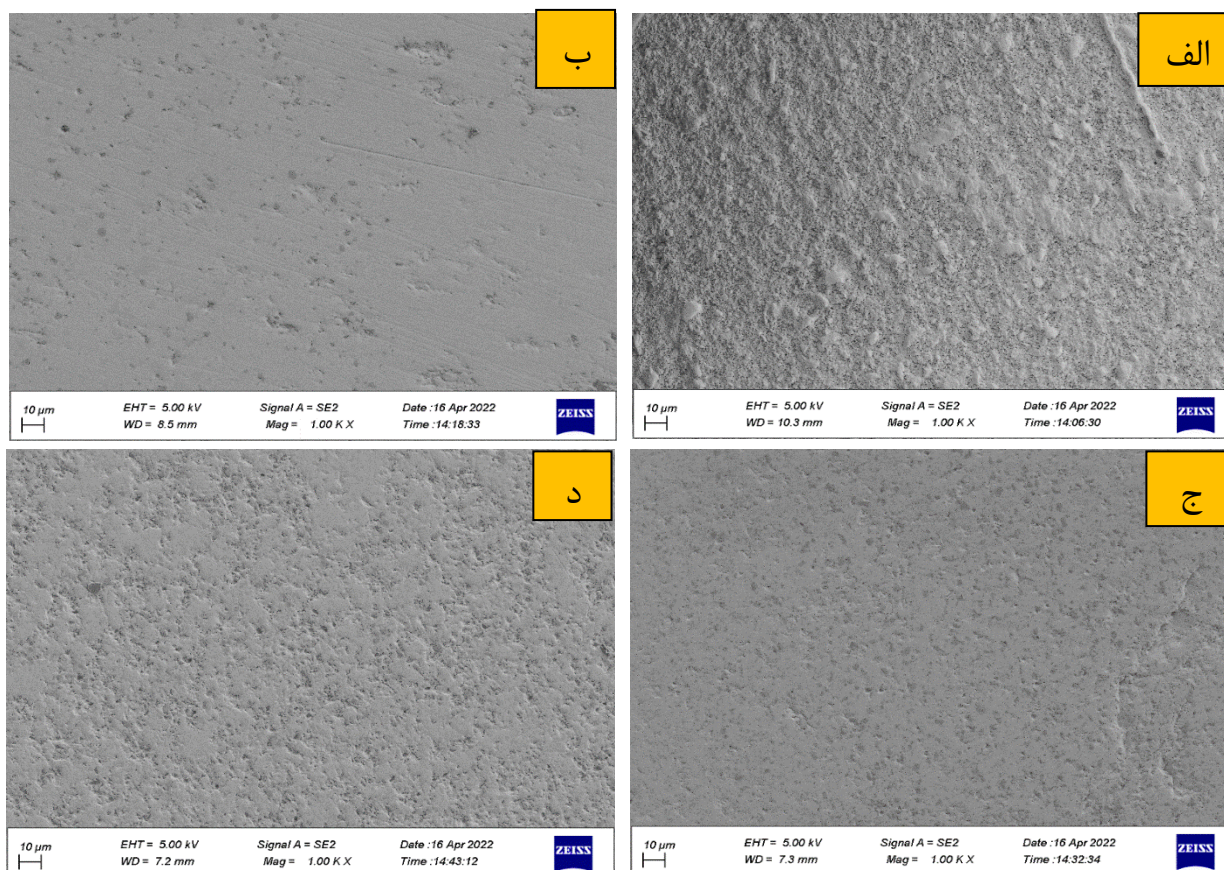


شکل ۴-۰- نمودار XRD نمونه های ۱ تا ۴ قبل از انجام آزمون خوردگی داغ.

۴-۵- نتایج FESEM پیش از آزمون خوردگی داغ

شکل ۵-۰ و شکل ۶-۰ به ترتیب تصاویر FESEM نمونه های ۱ تا ۴ را در بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ نشان می دهند. مشاهده مورفولوژی سطح نمونه های LZ در شکل ۵-۰ و شکل ۶-۰ الف بیانگر ذوب نسبی ذرات در فرایند تف جوشی می باشد به نحوی که در بزرگنمایی بالاتر مواردی از تخلخل های ریز در سطح نمونه ها مشاهده می شود. برای نمونه های کامپوزیتی توزیع مناسبی از ذرات TiC در ساختار نمونه مشاهده می شود. متوسط اندازه این ذرات ۲ میکرومتر است که با توجه به گزارشات ارائه شده در مورد ذرات ترمیم کننده پوشش های TBC این اندازه از ذرات خیلی برای نقش ترمیم کنندگی پوشش های TBC موثر نمی باشند. بر اساس گزارشات ارائه شده توسط وانگ و اواینگ [۵] و [۷]، بهترین نقش ترمیم کنندگی برای ذرات TiC زمانی ایجاد می شود که اندازه این ذرات به صورت زیر میکرون^۱ باشند.

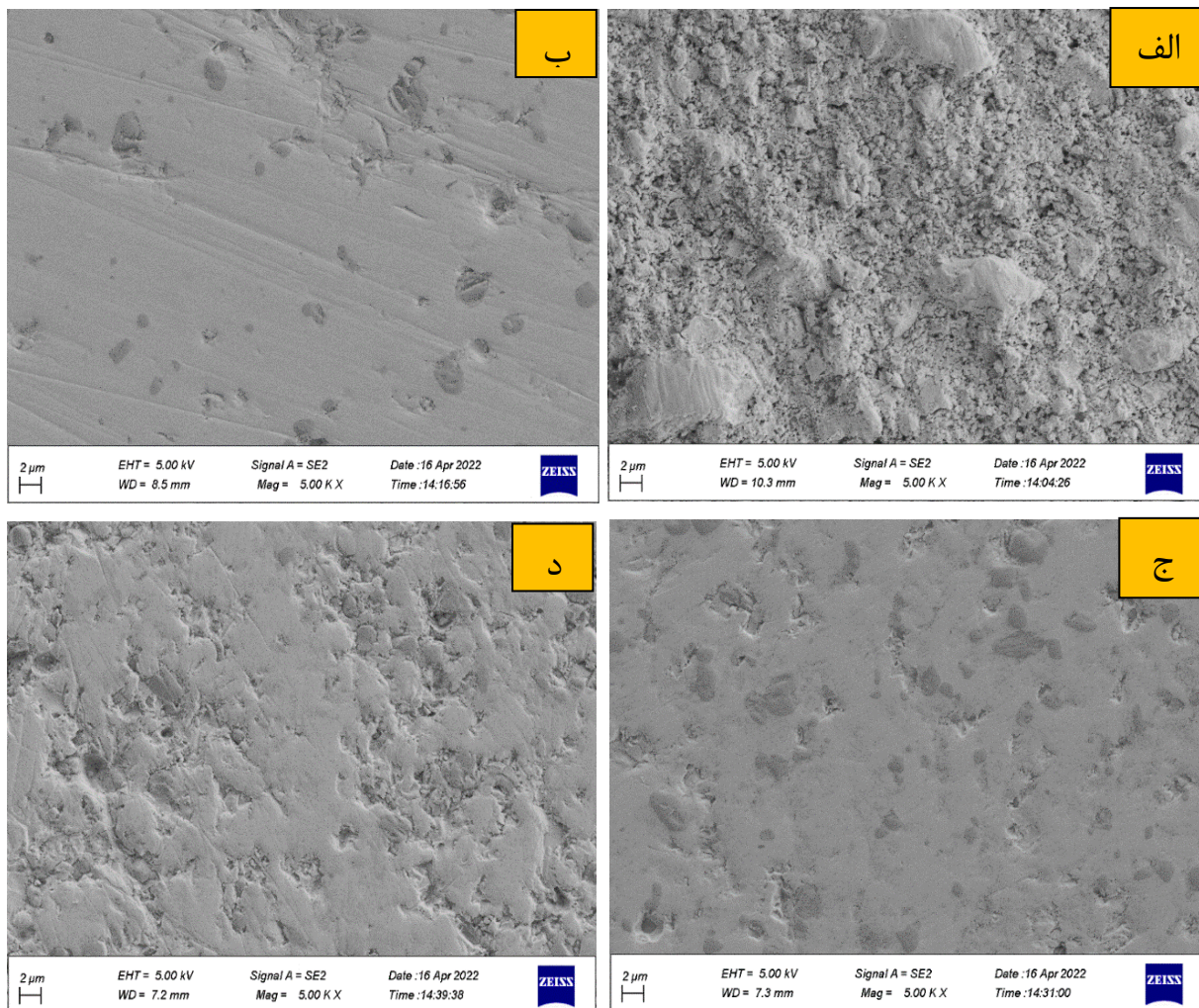
^۱-Submicron



شکل ۵-۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در بزرگنمایی ۱۰۰۰

الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، ج) نمونه ۳ و د) نمونه ۴.

بررسی ریز ساختار مورفولوژی سطح نمونه های کامپوزیتی بیانگر فصل مشترک مناسب و نفوذی بین ذرات TiC و فاز زمینه LZ می باشد. چنانچه ذرات ترمیم کننده دارای اندازه و توزیع مناسب در ساختار باشند در دمای بالا و زمانی که نمونه تحت تاثیر اکسیداسیون قرار می گیرد این ذرات با اکسید شدن و منبسط شدن می توانند فضای متخلخل و یا ترک های در حال رشد در نمونه را متوقف و طول عمر نمونه ها را در کاربردهای دما بالا بهبود دهند.

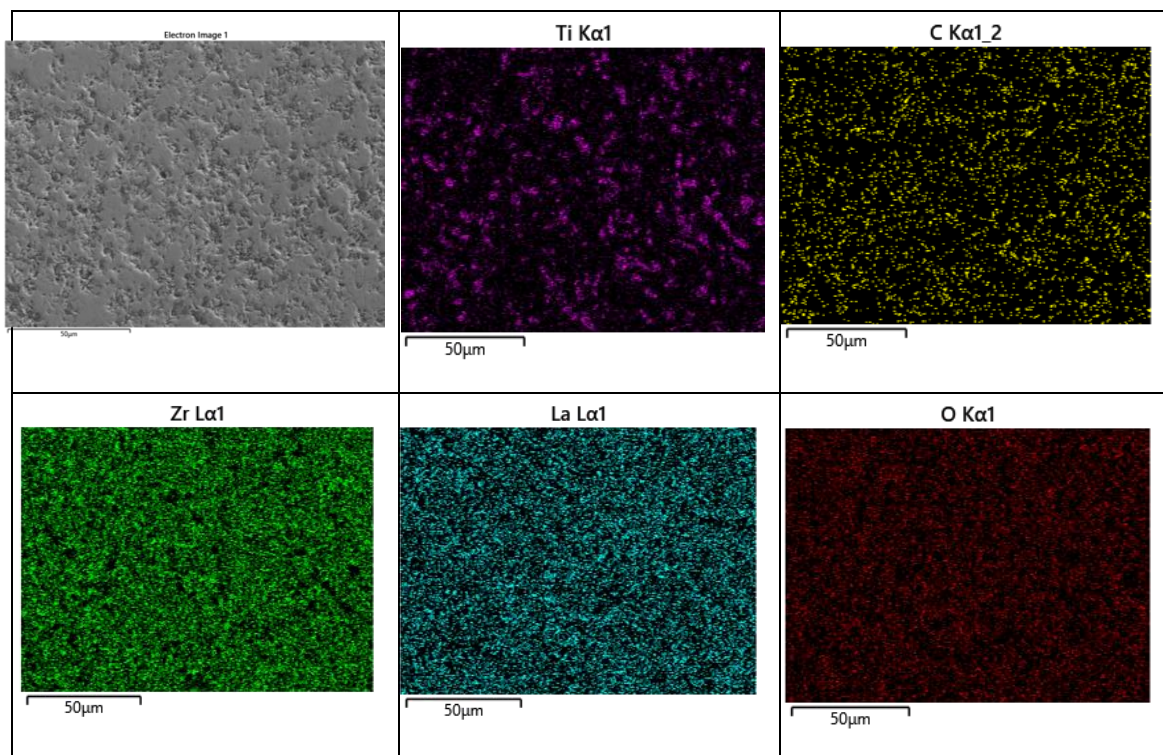


شکل ۶-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در بزرگنمایی ۵۰۰۰

(الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲، (ج) نمونه ۳ و (د) نمونه ۴.

طبق تصاویر FESEM نمونه ۱ بیشترین تخلخل و نمونه ۲ کمترین میزان تخلخل را نشان می‌دهند؛ که این تصاویر منطبق با نتایج آزمون دانسیته هستند و با افزایش تخلخل شاهد کاهش دانسیته نمونه‌ها هستیم. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه ۱، ۴، ۳ و ۲ به ترتیب بیشترین تخلخل را دارند.

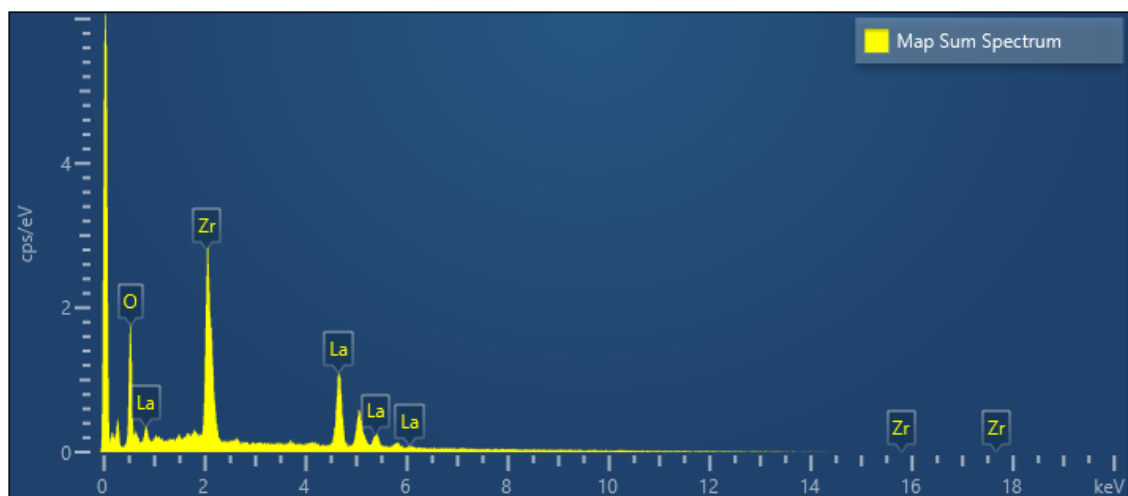
نمونه ای از آنالیز عنصری نمونه ۴ (کامپوزیت LZ-15 wt.%TiC) در شکل ۷-۰ ارائه شده است. توزیع مناسب ذرات TiC به همراه توزیعی همگن از عناصر زمینه زیرکونیوم و لانتانیم در آنالیز عنصری مشهود است.



شکل ۷-۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۴.

۴-۶- نتایج EDAX نمونه ها پیش از آزمون خوردگی داغ

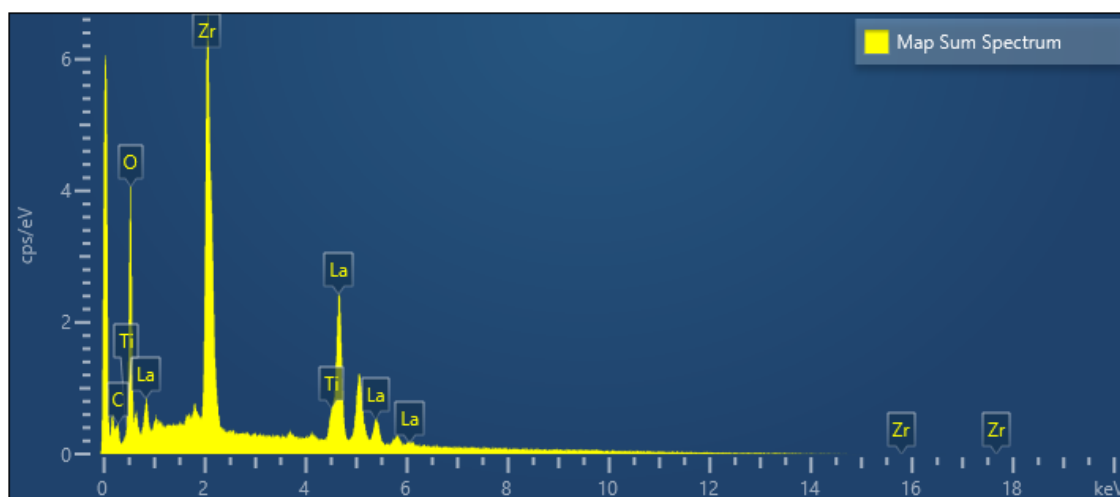
نمودار توزیع سطحی عناصر در آنالیز طیف سنجی انرژی اشعه X برای نمونه های ۱ تا ۴ در شکل ۸-۰ تا شکل ۱۱-۰ ارائه شده است. نتایج مربوط به درصد اتمی و وزنی بدست آمده در این آنالیز در جدول ۴-۴ تا جدول ۴-۷ بیانگر ترکیب حصول ترکیب شیمیایی مورد انتظار بر اساس ترکیب شیمیایی انتخابی اولیه می باشد.



شکل ۸-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱.

جدول ۴-۴- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱

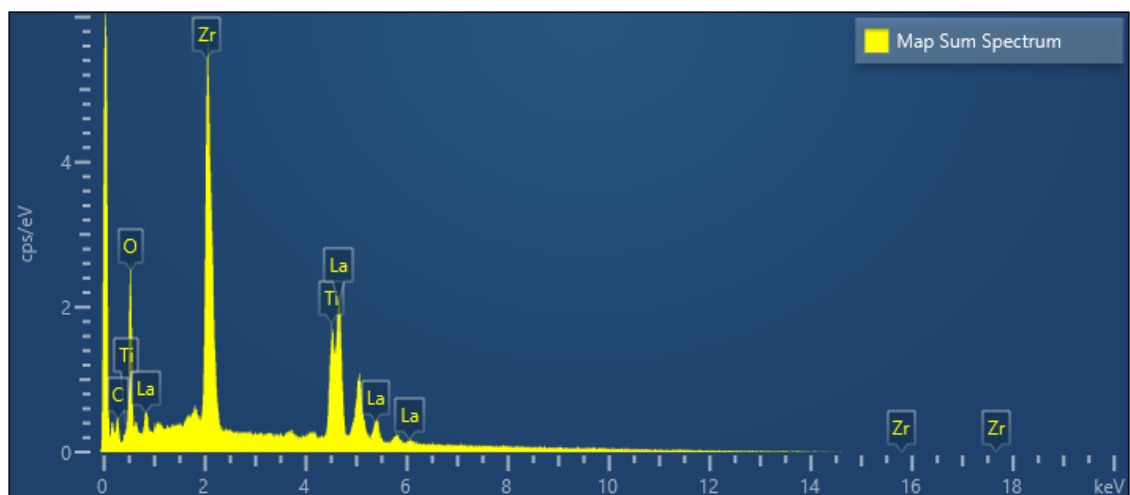
Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	27.51	0.44	72.77
Zr	L series	32.34	0.45	15.00
La	L series	40.15	0.48	12.23
Total		100.00		100.00



شکل ۹-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲.

جدول ۵-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲

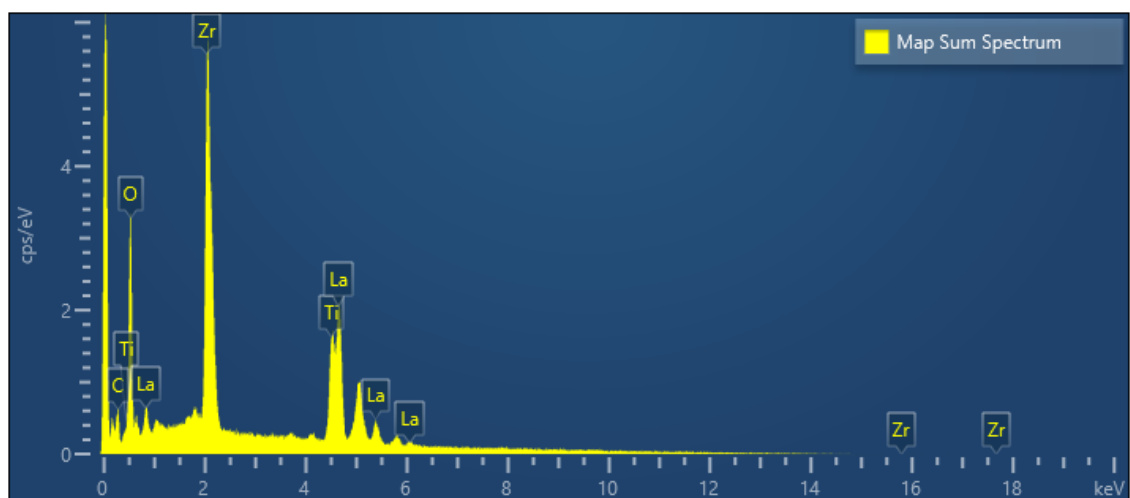
Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	27.95	0.33	66.75
Zr	L series	30.94	0.32	12.96
La	L series	36.04	0.36	9.91
Ti	K series	2.42	0.14	1.93
C	K series	2.66	0.40	8.46
Total		100.00		100.00



شکل ۱۰-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳.

جدول ۶-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	23.05	0.36	55.13
Ti	K series	8.84	0.19	7.07
Zr	L series	28.79	0.34	12.08
La	L series	34.21	0.39	9.42
C	K series	5.11	0.40	16.30
Total		100.00		100.00



شکل ۱۱-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴.

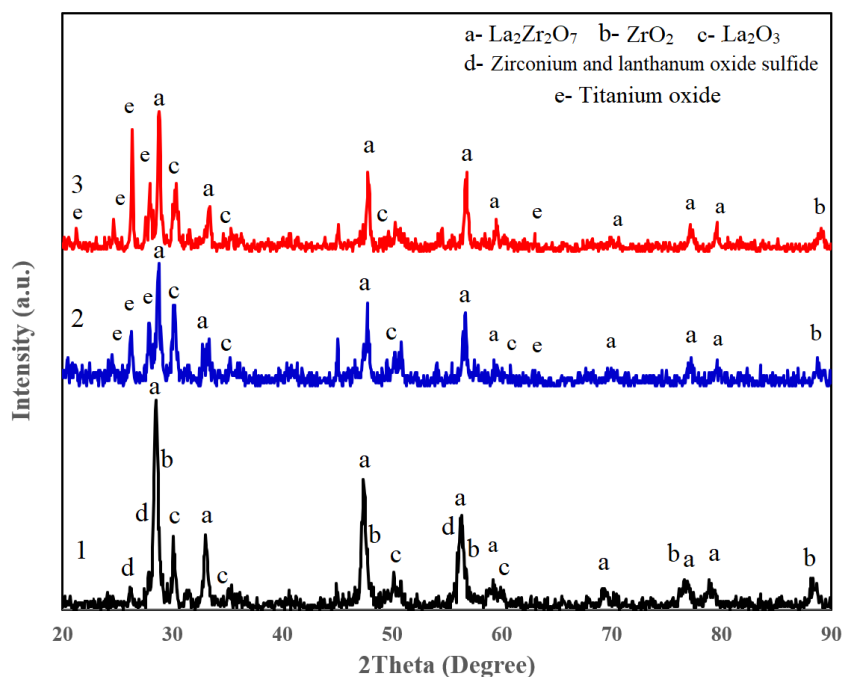
جدول ۷-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	27.11	0.36	58.48
Ti	K series	8.31	0.17	5.99
Zr	L series	27.27	0.31	10.32
La	L series	31.23	0.37	7.76
C	K series	6.08	0.40	17.46
Total		100.00		100.00

۷-۴- نتایج XRD نمونه ها پس از آزمون خوردگی داغ

شکل ۱۲-۰ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه های ۱ تا ۴ را بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در دمای °C ۹۰۰ نشان می دهد. برای نمونه ۱ (LZ)، بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ، فازهایی حاوی محصولات خوردگی سولفید دار با شدت پیک خیلی ضعیف شکل می گیرند. شکل گیری این محصولات ناشی از واکنش بین گوگرد و اجزای موجود در نمونه می باشد. سایر ترکیبات حاوی لانتانیم، زیرکونیوم، وانادیوم و سدیم نیز در بررسی نتایج توسط نرم افزار مشخص شد که به علت کم بودن شدت پیک ها در شکل مشخص نشده اند.

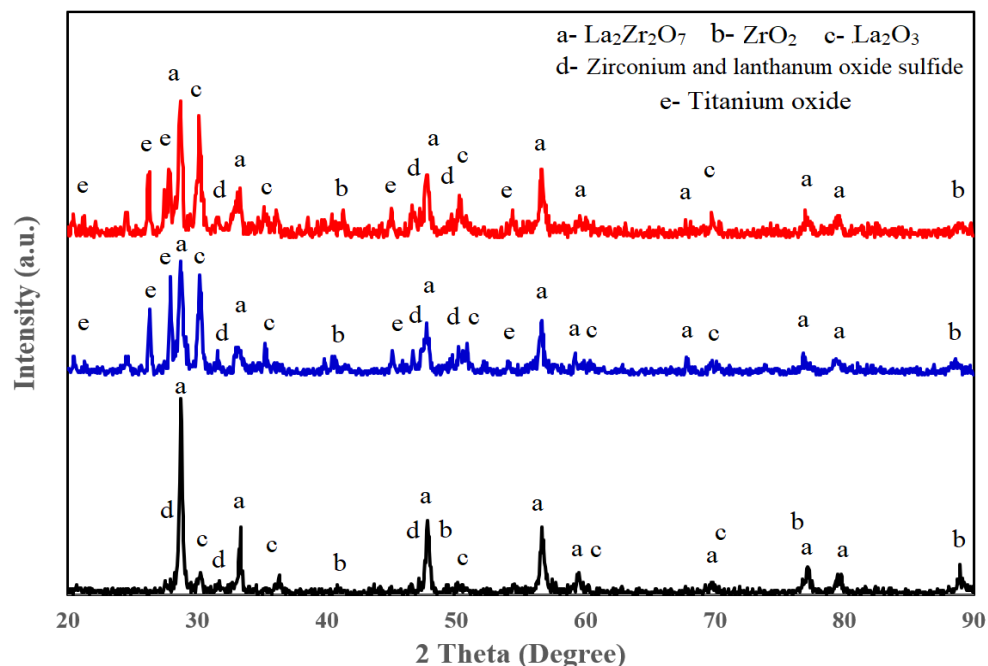
بررسی نتایج XRD برای نمونه های کامپوزیتی ۲، ۳ و ۴ نیز بیانگر وجود ترکیبات ناشی از خوردگی داغ در حضور نمک های مذاب سولفات سدیم و اکسید وانادیوم می باشد. علاوه بر این ذرات ترمیم کننده TiC نیز در اثر واکنش در دمای بالا اکسید شده و پیک مربوط به اکسید تیتانیوم در نتایج پراش ظاهر شده است. شدت پیک اکسید تیتانیوم در نمونه های ۲ و ۳ افزایش یافته است که این موضوع به علت بیشتر بودن درصد TiC در این نمونه ها می باشد.



شکل ۱۲-۰- نمودار XRD نمونه‌های ۲، ۱ و ۳ پس از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در دمای 900°C و در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$.

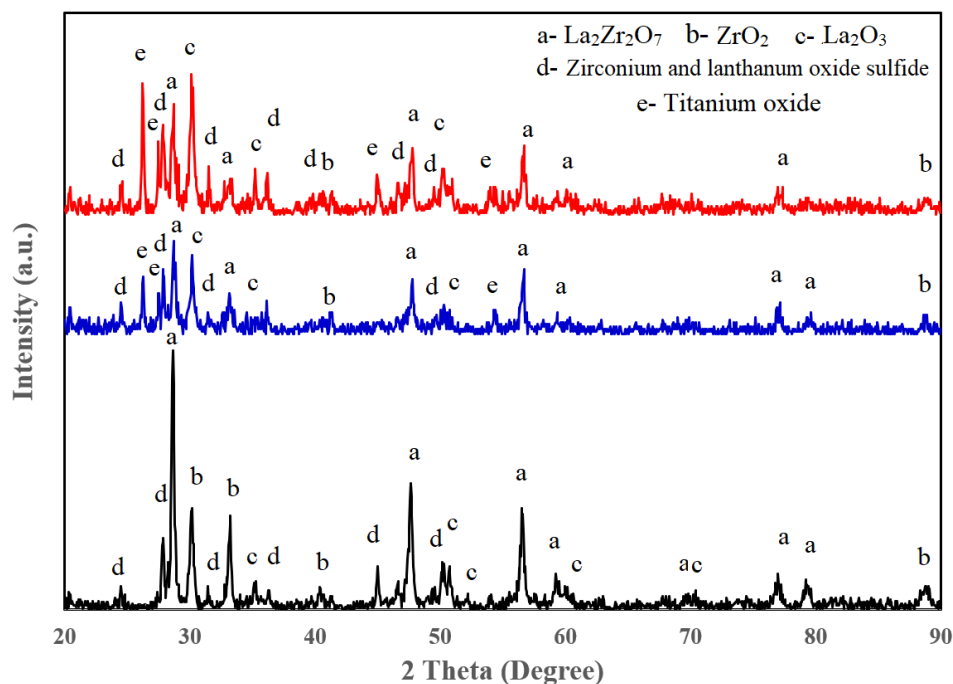
بررسی نتایج آنالیز توسط نرم افزار فازهای سولفیدی حاوی تیتانیوم و عناصر موجود در زمینه را نیز آشکار نمود که به علت کم بودن شدت پیک‌ها و عدم وجود پیک شاخص در نمودار ارائه نشده است. می توان نتیجه گرفت در دمای بالا نفوذ عنصر گوگرد به درون نمونه ها و واکنش آن با تیتانیوم و سایر اجزای موجود در زمینه منجر به پدیده سولفیداسیون می شود.

نتایج مربوط به آنالیز فازی نمونه های ۱ تا ۴ بعد از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۱۳-۰ ارائه شده است. مشخص است بعد از گذشت ۴۰ ساعت از خوردگی داغ در نمونه های کامپوزیتی پیک‌های بیشتری ظاهر می شود که این پیک‌ها مربوط به شکل گیری فازهای پیچیده ای شامل سدیم، گوگرد، وانادیوم و عناصر موجود در نمونه ها می باشد. شدت پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیوم و محصولات خوردگی افزایش یافته است. علاوه بر این افزایش شدت پیک‌های مربوط به اکسید لانتانیوم می تواند بیانگر واکنش اجزای خورنده با ترکیب LZ و خروج اکسید لانتانیوم از ساختار پیروکلر باشد.



شکل ۱۳-۰- نمودار XRD نمونه های ۲، ۱ و ۳ پس از ۴۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C و در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$.

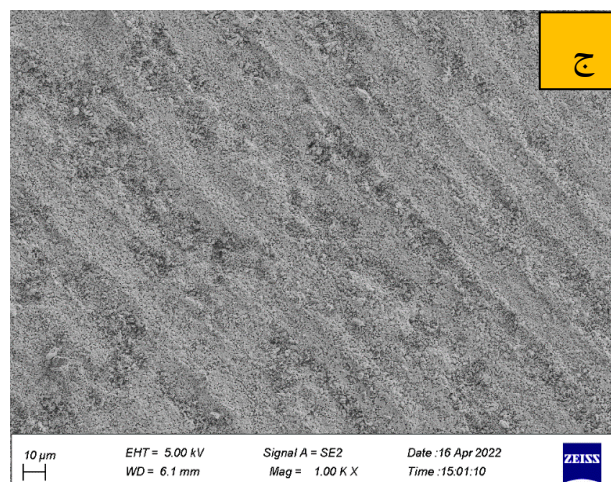
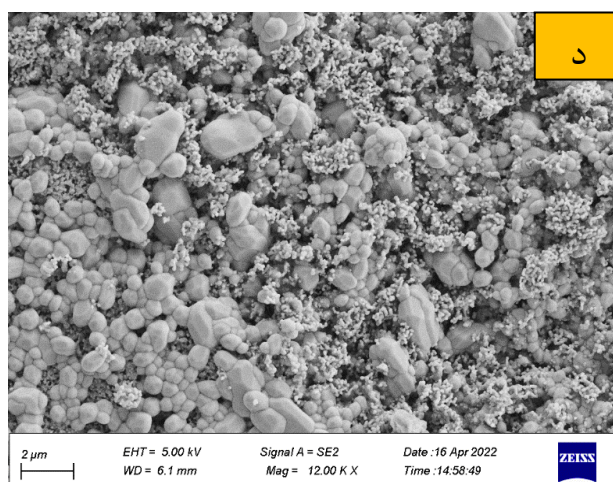
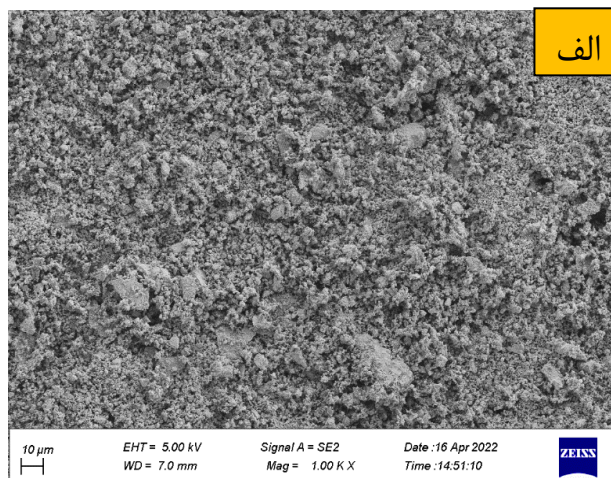
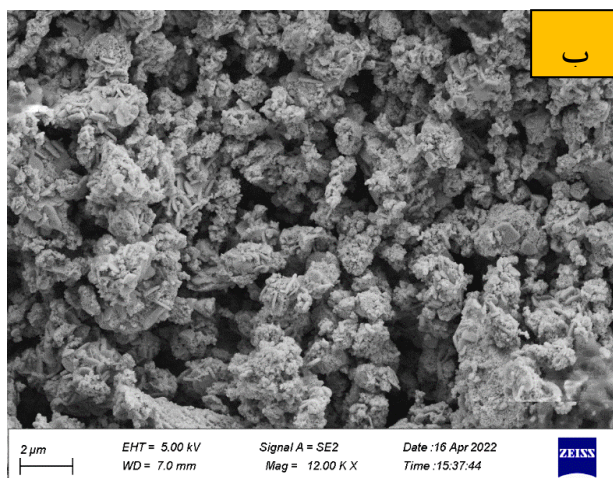
شکل ۱۴-۰ نتایج آنالیز فازی نمونه های ۱ تا ۴ را بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C و در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ نشان می دهد. کاهش شدت پیک مربوط به لانتانیوم زیرکونات (LZ) به همراه افزایش شدت پیک های اکسید تیتانیوم، و ترکیبات حاوی سدیم، گوگرد و وانادیوم در این نمونه ها بیانگر شرایط شدید وقوع خوردگی داغ می باشد. پیک های شناسایی نشده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های ۲ و ۳ مربوط به محصولات خوردگی با ترکیب شیمیایی پیچیده می باشند، این ترکیبات حاوی عناصر سدیم، گوگرد، وانادیوم به همراه عناصر موجود در نمونه می باشند.



شکل ۱۴-۰- نمودار XRD نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پس از ۸۰ ساعت خوردگی داغ.

۸-۴- نتایج FESEM نمونه‌ها پس از آزمون خوردگی داغ

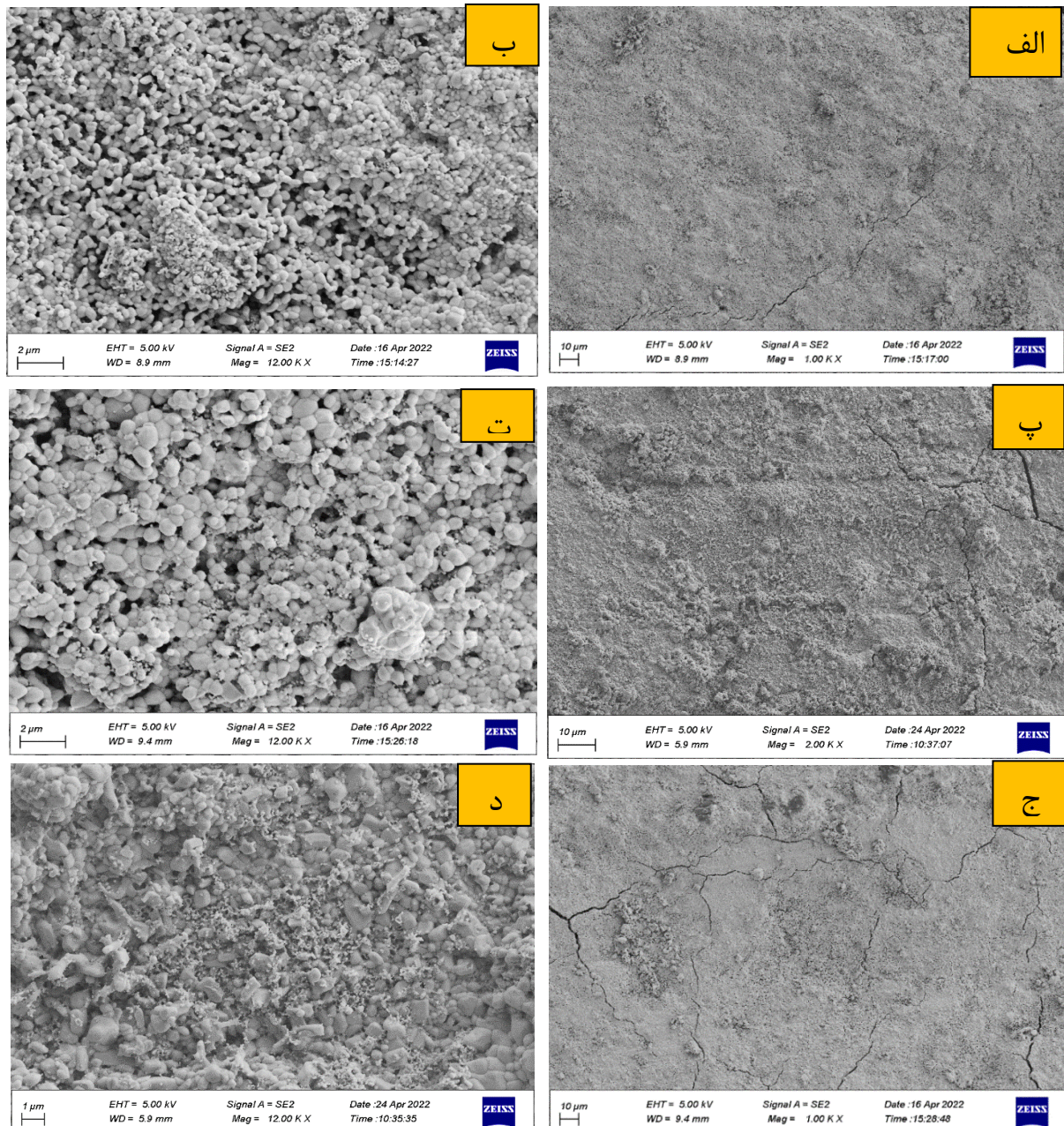
شکل ۰- تصاویر FESEM نمونه‌های ۱ را در دو بزرگنمایی متفاوت و پس از انجام آزمون خوردگی داغ، در ۲۰ ساعت و ۸۰ ساعت نشان می‌دهد. مقایسه مورفولوژی پوشش بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ با مورفولوژی نمونه‌های اولیه تغییرات شاخصی را بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ نشان نمی‌دهد. پدیده پوسته شدن نمونه بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ در تصویر با بزرگنمایی پایین مشهود است. این پدیده به خاطر واکنش اجزای خورنده با عناصر موجود در نمونه اتفاق می‌افتد. طی این واکنش‌ها محصولات خوردگی با حجم زیاد در سطح نمونه شکل می‌گیرد و افزایش حجم منجر به ایجاد تنش‌های اضافی در سطح و نهایتاً جدا شدن لایه‌های سطحی می‌شود.



شکل ۱۵-۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۱ پس از انجام آزمون خوردگی داغ به مدت
الف و ب) ۲۰ ساعت، ج و د) ۸۰ ساعت در دو بزرگنمایی متفاوت.

بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۱۴-۴-ج به نظر می رسد از میزان زبری سطح نمونه ۱ کاسته شده است و تغییراتی در مورفولوژی سطح ایجاد شده است. بررسی مورفولوژی در بزرگنمایی بالاتر در شکل ۱۴-۴-د بیانگر تغییر در مورفولوژی سطح بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ نمونه ها می باشد. همانطور که مشخص است سطح حاوی دو نوع مورفولوژی کاملاً متفاوت نسبت به نمونه اولیه و حتی نمونه ۲۰ ساعت خوردگی داغ می باشد. یک مورفولوژی با دانه بندی هم محور شبیه به گل کلم و یک مورفولوژی با ساختار زنجیره ای و ریز دانه تر در سطح نمونه شکل گرفته است. مقایسه این نتایج با الگوی پراش اشعه ایکس تایید کننده شکل گیری محصولات خوردگی و فازهای اکسید لانتانیم و

اکسید زیرکونیوم به خاطر غیر پایدار شدن ساختار لانتانیوم زیرکونات در حین آزمون خوردگی داغ می باشد. بررسی تغییرات مورفولوژی در بزرگنمایی بالاتر نیز تایید کننده تغییر مورفولوژی نمونه ها نسبت به نمونه های اولیه می باشد. این تغییرات مورفولوژی ناشی از شکل گیری ترکیبات اکسیدی تیتانیوم، خروج اکسید لانتانیوم از ترکیب LZ و واکنش آن به نمک های مذاب می باشد.



شکل ۱۶-۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۲ پس از انجام آزمون خوردگی داغ بعد از

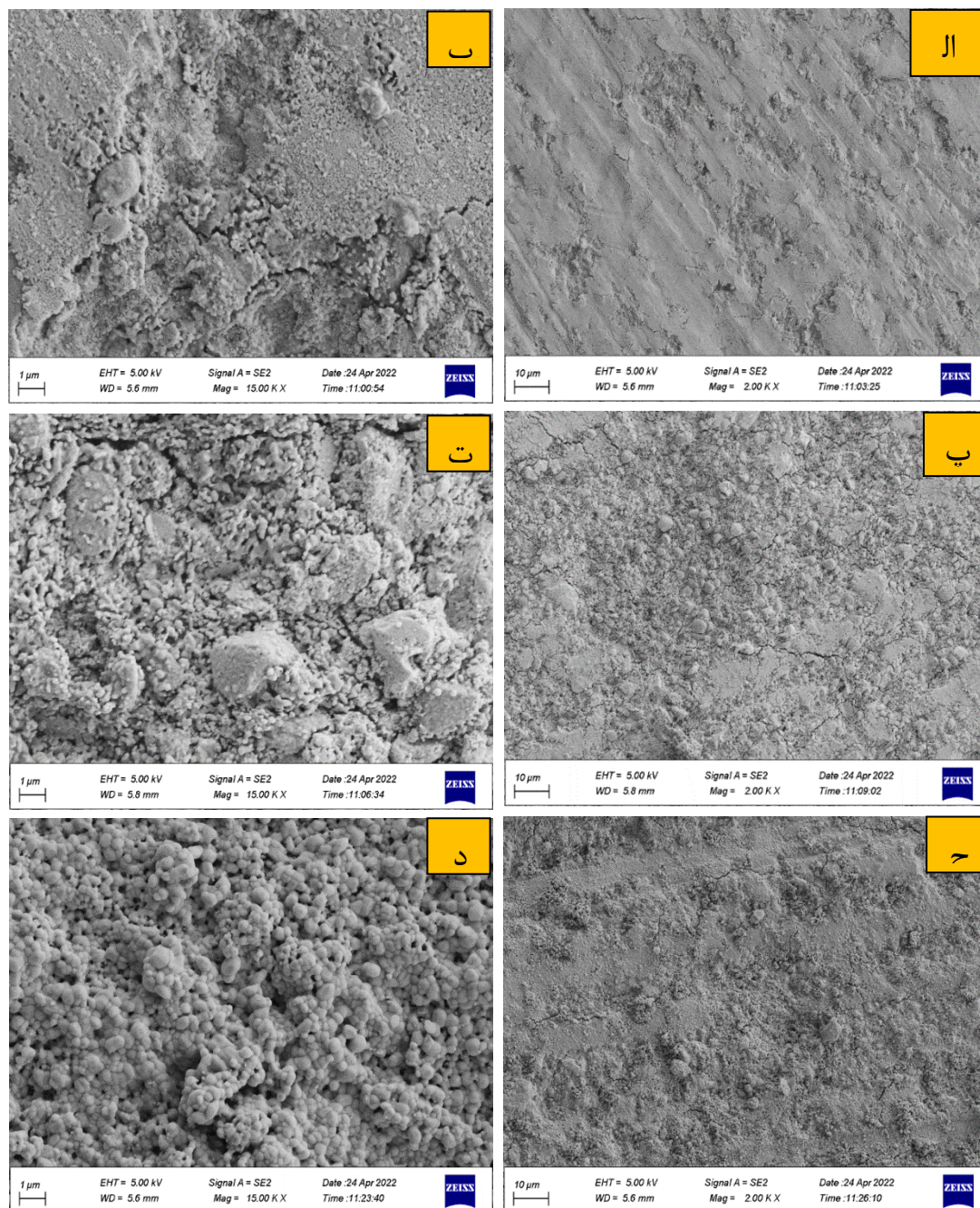
الف و ب) ۲۰ ساعت، پ و ت) ۴۰ ساعت، ج و د) ۸۰ ساعت.

شکل ۰-۱۷ تصاویر FESEM نمونه های کامپوزیتی ۲ را در دو بزرگنمایی متفاوت و پس از انجام آزمون خوردگی داغ، بعد از ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت نشان می دهد. در بزرگنمایی پایین برای نمونه ۲۰ ساعت ترک هایی در سطح قابل مشاهده است که با گذشت زمان خوردگی داغ این ترک ها در ساختار افزایش یافته اند. علت اصلی ایجاد این ترک ها اکسیداسیون TiC و تبدیل آن به فاز TiO_2 می باشد که در اثر افزایش حجم در برخی از نقاط تنش های کششی ایجاد نموده و باعث هسته گذاری و رشد ترک در ساختار می شود. این موضوع را باید با استفاده از وارد کردن ذرات زیر میکرون و نانومتری از TiC به عنوان جزء ترمیمی حل نمود.

بررسی ریز ساختار سطح نمونه ۲ بعد از زمان های مختلف خوردگی داغ نیز بیانگر تغییر مورفولوژی سطح بعد از گذشت زمان می باشد. در این مورد اولاً مورفولوژی نسبت به نمونه اولیه تغییر نموده است و ثانیاً با گذشت زمان اندازه ذرات شکل گرفته در سطح نمونه ها تغییر پیدا کرده است. مقایسه نتایج XRD و نتایج آنالیز SEM در این نمونه ها تایید کننده شکل گیری فازهای جدید می باشد. برای نمونه های کامپوزیتی در کنار شکل گیری محصولات خوردگی حاوی نمک های مذاب و عناصر موجود در نمونه تغییرات فازی ناشی از اکسیداسیون TiC نیز در نمونه ها اتفاق می افتد که منجر به تغییرات شدیدتر در ساختار مورفولوژی سطح می شود.

شکل ۰-۱۶ تغییرات ریز ساختار مورفولوژی سطح نمونه های کامپوزیتی ۳ را بعد از ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت خوردگی داغ نشان می دهد. بررسی ریز ساختار در بزرگنمایی پایین وجود ترک های سطحی در ساختار را بعد از گذشت ۴۰ ساعت خوردگی داغ نشان می دهد. ترک های سطحی نسبت به نمونه های ۲ بیشتر بیشتر شده است که این موضوع به خاطر درصد بالاتر TiC در این نمونه باشد. علاوه بر این پدیده پوسته شدن سطح در تصاویر با بزرگنمایی بالا کاملاً مشهود است که این موضوع به خاطر واکنش اجزای مذاب با عناصر موجود در ترکیب و شکل گیری فازهایی با حجم بیشتر در سطح می باشد. مهمترین مکانیزم تخریب سرامیک های دما بالا پوسته شدن سطح ناشی از شکل گیری فازهای

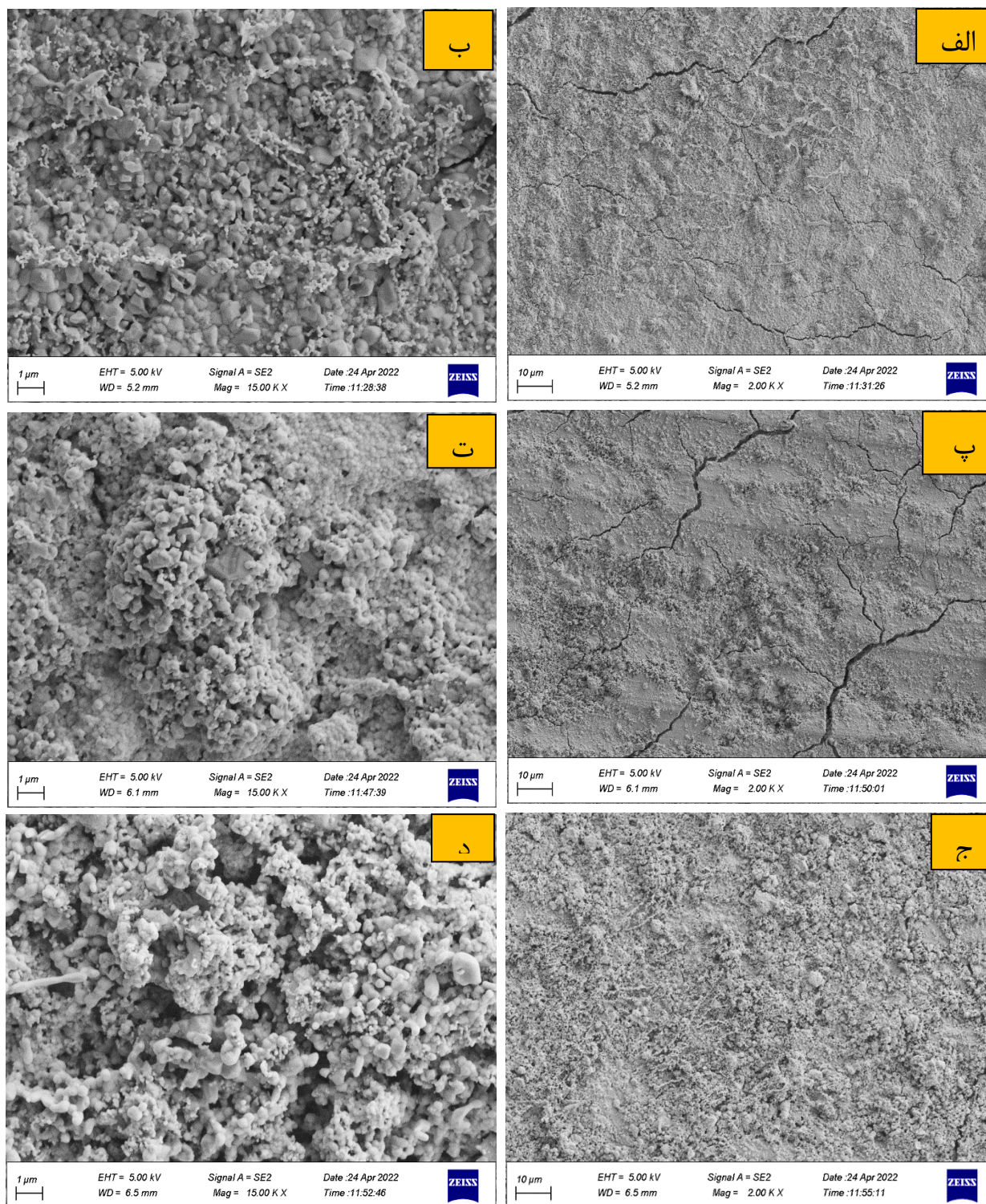
جدید در حین کارکرد می باشد. ماده مورد بررسی در این تحقیق به عنوان سرامیک مقاوم در دمای بالا و سرامیک سد حرارتی به صورت یک لایه محافظ روی اجزای فلزی ایجاد می شود لذا وقوع پدیده پوسته شدن می تواند مستقیماً روی میزان چسبندگی و طول عمر پوشش سرامیکی ایجاد شده روی سطح تاثیر گذار باشد.



شکل ۱۷۱۶-۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۳ پس از انجام آزمون خوردگی داغ در بزرگنمایی ۲۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ الف و ب) ۲۰ ساعت، پ و ت) ۴۰ ساعت، ج و د) ۶۰ ساعت.

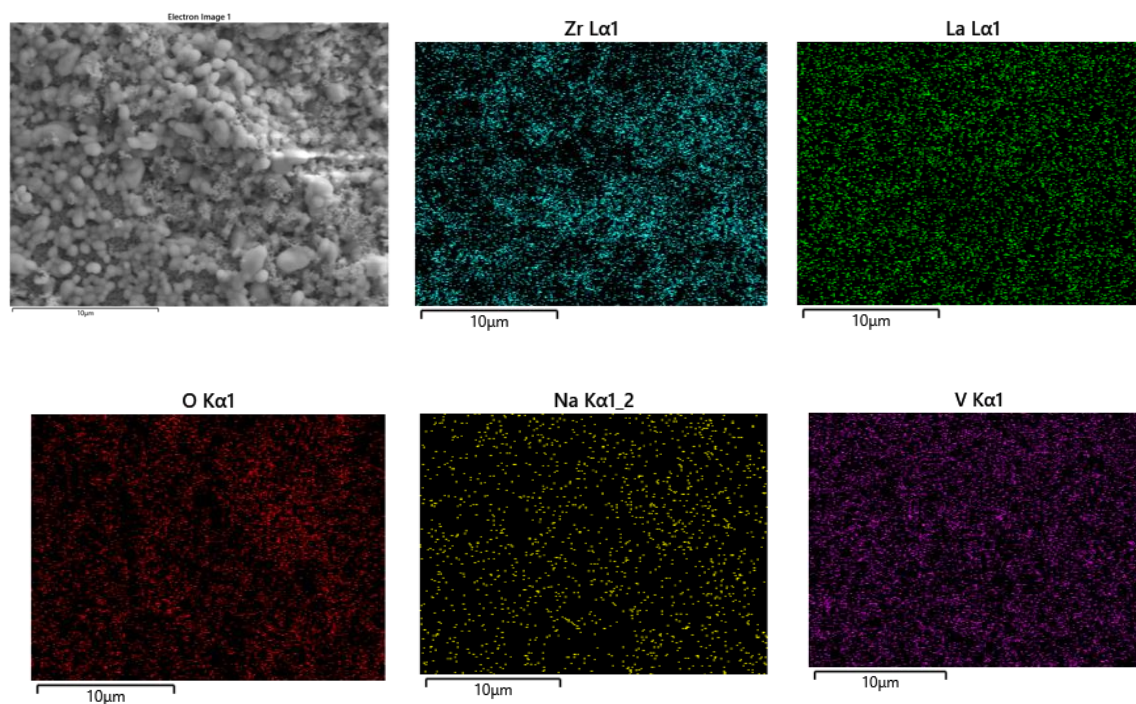
تصاویر ریز ساختار و تغییرات مورفولوژی سطح نمونه های کامپوزیتی ۴ بعد از ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت خوردگی داغ در شکل ۴-۱۸ ارائه شده است. بررسی تصاویر در بزرگنمایی پایین نشان دهنده وجود ترک در نمونه بعد از ۲۰ ساعت خوردگی داغ می باشد. موضوع ترک خوردن نمونه مستقیماً به وجود ذرات درشت TiC در ساختار بر می گردد. به بیان دیگر مقاومت شبکه LZ توانایی تحمل تنش های ناشی از انبساط تغییر TiC به TiO_2 را نداشته و بعد از گذشت زمان کوتاهی از خوردگی داغ این ترک ها در نمونه ها ایجاد شده است. علاوه بر این وجود این تنش ها شرایط پوسته شدن سطحی نمونه ها را تسهیل نموده و نتایج غیر قابل قبولی را در برابر آزمون خوردگی داغ برای این نمونه ها ایجاد می کند. مجدداً در این نمونه ها نیز تغییرات مورفولوژی سطح بعد از خوردگی داغ به وقوع پیوسته است ولی به علت پدیده پوسته ای شدن سطح، این تغییرات نسبت به نمونه شماره ۲ خیلی مشهود نیست. با توجه به مطالعاتی که در زمینه پوشش های خود ترمیم شونده TBC انجام شده است می توان مهمترین عامل ایجاد ترک در ساختار نمونه ها را به وجود ذرات TiC در ابعادی بزرگتر از ابعاد نرمال نسبت داد.

با توجه به نتایج بدست آمده از مطالعات ریز ساختار مورفولوژی سطح می توان گفت نقش ترمیم کننده TiC در این پژوهش با توجه به درشت بودن ذرات TiC به خوبی محقق نشده است هرچند لازم است با انجام مطالعات بیشتر روی ریز ساختار سطح مقطع نمونه ها بعد از خوردگی داغ میزان نفوذ پذیری اجزای یونی موجود در نمک مذاب شکل گیری و تغییرات ضخامت لایه واکنشی در نمونه های کامپوزیتی نیز مورد مطالعه قرار گیرد و سپس در مورد نقش ترمیم کنندگی TiC نتیجه گیری شود. با این حال به نظر می رسد در میان نمونه های کامپوزیتی بهترین نتیجه با توجه به شکل گیری ترک های سطحی و وقوع پدیده پوسته شدن سطح مربوط به نمونه های ۳ می باشد. نتیجه ارائه شده برای ذرات TiC با میانگین ذرات ۲ میکرومتر می باشد و قطعاً با انتخاب ذرات ریز میکرون و ذرات نانو متر نتایج متفاوت و حتی مورد قبولی حاصل خواهد شد.



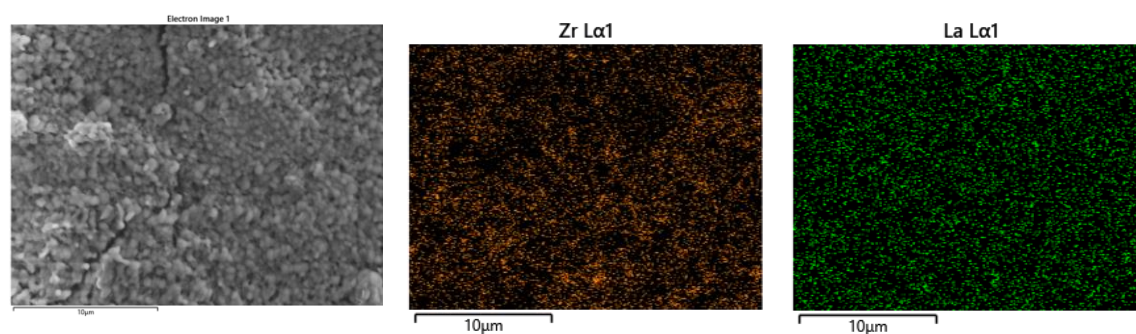
شکل ۱۸-۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه ۴ پس از انجام آزمون خوردگی داغ در بزرگنمایی ۲۰۰۰ و ۱۵۰۰۰
 الف و ب) ۲۰ ساعت، پ و ت) ۴۰ ساعت، ج و د) ۸۰ ساعت.

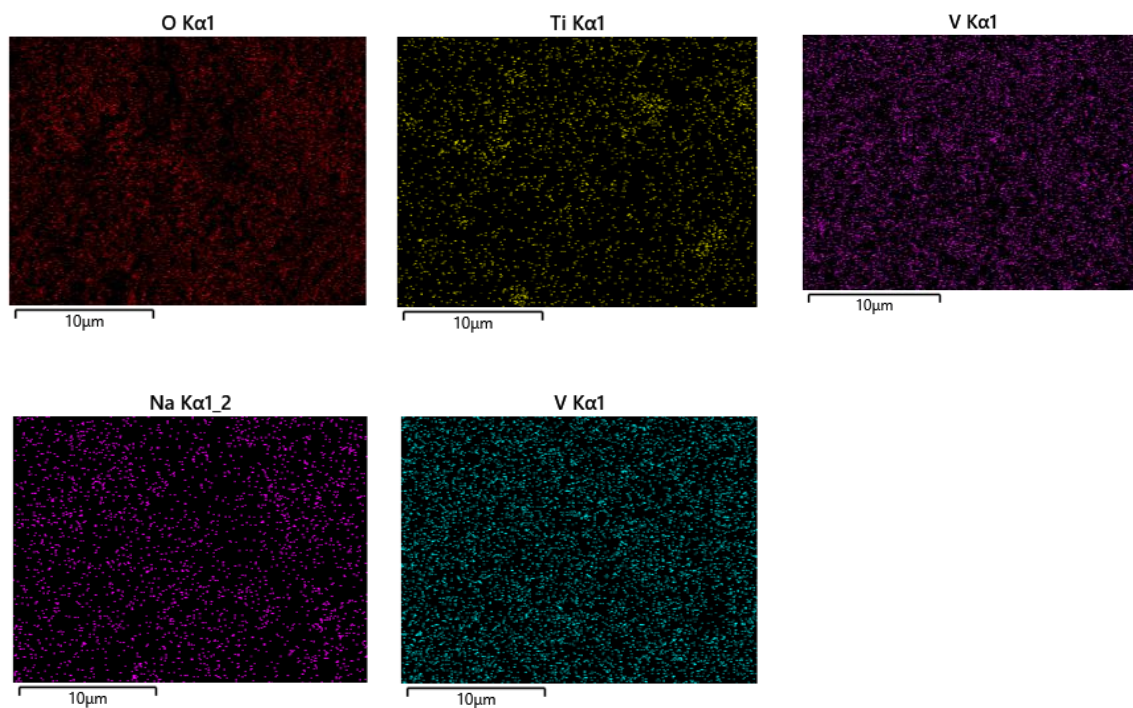
نتایج آنالیز عنصری نمونه های ۱ تا ۴ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در شکل های ۱۹-۴ تا ۲۲-۴ ارائه شده است. نتایج مربوط به توزیع عناصر وانادیوم و سدیم، در نمونه ۱ تایید کننده واکنش اجزای یونی موجود در نمک مذاب با لانتانیوم و زیرکونیوم موجود در سرامیک می باشد.



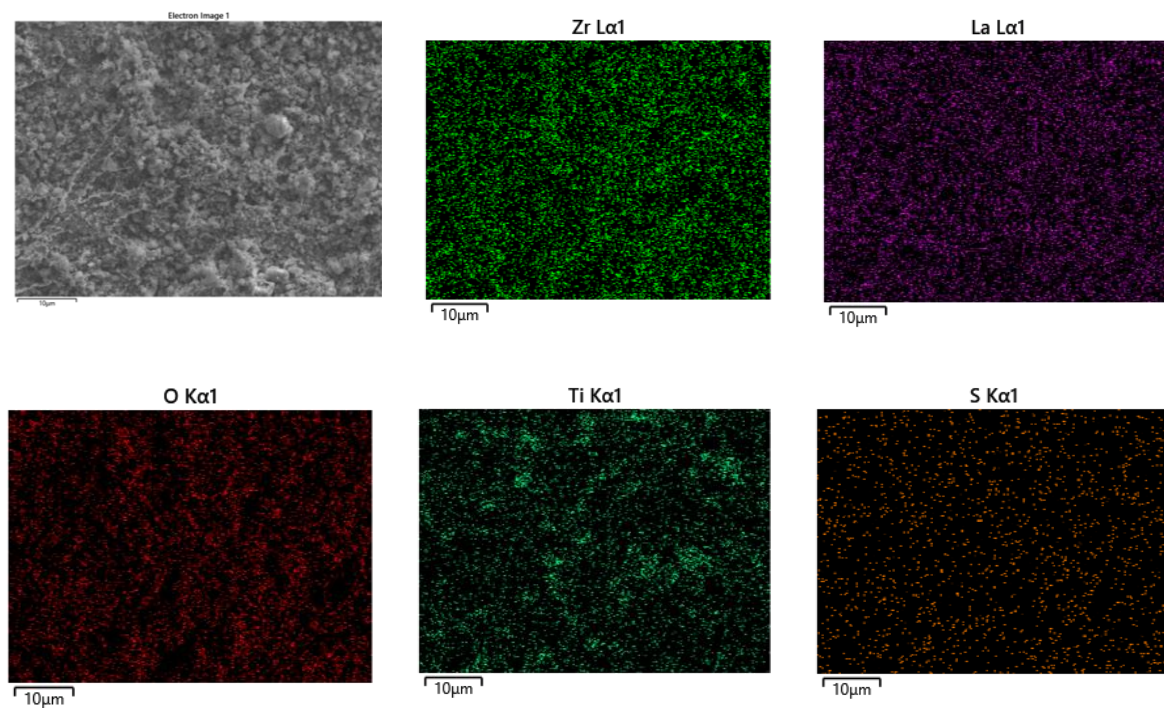
شکل ۱۹-۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای °C ۹۰۰.

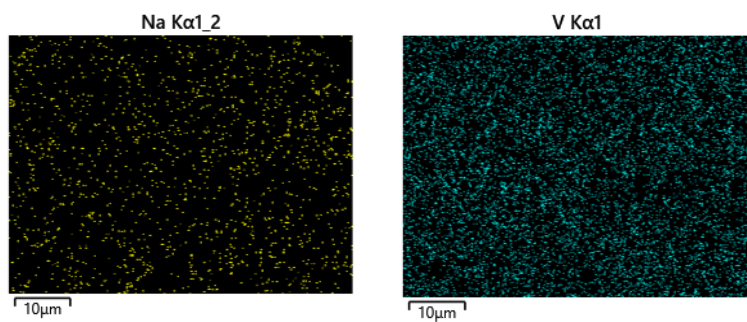
در مورد نمونه های کامپوزیتی علاوه بر توزیع عناصر قبل توزیع تیتانیوم بیانگر وجود اکسید تیتانیوم در آن ناحیه می باشد. وجود سایر اجزای یونی در لایه واکنشی می تواند تایید کننده واکنش این اجزا با عناصر موجود در زیر لایه باشد.



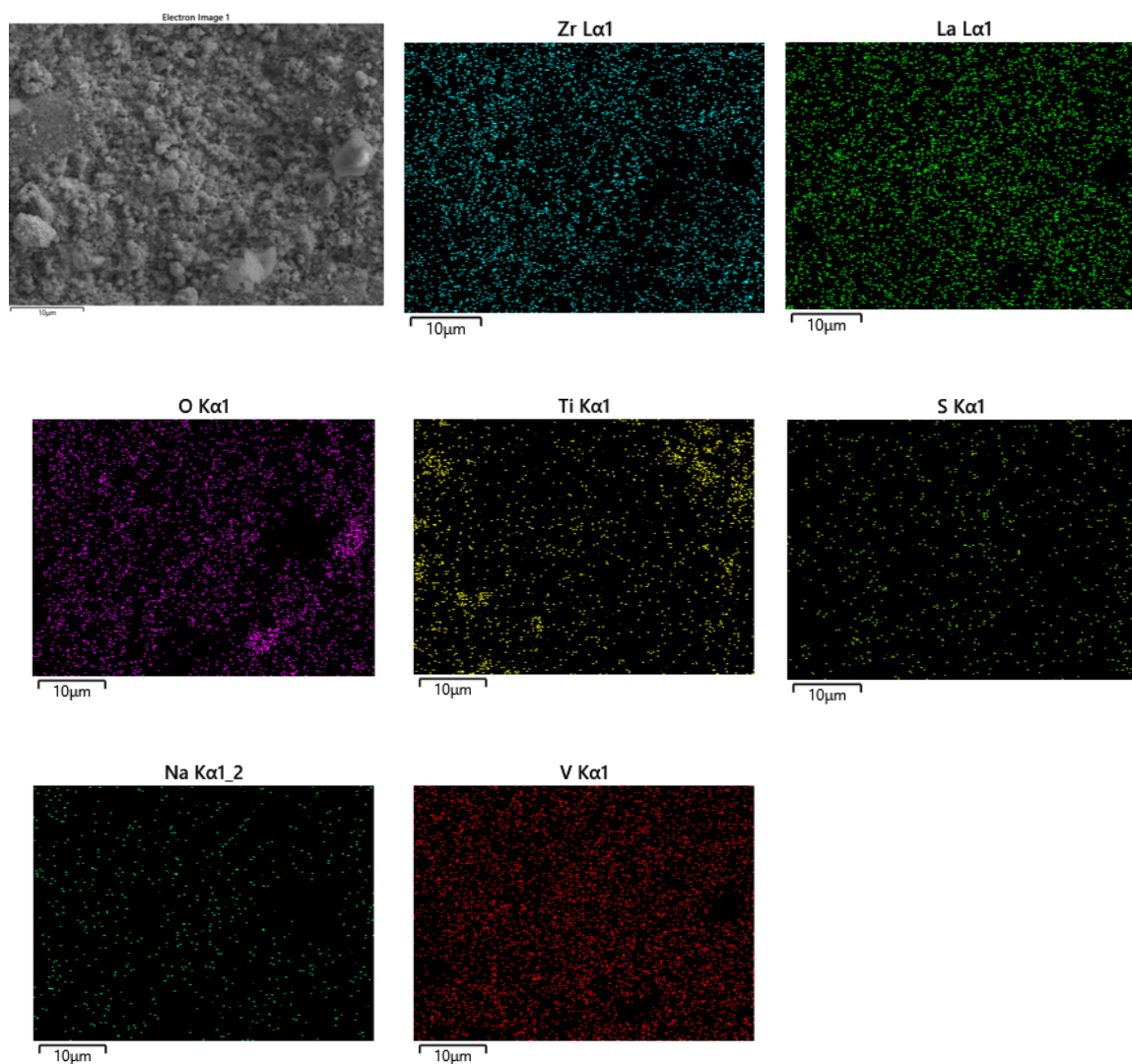


شکل ۲۰-۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۲ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای ۹۰۰ °C.





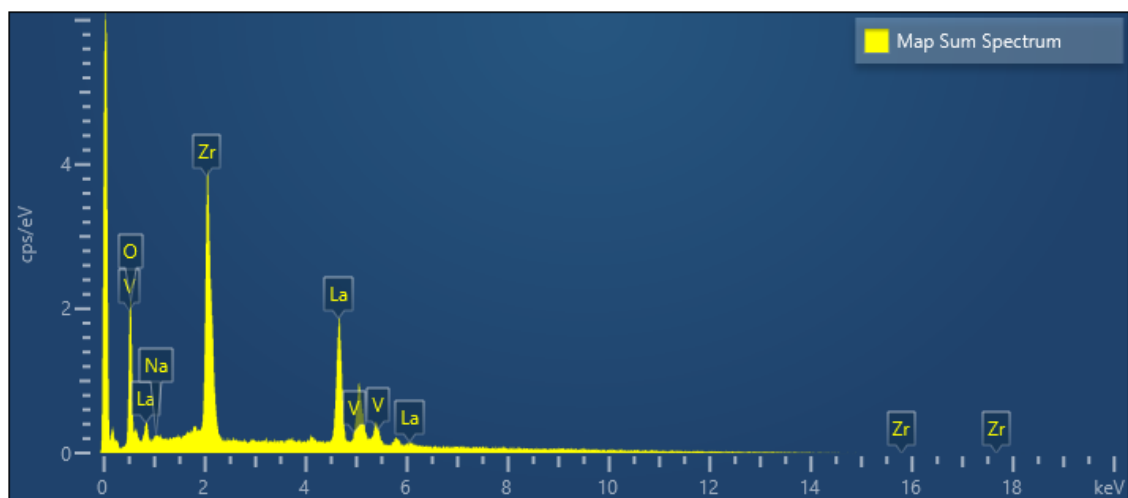
شکل ۲۱-۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای °C ۹۰۰.



شکل ۲۲-۰- تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری نمونه ۱ بعد از ۸۰ ساعت خوردگی داغ در دمای °C ۹۰۰.

۴-۹- نتایج EDAX نمونه ها پس از آزمون خوردگی داغ

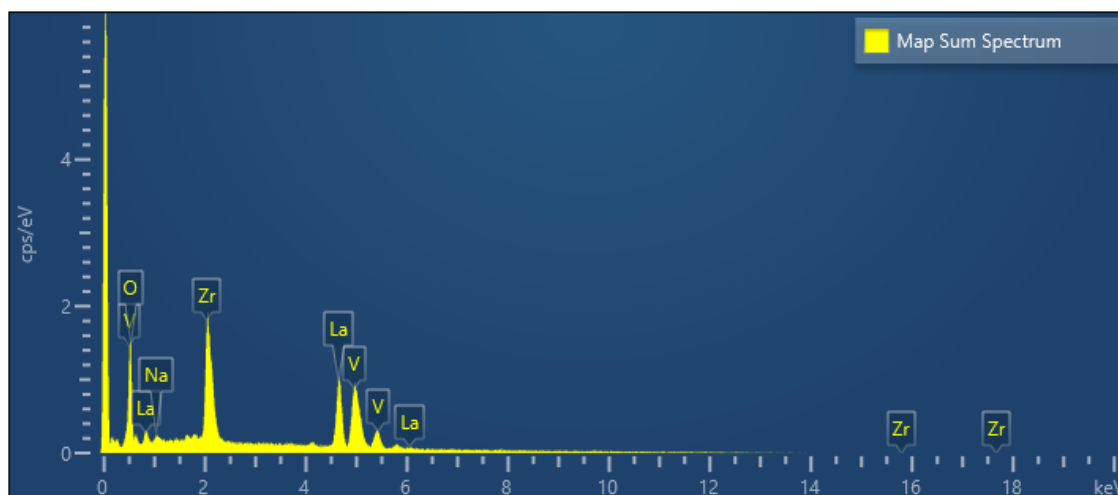
آنالیز عنصری نمونه ۱ پس از انجام ۲۰ ساعت و ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ در شکل ۰- و ۲۴- ارائه شده است. نتایج مربوط به این آنالیز نیز بر حسب درصد اتمی و درصد وزنی در جدول ۴-۸ و ۴-۹ تغییرات اجزای واکنشی موجود در نمک مذاب را نشان می دهد. افزایش درصد سدیم و وانادیوم بعد از گذشت ۸۰ ساعت از خوردگی داغ بیانگر گسترش لایه واکنشی در سطح نمونه ها می باشد.



شکل ۰-۲۳- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۰-۸- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	23.40	0.36	68.57
Zr	L series	31.12	0.37	15.99
La	L series	45.42	0.40	15.33
Na	K series	0.06	0.09	0.11
V	K series	0.00	0.19	0.00
Total		100.00		100.00

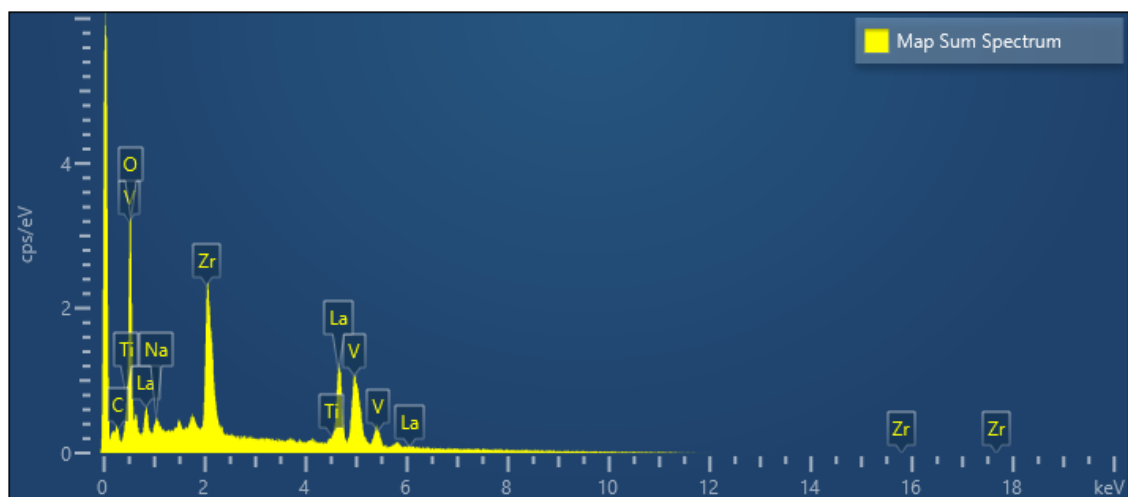


شکل ۲۴-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۱ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۹-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۱ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
V	K series	12.76	0.32	10.18
Zr	L series	21.78	0.46	9.70
La	L series	38.20	0.56	11.18
O	K series	26.85	0.59	68.21
Na	K series	0.42	0.14	0.74
Total		100.00		100.00

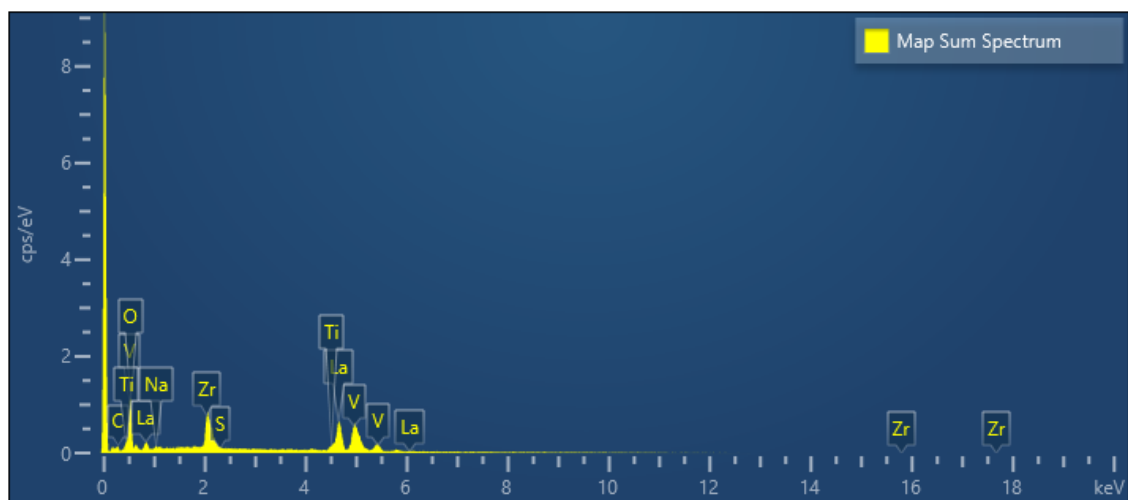
نتایج آنالیز عنصری نمونه ۲ پس از انجام ۲۰ ساعت و ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ در شکل ۴-۲۵ و ۴-۲۶ ارائه شده است. نتایج مربوط به آنالیز عنصری بر حسب درصد اتمی و درصد وزنی در جدول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ تغییرات اجزای واکنشی موجود در نمک مذاب را نشان می دهد. عمده تغییرات مشاهده شده در آنالیز مربوط به یون های موجود در نمک مذاب می باشد.



شکل ۲۵-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۰۰۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	36.37	0.55	70.67
V	K series	9.68	0.25	5.91
Zr	L series	17.84	0.37	6.08
La	L series	31.36	0.51	7.02
C	K series	3.52	0.51	9.10
Ti	K series	0.64	0.17	0.42
Na	K series	0.59	0.12	0.80
Total		100.00		100.00

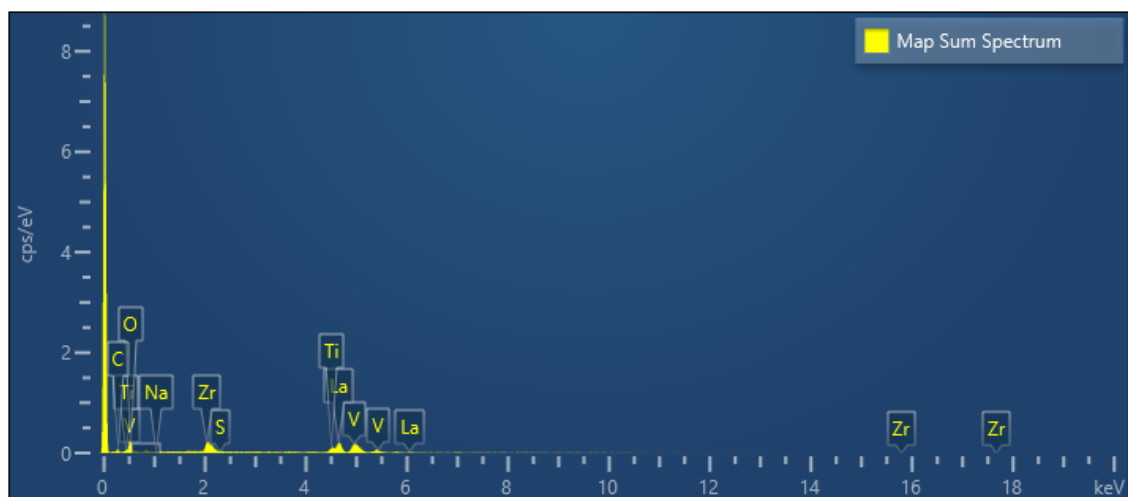


شکل ۲۶-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۲ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۱-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۲ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
V	K series	12.91	0.42	8.72
La	L series	36.63	0.81	9.08
O	K series	29.76	0.80	64.02
Zr	L series	14.60	0.54	5.51
S	K series	0.25	0.14	0.27
Na	K series	0.07	0.16	0.10
Ti	K series	1.98	0.28	1.42
C	K series	3.80	0.67	10.88
Total		100.00		100.00

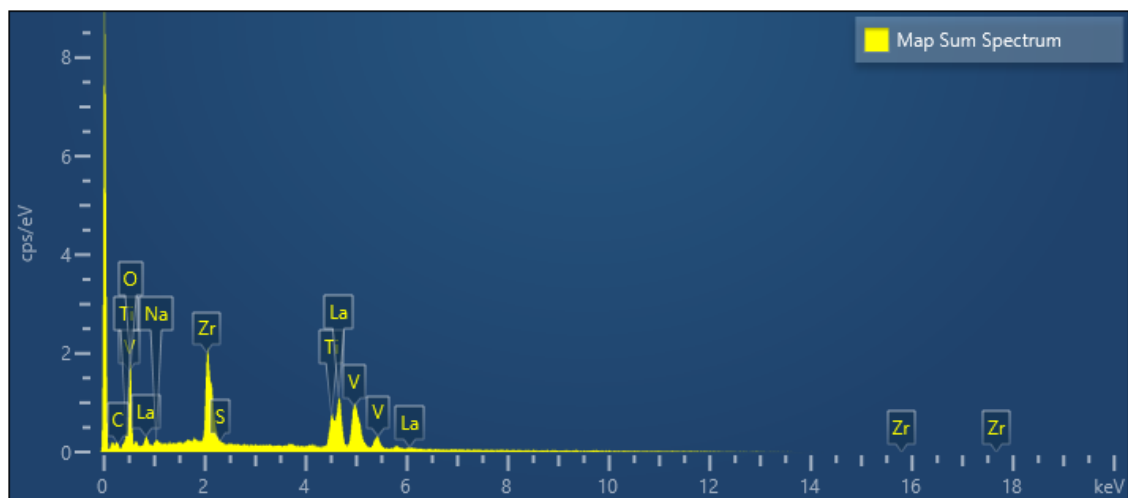
نتایج آنالیز عنصری نمونه های کامپوزیتی ۳ و ۴ نیز پس از انجام ۲۰ ساعت و ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ در شکل ۰-۴ تا ۳۰-۴ و نتایج مربوط به آنالیز عنصری بر حسب درصد اتمی و درصد وزنی در جدول ۴-۱۲ تا ۴-۱۵ ارائه شده است. قابل ذکر است با توجه به خطای بالای آنالیز EDS این نتایج خیلی برای مقایسه و بررسی تغییرات غلظت عناصر در لایه واکنشی قابل استناد نمی باشند و باید با استفاده از سایر روش های آنالیز مانند پراش اشعه ایکس نتایج راستی آزمایی شوند. با این وجود تغییرات قابل توجهی در غلظت اجزای یونی موجود در نمک مذاب بعد از گذشت زمان خوردگی داغ مشاهده می شود.



شکل ۲۷-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۲-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

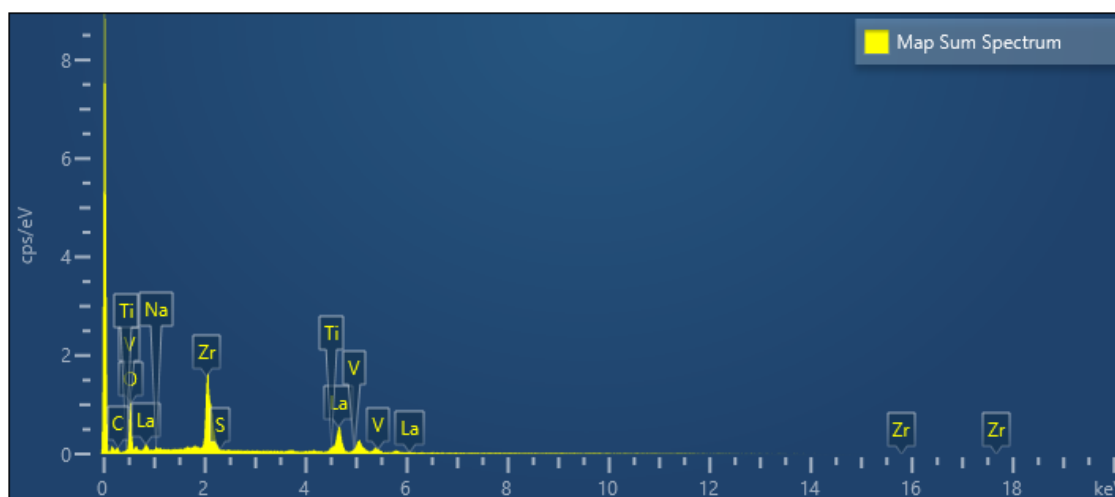
Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	24.05	1.38	51.53
V	K series	11.32	0.72	7.62
La	L series	38.36	1.43	9.46
Zr	L series	12.00	0.90	4.51
Ti	K series	6.08	0.58	4.35
C	K series	7.70	1.21	21.98
S	K series	0.42	0.24	0.45
Na	K series	0.06	0.25	0.09
Total		100.00		100.00



شکل ۲۸-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۳ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۳-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۳ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

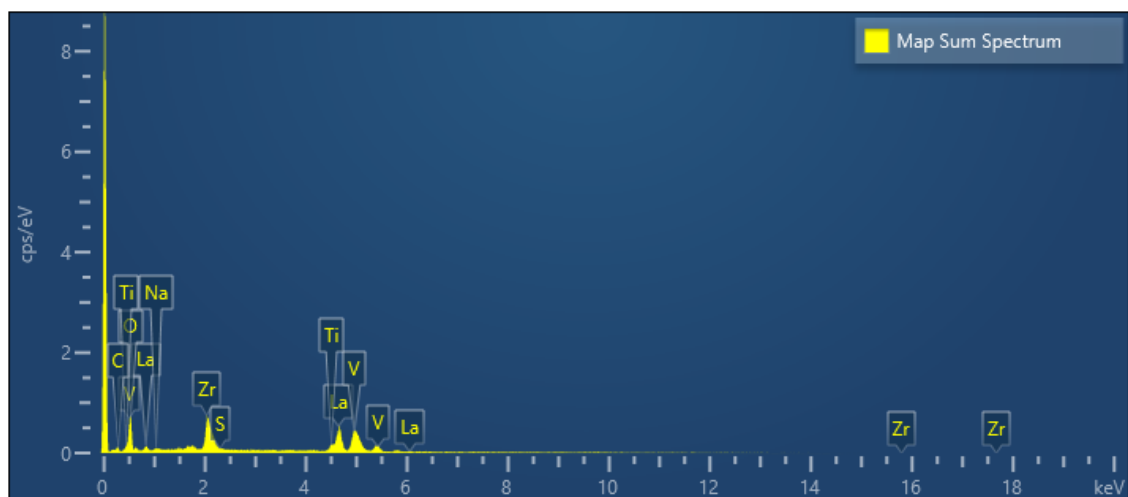
Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zr	L series	19.42	0.42	7.74
O	K series	27.06	0.57	61.51
Ti	K series	7.08	0.25	5.37
V	K series	10.02	0.28	7.15
La	L series	32.75	0.57	8.57
Na	K series	0.48	0.10	0.76
C	K series	2.78	0.48	8.42
S	K series	0.41	0.11	0.46
Total		100.00		100.00



شکل ۲۹-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۴-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴ پس از ۲۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	28.35	0.70	62.64
Zr	L series	30.93	0.68	11.99
La	L series	33.22	0.74	8.45
Ti	K series	1.80	0.27	1.33
V	K series	0.29	0.27	0.20
Na	K series	0.22	0.15	0.34
S	K series	0.14	0.16	0.16
C	K series	5.06	0.85	14.89
Total		100.00		100.00



شکل ۳۰-۰- نمودار توزیع عناصر در نمونه ۴ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ.

جدول ۱۵-۰- درصد وزنی و درصد اتمی عناصر مختلف در نمونه ۴ پس از ۸۰ ساعت آزمون خوردگی داغ

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
La	L series	37.65	0.91	9.83
O	K series	25.45	0.88	57.70
V	K series	11.88	0.47	8.46
Zr	L series	16.35	0.62	6.50
Ti	K series	3.31	0.33	2.51
Na	K series	0.38	0.17	0.60
S	K series	0.34	0.17	0.38
C	K series	4.64	0.77	14.01
Total		100.00		100.00

فصل پنجم

نتیجه گیری و مشاهدات

در این تحقیق پودر لانتانیوم زیرکونات با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی و کلسیناسیون در دمای 1150°C سنتز شد و سپس به منظور بررسی نقش TiC روی خواص خود ترمیم شونده‌گی کامپوزیت‌های $\text{LZ-5wt.\%TiC}$ ، $\text{LZ-10wt.\%TiC}$ و $\text{LZ-15wt.\%TiC}$ با استفاده از روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای سنتز و رفتار خوردگی داغ آنها در حضور نمک مذاب $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ در دمای 900°C مورد بررسی قرار گرفت. خلاصه نتایج بدست آمده در این پژوهش به صورت زیر می باشد:

۱- فرایند کلسیناسیون و تف جوشی سرامیک LZ و کامپوزیت LZ به طور همزمان توسط فرایند SPS و به صورت دو مرحله ای انجام شد. نتایج آنالیز XRD حصول درصد زیادی از فاز LZ را در این فرایند را تایید نمود.

۲- کامپوزیت LZ-TiC با توزیع مناسبی از فاز TiC در زمینه LZ سنتز شد. میزان تخلخل ایجاد شده در این سرامیک ها با توجه با کاربرد آنها در پوشش‌های سد حرارتی قابل قبول بود و چسبندگی قابل قبولی در فصل مشترک TiC و LZ ایجاد شد.

۳- رفتار خوردگی داغ نمونه های کامپوزیتی نسبت به نمونه LZ ضعیف تر بود که این موضوع به علت استفاده از ذرات TiC با اندازه متوسط ۲ میکرومتر می باشد. ذرات درشت TiC در حین اکسیداسیون افزایش حجم زیادی ایجاد کرده که این افزایش حجم بیشتر از ابعاد تخلخل‌های موجود در ساختار می باشد که این موضوع سبب ترک خوردن نمونه ها می شود.

پیشنهادات

۱- استفاده از ذرات کاربید تیتانیوم با ابعاد زیر میکرون و نانو به منظور بررسی نقش خود ترمیمی سرامیک.

۲- استفاده از کاربید سیلیسیوم نانو به منظور بررسی خواص خود ترمیمی سرامیک LZ

۳- اعمال پوشش سرامیکی خود ترمیمی LZ-TiC با استفاده از فرایند SPS روی زیر لایه سوپر آلیاژ پایه نیکل.

- [1] M.S. Sahith, G. Giridhara, R.S. Kumar, Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades—A Review, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 2746–2751.
- [2] Q. Zheng, L. Chen, P. Song, Y. Wang, R. Liu, J. Feng, Potential thermal barrier coating materials: RE₂FeTaO₇ (RE= Y, Eu, Gd, Dy) compounds, *J. Alloys Compd.* 855 (2021) 157408.
- [3] K. Praveen, S. Sivakumar, P. V Ananthapadmanabhan, G. Shanmugavelayutham, Lanthanum cerate thermal barrier coatings generated from thermal plasma synthesized powders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6417–6425.
- [4] L. Wang, C. Ming, X.H. Zhong, J.X. Ni, J.S. Yang, S.Y. Tao, F.F. Zhou, Y. Wang, Microstructure and self-healing properties of multi-layered NiCoCrAlY/TAZ/YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying, *Appl. Surf. Sci.* 488 (2019) 246–260. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.268>.
- [5] S.T. Nguyen, T. Nakayama, H. Suematsu, H. Iwasawa, T. Suzuki, K. Niihara, Self-crack healing ability and strength recovery in ytterbium disilicate/silicon carbide nanocomposites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 39–49.
- [6] T. Ouyang, J. Suo, TiC-self-healing thermal barrier coating structures and oxidation resistance, *Surf. Coatings Technol.* 412 (2021) 127065.
- [7] E. Ambiente, Microstructure and thermal properties of plasma - sprayed ceramic thermal barrier coatings, (2015) 2–11.
- [8] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, 24 (2004) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- [9] L. Yang, J. Yang, J. Xia, W. Zhu, Y.C. Zhou, Y.G. Wei, R.T. Wu, Characterization of the strain in the thermal barrier coatings caused by molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ using a digital image correlation technique, *Surf. Coatings Technol.* 322 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.025>.
- [10] J. Stringer, Coatings in the electricity supply industry: Past, present, and opportunities for the future, *Surf. Coatings Technol.* 108–109 (1998) 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00642-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00642-2).

- [11] P.W. Schilke, Advanced Gas Turbine Materials and Coatings, Gen. Electr. Company. GER-3569G(08/04). (2004) 1–30.
- [12] K.M.Purushothama, Dr.Shivarudraiah, D.P.M. Jebaraj, Preparation and characterization of lanthanum zirconate TBC powders for diesel engine application, J. Radiat. Res. Appl. Sci. 11 (2018) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.10.005>.
- [13] F. Nozahic, C. Estournès, A.L. Carabat, W.G. Sloof, S. van der Zwaag, D. Monceau, Self-healing thermal barrier coating systems fabricated by spark plasma sintering, Mater. Des. 143 (2018) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.001>.
- [14] V. Kumar, K. Balasubramanian, Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review, Prog. Org. Coatings. 90 (2016) 54–82. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.019>.
- [15] S. Bose, J. DeMasi-Marcin, Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney, J. Therm. Spray Technol. 6 (1997) 99–104. <https://doi.org/10.1007/BF02646318>.
- [16] L. Yang, Y.C. Zhou, C. Lu, Damage evolution and rupture time prediction in thermal barrier coatings subjected to cyclic heating and cooling: An acoustic emission method, Acta Mater. 59 (2011) 6519–6529. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.018>.
- [17] S. Ahmaniemi, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, L. Lutterotti, Modified thick thermal barrier coatings: Microstructural characterization, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2247–2258. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00639-3).
- [18] J.H. Perepezko, Surface Engineering of Mo-Base Alloys for Elevated-Temperature Environmental Resistance, Annu. Rev. Mater. Res. 45 (2015) 519–542. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020959>.
- [19] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, Autonomic Healing of Polymer Composites, Nature. 409 (2001) 794. <https://www.nature.com/articles/35057232.pdf>.
- [20] N. Eliaz, G. Shemesh, R.M. Latanision, Hot corrosion in gas turbine components, Eng. Fail. Anal. 9 (2002) 31–43. [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(00\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(00)00035-2).
- [21] J. Nair, P. Nair, E.B.M. Doesburg, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross,

- A.J. Burggraaf, F. Mizukami, Preparation and characterization of lanthanum zirconate, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4517–4523. <https://doi.org/10.1023/A:1004496100596>.
- [22] M. Yoshimura, Phase Stability of Zirconia, (2017).
- [23] N.T.H. Pham, V.T. Nguyen, Wear Properties of TiC-Reinforced Co50 Composite Coatings from Room Temperature to High Temperature, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/6849081>.
- [24] Y. Chen, H.M. Wang, Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix composite coating, *Mater. Sci. Eng. A.* 368 (2004) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.104>.
- [25] J. Li, F. Sato, R. Watanabe, Synthesis of Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-isostatic pressing of the, *Society.* 8 (1999) 1595–1597.
- [26] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943–2951. <https://doi.org/10.1007/BF03037835>.
- [27] H. Abderrazak, M. Abdellaoui, Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3839–3841. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.086>.
- [28] T.B. Holland, A. Mukherjee, Spark plasma sintering, *Combust. Synth. Nov. Routes to Nov. Mater.* (2010) 175–194. <https://doi.org/10.2174/978160805155711001010175>.
- [29] J. Idris, M.A. Kabir, Powder Metallurgy Development For The Production Of Metal Matrix Composite, in: 2001: pp. 921–931. https://doi.org/10.1142/9789812811431_0108.
- [30] D. V. Dudina, B.B. Bokhonov, E.A. Olevsky, Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 127–156. <https://doi.org/10.3390/ma12030541>.
- [31] D. Mondal, S.K. Sarkar, I.H. Oh, B.T. Lee, Comparative study of microstructures and material properties in the vacuum and spark plasma sintered Ti-calcium phosphate composites, *Mater. Trans.* 52 (2011) 1436–1442. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011017>.
- [32] تولید شده به روش Al-Al₂O₃ خادمی داود، باباخانی ابوالفضل، بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت مجله مواد نوین. ۷ (۱۳۹۵) ۴۹–۵۷، (SPS)، پلاسمای جرقه ای
- [33] R. Vaßen, F. Traeger, D. Stöver, New Thermal Barrier Coatings

Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (2004) 351–361.

- [34] B.R. Marple, J. Voyer, M. Thibodeau, D.R. Nagy, R. Vassen, Hot corrosion of lanthanum zirconate and partially stabilized zirconia thermal barrier coatings, *J. Eng. Gas Turbines Power.* 128 (2006) 144–152. <https://doi.org/10.1115/1.1924534>.
- [35] X.Z. Wang, X.Y. Liu, A. Javed, C. Zhu, G.Y. Liang, Phase transition behavior of yttria-stabilized zirconia from tetragonal to monoclinic in the lanthanum zirconate/yttria-stabilized zirconia coupled-system using molecular dynamics simulation, *J. Mol. Liq.* 207 (2015) 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.053>.
- [36] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, R. Vaßen, Erosion Performance of Gadolinium Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings Processed by Suspension Plasma Spray, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 108–115. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0479-4>.
- [37] K. Praveen, S. Sivakumar, P. V. Ananthapadmanabhan, G. Shanmugavelayutham, Lanthanum cerate thermal barrier coatings generated from thermal plasma synthesized powders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6417–6425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.036>.
- [38] S.M. Naga, M. Awaad, H.F. El-Maghraby, A.M. Hassan, M. Elhoriny, A. Killinger, R. Gadow, Effect of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coat on the hot corrosion of multi-layer thermal barrier coatings, *Mater. Des.* 102 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.133>.
- [39] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, Oxide pyrochlores - A review, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8).
- [40] K. Koteswara Rao, T. Banu, M. Vithal, G.Y.S.K. Swamy, K. Ravi Kumar, Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel method, *Mater. Lett.* 54 (2002) 205–210. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00564-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00564-X).
- [41] X. Wang, Y. Zhu, W. Zhang, Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by Molten Salts method, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 1049–1051. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.01.016>.
- [42] C.S. Ramachandran, V. Balasubramanian, P. V. Ananthapadmanabhan, Synthesis, spheroidization and spray deposition of lanthanum zirconate using thermal plasma process, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 3017–3035.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.052>.

- [43] X.Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, D. Sto, D. Stöver, Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2086–2090.
- [44] H. Liu, J. Cai, J. Zhu, Hot Corrosion Behavior of BaLa₂Ti₃O₁₀ Thermal Barrier Ceramics in V₂O₅ and Na₂SO₄ + V₂O₅ Molten Salts, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 45 (2019) 1–9.
- [45] Y. Chen, X. Zhang, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, P. Xiao, Damage evolution in a self-healing air plasma sprayed thermal barrier coating containing self-shielding MoSi₂ particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4899–4910. <https://doi.org/10.1111/jace.16313>.
- [46] A.L. Salas-Villaseñor, J. Lemus-Ruiz, M. Nanko, D. Maruoka, Crack disappearance by high-temperature oxidation of alumina toughened by Ni nano-particles, *Adv. Mater. Res.* 68 (2009) 34–43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.68.34>.
- [47] V. Kochubey, W. Sloof, Self healing mechanism in thermal barrier coatings, *Proc. Int. Therm. Spray Conf.* 1 (2008) 1–4. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Self+Healing+Mechanism+in+Thermal+Barrier+Coatings#2%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Self+healing+mechanism+in+thermal+barrier+coatings#2>.
- [48] A. Arifin, A.B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, M.I. Ramli, Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review, *Mater. Des.* 55 (2014) 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.045>.

Abstract

Thermal Barrier Coatings (TBCs) are thin ceramic coatings whose main task is to reduce the heat of substrate temperature from rising against high temperatures. Some applications of this type of coating on superalloys, such as gas turbine blades for electricity generation or aircraft turbines and combustion chamber components. So far, several compounds have been used as TBCs. Ceramic materials used as TBCs should have low thermal conductivity, high thermal expansion coefficient, heat shock tolerance and hot corrosion resistance. In this study, hot corrosion behavior and oxidation of $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ / TiC self-healing thermal barrier composite were investigated. Synthesis of Lanthanum Zirconate (LZ) was performed using mechanical milling method and solid state diffusion. Disc samples were fabricated with different combinations of LZ and TiC using a pressure and perforation process in a controlled atmosphere furnace. The results of property analysis including microstructure, surface morphology and phases formed in the samples were analyzed using FESEM, XRD, hot corrosion analysis of molten Na_2SO_4 and V_2O_5 salts and density test. The results of XRD analysis showed successful synthesis of LZ phase using two-stage purification so that a large percentage of LZ phase was generated in the samples. The LZ-TiC composite was synthesized with a suitable distribution of TiC particles in the LZ field so that an acceptable density was obtained for these ceramics. The results of the hot corrosion test showed better hot corrosion behavior for LZ ceramics, and the composite specimens peeled and cracked after 50 hours of hot corrosion. The presence of TiC particles with larger dimensions than usual, of this type of ceramics led to poor hot corrosion properties in these ceramics.

Keywords: Thermal barrier coating; hot corrosion; oxidation; self-healing ceramic; lanthanum zirconate



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

Investigation of hot corrosion behavior and oxidation of $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ / TiC self-healing thermal barrier composite

By : Seyed Mohammad Jazayeri

Supervisor:

Dr. Majid Mohammadi

Advisor:

Dr. Mojtaba Ghatee

March 2022